

SYNTHESEN VON HALOGENOCUPRATEN(I) UND N-AROMATISCHEN  
HETEROZYKLEN  
STRUKTURCHEMISCHE UND PHOTOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER  
NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.) DER FAKULTÄT CHEMIE UND  
PHARMAZIE  
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Max Emanuel Vilsmeier aus

Bad Aibling

im Jahr 2018



*„So schnell wird man Organiker!“*

Prof. Dr. Oliver Reiser, 08. April 2016

nach einer Diskussion über den Bildungsmechanismus der von mir synthetisierten  
N-aromatischen Heterocyclen





Promotionsgesuch eingereicht am: 19.09.2018

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Arno Pfitzner



## Eidesstattliche Erklärung

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

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Alexander Schinabeck bei der Messung von Photolumineszenzspektren im Temperaturbereich von 77 bis 300 K.
2. Julian Greindl bei der Messung und Zuordnung von ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren
3. Prof. Dr. Oliver Reiser für das Erstellen des Reaktionsmechanismus der synthetisierten Chinolinderivate

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.



Max Vilsmeier

Aying, den 24.08.2018



## Danksagung

An erster Stelle danke Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Vergabe dieses weitreichenden Forschungsthemas und den großen Freiheiten, welche mir dabei gewährt wurden. Ebenso danke ich Ihm für fachliche Unterstützung bei thematischen und präparativen Fragen sowie anregende Diskussionen.

Ich danke den allen Mitarbeitern des Lehrstuhls (in alphabetischer Reihenfolge) Bauer Severin, Buchecker Florian, Buchecker Thomas, De Giorgi Claudia, Enzmann Viktoria, Fäth Sebastian, Fiedler Daniel, Gigl Dominik, Haumann Sebastian, Huber Sebastian, Klimas Christian, Maderlehner Sebastian, Mandal Ria, Meier Christoph, Obermeier Maximilian, Peter Phillip, Pompe Constantin, Pielnhöfer Florian, Rommel Stefan, Rothenaigner Thomas, Sehr Max, Spengler Alexander, Tragl Amadeus Samuel, Vitzthumecker Christoph, Waldinger Sebastian, Weihrich Richard, Winkler Verena, Yan Wenjie für das angenehme Arbeitsklima und die vielen Paper-Diskussionen.

Ebenso danke ich den Angestellten des Lehrstuhls (in alphabetischer Reihenfolge) Andratschke Martina, Frömel Bianca, Krziwanek Freya von, Mainka Latischa, Paulus Heidi, Prockl Carola, Schießl Ulrike, Schlosser Marc, Stempfhuber Sabine, Trögl Katharina, Truksa Florian.

Außerdem danke ich Alexander Schinabeck für die Hilfe bei fluoreszenzspektroskopischen Messungen, Julian Greindl für die Hilfe bei NMR-spektroskopischer Messungen sowie Prof. Dr. Oliver Reiser für den Vorschlag passender Reaktionsmechanismen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin Isabelle für ihre Unterstützung während meiner Studien- und Promotionszeit.



Die praktischen Arbeiten wurden von Oktober 2013 bis Dezember 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: 19.09.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2018

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Hubert Motschmann

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Richard Wehrich

Weitere Prüfer: Frau Prof. Dr. Ruth Gschwind





## Gliederung

1	Einleitung .....	1
1.1	Halogenocuprate(I).....	1
1.1.1	Aufbau und Bildungsmechanismen .....	1
1.1.2	Intermolekulare Wechselwirkungen .....	5
1.1.3	Photolumineszenz.....	6
1.2	Ziel der Arbeit.....	9
2	Methoden .....	11
2.1	Synthesemethoden .....	11
2.1.1	Synthese und Reinigung der Edukte .....	11
2.1.2	Solvothermale Synthesen.....	13
2.1.3	Solvens-gesteuerte Reaktionen.....	15
2.2	Röntgenographie.....	16
2.2.1	Pulverdiffraktometrie .....	16
2.2.2	Einkristalldiffraktometrie .....	16
2.3	Spektroskopische Methoden .....	18
2.3.1	IR-Spektroskopie.....	18
2.3.2	NMR-Spektroskopie .....	18
2.3.3	Lumineszenzspektroskopie .....	18
2.4	Thermoanalyse .....	20
3	Experimentelle Ergebnisse .....	21
3.1	Synthetisierte Edukte .....	21
3.1.1	<i>N,N</i> -Diethylanilin Hydrohalogenide ( <i>Hal</i> = Cl, Br, I) .....	22
3.1.2	<i>Para</i> -Toluidin Hydrohalogenide ( <i>Hal</i> = Cl, Br, I).....	26
3.1.3	<i>N,N,N</i> -Dicyclohexylmethylamin Hydrohalogenide ( <i>Hal</i> = Br, I).....	34
3.1.4	MeXDabcoX (X = Cl, I).....	38
3.1.5	MeIDabcoHX <sub>2</sub> (X = Cl, Br, I).....	41
3.2	Polyiodide.....	43
3.2.1	((MeIDabcoH)Xl <sub>3</sub> (X = Cl, I) .....	43
3.2.2	MeIDabco(I <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> .....	47
3.2.3	(MeIDabcoI <sub>2</sub> )l <sub>3</sub> und (MeIDabcoH) <sub>2</sub> l <sub>3</sub> .....	49
3.3	Heterocyclen .....	53

3.3.1	2,4,6-Trimethylchinolin Hydrohalogenide ( <i>Hal</i> = Cl, Br, I) .....	55
3.3.2	2,2,4,6-Tetramethyl-1,2-dihydrochinolin Hydrochlorid.....	61
3.3.3	4,6-Dimethyl-2-phenylchinolin Hydrochlorid .....	64
3.4	Monomere und Insel-Halogenocuprate(I) .....	67
3.4.1	[(DabcoH)(MeCN)CuCl <sub>2</sub> ] .....	68
3.4.2	[Dabco(Me) <sub>2</sub> ][CuBr <sub>4</sub> ].....	71
3.4.3	[MeIDabcoH] <sub>2</sub> [CuI <sub>4</sub> ]I .....	75
3.4.4	(2,4,6-Trimethylchinolinium) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] .....	78
3.4.5	[MeIDabco] <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> X <sub>2</sub> l <sub>2</sub> ] ( <i>X</i> = Cl, Br, I) .....	82
3.4.6	[MeIDabcoH] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	88
3.4.7	[ <i>N,N</i> -Diethyl-anilinium] <sub>3</sub> [Cu <sub>3</sub> l <sub>6</sub> ] .....	90
3.4.8	[(DabcoMe) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> ].....	94
3.4.9	[(DabcoH) <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> ] <i>Solvat</i> .....	98
3.4.10	[CuI <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> (I <sub>3</sub> )(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [L <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> l <sub>6</sub> ][L <sub>8</sub> Cu <sub>9</sub> l <sub>11</sub> ].....	102
3.4.11	(Tma)(Dmea)[(MeCN) <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> l <sub>7</sub> ] .....	109
3.5	<i>catena</i> -Halogenocuprate(I) .....	114
3.5.1	<i>catena</i> [(DabcoH)Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ].....	115
3.5.2	2,4,6-Trimethylchinolinium H <sub>2</sub> O <i>catena</i> [Cu <sub>2</sub> l <sub>3</sub> ].....	118
3.5.3	DabcoH <sub>2</sub> <i>catena</i> [Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ].....	123
3.5.4	2,4,6-Trimethylchinolinium <i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ].....	126
3.5.5	2,6-Dimethyl-4-ethylchinolinium <i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ].....	130
3.5.6	2,2,4,6-Tetramethyl-1-( <i>p</i> -tolyl)-2,3-dihydropyridinium <i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> l <sub>4</sub> ].....	134
3.5.7	<i>catena</i> [MeIDabcoCu <sub>3</sub> l <sub>4</sub> ] .....	138
3.5.8	( <i>N,N,N</i> -Trimethyl-anilinium) <sub>2</sub> <i>catena</i> [Cu <sub>4</sub> l <sub>6</sub> ] .....	143
3.5.9	(DabcoH <sub>2</sub> ) <sub>1+x</sub> [CuX <sub>2</sub> ] <i>catena</i> [Cu <sub>5</sub> Br <sub>8</sub> ].....	148
3.5.10	(DeaH) <sub>3</sub> <i>catena</i> [Cu <sub>6</sub> l <sub>9</sub> ].....	155
3.6	Zwei- und Dreidimensionale Netzwerke .....	161
3.6.1	TolH(H <sub>2</sub> O) <sub>0.5</sub> 2 <sup>∞</sup> [CuCl <sub>2</sub> ] .....	162
3.6.2	Me-Urotropin 2 <sup>∞</sup> [(Urotropin)Cu <sub>5</sub> Br <sub>6</sub> ] und Me-Urotropin 3 <sup>∞</sup> {[(Urotropin)Cu <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> ] [(Urotropin(H) <sub>0.12</sub> )Cu <sub>6</sub> Cl <sub>6.12</sub> ]}	167
3.6.3	[PmedaH] <sub>3/2</sub> 2 <sup>∞</sup> [Cu <sub>7</sub> l <sub>10</sub> ] .....	177
3.6.4	3 <sup>∞</sup> [(CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ].....	181
3.6.5	3 <sup>∞</sup> [(Dabco(H) <sub>1.15</sub> ) <sub>6</sub> Cu <sub>18.88</sub> Cl <sub>26</sub> ].....	189

3.6.6	( <i>N</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -dimethyl-anilinium) <sub>2</sub> 3 <sup>∞</sup> [Cu <sub>6</sub> I <sub>8</sub> ] .....	194
4	Überblick und Diskussion der experimentellen Ergebnisse .....	201
4.1	Synthese <i>N</i> -Aromatischer Heterocyclen .....	213
4.2	<i>Ex situ</i> Alkylierung der Kationen .....	214
4.3	Zusammenhang von Ladungsdichte der Kationen mit der Struktur der Anionen ...	215
4.4	Einfluss von π-Wechselwirkungen auf die Anionenstruktur .....	220
4.5	Einfluss von N-H...X-Cu und C-H...X-Cu Wasserstoffbrücken (X = Cl, Br, I) .....	222
5	Zusammenfassung .....	227
6	Literaturverzeichnis .....	229
7	Softwareverzeichnis .....	237
8	Anhang .....	239
8.1	Verwendete Chemikalien .....	239
8.2	Pulverdiffraktogramme .....	240



**Tabelle 1.1.1-1** Verwendete Abkürzungen

---

ATR	Almost total reflection
Dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DabcoH	1-Azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan
DabcoMe	1-Methyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan
DabcoMe <sub>2</sub>	1,4-Dimethyl-1,4-azoniumbicyclo[2.2.2]octan
DabcoEt	1-Ethyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan
DabcoEt <sub>2</sub>	1,4-Diethyl-1,4-azoniumbicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichloromethan
Dea	N,N-Diethylanilin
DeaH	N,N-Diethylanilinium
Dema	N,N-Diethyl-N-Methylanilinium
Dmea	N-Methyl-N,N-Diethylanilinium
DIM	Diiodomethan
EF	Edge to face
EtCN	Propionitril
FOM	Figure of merit
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MeCN	Acetonitril
MOF	Metal-Organic-Framework
NHC	N-aromatische Heterozyklen
OFF	Offset face to face
PmedaH	N,N,N,N',N'-Pentamethyl-ethylendiammonium
SBU	Secondary Building Unit
Tol	4-Methylanilin ( <i>para</i> -Toluidin)
TolH	4-Methylanilinium
Tma	N,N,N-Trimethylanilinium
Tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylendiamin
TmedaH <sub>2</sub>	N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiammonium
VF	Vertex to face
XLCT	Halogen-Ligand-Charge-Transfer
XMCT	Halogen-Metall-Charge-Transfer

---



# 1 EINLEITUNG

---

## 1.1 HALOGENOCUPRATE(I)

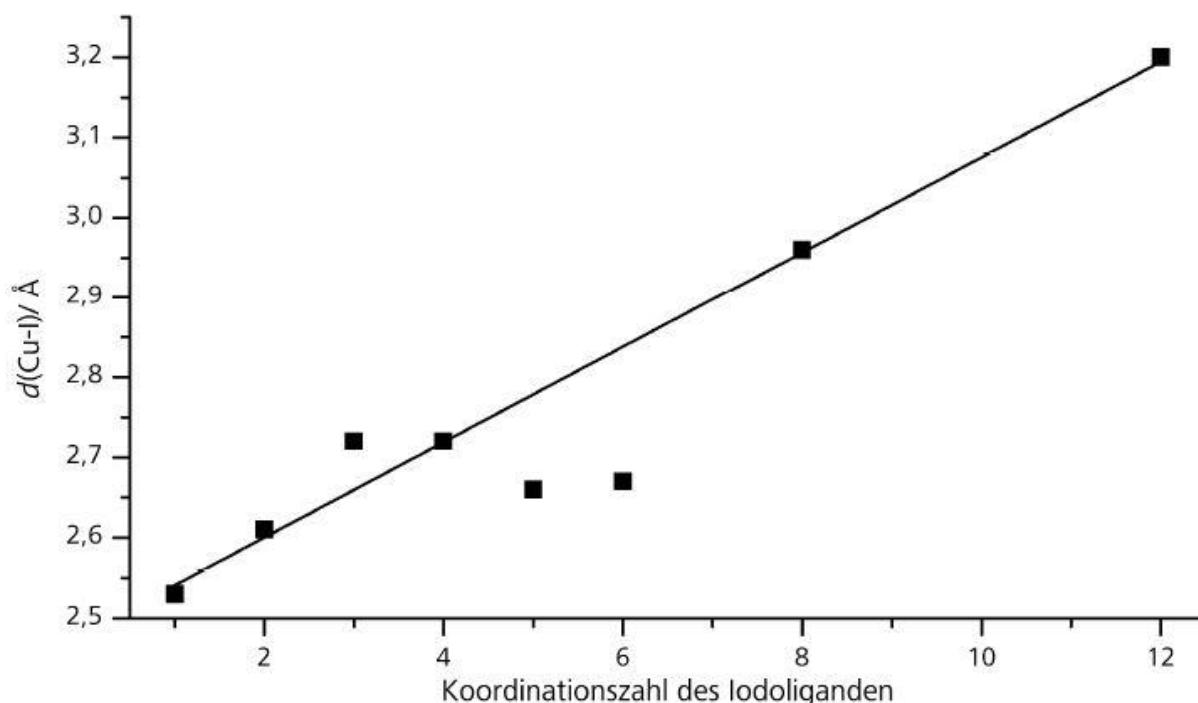
### 1.1.1 Aufbau und Bildungsmechanismen

Halogenocuprate(I) sind anionische Kupfer(I)halogenidcluster mit der allgemeinen Summenformel  $[\text{Cu}_n\text{X}_m]^{(n-m)}$  (mit  $m > n$  und  $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Die negative Ladung der Cluster kann durch eine Vielfalt an Gegenkationen ausgeglichen werden. Weit erforscht sind dabei Tetraalkylammonium- und -phosphoniumkationen<sup>[1]</sup>. Weniger häufig sind Alkalimetallkationen in Form von Hydraten oder Kronenetherkomplexen und auch Kupfer(II)komplexen<sup>[2-6]</sup>. Seltener sind protonierte Trialkylamine, Dialkylamine und Monoalkylamine beschrieben<sup>[7-10]</sup>. In den späten 70er bis frühen 90er Jahren wurde besonders von Prof. Dr. Hans Hartl und Prof. Dr. Susan Jagner auf diesem Gebiet viel Forschung betrieben, bei welcher die Strukturaufklärung und das Verständnis der Bildungsmechanismen im Mittelpunkt stand. Seither sind dabei drei Übersichtsartikel zu Halogenocupraten(I) in Fachzeitschriften erschienen<sup>[1, 11-12]</sup>.

Die kleinsten Bausteine, aus welchen sich die Halogenocuprate(I) zusammensetzen, sind lineare  $\text{CuX}_2$ -Hanteln, trigonal planare  $\text{CuX}_3$ -Einheiten und  $\text{CuX}_4$ -Tetraeder ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Diese kleinen Bausteine können über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen miteinander verknüpft werden. Von kleinen  $\text{CuX}_2$ -Hanteln über mehrkernige Anionencluster zu eindimensionalen Ketten, zweidimensionalen Schichtstrukturen bis hin zu dreidimensionalen Gerüststrukturen ist bei den Halogenocupraten(I) somit eine große strukturelle Vielfalt mit Verbindungen unterschiedlichster Größe zugänglich.

Die Koordinationssphäre der Halogen-Liganden ist noch variabler als die Koordinationssphäre von Kupfer(I), welches linear, trigonal planar oder tetraedrisch von Halogenoliganden koordiniert vorliegen kann: In einkernigen Komplexen treten naturgemäß nur terminale Halogenoliganden auf<sup>[13-14]</sup> und in mehrkernigen anionischen Clustern werden neben den terminalen Halogenoliganden häufig zweifach oder auch dreifach verbrückende  $\mu$ - bzw.  $\mu_3$ -Liganden beobachtet<sup>[15-17]</sup>. In Doppel- und Dreifachsträngen treten oft vierfach verbrückende  $\mu_4$ -Liganden auf<sup>[18-19]</sup>. Darüber hinaus ist ein Cuprat(I) mit einem  $\mu_6$ -Chloroligand bekannt<sup>[20]</sup> und in Kombination mit zusätzlichen schwefel- und selenhaltigen Liganden wurden einige  $\mu_7$ - und  $\mu_8$ -Chloroliganden beobachtet<sup>[21-24]</sup>. In Bromocupraten(I) werden unter zusätzlicher Verwendung von schwefel- oder selenhaltigen Liganden auch  $\mu_6$ -,  $\mu_8$ - und  $\mu_9$ -Bromoliganden erhalten<sup>[25-28]</sup>. In dreidimensionalen Gerüststrukturen der Iodocuprate(I) werden auch fünf- und sechsfache Verbrückungen beobachtet<sup>[10, 29]</sup>. Die höchste beobachtete Koordination von Iodoliganden in Halogenocupraten(I) treten bei acht- bzw. zwölffach verbrückenden  $\mu_8$ - bzw.  $\mu_{12}$ -Liganden in Form eines Würfels bzw. Kuboktaeders auf<sup>[30-31]</sup>. Die höhere Koordination der Iodoliganden ist aufgrund der längeren Abstände  $d(\text{Cu-I})$  im Vergleich zu  $d(\text{Cu-X})$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) realisierbar.

Tendenziell werden mit steigender Koordinationszahl der Halogenoliganden längere Abstände  $d(\text{Cu-X})$  beobachtet, s. **Abb. 1.1.1-1**. Die Punkte geben die Mittelwerte  $\bar{d}(\text{Cu-I})$  für terminale und für  $\mu_2$ ,  $\mu_4$ ,  $\mu_8$ - und  $\mu_{12}$ -Iodoliganden wieder, die wiederum auf einer linearen Ausgleichsgerade liegen. Die Werte der  $\mu_3$ -Liganden liegen oberhalb der Ausgleichsgerade. Diese dreifache Verknüpfung tritt besonders häufig bei eindimensionalen Strängen mit abwechselnder Kanten- und Flächenverknüpfung auf, in welcher die drei Kupferatome sich in einer Ebene mit dem verbrückenden Iodoliganden befinden. Dadurch zeigen die entsprechenden Abstände  $d(\text{Cu-I})$  eine relativ große Streuung mit Werten von 2.5 Å bis über 2.8 Å und einem relativ langen Durchschnittswert auf<sup>[14, 17, 32]</sup>. Die Werte der  $\mu_5$ - und  $\mu_6$ -Iodoliganden hingegen liegen weit unterhalb der Geraden. Diese Werte gehen auf lediglich drei bekannte Vertreter zurück, welche allesamt einen zentralen Iodoliganden aufweisen, welcher von Kupferlagen umgeben ist, die auf 12 bzw. 14 Lagen fehlordnen<sup>[10, 29]</sup>.



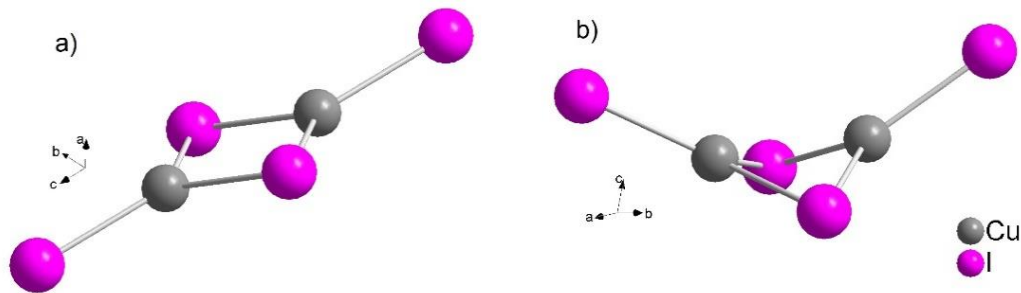
**Abbildung 1.1.1-1** Zusammenhang der Koordinationszahl des Iodoliganden mit dem Abstand  $d(\text{Cu-I})$  mit linearer Ausgleichsgerade<sup>[10]</sup>

Man kann die Halogenocuprate(I) anhand der periodischen Verknüpfung der Bausteine unterteilen. Die erste Untergruppe sind nulldimensionale einkernige Komplexe und mehrkernige Anionencluster. Diese Gruppe wird auch Insel-Halogenocuprate(I) genannt und enthält kleine  $[\text{CuCl}_2]$ -Hanteln<sup>[33]</sup> bis hin zu großen Clustern wie dem würfelförmigen  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster<sup>[34]</sup>. Die nächste Gruppe, von welcher ebenso sehr viele Vertreter bekannt sind, sind eindimensionale Polymere, welche auch als *catena*-Halogenocuprate(I) bezeichnet werden (aus dem lateinischen „*catena*“ für Kette)<sup>[2-4, 18]</sup>. Die letzte Gruppe, von der am wenigsten Vertretern bekannt sind, sind zweidimensionale Schichtstrukturen<sup>[35-38]</sup> und dreidimensionale Gerüststrukturen<sup>[29, 39]</sup>.

Bei den Insel-Halogenocupraten(I) treten, verglichen mit den polymeren Strukturen, relativ häufig Kupfer(I)ionen mit linearer oder trigonaler Koordination auf. Ein häufig beobachteter



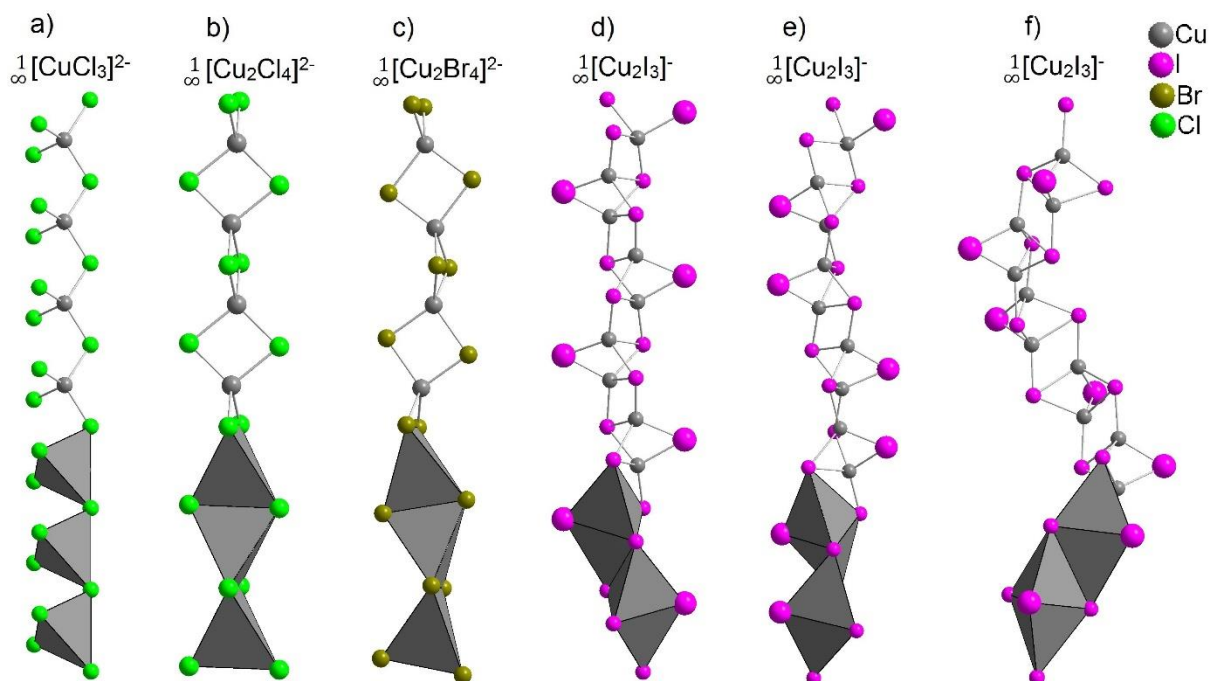
Cluster ist dabei  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$  mit  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [40-42]. Das  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$  Komplexanion eignet sich dabei als Beispiel für die strukturelle Vielfalt der Halogenocuprate(I). Allein mit dem Tetraphenylphosphoniumkation existieren vier unterschiedliche Polymorphe [43-44]. Diese unterscheiden sich einerseits in der Anordnung der Kationen und Anionen und andererseits in der Konformation des Komplexanions, welches in je zwei Polymorphen planar bzw. an der Achse der beiden  $\mu_2$ -Liganden stark gewinkelt vorliegt, s. **Abb. 1.1.1-2**.



**Abbildung 1.1.1-2** planare und gewinkelte Polymorphe von  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$  [43-44]

*Catena*-Halogenocuprate(I) sind größtenteils aus tetraedrischen  $\text{CuX}_4$ -Einheiten ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) aufgebaut, welche aber auf vielfältige Weise miteinander verknüpft werden können. Es sind Ketten bekannt, welche ausschließlich über Ecken oder Kanten oder abwechselnd über Flächen und Kanten verknüpft sind, s. **Abb. 1.1.1-3**. Bei den Ketten aus  $\text{CuX}_4$ -Tetraedern, welche über je zwei gegenüberliegende Kanten zu linearen Ketten verknüpft sind, wurden zwei Konformere beobachtet. In Piperazinium  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{7-}$  liegt der Strang - ähnlich zu faserförmigem  $\text{SiS}_2$  [45] - gestreckt vor und in N-Allyl-Chinolinium  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{46-}$  ist der Strang an jeder zweiten Kantenverknüpfung in alternierende Richtungen abgewinkelt und bildet so eine Zickzack förmige Kette. Die Ketten mit abwechselnder Kanten- und Flächenverknüpfung werden fast ausschließlich bei Iodocupraten(I) beobachtet und weisen drei verschiedene Konformationen auf, welche man nach Nurtaeva und Holt (1998) entsprechend der Lage ihrer überbrückenden Iodoliganden unterscheiden kann [4]. Dazu werden die Polymere als Bänder von  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  Rhomben betrachtet, die durch je zwei gegenüberliegenden Kanten verknüpft sind. Die verbrückenden  $\mu$ -Iodoliganden (s. **Abb. 1.1.1-3d-f**, groß dargestellt) können die Kupfer(I)ionen benachbarter Rhomben entweder oberhalb oder unterhalb des Polymerbandes überbrücken. Abhängig von der Lage der  $\mu$ -Iodoliganden ergeben sich damit drei mögliche Konformere: Die *up down up down* Anordnung ist mit  $[\text{K}(15\text{-Krone-5})]^{4-}$  oder Tetramethylammonium [47], *up up down down* mit Rubidium- und Cäsium(15-Krone-5) Komplexen [4] und das helixförmige *up up up up* Konformer ist mit 2,4,6-Triphenylthiopyrilium [32] bekannt.

Neben diesen Einfachsträngen sind auch Doppel- [2, 19] und Dreifachstränge [18] aus kantenverknüpften  $\text{CuX}_4$ -Tetraedern ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bekannt und aus Kombinationen mit trigonalen oder linearen Baueinheiten ergibt sich noch eine Vielzahl weiterer möglicher Strukturen der *catena*-Halogenocuprate(I).



**Abbildung 1.1.1-3** *catena*-Halogenocuprate(I) aus  $\text{CuX}_4$ -Tetraedern (grau) mit **a)** Eckenverknüpfung<sup>[48]</sup>, **b)** Kantenverknüpfung<sup>[7]</sup>, **c)** gewinkelter Kantenverknüpfung<sup>[46]</sup> und **d)** abwechselnder Kanten- und Flächenverknüpfung mit der Abfolge der  $\mu$ -Iodoliganden (groß dargestellte Iodoliganden) *up down up down*<sup>[47]</sup>, **e)** *up up down down*<sup>[4]</sup>, **f)** *up up up*<sup>[32]</sup>

Die Größe der anionischen Cluster und die Art der entstehenden Bausteine hängen stark von Größe und Ladungsdichte der Kationen ab. Große Kationen mit geringer Ladungsdichte bevorzugen kleine monomere Komplexanionen der Kupferatome und kleine, hoch geladene Kationen führen meist zur Bildung von polymeren Komplexanionen mit  $\text{CuX}_4$ -Tetraeder Baueinheiten<sup>[1, 11]</sup>. Dieses Verhalten ist gegenläufig zu den Zintl-Ionen, bei welchen sich die Größe der Anionen und Kationen proportional zueinander verhalten: Alkalimetallkationen bevorzugen kleine Zintl-Cluster während Kryptand- und Kronenetherkomplexe bevorzugt zusammen mit großen Zintl-Cluster kristallisieren<sup>[49-51]</sup>

Die Synthese von Halogenocupraten(I) verläuft fast ausschließlich aus Lösung und die Festkörperstruktur der Komplexanionen steht im Gleichgewicht mit den in der Lösung vorliegenden Komplexanionen. Spektroskopische Messungen und Leitfähigkeitsexperimente zeigten in Lösung v.a. anionische Komplexe mit ein bis zwei Kupferatomen<sup>[1, 52-55]</sup> und in organischen Lösemitteln auch neutrale und kationische Cluster<sup>[1, 53-55]</sup>. Über Massenspektroskopie wurden in Lösung auch Komplexe mit sechs Kupferatomen nachgewiesen<sup>[1]</sup>.

Der gegenwärtige Stand der Forschung ist, dass die strukturelle Vielfalt von Halogenocupraten(I) erst bei Kristallisation aus der Lösung bestimmt wird und nahezu ausschließlich kinetischer Kontrolle unterliegt<sup>[1]</sup>.

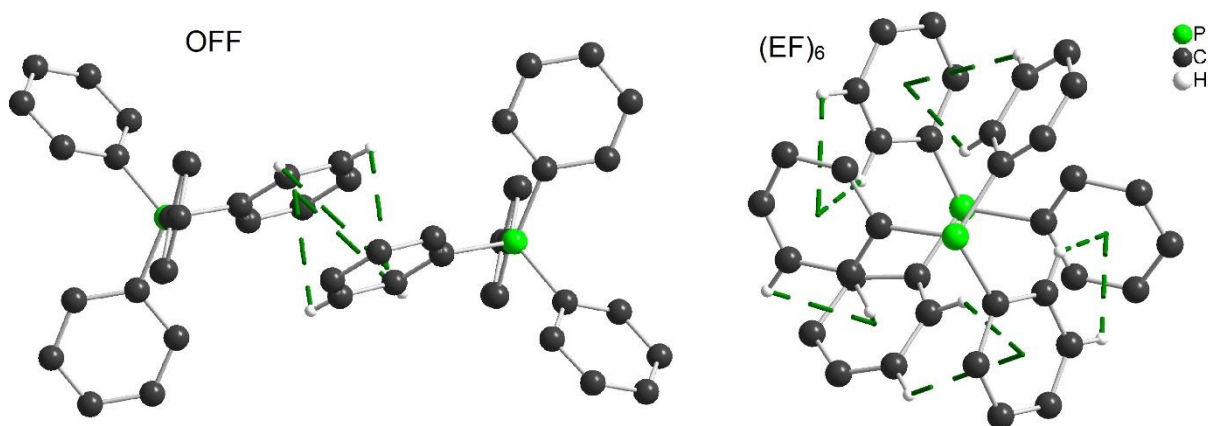
### 1.1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Halogenocuprate(I) sind ionische Festkörper. Der Großteil der Gesamtenergie ist damit auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen, welche sich aus attraktiven Kation-Anion Anziehungskräften und der Abstoßung gleichgeladener Ionen aufsummieren. Zusätzlich treten auch schwächere, gerichtete Wechselwirkungen auf. Diese leisten einen geringeren Energiebeitrag, sind durch ihre große Zahl allerdings nicht zu vernachlässigen<sup>[1]</sup>. Wasserstoffbrücken treten in Halogenocupraten(I) sehr häufig auf und werden in der Regel von den Halogenoliganden zu den C-H oder N-H Gruppen der organischen Kationen gebildet. Am häufigsten werden dabei Wasserstoffbrücken mit C-H Gruppen beobachtet<sup>[1, 56-57]</sup>. Diese liefern lediglich einen Energiebeitrag von 1-2 kcal/mol, jedoch liegt meist eine sehr große Zahl dieser intermolekularen Wechselwirkungen vor<sup>[1]</sup>. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) der über Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffbrücken schwanken sehr stark. Aber in jedem Halogenocuprat(I) mit organischen Kationen sind Wasserstoffbrücken zu finden, in welchen die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  kürzer sind als die Summe ihrer van der Waals Radien, s. **Tabelle 1.1.2-1**<sup>[58]</sup>. Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium N-H Gruppen oder Hydraten und den Halogenoliganden werden seltener beobachtet. Diese bilden aber sehr viel stärkere Wasserstoffbrücken aufgrund der höheren Polarität und damit besseren H-Donoreigenschaften der O-H und N-H Bindungen im Vergleich zu den C-H Bindungen<sup>[56]</sup>. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit Ammoniumgruppen oder Wasser sind damit in der Regel kürzer als die mit Kohlenwasserstoffen.

**Tabelle 1.1.2-1** Van der Waals Radien der Halogen- und Wasserstoffatome<sup>[58]</sup>

Halogenatom	v.d.W. Radius / Å	v.d.W. Radius H-Atom / Å	Summe / Å
Cl	1.75	1.20	2.95
Br	1.85	1.20	3.05
I	1.98	1.20	3.18

Weiterhin können gerichtete attraktive Wechselwirkungen zwischen benachbarten Kationen auftreten, welche aromatische Gruppen besitzen. Diese können zwischen aromatischen Ringen auftreten, welche parallel versetzt zueinander liegen (OFF, offset-face-to-face), oder zwischen einem Ring und der Kante eines anderen Ringes (EF, edge-to-face)<sup>[1, 59]</sup>. Wenn mehr als zwei Ringe an diesen Wechselwirkungen beteiligt sind, wird die Anzahl der beteiligten Ringe als Index angefügt, z.B. (EF)<sub>6</sub>, s. **Abb. 1.1.2-1**. In einer Variante der EF-Wechselwirkung ist keine Kante sondern nur eine Ecke eines Ringes auf einen weiteren Aromaten ausgerichtet (VF, vertex-to-face). EF- und VF Wechselwirkungen treten oft in Kombination auf und können auf diese Weise zu einer starken Vernetzung der Kationen untereinander führen<sup>[59-63]</sup>. OFF-Wechselwirkungen treten vor allem bei Aromaten mit größeren  $\pi$ -Systemen häufig zu Kolonnen gestapelt auf. Das prominenteste Beispiel dafür ist das „ $\pi$ -Stacking“ der Basenpaare der DNA, welche die Doppelhelix stabilisieren<sup>[64-65]</sup>.

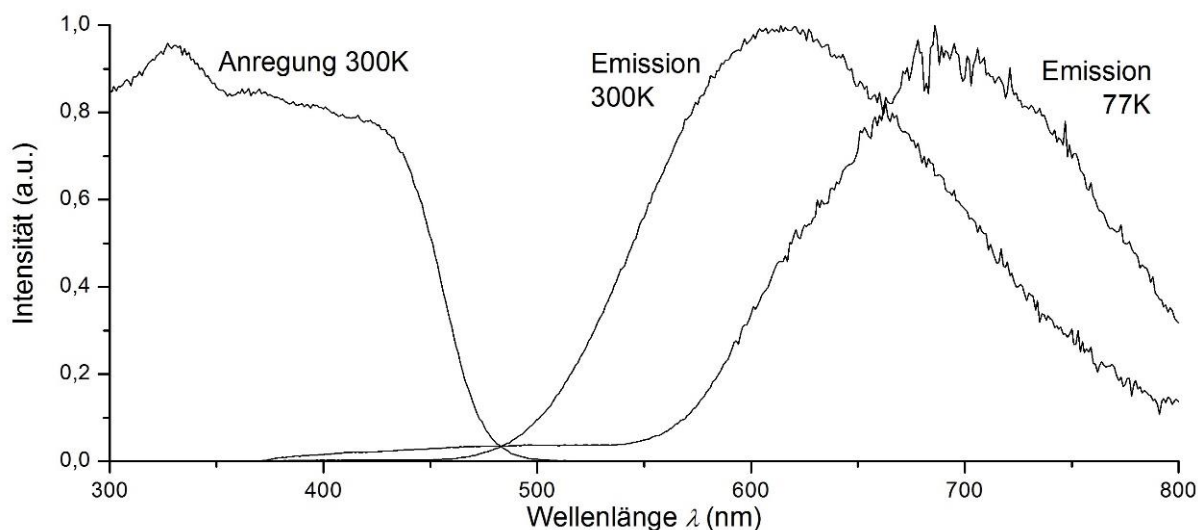


**Abbildung 1.1.2-1** OFF-<sup>[43]</sup> und (EF)<sub>6</sub>-<sup>[44]</sup>Wechselwirkungen der Kationen in [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]. Die Bindungen zwischen H Atomen und Schwerpunkten der Ringe sind grün. Die restlichen Wasserstoffatome (und zwei terminale Phenylringe in senkrechter Orientierung zur Bildebene, rechts) sind nicht dargestellt.

Die unterschiedliche räumliche Anordnung isomerer Komplexanionen und identischer Kationen, welche gerichtete Wechselwirkungen ausbilden, kann dazu führen, dass sich mehrere Polymorphe einer Verbindung simultan in einem Synthesansatz bilden, da die Energiedifferenz ihrer unterschiedlichen Molekülanordnung vernachlässigbar klein ist<sup>[1, 43-44]</sup>.

### 1.1.3 Photolumineszenz

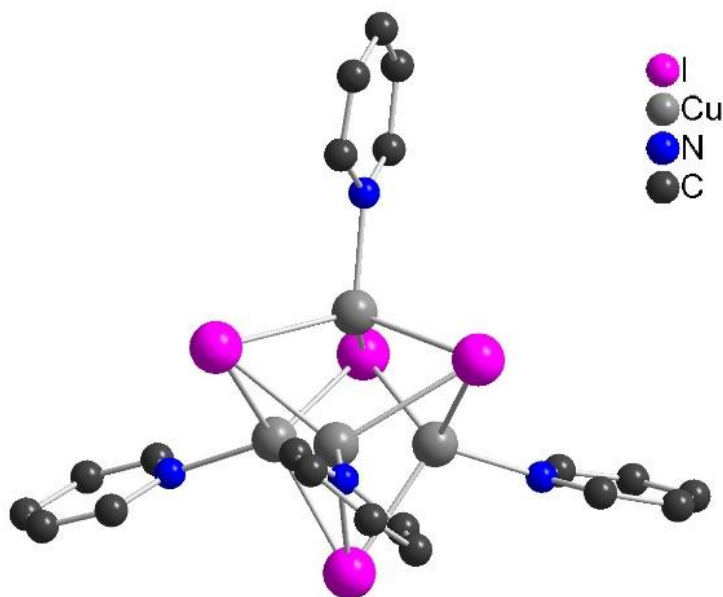
Neben ihrer strukturellen Vielfalt zeigen die Halogenocuprate(I) auch interessante photophysikalische Eigenschaften. In jüngster Zeit wird besonders ihre Photolumineszenz genauer untersucht. Sowohl Halogenocuprate(I)<sup>[35, 66-67]</sup> als auch neutrale Kupfer(I)halogenid-Cluster<sup>[68-71]</sup> zeigen im Festkörper und in Lösung<sup>[52]</sup> bei Anregung mit UV-Licht eine sichtbare Lichtemission, s. **Abb. 1.1.3-1**.



**Abbildung 1.1.3-1** Anregungsspektrum bei 300 K und Emissionsspektren bei 77K bzw. 300 K von [Methylurotropin][(-Urotropin)Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>], s. **Kapitel 3.6.2**

Das System, welches durch experimentelle und theoretische Untersuchungen am genauesten betrachtet wurde, sind die [Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>] Cluster (*L* = organischer, aromatischer Ligand). Die zentrale Baueinheit ist dabei ein Heterocuban aus sich durchdringenden Cu<sub>4</sub>- und I<sub>4</sub>-

Tetraedern. Die organischen Liganden sind Alkylamine, welche terminal an Kupfer binden, s. **Abb. 1.1.3-2**.



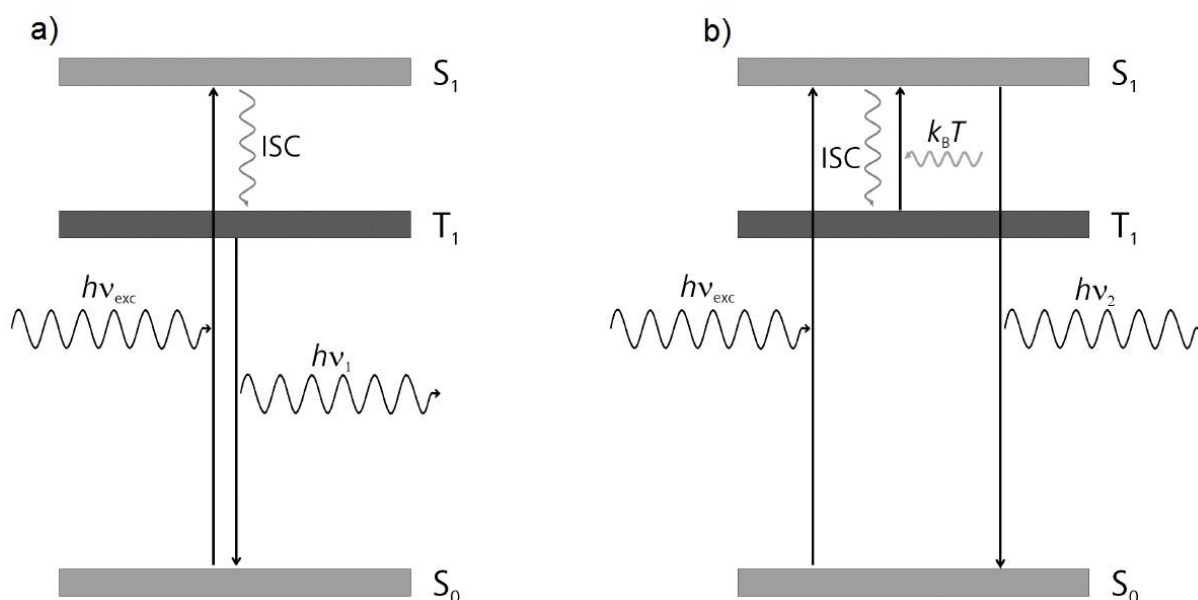
**Abbildung 1.1.3-2** Das neutrale  $[\text{Cu}_4\text{I}_4]\text{Pyridin}_4$  Heterocuban<sup>[72]</sup> wurde photophysikalisch ausgiebig untersucht

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, dass die beobachteten Emissionen auf mehrere Übergänge zurückzuführen sind. Einerseits treten  $d$ - $s$ -Übergänge der Kupferatome von  $3d^{10} 4s^0$  zu  $3d^9 4s^1$  auf, wodurch bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen innerhalb der Cluster möglich werden. Andererseits können Charge-Transfer-Prozesse in Form von Halogen-Metal-Charge-Transfer-Übergängen (XMCT) oder Halogen-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen (XLCT) zwischen den Halogen-Liganden und den  $\pi^*$ -Orbitalen der aromatischen Liganden auftreten. Darüber hinaus ist noch eine Kombination der Übergänge an den Kupferatomen und der Charge-Transfer-Prozesse möglich. Sofern der Cluster mehrere Kupferatome enthält, wird der angeregte Zustand meist noch über diese delokalisiert. Zuletzt sind auch Übergänge möglich, welche vollständig ligandzentriert sind. Das HOMO der Kupfer(I)halogenid-Cluster ist unabhängig von den Liganden und besteht größtenteils aus  $d$ -Orbitalen von Kupfer und zu kleinen Teilen aus  $p$ -Orbitalen der Halogenidliganden. Alle diese Verbindungen weisen einen sehr großen Stokes-Shift auf, welcher durch bindende Wechselwirkungen verursacht wird. Diese kommen durch die Änderung der Elektronenkonfiguration am Kupfer zustande und bewirken im angeregten Zustand eine Verkürzung der Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  in den Clustern. Die Delokalisierung des angeregten Zustandes über den gesamten Cluster hat einen ähnlichen Effekt<sup>[71, 73-85]</sup>.

Das LUMO wird bei Halogenocupraten(I) fast ausschließlich durch  $4s$ - und  $4p$ -Orbitale vom Kupfer gebildet und in Clustern mit organischen Liganden an Kupferatomen können auch tief liegende  $\pi^*$ -Akzeptorniveaus einen Beitrag zum LUMO leisten. Damit haben die auftretenden Übergänge den Charakter einer kupferzentrierten  $d$ - $s$ -Anregung, die mit einem XMCT-Übergang (oder einem XLCT-Übergang, wenn der organische Ligand über tief liegende Akzeptorniveaus verfügt) vergleichbar ist. Sowohl bei neutralen Kupfer(I)halogenid-Clustern als auch bei Halogenocupraten(I) treten somit XMCT- und  $d$ - $s$ -Übergänge an den

Kupferatomen auf. Außerdem ist in beiden Systemen das Emissionsverhalten mit unterschiedlichen Halogenatomen identisch, sofern die Komplexe isostrukturell sind. Mit zunehmendem Ligandenfeld des Halogenids (bzw. Elektronegativität) verschiebt sich das Maximum der Emission in der Reihe von  $I < Br < Cl$  immer stärker zu rot. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das stärkere Ligandenfeld die d-Orbitale des Kupfers stärker aufspaltet und durch das Anheben des HOMO der Abstand von HOMO und LUMO abnimmt<sup>[70, 82-83, 86-87]</sup>.

Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsmaximums ist ein weiteres interessantes Phänomen von Kupfer(I)komplexen, da bei abnehmenden Temperaturen teilweise eine Verschiebung ins Rote beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet das Singlet Harvesting. Der Energieunterschied zwischen angeregtem Triplett-  $T_1$  und Singulett-Zustand  $S_1$  ist so gering, dass bereits bei Raumtemperatur eine thermische Anregung einen Übergang von  $T_1$  zu  $S_1$  ermöglicht, s. **Abb. 1.1.3-3**.



**Abbildung 1.1.3-3** Schematische Darstellung der Anregung und Emission **a)** ohne Singlet Harvesting und **b)** mit Singlet Harvesting ( $\nu_{exc} > \nu_2 > \nu_1$ )<sup>[10]</sup>

Bei Anregung durch UV-Photonen wird der Cluster in den  $S_1$ -Zustand angeregt und durch interne Prozesse (inter-system-crossing, ISC) geht dieser in den  $T_1$ -Zustand über, aus welchem dann im Normalfall die Emission erfolgt. Im Fall des Singlet-Harvestings besteht aufgrund thermischer Anregung ein Gleichgewicht zwischen den  $S_1$ - und  $T_1$ -Zuständen. Aufgrund der viel geringeren Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes erfolgt die Emission in diesem Fall fast ausschließlich aus dem  $S_1$  Zustand und weist damit auch geringere Abklingzeiten und eine höhere Quantenausbeute auf<sup>[70, 87-90]</sup>.

Diese Art Emission wird auch als eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence, TADF) bezeichnet, da die Emission wesentlich kürzere Abklingzeiten aufweist als eine Phosphoreszenz. Jedoch sind die Abklingzeiten wesentlich länger als bei einer echten Fluoreszenz<sup>[70, 87-90]</sup>. Außerdem werden bei allen lumineszierenden Halogenocupraten(I) beim Abkühlen deutlich geringere Halbwertsbreiten der Emissionsbande beobachtet<sup>[10]</sup>.

## 1.2 ZIEL DER ARBEIT

In der vorangehenden Arbeit von Sebastian Maderlehner konnte ein gut funktionierendes Reaktionsschema zur Synthese von Halogenocupraten(I) auf Basis der Diamine Diazabicyklo[2.2.2]oktan (Dabco) und N,N,N',N'-Tetramethyldiamin (Tmeda) erarbeitet werden. Er konnte dabei die Strukturen von 22 Insel- und *catena*-Halogenocupraten(I) sowie von zwei dreidimensionalen Netzwerken aufklären und deren Fluoreszenz-Eigenschaften beschreiben<sup>[10]</sup>.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit wurde auf die Synthese und Strukturanalyse von Halogenocupraten(I) gelegt um ein breiteres Fundament für eine nachfolgende Erforschung der photophysikalischen Eigenschaften dieser Strukturklasse zu ermöglichen. Hierzu wurden einerseits Synthesen mit Dabco weitergeführt und gezielt Derivate dieses Diamins synthetisiert. Andererseits wurde versucht das Reaktionsschema auf weitere Amine zu erweitern. Um gezielt polymere Netzwerke zu erhalten, wurden mehrfach verknüpfende Amine verwendet oder aromatische Aniline, welche zur Bildung von kolonnenförmigem  $\pi$ -Stacking fähig sind und somit eine Art Templatstruktur für die Kristallisation poröser dreidimensionaler Komplexanionen formen können.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde außerdem ein Zugang zur Synthese von Chinolin-Derivaten gefunden, dessen Mechanismus für die organische Synthese sehr interessant ist und weiterführend genauer erforscht werden sollte.

Die als Edukte verwendeten organischen Amine sind in **Kapitel 2.1.1** aufgeführt und die damit erhaltenen organischen Salze sind in den **Kapiteln 3.1 bis 3.3** beschrieben.



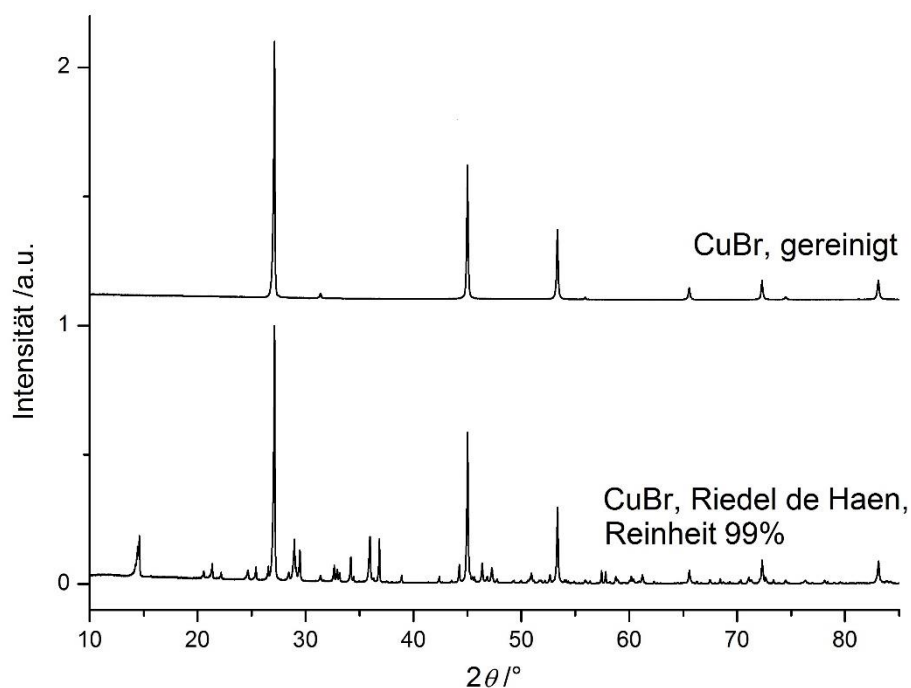


## 2 METHODEN

### 2.1 SYNTHESEMETHODEN

#### 2.1.1 Synthese und Reinigung der Edukte

Kupfer(I)halogenide sind farblose Feststoffe, welche durch feuchten Luftsauerstoff zu Kupfer(II)spezies oxidiert werden können. Die Kupfer(II)chloride sind leicht grün, die -bromide blaugrün und die -iodide sind leicht violett gefärbt. Käuflich erhältliche Kupfer(I)halogenide waren alle verfärbt und wurden daher vor der Verwendung gereinigt. Zur Reinigung wurden die Rohchemikalien heiß in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gelöst. Dabei gehen die Kupfer(I)halogenide als Halogenokomplexe  $[\text{CuX}_2]^-$  und  $[\text{CuX}_3]^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Lösung. Beim Zugabe von einem Überschuss Wasser fallen die farblosen Kupfer(I)halogenide aus, während die farbigen Kupfer(II)verbindungen in Lösung bleiben. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurden die sauberen Edukte am Vakuum getrocknet und unter Argon gelagert<sup>[91]</sup>. Besonders deutlich ist diese Reinigung im Pulverdiffraktogramm von rohem und gereinigtem Kupfer(I)bromid zu sehen, s. **Abb. 2.1.1-1**. Die Verunreinigungen in rohem CuBr können Kupfer(II)bromid<sup>[92-93]</sup> und Kupfer(II)hydroxidbromiden<sup>[94-95]</sup> zugeordnet werden.

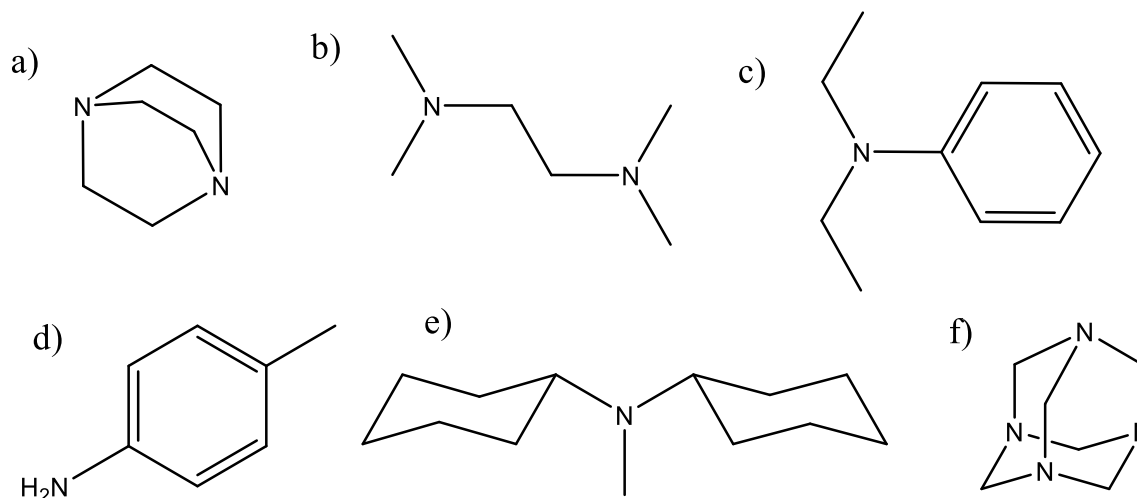


**Abbildung 2.1.1-1** Das Pulverdiffraktogramm von gekauftem CuBr (Riedel de Haen, Reinheit 99%) zeigt gegenüber dem selbst gereinigtem Kupfer(I)bromid starke Verunreinigungen

Die Alkylammoniumhalogenide wurden synthetisiert, indem die entsprechenden Amine in Aceton, Diethylether oder Chloroform gelöst und im Eisbad mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure versetzt wurden. In der Regel fiel das Produkt weiß aus und konnte

abfiltriert und kalt gewaschen werden, andernfalls musste das Lösemittel am Vakuum abgezogen werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Amine sind Dabco, Tmeda, *N,N*-Diethylanilin, *para*-Toluidin, *N,N*-Dicyclohexylmethylamin und Urotropin, s. **Abb. 2.1.1-2**.



**Abbildung 2.1.1-2** Zur Synthese wurden die Amine a) Dabco, b) Tmeda, c) *N,N*-Diethylanilin, d) *para*-Toluidin, e) *N,N*-Dicyclohexylamin und f) Urotropin verwendet

Dabco ist ein bityklisches Diamin, welches als Kation einfach und zweifach protoniert bzw. alkyliert vorliegen kann. Es findet industrielle Anwendung als Weichmacher von Polyurethanen und wird bei Metal-organic-frameworks (MOFs) als Linker verwendet<sup>[96-100]</sup>. In einfach protonierter Form bilden DabcoH<sup>+</sup> Kationen Wasserstoffbrücken aus, welche auch eine kolonnenartige Aneinanderreihung mehrerer Kationen bis hin zu endlosen Ketten bewirken können<sup>[101-102]</sup>.

Bei Tmeda handelt es sich, ebenso wie bei Dabco, um ein Diamin. Die beiden Amine in Tmeda sind jedoch nur über eine Ethylengruppe verknüpft und je zweifach methyliert. Während Dabco als Käfigmolekül vergleichsweise starr ist, ist Tmeda sehr flexibel. Es wird in der organischen Synthese in großem Umfang verwendet und kann als Kation ebenfalls in einfach und zweifach protonierter bzw. alkylierter Form vorliegen<sup>[103-105]</sup>.

*N,N*-Diethylanilin und *para*-Toluidin gehören beide zur Familie der Aniline. Diethylanilin wird industriell zur Synthese von Azofarbstoffen verwendet und findet Anwendung in der Boran-Chemie<sup>[106-109]</sup>. Toluidine finden ebenfalls in der Farbstoffchemie Verwendung. Sie sind Bestandteile vieler Magenta Töne und Namensgeber von Toluidin Blau und Toluidin Grün<sup>[110-113]</sup>. Beide können maximal einfach geladene Kationen bilden, jedoch bieten auch sie eine hohe Variabilität indem die Amin Funktion *in situ* unterschiedlich alkyliert werden kann. Außerdem sind beide aromatisch und damit zur Bildung von  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kationen im Stande.

Dicyclohexylmethylamin ist ein Amin mit einer stark anisotropen Struktur, und im Gegensatz zu den beiden oben erwähnten Anilinen nicht aromatisch. Es findet Verwendung als Base in

der Diels-Alder-, Schiff- und Heck-Reaktion und als Lösemittel mit umschaltbaren hydrophoben oder hydrophilen Eigenschaften<sup>[114-116]</sup>.

Urotropin ist neben Dabco ein weiteres Käfigmolekül. Es hat vier Aminogruppen und es sind Strukturen mit allen möglichen Protonierungsgraden bekannt<sup>[117-120]</sup>. Das ungeladene Amin wird häufig in MOFs als Linker verwendet<sup>[121-122]</sup>. Weiterhin wird Urotropin in der Duff-Reaktion als Formyläquivalent verwendet und ist als Puffersubstanz namensgebend für die Urotropingruppe im Trennungsgang der Kationen, da es in saurem wässrigem Medium zu Formaldehyd und Ammonium zerfällt<sup>[123-124]</sup>.

### 2.1.2 Solvothermale Synthesen

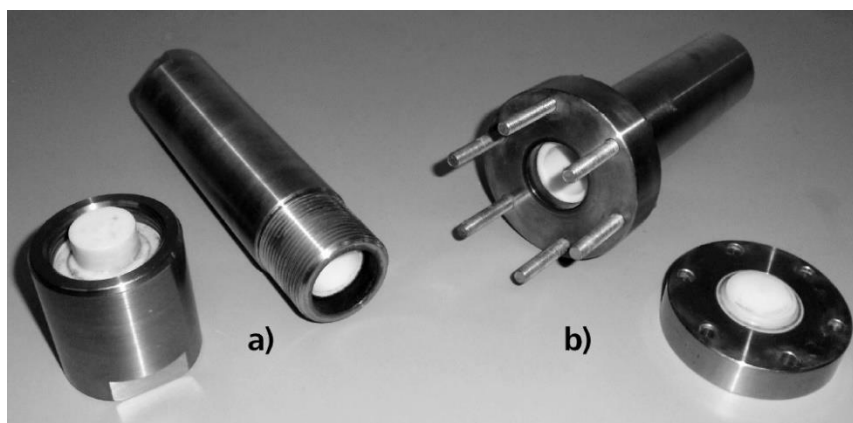
Die Synthesen aller in dieser Arbeit beschriebener Halogenocuprate(I) erfolgen in Lösungen, da sich die verwendeten organischen Alkylammoniumhalogenide bei einer Hochtemperatursynthese zersetzen.

Wie bereits erwähnt, besitzen Kupfer(I)halogenide eine geringe Löslichkeit in wässrigen und alkoholischen Lösungen. Diese kann jedoch durch Zugabe von Kaliumhalogeniden erhöht werden. Mit spektroskopischen Untersuchungen<sup>[52]</sup> und Leitfähigkeitsmessungen<sup>[53-55]</sup> konnte belegt werden, dass der Halogenidüberschuss die Bildung der besser löslichen  $[\text{CuX}_2]^-$  und  $[\text{CuX}_3]^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Komplexanionen fördert. Unter den organischen Lösemitteln weisen DMSO und Acetonitril das höchste Lösungsvermögen von Kupfer(I)halogeniden auf.

Um die Löslichkeit der Kupfer(I)halogenide zu erhöhen und die Reaktionszeit der Produktbildung zu verringern, wird dabei gerne auf die Solvothermalsynthese zurückgegriffen. Streng genommen bezeichnet diese nur Reaktionen oberhalb des kritischen Punktes von Lösemitteln, jedoch wird der Begriff auch für Reaktionen verwendet, welche wenig oberhalb des Siedepunktes der Lösemittel ablaufen. Wird Wasser als Lösemittel verwendet, spricht man von einer Hydrothermalsynthese.

Gereinigte Kupfer(I)halogenide und Alkylammoniumhalogenide wurden in Glasampullen von 8 cm Länge eingewogen und mit etwa 1.5 mL Lösemittel versetzt. Teilweise wurden auch Alkohole zugegeben, welche die Lösemitteleigenschaften verändern oder als Reaktionspartner *in situ* N-Alkylierungen durchführen. Bei wässrigen oder alkoholischen Lösemitteln wurde zusätzlich ein Überschuss an Kaliumhalogenid zugegeben um die Löslichkeit der Kupfer(I)halogenide zu erhöhen, welche in rein wässrigem Medium schwer löslich sind. Das Lösemittel wurde entgast und in flüssigem Stickstoff eingefroren und die Ampulle unter Vakuum am Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die fertigen Ampullen wurden in einen Stahlautoklaven gegeben, welcher innen mit einer Teflonhülle ausgekleidet ist. Es wurden zwei Arten an Autoklaven verwendet, welche sich in der Art des Verschlusses und damit auch ihrer Beständigkeit unterscheiden. Die Autoklaven können entweder über ein gefrästes Gewinde im Autoklavenkörper verschlossen werden (s. **Abb. 2.1.2-1a**) oder über sechs Schrauben mit entsprechenden Bohrungen in Deckel und Körper der Autoklaven, s. **Abb.2.1.2-1b**.

Zusätzlich zu den Ampullen wurden einige Milliliter Wasser in die Autoklaven gegeben. Dies wurde benötigt um einen Gegendruck zu den Lösemitteln in den Ampullen herzustellen und somit ein Bersten der Ampullen zu verhindern, da die Reaktionen oberhalb des Siedepunktes der Lösemittel durchgeführt wurden. Die verschlossenen Autoklaven wurden im Trockenschrank zur Synthese aufgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden die Ampullen geöffnet und das Lösemittel wurde abdekantiert und aufbewahrt. Die kristallinen Halogenocuprate(I) wurden gewaschen und getrocknet.



**Abbildung 2.1.2-1** Für Solvothermalysnthesen wurden die dargestellten Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung verwendet<sup>[10]</sup>

Die verwendeten Reaktionstemperaturen solvothormaler Reaktionen betragen 120 °C bis 180 °C. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sich dabei die Teflonhülle dauerhaft verformen kann. Wie in **Tabelle 2.1.2-1** ersichtlich ist, sind die Dampfdrücke von Aceton und Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen sehr unterschiedlich. Bereits bei einer Temperatur von 130 °C beträgt der Druckunterschied von Aceton und Wasser 4.7 bar. Um eine zu große Druckdifferenz zwischen dem Inneren der Ampullen und dem Gegendruckmedium im Autoklaven zu vermeiden, sollte für Reaktionen in Aceton oberhalb einer Temperatur von 120 °C Chloroform als Gegendruckmedium verwendet werden. Für Acetonitril hingegen ist Wasser als Gegendruckmedium über den gesamten verwendeten Temperaturbereich geeignet.

**Tabelle 2.1.2-1** Dampfdrücke bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Temperatur / °C	Druck /bar		
	Aceton <sup>[125]</sup>	Acetonitril <sup>[126]</sup>	Wasser <sup>[127]</sup>
120	6.0	2.7	2.0
130	7.4	3.5	2.7
140	9.2	4.4	3.6
155	12.3	6.2	5.4
170	16.2	8.6	7.8
180	19.2	10.5	10.0

Im Laufe dieser Arbeit wurde von Quarzglasampullen auf Duranglasampullen gewechselt. Letzteres hat den Nachteil, dass die thermische Ausdehnung viel größer als bei Quarzglas ist, so dass schnelle Temperaturänderungen zu Spannungen und Frakturen führen. Entsprechend

müssen Duranglasampullen langsam abgekühlt werden. Der Vorteil von Duranglas ist der Preis, welcher viel niedriger als bei Quarzglas ist. Daher können auch Ampullen mit einer dickeren Wandstärke verwendet werden, womit die Ampullen eine höhere Druckbeständigkeit aufweisen. Die hier verwendeten Duranglasampullen haben eine Wandstärke von 2.5 mm. Versuchsweise wurden auch Reaktionen ohne Autoklaven bzw. dessen Gegendruckmedium mit Aceton als Lösemittel durchgeführt. Diese hielten teilweise Temperaturen von bis zu 140 °C stand, bevor sie barsten.

### 2.1.3 Solvens-gesteuerte Reaktionen

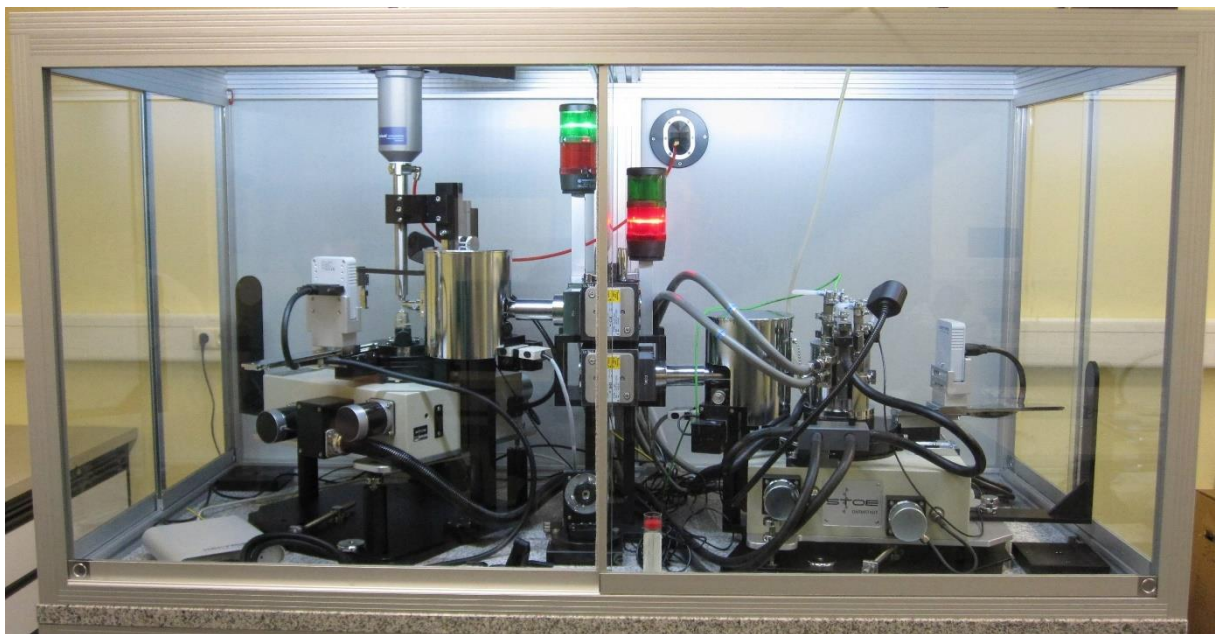
Neben den Solvothermalsynthesen wurden auch Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Dies wurde einerseits gemacht, um den Einfluss der Temperatur auf einige Reaktionen zu untersuchen. Andererseits war dies für manche der verwendeten Alkylammoniumhalogenide erforderlich. 1-Iodomethyl-Dabco (s. **Kapitel 3.1.4**) enthält beispielsweise eine kovalente C-I Bindung (Dissoziationsenergie  $D^{\circ}_{298}(\text{C-I}) = 209\text{kJ/mol}^{[128]}$ ), welche bei solvothermalen Bedingungen gespalten wird. Unter solvothermalen Bedingungen konnte bei 140 °C auch die Zersetzung von Urotropinsalzen beobachtet werden.

Die Solvens-gesteuerten Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und es wurden Reaktionszeiten von mehreren Monaten für eine vollständige Umsetzung der Ansätze mit Urotropin benötigt, s. **Kapitel 3.6.2**. Bei einigen wenigen Reaktionen konnte gar erst nach etwa zwei Jahren die Bildung einer kristallinen Phase beobachtet werden. Einige Synthesen mit Kupfer(I)iodid wurden versuchsweise in Schnappdeckelgläschen durchgeführt, welche provisorisch mit Argon geflutet wurden. Um Reaktionen zu beschleunigen wurden diese mehrfach geöffnet, mit einem Föhn leicht erhitzt und wieder mit Argon gespült. Eine Oxidationsreaktion der enthaltenen Kupfer(I)ionen durch Luftsauerstoff konnte dadurch größtenteils unterbunden werden. Eine Oxidation der vorhandenen Iodide konnte dadurch in vielen Fällen jedoch nicht vermieden werden, was zu den Polyiodiden in **Kapitel 3.2** sowie einigen Halogenocupraten(I) mit Polyiodiden führte.

## 2.2 RÖNTGENOGRAPHIE

### 2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Von kristallinen Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen um deren Reinheit zu untersuchen bzw. um enthaltene Nebenphasen zu identifizieren. Anfänglich wurde ein Huber G670 Diffraktometer ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) mit einem Germanium Monochromator und einer GUINIER Imaging Plate Camera als Detektor verwendet und später ein STOE STADI P ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$ ) mit Germanium Monochromator und einem DECTRIS MYTHEN 1K Halbleiterdetektor, s. **Abb. 2.2.1-1**. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit der WinXPow-Software<sup>[S1]</sup> ausgewertet und mit Origin<sup>[S2]</sup> dargestellt. Referenzwerte für bekannte anorganische Feststoffe wurden aus der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) über das Programm FindIt<sup>[S3]</sup> gesucht. Für den Literatur aus der CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)<sup>[S4]</sup> wurde über ConQuest<sup>[S5]</sup> gesucht.



**Abbildung 2.2.1-1** Verwendetes Stoe Stadi P Pulverdiffraktometer mit zwei separaten Vollschutz-Messzellen, links  $\text{Cu-K}\alpha_1$  Strahlung mit Stickstoffkühlung, rechts  $\text{Mo-K}\alpha_1$  Strahlung mit Ofen (Foto: Dr. Marc Schlosser)

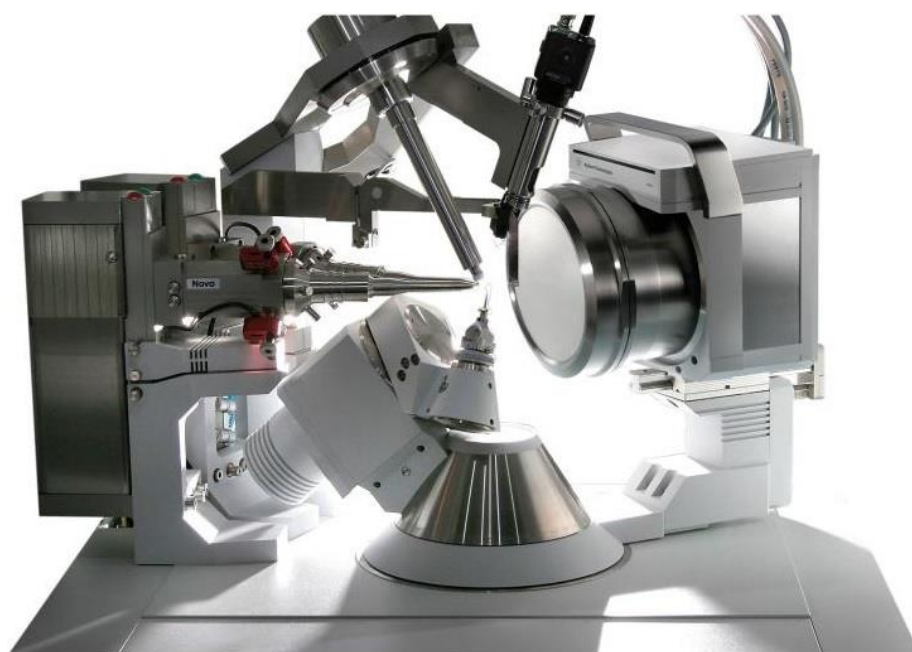
### 2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Bei der Bestimmung von Festkörperstrukturen ist die Einkristalldiffraktometrie die Methode der Wahl. Voraussetzung dafür ist es, saubere Einkristalle zu erhalten. Bedingt durch die Synthesen aus Lösung konnten derartige Einkristalle bei einem Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen Produkte unter vergleichsweise geringem Aufwand gezüchtet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Diffraktometer von Rigaku Oxford Diffractions verwendet, auf welchen nach Möglichkeit unter Stickstoffkühlung bei 123 K gemessen wurde. Auf einem Gemini Ruby Ultra (variabel mit  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  oder  $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) mit einem Atlas (und später einem AtlasS2) CCD Detektor, auf einer SuperNova ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) mit einem Atlas CCD-Detektor und einer SuperMova ( $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) mit

einem EOS CCD Detektor, s. **Abb. 2.2.2-1**. Die letzten beiden Geräte sind mit einer Mikrofokusröhre ausgestattet, welche für besonders kleine Kristalle vorteilhaft ist. Die Funktion des Monochromators wird hierbei von einer Multilayer Röntgenoptik übernommen. Weiterhin wurde ein XtaLAB Synergy-R mit einer Microfokus Rotieranode und einem HyPix-6000HE Hybrid Photon Counting Detektor und dual schaltbarer Wellenlänge (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  oder Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) verwendet.

Die Kristalle wurden in Mineralöl oder perfluoriertem Fomblin-Öl separiert, mit möglichst wenig Öl auf einem Mylar-Loop aufgebracht und auf dem Goniometerkopf mittels Kameraoptik im Röntgenstrahl zentriert. Über das Softwarepaket CrysAlisPro<sup>[S6]</sup> wurden Messeinstellungen und Datenreduktion sowie die Absorptionskorrektur analytisch nach Clark und Reid<sup>[S7]</sup> oder nach numerischer Integration mit einer Beam Profile Correction durchgeführt.



**Abbildung 2.2.2-1** SuperNova Diffraktometer von Rigaku Oxford Diffraction mit Vierkreis-Goniometerkopf, Stickstoffkühlung und Atlas CCD-Detektor (Foto: Rigaku Corporation)

Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten über die Benutzeroberfläche Olex2<sup>[S8]</sup>. Die besten Ergebnisse für die Strukturlösung wurden anfänglich über direkte Methoden mit SIR92 bzw. SIR97<sup>[S9]</sup> oder über charge flipping Methoden mit Superflip<sup>[S10]</sup> erhalten. Später wurden beide Methoden über SHELXT<sup>[S11]</sup> kombiniert. Die Verfeinerungen wurden über full matrix least-squares mit SHELXL97 bzw. SHELXL2013<sup>[S11]</sup> durchgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach Möglichkeit über die Differenz-Fourie-Gleichung lokalisiert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. War dies nicht möglich, so wurden die Wasserstoffatome nach einem Reiter-Modell oder einem zirkularen Fourier-Modell berechnet<sup>[S11]</sup>. Abschließend wurden die Strukturen über Platon<sup>[S12]</sup> und CheckCif auf Fehler überprüft. Strukturbilder wurden mit der Darstellungssoftware Endeavour<sup>[S13]</sup> erstellt. Schemata von organischen Verbindungen oder deren Bildungsreaktionen wurden mit ChemBioDraw<sup>[S14]</sup> erstellt.

## 2.3 SPEKTROSKOPISCHE METHODEN

### 2.3.1 IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können Rückschlüsse auf das Vorhandensein funktioneller Gruppen gewonnen werden. Damit konnte die Reinheit organischer Edukte oder der Alkylierungsgrad von Synthesen mit *in situ* Alkylierungen überprüft werden. Außerdem können über die Verschiebung der C-H und N-H Valenzbanden Rückschlüsse auf Wasserstoffbrückensysteme gezogen werden. Die IR-Spektren wurden mit einem Varian 670 FT-IR Spektrometer mit einer Gladi ATR Einheit aufgenommen. Die Probe wurde hierbei mit einem Stahlstempel auf ein 2.2 x 3.0 mm Diamantfenster gedrückt. Die Infrarot-Strahlung trifft dabei von unten auf das Diamantfenster in einem Winkel, welcher im Bereich der Totalreflexion liegt. Bei der Totalreflexion der infraroten Strahlung wird eine evaneszente Welle hinter dem Kristallfenster erzeugt, welche dann von der Probensubstanz absorbiert und gestreut wird. Diese Effekte führen zu einer Schwächung des Strahles, dessen Transmission gemessen wird. Die Spektren wurden mit der Resolution Pro Software von Varian Inc. Version 4.1 ausgewertet<sup>[S15]</sup>.

### 2.3.2 NMR-Spektroskopie

In dieser Arbeit synthetisierte N-aromatische Heterocylen, die nicht kristallisiert werden konnten, wurden mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Sie wurden zuvor durch Säulen-Chromatographie gereinigt und anschließend am Rotationsverdampfer getrocknet.

Die Spektren wurden auf einem Bruker Avance 400 Spektrometer (400.13 MHz für <sup>1</sup>H und 100.03 MHz für <sup>13</sup>C) gemessen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind mit Tetramethylsilan (TMS) als Referenz in ppm angegeben. Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Bei Bedarf wurden neben den <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C 1D-Spektren auch 2D-Spektren gemessen. Bei einigen organischen Molekülen konnte damit über 1D-Spektren und der 2D-Spektren COSY, TOCSY, HSQC, HMBC und NOESY die Molekülstruktur des Produktes (sowie im Falle eines Gemenges die entsprechenden Anteile des Produktgemisches) erhalten werden.

Die Spektren wurden mit dem Programm TopSpin<sup>[S16]</sup> von Julian Greindl ausgewertet. Ein Großteil der nicht-kristallinen Produkte, welche aus dieser Arbeit hervorgegangen sind, werden aus zeitlichen Gründen in dieser Arbeit nicht mehr beschrieben.

### 2.3.3 Lumineszenzspektroskopie

Festkörperlumineszenzspektren wurden auf einem Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 Spektrofluorometer bei 300 K und 77 K aufgenommen. Die Emission wurde orthogonal zur Anregung detektiert und die Eintritts- und Austrittsspaltbreite ist je nach Intensität der Emission variabel verstellbar. Die gemörserten Proben wurden in dünne, evakuierte Quarzglasampullen gefüllt und für die Tieftemperaturmessung mit flüssigem Stickstoff in einem Quarzglasdewar gekühlt. Das Mörsern ist dabei wichtig, da die Fluoreszenz ein größenabhängiges Phänomen ist. Es wurde beobachtet, dass die Intensität der Fluoreszenz



in Anthracenkristallen mit zunehmender Kristallgröße abnimmt und theoretische Rechnungen ergaben eine Zunahme der Lebensdauer der angeregten Zustände mit steigender Kristallgröße<sup>[129-130]</sup>. In Nanopartikeln bewirkt die Größenänderung eine Verschiebung der Emissionsbande und es konnten Intensitätserhöhungen durch Kristalldefekte erzielt werden<sup>[131-132]</sup>.

## 2.4 THERMOANALYSE

Phasenumwandlungen der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden mittels Differential-Thermo-Analyse (DSC) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. DSC Messungen wurden an gepulverten Proben im Temperaturbereich von 110 – 300 K sowie oberhalb von 300 K bis kurz vor den Zersetzungspunkt durchgeführt, nachdem der Zersetzungspunkt über TG bestimmt wurde. Die Substanzen wurden in zwei Zyklen mit einer Heizrate von 10 K pro Minute auf einem DSC 30 der Firma Mettler Toledo erhitzt bzw. abgekühlt.

## 3 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

---

Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen aufgeführt. Sofern nicht anders angegeben sind in Einkristallstrukturanalysen alle Nicht-Wasserstoff-Atome anisotrop gerechnet und die Ellipsoide in Strukturbildern repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nach Möglichkeit isotrop verfeinert und sonst über ein Reitermodell berechnet. Bindungslängen sind nur für die Koordinationssphäre von Kupfer und gegebenenfalls für Wasserstoffbrückensysteme oder  $\pi$ -Wechselwirkungen angegeben und die Längenangaben in Abbildungen sind immer in Å angegeben. Eine vollständige Auflistung aller Bindungslängen und -winkel jeder Verbindung ist, ebenso wie Tabellen der Lage- und Auslenkungsparameter, in elektronischer Form hinterlegt.

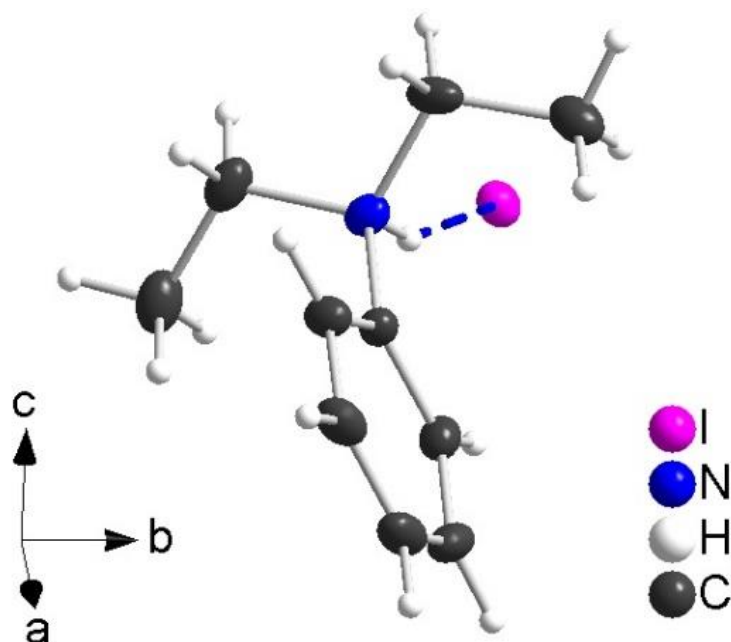
### 3.1 SYNTHETISIERTE EDUKTE

Die in dieser Arbeit synthetisierten Edukte sind in der Regel kleine Amine, welche mittels Säure-Base Reaktion protoniert oder über  $S_N2$ -Reaktionen alkyliert wurden. Die Alkylierung bietet den Vorteil, dass sich die Größe der Kationen und damit auch ihre Ladungsdichte sehr variabel einstellen lassen. Weiterhin können auf diese Weise zusätzliche funktionelle Gruppen eingeführt werden, um weitere Koordinationsstellen für Kupfer(I) zu erzeugen.

### 3.1.1 *N,N*-Diethylanilin Hydrohalogenide (*Hal* = Cl, Br, I)

Die Diethylanilin Hydrohalogenide wurden in einer Säure-Base Reaktion von *N,N*-Diethylanilin mit einem Äquivalent der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure in Aceton synthetisiert und anschließend das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Zusätzlich wurde diese Reaktion auch in Diethylether durchgeführt, bei welcher das kristalline Produkt aus kalter Lösung abfiltriert werden kann. Das Chlorid (**1**) und das Bromid (**2**) liegen als farbloses Pulver vor, während das Iodid (**3**) als Pulver leicht gelblich ist. Zur Einkristalldiffraktometrie geeignete Kristalle wurden über langsame isotherme Kristallisation aus Aceton erzielt. **3** wurde bereits in der Masterarbeit des Autors beschrieben<sup>[133]</sup> und wird hier nur zur Vollständigkeit aufgeführt.

**1b** - **3** kristallisieren bei Raumtemperatur isotyp in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $\beta = 106.4(4)^\circ$  und  $Z = 4$ . Weitere kristallographische Daten finden sich in **Tabelle 3.1.1-2**. Das Chlorid zeigt bei 203 K eine Phasenumwandlung. Die Molekülstruktur der Verbindungen **1b** - **3** besteht aus einem *N,N*-Diethylanilinium Kation, welches über eine einzelne Wasserstoffbrücke  $N-H\cdots I$  zum entsprechenden Halogenid bindet, s. **Abb. 3.1.1-1**. Die Abstände  $d(H\cdots X)$  mit  $X = Cl, Br, I$  betragen  $2.112(4) \text{ \AA}$  (**1b**),  $2.389(5) \text{ \AA}$  (**2**) und  $2.558(1) \text{ \AA}$  (**3**) mit Bindungswinkeln  $N-H-X$  von  $169.3(1)^\circ$  (**1b**),  $163.6(1)^\circ$  (**2**) und  $155.8(1)^\circ$  (**3**). Die nächst längeren Abstände  $d(H\cdots X)$  aller drei Verbindungen messen über  $0.5 \text{ \AA}$  mehr. Diese Abstände liegen im Bereich der Summe der van der Waals Radien und führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung durch eine Vielzahl dieser schwachen  $C-H\cdots I$  Brücken.

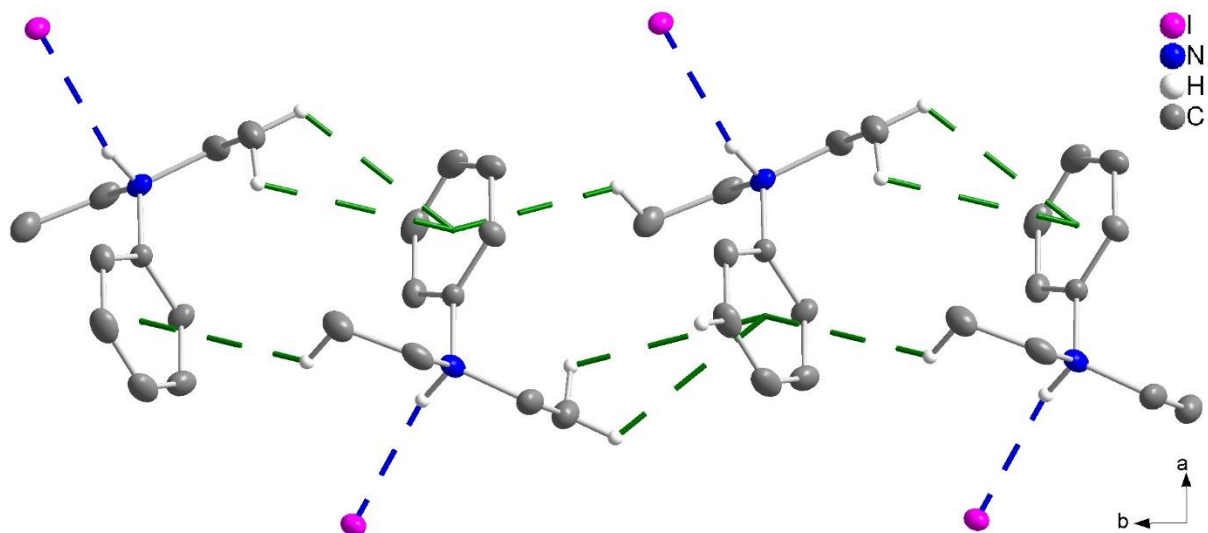


**Abbildung 3.1.1-1** Molekülstruktur von **3** mit Wasserstoffbrücke (blau), analog zu **1b** und **2**

**Tabelle 3.1.1-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **1a**, **1b**, **2** und **3**

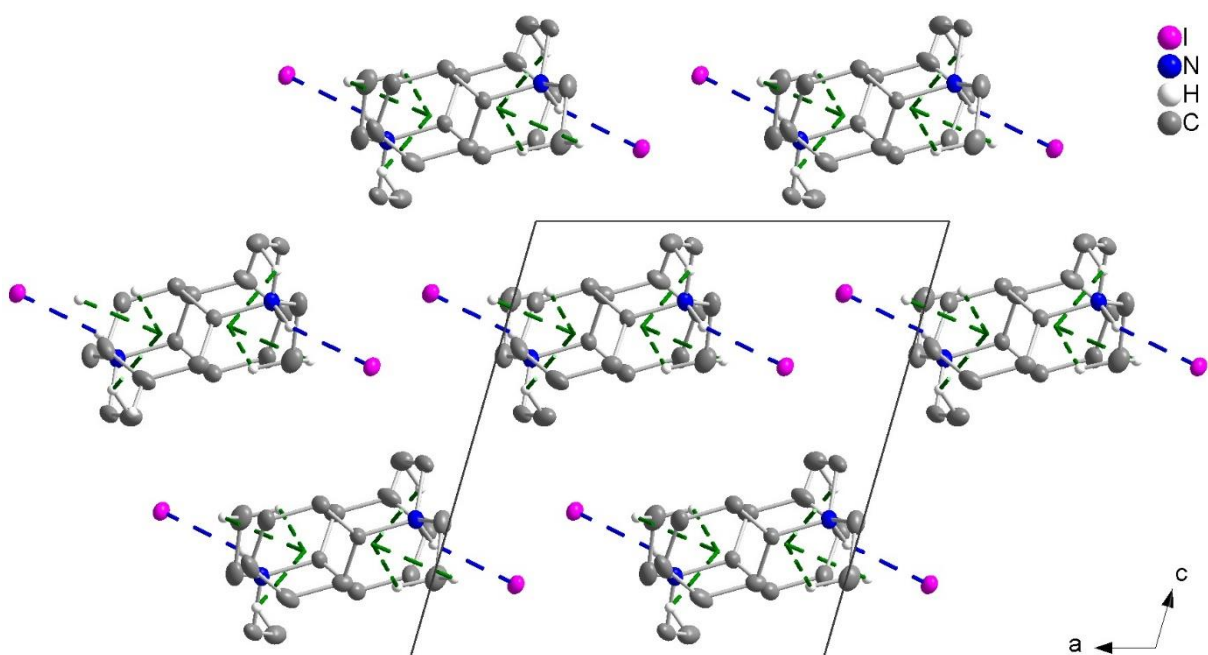
Verbindung	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClN ( <b>1a</b> )	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClN ( <b>1b</b> )	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> BrN ( <b>2</b> )	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> IN ( <b>3</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>		185.69	230.15	277.14
Temperatur/ K	123.0(1)	265.0(1)	297.0(1)	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	16.593(2)	8.931(1)	9.754(1)	10.126 (1)
<i>b</i> / Å	10.550(1)	10.422(1)	11.033(1)	11.043(1)
<i>c</i> / Å	12.760(2)	12.208(1)	10.984(1)	11.090(1)
β/ °	104.83(1)	106.20(1)	106.75(1)	106.07(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2159.2(5), 4	1091.1(1), 4	1131.9(1), 4	1191.7(2), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	Agilent Technologies Gemini R Ultra	Agilent Technologies SuperMova	
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.142	1.130	1.351	1.545
Absorptionskoeffizient μ(λ)/ mm <sup>-1</sup>	2.713	2.684	3.585	2.643
Strahlung, λ/ Å		CuKα (λ = 1.54184)		MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	10232	5104	16037	32884
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	4213 [R <sub>int</sub> = 0.0326, R <sub>σ</sub> = 0.0335]	2078 [R <sub>int</sub> = 0.0296, R <sub>σ</sub> = 0.0252]	2310 [R <sub>int</sub> = 0.1088, R <sub>σ</sub> = 0.0543]	3946 [R <sub>int</sub> = 0.0360, R <sub>σ</sub> = 0.0230]
Daten/Restr./ Parameter	4213/0/221	2078/0/189	2310/0/173	3946/0/109
Goof	1.042	1.042	1.082	1.051
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0491, wR <sub>2</sub> = 0.1329	R <sub>1</sub> = 0.0439, wR <sub>2</sub> = 0.1170	R <sub>1</sub> = 0.0438, wR <sub>2</sub> = 0.0947	R <sub>1</sub> = 0.0199, wR <sub>2</sub> = 0.0363
R-Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0545, wR <sub>2</sub> = 0.1394	R <sub>1</sub> = 0.0499, wR <sub>2</sub> = 0.1250	R <sub>1</sub> = 0.0699, wR <sub>2</sub> = 0.1064	R <sub>1</sub> = 0.0288, wR <sub>2</sub> = 0.0405
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.32/-0.48	0.35/-0.17	0.47/-0.45	0.71/-0.44

Neben den Wasserstoffbrücken liegen in den isotypen Verbindungen **1b** – **3** auch π-H-Wechselwirkungen vor. Diese treten zwischen den aromatischen Phenylgruppen und den Ethylgruppen benachbarter Moleküle in *b*-Richtung auf und führen zur Bildung von Kolonnen, in welchen jeder Ring von beiden Seiten mit den Ethylgruppen benachbarter Moleküle interagiert, s. **Abb. 3.1.1-2**. Die relevanten Abstände der Wasserstoffatome zum Schwerpunkt der aromatischen Ringe betragen bei der Chlorid-Verbindung (**1b**) 3.494(1) Å (2x) und 3.538(1) Å. Die nächst längeren Abstände erstrecken sich über 3.85(1) Å. Bei **2** liegen drei kürzere Abstände vor mit 3.443(4) Å, 3.473(2) Å und 3.501(2) Å sowie weitere Abstände ab 3.869(2) Å. **3** zeigt ebenso drei kürzere Abstände auf von 3.432(1) Å, 3.422(1) Å und 3.653(1) Å und weitere ab 3.954(1) Å.



**Abbildung 3.1.1-2** Die DeaH-Kationen in **3** bilden eine Kolonne mit Wasserstoffbrücken (blau) und  $\pi$ -H-Wechselwirkung (grün), analog zu **1b** und **2**

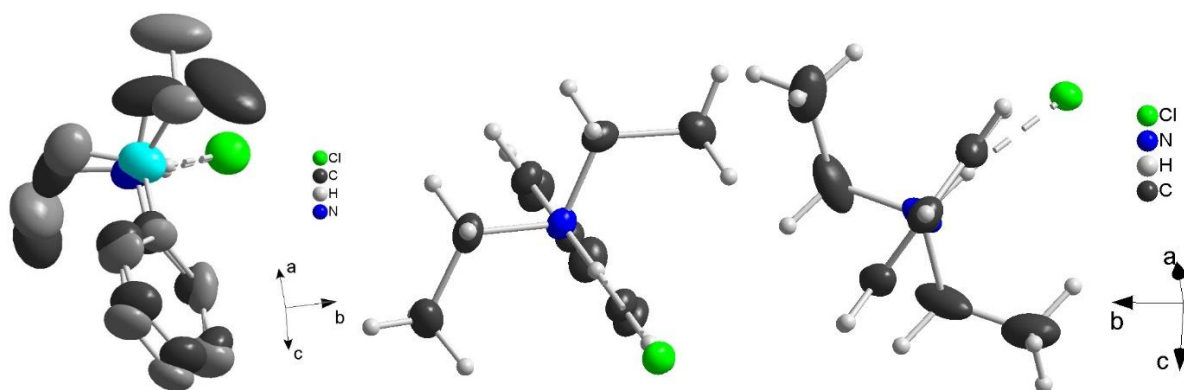
Diese Kolonnen aus  $\pi$ -H Wechselwirkung bilden eine verzerrt hexagonale Stabpackung entlang  $[0\ 1\ 0]$  aus, s. Abb. **3.1.1-3**.



**Abbildung 3.1.1-3** Hexagonale Stabpackung in **3**. Die Ionen sind über Wasserstoffbrücken (blau) und  $\pi$ -H-Wechselwirkung (grün) zu Kolonnen verbunden, analog zu **1b** und **2**

In der Raumtemperaturmodifikation von **1b** ist das Kation vollständig fehlgeordnet. Die Anteile dieser Fehlordnung lassen sich auf 69% und 31% verfeinern und unterscheiden sich hierbei um eine Rotation um den Schwerpunkt des Moleküls um wenige Grad sowie Auslenkung einer der Ethylgruppen. Einzig die Chloridlage ist nicht fehlgeordnet. Bei einer Temperatur von 203 K zeigt diese Verbindung eine reversible Phasenumwandlung von  $P2_1/c$  nach  $P2_1/n$ . Die Diethylaniliniumionen ordnen sich beim Abkühlen auf zwei kristallographisch unterschiedliche Moleküle auf (s. **Abb. 3.1.1-4**). Einher mit einer der Phasenumwandlung verdoppelt sich das Volumen der Elementarzelle. Die Struktur der Tieftemperatur-Modifikation (**1a**) ist vergleichbar

mit den oben beschriebenen Strukturen von **1b**, **2** und **3**. Es liegen Ionenpaare vor, die über starke N-H-Cl Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  von 2.121(5) Å und 2.170(7) Å und N-H-Cl Winkeln von 166(1) ° verbunden sind. In den Kolonnen der Kationen liegen die beiden unterschiedlichen Kationen in alternierender Stapelfolge vor und die  $\pi$ -H Wechselwirkung weisen kurze Abstände von 3.351(4) Å, 3.412(7) Å, 3.465(2) Å und 3.545(2) Å auf. Weitere Abstände beginnen bei 3.85(2) Å und ab 4.097(1) Å sind sogar VF- (vertex-to-face) Wechselwirkungen zwischen benachbarten aromatischen Ringen der Kolonnen zu beobachten.



**Abbildung 3.1.1-4** Molekülstruktur von **1: links**) bei Raumtemperatur sind die organischen Kationen fehlgeordnet (Dunkelgrau/Blau: 69% Besetzung; Hellgrau/Türkis 31% Besetzung), **Rechts**) bei 123 K sind die organischen Kationen sind in kristallographisch unterschiedlichen Lagen angeordnet

Ähnlich zum Chlorid ist auch in den DSC-Messungen der Bromid- und Iodid-Verbindung eine Phasenumwandlung zu erkennen. Das Bromid zeigt diese bei 373 K und das Iodid bei 433 K. Weitere Untersuchungen zur Struktur der Hochtemperaturphasen des Bromids und des Iodid wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Ebenso wurde die Art der beiden Phasenumwandlungen nicht genauer untersucht.

### 3.1.2 *Para*-Toluidin Hydrohalogenide (*Hal* = Cl, Br, I)

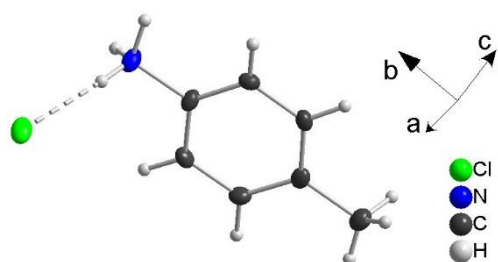


Abbildung 3.1.2-1 *p*-Toluidin Hydrochlorid

Farbloses *para*-Toluidinium Hydrochlorid kristallisiert aus ethanolischer Lösung von *p*-Toluidin und einem Überschuss HCl monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Es wurde 1955 von von-Eller<sup>[134]</sup> und 1982 unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome von Colapietro<sup>[135]</sup> strukturell charakterisiert. Diese Modifikation wurde in dieser Arbeit auch aus Aceton erhalten. Bei der Synthese in Diethylether hingegen

kristallisiert orthorhombisches *para*-Toluidinium Hydrochlorid (**4**) in der Raumgruppe  $Pca2_1$  mit  $Z = 4$ . Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten des Lösemittels aus gesättigter Lösung gezogen. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.1.2-1** gegeben.

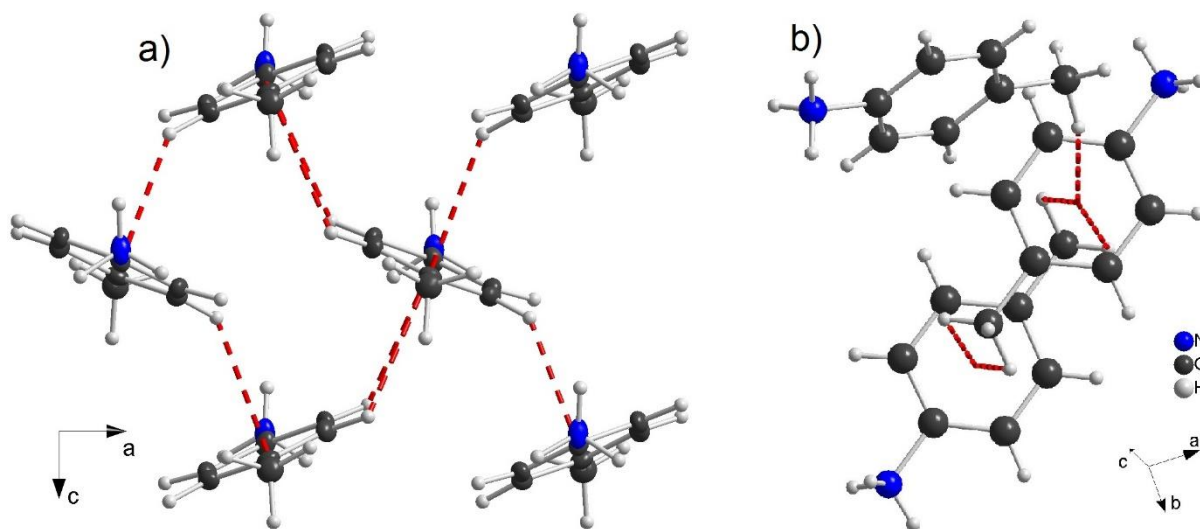
Tabelle 3.1.2-1 Struktur- und Verfeinerungsdaten von **4**

Verbindung	$C_7H_{10}ClN$ ( <b>4</b> )
Formelmass / $g\text{mol}^{-1}$	143.61
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	$Pca2_1$ (Nr. 29)
$a / \text{Å}$	11.825(1)
$b / \text{Å}$	9.247(1)
$c / \text{Å}$	6.930(1)
$V / \text{Å}^3, Z$	757.7(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}} / g\text{cm}^{-3}$	1.259
Absorptionskoeff. $\mu / \text{mm}^{-1}$	0.414
Strahlung, $\lambda / \text{Å}$	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
gemessene Reflexe	3192
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	1390 [ $R_{\text{int}} = 0.0243, R_{\sigma} = 0.0303$ ]
Daten/Restr./Parameter	1390/1/84
Goof	1.195
$R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0342, wR_2 = 0.0990$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0363, wR_2 = 0.1003$
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / e\text{Å}^{-3}$	0.30/-0.19
Flack Parameter	0.51(1)

Beide Modifikationen von *para*-Toluidin Hydrochlorid liegen bei Raumtemperatur vor. Während die monokline Modifikation erst bei 212 °C sublimiert, geschieht dies bei der orthorhombischen Modifikation bereits bei 178 °C. Entsprechend der thermodynamisch geringeren Stabilität der orthorhombischen Phase konnte ein langsamer, irreversibler Phasenübergang zur monoklinen Modifikation in flüssigem Stickstoff beobachtet werden.



Energetische Unterschiede beruhen hierbei auf intermolekularen Wechselwirkungen: In der orthorhombischen Modifikation liegen alle aromatischen Ringe in Schichten und zeigen dabei ein „Paar-Netzwerk“ kooperativer  $\pi$ -H-Wechselwirkungen auf. Die Wechselwirkungen in diesen Schichten zeigen als Repliziereinheit cyclische Tetramere<sup>[136]</sup>. Die Abstände der Mittelpunkte der Aromaten zu den koordinierenden Aryl-Wasserstoffatomen betragen hierbei 2.723(1) Å bis 3.291(1) Å bei 123 K. In der monoklinen Modifikation hingegen liegen die Aromaten paarweise parallel versetzt vor und koordinieren auf der Gegenseite mit der Methylgruppe eines weiteren Moleküls (mit Abständen von 3.183(1) Å bis 3.26(1) Å bei 297 K), s. **Abb. 3.1.2-2**.



**Abbildung 3.1.2-2**  $\pi$ -H-Wechselwirkungen in *p*-Toluidin Hydrochlorid, die roten Bindungen zeigen die Abstände von Mittelpunkten der Aromaten zu darüber und darunter liegenden Wasserstoffatomen: **a)** In der orthorhombischen Modifikation (EF) bildet sich ein schichtartiges Netzwerk. **b)** in der monoklinen Modifikation (OFF, **4**) liegen die Aromaten paarweise parallel versetzt vor.

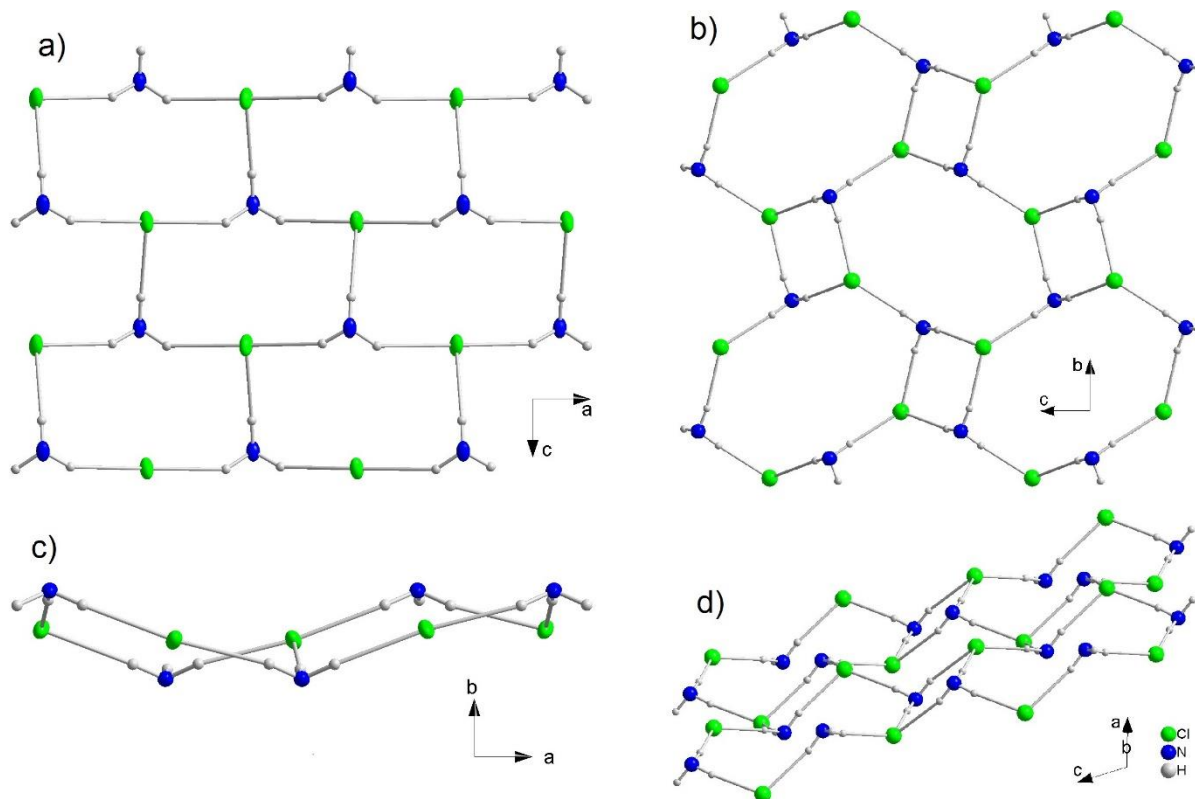
Die Wasserstoffbrückennetzwerke von **4** lassen sich näherungsweise als Schichten verknüpfter Sechsringe beschreiben, welche aus je drei Ammonium- und Chloridionen aufgebaut sind (s. **Abb. 3.1.2-3, a)**). Die Abstände  $d(\text{N-H}\cdots\text{Cl})$  der Stickstoffatome zu den Chloridionen betragen hierbei 3.122(1) Å, 3.168(1) Å und 3.177(1) Å. Die Ringe sind annähernd zu Rechtecken verzerrt mit  $\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}$  Winkeln von 91.6(1)°, 95.7(1)° und 171.1(1)°.

Ähnlich der Briefumschlag Konformation des Cyclohexans liegen hierbei fünf der Ecken annähernd in einer Ebene und nur ein Chloridion ragt aus dieser heraus (s. **Abb. 3.1.2-3, c)**).

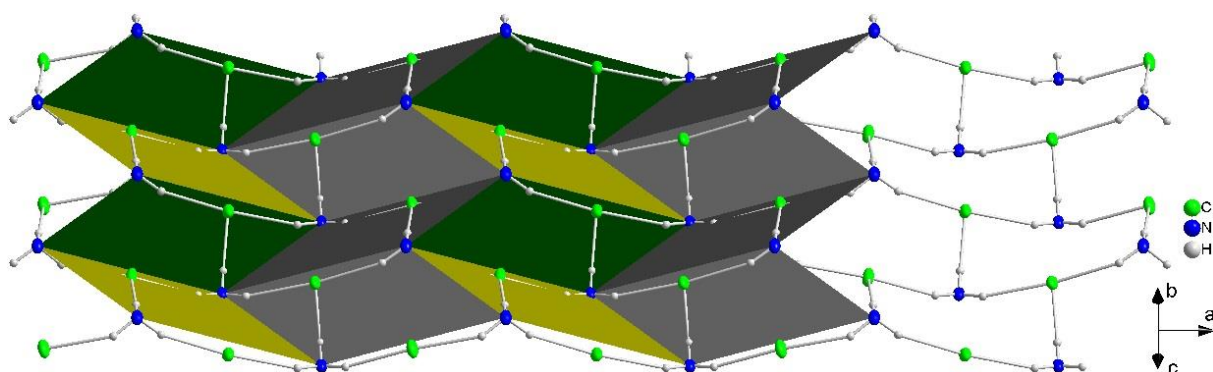
Alternativ kann man die Schichten auch als zweidimensionale Faltblattstruktur beschreiben, welche aus Rauten bestehen, die von  $\frac{2}{3}$  eines Ringes und  $\frac{1}{3}$  des nächsten Ringes in [1 0 0] Richtung aufgespannt werden. Die Ammoniumgruppen bilden hierbei die Ecken der Rauten und die Chloridionen besetzen zwei der vier Kantenmitten (s. **Abb. 3.1.2-4**).

Auch in der monoklinen Modifikation bilden die Wasserstoffbrücken Schichten aus. Diese bestehen aus planaren Vierringen und Achtringen, welche am besten mit einer breiten Sessel-Konformation beschrieben werden kann (s. **Abb. 3.1.2-3b) und d)**). Die Abstände  $d(\text{N-H}\cdots\text{Cl})$  der Stickstoffatome und Chloridionen betragen hier 3.12(2) Å, 3.15(2) Å und 3.153(1) Å.

Die Abstände der Wasserstoffbrücken sind in der monoklinen Modifikation (Werte von 293 K) also kürzer als in der orthorhombischen Modifikation (Werte bei 123 K). Die monokline Modifikation kann somit sowohl stärkere Wasserstoffbrücken als auch stärkere  $\pi$ -H-Wechselwirkungen ausbilden als die orthorhombische Struktur, was die höhere thermische Stabilität der monoklinen Modifikation erklärt.



**Abbildung 3.1.2-3** Wasserstoffbrückensysteme von *p*-Toluidinium Hydrochlorid: In der orthorhombischen Modifikation **4** (a) und c)) liegt eine gewellte Schicht aus genäherten Sechseringen vor. In der monoklinen Modifikation (b) und d)) liegen gewellte Schichten aus genäherten Vier- und Achtringen vor.



**Abbildung 3.1.2-4** Das Wasserstoffbrückensystem von **4** kann als zweidimensionale Faltblattstruktur dargestellt werden

Das Hydrobromid (**5**) und das Hydroiodid (**6**) von *p*-Toluidin kristallisieren bei Raumtemperatur (unabhängig vom Lösemittel) monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit  $\beta$ -Winkeln von etwa  $90^\circ$ ,  $Z = 4$ . Der Grund für die monokline Aufstellung trotz orthorhombischer Metrik liegt in den Ammonium- und Methylgruppen der Toluidinium Moleküle. Diese bilden drei Wasserstoffbrücken zu vier etwa gleich weit entfernten Halogenidionen aus. Die Wasserstoff-

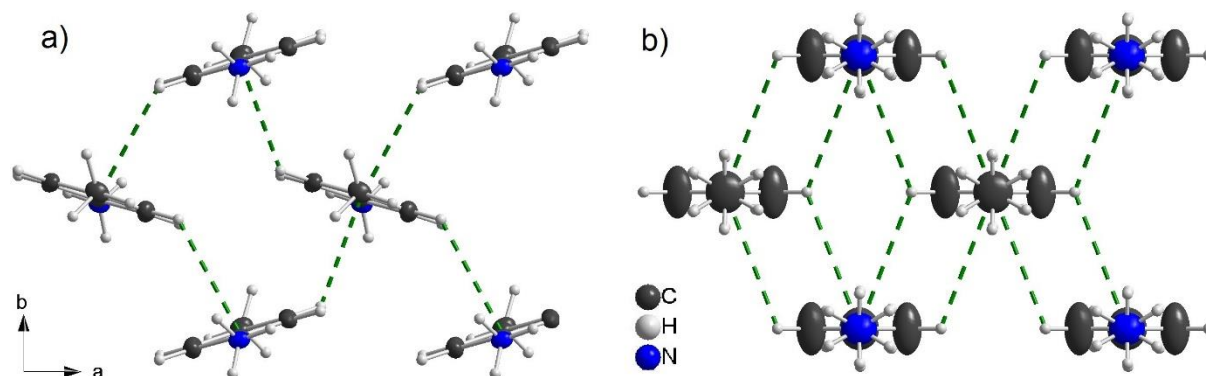
Brückensysteme sind temperaturabhängig und führen bei **5** zu einer reversiblen Phasenumwandlung bei 193 K. **6** durchläuft beim Abkühlen sogar zwei reversible Phasenumwandlungen bei 248 K und 178 K. Weiterhin führen die Phasenumwandlungen beim Abkühlen in die Tieftemperaturmodifikationen zu einer Verzwilligung nach der Matrix -1 0 0, 0 -1 0, 0 0 1 (Rotation um *c*) und Zwillingsanteilen von 12% (**5a**) bzw. 23% (**6a**). Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in Aceton kristallisiert. Die Tieftemperaturmodifikation des *p*-Toluidin Hydrobromids (**5a**) wurde bereits in der Masterarbeit des Autors beschrieben<sup>[133]</sup> und wird hier nur zur Vollständigkeit aufgeführt. Kristallographische Daten zu **5** und **6** sind in **Tabelle 3.1.2-2** bzw. **Tabelle 3.1.2-3** aufgeführt.

**Tabelle 3.1.2-2** Struktur- und Verfeinerungsdaten von *p*-Toluidin Hydrobromid (**5**)

Verbindung	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> BrN ( <b>5a</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> BrN ( <b>5b</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>		188.07
Temperatur / K	123.0(1)	297.1(1)
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)
<i>a</i> / Å	6.335(1)	6.460(1)
<i>b</i> / Å	6.556(1)	6.579(1)
<i>c</i> / Å	18.337(1)	9.250(1)
β / °	89.98(1)	90.02(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	761.6(1), 4	393.1(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	Agilent Technologies SuperNova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.640	1.589
Absorptionskoeff. μ(λ) / mm <sup>-1</sup>	5.308	6.415
Extinktionskoeff.	0.0068(6)	0.039(2)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)
gemessene Reflexe	36220	4695
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	2556 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0680, <i>R</i> <sub>σ</sub> = 0.0282]	767 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0298, <i>R</i> <sub>σ</sub> = 0.0175]
Daten/Restr./Parameter	2556/0/107	767/0/59
GooF	1.098	1.079
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0258, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0614	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0190, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0518
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0296, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0639	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0208, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0526
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	0.32/-1.14	0.21/-0.27
Zwillingsgesetz	-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 1	
BASF	0.1204(9)	

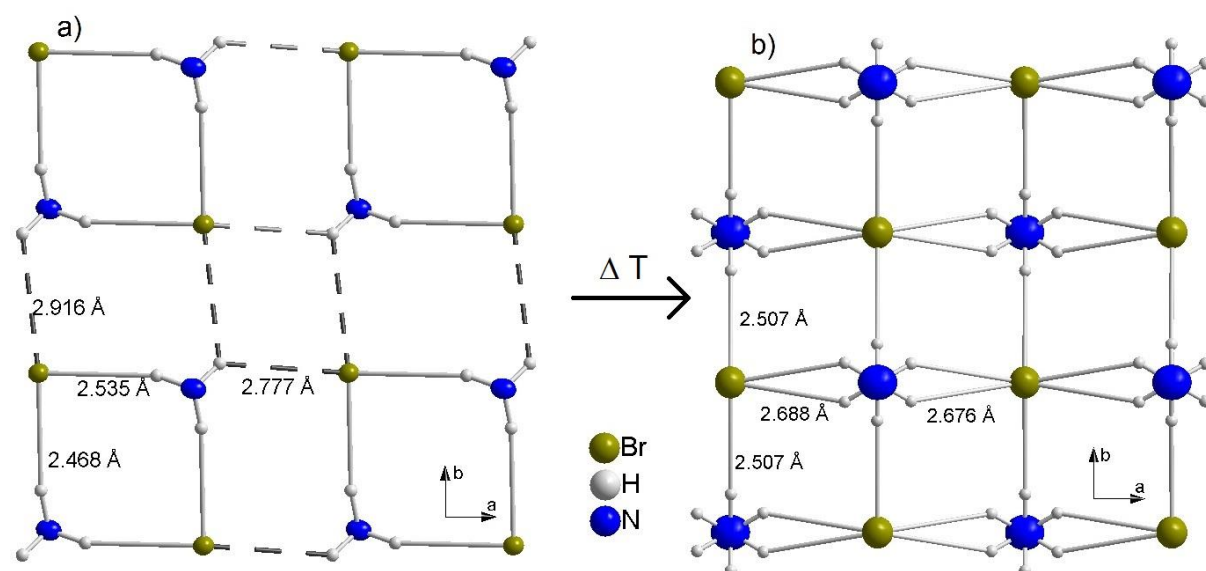
Die Wechselwirkung zwischen den Aromaten in der Tieftemperaturmodifikation des Hydrobromids (**5a**) ist ähnlich zu der in **4**. Die Aromaten sind in Schichten gestapelt und zeigen ein „Paar-Netzwerk“ kooperativer π-H-Wechselwirkungen auf<sup>[136]</sup> s. **Abb. 3.1.2-4, a)**. Die Abstände der Schwerpunkte der Ringe mit den wechselwirkenden Aryl-Wasserstoffatomen betragen 2.827(1) Å und 3.133(1) Å.

Die Raumtemperaturmodifikation (**5b**) zeigt vergleichbare  $\pi$ -H-Wechselwirkungen auf. Die Ellipsoiden der Kohlenstoffe sind stark ausgelekt, s. **Abb. 3.1.2-4, b**). Die gemittelten Abstände der Ringschwerpunkte und der Aryl-Wasserstoffatome betragen hier 3.550(1) Å.



**Abbildung 3.1.2-5**  $\pi$ -H-Wechselwirkungen in *p*-Toluidin Hydrobromid, die grünen Bindungen zeigen die Abstände von Mittelpunkten der Aromaten zu darüber und darunter liegenden Wasserstoffatomen: **a**) bei 123 K (**5a**) bildet sich ein geordnetes schichtartiges Netzwerk über EF-Wechselwirkungen. **b**) Bei Raumtemperatur (**5b**) ist die Orientierung der organischen Moleküle fehlgeordnet.

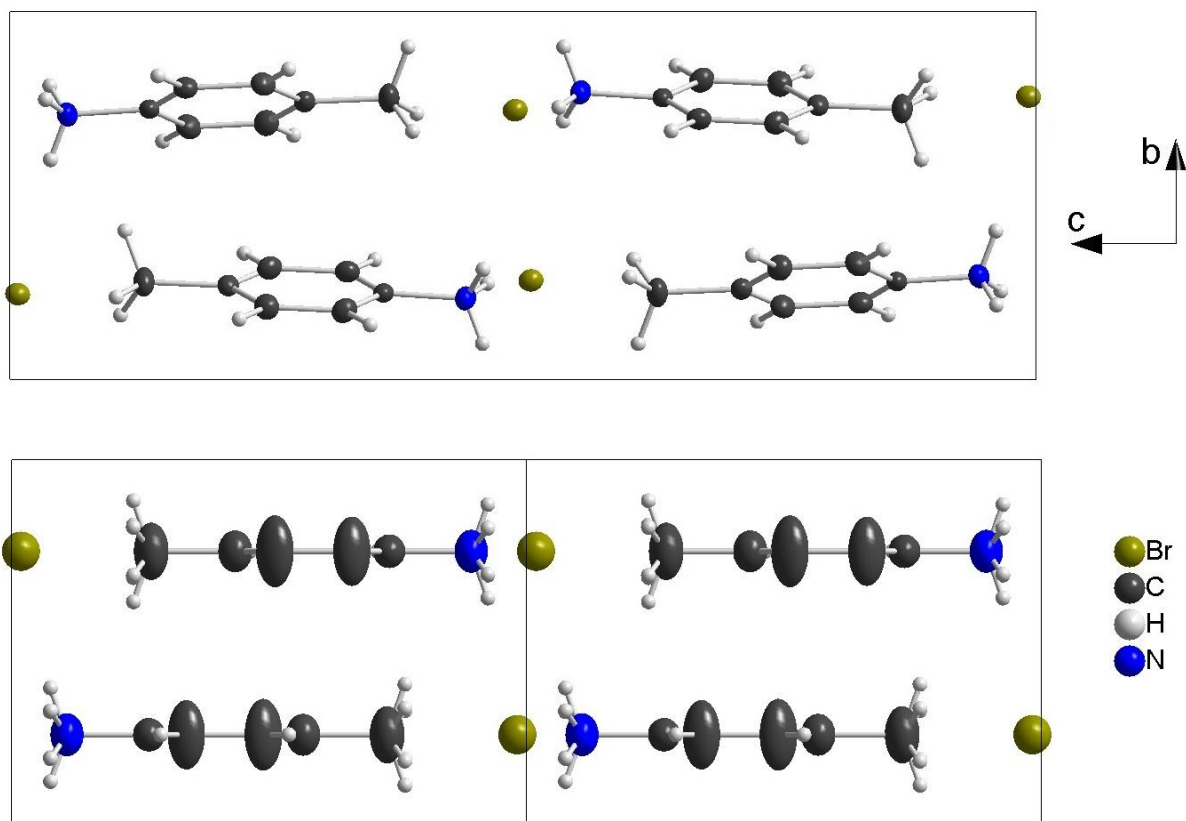
Die kürzesten Wasserstoffbrücken in **5a** bilden isolierte Ringe mit  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.468(1)$  Å und  $2.535(1)$  Å. Die nächst kürzeste H-Brücke mit  $2.777(1)$  Å verbindet diese zu Strängen, welche mit einer weiteren H-Brücke mit  $2.916(1)$  Å zu einer gewellten Schicht verknüpft werden. Wasserstoffbrücken der Methylgruppe beginnen bei einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 3.06(1)$  Å und führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung. Das Wasserstoffbrückennetzwerk in **5b** ist der von **5a** sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass die Ammoniumgruppen fehlgeordnet sind und zwischen zwei unterschiedlichen Orientierungen wechseln, s. **Abb. 3.1.2-6**.



**Abbildung 3.1.2-6** Wasserstoffbrücken Netzwerk in *p*-Toluidin Hydrobromid. **a**) Bei 123 K, **5a**, liegen kürzere und längere H-Brücken vor. **b**) Bei 297 K, **5b**, sind die H-Atome der Aminogruppen fehlgeordnet und die Unterschiede in den Abständen der H-Brücken weniger stark ausgeprägt

Eine weitere Auswirkung der Phasenumwandlung lässt sich an den Elementarzellen erkennen. In der Raumtemperaturphase beträgt die Kantenlänge  $c = 9.2804(3)$  Å und alle Toluidinium

Moleküle liegen mit großen Auslenkungsparametern gemittelt in der *ac*-Ebene. In der Tieftemperaturphase sind die Toluidinium Moleküle alternierend jeweils um  $2.8(1)^\circ$  zur *c*-Achse und  $16.8(1)^\circ$  zur *a*-Achse verkippt (s. **Abb. 3.1.2-7**) und verdoppeln damit die Kantenlänge *c*.



**Abbildung 3.1.2-7** Elementarzellen von **5a** (oben) mit Verkipfung der Moleküle entlang der *c*-Achse und *a*-Achse und **5b** (unten, doppelte Elementarzelle) mit thermisch gemittelter Orientierung der Moleküle

Die Tieftemperaturphase von *p*-Toluidin Hydroiodid (**6a**) kristallisiert isotyp zu **5a**. Die Abstände der Schwerpunkte der Aromaten zu den aromatischen Protonen der nächst gelegenen Moleküle betragen  $2.911(1) \text{ \AA}$  und  $3.233(1) \text{ \AA}$  und die kürzesten Wasserstoffbrücken bilden Ringe mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von  $2.653(1) \text{ \AA}$  und  $2.710(2) \text{ \AA}$ . Ab  $2.926(2) \text{ \AA}$  bilden sich Ketten und ab  $2.971(1)$  verknüpfen diese zu zweidimensionalen Schichten. Die Methylgruppe bildet Wasserstoffbrücken ab  $3.177(3) \text{ \AA}$ . Die Hochtemperaturphase (**6c**) kristallisiert isotyp zu **5b** und die Abstände der Schwerpunkte der Aromaten zu den nächsten H-Atomen betragen  $3.729(2) \text{ \AA}$  (vgl. **Abb. 3.1.2-5** und **-6**).

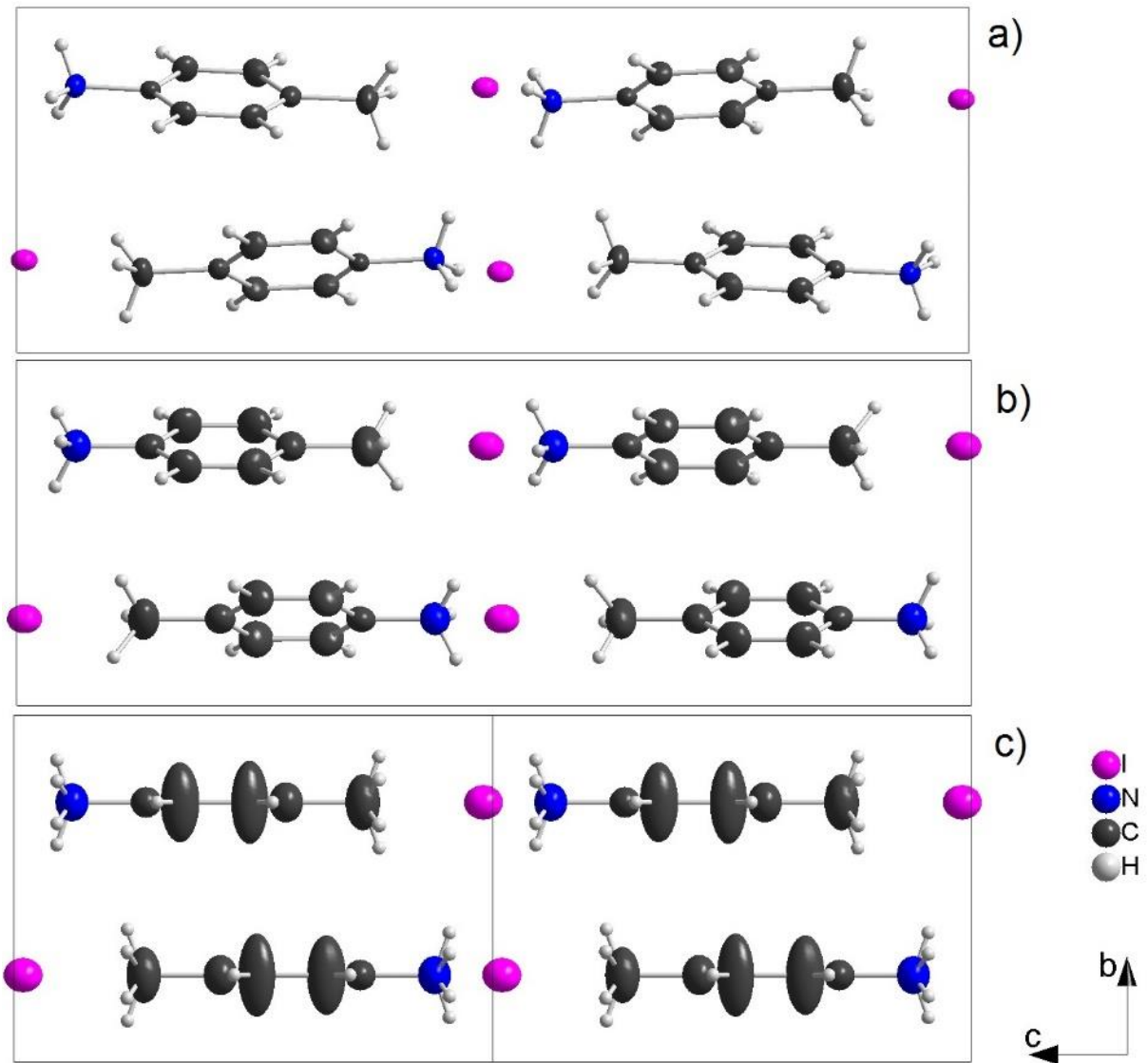
Auch wenn die Hoch- und Tieftemperaturphasen der Bromid- und Iodid-Verbindung isotyp sind, sind ihre Phasenumwandlungen doch unterschiedlich. In **5** ändert sich die Verkipfung der Moleküle entlang der *a*- und *c*-Achse in einer einzigen Phasenumwandlung. In **6** wird diese Änderung in zwei Stufen durchlaufen und die Moleküle ordnen sich in der ersten Phasenumwandlung parallel zur *b*-Achse aus und in der zweiten parallel zur *a*-Achse. Diese Umwandlungen werden durch das Zusammenbrechen der ausgefrorenen Wasserstoffbrückennetzwerke getrieben.

**Tabelle 3.1.2-3** Struktur- und Verfeinerungsdaten von *p*-Toluidin Hydroiodid (**6**)

Verbindung	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NI ( <b>6a</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NI ( <b>6b</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NI ( <b>6c</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>		235.06	
Temperatur / K	123.0(1)	213.0(1)	297.1(1)
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)
<i>a</i> / Å	6.666(1)	6.705(1)	6.731(1)
<i>b</i> / Å	6.802(1)	6.829(1)	6.855(1)
<i>c</i> / Å	18.751(1)	18.851(1)	9.487(1)
β / °	89.95(1)	89.99(1)	90.02(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	850.2(1), 4	863.2(1), 4	437.7(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	Agilent Technologies SuperNova	Agilent Technologies SuperNova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.836	1.809	1.783
Absorptionskoeff. μ(λ) / mm <sup>-1</sup>	3.687	28.504	28.105
Extinktionskoeff.	0.0032(3)	0.0008(1)	0.0067(5)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
gemessene Reflexe	15863	8980	5437
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	1740 [R <sub>int</sub> = 0.0528, R <sub>σ</sub> = 0.0287]	1531 [R <sub>int</sub> = 0.0379, R <sub>σ</sub> = 0.0226]	986 [R <sub>int</sub> = 0.0388, R <sub>σ</sub> = 0.0229]
Daten/Restr./ Parameter	1740/12/108	1531/0/123	986/0/58
Goof	1.081	1.116	1.116
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0207, wR <sub>2</sub> = 0.0467	R <sub>1</sub> = 0.0227, wR <sub>2</sub> = 0.0568	R <sub>1</sub> = 0.0242, wR <sub>2</sub> = 0.0594
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0223, wR <sub>2</sub> = 0.0480	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sub>2</sub> = 0.0629	R <sub>1</sub> = 0.0266, wR <sub>2</sub> = 0.0608
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	0.90/-0.69	0.75/-0.41	0.61/-0.46
Zwillingsgesetz	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1		
BASF	0.231(1)		

Unterhalb von 178 K (**6a**) sind die Toluidinium Moleküle entlang der *a*-Achse um 21.2(1) ° und entlang der *c*-Achse um 2.7(1) ° alternierend verkipppt. Bei der ersten Phasenumwandlung bei 178 K zu **6b** wird die Verkippung entlang der *c*-Achse aufgehoben und die Verkippung entlang der *a*-Achse sinkt auf 19.8(2) °. Mit der zweiten Phasenumwandlung zu **6c** bei 248 K bricht die alternierende Anordnung der Toluidinium Moleküle zusammen, da die kinetische Energie hoch genug ist, dass die Moleküle von einer Ausrichtung in die andere rotieren können. Damit liegen alle Toluidinium Moleküle im Mittel auf der *ac*-Ebene und die Kantenlänge *c* wird halbiert (s. **Abb. 3.1.2-8**).

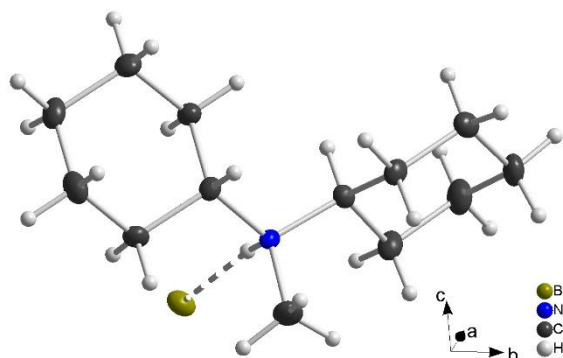




**Abbildung 3.1.2-8** Elementarzellen von *p*-Toluidin Hydroiodid bei **a)** 123 K, **b)** 213 K, und **c)** 297 K. Bei **a)** sind die Toluidinium-Moleküle in *a*- und *c*-Richtungen verkippt, bei **b)** in *a*-Richtung, und in **c)** liegen die gemittelten Toluidinium-Moleküle exakt in der *ac*-Ebene. In Folge dieser Symmetriehöhung ist die Elementarzelle in **c)** halbiert.

### 3.1.3 *N,N,N*-Dicyclohexylmethylamin Hydrohalogenide (*Hal* = Br, I)

Die *N,N,N*-Dicyclohexyl-methylammonium Salze wurden in einer einfachen Säure-Base Reaktion in Aceton hergestellt. Das farblose Salz wurde abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Geeignete Kristalle für die Strukturanalyse wurden aus einer gesättigten Lösung in Ethanol gezüchtet. Die Bromid- (**7**) und Iodid-Verbindung (**8**) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit *Z* = 4. Weitere Daten zu Strukturlösung und Verfeinerung sind in **Tabelle 3.1.3-1** gelistet.



**Abbildung 3.1.3-1** Dicyclohexyl-methylamin Hydrobromid (**7**)

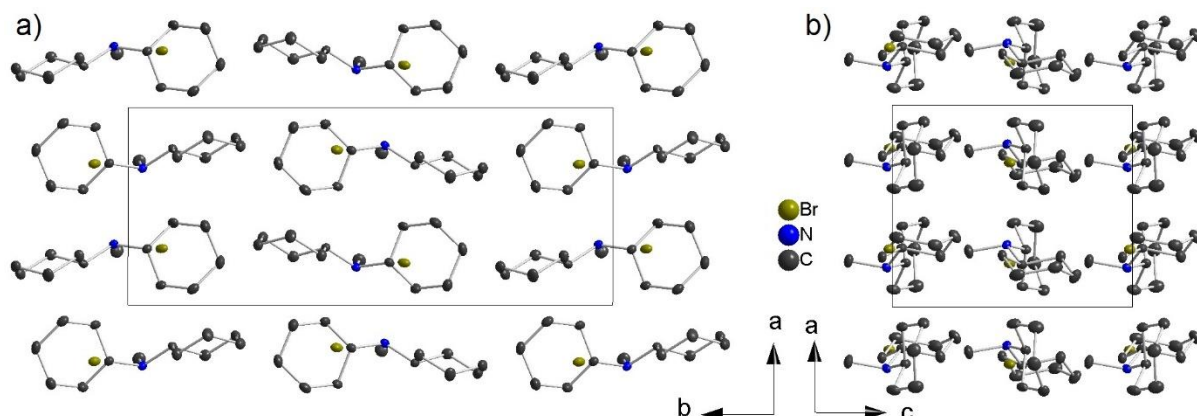
**Tabelle 3.1.3-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **7** und **8**

Verbindung	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NBr ( <b>7</b> )	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NI ( <b>8</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	276.26	323.25
Temperatur / K	297.0(1)	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)
<i>a</i> / Å	7.751(1)	9.523(1)
<i>b</i> / Å	19.019(1)	19.082(1)
<i>c</i> / Å	9.259(1)	8.093(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1364.9(1), 4	1470.6(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / gcm <sup>-3</sup>	1.3443	1.460
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2.985	2.153
Extinktionskoeff.	/	0.040(4)
Strahlung, $\lambda$ / Å	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	9670	22611
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	2911 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0461, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0424]	4922 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0275, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0235]
Daten/Restr./Parameter	2911/1/140	4922/1/122
Goof	1.062	1.414
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0531	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0529, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1697
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0323, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0562	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0584, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1822
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.39/-0.44	1.62/-2.85
Flack Parameter	0.01(1)	0.5

Die Kationen von **7** und **8** sind relativ groß, weisen eine geringe Ladungsdichte und hohe Anisotropie auf. Die Packung der Salze lässt sich als verzerrte CsCl-Struktur beschreiben, in welcher die *b*-Achse am längsten ausfällt, da sich die beiden sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl-Gruppen der Kationen entlang dieser Achse anordnen, während die Methyl-

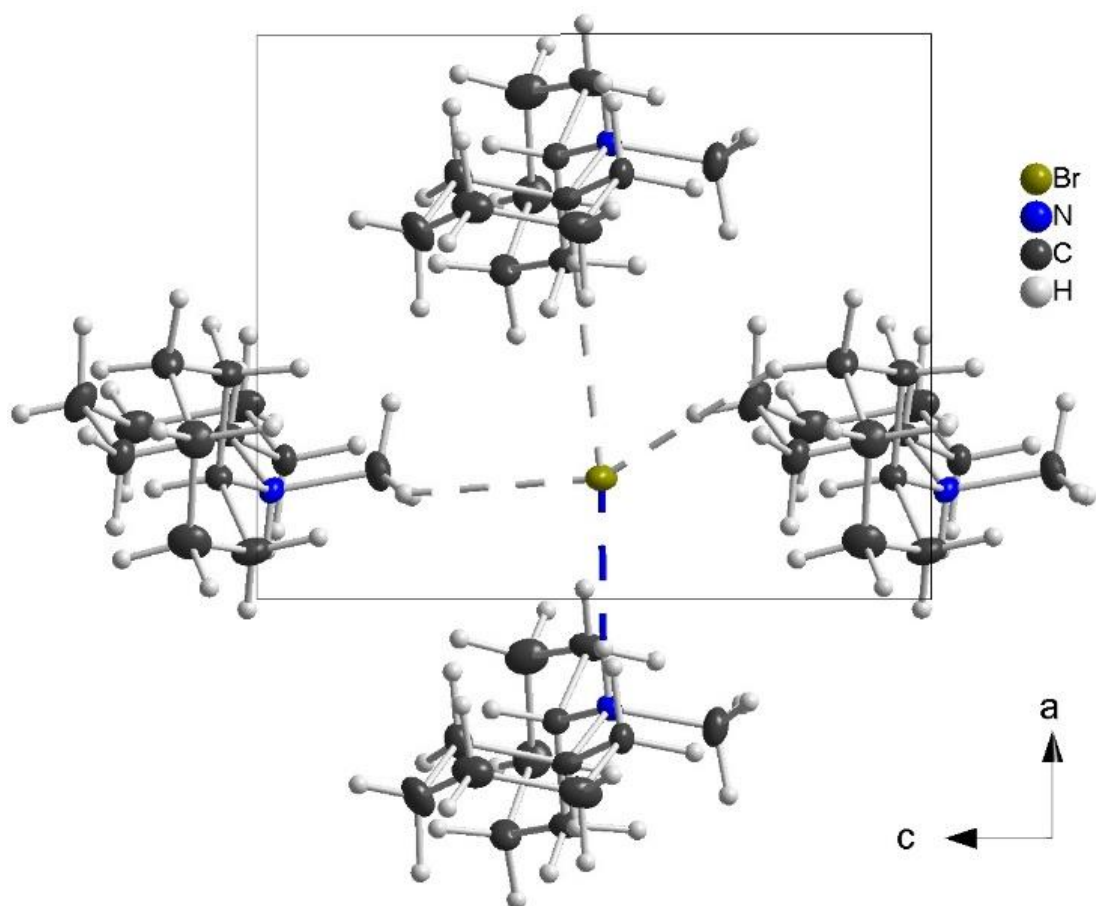


Gruppe und die an Ammoniumionen gebundenen Wasserstoffatome entlang der *c*- und *a*-Achse ausrichten (s. **Abb. 3.1.3-2**).



**Abbildung 3.1.3-2** Elementarzelle von **7**, die anisotropen Moleküle sind längs der *b*-Achse orientiert.

In der Packung von **7** ist jedes Bromid effektiv von vier Molekülonen in der *ac*-Ebene und zwei etwas weiter entfernten Molekülonen entlang der *b*-Achse umgeben. Die Bromide bilden hierbei eine Vielzahl an Wasserstoffbrücken aus. Mit einem Abstand  $d(\text{Br}\cdots\text{H})$  von  $2.408(1)$  Å und  $d(\text{N}-\text{H})$   $0.842(1)$  Å sind die Brücken zu dem Wasserstoffatom der Ammoniumgruppe die kürzesten. Brücken zu den Methylgruppen beginnen ab  $d(\text{Br}\cdots\text{H}) = 2.87(1)$  Å und zu den Cyclohexyl-Gruppen ab  $d(\text{Br}\cdots\text{H}) = 2.977(1)$  Å (s. **Abb. 3.1.3-3**).

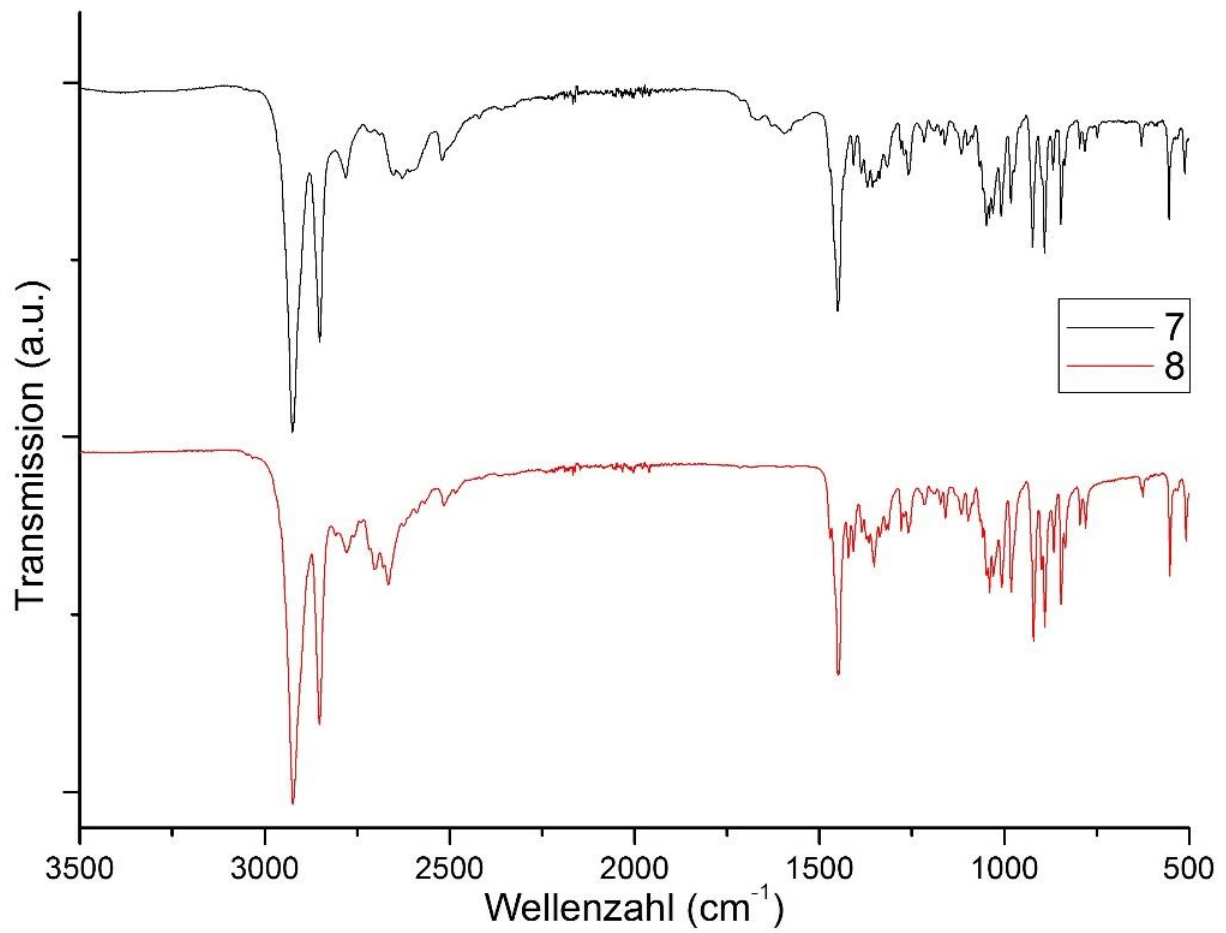


**Abbildung 3.1.3-3** N-H...Br und C-H...Br Wasserstoffbrücken in **7**; die Brücke zum Wasserstoffatom der Ammoniumgruppe ist blau dargestellt

Die Werte für die Wasserstoffbrücken des Hydroiodids (**8**) sind nicht vergleichbar, da die Wasserstoffatome in **8** nicht frei verfeinert werden konnten und über ein Reiter Modell gerechnet werden mussten. Zudem konnten auch einige Nicht-Wasserstoff-Lagen nur isotrop verfeinert werden. Ein Vergleich der IR-Spektren von **7** und **8** zeigt jedoch, dass die C-H Valenzschwingungen in beiden Verbindungen annähernd identisch sind. Bei den N-H Valenzschwingungen zeigt sich ein Unterschied: Zwei der drei Banden sind beim Hydroiodid (**8**) um 50 bzw. 40 Wellenzahlen nach oben verschoben, was für eine schwächere Brücke zum Ammonium-Wasserstoffatom als in **7** spricht (s. **Tabelle 3.1.3-2** (rote Markierung) und **Abb. 3.1.3-4**). Dieser Unterschied war zu erwarten, da bekannt ist, dass Bromide stärkere Wasserstoffbrücken ausbilden als Iodide.

**Tabelle 3.1.3-2** Wellenzahlen der IR C-H und N-H Valenzschwingungen von **7** und **8** (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Banden, die sich vom Bromid zum Iodid stark unterscheiden, sind rot markiert

	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H})$ in $\text{R}_2\text{N-CH}_3$	$\nu(\text{N-H})$ in $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ bzw. $\text{R}_3\text{NH}^+$
<b>7</b>	2925, 2852	2781	2652, 2628, 2519
<b>8</b>	2923, 2852	2779	2702, 2666, 2514
Lit. <sup>[137]</sup>	2960 - 2850 (s)	2780 - 2820 (m)	2700 - 2250 (m, breit)



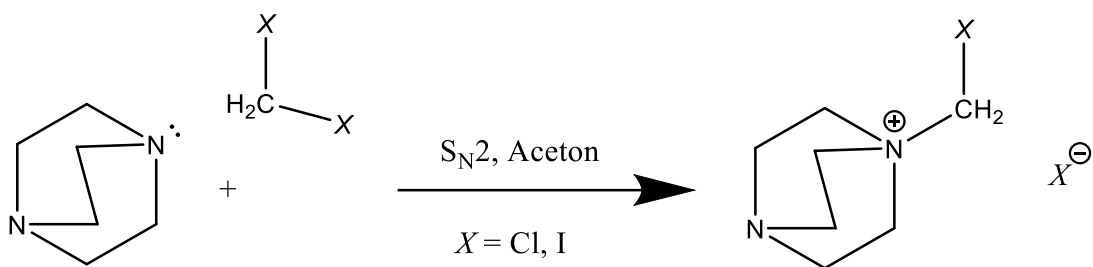
**Abbildung 3.1.3-4** IR-Spektren von **7** und **8**: Die  $\nu(\text{N-H})$  Banden im Bereich von 2628 bis 2702  $\text{cm}^{-1}$  unterscheiden sich bei den beiden Verbindungen

### 3.1.4 MeXDabcoX (X = Cl, I)

1-Chloromethyl-4-aza-1-azoniumbicyclo[2.2.2]octan Chlorid (**9**) und 1-Iodomethyl-4-aza-1-azoniumbicyclo[2.2.2]octan Iodid (**10**) wurden aus Dabco (1 eq.) und Dichloro- bzw. Diiodomethan (1 eq.) durch eine S<sub>N</sub>2-Reaktion in Aceton hergestellt und kristallisieren innerhalb kurzer Zeit in Form von farblosen Blöcken (**9**) und langen Nadeln (**10**) (s. **Abb. 3.1.4-1**). Während **10** luftstabil ist, ist **9** hygroskopisch und hat überdies einen Schmelzpunkt etwa bei Raumtemperatur. Isotyp zu der bereits bekannten Bromid-Verbindung kristallisieren die Chlorid- und Iodid-Verbindungen orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmc*2<sub>1</sub> mit *Z* = 4<sup>[138]</sup>. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.1.4-1** gegeben.

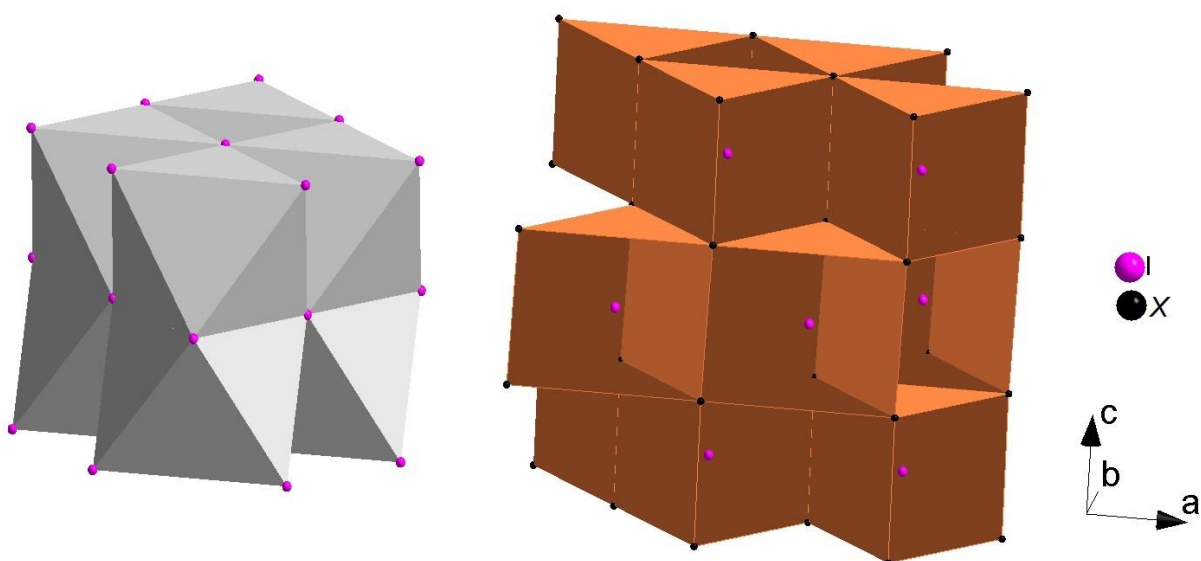
**Tabelle 3.1.4-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **9** und **10**

Verbindung	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> <sup>[138]</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ( <b>10</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	198.10	286.02	381.00
Temperatur / K	123.0(1)	193	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 36)	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 36)	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 36)
<i>a</i> / Å	6.620(1)	7.110(1)	7.717(1)
<i>b</i> / Å	11.972(1)	11.809(1)	11.582(1)
<i>c</i> / Å	11.481(1)	11.770(1)	12.222(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i> , <i>Z'</i>	910.0(1), 4, 1/2	988.2(1), 4, 1/2	1092.4(1), 4, 1/2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova		Agilent Technologies SuperMova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / gcm <sup>-3</sup>	1.446	1.922	2.317
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	0.653		5.708
Extinktionskoeff.	0.15(3)		0.0009(2)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)		MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	19983		3078
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	2513 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0557, <i>R</i> <sub>σ</sub> = 0.0282]		1664 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0257, <i>R</i> <sub>σ</sub> = 0.0361]
Daten/Restr./ Parameter	2513/1/62		1664/1/66
Goof	1.397		1.146
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0746, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2381		<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0209, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0613
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0815, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2610		<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0219, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0617
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.29/-1.52		0.72/-0.88



**Abbildung 3.1.4-1** Reaktionsschema der Darstellung von **9** und **10** aus Dabco und Dichloro- bzw. Diiodomethan

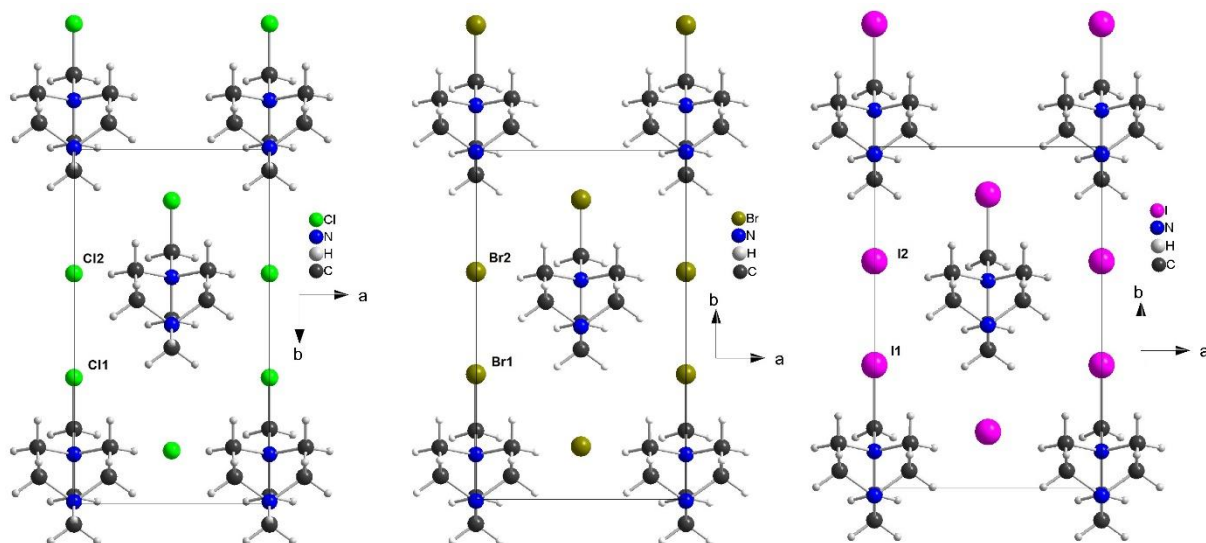
Alle drei Salze kristallisieren in einer verzerrten NiAs-Struktur. Die Halogenid Ionen bilden dabei eine hexagonal dichteste Packung und die organischen Kationen besetzen alle Oktaeder Lücken. Die Halogenid Ionen werden in Schichten trigonaler Prismen koordiniert (s. **Abb. 3.1.4-2**).



**Abbildung 3.1.4-2** Koordinationspolyeder von **10** im NiAs Strukturtyp, X beschreibt den Schwerpunkt der Dabco-Käfige; Iodid-Oktaeder um Dabco (grau) und trigonale Prismen aus Dabco um Iodid (orange)

Bei einem Vergleich der Zellkonstanten der drei Salze fällt die Änderung der Kantenlänge  $b$  auf. Gegenläufig zur Größe der verwendeten Halogenide wird  $b$  in der Reihe vom Chlorid über das Bromid zum Iodid hin kleiner. Dieses untypische Verhalten lässt sich zum einen über die bessere Polarisierbarkeit der schwereren Halogenide erklären. Die kürzesten Abstände der freien Halogenide ( $Hal2$ ) und der kovalent gebundenen Halogene ( $Hal1$ ) (mit  $Hal = \text{Cl, Br, I}$ ; s. **Abb. 3.1.4-3**) liegen entlang der  $b$ -Achse. Beim Chlorid beträgt dieser Abstand  $3.774(1) \text{ \AA}$ , beim Bromid  $3.663(1) \text{ \AA}$  (70 K wärmer) und beim Iodid  $3.661(1) \text{ \AA}$ . Zum anderen spielen Packungseffekte eine Rolle: Die kürzesten Abstände benachbarter organischer Kationen finden sich in der  $ac$ -Ebene. Sie betragen beim Chlorid  $2.38(1) \text{ \AA}$  und  $2.55(1) \text{ \AA}$  und liegen somit nur knapp über der Summe der Van der Waals Radien zweier Wasserstoffatome ( $2.2 \text{ \AA}$ )<sup>[139]</sup>. Entlang der  $c$ -Achse hingegen ist das nächste Kation mit  $7.91(1) \text{ \AA}$  relativ weit entfernt. Bei Iodid betragen die kürzesten Abstände zum nächsten Kation  $2.45(1) \text{ \AA}$  und  $2.52(1) \text{ \AA}$ , während der Abstand in  $b$ -Richtung nur noch  $7.49(1) \text{ \AA}$  beträgt. Die Packungsdichte wird bei den kleineren Anionen von der Sterik der organischen Kationen bestimmt und die Anionenplätze sind vergleichsweise klein. Bei größeren Anionen hingegen werden die

Kationen der benachbarten *ac*-Schichten weniger sterisch gehindert und die *ac*-Schichten können dichter gepackt werden (s. **Abb. 3.1.4-3**).



**Abbildung 3.1.4-3** Ausschnitte der *ab*-Schichten aus **9**, dem analogen Bromid<sup>[138]</sup>, und **10**. Von links nach rechts werden eine Vergrößerung von *a* und eine gegenläufige Stauchung von *b* beobachtet.

### 3.1.5 MeI DabcoHX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I)

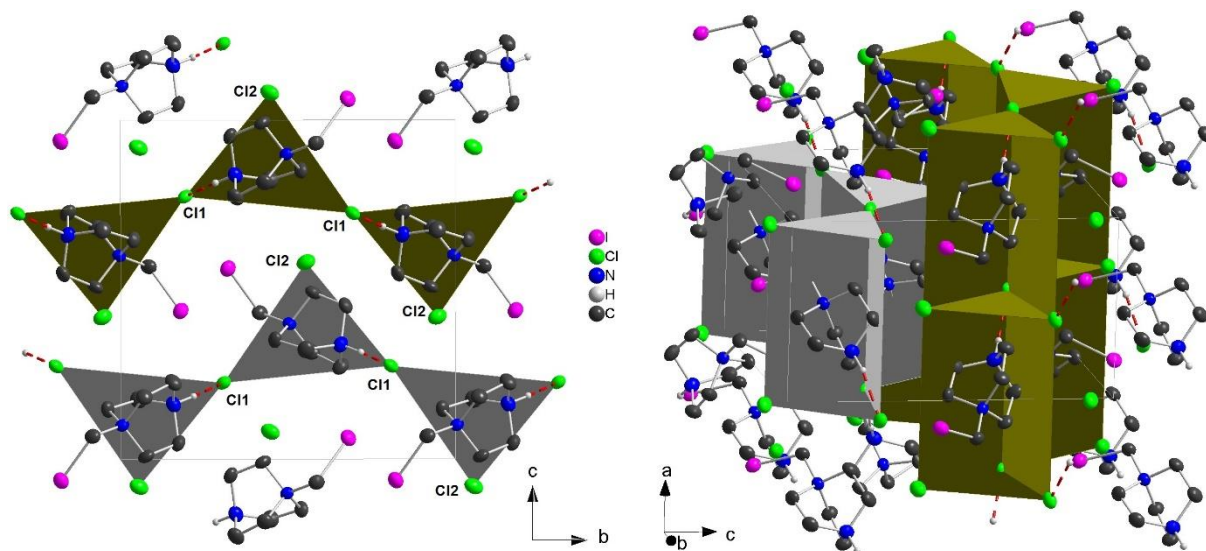
Das 1-Iodomethyl-4-hydro-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2]octan Dichlorid (**11**), 1-Iodomethyl-4-hydro-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2]octan Dibromid (**12**), 1-Iodomethyl-4-hydro-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2]octan Diiodid (**13**) wurde aus **10** mit einem Überschuss an Halogensäure in Wasser synthetisiert. Beim langsamen Verdampfen des Wassers kristallisieren die Salze in farblosen Blöcken. Alle drei Salze kristallisieren orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$ . Weitere kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.1.5-1** gegeben.

**Tabelle 3.1.5-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **11**, **12** und **13**

Verbindung	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> I ( <b>11</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I ( <b>12</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ( <b>13</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	325.01	413.93	507.91
Temperatur / K	293(2)	293(2)	293(2)
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
<i>a</i> / Å	6.988(1)	7.116(1)	7.439(1)
<i>b</i> / Å	12.485(1)	12.515(1)	12.623(1)
<i>c</i> / Å	12.617(1)	13.091(1)	13.916(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1100.9(1), 4	1165.9(1), 4	1306.8(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova		
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.961	2.358	2.582
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.348	9.558	7.138
Extinktionskoeff.			0.038(2)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
gemessene Reflexe	8294	8039	10561
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	3589 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0228, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0319]	3223 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0284, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0377]	4300 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0474, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0536]
Daten/Restr./Parameter	3589/0/109	3223/0/109	4300/0/110
Goof	1.106	1.036	1.053
<i>R</i> -Werte [ $\geq 2\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0341, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0757	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0318, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0600	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0438, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1178
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0376, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0779	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0393, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0623	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0526, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1503
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.15/-0.69	0.93/-0.72	2.22/-2.89
BASF	0.22(3)	0.37(1)	

Die Kationen der drei Salze sind trigonal prismatisch von den Halogenidionen umgeben. Diese Prismen sind in *a*-Richtung flächenverknüpft und in *b*-Richtung kantenverknüpft, so dass sich endlose Faltblattstrukturen in der *ab*-Ebene formen. Diese Faltblätter sind antiparallel bezüglich der Orientierung der Kationen ausgebildet und in *a*-Richtung um eine halbe Kantenlänge verschoben. Die Halogenid Ionen X1 (X = Cl, Br, I), welche die Kantenverknüpfung der Prismen ausbilden, formen Wasserstoffbrücken zu den Ammonium Ionen mit  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.11$  Å,  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.253(1)$  Å und  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.54$  Å (s. **Abb 3.1.5-1**). Die

Halogenid Ionen  $X_2$  sind tetraedrisch umgeben von Kationen und bilden schwache Wasserstoffbrücken mit Abständen von  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.57 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.709(1) \text{ \AA}$ , und  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.94 \text{ \AA}$ . Auf eine genauere Diskussion der Wasserstoffbrückensysteme wird verzichtet, da lediglich die Wasserstofflagen der Bromid Verbindung frei verfeinert werden konnten.



**Abbildung 3.1.5-1** Koordinationspolyeder der Kationen in **11**, **12** und **13** und die daraus resultierende Falblattstruktur; Wasserstoffbrücken sind rot fragmentiert; an Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht dargestellt



## 3.2 POLYIODIDE

Die Synthese aller Polyiodide dieses Kapitels sowie später folgender Polyiodid enthaltenden Cuprate erfolgte in Schnappdeckelgläschen ohne Schutzgasatmosphäre, was die langsame Oxidation vom Iodid zum Polyiodid ermöglichte. Des Weiteren wurden die Gläschen in den ersten Wochen mehrfach mit dem Heißluftföhn erwärmt um eine Kristallisation zu initiieren. Solvothermale Reaktionsbedingungen konnten für Synthesen mit 1-Iodomethyl-4-aza-1-azoniumbicyclo[2.2.2]octan Iodid (**10**) als Eduktes nicht verwendet werden. **10** enthält eine kovalente C-I Bindung, welche eine Dissoziationsenergie von  $D^{\circ}_{298}(\text{C-I}) = 209 (\pm 21) \text{ kJ/mol}$  aufweist. Bei den vorherrschenden Bedingungen der verwendeten Solvothermalsynthesen wurde diese stets gespalten und es wurde ein Produktgemenge mit Kupfer(II) erhalten<sup>[128]</sup>.

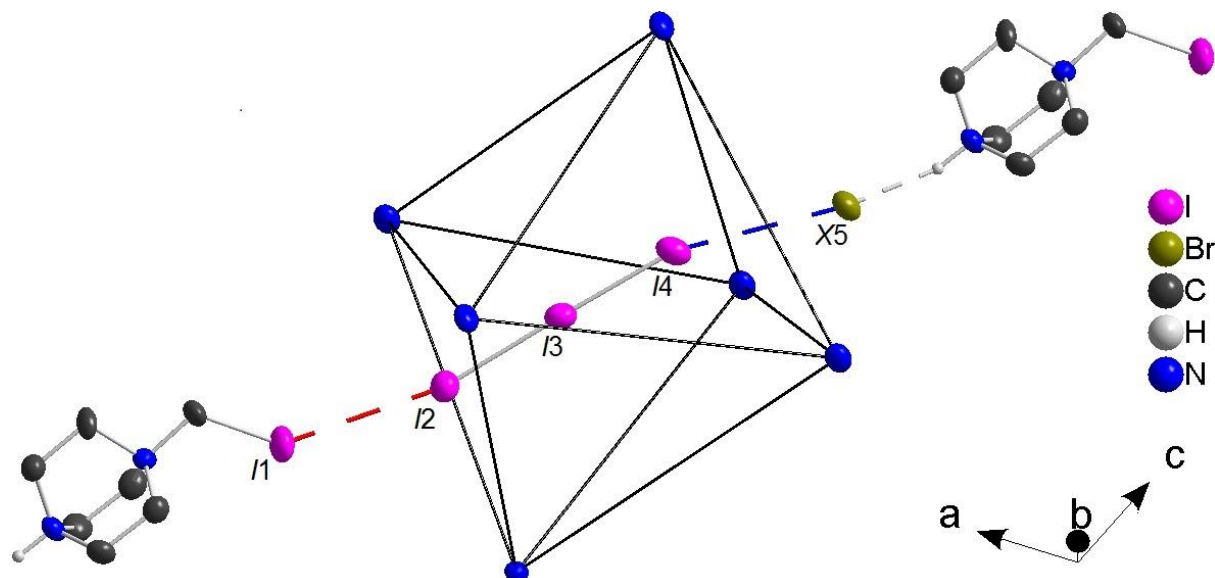
### 3.2.1 ((MeI DabcoH)XI<sub>3</sub>) (X = Cl, I)

Das 1-Iodomethyl-4-hydro-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2]octan Chlorid Triiodid (**14**) und -Iodid Triiodid (**15**) wurden als Nebenprodukte von **12** und **13** erhalten und kristallisieren beim Verdunsten der Lösung als tief rot gefärbte Nadeln. **14** kristallisiert triklin der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und **15** monoklin in  $P2_1/m$ . Weitere kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.2.1-1** gegeben.

**Tabelle 3.2.1-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **14** und **15**

Verbindung	$[(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{I})\text{Br}(\text{I}_3)]_3$ ( <b>14</b> )	$[(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{I})\text{I}(\text{I}_3)]$ ( <b>15</b> )
Formelmasse / $\text{g mol}^{-1}$	2144.16	761.70
Temperatur / K	293(2)	123.0(1)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/m$ (Nr. 11)
$a / \text{Å}$	11.714(1)	9.427(1)
$b / \text{Å}$	13.916(1)	7.874(1)
$c / \text{Å}$	17.154(1)	11.150(1)
$\alpha / ^\circ$	104.95(1)	
$\beta / ^\circ$	96.96(1)	93.36(1)
$\gamma / ^\circ$	112.94(2)	
$V / \text{Å}^3, Z$	2409.3(1), 2	826.2(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	
Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2.956	3.062
Absorptionskoeff. $\mu / \text{mm}^{-1}$	10.221	9.387
Strahlung, $\lambda / \text{Å}$	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
gemessene Reflexe	25269	12809
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	25269 [ $R_{\text{int}} = 0.1557$ , $R_{\sigma} = 0.0332$ ]	2988 [ $R_{\text{int}} = 0.0300$ , $R_{\sigma} = 0.0260$ ]
Daten/Restr./Parameter	25269/0/381	2988/0/82
GooF	1.020	1.261
$R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0496$ , $wR_2 = 0.1350$	$R_1 = 0.0222$ , $wR_2 = 0.0604$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0644$ , $wR_2 = 0.1450$	$R_1 = 0.0306$ , $wR_2 = 0.0966$
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	4.21/-1.90	1.18/-1.34

Die beiden Salze **14** und **15** sind strukturell sehr ähnlich aufgebaut. Sie enthalten Triiodid Anionen, welche von den MeI Dabco<sup>+</sup> Kationen von **10** oktaedrisch umgeben sind. Entlang der Längsachse sind die Triiodide an einem Ende von einem kovalent gebundenen Iod von einem der Kationen koordiniert. Am anderen Ende sind sie durch ein freies Bromid (**14**) bzw. Iodid (**15**) koordiniert. Dieses freie Halogenid ist wiederum über eine N-H...Hal Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Kation verbunden (s. **Abb. 3.2.1-1**). Effektiv werden somit unendliche Ketten aus Kationen und Iod-Tetrahalogenid Einheiten gebildet.



**Abbildung 3.2.1-1** Koordination des Triiodids in **14**; Die Ecken des Oktaeders sind die Stickstoffatome an welchen die Iodomethylgruppen gebunden sind. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber vernachlässigt.

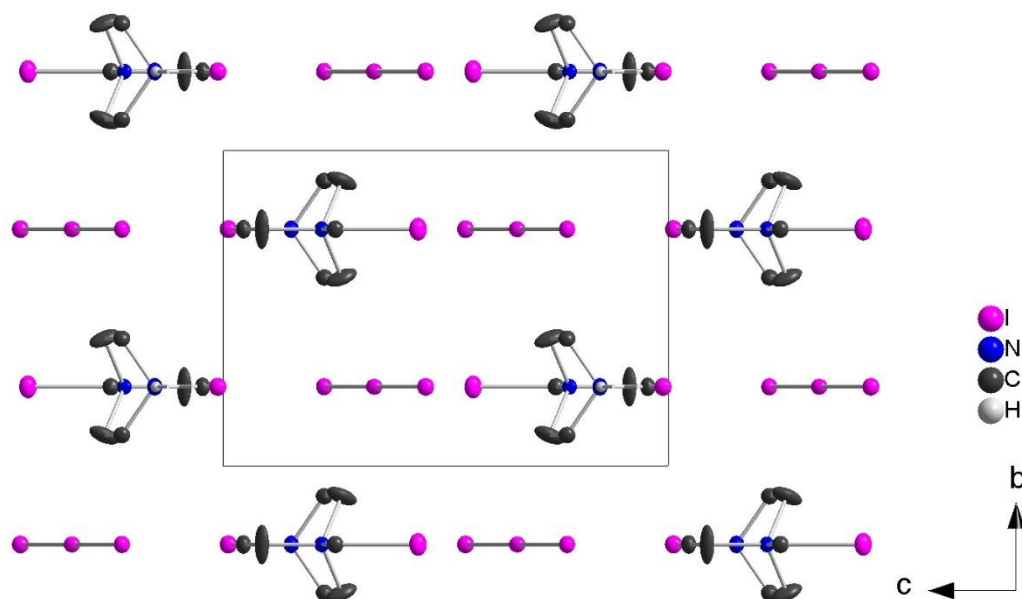
Während die asymmetrische Einheit von **15** nur ein Triiodid und ein Iodid enthält, liegen in **14** drei kristallographisch unterschiedliche Triiodide und Bromide vor. Die Triiodide beider Verbindungen weisen annähernd 180 ° Winkel auf und haben mit etwa 2.97(2) Å und 2.85(2) Å vergleichbare Abstände  $d(I-I)$ . Die Winkel von Triiodid zu kovalent gebundenem Iod oder freien Halogenid Ionen betragen 161.4 ° bis 177.1 ° mit Abständen von etwa 3.85 Å in **14** und 3.875(2) bzw. 4.2444(4) in **15**. Auch wenn zu s. **Tabelle. 3.2.1-2**.

**Tabelle 3.2.1-2** Winkel und Abstände der Iod-Tetrahalogenid-Einheiten in **14** (293 K) und **15** (123 K); für Benennung der Halogenid Ionen, s. **Abb. 3.2.1-1**

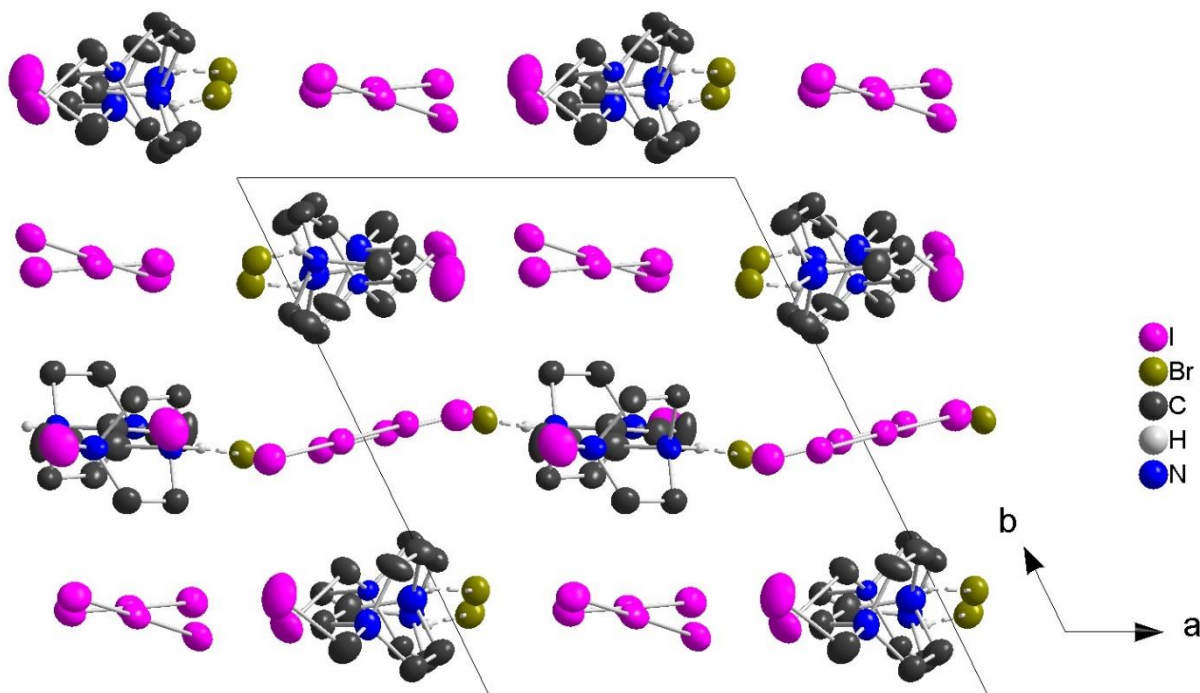
	<b>14</b> -Einheit 1	<b>14</b> -Einheit 2	<b>14</b> -Einheit 3	<b>15</b>
$\sphericalangle I2-I3-I4 / ^\circ$	178.8	179.3	178.1	178.5
$\sphericalangle I1-I2-I4 / ^\circ$	166.9	177.1	161.4	172.0
$\sphericalangle I2-I4-X5 / ^\circ$	163.2	177.1	172.1	167.0
$d(I1-I2) / \text{Å}$	3.805(3)	3.822(3)	3.945(3)	3.875(2)
$d(I2-I3) / \text{Å}$	2.967(2)	2.969(2)	2.991(3)	2.876(2)
$d(I3-I4) / \text{Å}$	2.850(2)	2.862(2)	2.840(3)	2.949(2)
$d(I4-X5) / \text{Å}$	3.927(4)	3.774(3)	3.810(3)	4.244(4)

Die Wasserstoffbrücken der freien Halogenidanionen zu den Ammonium-Gruppen der Kationen betragen bei der Bromid Verbindung 2.171(2) Å bis 2.244(2) Å und bei der Iodid Verbindung 2.412(1) Å. Eine genauere Diskussion der Wasserstoffbrücken ist allerdings nicht möglich, da alle Wasserstofflagen über eine Reiter Funktion berechnet wurden.

Da die Kationen ebenso wie die Anionen oktaedrisch von den Triiodid Einheiten umgeben sind, lassen sich die beiden Salze **14** und **15** als verzerrte NaCl Strukturen beschreiben (s. **Abb. 3.2.1-2** und **Abb. 3.2.1-3**).



**Abbildung 3.2.1-2** Verzerrte NaCl Packung von **15**; an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt



**Abbildung 3.2.1-3** Verzerrte NaCl Packung von **14**; an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt. Die Packung ist ähnlich zu **15**, s. **Abb. 3.2.1-3**, jedoch liegen die Ionen in **14**, vermutlich aus thermischen Gründen, niedriger symmetrisch vor.

**14** und **15** zeigen große strukturelle Ähnlichkeiten aber unterschiedliche Ordnung der einzelnen Baueinheiten. Die Kristallstruktur von **15** wurde bei 123.0(1) K gemessen und weist eine höhere Symmetrie auf als die Kristallstruktur von **14**, welche bei 293(2) K gemessen wurde. Eine Verringerung der Temperatur führt häufig dazu, dass Moleküle in einer höheren Symmetrie anordnen. Es liegt daher nahe, dass die beiden Verbindungen **14** und **15** temperaturabhängige Phasenumwandlungen im Bereich von 123 K bis 293 K durchlaufen. DSC-Messungen wurden für die beiden Verbindungen jedoch nicht durchgeführt, da nur geringe Mengen der beiden Verbindungen in einem Produktgemenge vorhanden waren. Weitere Kristallstrukturanalysen bei anderen Temperaturen wurden zum Zeitpunkt der präparativen Arbeiten als nicht nötig erachtet. Die Phasenumwandlungen, die sich aus dem Vergleich der beiden Kristallstrukturen von **14** und **15** vermuten lassen, wurden erst nach Abschluss der präparativen Arbeiten bemerkt.

### 3.2.2 MeIDabco(I<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>

Das 1-Iodomethyl-4-aza-1-azoniumbicyclo[2.2.2]oktan Iod Iodid (**16**) wurde aus **13** in Gegenwart von Kupfer(I)iodid in einer 1:1 Mischung von Acetonitril und Wasser mit eineinhalb Äquivalenten Kaliumiodid bei Raumtemperatur hergestellt. Neben einem Gemenge aus den Edukten und **10** sind über einen Zeitraum von einem halben Jahr große tiefrote Prismen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  durch langsame Oxidation von Iodid durch Sauerstoff gewachsen. Kupferhaltige Kristalle konnten nicht gefunden werden. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.2.2-1** gegeben.

**Tabelle 3.2.2-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **16**

Verbindung	(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> I)(I <sub>4</sub> ) <sub>1/2</sub> ( <b>16</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	506.90
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	9.742(1)
<i>b</i> / Å	12.400(1)
<i>c</i> / Å	10.568(1)
β / °	106.60(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1223.5(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2.752
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	7.624
Extinktionskoeff.	0.0054(2)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	63471
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	10320 [R <sub>int</sub> = 0.0318, R <sub>σ</sub> = 0.0210]
Daten/Restr./Parameter	10320/0/166
Goof	1.274
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0214, wR <sub>2</sub> = 0.0508
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0239, wR <sub>2</sub> = 0.0560
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.41/-1.36

Die Verbindung setzt sich aus einem MeIDabco<sup>+</sup> Kation und einer I<sub>2</sub>-Hantel zusammen, welche an zwei Iodid Ionen koordiniert. Der I<sub>2</sub>-Abstand beträgt hierbei 2.800(1) Å und die Abstände von I<sub>2</sub> zu I<sup>-</sup> betragen 3.350(1) Å (s. **Abb. 3.2.2-1**). Verglichen mit dem Abstand in kristallinem Iod (110 K) mit 2.715 Å<sup>[140]</sup> oder in einem Iod Molekül (z.B. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>•3I<sub>2</sub> mit 2.746(1) Å (295(2) K<sup>[141]</sup>) ist der hier vorliegende I<sub>2</sub>-Abstand markant länger. Das Fragment ist vergleichbar mit dem in [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>I<sub>4</sub><sup>[142]</sup> und lässt sich als I<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit einem Bindungswinkel (I-I-I) = 173.28 ° als Polyanion mit einer (4z, 6e)-Bindung<sup>[143]</sup> beschreiben.

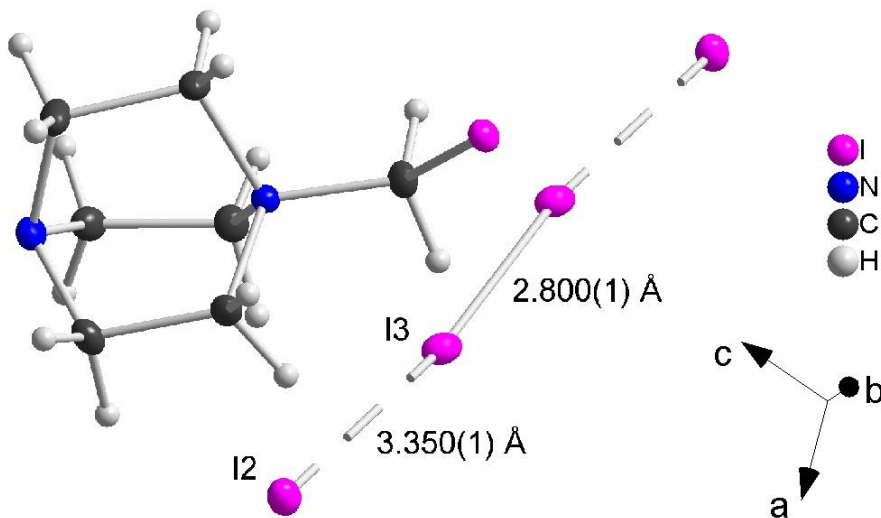


Abbildung 3.2.2-1 Kation und Polyanion in 16

Die Kationen sind von sechs Polyiodid Anionen umgeben und die länglichen  $I_4^{2-}$  Anionen werden von neun Kationen koordiniert. Die Anionen zeigen hierbei eine für Triiodide bekannte fischgrätartige Parkettierung<sup>[144]</sup> auf, s. **Abb. 3.2.2-2**. Der Torsionswinkel zwischen den unterschiedlich orientierten Polyiodiden beträgt hierbei  $41.1(1)^\circ$ .

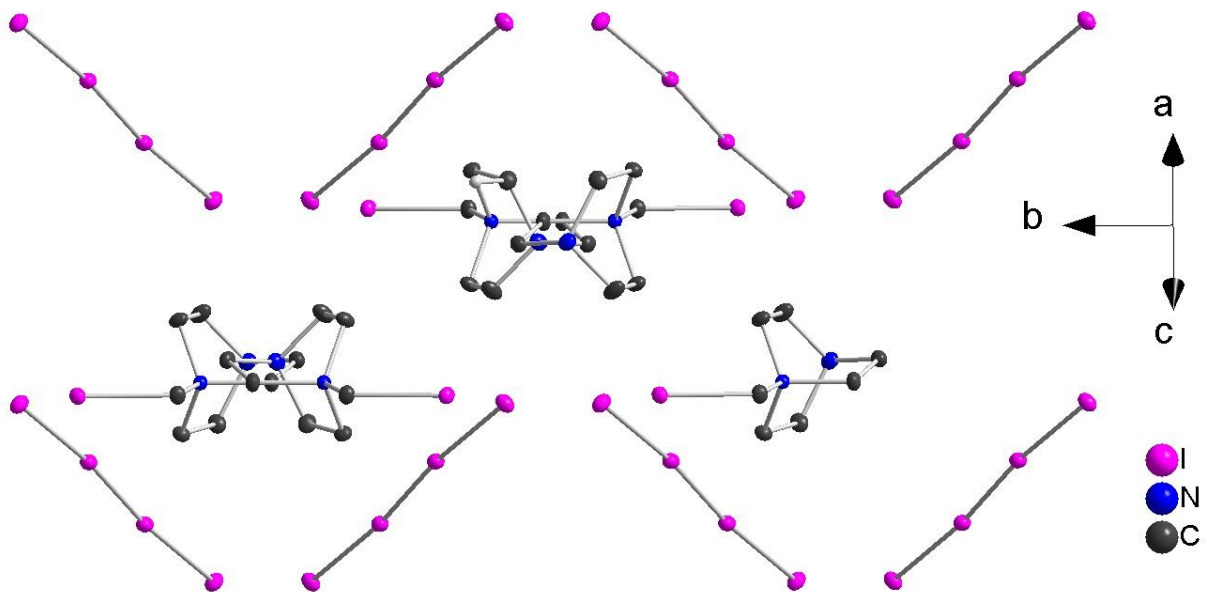


Abbildung 3.2.2-2 Strukturmotiv von 16, Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt

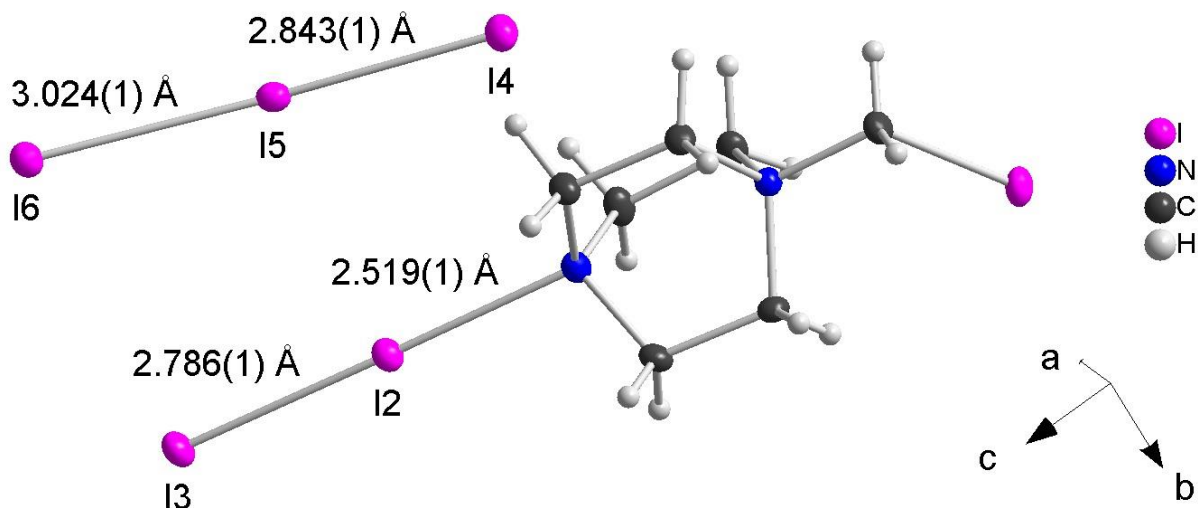
### 3.2.3 (MeI DabcoI<sub>2</sub>)I<sub>3</sub> und (MeI DabcoH)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

Das 1-Iodomethyl-4-diiodo-4-aza-1-azoniumbicyclo[2.2.2]octan Triiodid (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>I)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (**17**) und (C<sub>7</sub>H<sub>14.5</sub>N<sub>2</sub>I)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (**18**) wurden aus **11** bzw. **13** in Gegenwart von Kupfer(I)iodid (1 eq.) und Kaliumiodid (1.5 eq.) in einer 1:1 Mischung aus Acetonitril und Wasser synthetisiert. **17** kristallisiert nach wenigen Monaten monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* in Form von roten Prismen. **18** kristallisiert als Nebenphase von **35** in der Raumgruppe *C*2/*c* in Form von rot-schwarzen Hexaederstümpfen. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.2.3-1** gegeben.

**Tabelle 3.2.3-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **17** und **18**

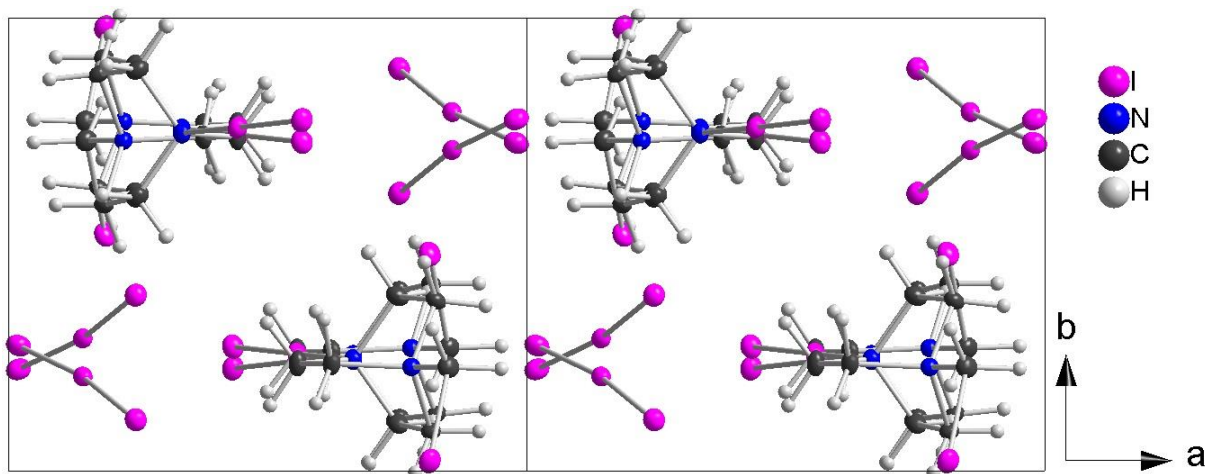
Verbindung	(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> I) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ( <b>17</b> )	(C <sub>7</sub> H <sub>14.5</sub> N <sub>2</sub> I) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ( <b>18</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	887.60	1649.31
Temperatur / K	123.0(1)	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> / Å	9.769(1)	19.863(1)
<i>b</i> / Å	8.508(1)	13.792(1)
<i>c</i> / Å	21.616(1)	14.293(1)
β / °	93.90(1)	122.54(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1792.4(4), 4	3300.7(1), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	3.289	3.319
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	10.379	10.336
Extinktionskoeff.	0.00135(2)	0.0053(3)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	40700	42251
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	9115 [R <sub>int</sub> = 0.0304, R <sub>σ</sub> = 0.0252]	8452 [R <sub>int</sub> = 0.0248, R <sub>σ</sub> = 0.0182]
Daten/Restr./Parameter	9115/0/192	8452/0/133
GooF	1.179	1.238
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0249, wR <sub>2</sub> = 0.0522	R <sub>1</sub> = 0.0223, wR <sub>2</sub> = 0.0789
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0311, wR <sub>2</sub> = 0.0544	R <sub>1</sub> = 0.0265, wR <sub>2</sub> = 0.0923
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.01/-2.41	3.34/-1.77

**17** enthält ein Triiodid Anion mit relativ langen Bindungsabständen *d*(I-I) von 2.843(1) Å und 3.024(1) Å bei einem Bindungswinkel von 173.2(1) °. Das Kation ist (CH<sub>2</sub>I)Dabco<sup>+</sup>, dessen freies Elektronenpaar an ein Iod Molekül koordiniert. Dies bildet einen Charge-Transfer-Komplex, bei welchem das freie Elektronenpaar des Amino-Stickstoffs in das σ\*-Orbital des Iod Moleküls doniert<sup>[145-146]</sup>. Die Abstände *d*(I2-I3) = 2.786(1) Å und *d*(I2-N) = 2.519(1) Å (s. **Abb. 3.2.3-1**) liegen in der Größenordnung ähnlicher Amin-Iod Charge-Transfer-Komplexe und der Bindungswinkel N-I2-I3 ist mit 179.0(1) ° erwartungsgemäß fast linear<sup>[146-147]</sup>.



**Abbildung 3.2.3-1** Molekülstruktur und Bindungsabstände von **17**

**17** ist geprägt von Kanälen mit Kationen und Kanälen mit Anionen in *c*-Richtung, welche eine tetragonale Stabpackung ausbilden. Sowohl Kationen als auch Anionen sind von je 6 Gegenionen umgeben, aber aufgrund der stark anisotropen Ionen sind die Koordinationspolyeder stark verzerrt. Die Kationen sind in diesen Kanälen nur leicht zueinander verkippt, sodass die Iod Moleküle einen Winkel von  $12.1(1)^\circ$  zueinander aufweisen. Die Triiodid Ionen hingegen lenken stark aus der *ac*-Ebene aus. Sie liegen innerhalb der Kanäle alternierend stark gegeneinander verdreht vor und der Torsionswinkel zweier Anionen beträgt  $54.8^\circ$ , s. **Abb. 3.2.3-2**.

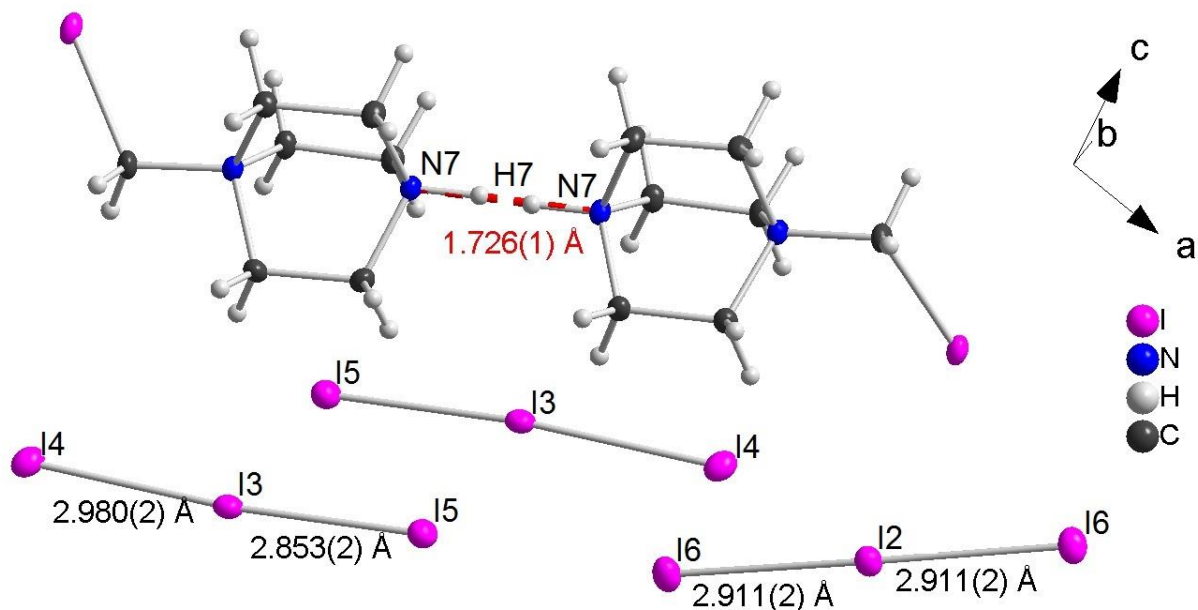


**Abbildung 3.2.3-2** Tetragonale Stabpackung in **17** von Kanälen aus Triiodid-Anionen und MeI<sub>2</sub>Dabco<sup>+</sup>-Iod Kationen

Die Triiodid-Anionen bilden weiterhin eine Vielzahl schwacher Iod-Wasserstoffbrücken aus. Beginnend bei Abständen  $3.041(1) \text{ \AA}$  führen diese zur Verknüpfung einzelner Ionenpaare, ab  $3.18(1) \text{ \AA}$  zu Ionenpaar Dimeren und ab  $3.227(2) \text{ \AA}$  zur dreidimensionalen Vernetzung.



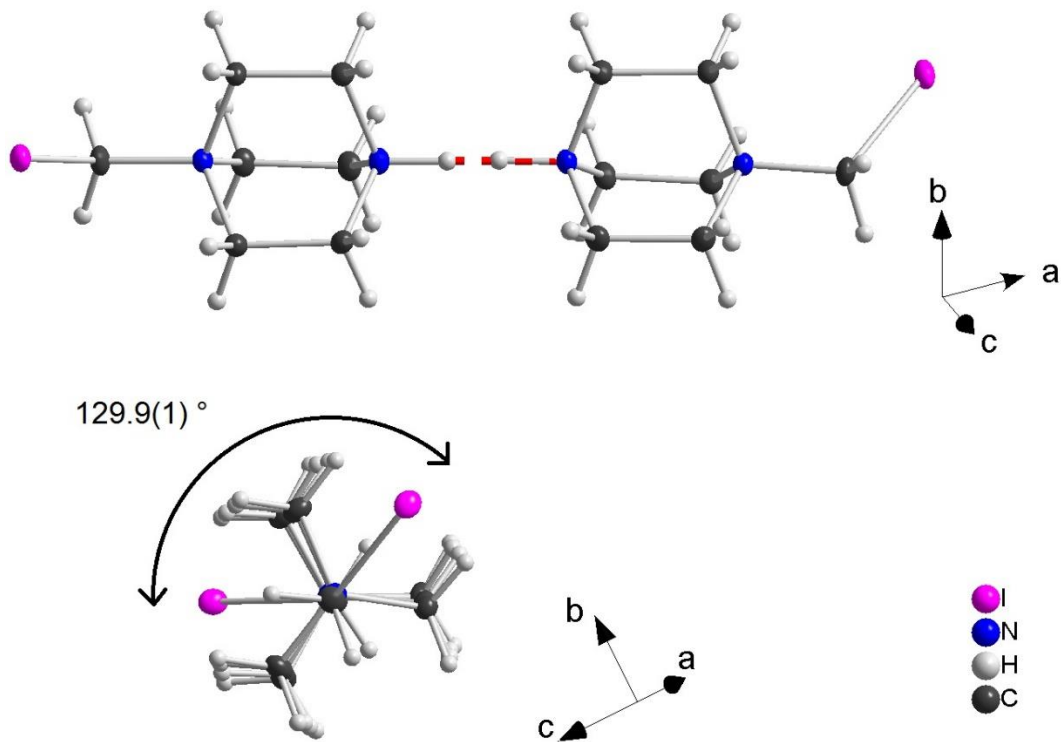
Ähnlich wie in **17** liegen auch in **18** MeI Dabco Kationen vor, welche aber über eine Wasserstoffbrücke zu Dimeren verknüpft sind. Das Wasserstoffatom liegt hierbei nicht lokalisiert an einem der Kationen vor sondern ist aufgrund der Inversionssymmetrie der Verbindung zu je 50% auf beide *Sesqui*-Kationen verteilt. Mit einem berechneten Abstand  $d(\text{N}\cdots\text{H}) = 0.980 \text{ \AA}$  ergibt sich hierbei ein Abstand  $d(\text{N}\cdots\text{H}) = 1.726(1) \text{ \AA}$ . Die Verbindung enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Triiodid Anionen mit Abständen  $d(\text{I}-\text{I}_2)$  von  $2.853(2) \text{ \AA}$  und  $2.980(2) \text{ \AA}$  und einem Bindungswinkel von  $175.4(1)^\circ$  bzw. einem gemittelten Abstand  $d(\text{I}-\text{I}_2) = 2.911(2) \text{ \AA}$  und einem Bindungswinkel von  $176.5^\circ$ , s. **Abb. 3.2.3-3**.



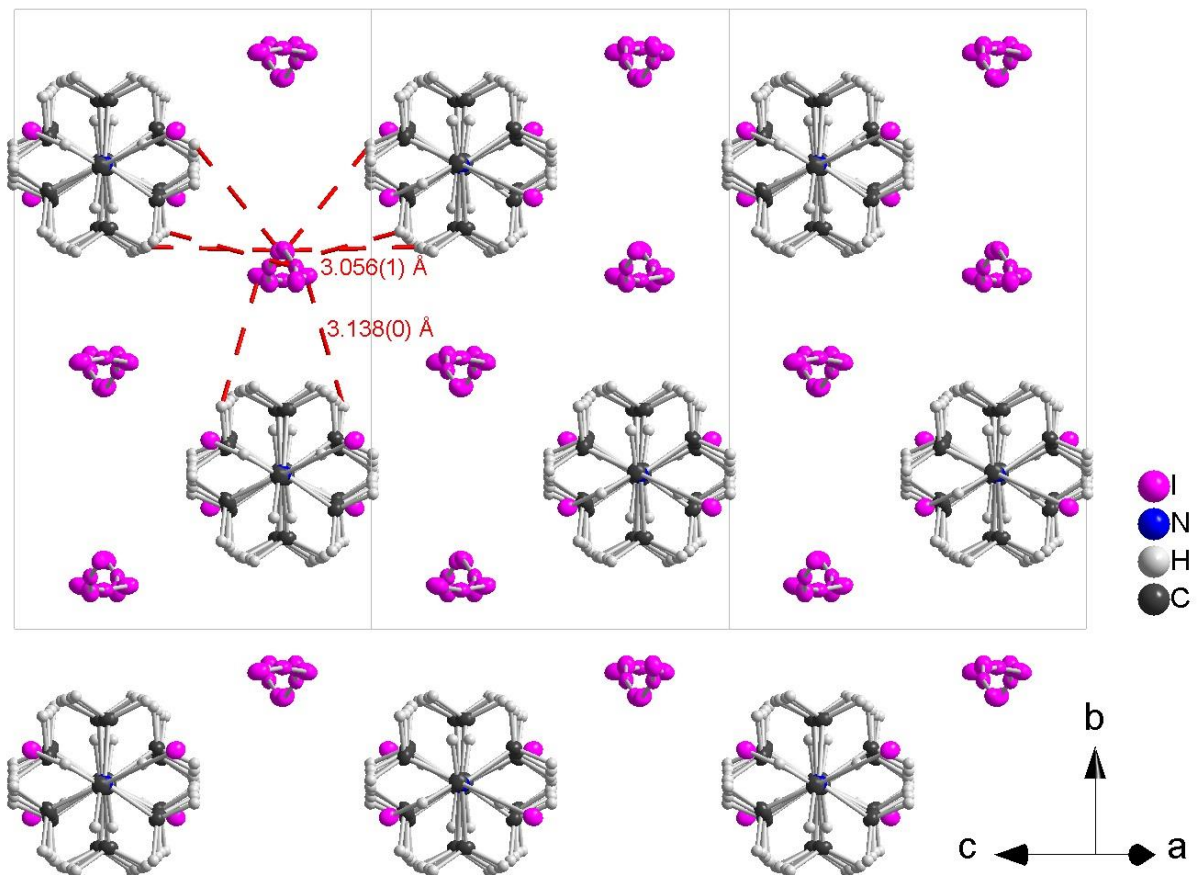
**Abbildung 3.2.3-3** Verbindung **18**; zwei Formeleinheiten von

**18** bildet eine hexagonale Stabpackung der Kationen in  $[2\ 0\ 1]$  Richtung. Die beiden Moleküle jedes Dimers sind in diesen Stäben je um  $129.9(1)^\circ$  entlang ihrer Achse verdreht, s. **Abb. 3.2.3-4**.

Die Kationen sind hexagonal umgeben von Kanälen, in welchen sich die Triiodid Anionen befinden. Die Triiodide sind von der Achse ihrer Kanäle leicht ausgelenkt und bilden Iod-Wasserstoffbrücken zu den Kationen aus. Ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.056(1) \text{ \AA}$  treten C-H $\cdots$ I Wasserstoffbrücken in der *ac*-Ebene auf und ab  $3.138(0) \text{ \AA}$  in *b*-Richtung, s. **Abb. 3.2.3-5**.



**Abbildung 3.2.3-4** Die Kationen in **18** sind über Wasserstoffbrücken zu Dimeren verknüpft (oben). Die beiden verknüpften Kationen sind dabei zueinander um  $129.9(19)^\circ$  um ihre Längsachse verdreht (unten)

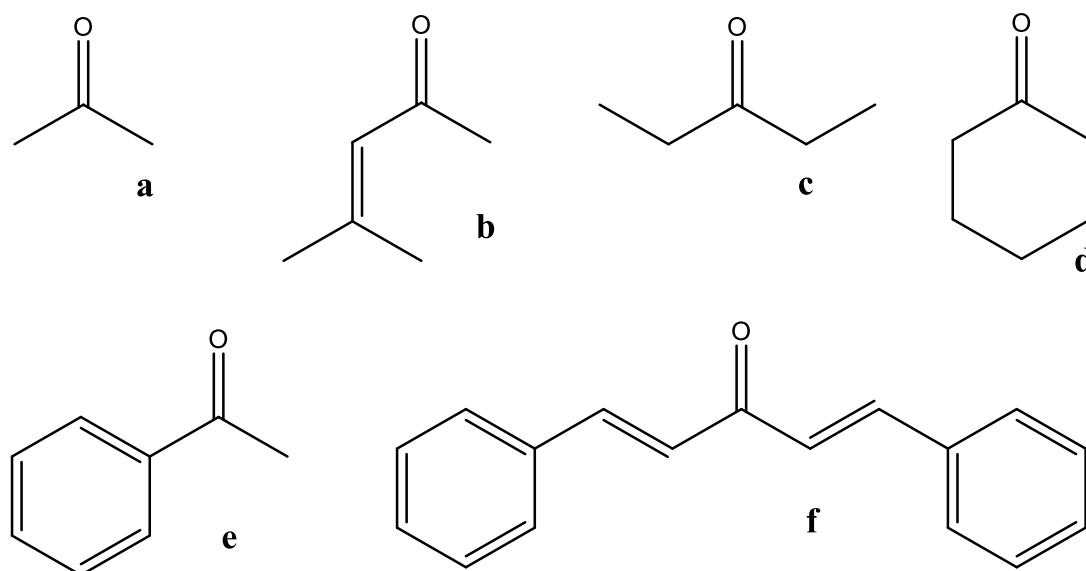


**Abbildung 3.2.3-5** Die Kationen und Anionen in **18** bilden eine hexagonale Stabpackung in Richtung  $[2\ 0\ 1]$ . Die kürzesten Iod-Wasserstoffbrücken sind in rot dargestellt.

### 3.3 HETEROCYCLEN

Die im Folgenden aufgeführten Heterocyclen wurden solvothermal aus *para*-Toluidinium-Salzen in Aceton oder alkylierten Aceton-Derivaten hergestellt und können entfernt auf eine Vorschrift von Vaughan aus dem Jahr 1948 zurückgeführt werden<sup>[148]</sup>. Basierend auf zwei in dieser Arbeit synthetisierten Halogenocupraten(I), in welchen Trimethylchinolinium Kationen erhalten wurden, wurde eine Reihe an Reaktionen durchgeführt, um den zugrundeliegenden Bildungsmechanismus zu erforschen. Weiterhin sollte erarbeitet werden, wie weit sich diese Reaktion auf andere Derivate anwenden lässt.

Als Lösemittel wurden neben Aceton die in **Abb. 3.3-1** gezeigten Ketone verwendet und statt *para*-Toluidinium-Salzen wurden 4-Ethylanilinium Salze oder 4-Aminoanilinium-Salze eingesetzt. Ebenso wurde der Einfluss der An- bzw. Abwesenheit von Kupfer(I)salzen auf die Produktbildung untersucht.



**Abbildung 3.2.3-1** Verwendete Lösemittel zur Synthese der Heterocyclen: a) Aceton, b) Mesityloxid, c) Diethylketon, d) Cyclohexanon, e) Acetophenon und f) Dibenzalacetone

Aus dieser Ansatzreihe wurden einige kristalline Produkte und eine Vielzahl an zähflüssigen oder gelartigen Produkten erhalten. Alle dieser zähflüssigen Produkte weisen dabei eine tief rote bis schwarze Eigenfärbung auf, welche auf die Bildung eines komplexeren aromatischen Systems hinweisen.

Kristallin erhaltene Verbindungen wurden mithilfe von Einkristallstrukturanalysen und Pulverdiffraktometrie charakterisiert und sind in den folgenden Kapiteln beschrieben. Halogenocuprate(I) mit derart synthetisierten Heterocyclen werden in späteren Kapiteln diskutiert. Die Aufarbeitung der nicht-kristallinen Produkte beinhaltet eine Reinigung über Säulenchromatographie mit anschließender Kristallisation oder Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie. Die Untersuchung der nicht-kristallinen Verbindungen wurde von Julian Greindl durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse werden von ihm publiziert.

Die hier erhaltenen Verbindungen sind aus zwei Gesichtspunkten sehr interessant. Es sind wirtschaftliche Gesichtspunkte zu nennen, da beispielsweise 1 g von 2,4,6-Trimethylchinolin mit

einer Reinheit von 95 % erst ab einem Preis von 600 \$/g (gängige Chemikalienanbieter, Stand Februar 2017) zu erhalten ist. Toluidin und Aceton sind dagegen vergleichsweise günstig. Aus chemischer Sicht ist die verwendete Reaktion von Interesse, da eine Vielzahl an verschiedenen substituierten Ringsystemen zugänglich ist. Chinolinderivate finden sehr vielfältige Verwendung, z.B. in der pharmazeutischen Industrie ist es Grundstoff vieler Arzneimittel und es wird auch für die Synthese von Herbiziden und Fungiziden verwendet<sup>[149-150]</sup>. Auf Chinolin basiert außerdem die industrielle Synthese der Cyaninfarbstoffe<sup>[150]</sup>.

### 3.3.1 2,4,6-Trimethylchinolin Hydrohalogenide (*Hal* = Cl, Br, I)

2,4,6-Trimethylchinolin Hydrohalogenide (*Hal* = Cl, Br, I) wurden in Solvothermalsynthesen aus Aceton bei 140 °C für 5 Tage synthetisiert. Nach dem Abkühlen kristallisieren die Verbindungen farblos in Form von kleinen Nadeln phasenrein aus der braunen Lösung. Der Kristallisationsprozess setzt dabei spontan ein und kann bei identischen Ansätzen nach wenigen Minuten oder auch erst mehreren Wochen nach dem Abkühlen beobachtet werden. Das Bromid (**20**) und das Iodid (**21**) sind isotyp und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Das Chlorid (**19**) kristallisiert in mikrokristallinen Nadeln, welche zu schlecht streuen um eine Einkristallmessung durchführen zu können. Das Pulverdiffraktogramm von **19** lässt sich bei Raumtemperatur eine monokline Zelle mit den Zellkonstanten  $a = 8.771(1)$  Å,  $b = 14.296(2)$  Å,  $c = 9.721(1)$ ,  $\beta = 111.01(1)$  ° und  $V = 1137.8(4)$  Å<sup>3</sup> mit einem FOM von 114.4 indizieren. Diese Zelle der Chlorid Verbindung passt in eine Reihe mit den Zellen der Einkristalldaten der Bromid und Iodid Verbindung, wenn man die unterschiedliche Messtemperatur beachtet. Kristallographische Daten zu **20** und **21** sind in **Tabelle 3.3.1-1** gegeben.

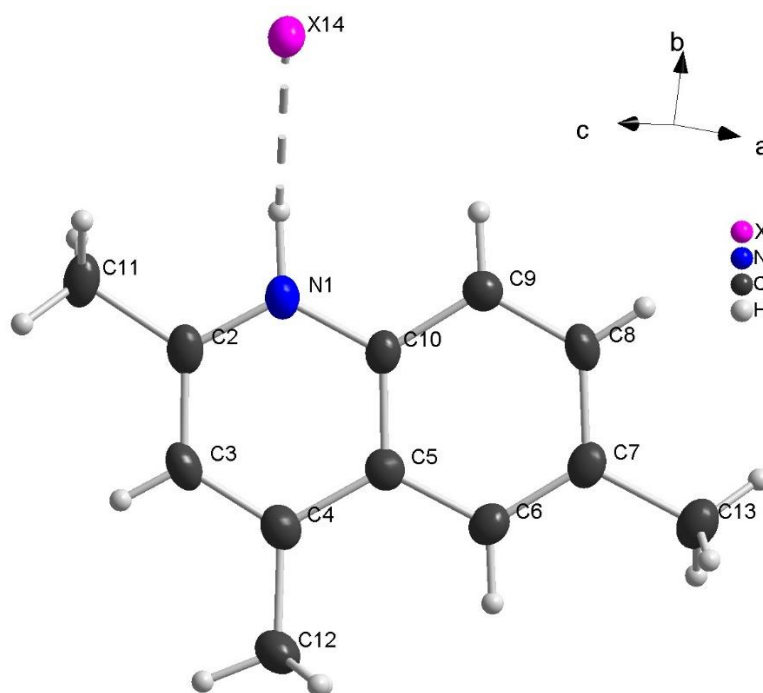
**Tabelle 3.3.1-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **20** und **21**

Verbindung	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NBr ( <b>20</b> )	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NI ( <b>21</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	252.15	299.14
Temperatur / K	123.0(1)	123.0(1)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$a$ / Å	8.741(1)	8.701(1)
$b$ / Å	14.135(1)	14.766(1)
$c$ / Å	9.638(1)	10.011(1)
$\beta$ / °	112.33(1)	113.10(1)
$V$ / Å <sup>3</sup> , $Z$	1101.5(1), 4	1183.0(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / gcm <sup>-3</sup>	1.521	1.680
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.674	20.997
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
gemessene Reflexe	5217	11412
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	1959 [ $R_{\text{int}} = 0.0226$ , $R_{\sigma} = 0.0246$ ]	2117 [ $R_{\text{int}} = 0.0547$ , $R_{\sigma} = 0.0329$ ]
Daten/Restr./Parameter	1959/0/183	2117/0/183
GooF	1.043	1.053
$R$ -Werte [ $\geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0230$ , $wR_2 = 0.0552$	$R_1 = 0.0231$ , $wR_2 = 0.0523$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0276$ , $wR_2 = 0.0577$	$R_1 = 0.0277$ , $wR_2 = 0.0543$
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.54/-0.23	0.86/-0.57

Um überprüfen zu können, ob auch die feinen Nadeln von **19** dieselbe Molekülstruktur enthalten, welche aus den Einkristalldaten von **20** und **21** erhalten wurde, wurden von **19** und **20** NMR-Messungen durchgeführt. Über eine Kombination von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY und NOESY konnten in beiden Messungen den NMR-Resonanzsignalen eindeutig die genannten Moleküle zugeordnet werden. Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Signale sowie deren Aufspaltungen sind im Folgenden aufgeführt und können analog der Benennung in **Abb. 3.3.1-1** zugeordnet werden:

**19:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.63 ppm (s, H13a-c;  $\text{CH}_3$ ), 2.88 ppm (s, H12a-c;  $\text{CH}_3$ ), 3.12 ppm (s, H11a-c;  $\text{CH}_3$ ), 7.41 ppm (s, H3; Ar-H), 7.79 (dd,  $J(\text{H,H})$ = 8.7, 1.6 Hz, H8; Ar-H), 7.87 ppm (s, H6; Ar-H), 8.85 (d,  $J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, H9; Ar-H), 17.85 ppm (s, H1;N-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 19.9 (C12), 20.1 (C11), 22.0 (C13), 122.1 (C9), 123.2 (C6), 123.4 (C3), 126.8 (C4), 136.0 (C8), 136.5 (C10), 140.0 (C7), 154.5 (C2), 154.7 (C5).

**20:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.64 ppm (s, H13a-c;  $\text{CH}_3$ ), 2.90 ppm (s, H12a-c;  $\text{CH}_3$ ), 3.15 ppm (s, H11a-c;  $\text{CH}_3$ ), 7.43 ppm (s, H3; Ar-H), 7.80 (dd,  $J(\text{H,H})$ = 8.7, 1.6 Hz, H8; Ar-H), 7.88 ppm (s, H6; Ar-H), 8.92 (d,  $J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, H9; Ar-H), 16.90 ppm (s, H1;N-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 19.9 (C12), 20.1 (C11), 22.0 (C13), 122.5 (C9), 123.3 (C6), 123.5 (C3), 126.8 (C4), 136.2 (C8), 136.2 (C10), 140.1 (C7), 154.5 (C2), 155.2 (C5).



**Abbildung 3.3.1-1** Die Verbindungen **19** – **21** enthalten das hier dargestellte organische Kation. Die Atome sind entsprechend der Zuordnung der oben aufgelisteten NMR Daten benannt. X = Cl, Br, I

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **19** sind in **Abb. 3.3.1-2** und **Abb. 3.3.1-3** dargestellt.

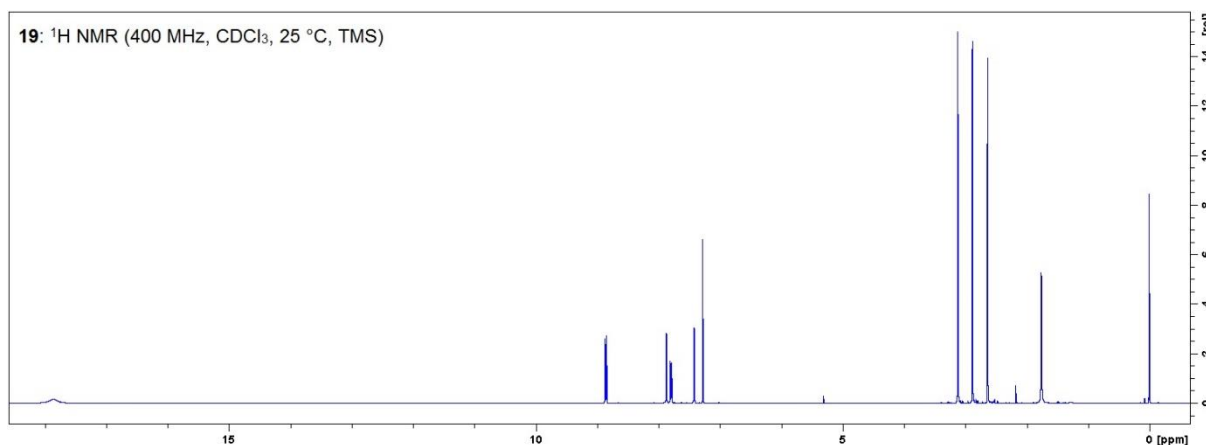


Abbildung 3.3.1-2  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 19

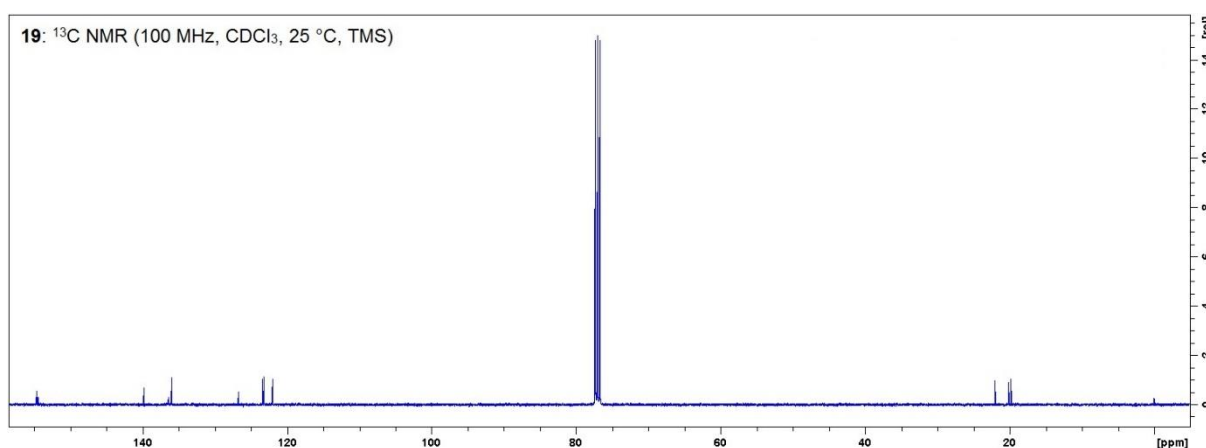


Abbildung 3.3.1-3  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 19

Als Bildungsmechanismus der Trimethylchinolinium Moleküle wird eine (durch eine Lewis Säure ( $\text{Cu}^+$ ) oder Brønstedt Säure initiierte) Mannich Reaktion zwischen dem Anilin (**I**) und zwei Aceton Molekülen vorgeschlagen. Dies führt über ein Imin (**II**) zu einem Aminoketon (**III**). Unter den solvothermalen Bedingungen kann **III** eine Friedel-Crafts ähnliche Alkylierung zu **IV** durchführen, welches über eine Eliminierung von Wasser und Methan das Produkt (**VII**) bildet<sup>[151]</sup>, s. **Abb. 3.3.1-4**.

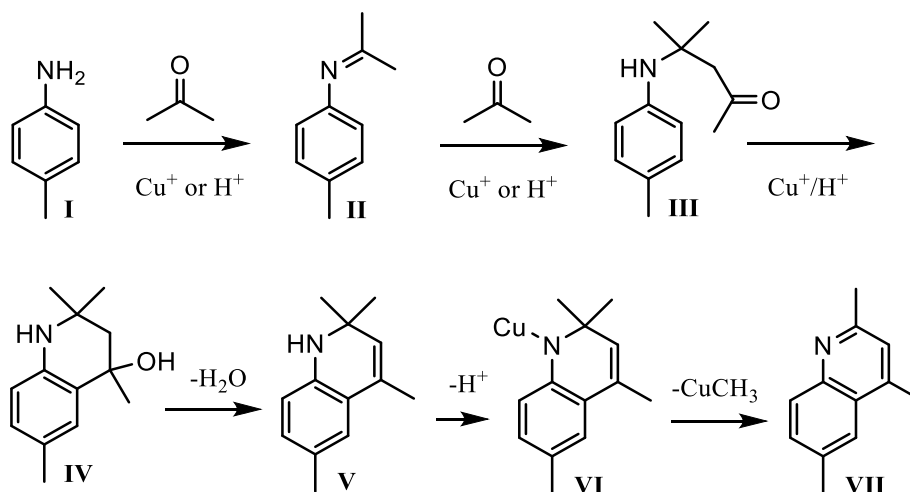
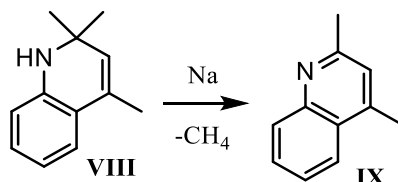


Abbildung 3.3.1-4 vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung der Heterocyclen in 19 – 21

Die eher untypische formale Eliminierung von Methan, welche stattfinden muss um **VII** zu bilden, könnte durch die Bildung eines Kupfer(I)-Amides (**VI**) gestützt werden. Dieses führt dann bei den hohen verwendeten Temperaturen zu einer Eliminierung von MeCu. Als Präzedenzfall für solch eine Eliminierung findet sich die Synthese von Chinolin (**IX**) aus **VIII**, welches durch eine Zugabe von Natrium bei 230 °C erhalten wird<sup>[148]</sup>, s. **Abb. 3.3.1-5**.

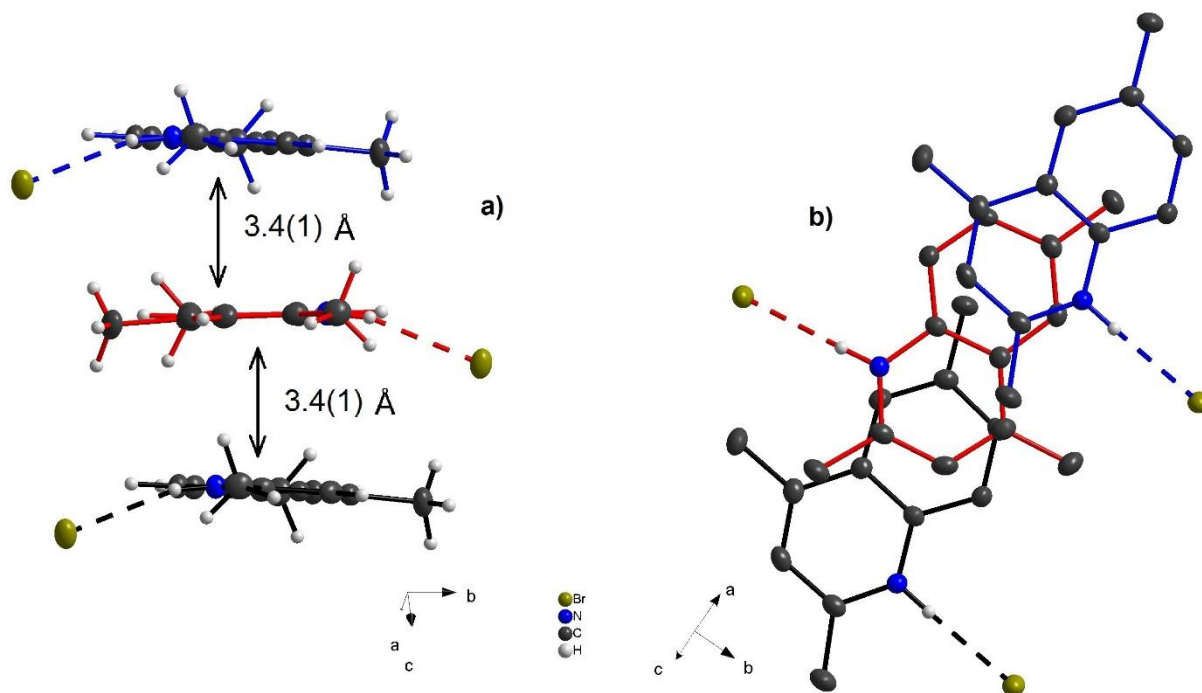


**Abbildung 3.3.1-5** Reaktionsschritt der Eliminierung von Methan in einer Reaktion von Vaughan<sup>[148]</sup>

Aus chemischer Sicht sind an dieser Reaktion zwei Punkte besonders interessant: Einerseits ist diese Friedel-Crafts ähnliche Zyklisierung ungewöhnlich, da sie üblicherweise nur mit Säurechloriden funktioniert, nicht aber mit den weniger aktiven Ketonen. Andererseits ist die Eliminierung sehr interessant, da diese untypisch und selten ist<sup>[151]</sup>. Aber auch aus wirtschaftlicher Sicht ist dieser Mechanismus von Interesse. Viele Reaktionsmechanismen für Chinolinderivate sind mehrstufig, aber für eine Gruppe ähnlicher Derivate ist bereits eine einstufige Synthese aus Toluidin und 3-Penten-2-on bekannt<sup>[152]</sup>. Die hier beschriebene Synthese ist ebenso eine einstufige Reaktion, jedoch ist Aceton als Reaktand erheblich günstiger als 3-Penten-2-on, womit diese Chinolinderivate, welche aktuell für einen Preis ab 600 \$/g (gängige Chemikalienanbieter, Stand Februar 2017) vertrieben werden, sehr viel günstiger synthetisiert werden könnten.

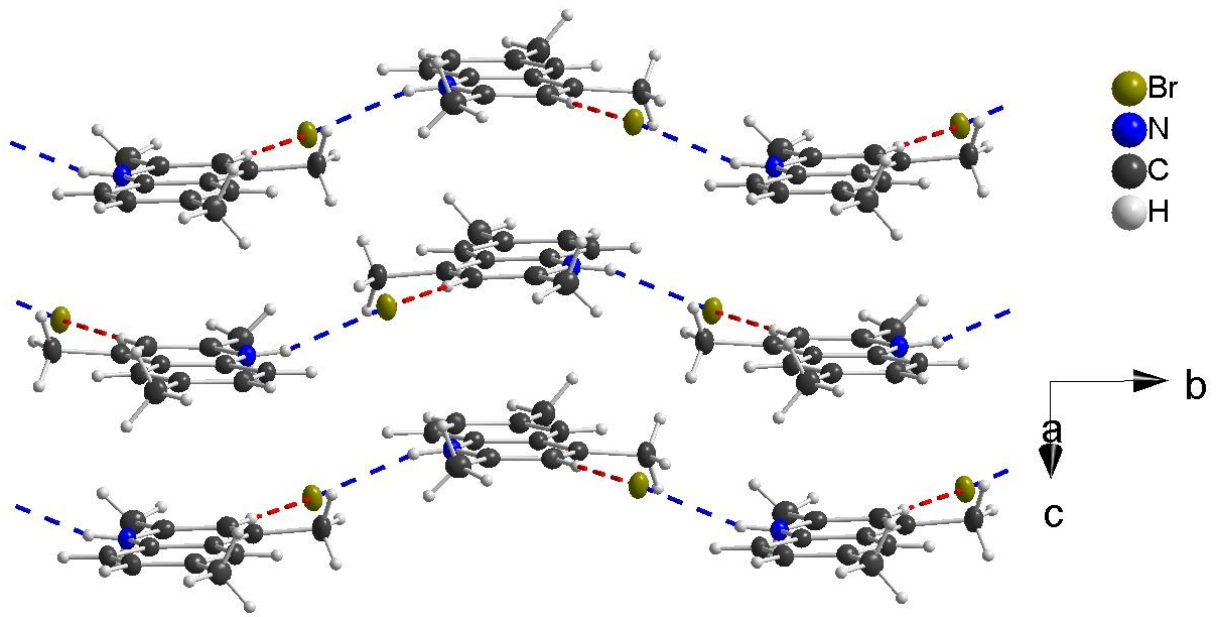
Die Kristallstrukturen weisen eine leicht versetzte Stapelung der  $\pi$ -Systeme entlang der [1 0 1]-Richtung auf. Die Aromaten sind dabei nicht exakt parallel, sondern ein wenig verkippt. Einerseits könnte das auf sterische Abstoßung zurückzuführen sein, da die Methylgruppe an Position 2 exakt oberhalb des nächsten Ringes liegt, während die Methylgruppe an Position 6 exakt unterhalb des nächsten Ringes liegt. Der Abstand der Aromaten beträgt 3.4(1) Å und ist bei der Bromid- und der Iodid-Verbindung annähernd identisch, s. **Abb. 3.3.1-6**.





**Abbildung 3.3.1-6**  $\pi$ -Stacking der Heterocyklen in **19** – **21**. Die Moleküle der einzelnen Schichten sind leicht versetzt und der Übersicht wegen in unterschiedlichen Farben dargestellt: **a)** Seitenansicht und **b)** Draufsicht

Weiterhin zeigen die Verbindungen **19** – **21** Wasserstoffbrücken (bei **19** ist dies im NMR durch die extreme Verschiebung von H1 bei  $\delta = 17.85$  ppm erkennbar). Der Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  beträgt hierbei  $2.389(1)$  Å und spannt einen Winkel  $\sphericalangle(\text{N-H}\cdots\text{Br})$  von  $162.7(1)^\circ$  auf. Die kürzesten Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  von an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen betragen  $2.901(4)$  Å und führen zu einer Verknüpfung der einzelnen Molekül-Ionen zu endlosen Zickzack Ketten in b-Richtung, s. **Abb. 3.3.1-7**. Bei der Iodid Verbindung beträgt der kürzeste Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.559(2)$  Å und spannt einen Winkel  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  von  $146.3(1)^\circ$  auf. Weitere Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  beginnen ab  $3.093(3)$  Å und führen ebenso zu Zickzack Ketten.



**Abbildung 3.3.1-7** Die einzelnen Moleküle sind in **19 – 21** über Wasserstoff-Brücken zu Zickzack Ketten verknüpft

### 3.3.2 2,2,4,6-Tetramethyl-1,2-dihydrochinolin Hydrochlorid

2,2,4,6-Tetramethyl-1,1-dihydrochinolin Hydrochlorid (**22**) wurde aus *para*-Toluidin Hydrochlorid (**4**) in Aceton unter der Zugabe von einem Äquivalent Dibenzalaceton in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für sechs Tage synthetisiert. Es wurden wenige leicht gelbliche Quader erhalten, welche sich als Stufe **V** (s. **Abb. 3.3.1-2**) des Reaktionsmechanismus von **19** (s. **Kapitel 3.3.1**) herausstellten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.3.2-1** gegeben.

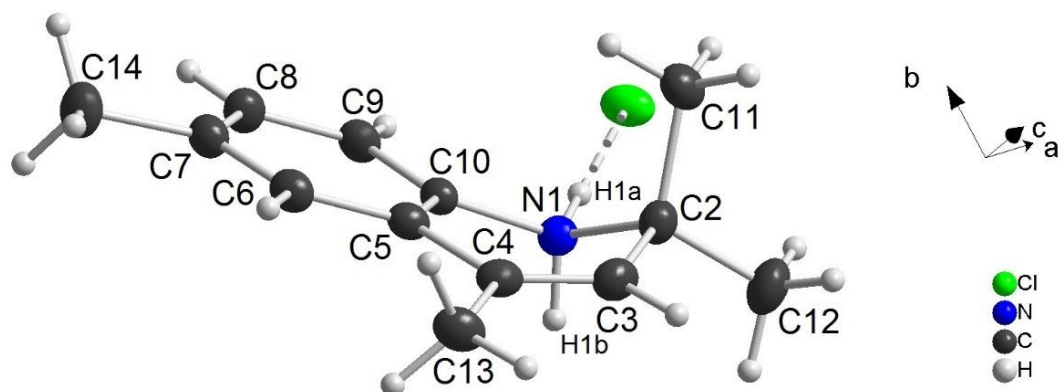
**Tabelle 3.3.2-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **22**

Verbindung	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClN ( <b>22</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	223.73
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$a$ / Å	9.841(1)
$b$ / Å	11.674(1)
$c$ / Å	11.430(1)
$\beta$ / °	107.53(1)
$V$ / Å <sup>3</sup> , $Z$	1252.2(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.187
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	2.426
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
gemessene Reflexe	14729
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	2621 [ $R_{\text{int}} = 0.0297$ , $R_{\sigma} = 0.0187$ ]
Daten/Restr./Parameter	2621/0/208
Goof	1.076
$R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0278$ , $wR_2 = 0.0800$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0323$ , $wR_2 = 0.0833$
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.31/-0.18

Ziel der Reaktion war es den im vorigen Kapitel postulierten Mechanismus zu erforschen, und herauszufinden, ob dieser auf weitere funktionelle Gruppen anwendbar ist. Die vollständige Substitution von Aceton zu Dibenzalaceton erwies sich als problematisch, da Dibenzalaceton unter Normalbedingungen ein Feststoff ist und eine gelb-braune amorphe Schmelze aus nicht reagiertem Edukt erhalten wird. Die erhoffte Einführung von Benzyl- oder Phenyl-Gruppen konnte auch hier nicht beobachtet werden. Gegenteilig wurde scheinbar eine Hemmung der Eliminierung der Methylgruppe an Position 2 erzielt.

Die Molekülstruktur von **22** zeigt die Hybridisierungen sehr deutlich. Von den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Atomen treten das C4 um 0.9(1) ° (Torsionswinkel C6-C7-C5-C4) aus der aromatischen Ebene

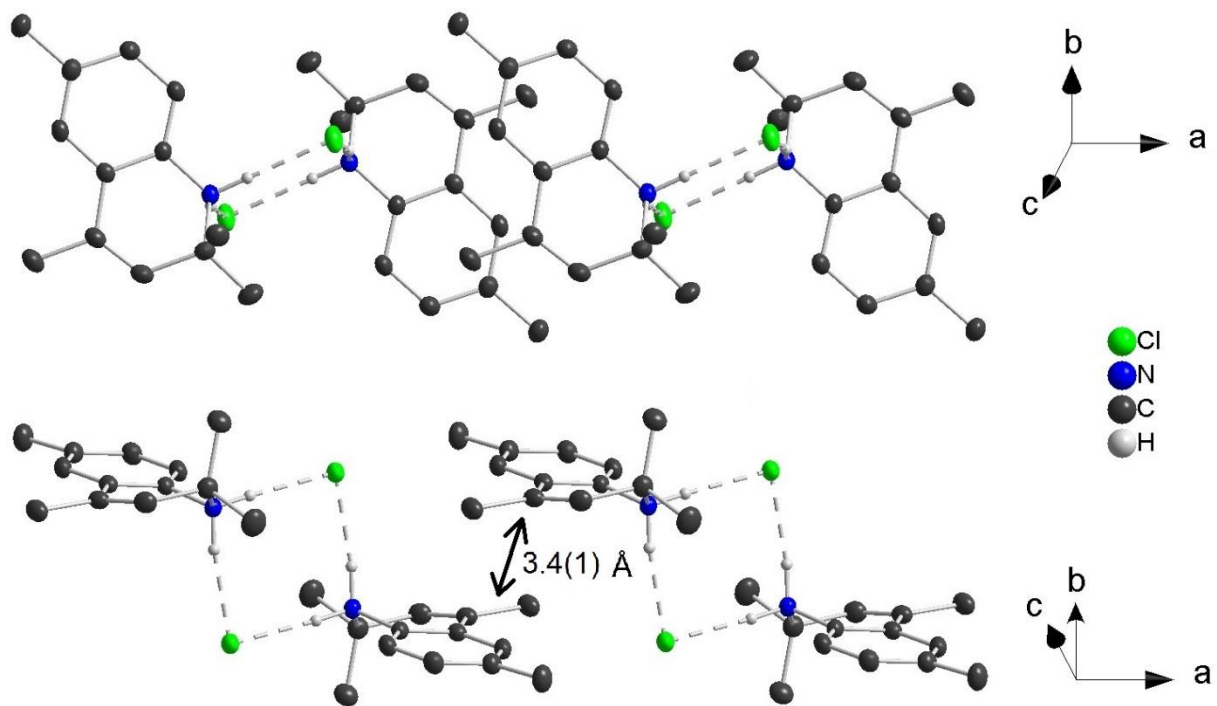
hervor, N1 liegt um  $6.7(1)^\circ$  (Torsionswinkel C9-C8-C10-N1) darunter und C3 liegt trotz  $sp^2$ -Hybridisierung  $25.5(1)^\circ$  (Torsionswinkel C5-C6-C4-C3) über der Ebene. Das  $sp^3$ -hybridisierte C2 hingegen liegt um  $57.9(1)^\circ$  (Torsionswinkel C9-C10-C2-N1) über der aromatischen Ebene. Der etwas unübliche Winkel dürfte auf die Ringspannung zurückzuführen sein, welche durch die Briefumschlag-Konformation am C2 verursacht wird, s. **Abb. 3.3.2-1**.



**Abbildung 3.3.2-1** Molekülstruktur des Heterocyclus in **22**: N1 und C2 sind  $sp^3$ -hybridisiert.

Intermolekular zeigt **22** ähnliche Merkmale wie **19** - **21**. Die Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Ammonium Wasserstoffatome bilden starke, annähernd lineare Wasserstoffbrücken aus mit einem Abstand  $d(\text{H1a}\cdots\text{Cl}) = 2.150(1) \text{ \AA}$  bei einem Winkel  $\angle(\text{N-H1a}\cdots\text{Cl}) = 177.1(1)^\circ$  und  $d(\text{H1b}\cdots\text{Cl}) = 2.179(1) \text{ \AA}$  bei einem Winkel  $\angle(\text{N-H1b}\cdots\text{Cl}) = 168.6(1)^\circ$ . Diese Wasserstoffbrücken N-H $\cdots$ Cl verknüpfen die Moleküle zu Dimeren.

Diese Dimere werden über OFF  $\pi$ -Wechselwirkungen zu Strängen in *a*-Richtung verknüpft. Der Abstand der parallel angeordneten Aromaten beträgt  $3.5(1) \text{ \AA}$ . Das  $sp^3$ -hybridisierte C2 ist entgegengesetzt Richtung zur  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ausgelenkt, s. **Abb. 3.3.2-2**.



**Abbildung 3.3.2-2** Die Heterocyclen in **22** sind über Wasserstoff-Brücken zu Dimeren verbunden. Diese Dimere bilden OFF  $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander aus und formen damit Ketten.

### 3.3.3 4,6-Dimethyl-2-phenylchinolin Hydrochlorid

4,6-Dimethyl-2-Phenylchinolin Hydrochlorid (**23**) wurde annähernd analog zu **22** aus *para*-Toluidin Hydrochlorid (**4**) in Aceton und einem Tropfen Wasser unter der Zugabe von einem Äquivalent Dibenzalacetone in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für sechs Tage synthetisiert. Im Gefrierschrank (etwa -12 °C) fällt das Produkt in leicht gelblich gefärbten sphärischen Clustern aus, welche aus farblosen Nadeln zusammengesetzt sind. Diese kristallisieren monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit *Z* = 8. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.3.3-1** gegeben.

**Tabelle 3.3.3-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **23**

Verbindung	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> ClN ( <b>23</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	269.76
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> / Å	13.850(1)
<i>b</i> / Å	14.160(1)
<i>c</i> / Å	14.187(1)
β / °	97.88(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2756.09(8), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.300
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	2.308
Strahlung, λ / Å	CuKα (λ = 1.54184)
gemessene Reflexe	5906
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	2415 [R <sub>int</sub> = 0.0159, R <sub>σ</sub> = 0.0155]
Daten/Restr./Parameter	2415/0/236
Goof	1.036
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sub>2</sub> = 0.0904
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0368, wR <sub>2</sub> = 0.0931
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	0.18/-0.14

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben war es auch hier das Ziel Aceton als Alkylierungsreagenz zu ersetzen und zu untersuchen, ob diese Reaktion auch zur Einführung größerer, aromatischer Reste geeignet ist. Über die Zugabe einer kleinen Menge an Wasser ließ sich eine Reaktion mit dem Dibenzalacetone erreichen und eine Phenylfunktion an Position 2 einbauen. Rückwirkend betrachtet wird das Wasser benötigt um über die Umkehrreaktion der Aldolkondensation von Dibenzalacetone zu Benzaldehyd und Aceton zu ermöglichen<sup>[153]</sup>, s. **Abb. 3.3.3-1**. Analog zu dem bereits oben genannten Mechanismus reagiert dann *para*-Toluidin im ersten Schritt mit Benzaldehyd und im zweiten Schritt mit Aceton, s. **Abb. 3.3.3-2**.

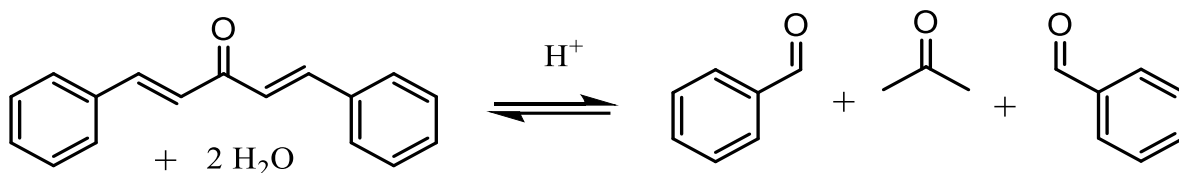


Abbildung 3.3.3-1 Reaktionsmechanismus der reversiblen Aldolkondensation von Dibenzalacetone<sup>[153]</sup>

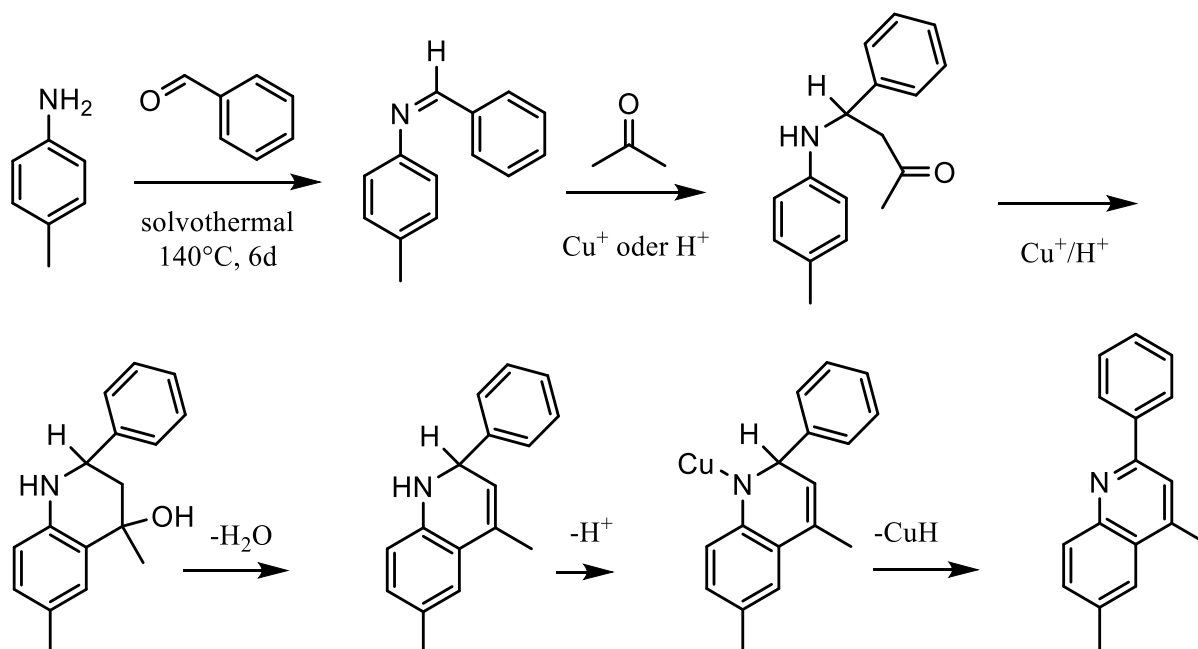


Abbildung 3.3.3-2 Bildungsreaktion des organischen Moleküls in **23** aus *p*-Toluidin, Benzaldehyd und Aceton

Die Molekülstruktur von **23** beschreibt einen planaren Aromaten, wobei die Phenylgruppe um  $33(1)^\circ$  zur Ebene verdreht steht, s. **Abb. 3.3.3-3**. Intramolekular treten zwei Wasserstoffbrücken auf. Das Ammonium-Wasserstoff bildet mit einem Abstand  $d(\text{H1}\cdots\text{Cl}) = 2.145(1) \text{ \AA}$  bei einem Winkel  $\sphericalangle(\text{N-H1}\cdots\text{Cl}) = 167.6(1)^\circ$  eine starke, fast lineare Brücke. Die H-Brücke des an Kohlenstoffatom gebundenen H9 ist mit einem Abstand  $d(\text{H9}\cdots\text{Cl}) = 2.745(1) \text{ \AA}$  und einem Winkel  $\sphericalangle(\text{C-H9}\cdots\text{Cl}) = 139.0(1)^\circ$  recht stark gewinkelt und relativ schwach einzustufen.

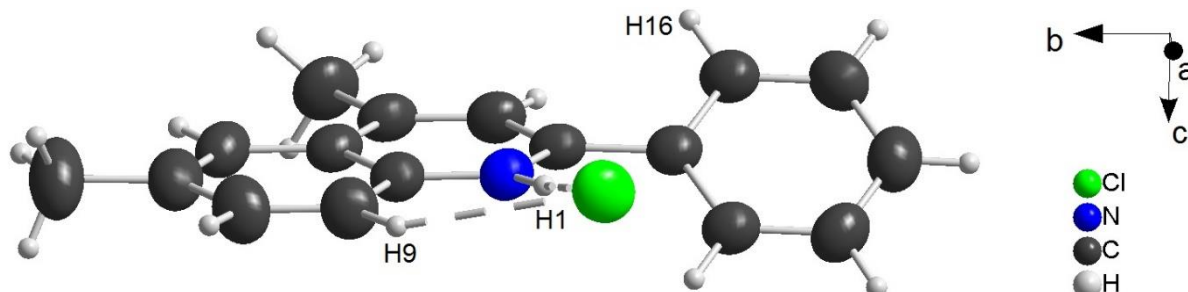
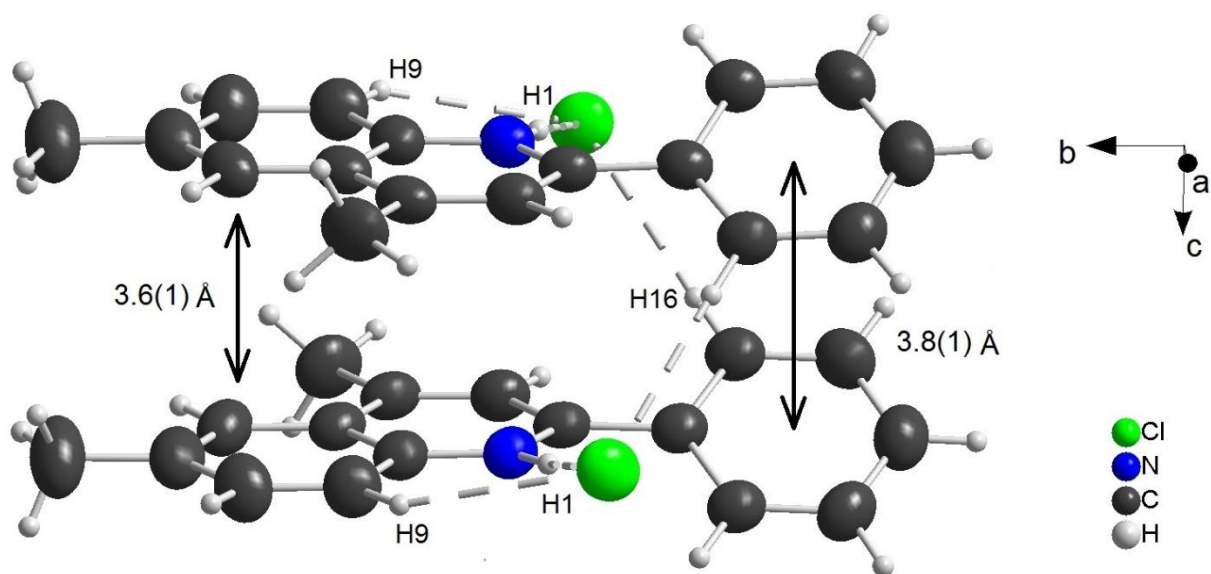


Abbildung 3.3.3-3 Molekülstruktur von **23**. Der Phenylrest ist zum Grundgerüst des Chinolins verdreht.

Die Moleküle von **23** liegen in Dimeren vor, welche zum einen über ein weiteres Paar an Wasserstoffbrücken über H16 verbunden sind. Mit  $d(\text{H16}\cdots\text{Cl}) = 2.775(2) \text{ \AA}$  bei einem Winkel  $\sphericalangle(\text{C-H16}\cdots\text{Cl}) = 173.3(1)^\circ$  ist diese H-Brücke zwar etwas länger als die intramolekulare (C-

H9...Cl) aber dafür viel stärker linear ausgeprägt. Die aromatischen Ebenen der Phenylgruppe und des Chinolins liegen verdreht mit einem Torsionswinkel von  $37(1)^\circ$  zueinander vor. Diese Verdrehung geht auf die sterische Abstoßung zwischen den ortho-Wasserstoffatomen zurück. Bei unsubstituiertem Biphenyl beträgt der Torsionswinkel  $44,4^\circ$  [154]. Weiterhin kann man innerhalb der Dimere attraktive  $\pi$ -H-Wechselwirkungen beobachten. Hierbei liegen sowohl die konjugierten aromatischen Ringe der Chinoline antiparallel mit einem Abstand von  $3.6(1)$  Å übereinander wie auch die Phenylgruppen, welche einen Abstand von  $3.8(1)$  Å zueinander aufweisen, s. **Abb. 3.3.3-4**.



**Abbildung 3.3.3-4** Die Heterocyclen in **23** sind über Wasserstoffbrücken und  $\pi$ -H-Wechselwirkungen zu Dimeren verbunden.



### 3.4 MONOMERE UND INSEL-HALOGENOCUPRATE(I)

Bei den Halogenocupraten(I) sind neben den einkernigen Bausteinen (lineare  $\text{CuX}_2$ -Hanteln, trigonal planare  $\text{CuX}_3$ -Einheiten und  $\text{CuX}_4$ -Tetraeder)<sup>[1, 8, 11, 41, 155-159]</sup> eine Vielzahl an isolierten, mehrkernigen Clustern bekannt. Diese reichen (wie in **Kapitel 1.1.1** beschrieben) von kleinen  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$  Clustern<sup>[43-44]</sup> über häufig vertretene  $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$  Cluster<sup>[9]</sup> ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bis zu dem würfelförmigen  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$  Cluster<sup>[34]</sup>. Im Folgenden werden die isolierten, anionischen Cluster dieser Arbeit beschrieben, welche von dem Monomer  $[(\text{DabcoH})(\text{MeCN})\text{CuCl}_2]$  (**24**) bis zu dem kationischen Cluster  $[(\text{MeI Dabco})_8\text{Cu}_9\text{I}_{11}]^{6+}$  (**35**) reichen.

### 3.4.1 [(DabcoH)(MeCN)CuCl<sub>2</sub>]

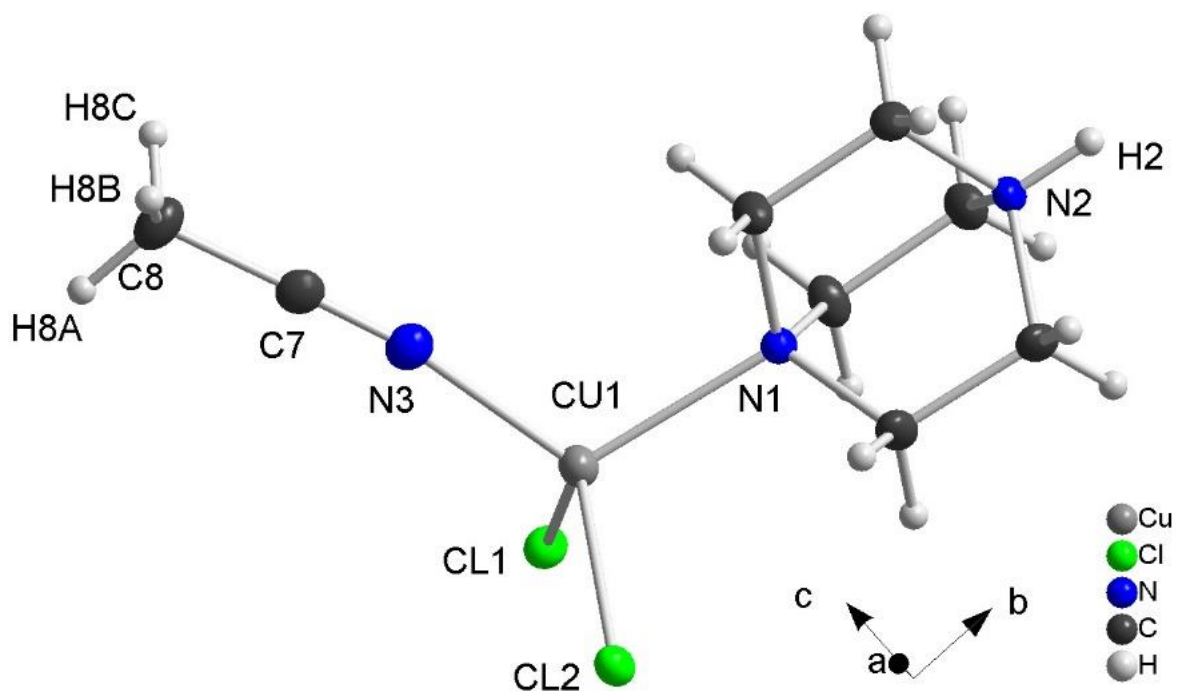
Die Verbindung [(DabcoH)(MeCN)CuCl<sub>2</sub>] (**24**) wurde bei Raumtemperatur aus Dabco Hydrochlorid und CuCl in einer Lösung aus Acetonitril und Ethanol hergestellt. Nach wenigen Monaten waren in dem pulvrigen Gemenge eine Gelbfärbung und die Bildung eines mikrokristallinen Pulvers zu erkennen. Nach einem Jahr war zusätzlich die Bildung von wenigen farblosen Nadeln zu beobachten, welche sich als DabcoH<sub>2</sub> CuCl<sub>3</sub> herausstellten<sup>[10]</sup>. In diesem Gemenge kristallisierte **24** in Form von kleinen orangen bis gelblichen Blöcken in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 8. Weitere kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.1-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.1-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **24**

Verbindung	[(DabcoH)(MeCN)CuCl <sub>2</sub> ] ( <b>24</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	288.68
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
<i>a</i> / Å	15.386(1)
<i>b</i> / Å	8.289(1)
<i>c</i> / Å	17.513(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2233.48(7), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.717
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	6.877
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
gemessene Reflexe	9104
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	2161 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0241, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0169]
Daten/Restr./Parameter	2161/0/191
Goof	1.032
<i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0203, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0528
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0232, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0546
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.31/-0.29

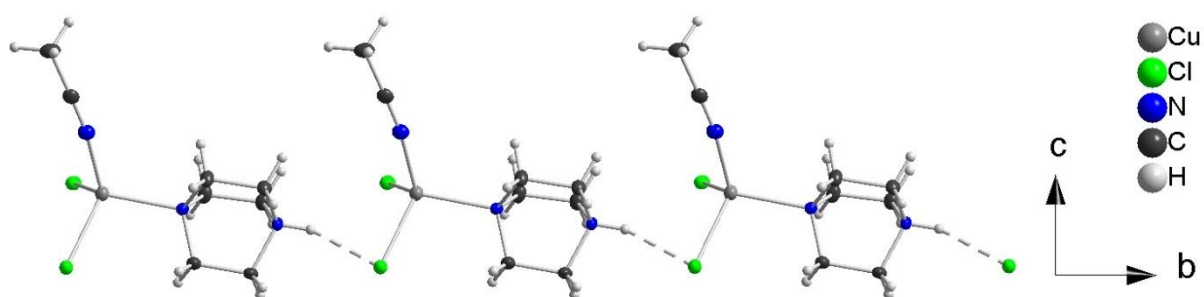
Die Verbindung enthält ein Kupfer(I), welches tetraedrisch koordiniert wird von zwei Chloridliganden, einem DabcoH und einem Acetonitril. Derart kleine Cluster treten häufig in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Liganden und Chelatliganden auf<sup>[160-164]</sup>. Die Bindungslängen *d*(Cu-Cl) betragen 2.316(1) Å und 2.371(1) Å, wobei letzterer aufgrund einer Wasserstoffbrücke am Chlorid etwas länger ist. Der Abstand *d*(Cu-N1) zu DabcoH beträgt 2.135(1) Å und der Abstand *d*(Cu-N3) zum Acetonitril beträgt 1.992(1) Å. Letzterer ist aufgrund der sp-Hybridisierung am Stickstoffatom des Acetonitrils deutlich kürzer als der Abstand *d*(Cu-N1) zu DabcoH. Das Acetonitril ist mit einem Bindungswinkel  $\angle$ (Cu-N3-C7) von 170 °

annähernd linear. Die Diederwinkel  $\angle N1-C-C-N2$  betragen am DabcoH 2°. Die Ethylgruppen liegen somit in ekliptischer Konformation vor, s. **Abb.3.4.1-1**.



**Abbildung 3.4.1-1** Molekülstruktur und Atombezeichnungen des Cuprats(I) in **24**

Die stärkste Wasserstoffbrücke in **24** ist die N-H...Cl2 Brücke mit einem Abstand  $d(H\cdots Cl2) = 2.292(1)$  Å und einem N-H-Cl Winkel von 152°. Diese Wasserstoffbrücke verknüpft die einzelnen Moleküle in [0 1 0] Richtung zu endlosen Ketten, s. **Abb. 3.4.1-2**.



**Abbildung 3.4.1-2** Die isolierten Cuprate(I) in **24** sind über Wasserstoffbrücken zu Ketten entlang [0 1 0] verknüpft.

Die nächst längeren Wasserstoffbrücken sind mit Abständen  $d(H\cdots Cl) = 2.787(1)$  Å markant schwächer und führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung. Zu diesen zählen eine N-H...Cl1 Brücke mit einem N-H-Cl Winkel von 118(1)° und zwei C-H...Cl Brücken zu den Wasserstoffatomen der Acetonitril Liganden mit C-H-Cl Winkeln von 154(1)° und 174(1)°.

Photolumineszenz konnte bei dieser Verbindung nicht beobachtet werden. In der Literatur wird hingegen sowohl bei einkernigen Kupfer(I)komplexen ohne Acetonitril-Liganden<sup>[164]</sup> als auch bei mehrkernigen Kupfer(I)komplexen mit Acetonitril-Liganden (s. **Kapitel 3.4.11**) und Dabco Liganden<sup>[165-166]</sup> Photolumineszenz beschrieben. Eine Erklärung, warum diese Verbindung

keine Photolumineszenz zeigt, kann nicht geliefert werden, zumal bisher kein fundiertes Model über den Zusammenhang von Struktur und Fluoreszenzverhalten dieser Verbindungsklassen bekannt ist.

### 3.4.2 [Dabco(Me)<sub>2</sub>][CuBr<sub>4</sub>]

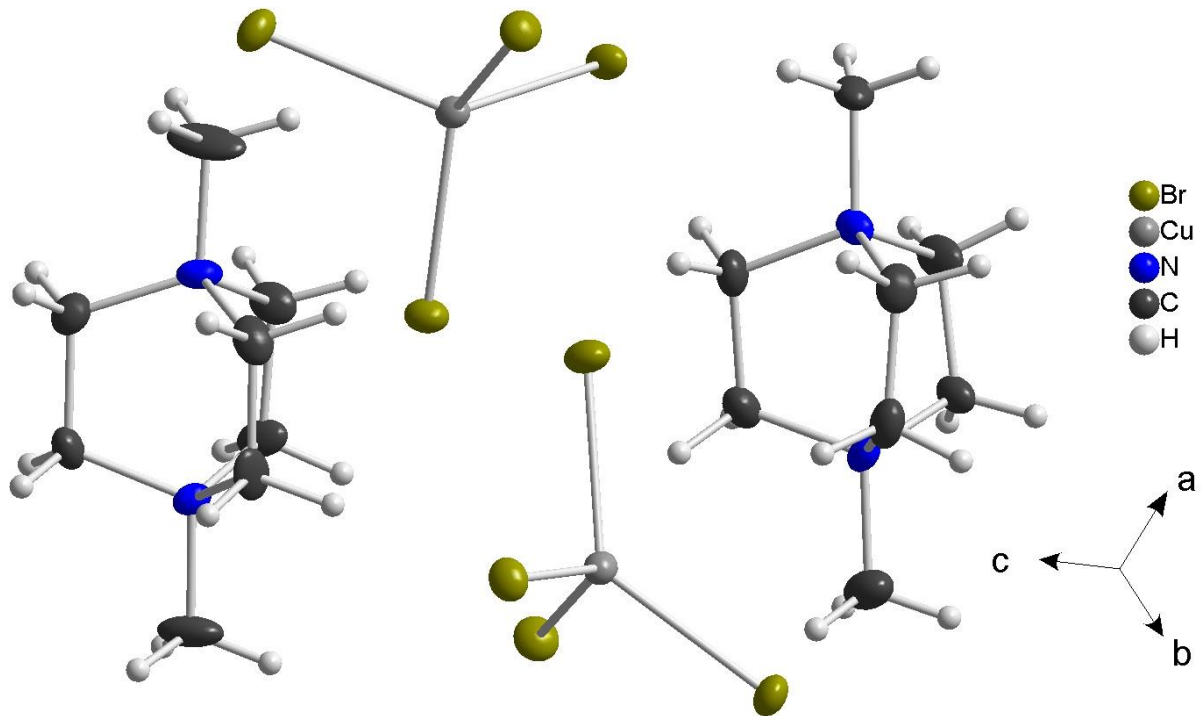
Die Verbindung [Dabco(Me)<sub>2</sub>][CuBr<sub>4</sub>] (**25**) wurde in einer zweistufigen Reaktion aus Dabcodihydrobromid (1 eq.), Kupferbromid (1 eq.) und Kaliumbromid (1.5 eq.) in einem Gemisch aus Wasser und Methanol bei 120 °C für 8 Tage synthetisiert. Aus der solvothermalen Reaktion wurden die kristallinen Verbindungen **45** und DabcoH<sub>2</sub> [CuBr<sub>3</sub>]<sup>[10]</sup> erhalten. Bei der Reinigung der kristallinen Produkte wurde das restliche Lösemittel aufgefangen und vorerst nicht weiter beachtet. Diese Mutterlauge verfärbte sich grün und beim Stehenlassen an Luft verdunstete langsam das Lösemittel. Im Verlauf von zwei Wochen kristallisierten wohl definierte, tief rote Planken von **25**. Durch den anfänglichen Reinigungsschritt von **45** wurde somit unabsichtlich in Lösung verbliebenes Kupfer(I) an Luft oxidiert und durch das Verdunsten des Lösemittels als Bromocuprat(II) ausgefällt. **25** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub> mit *Z* = 4. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.2-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.2-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **25**

Verbindung	Dabco(Me) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ] ( <b>25</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	525.43
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 29)
<i>a</i> / Å	19.959(1)
<i>b</i> / Å	8.430(1)
<i>c</i> / Å	17.866(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	3005.9(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.322
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	12.062
Extinktionskoeff.	0.0022(2)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	7537
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	4837 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0323, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0392]
Daten/Restr./Parameter	4837/1/275
Goof	1.237
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0353, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0994
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0397, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1184
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	2.83/-1.56
Flack Parameter	0.5

Der gemessene Kristall von **25** zeigt einen Inversionszwilling aus isolierten CuBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> Tetraedern und zweifach methylierten DabcoMe<sub>2</sub><sup>2+</sup> Kationen. Die asymmetrische Einheit enthält hierbei zwei kristallographisch nicht identische Ionenpaare. Die zwei DabcoMe<sub>2</sub><sup>2+</sup> Kationen unterscheiden sich in ihren N-C-C-N Diederwinkeln. Ein Kation liegt mit einem Diederwinkel

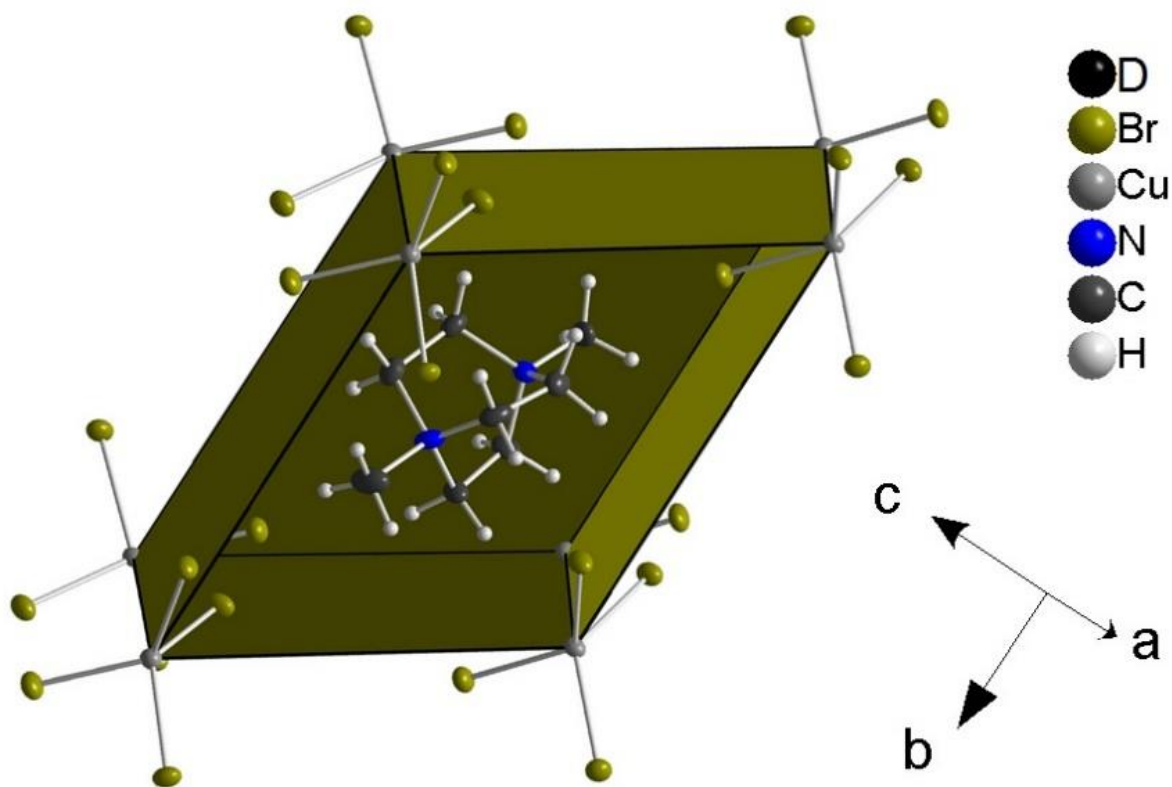
von  $2(1)^\circ$  ekliptisch vor während das andere mit  $12(1)^\circ$  eine Tendenz zur gestaffelten Konformation aufweist. Die Tetraeder der beiden Cuprat(II)anionen sind sich strukturell sehr ähnlich. Die Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  sind mit  $2.376(1) \text{ \AA} - 2.383(1) \text{ \AA}$  bzw.  $2.377(1) \text{ \AA} - 2.393(1) \text{ \AA}$  vergleichbar. Die Innenwinkel der Tetraeder  $\angle(\text{Br}-\text{Cu}-\text{Br})$  schwanken zwischen  $97.3(1)^\circ$  und  $130.9(1)^\circ$  bzw. zwischen  $97.5(1)^\circ$  und  $129.9(1)^\circ$ .



**Abbildung 3.4.2-1** In **25** liegen zwei kristallographisch unterschiedlichen Kationen und Anionen vor. Das Anion ist hierbei ein Cuprat(II).

Die Packung in **25** lässt sich auf ein stark verzerrtes CsCl Gitter zurückführen. Aufgrund der Anisotropie der Ionen lässt sich die Koordination der Kationen besser durch ein Parallelepiped (Spat) aus Cuprat(II)anionen mit der Koordinationszahl acht beschreiben, s. **Abb. 3.4.2-2**.

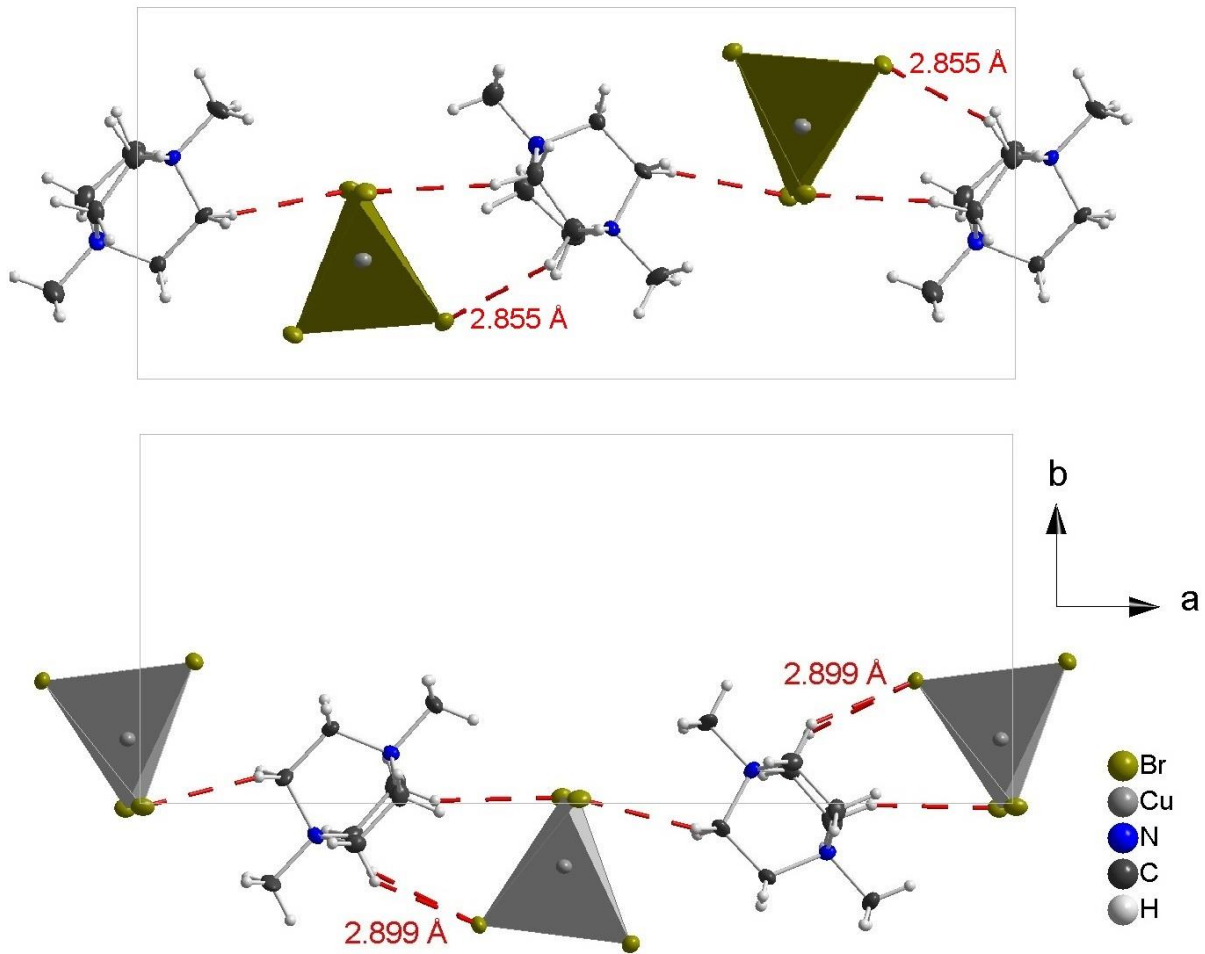
Die Anionen sind ihrerseits auch von acht Kationen umgeben. Vier der Kationen liegen etwas weiter vom Anion entfernt, womit sich die Koordinationszahl als  $4 + 4$  beschreiben lässt. Die Koordinationspolyeder um die Anionen lassen sich entfernt als überschneidende Tetraeder beschreiben.



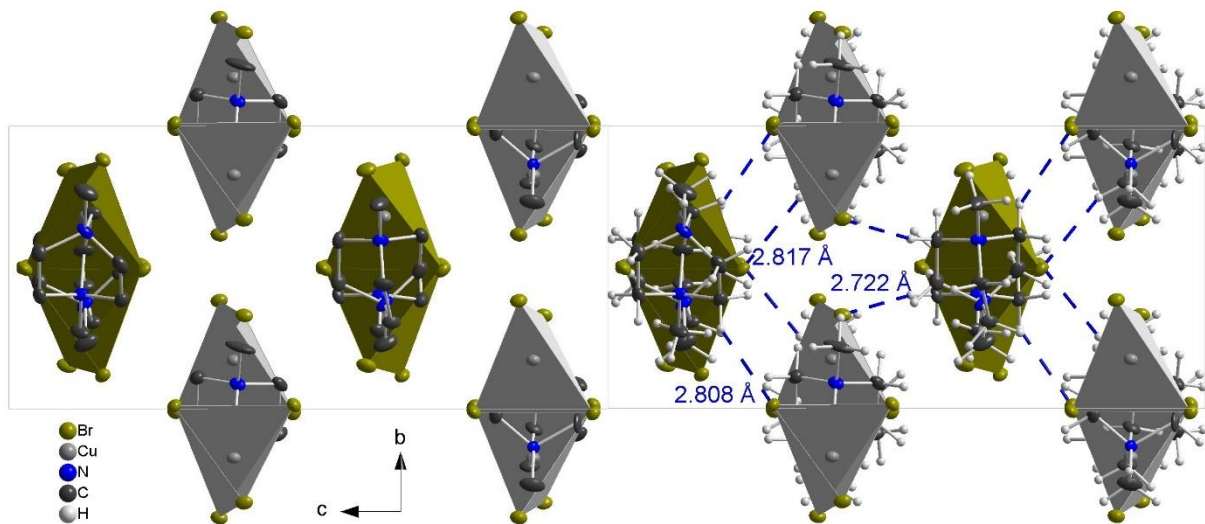
**Abbildung 3.4.2-2** Die Cuprat(II)anionen in **25** bilden ein Parallelepiped um die DabcoMe<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Dikationen

Ein weiterer Unterschied zur CsCl Struktur findet sich in der Lokalisation der CuBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> Anionen: Jeweils kristallographisch unterschiedlichen Ionenpaare bilden separate Stränge entlang der a-Achse, in welchen die DabcoMe<sub>2</sub><sup>2+</sup> Kationen alternierend um 45 ° in der ac-Ebene auslenken. Dies bildet eine Zickzack förmige Kette, in welcher die Cuprat(II) Tetraeder wie Keile abwechselnd oberhalb und unterhalb der Längsachse liegen, s. **Abb.3.4.2-3**. Neben den Coulomb Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Bausteinen von **25** sind diese über eine Vielzahl an schwachen C-H...Br Wasserstoffbrücken beginnend bei einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  von 2.855(1) Å bzw. 2.899(1) Å.

Diese Zickzackketten bilden eine Stabpackung aus, bei welcher jeder Strang von sechs anderen umgeben ist und ebenso über eine Vielzahl an C-H...Br Wasserstoffbrücken ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  von 2.722(1) Å verfügt, s. **Abb. 3.4.2-4**.



**Abbildung 3.4.2-3** Ionenpaare und Verknüpfung über Wasserstoffbrücken zu „Strängen“ in Zickzackform entlang *a*. Die grünen und grauen Polyeder zeigen die kristallographisch unterschiedlichen Cuprat(II)anionen.



**Abbildung 3.4.2-4** Die Ionenpaare in **25** bilden eine hexagonale „Stabpackung“ entlang *a*. Wasserstoffbrücken verbinden die einzelnen Stäbe. Die grünen und grauen Polyeder zeigen die kristallographisch unterschiedlichen Cuprat(II)anionen.



### 3.4.3 [MeIDabcoH]<sub>2</sub>[Cu<sub>4</sub>]I

[MeIDabcoH]<sub>2</sub>[Cu<sub>4</sub>]I (**26**) wurde aus MeIDabco Iodid Hydrochlorid (**11**; 1 eq.) mit Kupfer(I)iodid (1 eq.) und Kaliumiodid (1.5 eq.) in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Acetonitril bei Raumtemperatur synthetisiert. Über einen Zeitraum von einigen Monaten kristallisierten farblose Kristalle in Form von Planken in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.3-1** gegeben.

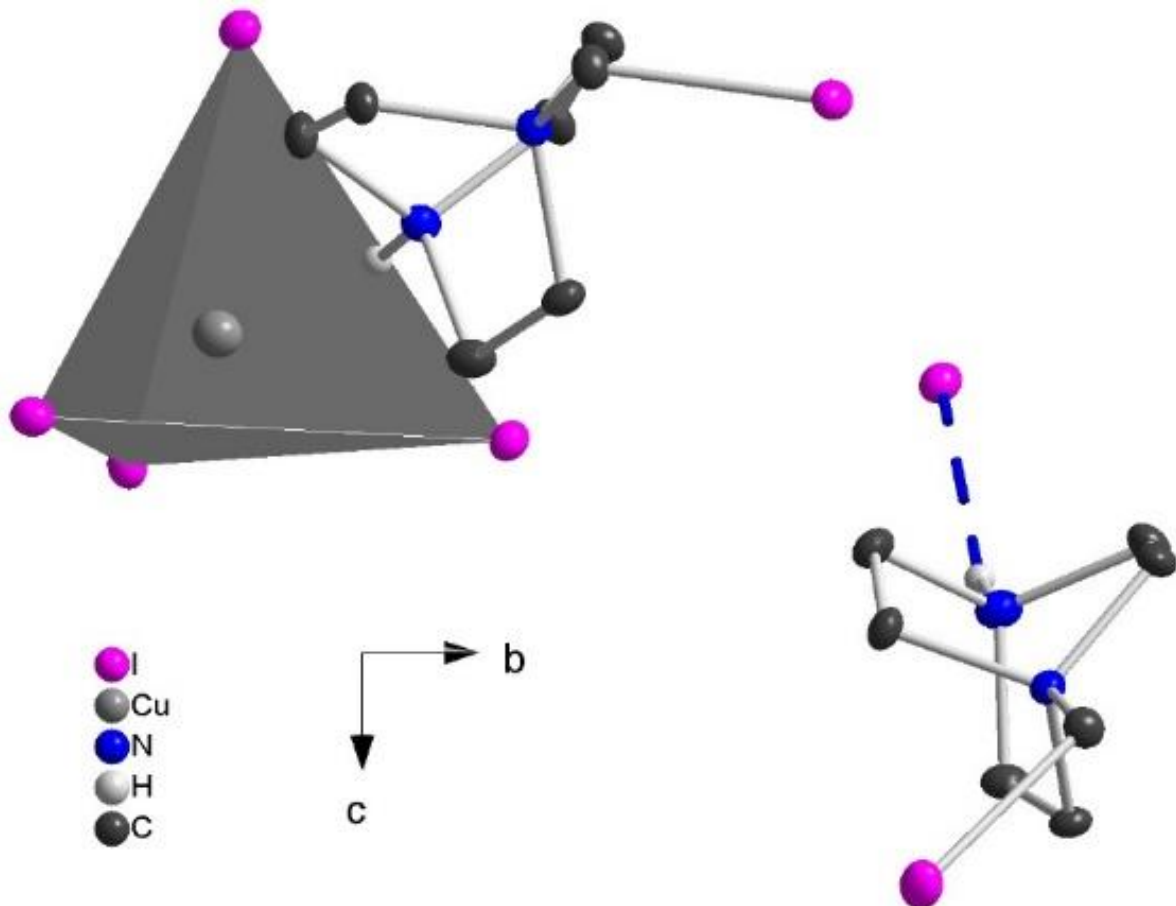
**Tabelle 3.4.3-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **26**

Verbindung	[MeIDabcoH] <sub>2</sub> [Cu <sub>4</sub> ]I ( <b>26</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	1206.26
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
$a$ / Å	8.581(1)
$b$ / Å	24.114(1)
$c$ / Å	13.170(1)
$\beta$ / °	95.42(1)
$V$ / Å <sup>3</sup> , $Z$	2712.9(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / gcm <sup>-3</sup>	2.953
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8.780
Extinktionskoeff.	0.00034(5)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
gemessene Reflexe	40495
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	9207 [ $R_{\text{int}} = 0.0253$ , $R_{\sigma} = 0.0205$ ]
Daten/Restr./Parameter	9207/0/235
GooF	1.240
$R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0183$ , $wR_2 = 0.0623$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0230$ , $wR_2 = 0.0812$
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.32/-1.68

Verbindung **26** ist aus einem isolierten Cu<sub>4</sub><sup>3-</sup> Cuprat(I)anion, einem freien Iodid und zwei MeIDabcoH<sup>2+</sup> Dikationen (s. **Kapitel 3.1.5**) aufgebaut. Auch wenn tetraedrische Cu<sub>4</sub> Baueinheiten sehr häufig bei Halogenocupraten(I) auftreten, so sind diese als isolierte Cluster überaus selten. In der Literatur ist nur ein isolierter Cu<sub>4</sub><sup>3-</sup> Komplex bekannt, welcher in Gegenwart von Piperazinium-Dikationen und dreidimensional inkommensurablen Polyiodid-Kanälen entsteht<sup>[8]</sup>.

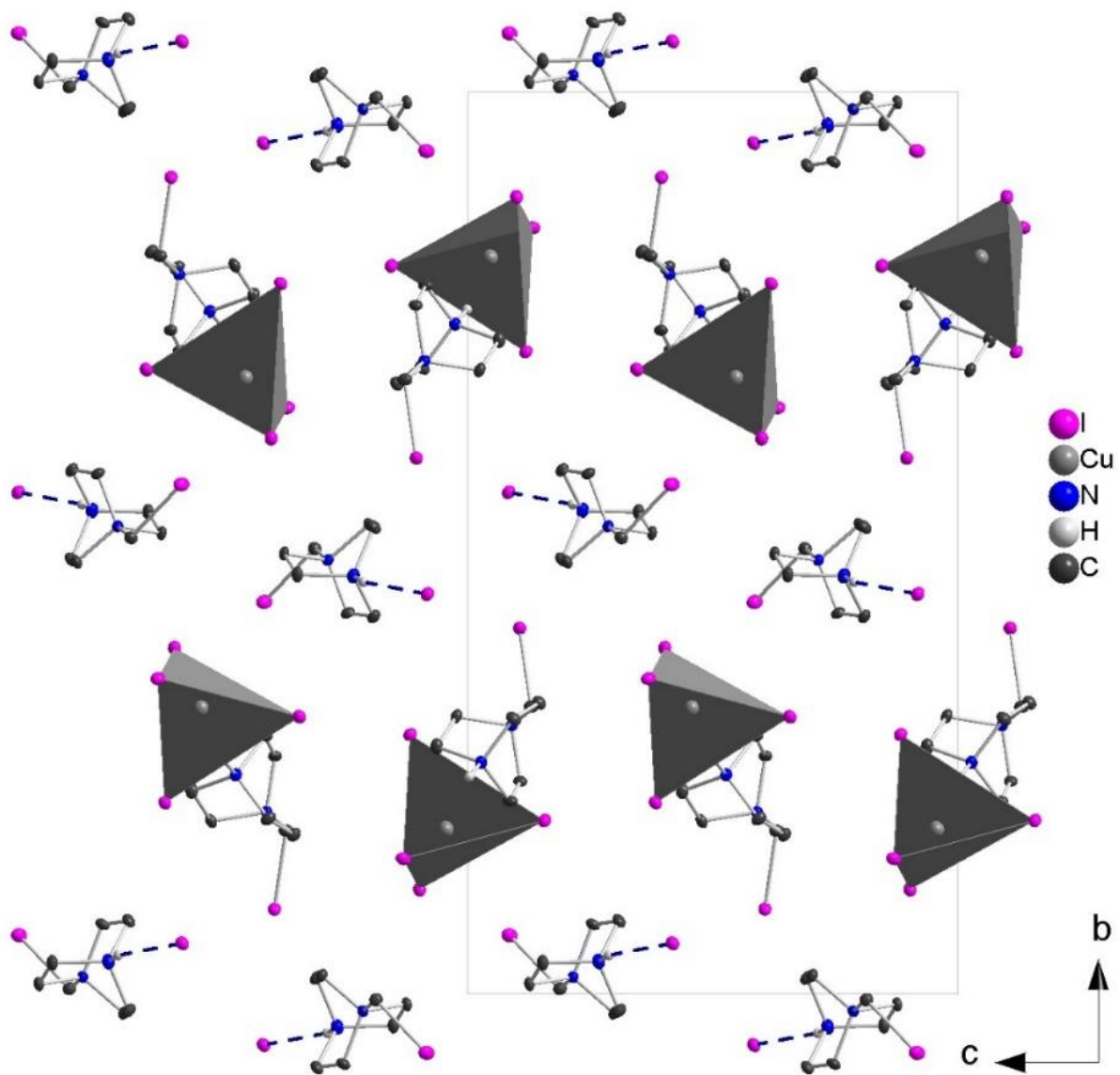
Weiterhin sind CuL<sub>3</sub><sup>3-</sup>-Cluster ( $L$  = alkylierte Phosphoadamantane) bekannt<sup>[167]</sup>. Diese weisen eine starke Fluoreszenz auf und sind als wasserlösliche Cu(I)-Cluster erfolgreich gegen menschliche Tumorzellen getestet worden<sup>[168]</sup>.

Das Cuprat(I)anion liegt leicht verzerrt vor mit Abständen  $d(\text{Cu-I})$  von 2.627(1) Å bis 2.713(1) Å und Tetraederwinkeln, welche von 101.6(1) ° bis 120.0(1) ° variieren, s. **Abb. 3.4.3-1**. Das Cuprat(I)anion der modulierten tetragonalen Struktur von Röhr und Janiak<sup>[8]</sup> zeigt mit Tetraederwinkeln von 107 ° bis 110 ° annähernd ideale Tetraeder-Geometrie und die Bindungslängen  $d(\text{Cu-I})$  liegen mit 2.677(2) Å etwa im Mittel der hier beobachteten Längen, wenn man den Temperaturunterschied von 170 K beachtet.



**Abbildung 3.4.3-1** In **26** liegen ein isoliertes  $\text{CuI}_4^{3-}$  und ein freies Iodid neben zwei  $\text{MeIDabcoH}^{2+}$  vor. Das freie Iodid ist über eine Wasserstoffbrücke (blau gestrichelt) an ein Kation gebunden.

Es liegen zwei  $\text{MeIDabcoH}^{2+}$  Dikationen vor, welche mit N-C-C-N Diederwinkeln von 16.6(6) ° und 22(1) ° beide in ekliptischer Konformation vorliegen. Ersteres ist mit seinem Ammoniumwasserstoffatom auf das Cuprat(I)anion ausgerichtet und bildet dazu schwache Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  ab 2.781(1) Å bei einem Bindungswinkel  $\sphericalangle(\text{N-H-I}) = 129.8(1)^\circ$ . Das andere Dikation bildet eine stärkere Wasserstoffbrücke zu einem freien Iodid aus mit  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.560(1)$  bei einem Bindungswinkel  $\sphericalangle(\text{N-H-I}) = 154.1(1)^\circ$ . Diese beiden Ionenpaare liegen in Schichten vor, welche über schwache Wasserstoffbrücken ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.871(1)$  Å verknüpft sind, s. **Abb. 3.4.3-2**.



**Abbildung 3.4.3-2** Die Packung von **26** besteht aus Schichten in der *ac*-Ebene. Diese sind neben den Kationen abwechselnd mit Iodiden bzw. Cupraten(I) (graue Tetraeder) besetzt.

### 3.4.4 (2,4,6-Trimethylchinolinium)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]

(2,4,6-Trimethylchinolinium)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**27**) wurde aus *para*-Toluidin Hydrobromid (**5**, 1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) in einer Solvothermalsynthese in Aceton bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Man erhält daraus eine gelb-braune Lösung und innerhalb von wenigen Tagen kristallisieren leicht gelbliche Blöcke, welche über einige Wochen luftstabil sind. Die Struktur bildet sich in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit *Z*=2. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.4-1** gegeben und die Zusammensetzung des organischen Heterozyklus wurde über eine Elementaranalyse bestätigt, s. **Tabelle 3.4.4-2**.

**Tabelle 3.4.4-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **27**

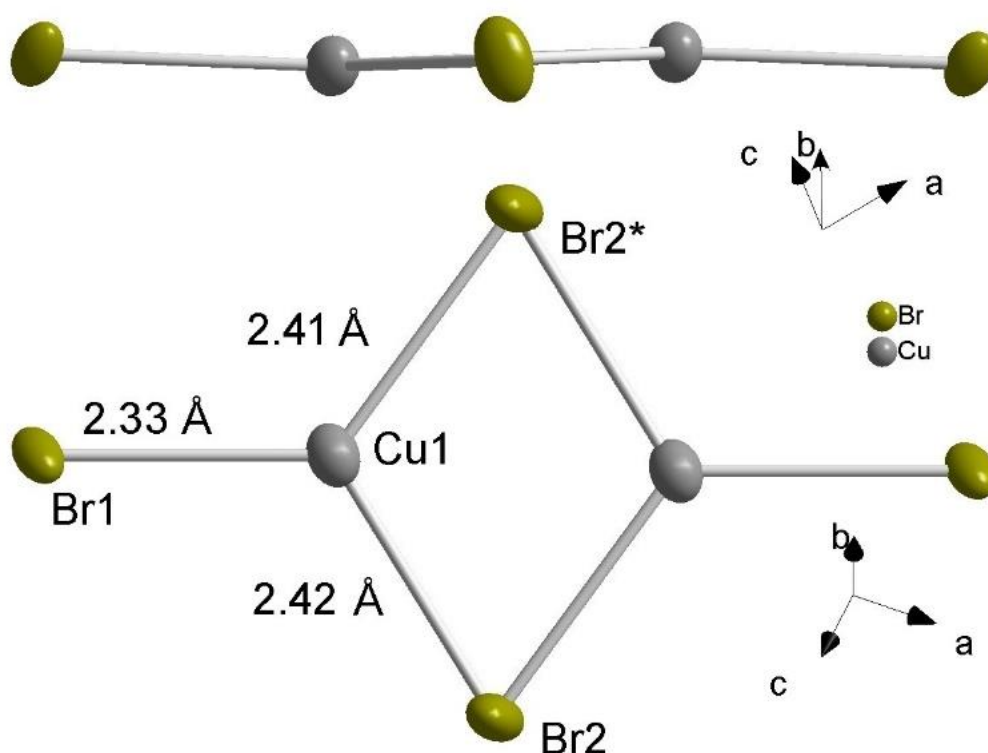
Verbindung	(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N)[Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] ( <b>27</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	791.20
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> / Å	7.571(1)
<i>b</i> / Å	8.845(1)
<i>c</i> / Å	10.580(1)
$\alpha$ / °	76.96(1)
$\beta$ / °	75.35(1)
$\gamma$ / °	76.72(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	656.5(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.001
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7.722
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	6346
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	2669 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0249, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0318]
Daten/Restr./Parameter	2669/0/148
Goof	1.084
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0275, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0631
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0362, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0666
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.62/-0.42

**Tabelle 3.4.4-2** CHN-Elementaranalyse von **27**. Die Massenanteile der grau hinterlegten Zeile sind aus der Stöchiometrie der Kristallstruktur berechnet. Die Massenanteile der beiden folgenden Zeilen sind gemessen.

Einwaage	Kohlenstoff [%]	Wasserstoff [%]	Stickstoff [%]
Berechnet	36.4	3.6	3.5
1.214 mg	36.87	3.72	3.45
1.255 mg	36.33	3.70	3.31

Das Cuprat(I) in **27** besteht aus kantenverknüpften trigonal planaren  $\text{CuBr}_3^{2-}$  Einheiten, die über eine gemeinsame Kante zu  $\text{Cu}_2\text{Br}_4^{2-}$  verknüpft sind. In der Literatur wurde dieser Cluster bereits häufig beschrieben<sup>[169-177]</sup>. Er kristallisiert entweder zusammen mit alkylierten Ammonium- und Phosphoniumkationen oder mit aromatischen Heterozyklen, welche mindestens zwei Ringe oder weitere konjugierte Reste aufweisen.

Das  $\text{Cu}_2\text{Br}_4^{2-}$  Anion ist mit einer Innenwinkelsumme am Kupfer von  $359.5(3)^\circ$  annähernd planar aufgebaut. Die Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  betragen  $2.33(1) \text{ \AA}$  für das endständige Br1 und  $2.42(1) \text{ \AA}$  bzw.  $2.41(2) \text{ \AA}$  für die verknüpfenden Br2 und Br2\* und der Abstand  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$  beträgt  $2.70(1) \text{ \AA}$ , s. **Abb. 3.4.4-1**.

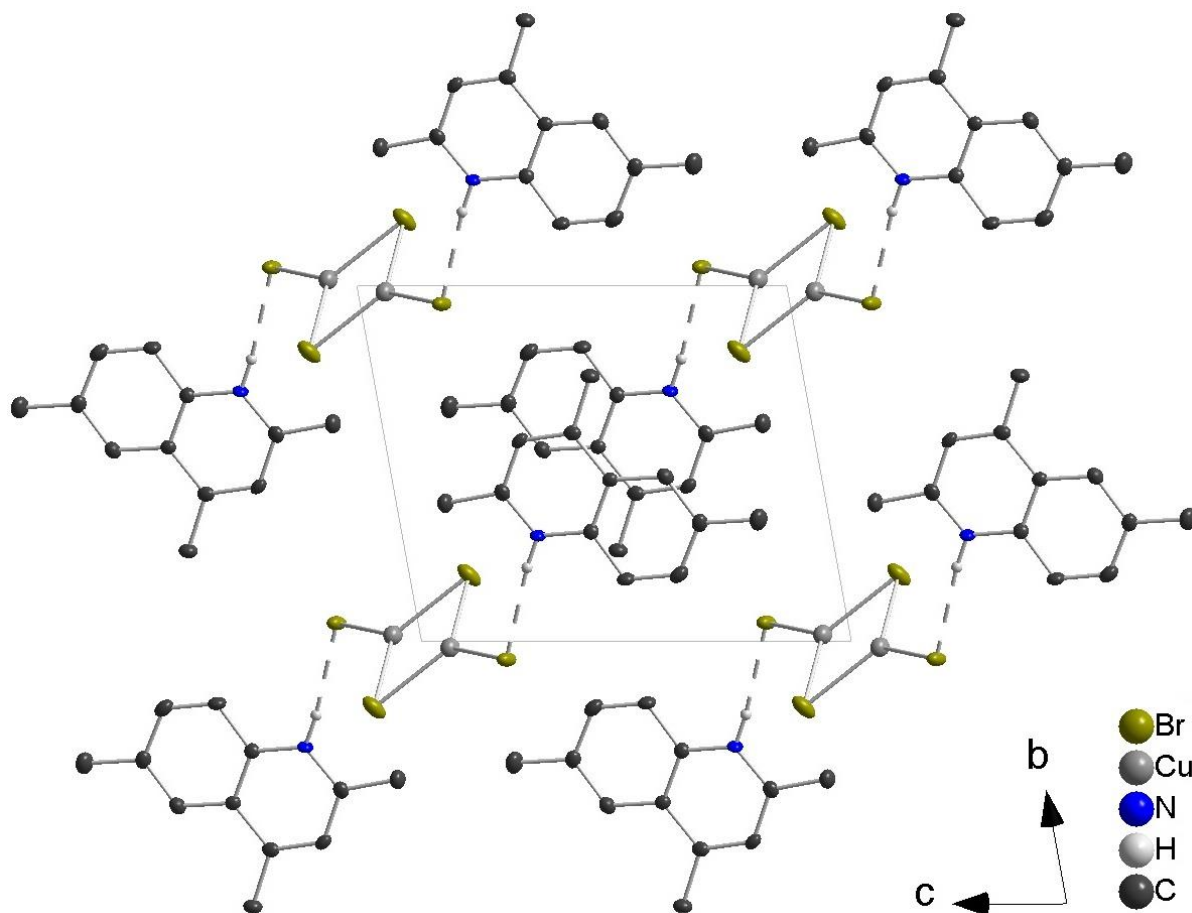


**Abbildung 3.4.4-1** Das  $\text{Cu}_2\text{Br}_4^{2-}$  Anion in **27** ist nicht planar; \* -x, -y, 2-z

Die beiden terminalen Bromoliganden Br1 bilden Wasserstoffbrücken zu den 2,4,6-Trimethylchinoliniumionen mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.43(1) \text{ \AA}$  und einem Winkel  $\angle(\text{N}-\text{H}-\text{Br}) = 174.1(1)^\circ$  aus, so dass an jedes Komplexanion zwei Heterozyklen koordinieren. Weitere  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$  Wasserstoffbrücken beginnen mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.86(1) \text{ \AA}$ . Diese Heterozyklen bilden, ähnlich zu ihren Halogenid Salzen (s. **Kapitel 3.3.1**)  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aus. Hierbei sind die Aromaten alternierend antiparallel zu einander angeordnet und bilden auf diese Weise Kolonnen mit einem Schichtabstand von  $3.5(1) \text{ \AA}$ , s. **Abb. 3.4.4-3**. Die Kolonnen der Aromaten bilden hierbei eine tetragonale Stabpackung aus, in welcher die anionischen Cluster zwischen je vier Kolonnen liegen und diagonal gegenüber

liegende Kolonnen über N-H...Br Wasserstoffbrücken verbinden, s. **Abb. 3.4.4-2**. Über C-H...Br Wasserstoffbrücken wird ein dreidimensionales Netzwerk geknüpft.

**27** zeigt bei Raumtemperatur sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm als auch 366 nm eine schwache Fluoreszenz im orangen Bereich auf. Detaillierte Fluoreszenzspektren wurden bisher nicht aufgenommen.



**Abbildung 3.4.4-2** Packung von **27** mit N-H...Br Wasserstoffbrücken (gestrichelt) und  $\pi$ -Stacking der Heterocyclen entlang *a*. An Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen nicht dargestellt.

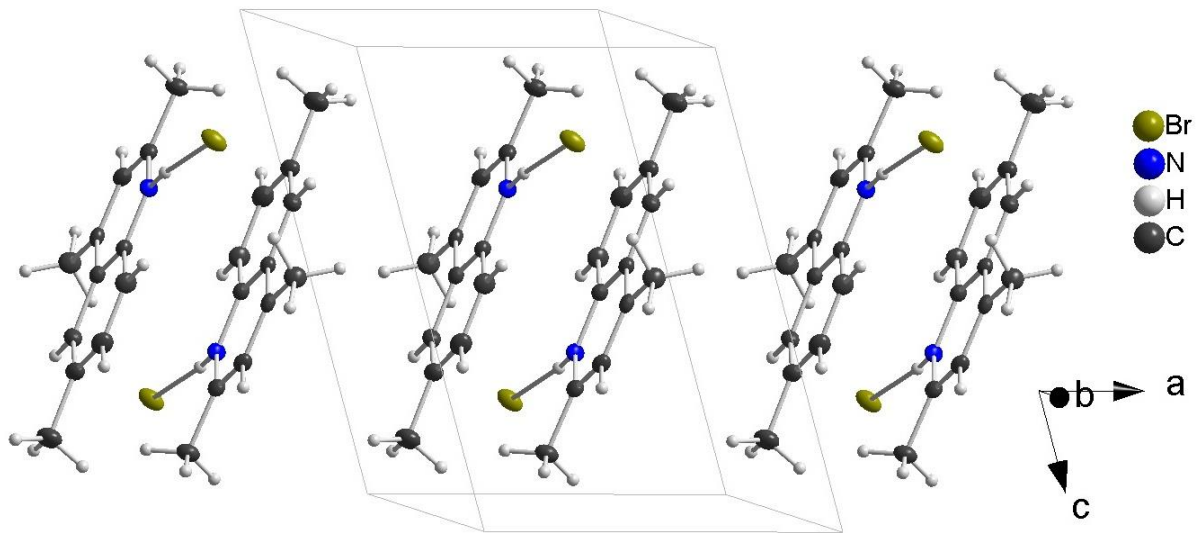


Abbildung 3.4.4-3 Die Heterocyclen in **27** bilden Stacks entlang a.

### 3.4.5 [MeIDabco]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I)

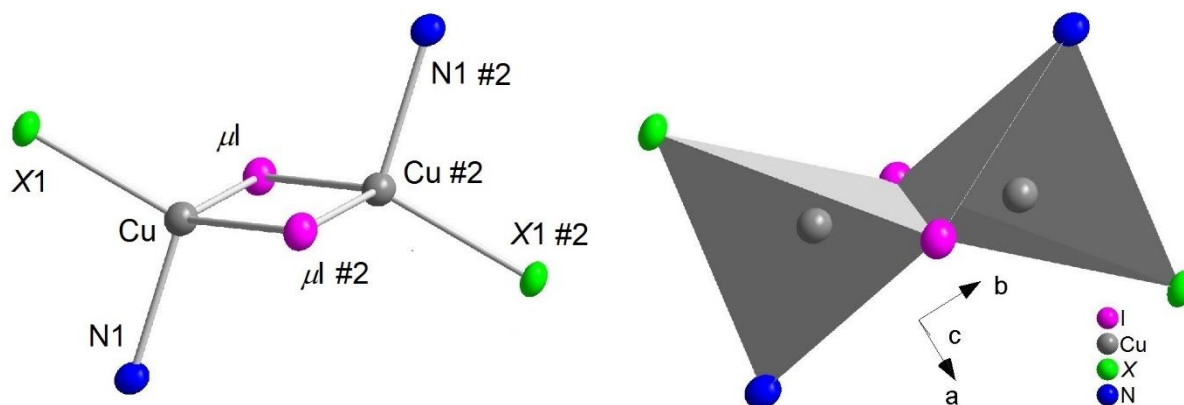
Die drei Halogenocuprate(I) [MeIDabco]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) (**28** – **30**) wurden bei Raumtemperatur in einer Ampulle mit Aceton hergestellt. Als Edukte wurden Kupfer(I)halogenide (1 eq.) und MeIDabco Iodid (**10**, 1 eq.) eingesetzt. Die Chloro- und Bromverbindungen bildeten sich innerhalb eines halben Jahres phasenrein in Form sehr kleiner farbloser Nadeln. Die Iodverbindung hingegen bildet kleine farblose Planken. Diese Planken kristallisierten langsam über einen Zeitraum von zwei Jahren als Nebenphase eines gelblichen Gemenges bestehend aus Kupfer(I)iodid und **43** (s. **Kapitel 3.5.7**). **28** und **29** sind isotyp und kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* *Z* = 8. **30** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit *Z* = 4. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.5-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.5-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **28**, **29** und **30**

Verbindung	[(MeIDabco)CuClI] <sub>2</sub> <b>(28)</b>	[(MeIDabco)CuBrI] <sub>2</sub> <b>(29)</b>	[(MeIDabco)CuI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>(30)</b>
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	478.99	523.45	570.44
Temperatur/ K	123.8(10)	123.0(1)	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	11.751(1)	11.8810(5)	8.2969(2)
<i>b</i> / Å	13.359(2)	13.4816(6)	12.7469(3)
<i>c</i> / Å	16.382(2)	16.7563(8)	12.7620(3)
$\beta$ / °			104.537(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2571.6(5), 8	2683.9(2), 8	1306.49(5), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	Agilent Technologies SuperNova	
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.474	2.591	2.900
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm <sup>-1</sup>	6.672	41.627	57.728
Extinktionskoeff.		0.0004(2)	0.00017(2)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
gemessene Reflexe	9032	6208	10620
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	3035 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0729, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0864]	2567 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0360, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0394]	2582 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0437, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0313]
Daten/Restr./ Parameter	3035/0/118	2567/0/118	2582/0/118
GooF	0.988	1.037	1077
<i>R</i> -Werte [ $\geq 2\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0406, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0710	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0363, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0908	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0694
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0724, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0842	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0424, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0950	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0294, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0713
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.42/-1.38	1.13/-1.32	1.00/-1.21



Die Verbindungen **28** – **30** enthalten ein  $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{X}_2]^{2-}$  Dianion ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), welches aus zwei kantenverknüpften, trigonal pyramidalen  $\text{CuI}_2\text{X}$  Einheiten zusammengesetzt ist. Zusammen mit den koordinierenden MelDabco Liganden ergeben sich zwei kantenverknüpfte Tetraeder, s. Abb. **3.4.5-1**.



**Abbildung 3.4.5-1**  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{I}_2^{2-}$ -Anion in **28** – **30** mit  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ : Die Koordinationspolyeder von Kupfer (grau) sind über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft. Der Stickstoff N1 ist Teil eines MelDabco-Liganden.

Die Kupferatome und die verknüpfenden Iod-Liganden liegen in einer Ebene und die terminalen Halogenoliganden sowie die organischen Liganden koordinieren jeweils in trans-Position zueinander (s. **Abb. 4.4.5-1**). Die Koordinationspolyeder um Kupfer sind, aufgrund der unterschiedlichen Liganden, leicht verzerrt und die Kupferlagen sind in Richtung der drei Halogenoliganden verschoben. Die größte Verzerrung der Tetraeder hin zur trigonalen Koordination weist die Bromo-Verbindung auf, welche von den drei Verbindungen den kürzesten Abstand  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2.561(2) \text{ \AA}$  aufweist. Weitere Abstände der Koordinationspolyeder sind in **Tabelle 3.4.5-2** gelistet.

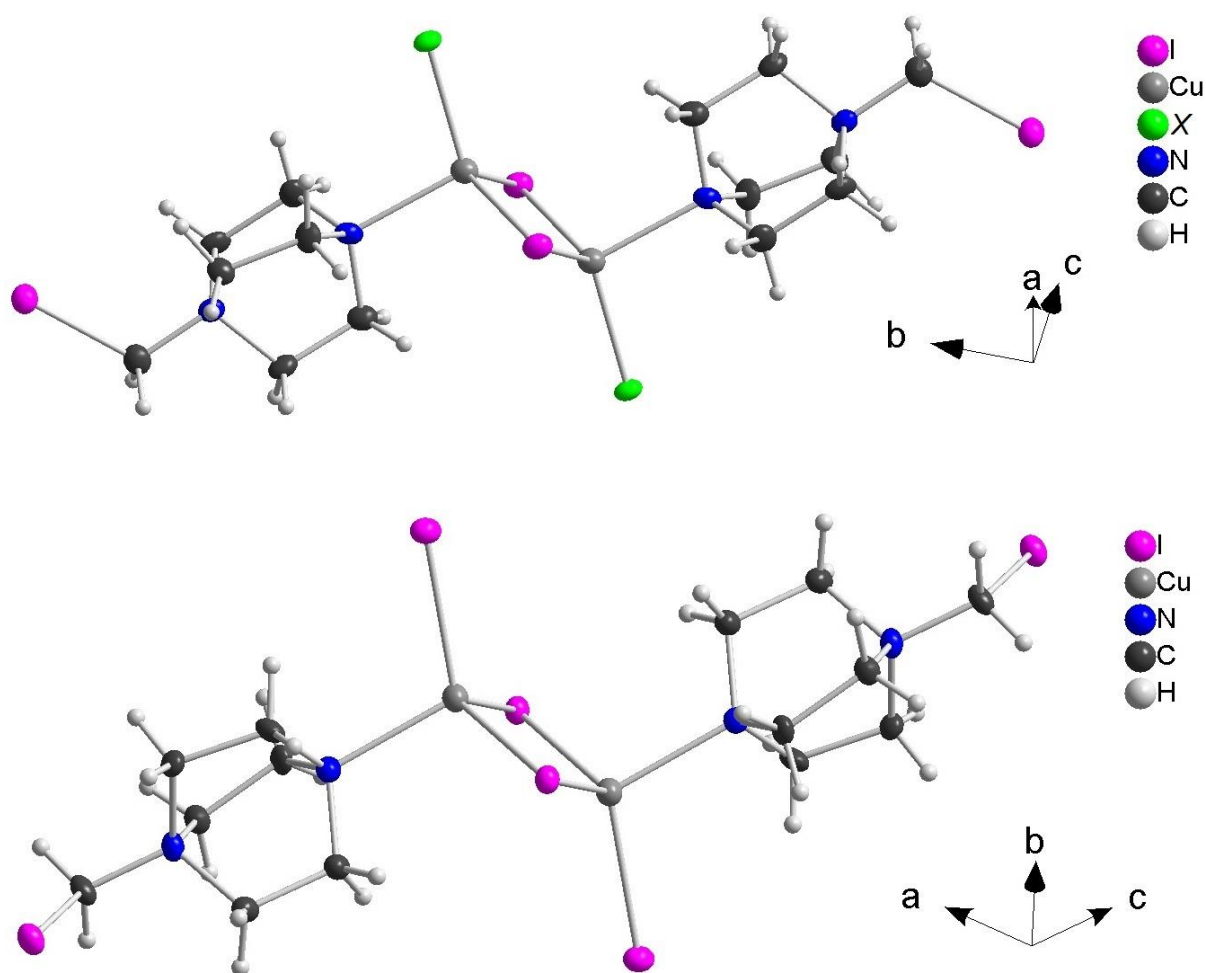
**Tabelle 3.4.5-2** Bindungsabstände in **28**, **29** und **30**, Atomzuordnung s. **Abb. 3.4.5-1**

	<b>28</b>	$d/\text{\AA}$	<b>29</b>	$d/\text{\AA}$	<b>30</b>	$d/\text{\AA}$
Cu	$\mu\text{I}$	2.646(1)	$\mu\text{I}$	2.632(1)	$\mu\text{I}$	2.651(1)
	$\mu\text{I} \#2$	2.654(1)	$\mu\text{I} \#2$	2.652(1)	$\mu\text{I} \#2$	2.663(1)
	Cl1	2.331(2)	Br1	2.452(1)	I1	2.600(1)
	N1	2.166(6)	N1	2.145(6)	N1	2.167(5)
Cu	Cu #2	2.603(2)	Cu #2	2.561(2)	Cu #2	2.748(2)

Unter Einbezug der organischen Liganden handelt es sich bei **28** – **30** um neutrale Cluster der Summenformel  $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{X}_2\text{L}_2]$  ( $L = \text{organischer Ligand}$ ). Derartige kantenverknüpfte Tetraeder wurden in der Literatur bereits mehrfach beschrieben, jedoch sind darunter keine Vertreter bekannt, bei welchen Iodoliganden neben Chloro-oder Bromoliganden in einem Cluster koordinieren. Bei den Chlorocupraten(I) sind zwei ähnliche Komplexe bekannt, bei welchen die organischen Liganden 1-Chloromethyl-Dabco<sup>[178]</sup> und über Schwefel koordinierendes 6-Mercaptourotropinium<sup>[179]</sup> sind. Bromocuprate(I) dieser Cluster sind bekannt mit den organischen Liganden DabcoEt<sup>[10]</sup>, verschiedenen Derivaten von Tetrethiafulvalenen<sup>[180-184]</sup>, mehrkernigen Chelatliganden<sup>[185]</sup> sowie einem über Schwefel gebundenen

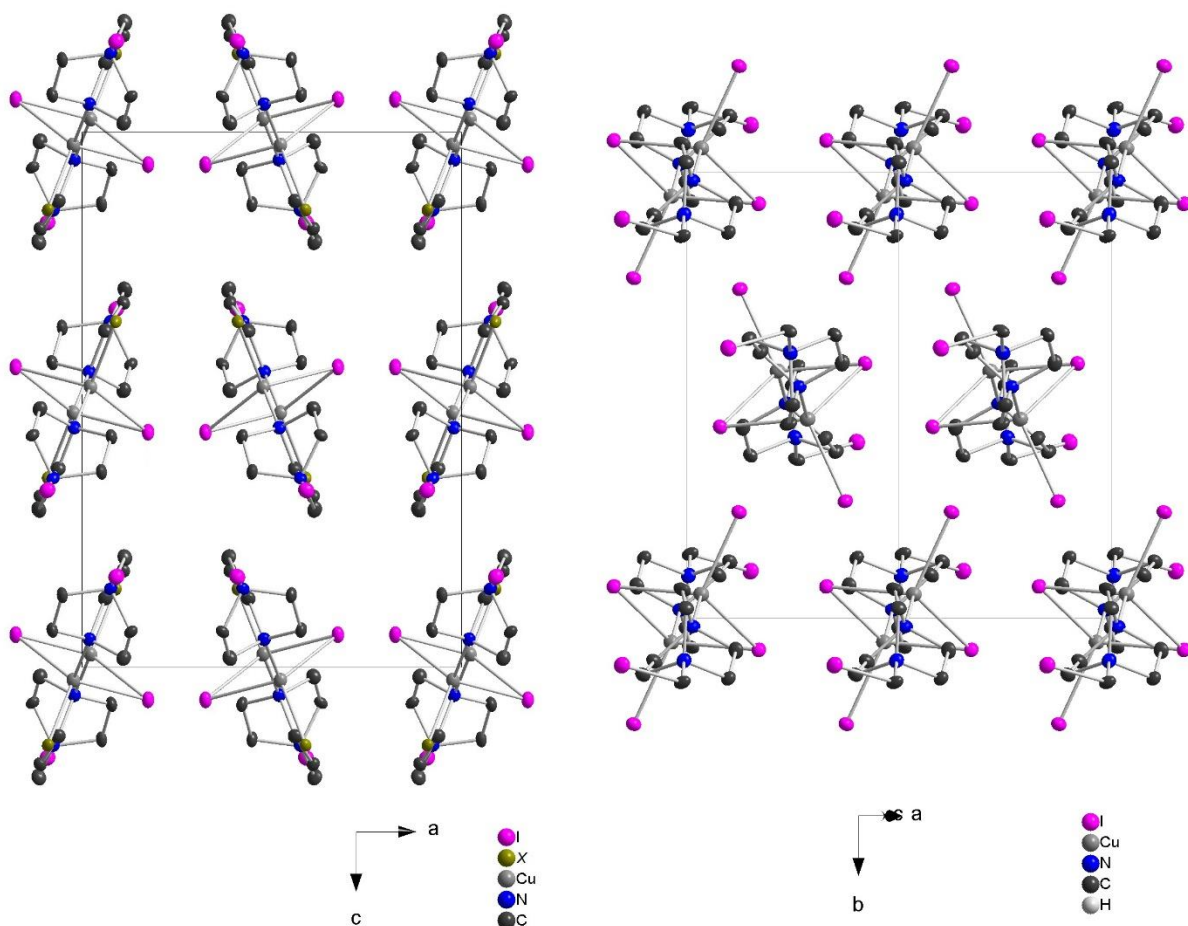
Pyridinumerivat<sup>[186]</sup>. Iodocuprate(I) dieser Form sind mit *N*-Methyl-Phosphoadamantan<sup>[187]</sup>, einem Benzamidazolinderivat und einem Triphenylphosphin<sup>[188]</sup> bekannt. Überwiegend treten diese  $\text{Cu}_2\text{X}_4\text{L}_2$ -Cluster ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) aber als Bausteine von *catena*-Strukturen oder Cuban-Komplexe auf, in welchen *L* sowohl diverse organische Liganden als auch Halogenoliganden sind.

Die Kationen der Verbindungen **28** – **30** sind einfach geladene MeI Dabco-Liganden, welche über Stickstoffatome in trans-Stellung an das  $[\text{Cu}_2\text{X}_2]^{2-}$  Dianion koordinieren. Die Dabco Moleküle liegen gestaffelt vor mit N-C-C-N-Diederwinkeln von 12 -14 ° (**28**), 13 – 16 ° (**29**) und 18-19 ° (**30**). Die I-C Bindung der Iodomethyl-Gruppe liegt in **28** und **29** in einer Ebene mit den beiden Cu-Atomen. In **30** hingegen ist sie um 90 ° zu dieser Ebene gedreht (s. **Abb. 3.4.5-2**).



**Abbildung 3.4.5-2** Molekülstruktur der  $\text{Cu}_2\text{L}_6$ -Komplexe von **28** und **29** (oben) und **30** (unten) mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Die Orientierung der kovalent gebundenen, endständigen Iod-Atome unterscheidet sich in den beiden dargestellten Komplexen.

Die Komplexe sind stark anisotropen und sind entlang ihrer Längsachse in Kolonnen angeordnet. In **28** und **29** bilden diese Kolonnen eine tetragonale Stabpackung entlang der *b*-Achse. In **30** liegen Kolonnen in  $[1\ 0\ -1]$  Richtung vor, und sind hexagonal gepackt, s. **Abb. 3.4.5-3** und **Abb. 3.4.5-4**).

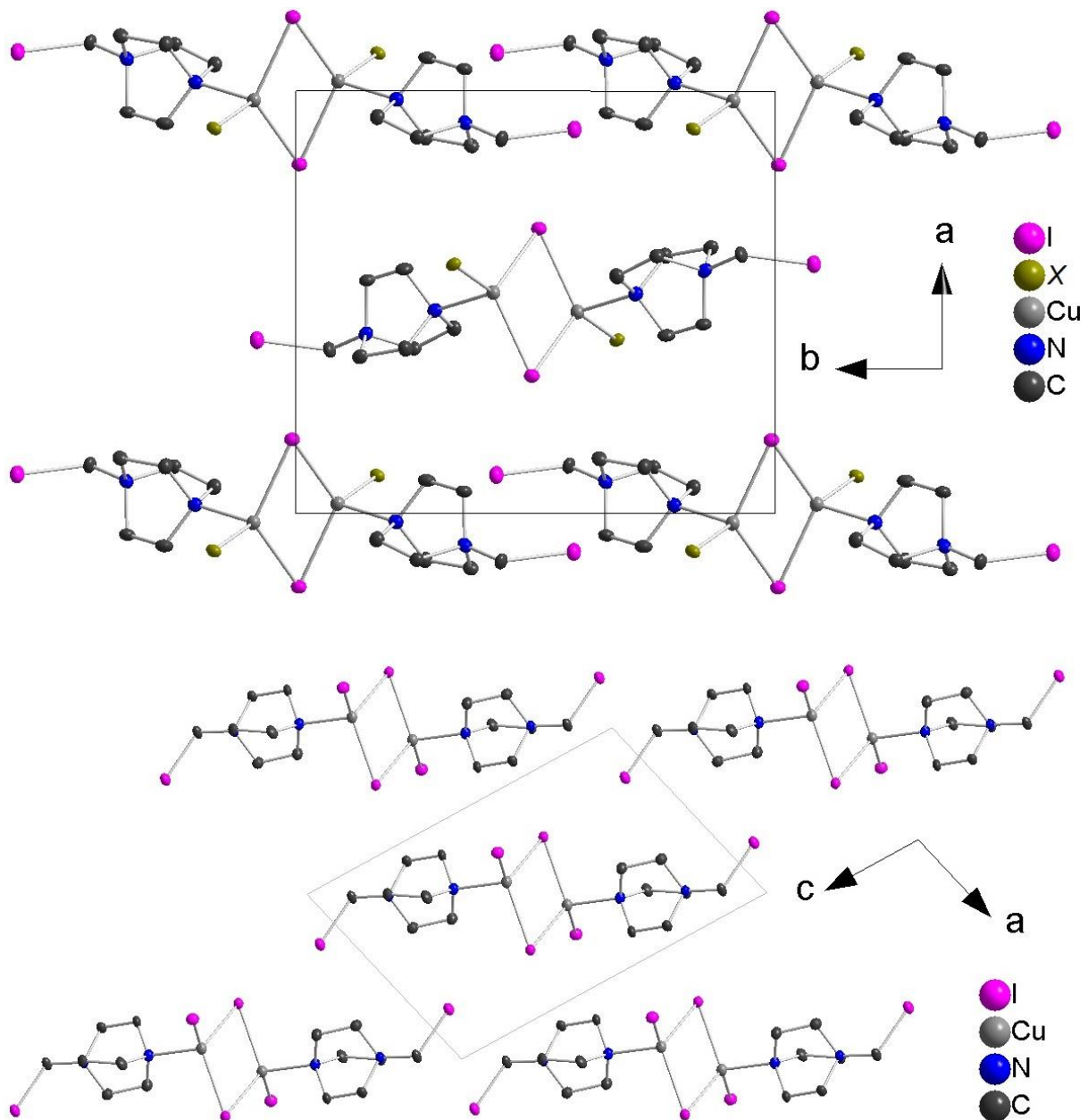


**Abbildung 3.4.5-3** Tetragonale Packung in **28** und **29** (links, X = Cl, Br) und hexagonale Packung in **30** (rechts); Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Betrachtet man die Kantenlängen der beiden Modifikationen in der Projektion von Abb. **3.4.5-3**, so erkennt man, dass die Schichten in **30** einen markant kleineren Schichtabstand zueinander haben als in **28** und **29**. Die entsprechende Kantenlänge  $c$  in **28** und **29** beträgt  $16.4 \text{ \AA}$  (bzw.  $16.8 \text{ \AA}$ ), während die entsprechende Kantenlänge  $b$  in **30** lediglich  $12.8 \text{ \AA}$  beträgt. Im Gegenzug dazu liegen die Kolonnen innerhalb der Schichten in **30** weniger dicht gepackt vor, was die Kantenlänge  $c$  bei **28** und **29** mit  $11.8 \text{ \AA}$  (bzw.  $11.9 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zur äquivalenten Länge in **30** mit  $13.6 \text{ \AA}$  zeigt. Der Grund für die unterschiedliche Packung dürfte sich in den Auslenkungen der Iodomethyl-Gruppen finden, welche in **28** und **29** in die Richtung der nächsten Schichten auslenken und in **30** parallel zu den Schichten vorliegen. Insgesamt ist die Packungsdichte von **30** höher als die der anderen Modifikation. Das Zellvolumen von **30** ist (genormt auf ein identisches  $Z$ ) kleiner als das von **29**, trotz des geringeren Volumens der Bromoliganden.

Die Pulverdiffraktogramme von **28** und **29** bei Raumtemperatur stimmen, abgesehen von einer Verschiebung, welche durch den Temperaturunterschied bedingt ist, mit den berechneten Diffraktogrammen der Tieftemperatur Daten überein. Bei **30** hingegen kann das Raumtemperatur Pulverdiffraktogramm ohne Fremdreﬂexe einer anderen orthorhombischen Zelle  $a = 11.6640(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3166(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.8049(3) \text{ \AA}$  und  $V = 1121.3(1) \text{ \AA}^3$  mit einem FOM

von 206 zugeordnet werden. Dies spricht für eine temperaturabhängige Phasenumwandlung des Iodicuprates(I), wie sie aufgrund des Unterschiedes zu den Kristallstrukturdaten von **28** bis **30** erwartet werden konnte. Über eine DSC Messung mit einer Messrate von 10 °C/min konnte jedoch kein Signal erhalten werden, welches für eine Phasenumwandlung spricht. Eine Einkristallstrukturanalyse der Raumtemperaturmodifikation von **30** wurde bisher nicht durchgeführt.



**Abbildung 3.4.5-4** Seitenansicht der tetragonalen Packung in **28** und **29** (oben,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und der hexagonalen Packung in **30** (unten); Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Die Verbindungen **28** – **30** weisen eine Vielzahl an schwachen  $\text{C-H}\cdots\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Wasserstoffbrücken auf. **28** zeigt die kürzesten Iod-Wasserstoffbrücken bei Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.101(1) \text{ \AA}$  vom  $\mu\text{I}$  innerhalb der Schichten und Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  ab  $3.076(1) \text{ \AA}$  von den

Iodomethyl-Gruppen zu den nächsten Schichten, sowie Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  zwischen den Schichten ab 2.644(1) Å. **29** zeigt innerhalb der Schichten analoge Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  ab 3.154(1) Å und zwischen den Schichten ab 3.199(1) Å sowie Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  zwischen den Schichten ab 2.821(1) Å. Die kürzesten Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  der Iodo-Verbindung liegen bei 3.106(1) Å von  $\mu\text{I}$  und führen zu einem 3D-Netzwerk.

Bei Raumtemperatur und bei Kühlung mit Flüssigstickstoff wurde mit Anregungswellenlängen von 254 nm und 366 nm beim Chlorocuprat(I) (**28**) und beim Iodocuprat(I) (**30**) keine Photolumineszenz festgestellt. Das Bromocuprat(I) (**29**) zeigt bei Kühlung mit Flüssigstickstoff hingegen eine gelbe Photolumineszenz. Detaillierte Untersuchungen wurden zu der Fluoreszenz dieser drei Verbindungen noch nicht durchgeführt.

### 3.4.6 [MeIDabcoH]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Die Verbindung [MeIDabcoH]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] (**31**) wurde aus MeIDabco Iodid Hydrobromid (**12**, 1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) mit Kaliumbromid (1.5 eq.) unter Luftausschluss in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril bei Raumtemperatur synthetisiert. Über einen Zeitraum von mehreren Monaten kristallisierten farblose Blöcke in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit *Z* = 2. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.6-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.6-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **31**

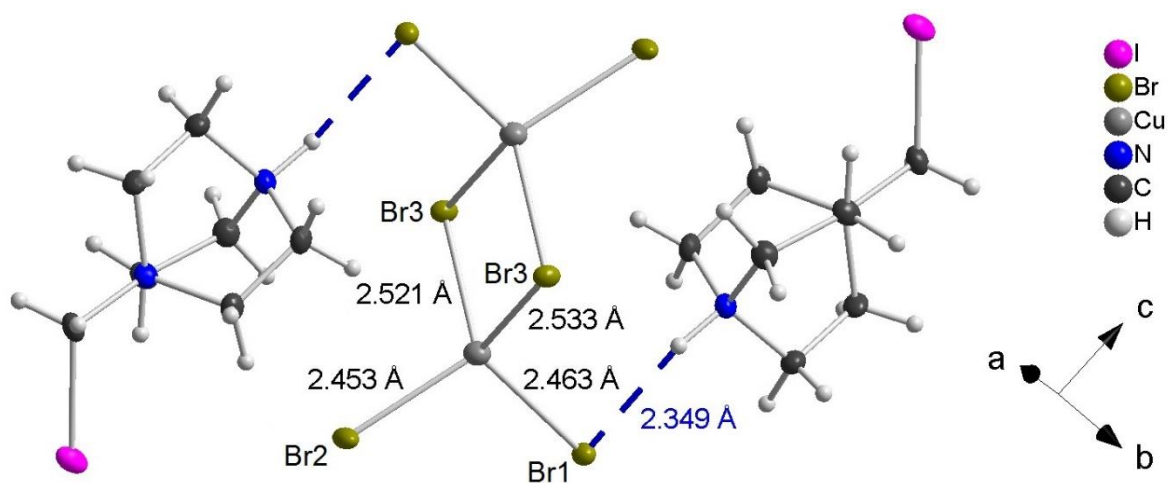
Verbindung	[MeIDabco][Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] ( <b>31</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	1114.76
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	7.481(1)
<i>b</i> / Å	14.255(1)
<i>c</i> / Å	12.861(1)
β / °	95.74(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1364.6(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / gcm <sup>-3</sup>	2.713
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	30.063
Strahlung, λ / Å	CuKα (λ = 1.54184)
gemessene Reflexe	11691
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	2696 [R <sub>int</sub> = 0.0318, R <sub>σ</sub> = 0.0226]
Daten/Restr./Parameter	2696/0/131
GooF	1.111
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0221, wR <sub>2</sub> = 0.0556
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0236, wR <sub>2</sub> = 0.0563
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.31/-0.92

**31** enthält ein Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Cuprat(I)anion, welches aus zwei kantenverknüpften CuBr<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut ist. In der Literatur sind diese kantenverknüpfte Tetraeder bekannt und kristallisieren zusammen mit einem Derivat von Tetrathiafulvalen<sup>[180]</sup>, *N*-Methylethylendiammonium<sup>[189]</sup>, *m*-Xylendiammonium<sup>[190]</sup> und 4-Bromo-3-Chloro-anilinium<sup>[191]</sup>. Viel häufiger tritt es aber als Baueinheit von *catena*-Cupraten(I) oder als Cuprat(II) auf.

Die Bindungslängen *d*(Cu-Br) in **31** der μBr Liganden sind mit 2.521(1) Å und 2.533(1) Å weiter vom Kupfer entfernt als die terminalen Br Liganden (2.453(1) Å und 2.463(1) Å) und zusätzlich ist der Br3-Cu-Br3-Winkel mit 91.0(1) ° sehr viel spitzer als die restlichen Tetraederwinkel (107.9(1) ° bis 121.5(1) °) was zu einem langen Abstand *d*(Cu-Cu) = 3.543(3) Å führt. Dieser ist signifikant länger als in den ähnlichen Clustern von **28** – **30** (2.561(2) Å bis 2.748(3) Å).

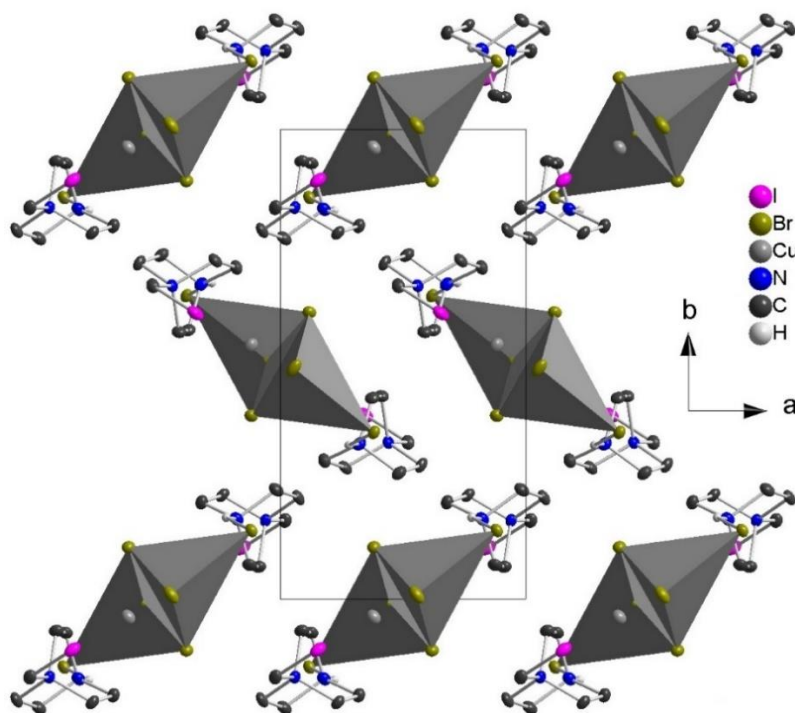


Über einen der terminalen Bromoliganden koordinieren die MeIDabco<sup>+</sup> Kationen über starke N-H...Br Wasserstoffbrücken mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.349(1) \text{ \AA}$  und einem N-H-Br Winkel von  $140.9(1)^\circ$ , s. **Abb 3.4.6-1**.



**Abbildung 3.4.6-1** Molekülstruktur von **31**: Das  $\text{Cu}_2\text{Br}_6^{4-}$ -Anion ist über Wasserstoffbrücken (blau gestrichelt) an die Kationen koordiniert.

Bedingt durch das ähnliche Grundgerüst des Cuprat(I)anions weist auch die Packung von **31** Merkmale auf, welche in **28** – **30** auftreten. So kann man beispielsweise auch hier eine AB-Stapelung unterschiedlich ausgelenkter Komplexanionen sehen, welche eine Fischgrät Musterung aufweist. Bedingt durch die unterschiedliche Koordination der Kationen lässt sich hier jedoch eher von isolierten Clustern statt Kolonnen sprechen, s. **Abb. 3.4.6-2**. Weiterhin liegen auch hier Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  und  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  vor. Ab  $2.825(1) \text{ \AA}$  bzw.  $3.239(1) \text{ \AA}$  führen zu einer Verknüpfung zu dreidimensionalen Netzwerken.



**Abbildung 3.4.6-2** Die Cu-Koordinationspolyeder (grau) liegen in **31** schichtweise in unterschiedlicher Orientierung vor

### 3.4.7 [N,N-Diethyl-anilinium]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]

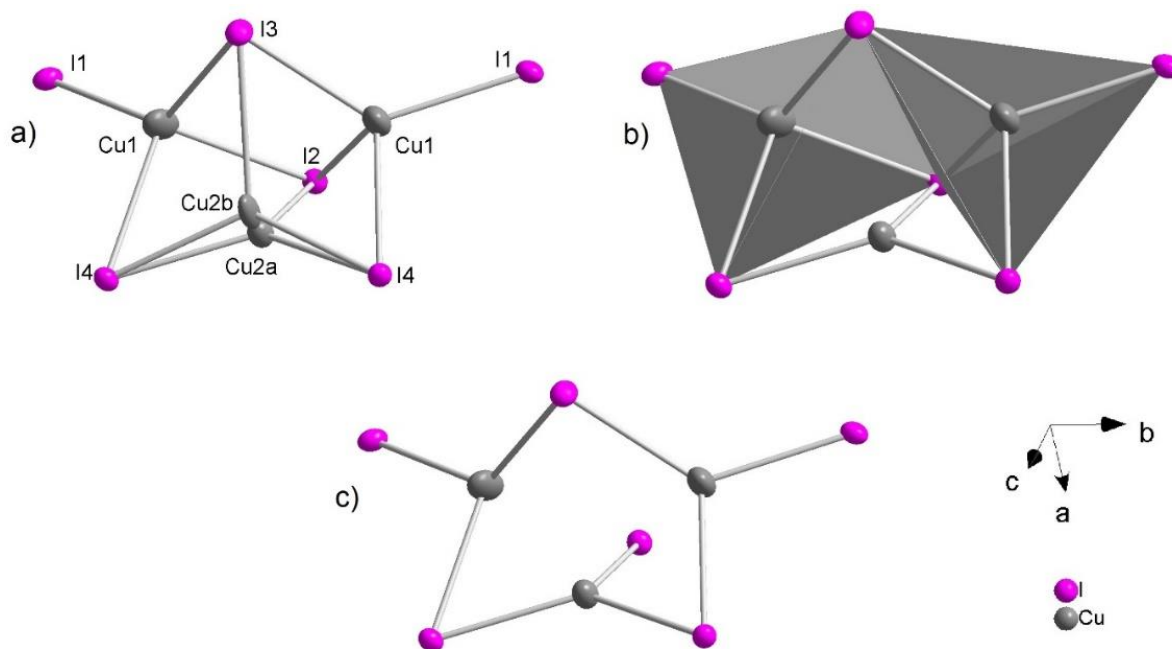
[N,N-Diethyl-anilinium]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>I<sub>6</sub>] (**32**) wurde aus N,N-Diethylanilin Hydroiodid (**3**, 1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) mit Kaliumiodid (1.5 eq) in Wasser in einer Hydrothermalsynthese bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Neben den Edukten kristallisierten im Verlauf von wenigen Monaten farblose Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit *Z* = 8. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.7-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.7-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **32**

Verbindung	[DeaH] <sub>3</sub> [Cu <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ] ( <b>32</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	1402.74
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>a</i> / Å	15.969(1)
<i>b</i> / Å	22.679(1)
<i>c</i> / Å	11.339(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	4106.3(2), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / gcm <sup>-3</sup>	2.269
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	6.074
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	14662
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	4247 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0371, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0376]
Daten/Restr./Parameter	4247/0/222
GooF	1.083
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0250, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0467
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0323, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0529
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.96/-1.30

Das Komplexanion in **32** besteht aus einer Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>-Einheit mit kantenverknüpften Tetraedern, welche zusätzlich über eine planare CuI<sub>3</sub> Einheit über je eine Kante verknüpft sind, s. **Abb. 3.4.7-1**. In der Literatur ist dieses Komplexanion nur zweimal beschrieben und kristallisiert mit einem Cobaltocenium Sandwichkomplex<sup>[192]</sup> und mit dem Dabco(Butyl)<sub>2</sub> Dikation<sup>[193]</sup>. Das analoge Bromocuprat(I) wurde bisher ebenso nur ein einziges Mal beschrieben mit N-Methylpiperidinium als Kation<sup>[10]</sup>. Ähnlich zu dem von S. Maderlehner entdeckten Bromocuprat(I) und dem Iodocuprat(I) mit DabcoBu<sub>2</sub> ist auch in **32** eine Splitlage des trigonal koordinierten Kupfers vorhanden und die fehlgeordneten Kupferlagen können auf 73% für Cu2a und 27% für Cu2b in einem Abstand von 0.6 Å verfeinert werden (vgl. 87% und 13% mit einem Abstand von 0.4 Å beim Bromocuprat(I))<sup>[10]</sup>.





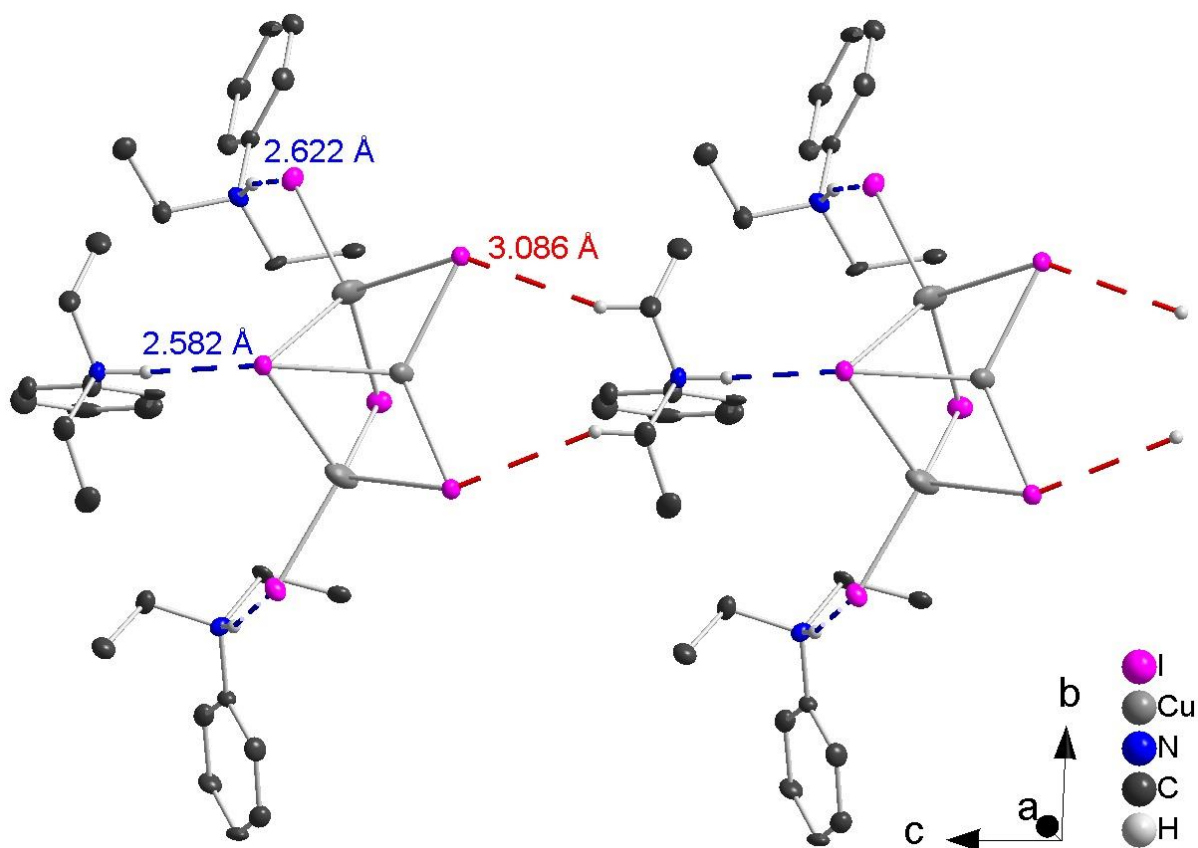
**Abbildung 3.4.7-1**  $\text{Cu}_3\text{I}_6^{3-}$ -Anion in **32**, **a**) mit Cu-Split-Lage, **b**) mit Cu-Koordinationspolyeder, die über eine planare  $\text{CuI}_3$  Einheit und eine gemeinsame Kante verknüpft sind, **c**) als drei planare, über Ecken verknüpfte,  $\text{CuI}_3$  Einheiten

Bei Betrachtung der Bindungslängen des Komplexanions fallen große Unterschiede auf, s. **Tabelle 3.4.7-2**. Erwartungsgemäß finden sich die kürzesten Cu-I-Bindungen mit dem terminalen Iodoliganden in den  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern und mit dem verbrückenden Iodoliganden in der trigonalen  $\text{CuI}_3$  Einheit und die längste Cu-I-Bindung wird zum dreifach verbrückenden I2 ausgebildet. Die Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  zwischen den tetraedrisch und den trigonal koordinierten Kupferlagen sind kürzer als in metallischem Kupfer ( $2.556 \text{ \AA}$ )<sup>[194]</sup> während der Abstand zwischen beiden tetraedrisch koordinierten Cu mit  $3.594(1)$  viel länger ist. Diese kurzen Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  ergeben sich, da die trigonale  $\text{CuI}_3$ -Einheit zwei gemeinsame Kanten mit den kantenverknüpften Tetraedern besitzen. Neben der Splitlage von Cu2 (mit 73% und 27% bei  $0.6 \text{ \AA}$  Abstand) kann auch für Cu1 eine Splitlage (30% und 70% mit  $0.2 \text{ \AA}$  Abstand) eingeführt werden, welche bei gleichwertigen Gütefaktoren der Verfeinerung den sehr kurzen Abständen  $d(\text{Cu1-Cu2})$  geringfügig entgegenwirkt ( $2.565 \text{ \AA}$  zwischen stärker besetzten Splitlagen und  $2.440 \text{ \AA}$  zwischen den schwächer besetzten Splitlagen). Die kurzen Abstände  $d(\text{Cu1-I2})$  und  $d(\text{Cu2-I4})$  sind hierbei ein Hinweis auf die starke elektrostatische Abstoßung der nahe beieinander liegenden Cu1 und Cu2. Entsprechend ist die Cu1-I2 Bindung mit  $2.918(1) \text{ \AA}$  so lang, dass man den Komplex tendenziell auch als Ring aus drei über je zwei Ecken verknüpften  $\text{CuI}_3$ -Einheiten beschreiben kann (s. **Abb. 3.4.7-1 c**)).

**Tabelle 3.4.7-2** Abstände  $d(\text{Cu-I})$  und  $d(\text{Cu-Cu})$  in **32**

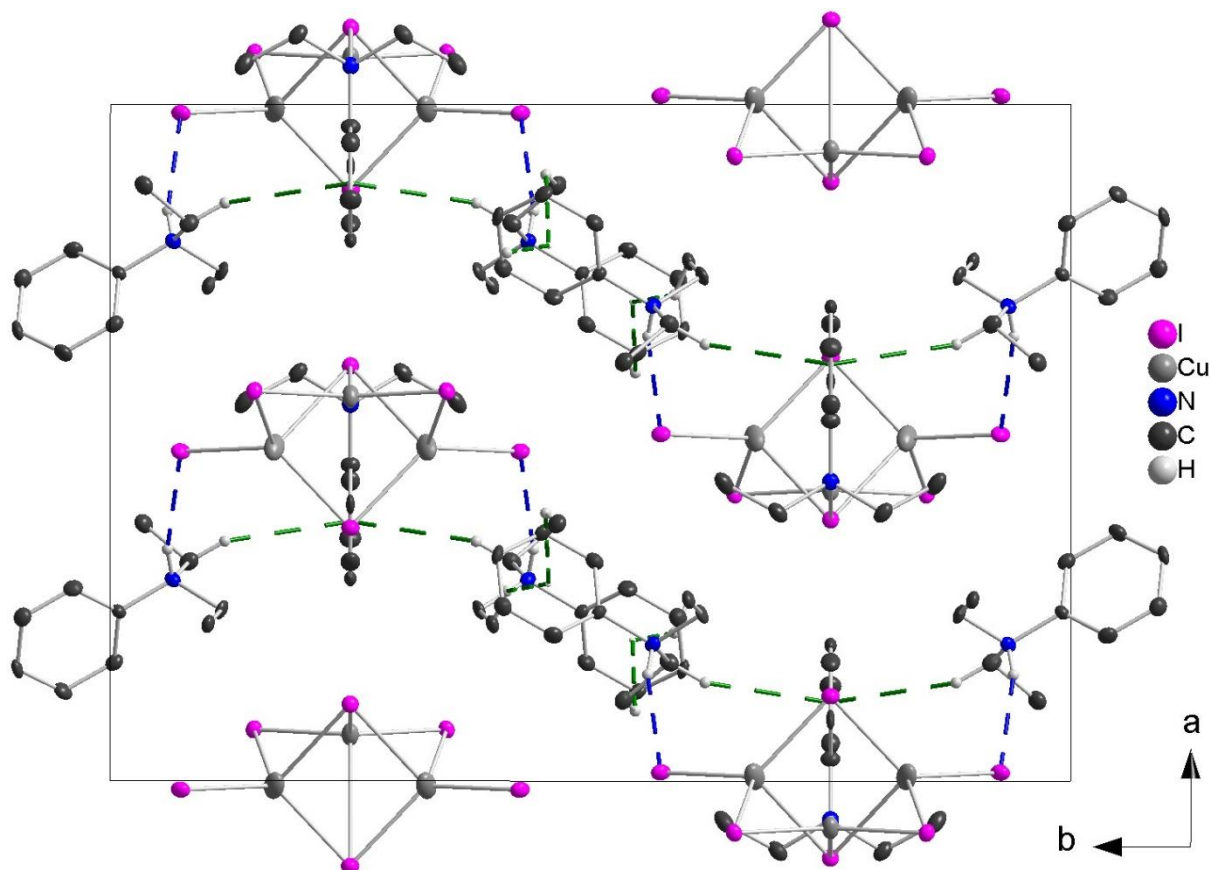
Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$	Abstände der Splitlage		
Cu1	I1	2.522(1)	Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$
	$\mu_3$ -I2	2.918(1)	Cu2a	$\mu_3$ -I2	2.672(1)
	$\mu$ -I3	2.634(1)		$\mu$ -I3	(3.258(1))
	$\mu$ -I4	2.781(1)		$\mu$ -I4	2.524(1)
Cu-Atom	Cu-Atom		Cu2b	$\mu$ -I2	(3.098(1))
Cu1	Cu1	3.594(1)		$\mu_3$ -I3	2.827(1)
	Cu2a	2.532(1)		$\mu$ -I4	2.518(1)
	Cu2b	2.467(1)			

Die Kationen in **32** sind *N,N*-Diethylanilinium Ionen (s. **Kapitel 3.1.1**). Die Wasserstoffatome sind frei verfeinert und der Torsionswinkel des Ammonium-Wasserstoffatoms zur Ebene des Anilins beträgt  $3.0(1)^\circ$ . Diese sind über  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  Wasserstoffbrücken an die terminalen I1 und das dreifach verbrückende I3 mit Abständen von  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.622(1)\text{Å}$  und einem  $\text{N-H-I}$  Bindungswinkel von  $164.3(1)^\circ$  bzw.  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.582(1)\text{Å}$  und einem  $\text{N-H-I}$  Bindungswinkel von  $163.0(1)^\circ$  gebunden. Die kürzesten Wasserstoff-brücken mit an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen betragen  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.086(1)\text{Å}$  mit einem  $\text{C-H-I}$  Winkel von  $153.8(1)^\circ$  und verknüpfen die Ionenpaare zu Ketten in *c*-Richtung, s. **Abb. 3.4.7-2**.



**Abbildung 3.4.7-2** Die Kationen und Anionen in **32** sind über  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  (blau) und  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  (rot) Wasserstoffbrücken verknüpft. Die restlichen Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

Neben den Wasserstoffbrückensystemen treten auch Vernetzungen über  $\pi$ -H Wechselwirkungen innerhalb von Kolonnen in *c*-Richtung auf. Die Diethylanilinium Ionen liegen darin in antiparalleler Stapelung vor, wodurch Abstände von den Schwerpunkten der aromatischen Ringe zu den Wasserstoffatomen der Ethylgruppen benachbarter Ionen von 3.159(1) Å und 3.363(1) Å auftreten. Weiterhin verknüpfen diese Kolonnen durch vergleichbare  $\pi$ -H Wechselwirkungen in *b*-Richtung mit Abständen von 3.213(1) Å, s. **Abb. 3.4.7-3**.



**Abbildung 3.4.7-3** Packung in **32** mit  $\pi$ -H Wechselwirkungen (grün) und N-H...I Wasserstoffbrücken (blau); an Kohlenstoffatomen gebundene Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt

Die Fluoreszenz von **32** wurde nicht untersucht, da durch die lange Reaktionszeit und geringe Ausbeute im Rahmen dieser Arbeit keine ausreichende Menge der phasenreinen Substanz synthetisiert werden konnte.

### 3.4.8 [(DabcoMe)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>]

[(DabcoMe)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>] (**33**) wurde aus Dabcodihydrobromid<sup>[195]</sup> (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) mit Kaliumbromid (1.5 eq.) in Wasser und Methanol (2 eq.) in einer Hydrothermalsynthese bei 120 °C für acht Tage synthetisiert. Neben feinen Abscheidungen von elementarem Kupfer bildeten sich farblose Kristalle in kubischer, stark verwachsener Struktur. Aufgrund der geringen Qualität und Reproduzierbarkeit der Kristalle konnten bei der Strukturverfeinerung nur mangelhafte Gütefaktoren erhalten werden. Aus Vergleichsdaten der ähnlichen Bromo- und Iodo-Verbindung mit ethyliertem Dabco<sup>[10]</sup> sowie der analogen Iodo-Verbindung mit methyliertem Dabco<sup>[67]</sup> konnte die Struktur der kubischen Raumgruppe *Pa*-3 mit *Z* = 24 zugeordnet werden. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.8-1** gegeben.

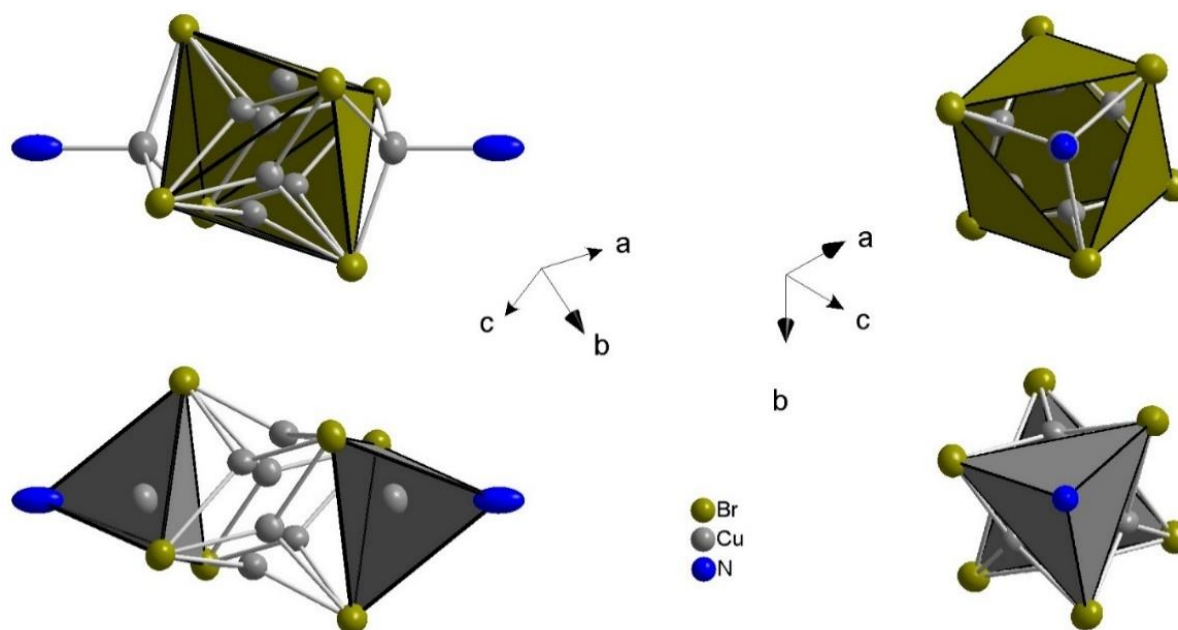
**Tabelle 3.4.8-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **33**

Verbindung	[(DabcoMe) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> ] ( <b>33</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	988.04
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pa</i> -3 (Nr. 205)
<i>a</i> / Å	13.672(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2555.9(1), 24
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.568
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	12.673
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	25664
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	873 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1872, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0403]
Daten/Restr./Parameter	873/0/56
Goof	1.204
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1902, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.4724
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1935, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.4734
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	2.98/-1.99

Mit *R*<sub>1</sub>- und *wR*<sub>2</sub>-Werten von 19 % und 47 %, sowie einem *R*<sub>int</sub> mit 19 % sind die Fehlerwerte der hier beschriebenen Strukturlösung ausgesprochen hoch. Dieser Strukturvorschlag ist somit keinesfalls eindeutig, und wird auf Grundlage der beiden oben genannten Verbindungen vorgeschlagen. Es wurden mehrere Kristalle dieser Verbindung untersucht, bei denen sowohl der Habitus als auch die Beugungsbilder auf einen sauber gewachsenen Einkristall vermuten lassen. Es ist zu vermuten, dass in diesen Kristallen je Verwachsungen vorliegen.

Das Komplexanion von **33** besteht aus einem [Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Cluster, in welchem die Bromoliganden oktaedrisch angeordnet sind. Dieser Br<sub>6</sub>-Oktaeder umgibt sechs Cu<sup>2+</sup>-Lagen, deren Besetzungsparameter symmetriebedingt 1/3 beträgt, und ist an zwei gegenüberliegenden Flächen von Cu<sup>1+</sup> überkappt. Ebenso lässt sich der Cluster als verzerrter Adamantankäfig mit zwei organischen Liganden in trans-Stellung betrachten. Während Cu<sup>2</sup>

eine trigonale Koordination (mit leichter Auslenkung zum Inneren des Oktaeders) beschreibt, liegt Cu1 in tetraedrischer Koordination von drei Bromoliganden und einem DabcoMe vor, s. **Abb3.4.8-1**. Den Bromolagen wurden ebenso Splitbesetzungen von 95% und 5% angerechnet. Die Br Lagen in diesem Komplex sind symmetrieäquivalent und spannen ein Br<sub>6</sub>-Oktaeder auf.



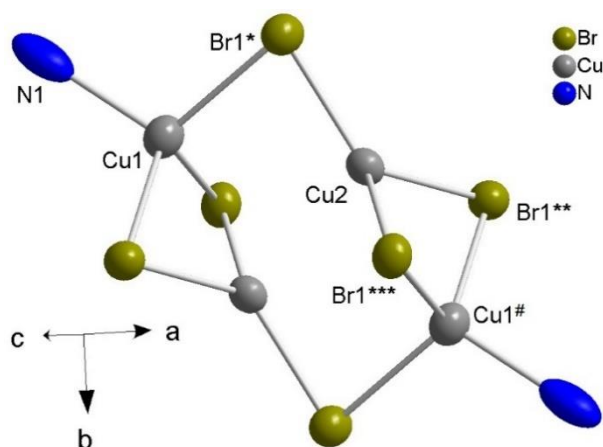
**Abbildung 3.4.8-1** Koordinationspolyeder in **33**, Br<sub>6</sub>-Oktaeder um trigonal planar koordinierte Cu2 (oben, grün) und Tetraeder um Cu1 (unten, grau)

Die Bindungsabstände der Koordinationssphäre der Kupferatome sind in **Tabelle 3.4.8-2** gegeben. Irrationale kurze Abstände der fehlgeordneten Cu2 Lage sind nicht angegeben. Die Cu-Br-Bindungen des tetraedrisch koordinierten Kupfers sind symmetriebedingt identisch und spannen Br-Cu-Br-Winkel von 109.9(1) ° auf. Die N-Cu-Br-Winkel sind mit 109.0(1) ° etwas kleiner. Das trigonal koordinierte Cu2 zeigt einen kurzen und zwei längere Abstände  $d(\text{Cu-Br})$  mit Br-Cu-Br-Winkeln von 109.3(1) ° bis 124.7(1) ° auf. Diese Unterschiede werden durch die elektrostatische Abstoßung der Cu2 Ionen zu kanten- bzw. eckenverknüpften CuBr<sub>3</sub>N Tetraedern verursacht, womit auch die kürzeren Abstände  $d(\text{Cu}_2\text{-Cu}_1)$  länger als in elementaren Kupfer bleiben (2.556 Å)<sup>[194]</sup>. Die Abstände der fehlgeordneten Cu2 Lagen zueinander sind vergleichbar kurz, da die trigonal koordinierten Cu2 mit einer Summe der Br-Cu-Br-Winkeln von 354(1) ° etwas aus der planaren Geometrie zueinander hin ausgelenkt sind.

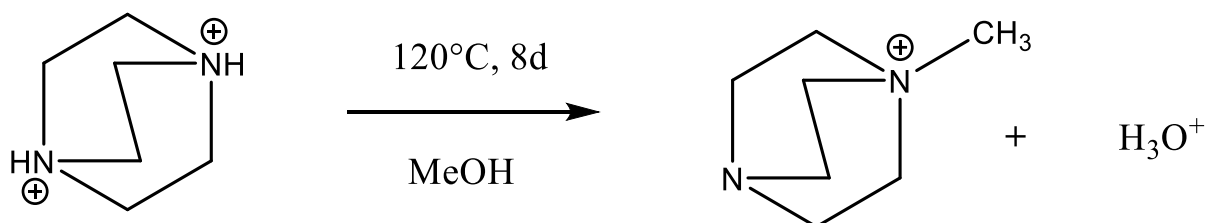
Der Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Cluster findet sich in der Literatur mit Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammonium<sup>[196]</sup>, mit einem gemischt valenten kationischen Kupfer(II,I)komplex mit Bromoliganden und Phenantrolin als Liganden<sup>[197]</sup>, dem Tetrapropylammonium, dem Butyltriphenylphosphonium<sup>[171]</sup> und mit Bis(DabcoEt)<sup>[10]</sup> als Kationen. Während in all den oben genannten Verbindungen jeweils eine Fehlordnung der Cu-Atome vorliegt, ist mit Piperaziniumliganden ein Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Cluster ohne Fehlordnung der Cu-Atome bekannt<sup>[9]</sup>.

**Tabelle 3.4.8-2** Bindungsabstände des Komplexanions in **33**

Cu-Atom	Ligandatom	d/ Å
Cu1	N1	2.15(1)
	$\mu$ Br1	2.50(1)
Cu2	$\mu$ Br1*	2.28(1)
	$\mu$ Br1**	2.45(1)
	$\mu$ Br1***	2.55(1)
Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
Cu2	Cu1	3.13(1)
	Cu1 <sup>#</sup>	2.61(1)
	Cu2	2.67(1)



Das Kation in **33** ist ein einfach N-methyliertes Dabco Molekül. Die Methylierung erfolgt *in situ* durch Methanol, s. **Abb. 3.4.8-3**.



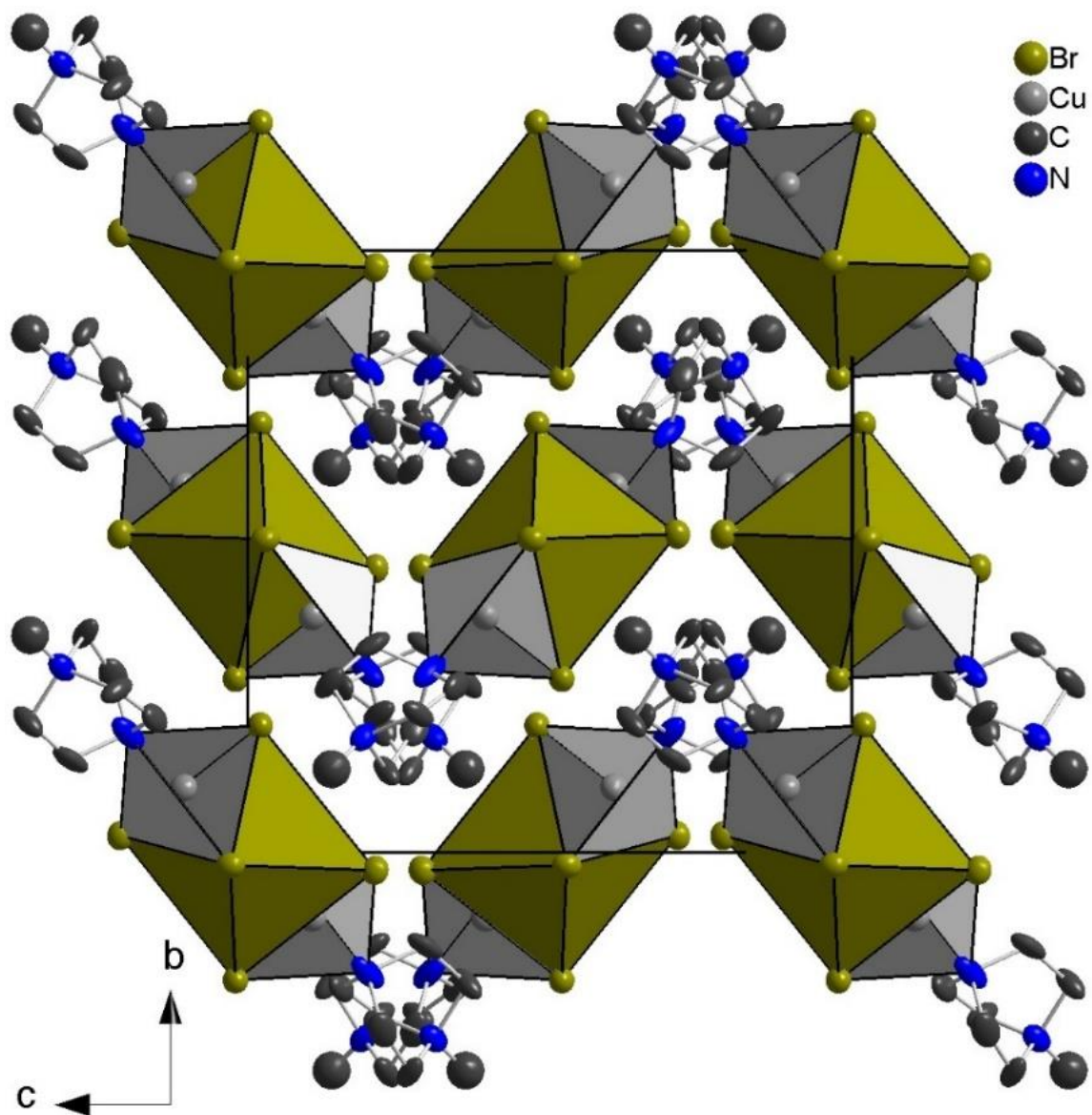
**Abbildung 3.4.8-3** *In situ* Methylierung in **33** von DabcoH<sub>2</sub><sup>2+</sup> zu DabcoMe<sup>+</sup>

DabcoMe<sup>+</sup> liegt in einer gestaffelten Konformation mit einem N-C-C-N Diederwinkel von 16.5(1)° vor. Die Wasserstoffatome wurden über eine Reiterfunktion berechnet und sowohl die Methylgruppe als auch der Käfig selbst bilden eine Vielzahl an C-H...Br Wasserstoffbrücken zu benachbarten Komplexen aus. Ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.886(1)$  Å tritt eine Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk auf.

Die Packung von **33** ist dem Antifluorit-Typ ähnlich. Die großen Komplexanionen bilden hierbei eine kubisch flächenzentrierte Kugelpackung und die DabcoMe Kationen besetzen alle Tetraederlücken. Abweichend vom Aristotyp liegen die Komplexe hier jedoch in allen Flächen und den Ecken in unterschiedlicher Orientierung vor, s. **Abb. 3.4.8-4**.

Die Fluoreszenz von **33** wurde aus zeitlichen Gründen zuerst nicht untersucht und später zeigten sich Probleme in der Reproduzierbarkeit der Verbindung. Eine stabilere Syntheseroute zu dieser Verbindung sollte eine einfache *ex situ* Methylierung der Dabco Moleküle darstellen. Die präparativen Arbeiten sind im Fall der einfachen Methylierung Teil nachfolgender Arbeiten. Eine allgemeine Diskussion dieser Methode der Alkylierung erfolgt in **Kapitel 4.2**.





**Abbildung 3.4.8-4** Die Packung in **33** kann mit einer kubisch flächenzentrierten Packung der  $\text{Br}_6$ -Oktaeder (grün) genähert werden. Die organischen Kationen besetzen die Tetraederlücken. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

### 3.4.9 [(DabcoH)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>] Solvat

Die Verbindung [(DabcoH)<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>] Solvat (**34**) wurde aus Kupfer(I)bromid (1 eq.) und Dabcodihydrobromid<sup>[195]</sup> (1 eq.) in einem Gemisch aus Acetonitril und Ethylenglykol in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für einen Tag synthetisiert. Nach dem Abkühlen waren farblose Oktaeder zu erkennen, welche sich innerhalb weniger Stunden an Luft grau verfärben und dabei zu einem Pulver zerfallen. Erst im Verlauf von mehreren Tagen an Luft erfolgte eine Braunverfärbung des Pulvers durch die Oxidation zu einer Kupfer(II)-Spezies.

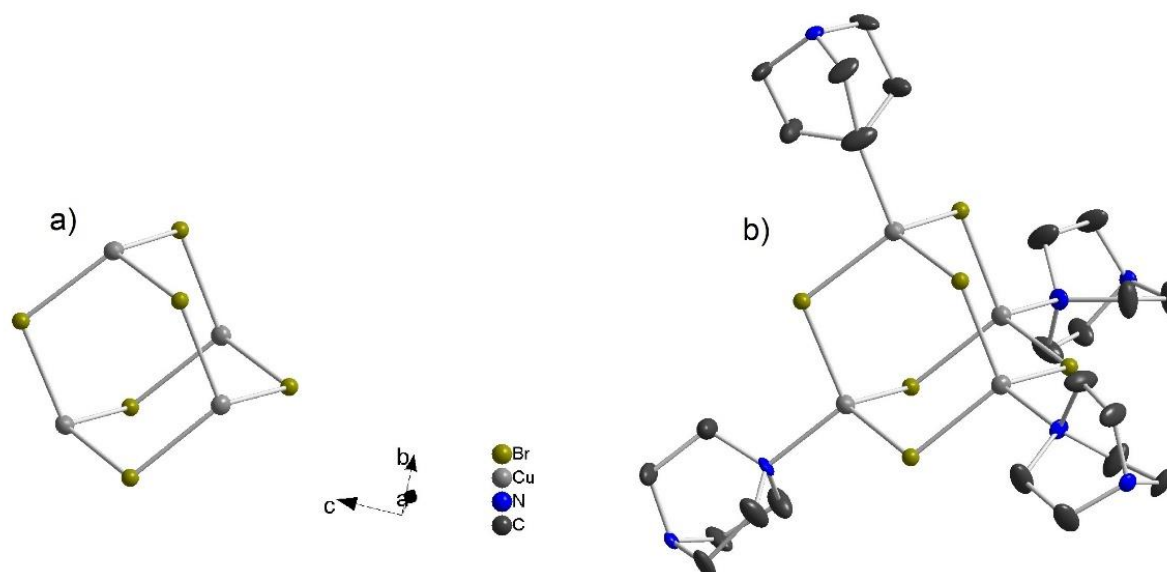
Der Zerfall an Luft lässt sich über ein Netzwerk an Hohlräumen in der Kristallstruktur erklären, welche durch flüchtige Solvensmoleküle gefüllt sind und außerhalb der mit Lösemittel gesättigten Atmosphäre langsam verdunsten. Die Hohlräume wurden bei der Strukturverfeinerung mit Platon<sup>[S12]</sup> „gesqueezed“ und die Verbindung wurde als Inversionszwilling in der kubischen Raumgruppe *I*-43*m* mit *Z* = 48 gerechnet. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.9-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.9-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **34**

Verbindung	[(DabcoH) <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> ] ( <b>34</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	1186.35
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>I</i> -43 <i>m</i> (Nr. 217)
<i>a</i> / Å	13.278(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2341.1(1), 48
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.683
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	6.935
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	12204
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	690 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0324, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0136]
Daten/Restr./Parameter	690/0/33
GooF	1.166
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0359, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1062
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0378, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1078
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	2.30/-0.72
Flack Parameter	0.5

Das Komplexanion in **34** ist ein [Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Cluster mit einer Adamantanstruktur. Die Bromoliganden bilden dabei ein Oktaeder, das von vier Kupfer überkappt ist. Neben den drei Bromoliganden wird das Kupfer von einem DabcoH-Kation koordiniert, so dass sich ein zweifach positiv geladener Komplex aus vier CuBr<sub>3</sub>(DabcoH) Tetraedern ergibt, welche selbst über je drei gemeinsame Bromidionen verknüpft sind, s. **Abb. 3.4.9-1**.



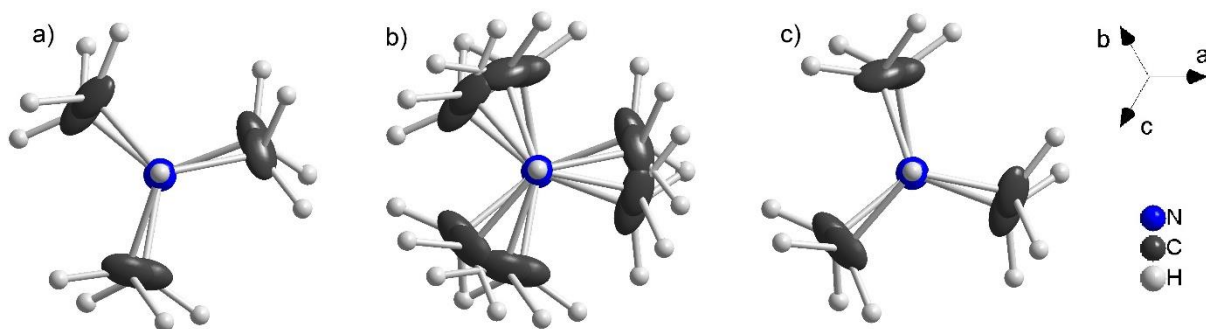


**Abbildung 3.4.9-1** Das  $\text{Cu}_4\text{Br}_6^{2-}$ -Komplexanion (a) in **34** besitzt eine Adamantanstruktur. Die Vier Kupferatome sind zusätzlich über DabcoH-Liganden koordiniert (b). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

In der Literatur ist dieser Cluster erst seit 2015 bekannt<sup>[198]</sup>. Hierbei wird - ausgehend von dem isolierten Cluster in **34** - eine Mischreihe  $[\text{Dabco}_4\text{Cu}_{4+x}\text{H}_{4-x}\text{Br}_6]^{2+}\text{Solvat}$  hin zu einem MOF beschrieben. Letzteres besteht aus einer kubisch innenzentrierten Packung aus kationischen  $[\text{Cu}_8\text{Br}_6]^{2+}$ -Clustern, die über acht Dabco-Liganden verbrückt sind. Auch in dieser Mischreihe wird ein Solvens beschrieben, welches sich über eine Einkristallstrukturanalyse nicht lokalisieren lässt und in den Kristallen als frei beweglich angegeben wird. Dieses Solvat soll hierbei aus einem Gemisch von Formiatanionen und Wasser mit  $x$  (in  $[\text{Dabco}_4\text{Cu}_{4+x}\text{H}_{4-x}\text{Br}_6]^{2+}\text{Solvat}$ ) = 0, 0.56, 0,81, 1.27, 1.39, 2.56, 2.78 und 4 bestehen. Anders als in **34** werden hier bernsteinfarbene Kristalle erhalten, deren Farbe sich mit steigendem Kupfergehalt zu schwarz verschiebt.

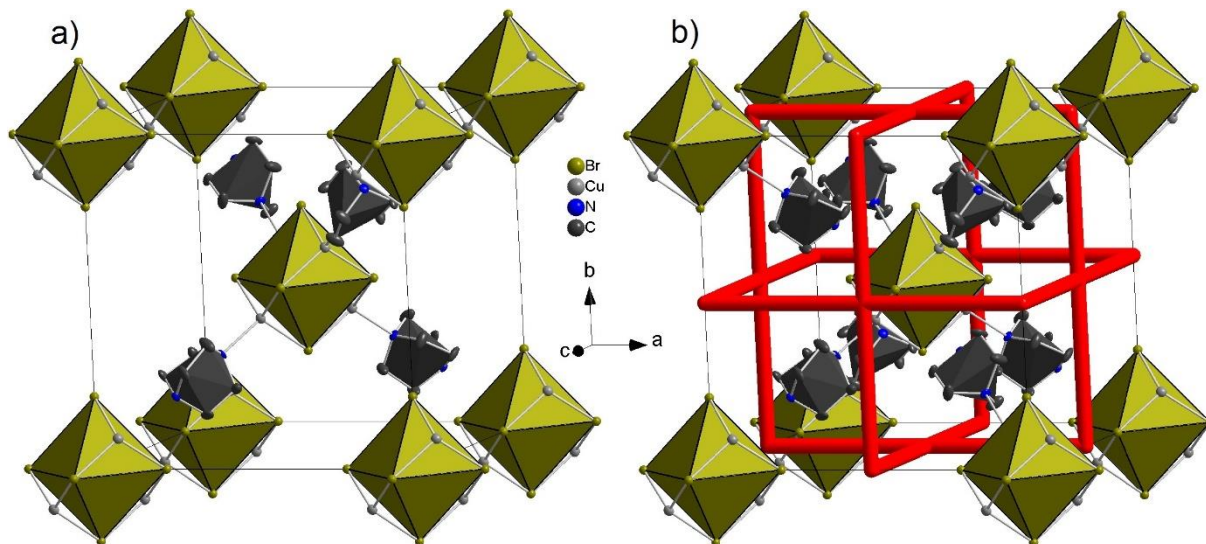
Die Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  in **34** betragen  $2.473(1) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu}-\text{N}) = 2.15(1) \text{ \AA}$ . Symmetriebedingt sind alle  $\text{Br}-\text{Cu}-\text{Br}$  Winkel gleich und weichen mit  $110.4(1)^\circ$  nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel und dem  $\text{N}-\text{Cu}-\text{Br}$  Winkel mit  $108.5(1)^\circ$  ab.

Die DabcoH-Liganden liegen in leicht gestaffelter Form mit einem  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Diederwinkel von  $15.5(1)^\circ$  vor und ihre Ethylengruppen bilden eine Fehlordnung mit Anteilen von je 50% aus, s. **Abb. 3.4.9-2**.



**Abbildung 3.4.9-2** Die DabcoH Liganden in **34** sind systematisch fehlgeordnet: a) und c) zeigen die einzelnen Anordnungen der Liganden und in b) ist die Überlagerung dargestellt.

Die Packung in **34** besteht aus einem kubisch innenzentrierten Gitter der Komplexanionen und die DabcoH-Liganden besetzen die Mitten der Oktaeder der Elementarzelle. Die Tetraeder- und Oktaederlücken der kubisch innenzentrierten Packung werden von Kanälen an Hohlräumen durchzogen, s. **Abb. 3.4.9-3**. Ein weiterer Hohlraum befindet sich innerhalb der Adamantanstrukturen, welcher in vergleichbaren Kupfer(II)komplexen häufig von einem Oxidion besetzt ist<sup>[199-203]</sup>. Über die Squeeze Funktion in Platon<sup>[S12]</sup> wurden  $713 \text{ \AA}^3$  an Hohlräumen gefunden, die für Flüssigkeiten zugänglich sind, und in diesen wurden 446 Elektronen gefunden. In den  $713 \text{ \AA}^3$  könnten (nach der  $18 \text{ \AA}^3/\text{nicht-H-Atom-Näherung}$ ) 40 Moleküle Wasser oder 13 Moleküle Acetonitril Platz finden. Die 446 Elektronen, welche Platon in diesen Hohlräumen gefunden hat, würden 44 Molekülen Wasser oder 21 Molekülen Acetonitril entsprechen.

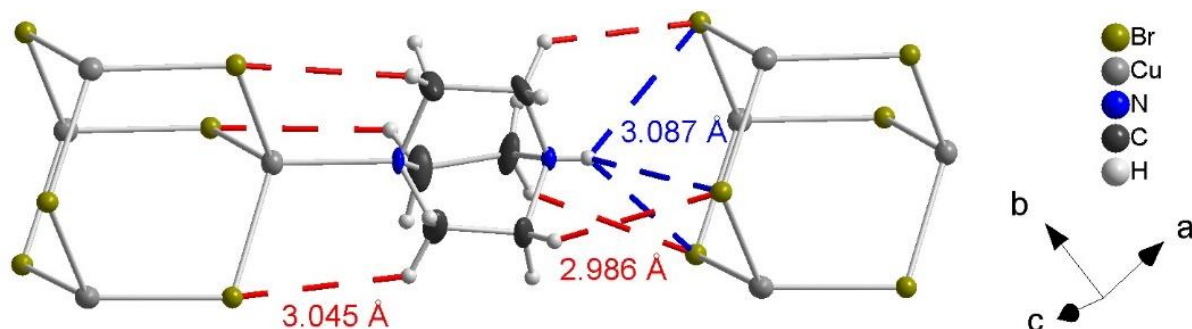


**Abbildung 3.4.9-3** a) kubisch innenzentrierte Packung der Cuprate(I) (grün) in **34** mit DabcoH-Liganden (grau) in den Mitten der Oktaeder. b) Die Oktaeder- und Tetraederlücken sind durch Kanäle von Solvensmolekülen (rot) besetzt

In **34** liegt eine Vielzahl an C-H...Br Wasserstoffbrücken um  $3 \text{ \AA}$  vor. Diese liegen sowohl zwischen DabcoH-Liganden und den anionischen Clustern vor, an welche sie gebunden sind, als auch zu benachbarten Clustern. N-H...Br Wasserstoffbrücken werden in dieser Verbindung ausschließlich zu benachbarten Clustern ausgebildet und sind mit dem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 3.087(1) \text{ \AA}$  um einiges länger als üblich. Die C-H...Br Wasserstoffbrücken zu benachbarten Clustern sind mit Abständen von  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.986(1) \text{ \AA}$  kürzer als diejenigen, welche zu dem

Anionencluster gebildet werden, an welchem die Liganden selbst gebunden sind (mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 3.045(1) \text{ \AA}$ ). Bereits die kürzesten vorhandenen Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  führen in dieser Verbindung zu einer Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk, s. **Abb 3.4.9-4**.

Wenngleich die Wasserstoffatome nur über ein Reitermodell berechnet und nicht exakt lokalisiert werden konnten, lassen sich die Unterschiede der Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  doch mit Struktureffekten erklären. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  der N-H $\cdots$ Br Wasserstoffbrücken sind vergleichsweise lang, da die Wasserstoffbrücke dreifach gegabelt und nicht auf einen einzelnen H-Brückenakzeptor ausgerichtet ist.



**Abbildung 3.4.9-4** N-H $\cdots$ Br (blau) und C-H $\cdots$ Br Wasserstoffbrücken (rot) in **34** zwischen DabcoH-Liganden und den Cupraten(I)

Die Verbindung zeigt bereits bei Raumtemperatur eine orange-gelbe Fluoreszenz, s. **Abb. 3.4.9-5**. Detaillierte Fluoreszenz-Messungen bei Raumtemperatur und Tieftemperatur stehen jedoch noch aus.



**Abbildung 3.4.9-5** Fluoreszenz von **34** bei Raumtemperatur bei einer Anregung mit 366nm

### 3.4.10 [CuI<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)(I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>][L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>]

Die Verbindung [CuI<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)(I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>][L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>] (**35**; L steht in diesem Kapitel für MeI Dabco) wurde aus MeI DabcoH Diiodid (**13**, 1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) in Gegenwart von Kaliumiodid (1.5 eq.) unter Luft in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril synthetisiert. Zusammen mit einer kleinen Nebenphase (**18**) kristallisierten aus farbloser Lösung im Verlauf eines halben Jahres rote Blöcke mit einer schichtartigen Strukturierung in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* mit *Z* = 2. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.10-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.10-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **35**

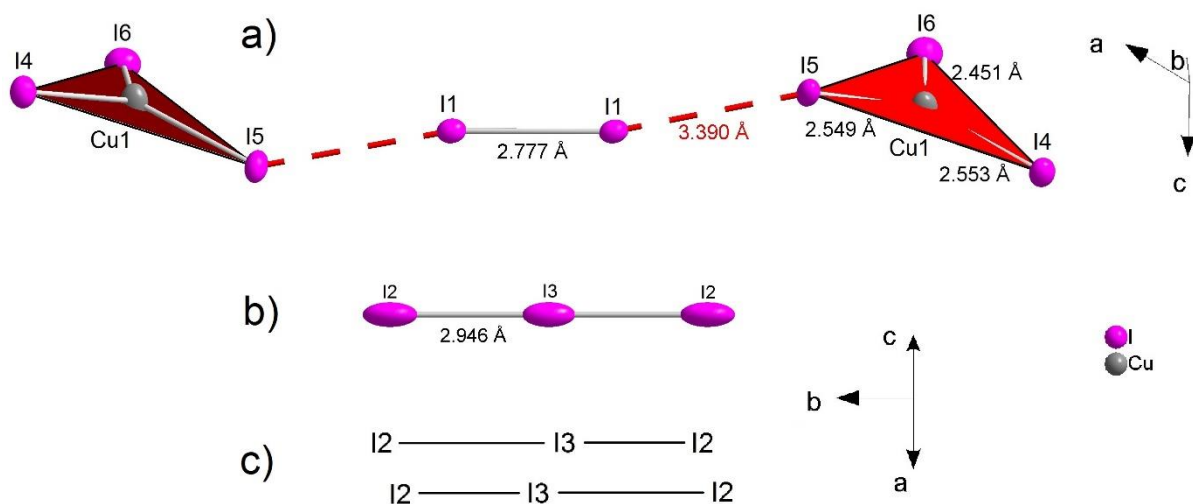
Verbindung	[CuI <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> (I <sub>3</sub> )(I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [L <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> I <sub>6</sub> ][L <sub>8</sub> Cu <sub>9</sub> I <sub>11</sub> ] ( <b>35</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	8615.46
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
<i>a</i> / Å	25.131(1)
<i>b</i> / Å	29.904(1)
<i>c</i> / Å	13.812(1)
β / °	121.27(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	8872.3(8), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	3.275
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	10.501
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	45693
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	9213 [R <sub>int</sub> = 0.0473, R <sub>σ</sub> = 0.0287]
Daten/Restr./Parameter	9213/0/412
Goof	1.131
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0576, wR <sub>2</sub> = 0.1830
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0629, wR <sub>2</sub> = 0.1902
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	5.00/-4.87

Die Verbindung **35** enthält eine schichtartige Struktur, welche aus mehreren Bausteinen zusammengesetzt ist. Diese sind I<sub>2</sub> Einheiten, Triiodionen, trigonal planare CuI<sub>3</sub>-Einheiten sowie L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub><sup>-</sup> und L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub> Cluster. Die beiden zuletzt genannten Cluster sind einander strukturell sehr ähnlich und sind in der Literatur bisher nicht bekannt. Ebenso ist kein Beispiel für die hier vorliegende CuI<sub>3</sub>-(I<sub>2</sub>)-CuI<sub>3</sub> Einheit oder ein isoliertes Di-Iod-Molekül in Gegenwart von trigonalen CuI<sub>3</sub>-Einheiten bekannt, obwohl es mehrere Cuprate(I) gibt, welche isolierte I<sub>2</sub>-Moleküle enthalten<sup>[204-212]</sup>. Der Großteil dieser Verbindungen weist ebenso wie die hier dargestellte Verbindung eine dunkelrote bis schwarze Farbe auf.

Die kleinste Baueinheit dieser Struktur sind die Triiodide, welche alle in *b*-Richtung orientiert sind und die Kantenmitten jeder zweiten Schicht in der Elementarzelle besetzen. Die

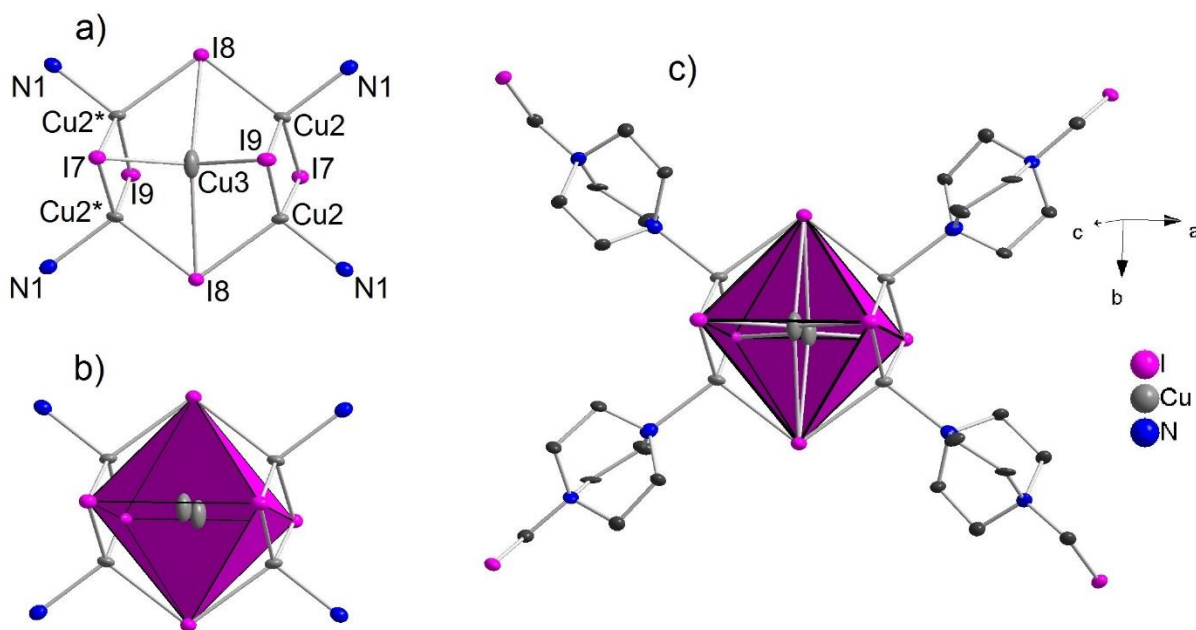
Triiodidionen sind symmetrieeingebunden linear und der gemittelte Abstand  $d(I-I)$  beträgt 2.946(1) Å. Üblicherweise zeigen Triiodide zwei unterschiedliche Abstände  $d(I-I)$  auf, welche um die 2.82 Å und 3.10 Å betragen<sup>[213]</sup>. **Abb. 3.4.10-1** zeigt die stark längs verzerrten Auslenkungsparametern der Iodatome und die zugrundeliegende Fehlordnung von Triiodidionen ist skizziert.

Die nächst größere Einheit besteht aus trigonal planar koordinierten  $CuI_3$ -Einheiten und  $I_2$ -Molekülen. Der Abstand  $d(I1-I1)$  ist mit 2.78(1) Å etwas länger als in isolierten Iod Molekülen (2.715 Å in kristallinem Iod bei 110K)<sup>[140]</sup>, stimmt mit dem Abstand  $d(I1-I5) = 3.39(2)$  Å sehr genau mit der (4z, 6e)-Bindung von  $I_4^{2-}$ -Ionen überein<sup>[142-143]</sup>. Die I5-Ionen sind weiterhin Teil von trigonal planaren  $CuI_3$ -Einheiten, s. **Abb. 3.4.10-1**. Die Bindungslängen  $d(Cu-I)$  der trigonalen Einheiten sind hierbei recht gleichmäßig, nur der Cu1-I6-Abstand  $d(I1-I6)$  ist mit 2.451(1) Å etwas kürzer, da das I6 Ion als einziges dieser Einheit eine Wasserstoffbrücke ausbildet mit einem Abstand  $d(H\cdots I) = 2.829(7)$  Å. Aus dieser kürzeren Bindungslänge  $d(Cu1-I6)$  resultieren unterschiedliche Bindungswinkel der  $CuI_3$ -Einheit: Der Winkel I4-Cu1-I5 beträgt 112.7(1) ° während die anderen beiden I-Cu-I-Winkel 123.5(7) ° betragen.



**Abbildung 3.4.10-1** Baueinheiten in **35**; **a**) trigonale  $CuI_3$  Einheiten (rot) über  $I_2$  koordiniert; **b**) gemittelt, lineares Triiodid, **c**) Skizze der Überlagerung von zwei Orientierungen der Triiodid Einheit

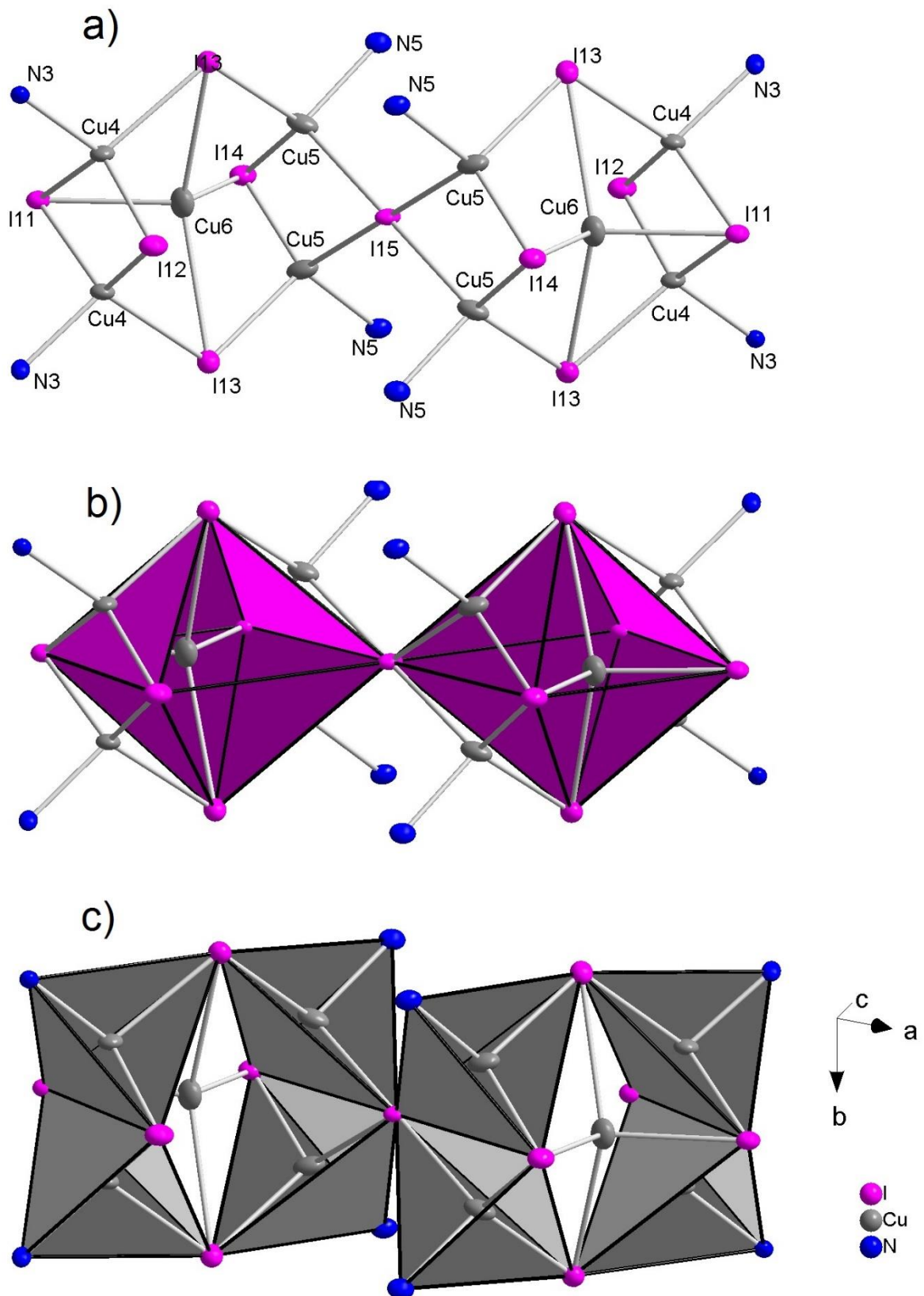
Weiterhin enthält die Struktur ein  $L_4Cu_5I_6$  Cluster. In diesem spannen die sechs Iodoliganden ein  $I_6$ -Oktaeder auf, auf welchem vier Seiten von Kupfer(I)ionen überkappt werden. Diese Kupfer(I)ionen sind jeweils tetraedrisch koordiniert von drei der Iodoliganden und einem endständigen L-Liganden. Die vier  $CuI_3L$ -Tetraeder, welche auf diese Art entstehen, sind paarweise über gemeinsame Kanten verknüpft und bilden über zwei gemeinsame Ecken einen Ring um das  $I_6$ -Oktaeder, s. **Abb. 3.4.10-2**. Das verbleibende Kupfer(I)-Ion des Clusters (Cu3) ist auf zwei gleichbesetzte Lagen im  $I_6$ -Oktaeder fehlgeordnet und (mit Bindungsabständen  $d(Cu-I)$  von 2.521(4) Å bis 2.992(1) Å) stark verzerrt tetraedrisch von Iod koordiniert. Dieser Tetraeder um Cu3 ist über jeweils eine gemeinsame Kante mit den Koordinationspolyedern der anderen vier Cu(I) dieses Clusters verknüpft, was zu kurzen Cu-Cu-Abständen führt. Der Abstand  $d(Cu3-Cu2^*)$  beträgt 2.560(3) Å und ist ähnlich kurz wie der Abstand in metallischem Kupfer (2.556 Å<sup>[194]</sup>). Der Abstand  $d(Cu2-Cu2)$  ist mit 2.585(1) Å ebenso sehr kurz.



**Abbildung 3.4.10-2** a) Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub> Cluster in **35**; b) Der Cluster enthält einen vierfach überkappten I<sub>6</sub>-Oktaeder (pink); c) Die überkappenden Cu(I)-Ionen sind tetraedrisch durch Iod und MeI Dabco koordiniert; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Die größte Baueinheit der Verbindung besteht aus einem L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub> Cluster. Dieser entspricht einem Dimer des L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub> Clusters, welcher über einen einzelnen Iodoliganden verbrückt, und zeigt zwei eckenverknüpfte I<sub>6</sub>-Oktaeder, s. **Abb. 3.4.10-3**. Die größten Unterschiede zu dem kleineren L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>-Cluster liegen bei dem Kupfer(I)ion, welches im Inneren der I<sub>6</sub>-Oktaeder liegt und in der Koordinationssphäre des verknüpfenden Iodoliganden I15. Während im Monomer-Cluster das innere Kupfer(I)ion auf zwei Lagen fehlordnet, liegt es im Dimer-Cluster mit halbbesetzten Lagen verteilt auf beide I<sub>6</sub>-Oktaeder vor. Die Bindungslängen  $d(\text{Cu5-I15})$  sind aufgrund der Vierfachkoordination des Iodoliganden mit 2.737(1) Å sehr lang. Dies wirkt sich auch auf die Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  des Clusters aus, welche länger sind als im L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>-Cluster: Die kürzesten Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  dieses Clusters befinden sich zwischen den Kupfer(I)ionen der endständigen Cu<sub>3</sub>L-Tetraeder mit einem Abstand  $d(\text{Cu4-Cu4}) = 2.576(1)$  Å, während der Abstand  $d(\text{Cu-Cu})$  in den kantenverknüpften Cu<sub>3</sub>L-Tetraedern, welche die verknüpfenden Iodoliganden beinhalten, mit 2.718(1) Å markant länger sind. Bedingt durch die Aufweitung der kantenverknüpften Cu<sub>3</sub>L-Tetraeder um Cu5 sind auch die Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  mit den halbbesetzten Cu6-Lagen um etwa 0.1 Å länger als die entsprechenden Abstände im L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>-Cluster. Weiter ausgewählte Bindungslängen der kationischen Cluster in **35** sind in **Tabelle 3.4.10-2** gelistet.





**Abbildung 3.4.10-3** a)  $\text{Cu}_9\text{I}_{11}$  Cluster in **35**; b) Der Cluster enthält zwei über eine Ecke verknüpfte  $\text{I}_6$ -Oktaeder (pink), die analog zu den  $\text{Cu}_5\text{I}_6$  Clustern überkappt sind; c) Die  $\text{Cu}_3\text{L}$ -Tetraeder (grau,  $\text{L} = \text{MeI}(\text{Dabco})$ ) sind über Ecken und Kanten verbunden

**Tabelle 3.4.10-2** Ausgewählte Abstände in **35**

<b>Abstände d(I-I)</b>			<b>L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>-Einheit</b>			
I-Atom	I-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Ligand	d/ Å	
I1	I1	2.78(1)	Cu4	N3	2.132(7)	
	I5	3.39(2)		I11	2.662(3)	
I2	I3	2.946(1)		I12	2.576(3)	
				I13	2.63(1)	
<b>CuI<sub>3</sub>-Einheit</b>			Cu5	N5	2.1417()	
Cu-Atom	Ligand	d/ Å		I13	2.605(9)	
Cu1	I4	2.553(3)		I14	2.566(3)	
	I5	2.549(3)		I15	2.737(1)	
	I6	2.451(1)				
<b>L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>-Einheit</b>			Cu6	I11	2.64(1)	
Cu-Atom	Ligand	d/ Å		I13	2.949(1)	
Cu2	N1	2.129(1)		I14	2.646(4)	
		I7		2.656(1)		
	I8	2.632(1)		Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	I9	2.616(9)		Cu4	Cu4	2.576(1)
Cu3	I7	2.671(9)	Cu5	Cu5	2.718(1)	
	I8	2.992(1)	Cu6	Cu4	2.629(7)	
	I9	2.521(4)		Cu5	2.63(1)	
Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å				
Cu2	Cu2	2.585(1)				
Cu3	Cu2*	2.560(3)				
	Cu2	2.686(4)				

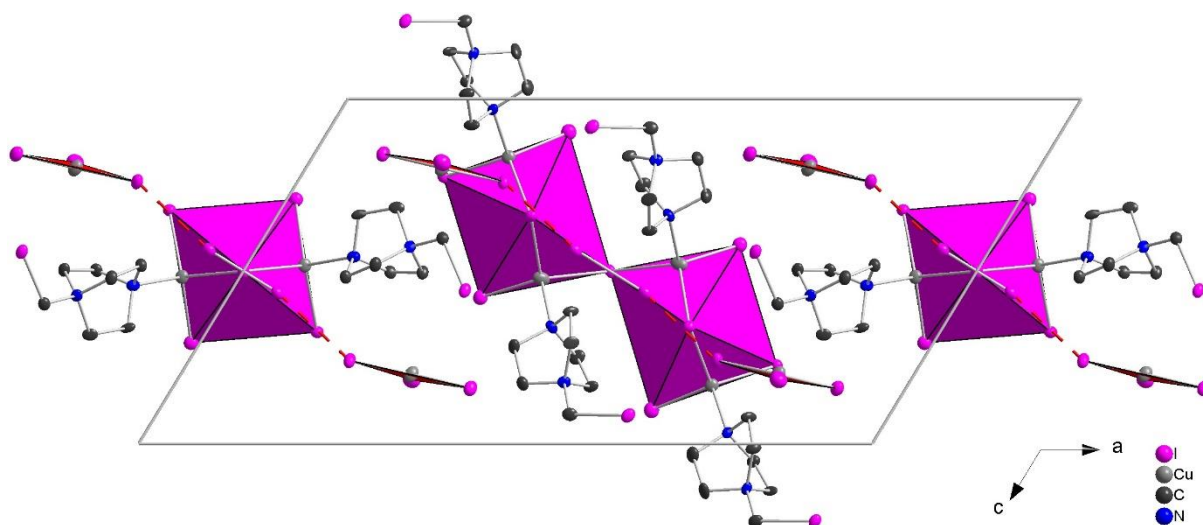
Wie schon in der hohen Fehlordnung und der schichtartigen Strukturierung aller Kristalle zu sehen ist, liegt in **35** eine Schichtstruktur vor. Die großen kationischen L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>- und L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>-Cluster liegen in Schichten in der *ac*-Ebene vor, wobei sie sich in *a*-Richtung alternierend abwechseln. Die L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>-Cluster besetzen dabei die Seitenmitten der *ac*- und *bc*-Flächen. Die L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>-Cluster sind mit ihrer Längsachse in der *ac*-Diagonale orientiert und besetzen den Mittelpunkt der Elementarzelle und die Mitte der Kanten entlang *c*, s. **Abb 3.4.10-4**. Damit ergeben sich Schichten der kationischen L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>- und L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>-Cluster für *b* = 0 und 1/2, wobei benachbarte Schichten jeweils um <sup>a</sup>/2 zueinander verschoben sind, s. **Abb. 3.4.10-5**.

Die Triiodide sind auf allen Kantenmitten der *ab*-Ebene längs der *b*-Achse orientiert und liegen somit ober- und unterhalb zwischen zwei L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>-Clustern.

Bei *b* = 1/4 und 3/4 liegen Schichten der CuI<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>-CuI<sub>3</sub> Komplexanionen vor, wobei die CuI<sub>3</sub>-Einheiten nahe den Oktantenmitten der Elementarzellen liegen. Analog zu der anderen Schicht liegen auch diese langgezogenen Komplexanionen entlang der *ac*-Diagonale vor und benachbarte Schichten sind um <sup>a</sup>/2 zueinander verschoben.



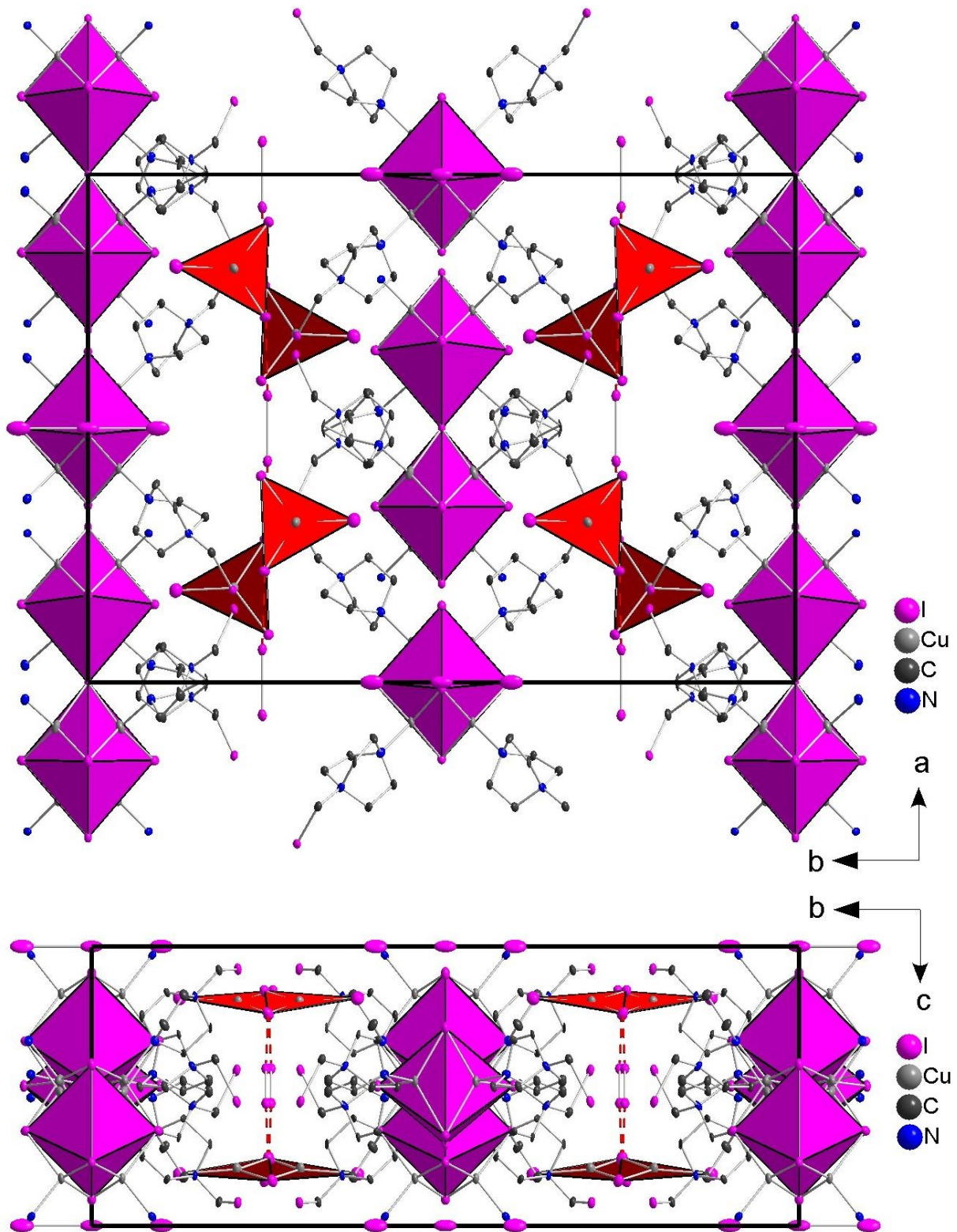
Getrennt werden diese beiden anionischen Schichten von den MelDabco<sup>+</sup> Kationen (*L*) der Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub><sup>-</sup> und Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>-Cluster, s. **Abb. 3.4.10-5**.



**Abbildung 3.4.10-4** Packungsausschnitt aus **35**; die über I<sub>2</sub> dimerisierte CuI<sub>3</sub> Einheiten liegen vor den L<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub><sup>-</sup> und L<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>-Clustern (pink, *L* = MelDabco); Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Die Verbindung weist eine Vielzahl an schwachen intra- und intermolekularen Iod-Wasserstoffbrücken auf. Die Kürzesten unter ihnen zeigen einen Abstand  $d(\text{H}\cdots) = 2.829(7) \text{ \AA}$  und werden zu den CuI<sub>3</sub>-Einheiten ausgebildet und ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.91(1) \text{ \AA}$  findet eine Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk statt.

Eine Fluoreszenz konnte bei dieser Verbindung nicht festgestellt werden.



**Abbildung 3.4.10-5** Packung in **35**; schichtartige Strukturen in  $ac$ -Ebene: über  $I_2$  dimerisiertes  $CuI_3$  (rot; bei  $b = 1/4$  und  $3/4$ ) und Schicht aus  $L_4Cu_5I_6^-$  und  $L_3Cu_9I_{11}$ -Clustern (pink, bei  $b = 0$  und  $1/2$ ,  $L = MeI\text{Dabco}$ )

### 3.4.11 (Tma)(Dmea)[(MeCN)<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>]

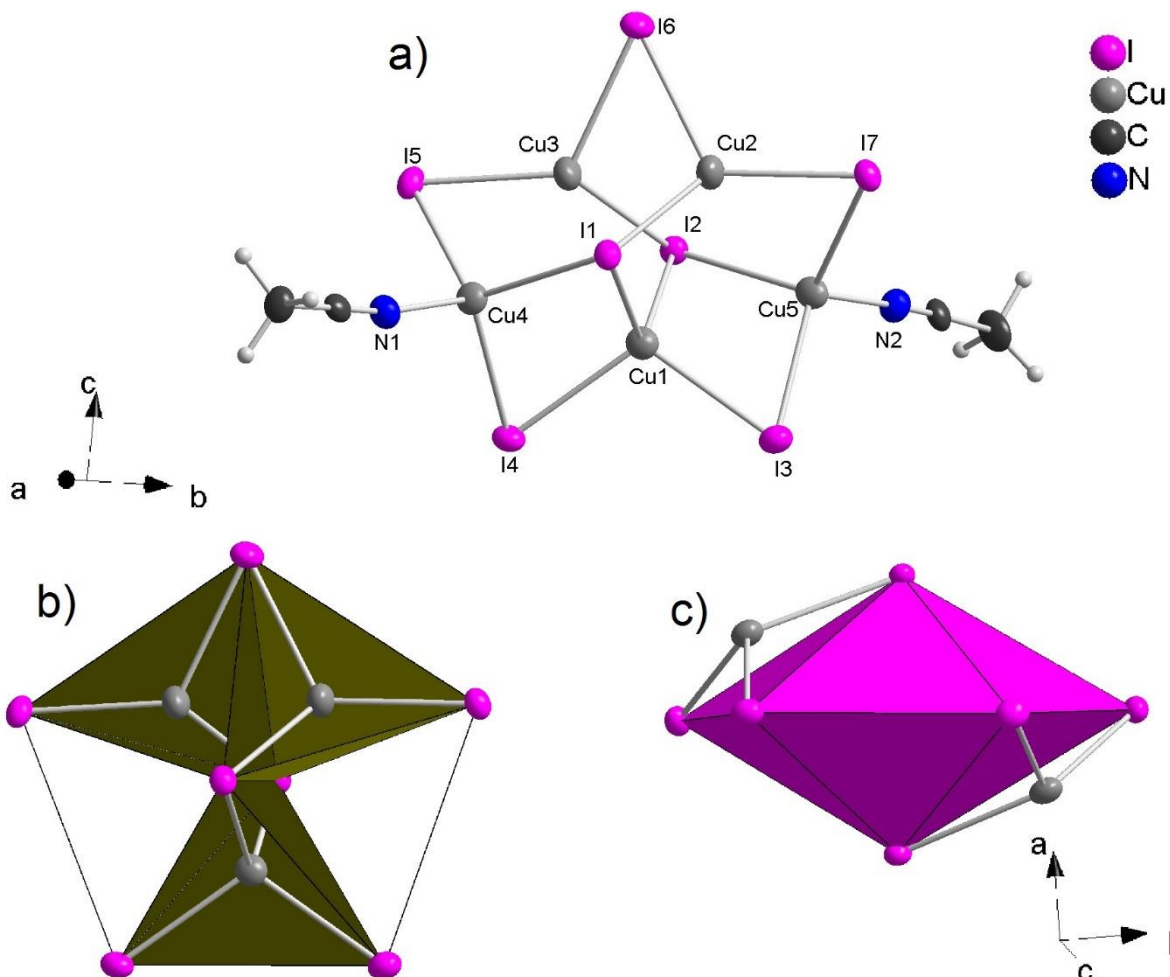
Die Verbindung (*N,N,N*-Trimethylanilinium)(*N,N*-Dimethyl-*N*-ethylanilinium)[(MeCN)<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>] (**36**) wurde aus Kupfer(I)iodid (1 eq.) und *N,N*-Diethylanilin Hydroiodid (**3**, 1 eq.) in einem Gemisch aus Acetonitril und Methanol in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Das verwendete Methanol wurde im Überschuss als Additiv zugegeben, da vergleichbare Reaktionen in reinem Acetonitril keine kristallinen Produkte ergaben. Nach dem Abkühlen erhält man eine leicht gelbliche, übersättigte Lösung, aus welcher in kurzer Zeit eine Vielzahl farbloser Nadeln auskristallisieren. Aufgrund der raschen Kristallisation wurden stets Zwillinge gefunden. Der hier gemessene Kristall wurde mit Zwillingsanteilen von 50(1) % gerechnet, welche über eine Rotation von 180.0(1) ° um 1 0 0 ineinander überführt werden können, und die monokline Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 4 ergeben. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.4.11-1** gegeben.

**Tabelle 3.4.11-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **36**

Verbindung	(Tma)(Dmea)[(MeCN) <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> I <sub>7</sub> ] ( <b>36</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	1574.56
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	8.667(1)
<i>b</i> / Å	20.471(1)
<i>c</i> / Å	21.951(1)
β / °	98.44(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	3852.7(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2.715
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	8345
Extinktionskoeff.	0.00021(7)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	14626
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	14626 [R <sub>int</sub> = 0.0580, R <sub>σ</sub> = 0.0258]
Daten/Restr./Parameter	14626/0/362
Goof	1.074
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0309, wR <sub>2</sub> = 0.0894
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0368, wR <sub>2</sub> = 0.0999
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.35/-1.29

Das Komplexanion in **36** zeigt eine pentagonale Bipyramide an Iodoliganden. Dieser sternförmige Polyeder lässt sich aus fünf I<sub>4</sub>-Tetraedern zusammensetzen, welche alle die Kante von I1 und I2 teilen und jeder Tetraeder zwei gemeinsame Flächen mit benachbarten Tetraedern hat. Nur ein I<sub>4</sub>-Tetraeder koordiniert Cu(I) tetraedrisch während die beiden benachbarten I<sub>4</sub>-Tetraeder leer sind. Die zwei restlichen I<sub>4</sub>-Tetraedern sind mit Cu(I) derart

besetzt, dass keine tetraedrische Koordination von Cu(I) mit Flächenverknüpfung vorliegt, sondern zwei trigonal planar koordinierte Cu(I) mit einer gemeinsamen Ecke. Die letzten beiden Cu(I) überkappen die zwei leeren  $I_4$ -Tetraeder auf gegenüberliegenden Seiten und werden mit Acetonitril-Liganden tetraedrisch koordiniert, s. **Abb. 3.4.11-1**.



**Abbildung 3.4.11-1** a) sternförmiger  $(MeCN)_2Cu_5I_7$  Cluster in **36**; b) Drei  $Cu_4$ -Tetraeder (grün) sind über gemeinsame Kanten verknüpft; c) Die Iodide des Clusters bilden eine pentagonale Bipyramide (pink) die von zwei Cu(I) überkapt wird.

Während Cu1 sehr symmetrisch von Iodoliganden mit Bindungsabständen  $d(Cu-I) = 2.66(2)$  Å koordiniert ist, weisen die restlichen Koordinationspolyeder Verzerrungen auf. Die überkappenden Kupfer(I) Cu4 und Cu5 zeigen einen erwartungsgemäß kurzen Abstand zu N, aber auch lange Abstände zu I1 bzw. I2 mit  $d(Cu-I) = 2.74(2)$  Å. Ebenso weisen die beiden trigonal koordinierten Cu2 und Cu3 mit  $2.52(1)$  Å kürzere Abstände zu den Iodoliganden auf, welche einander entgegengesetzt liegen. Trotz des dichten Clusters ergeben sich durch die oben beschriebenen Überkappungen und Abweichungen von der idealen Koordinationssphäre recht lange Abstände  $d(Cu-Cu) \geq 2.75$  Å. Einzig der Abstand  $d(Cu2-Cu3)$  ist mit  $2.512(1)$  Å sehr kurz. Weitere ausgewählte Bindungsabstände sind in **Tabelle 3.4.11-2** gelistet.

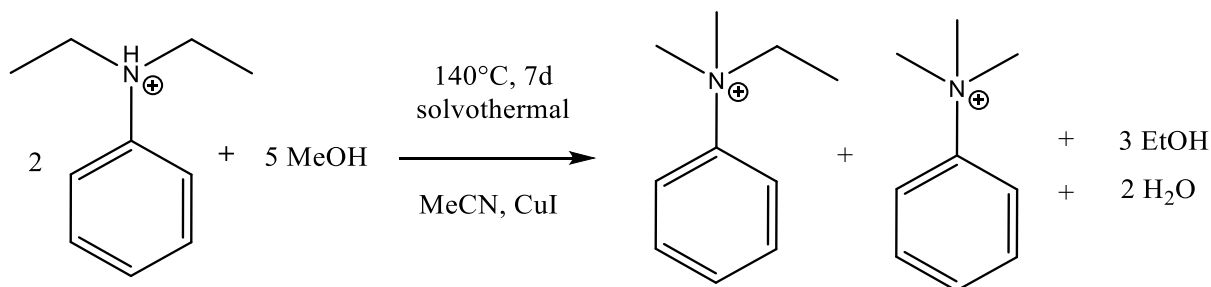
Der hier beschriebene Cuprat(I)cluster ist Bestandteil eines *catena*-Cuprats(I) mit 7,16-Bis(pyridinium-3-ylmethyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazoniacyclooctadecan, in welchem

jedoch die hier enthalten Acetonitril-Liganden mit Iod substituiert sind und eine weitere Verknüpfung verursachen<sup>[214]</sup>. Ähnliche Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>-Inselcuprate sind in der Literatur bereits bekannt mit Tetrapropylammonium<sup>[215]</sup>, bis( $\mu_2$ -*N,N*-bis(3-methoxysalicyliden)propan-1,3-diamin)-tri-Kupfer<sup>[216]</sup>, Tetrabutylphosphonium und mit Tetrabutylphosphonium mit einem Hydroxyacetonsolvat<sup>[217]</sup>, jedoch weisen all diese Cluster eine Fehlordnung der Kupferlagen oder extrem verzerrte Koordinationspolyeder mit Abständen  $d(\text{Cu-Cu})$  bis zu 2.41(2) Å bei 295 K auf.

**Tabelle 3.4.11-2** Ausgewählte Abstände in **36**

Cu-Atom	Ligand	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	Ligand	$d/\text{Å}$
Cu1	I1	2.668(2)	Cu4	N2	2.002(1)
	I2	2.680(2)		I2	2.768(1)
	I3	2.636(1)		I3	2.606(1)
	I4	2.652(1)		I7	2.629(2)
Cu2	I1	2.650(2)			
	I6	2.642(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
	I7	2.528(1)	Cu1	Cu2	2.955(1)
Cu3	I2	2.643(2)		Cu3	2.972(1)
	I5	2.515(1)		Cu4	2.860(1)
	I6	2.643(1)		Cu5	2.857(1)
Cu4	N1	2.015(1)	Cu2	Cu3	2.512(1)
	I1	2.721(1)		Cu5	2.748(2)
	I4	2.609(3)	Cu3	Cu4	2.767(2)
	I5	2.638(1)			

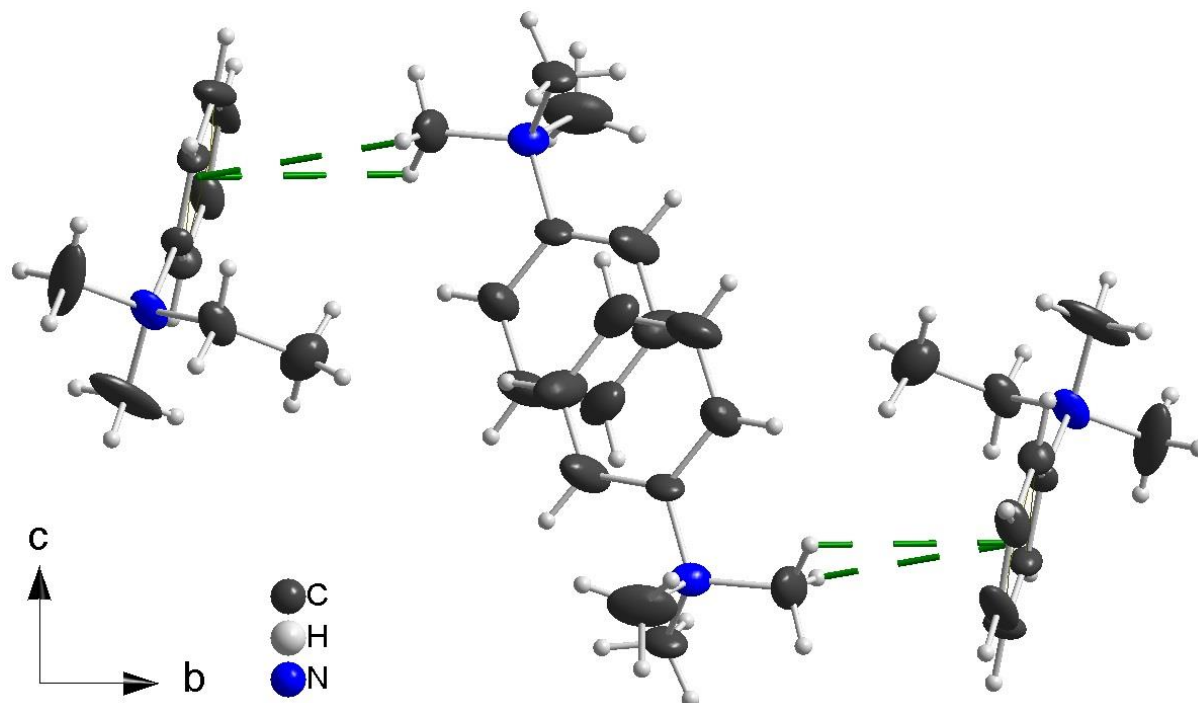
Bei den Kationen in **36** handelt es sich um *N,N,N*-Trimethyl-anilinium und *N,N*-Dimethyl-*N*-ethyl-anilinium Ionen. Diese wurden *in situ* aus *N,N*-Diethylanilinium durch einen Überschuss an Methanol synthetisiert indem eine ein- bzw. zweifache De-Ethylierung gepaart mit einer zwei- bzw. dreifachen Methylierung stattfand, s. **Abb. 3.4.11-2**.



**Abbildung 3.4.11-2** Methylierungs- und De-Ethylierungsreaktionen der Kationen in **36**

Die Trimethyl-anilinium Ionen bilden Kolonnen in *a*-Richtung aus mit einer antiparallelen offset-face-to-face Stapelung (OFF). Der Abstand der aromatischen Ebenen beträgt dabei 3.8(1) Å. Weiterhin wechselwirkt je eine Methylgruppe dieser Kationen mit den Aromaten der Dimethyl-ethyl-anilinium Ionen. Die Abstände der Wasserstoffatome zum Schwerpunkt des Aromaten

betragen dabei 3.784(1) Å und 3.870(1) Å, s. **Abb. 3.4.11-3**. Von der anderen Seite bilden diese Aromaten Wechselwirkungen mit einem der Acetonitril Liganden des Komplexanions aus. Die Abstände der Wasserstoffatome zum Schwerpunkt des Aromaten betragen hier 3.206(1) Å, 3.286(1) Å und 3.674(1) Å, s. **Abb. 3.4.11-4**.



**Abbildung 3.4.11-3** Die Trimethyl- und Dimethylethyl-anilinium-Ionen in **36** sind mit  $\pi$ -Stacking (Mitte) und  $\pi$ -Wasserstoff-Wechselwirkungen (grün) verbunden

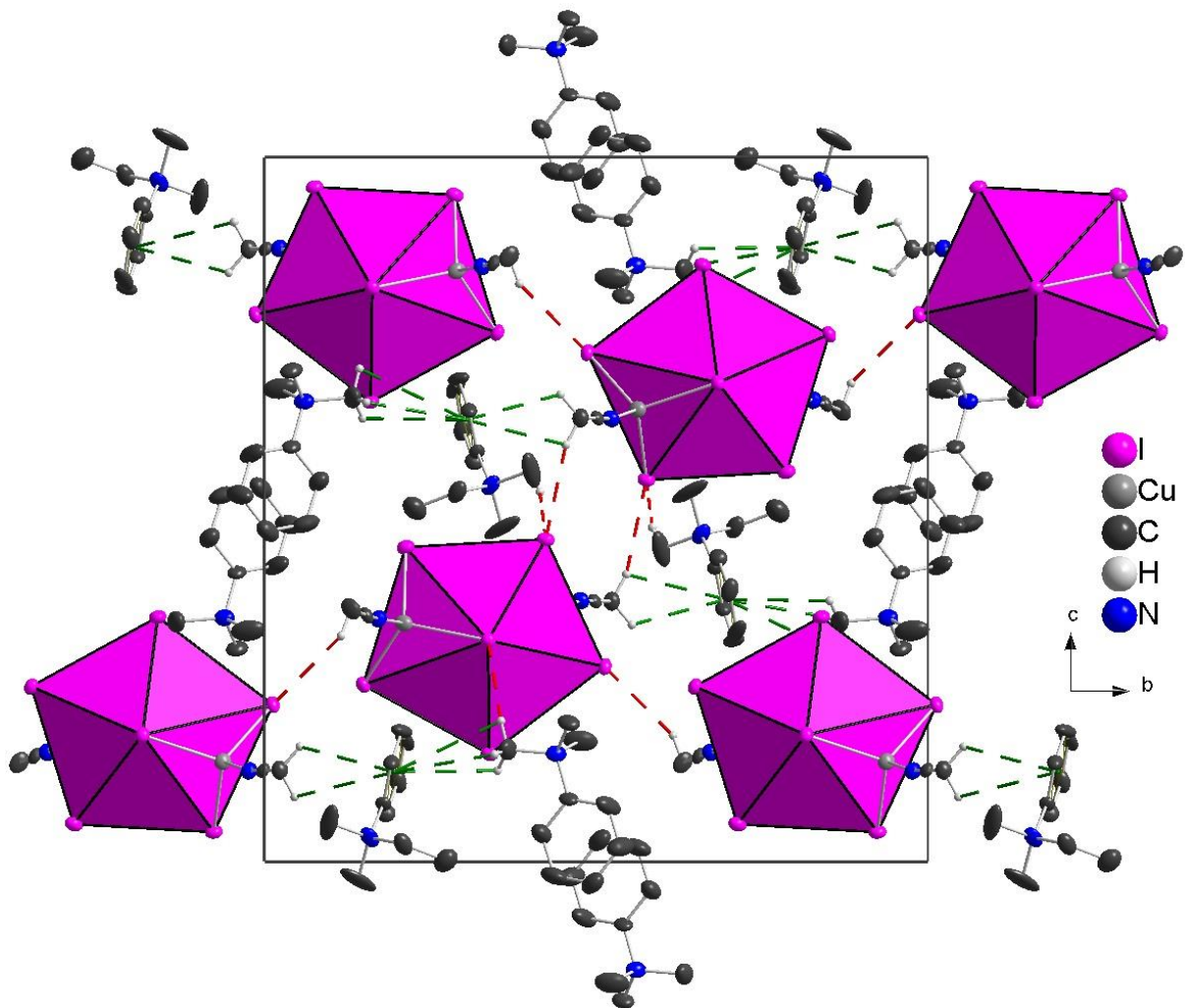
Zusätzlich zu den  $\pi$ -Wechselwirkungen liegt in **36** auch eine Vielzahl an Wasserstoffbrücken vor. Ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots) = 2.992(2)$  Å erfolgt eine Verknüpfung zu den Trimethylanilinium-Ionen und ab 3.070(2) Å zu den Ethyl-dimethylanilinium-Ionen. Die Komplexanionen bilden über ihre Acetonitril-Liganden ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.029(2)$  Å ein dreidimensionales Netzwerk, s. **Abb. 3.4.11-4**.

Die Verbindung zeigt bereits bei Raumtemperatur eine intensive, orange-gelbe Fluoreszenz, s. **Abb. 3.4.11-5**. Detaillierte Fluoreszenz-Messungen bei Raumtemperatur und Tieftemperatur stehen jedoch noch aus.

Aus Pulverdiffraktogrammen geht hervor, dass die in der Einkristallstruktur von **36** beobachtete Verbindung nicht phasenrein war, sondern in einem Gemenge erhalten wurde. Die Aniliniumkationen wurden durch den Überschuss an Methanol de-ethyliert und methyliert und wurden in unterschiedlichen Alkylierungsgraden beobachtet. Da zudem der Habitus aller Kristalle sowie die Fluoreszenz von **36** einheitlich sind, liegt die Vermutung nahe, dass der anionische  $[(\text{MeCN})_2\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$  Cluster reproduzierbar synthetisiert wurde, aber mit unterschiedlich alkylierten Aniliniumkationen kristallisiert. Um eine phasenreine Verbindung zu erhalten sollte eine weiterführende Syntheserieihe mit stöchiometrischen Mengen Methanol durchgeführt werden. Eine alternative, vielversprechendere Syntheseroute könnte die Verwendung von Aniliniumkationen sein, welche *ex situ* in einer separaten Reaktion zu einem kontrollierten Grad alkyliert wurden. Dabei ist jedoch nicht bekannt, ob die



Lösemittleigenschaften des verwendeten Methanols in dieser Reaktion einen Einfluss auf die Kristallisationsreaktion des Cuprates(I) in **36** haben.



**Abbildung 3.4.11-4** Packung in **36**: Die Cluster (pink) sind über die Acetonitril-Liganden über  $\pi$ -H-Wechselwirkungen (grün) und C-H...I-Wasserstoffbrücken (rot) an die Kationen gebunden. Die restlichen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt



**Abbildung 3.4.11-5** Mit **36** gefüllte Quarzglasampulle: Bei Raumtemperatur ist bei Anregung mit 366 nm eine orange Fluoreszenz festzustellen.

### 3.5 CATENA-HALOGENOCUPRATE(I)

Die eindimensional vernetzten *catena*-Strukturen stellen eine große Untergruppe der Halogenocuprate(I) dar. In der Regel sind diese kettenförmigen Strukturen aus  $\text{CuX}_4$ -Tetraedern aufgebaut, jedoch sind auch *catena*-Halogenocuprate bekannt, in welchen Kupfer ausschließlich in linearer und trigonal planarer Koordination enthalten ist<sup>[16]</sup>. Sehr häufig treten einfache Ketten aus  $\text{CuX}_4$ -Tetraedern mit Kantenverknüpfung auf. Bei diesen ist ein lineares Konformer mit einer gestreckten Kette<sup>[3, 6, 9]</sup> ähnlich der  $\text{SiS}_2$ -Struktur<sup>[45]</sup> bekannt sowie ein Konformer, das durch gewinkelte Kantenverknüpfungen eine Zickzack Kette formt<sup>[3, 218]</sup>. Ebenso oft werden  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  Anionen beobachtet, welche aus Tetraedern mit abwechselnder Kanten- und Flächenverknüpfung polymerisieren. Von diesen sind drei Konformere bekannt, die eine annähernd lineare Kette, eine Zickzack Kette und eine Helix formen, s. **Kapitel 1.1.1**. Neben diesen einfachen Ketten sind auch zweifach- und dreifach- Stränge<sup>[219-220]</sup> bekannt, welche in der Regel aus kantenverknüpften Tetraedern gebildet werden.

In dieser Arbeit wurden sehr unterschiedliche *catena*-Halogenocuprate(I) erhalten. Neben einfachen linearen Ketten wurden auch zickzackförmige Ketten, V-förmige Ketten sowie mehrfach-Stränge mit Kupfer(I) in trigonal planarer und auch tetraedrischer Koordination beobachtet.



### 3.5.1 *catena*[(DabcoH)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]

Die Verbindung *catena*[(DabcoH)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (**37**) wurde aus Dabcohydrochlorid<sup>[221]</sup> (1 eq.) und Kupfer(I)chlorid (1 eq.) mit Kaliumchlorid (1.5 eq.) in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol in einer Solvothermalsynthese bei 140 ° C für 7 Tage synthetisiert und beim Abkühlen der Ampullen wurden farblose Kristalle erhalten. Bei der Einkristallstrukturanalyse wurde ein Zwilling mit 66% und 34% Anteilen gemessen, welche über eine Rotation von 178.86 ° um 0.05 0.02 1.00 ineinander überführt werden können. Da nur 5% der Reflexe beider Zwillingsanteile überlappen konnte die Struktur allein aus dem größeren Zwillingsanteil gelöst werden. Beide Zwillingsanteile liegen jedoch in sich als Inversionszwilling vor. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit *Z* = 4. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.1-1** gegeben.

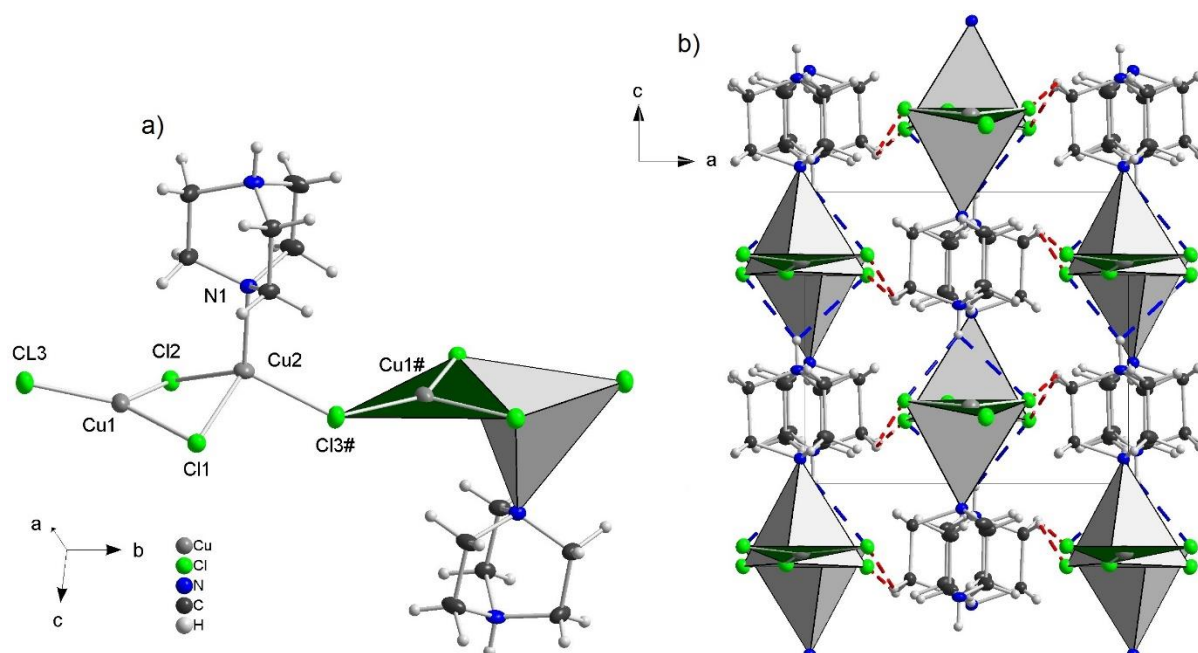
**Tabelle 3.5.1-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **37**

Verbindung	$\frac{1}{\infty}$ [(DabcoH)Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] ( <b>37</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	346.61
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)
<i>a</i> / Å	9.224(1)
<i>b</i> / Å	13.823(1)
<i>c</i> / Å	8.314(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1060.0(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.172
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	11530
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
gemessene Reflexe	11.576
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	1834 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0731, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0335]
Daten/Restr./Parameter	1834/0/170
Goof	1.028
<i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0221, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0483
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0230, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0485
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.42/-0.46
Flack Parameter	0.5

Das polymere Anion in **37** ist aus trigonal planaren CuCl<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut, welche durch tetraedrische CuCl<sub>3</sub>DabcoH-Einheiten über Kanten und Ecken verknüpft sind. Die somit entstehenden Stränge sind entlang [0 1 0] hexagonal gepackt, s. **Abb. 3.5.1-1**. Die DabcoH-Liganden sind dabei in *c*-Richtung alternierend ober- und unterhalb der Stränge angeordnet.

In der Literatur ist bisher nur ein *catena*-Cuprat(I) mit dem polymere Anion [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bekannt, welches aus Doppelsträngen kantenverknüpfter CuCl<sub>4</sub> Tetraeder besteht<sup>[19]</sup>. Von dem

polymere Anion  $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$  sind mehrere Strukturisomere bekannt, darunter ein zu **37** isotypes Bromocuprat(I)<sup>[10]</sup>.



**Abbildung 3.5.1-1** a) In **37** liegen Ketten aus trigonalem  $\text{CuCl}_3$  (grün) und tetraedrischem  $\text{CuCl}_3\text{DabcoH}$  (grau) vor. b) Diese Ketten bilden eine hexagonale Stabpackung, in der die einzelnen Ketten untereinander mit  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken (blau) und  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken (rot) verknüpft sind.

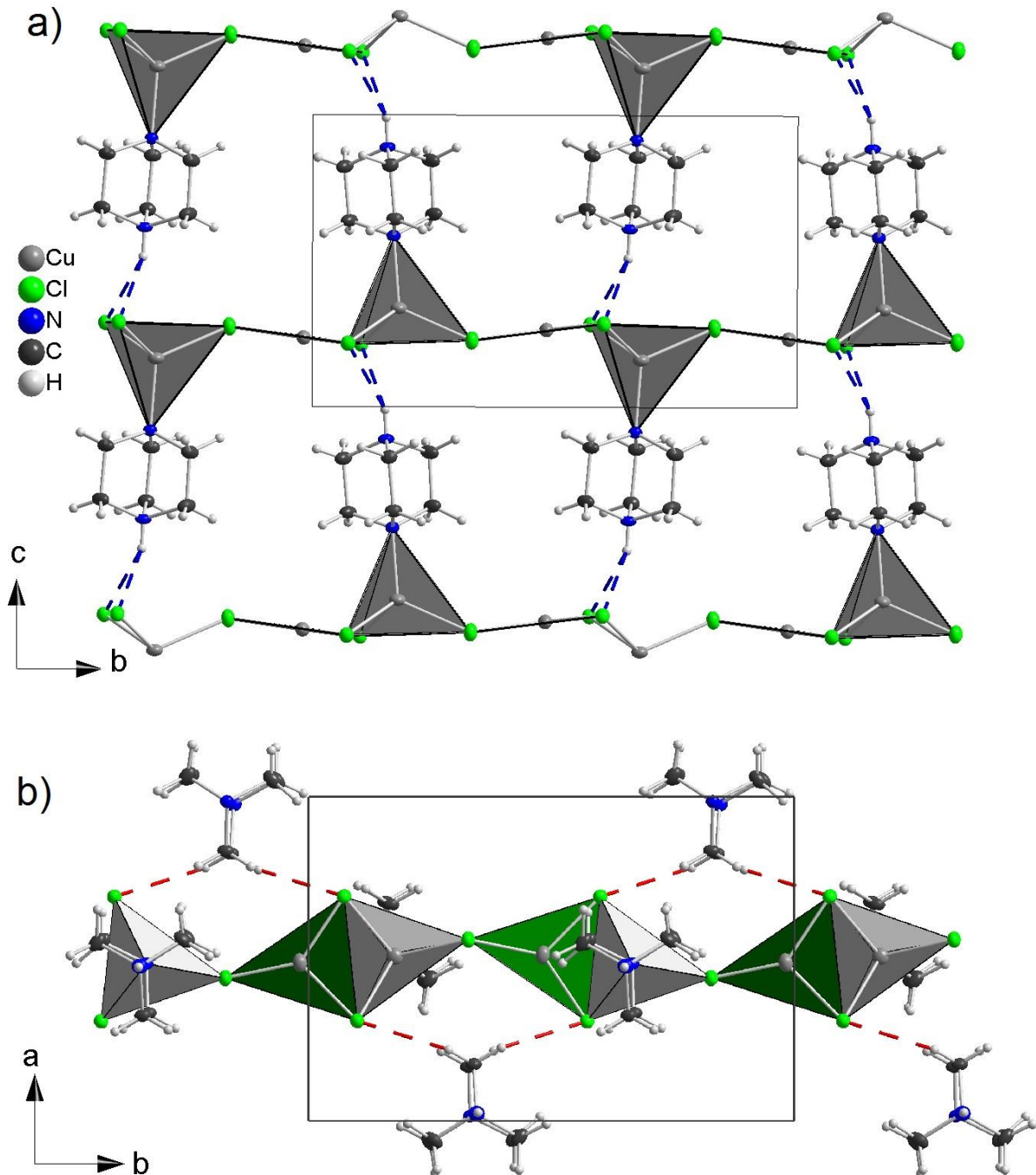
Die Bindungsabstände  $d(\text{Cu-Br})$  sind beim tetraedrisch koordinierten  $\text{Cu(I)}$  mit Abständen  $d(\text{Cu-Cl}) = 2.331(1) \text{ \AA}$  bis  $2.453(1) \text{ \AA}$  erwartungsgemäß länger als in der trigonalen  $\text{CuCl}_3$ -Einheit. In dieser ist die Kupferlage markant in Richtung des einfach verbrückenden  $\text{Cl3}$  ausgelenkt, sodass sich ein sehr kurzer Abstand  $d(\text{Cu-Cl}) = 2.188(1) \text{ \AA}$  ergibt. Der Abstand  $d(\text{Cu-Cu})$  über die Kantenverknüpften Polyeder beträgt damit  $2.838(1) \text{ \AA}$  und  $4.255(1) \text{ \AA}$  über die eckenverknüpften Polyeder. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.5.1-2** gelistet.

**Tabelle 3.5.1-2** Ausgewählte Abstände in **37**

Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{ \AA}$	Cu-Atom	Ligand	$d/\text{ \AA}$
Cu2	Cu1	2.838(1)	Cu2	N1	2.062(1)
	Cu1#	4.255(1)		Cl1	2.453(1)
Cu-Atom	Ligand	$d/\text{ \AA}$		Cl2	2.36(1)
Cu1	Cl1	2.275(1)		Cl3#	2.331(1)
	Cl2	2.332(1)			
	Cl3	2.188(1)			

Die Kationen in **37** sind einfach protonierte DabcoH-Liganden, welche an die  $\text{Cu2}$ -Lagen mit tetraedrischer Koordination binden. Die  $\text{N-C-C-N}$ -Diederwinkel liegen bei  $0.7(1)^\circ$  bis  $1.8(1)^\circ$  was einer nahezu ekliptischen Konformation entspricht. Die DabcoH-Liganden sind in  $c$ -Richtung alternierend ober- und unterhalb der polymeren Anionenstränge angeordnet, sodass die Stränge in der  $bc$ -Ebene ineinander verzahnt sind und über gegabelte  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -

Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.651(1) \text{ \AA}$  und  $2.821(1) \text{ \AA}$  Schichten ausbilden, s. **Abb. 3.5.1-2.a**. Weiterhin liegen C-H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrücken zu den polymere Anionen der benachbarten Schichten vor mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.813(1) \text{ \AA}$ . Die polymere Anionen weichen dabei etwas von der linearen Ausrichtung ab indem sie eine leichte Schlangenlinie beschreiben, durch welche diese C-H $\cdots$ Cl-Wasserstoffbrücken alternierend auf beiden Seiten des Stranges ausgebildet werden können, s. **Abb. 3.5.1-2.b**.



**Abbildung 3.5.1-2** Die Ketten in **37** sind über Wasserstoffbrücken verbunden. **a)** in der *c*-Richtung liegen N-H $\cdots$ Cl-Brücken (blau) vor, **b)** in *a*-Richtung liegen C-H $\cdots$ Cl-Brücken (rot) vor, und die Ketten weisen eine leichte Zickzack-Form auf.

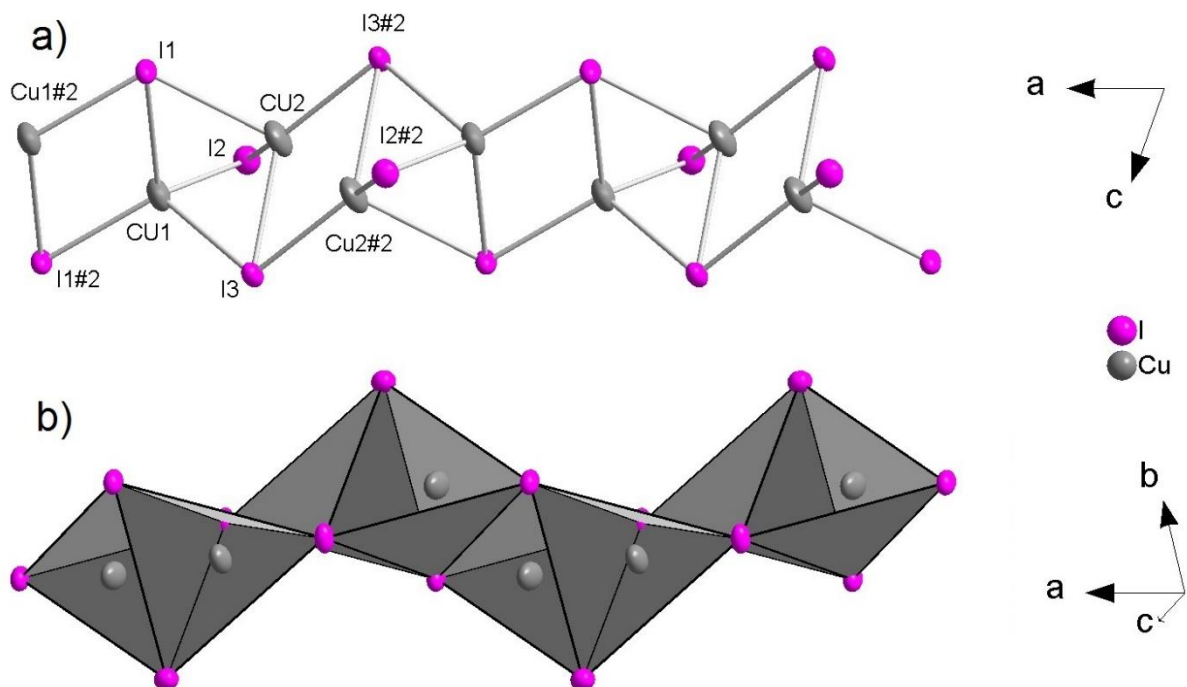
### 3.5.2 2,4,6-Trimethylchinolinium H<sub>2</sub>O *catena*[Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]

Die Verbindung 2,4,6-Trimethylchinolinium H<sub>2</sub>O *catena*[Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>] (**38**) wurde aus *para*-Toluidin Hydroiodid (**6**, 1 eq.) und Kufer(I)iodid in Aceton synthetisiert. Nach dem Abkühlen erhält man eine braun-rote Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit rote, sternförmig verwachsene Kristallbüschel bilden. Die Kristallisation dieser Büschel tritt spontan ein und wurde in manchen Fällen wenige Minuten nach dem Abkühlen beobachtet. Häufig fand die Kristallisation aber auch erst Monate später statt. In den Kristallbüscheln liegt ein Gemenge aus **38** und einem weiteren Iodocuprat(I) vor (**42**, s. **Kapitel 3.5.6**). Die zur Einkristallstrukturanalyse gewählten Kristalle stellten sich alle als Mehrlinge heraus und der Beste konnte dabei mit zwei Komponenten zu 73% indiziert werden. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit *Z* = 2. Weitere kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.2-1** gegeben.

**Tabelle 3.5.2-1** Struktur und Verfeinerungsdaten von **38**

Verbindung	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO $\frac{1}{\infty}$ [Cu <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] ( <b>38</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	698.04
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> / Å	8.421(1)
<i>b</i> / Å	10.562(1)
<i>c</i> / Å	10.784(1)
$\alpha$ / °	84.97(1)
$\beta$ / °	69.87(1)
$\gamma$ / °	75.83(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	873.2(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.655
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7730
Extinktionskoeff.	0.0029(8)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	11.348
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	11348 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0640, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0687]
Daten/Restr./Parameter	11348/0/179
GooF	0.993
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0576, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1478
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0772, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1646
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	2.23/-1.61
BASF	0.4693
Zwillingsmatrix	0.0271 0.0201 0.0491 0.0136 -0.0650 0.0241 0.0870 -0.0129 -0.0438

Das polymere Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  in **38** besteht aus tetraedrisch koordinierten  $\text{CuI}_4$ -Einheiten, welche abwechselnd über Kanten und Flächen miteinander verknüpft sind. Die  $\mu$ -Iodoliganden liegen dabei in einer *up down up down* Anordnung vor und bilden einen zickzackförmigen Strang, s. **Abb. 3.5.2-1**.



**Abbildung 3.5.2-1** Das polymere Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  in **38** ist aus kanten- und flächenverknüpften Tetraedern aufgebaut, **a)** Die  $\mu$ -Iodoliganden (hier die I2 Atome liegen in dieser Ansicht vor und hinter der Kette) liegen in der Anordnung *up down up down* vor. **b)** Es resultiert eine Zickzack-Kette (die I2 Atome sind hier oberhalb und unterhalb der Kette dargestellt).

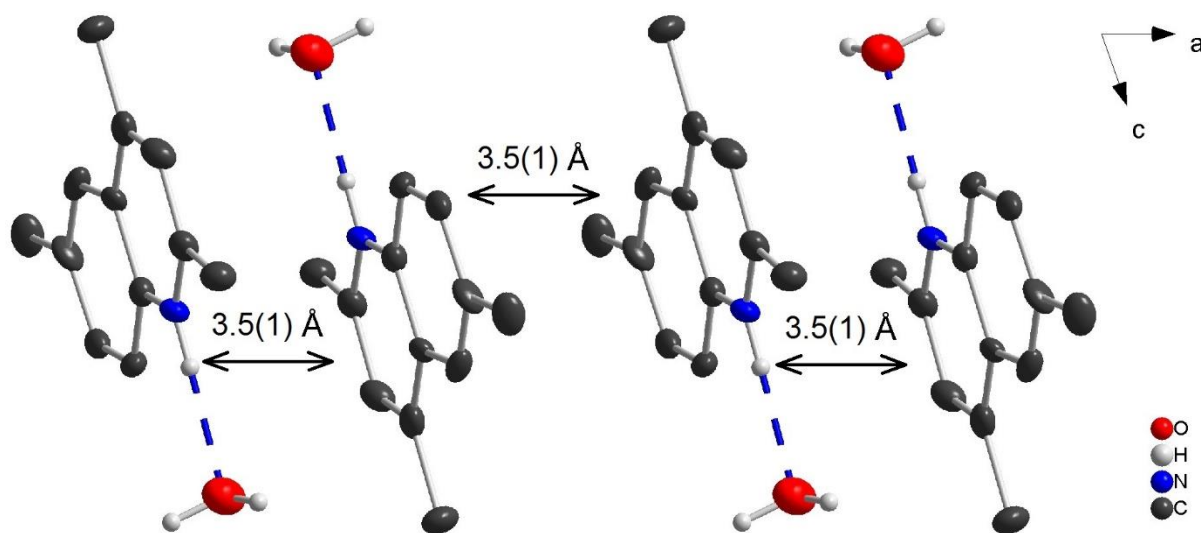
In der Literatur sind die  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  polymeren Anionen häufiger vertreten als die analogen Chloro- und Bromocuprate(I).  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Stränge mit der *up down up down* Anordnung der verbrückenden  $\mu$ -Iodoliganden sind beispielsweise mit Tetramethylammonium und Kalium(18-Krone-6) bekannt<sup>[4, 47]</sup>. Mit einer *up up down down* Anordnung bildet sich dieses polymere Anion in Gegenwart von Rubidium(15-Krone-5) und Cäsium(15-Krone-5)<sup>[4]</sup>. Eine *up up up up* Anordnung ist mit 2,4,6-Triphenylthiopyrylium bekannt und bildet eine  $\alpha$ -helicale Struktur<sup>[32]</sup>. Ebenso sind Stränge aus  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern beschrieben mit einfacher und zweimal dreifacher Kantenverknüpfung<sup>[222]</sup> und Doppelstränge aus kantenverknüpften  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern mit N-Methylpyridinium<sup>[219]</sup>.

**Tabelle 3.5.2-2** ausgewählte Abstände in **38**

Cu-Atom	Iod-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
Cu1	I1	2.71(1)	Cu1	Cu1#2	2.78(1)
	I2	2.66(1)		Cu2	2.481(5)
	I3	2.79(1)	Cu2	Cu2#2	2.64(1)
	I1#2	2.532(6)			
Cu2	I1	2.88(2)			
	I2	2.628(4)			
	I3	2.773(9)			
	I3#2	2.529(6)			

In beiden  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern ist der Abstand  $d(\text{Cu-I})$  mit dem Iodoliganden, welcher nicht an der Flächenverknüpfung beteiligt ist, mit 2.532(6) Å bzw. 2.529(6) Å markant kürzer als die restlichen Abstände  $d(\text{Cu-I})$ . Der Abstand  $d(\text{Cu-Cu})$  der flächenverknüpften Tetraeder beträgt damit 2.481(5) Å und ist kürzer als der Abstand in metallischem Kupfer mit 2.556 Å. Die restlichen Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  der kantenverknüpften Tetraeder betragen 2.64(1) Å und 2.78(1) Å. Weitere Bindungslängen sind in **Tabelle 3.5.2-2** gelistet.

Das Kation in **38** ist ein 2,4,6-Trimethylchinolinium, welches *in situ* nach dem in **Kapitel 3.3.1** vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus synthetisiert worden ist. Die aromatischen Heterocyclen ordnen sich antiparallel in Kolonnen mit einem Abstand der aromatischen Ebenen von 3.5(1) Å, s. **Abb. 3.5.2-2**.



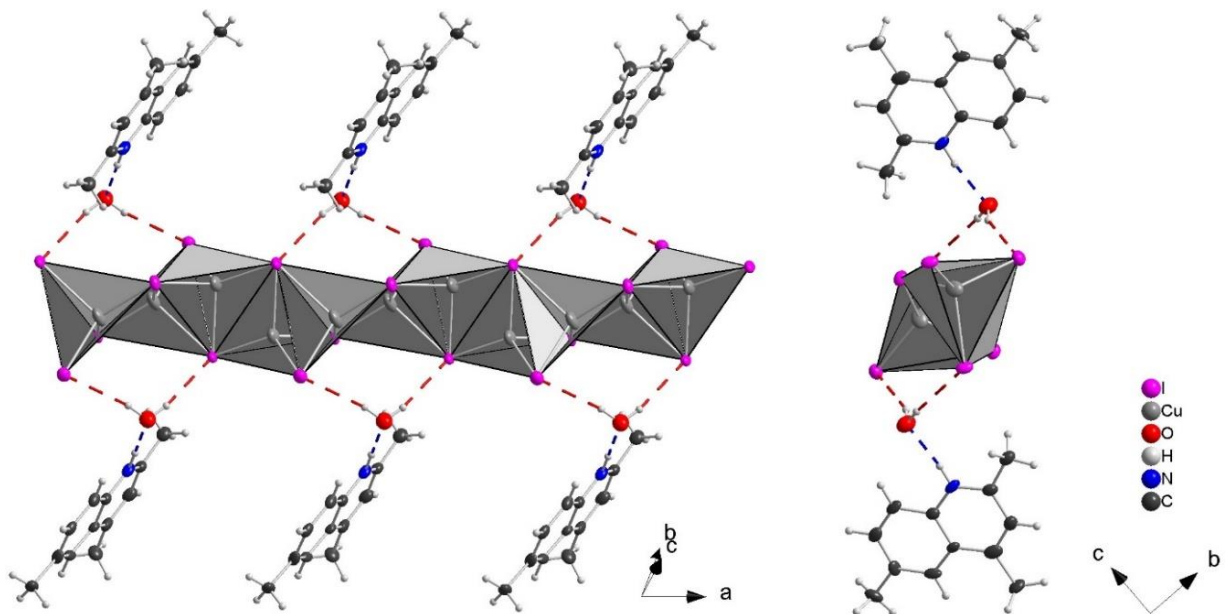
**Abbildung 3.5.2-2** Die aromatischen Kationen in **38** weisen antiparalleles  $\pi$ -Stacking auf. An Kohlenstoffatomen gebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

In **38** liegt ein kooperatives Wasserstoffbrückensystem vor: Die Chinoliniumkationen bilden  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  Wasserstoffbrücken mit  $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.907(1)$  Å und einem  $\text{N-H-O}$ -Winkel von  $173.3(1)^\circ$  zu Wassermolekülen aus. Die Wassermoleküle bilden weiterhin gegabelte H-Brücken zu den Iodoliganden der polymeren Anionen aus. Der Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  zum dreifach verbrückenden  $\mu_3$ -Iodoliganden beträgt 2.714(6) Å mit einem Winkel von  $164.8(1)^\circ$  und der zum  $\mu$ -

Iodoliganden beträgt 2.78(1) Å mit einem Winkel von 157.6(1)°, s. **Abb. 3.5.2-3**. Die Wassermoleküle stammen dabei aus dem bei der Synthese verwendeten Aceton.

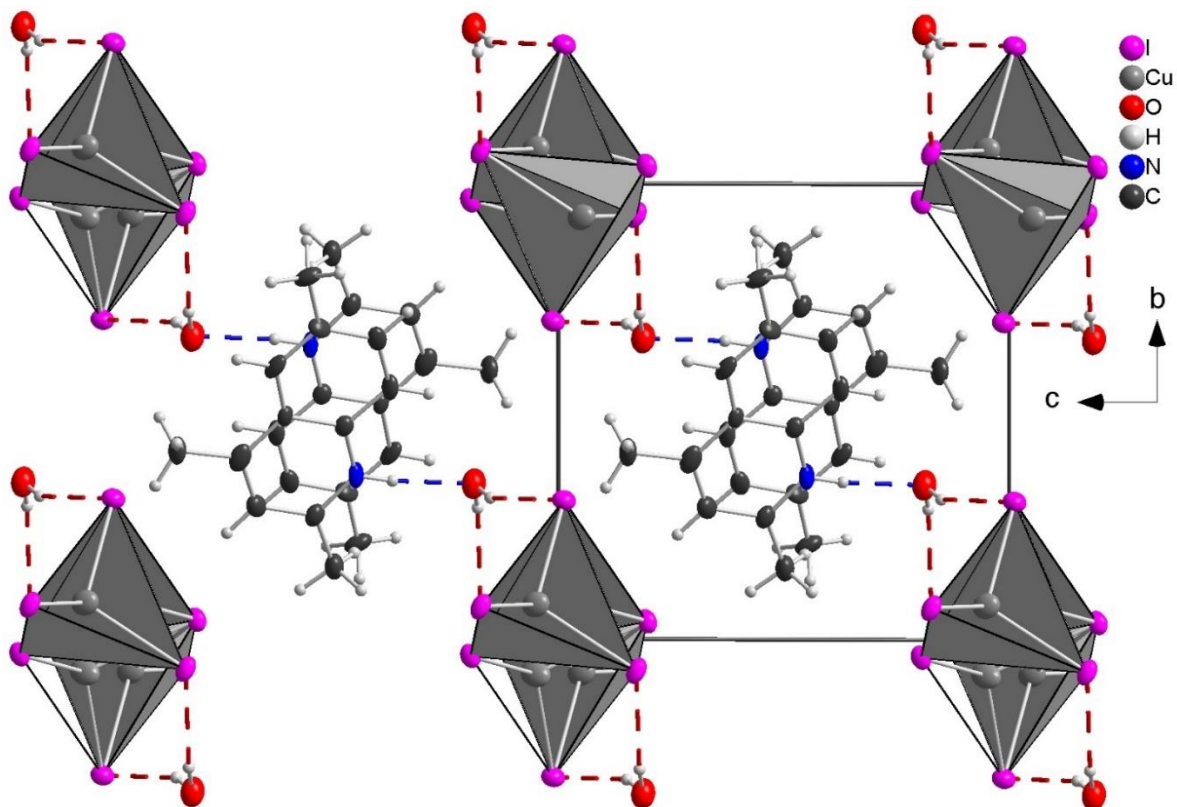
Die aromatischen Kationen sind über die kooperativen Wasserstoffbrücken abwechselnd ober- und unterhalb des polymeren Anion-Stranges angeordnet und der Abstand der parallel ausgerichteten Aromaten beträgt 7.0(1) Å. Ähnlich dem Prinzip eines Reißverschlusses können die Aromaten benachbarter Stränge „ineinander greifen“ und die in **Abb. 3.5.2-2** gezeigten  $\pi$ -Stacks mit Abständen der aromatischen Ebenen von 3.5(1) Å bilden. Die polymere Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  bilden damit eine tetragonale Stabpackung in dessen Zwischenräumen Kolonnen der gestapelten Heterocyclen liegen. Unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrücken und der  $\pi$ -Wechselwirkungen bilden sich Schichten senkrecht der [0 1 1] Ebene aus, s. **Abb. 3.5.2-4**.

**38** wird in einem Gemenge mit **42** erhalten und die Kristalle der beiden Verbindungen sind optisch nicht unterscheidbar. Das Gemenge zeigt bei Raumtemperatur eine rote Fluoreszenz, welche sich bei Kühlung mit Flüssigstickstoff intensiviert, s. **Abb. 3.5.2-5**.

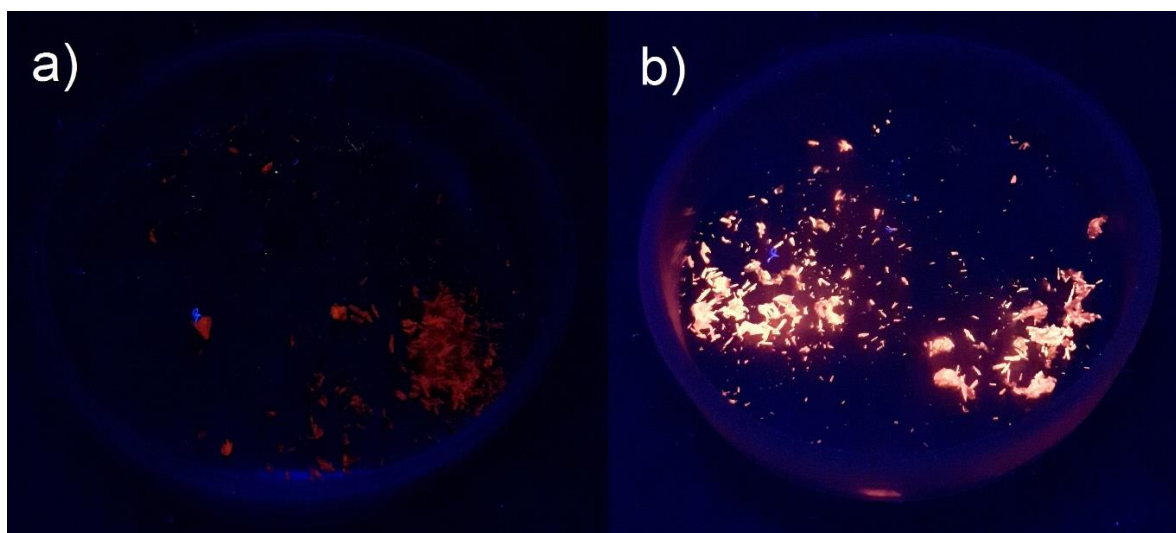


**Abbildung 3.5.2-3** Das polymere Anion in **38** enthält ein kooperatives H-Brückensystem zu Wasser (rote Bindungen) und den Chinolinium Kationen (blaue Bindungen).





**Abbildung 3.5.2-4** Die polymeren Anionen  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  in **38** bilden eine tetragonale Stabpackung. Die aromatischen Kationen bilden  $\pi$ -Stacking aus und sind über ein kooperatives Wasserstoffbrückensystem (rote und blaue Bindungen) mit den polymeren Anionen verbunden.



**Abbildung 3.5.2-5** Fluoreszenz des Gemenges von **38** und **42** bei **a)** Raumtemperatur und **b)** Stickstoffkühlung. Bei niedrigeren Temperaturen wird ein intensiveres und helleres Leuchten beobachtet.



### 3.5.3 DabcoH<sub>2</sub> *catena*[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]

Die Verbindung DabcoH<sub>2</sub> *catena*[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**39**) wurde aus Kupfer(I)bromid (1 eq.), Kupfer(II)bromid (1 eq.) und Dabcodihydrobromid<sup>[195]</sup> (2 eq.) in Acetonitril in einer Solvothermalsynthese bei 155 °C für 7 Tage synthetisiert. Neben einem amorphen, grün-schwarzen Gemenge fanden sich kleine, farblose Nadeln, welche orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnna* mit *Z* = 8 kristallisieren.

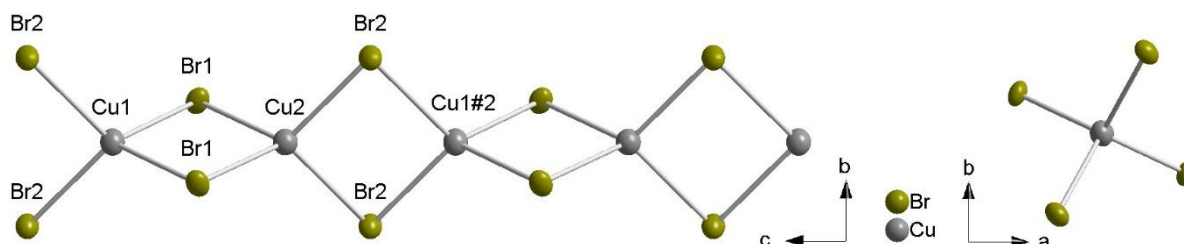
Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.3-1** gegeben.

**Tabelle 3.5.3-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **39**

Verbindung	DABCO(H) <sub>2</sub> $\frac{1}{\infty}$ [Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] ( <b>39</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	560.91
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pnna</i> (Nr. 52)
<i>a</i> / Å	12.947(5)
<i>b</i> / Å	14.448(5)
<i>c</i> / Å	6.615(5)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1237.4(1), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	3.011
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	16.317
Extinktionskoeff.	0.0031(7)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	12115
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	1816 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0874, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0498]
Daten/Restr./Parameter	1816/0/65
GooF	1.183
<i>R</i> -Werte [ $\geq 2\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0560, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1517
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0796, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1761
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.87/-1.81

Das Komplexanion in **39** ist ein  $\frac{1}{\infty}$  [Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Anion, welches aus linearen Strängen kantenverknüpfter CuBr<sub>4</sub>-Tetraeder besteht, s. **Abb. 3.5.3-1**. Polymere Anionen mit dieser Summenformel sind sehr häufig vertreten, meist handelt es sich dabei jedoch um Kupfer(II)-Komplexe mit quadratisch planarer Koordination am Kupfer, welche in trans-Stellung kantenverknüpft sind. Das hier beobachtete *catena*-Bromocuprat(I) ist in der Literatur mit *H*2-Piperazin-1,4-dium, Ethylen-1,2-diammonium, Paraquat, *N*-Ethylethylendiammonium und Csyamin beschrieben<sup>[9, 223-225]</sup>. Weiterhin sind auch polymere Anionen dieser Summenformel mit gemischter Cu(I,II)-Valenz bekannt: Mit Li(THF)<sub>4</sub> Kationen wurde das polymere Anion [Cu(I,II)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>-</sup> über die teilweise Reduktion von Kupfer(II)bromid in Form roter Kristalle erhalten<sup>[226]</sup>. Mit (Et<sub>4-n</sub>Me<sub>n</sub>N) wurde das polymere Anion [Cu(I,II)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>-</sup> aus stöchiometrischen

Mengen der beiden Kupferhalogenid-Spezies erhalten. Diese wurden in einem Gemisch aus Ethanol und Halogenwasserstoffsäure heiß gelöst und kristallisierten danach unter langsamen Verdampfen des Lösemittels unter Inertgas in Form von grünen Nadeln und Plättchen<sup>[227]</sup>. Über die solvothermale Route konnten derartige gemischt valenten Cuprate in einer Mischreihe aus Dabco(H)*n* (*n* = 0, 1, 2) und Kupfer(I)- und Kupfer(II)-halogeniden (*Halogen* = Cl, Br, I) in verschiedener Zusammensetzung, sowie unterschiedlichen Lösemitteln und Reaktionsbedingungen, nicht erhalten werden.



**Abbildung 3.5.3-1** polymeres Anion  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$  in **39** aus tetragonalen  $\text{CuBr}_4$  Einheiten

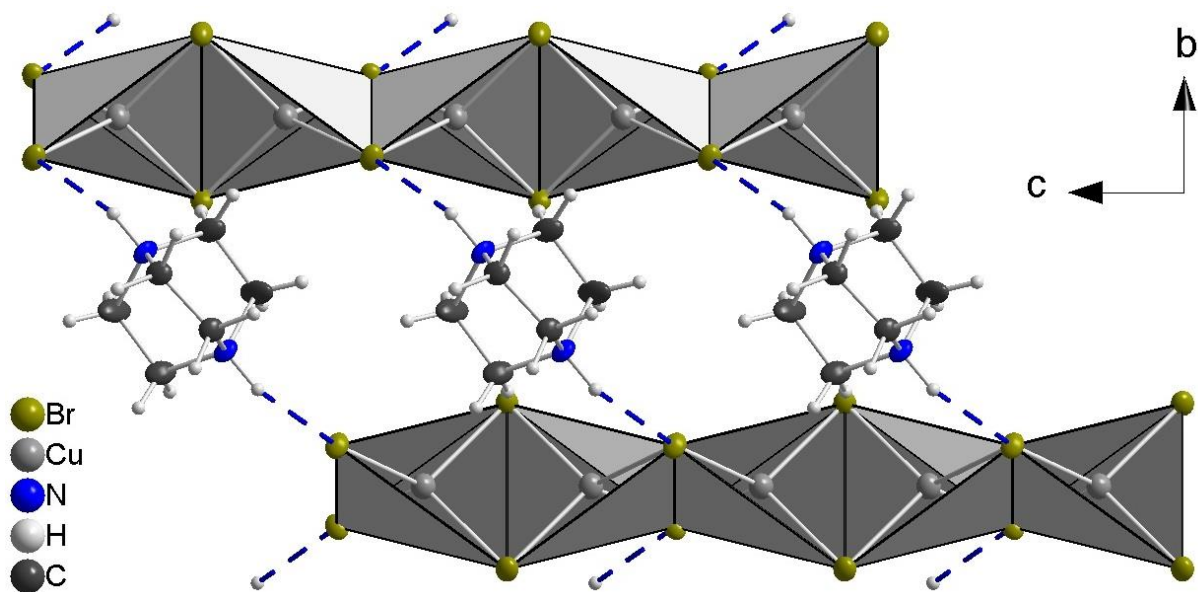
Während in den oben beschriebenen (gemischt valenten) polymeren Anionen die Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  um Werte von 0.1 Å variieren, liegen die hier beobachteten Abstände gleichmäßig bei 2.48(1) Å. Einzig die Abstände  $d(\text{Cu}2-\text{Br}1)$  sind mit 2.518(7) Å geringfügig länger, was an einer N-H...Br-Wasserstoffbrücke mit  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.606(7)$  Å in einem 172.5(1) °-Winkel zur Cu2-Br1-Bindung liegt, s. **Abb. 3.5.3-2**. Die Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$  der kantenverknüpften Tetraeder liegen bei 3.30(3) Å. Weitere Bindungsabstände sind in **Tabelle 3.5.3-2** gelistet.

**Tabelle 3.5.3-2** Ausgewählte Abstände in **39**

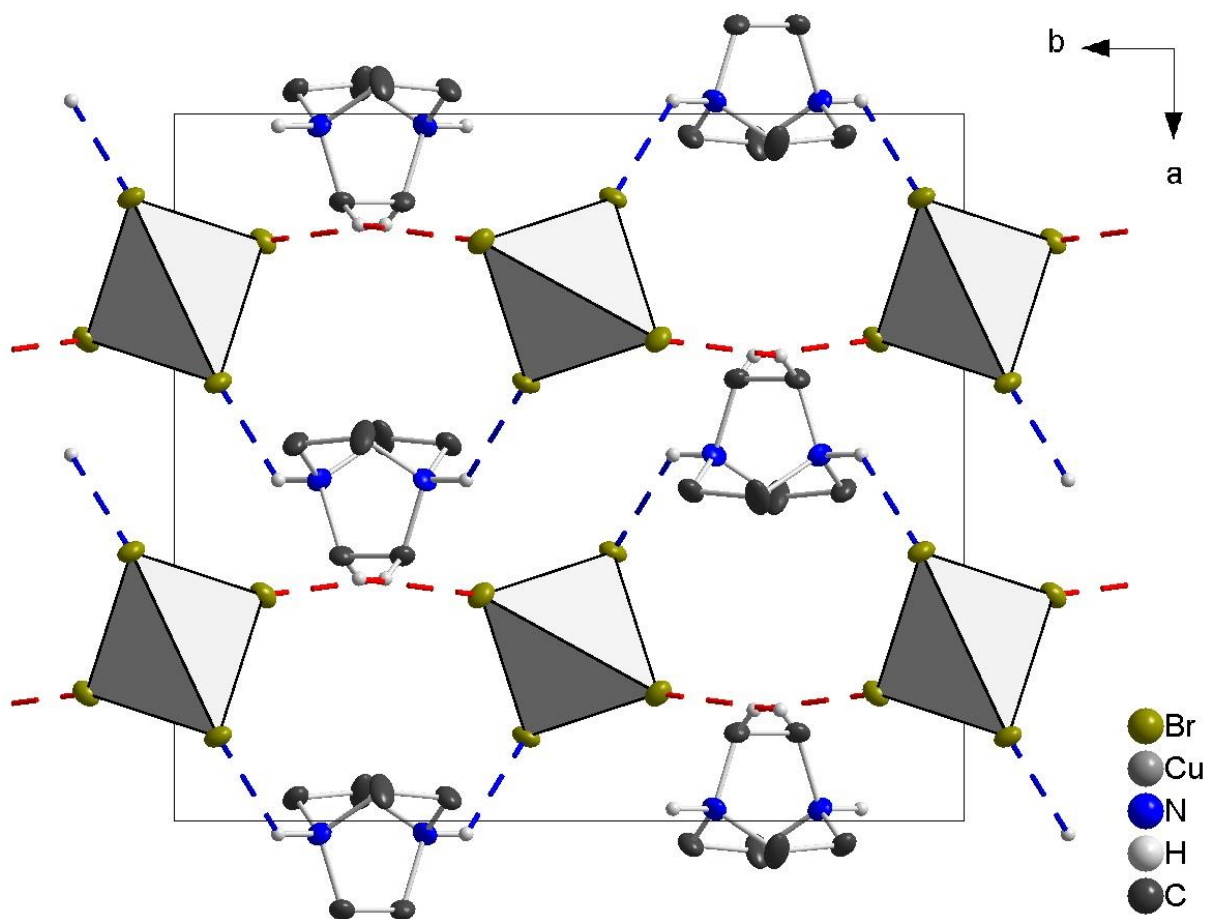
Cu-Atom	Br-Atom	<i>d</i> / Å	Cu-Atom	Cu-Atom	<i>d</i> / Å
Cu1	Br1	2.486(7)	Cu1	Cu2	3.332(3)
	Br2	2.475(7)	Cu2	Cu1#2	3.283(2)
Cu2	Br1	2.518(7)			
	Br2	2.473(7)			

Die DabcoH<sub>2</sub> Kationen sind gestaffelt mit N-C-C-N Diederwinkeln von 6.8(1) ° und 9.0(1) ° und verknüpfen benachbarte Stränge der polymeren Anionn über N-H...Br-Wasserstoffbrücken schräg zur Richtung der Ketten (s. **Abb. 3.5.3-2**) mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.606(7)$  Å und einem N-H-Br Winkel von 134.6(1) °. Diese Verknüpfung bildet gewellte zweidimensionale Schichten. Die an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome führen ab Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.798(7)$  Å zur dreidimensionalen Vernetzung, s. **Abb. 3.5.3-3**.

Da bei der solvothermalen Synthese nur vereinzelte Kristalle erhalten wurden, konnte keine Untersuchung zur Fluoreszenz durchgeführt werden. Größere Ausbeuten könnten jedoch durch die nasschemische Synthese analog zu den oben beschriebenen Et<sub>4-n</sub>Me<sub>n</sub>N Cupraten(I,II) erhalten werden<sup>[227]</sup>.



**Abbildung 3.5.3-2** Die DabcoH<sub>2</sub> Kationen sind in **39** mit N-H...Br-Wasserstoffbrücken (blau) mit je zwei polymeren Anionen in verbunden.



**Abbildung 3.5.3-3** Die polymeren Anionen in **39** bilden eine tetragonale Stabpackung. Die Stäbe sind über N-H...Br- (blau) und C-H...Br-Wasserstoffbrücken (rot) miteinander verbunden. Die restlichen Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

### 3.5.4 2,4,6-Trimethylchinolinium *catena*[Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]

2,4,6-Trimethylchinolinium *catena*[Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>] (**40**) wurde aus *para*-Toluidin Hydrochlorid (**4**, 1 eq.) und Kupfer(I)chlorid (1 eq.) in Aceton in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Aus brauner Lösung kristallisieren nach dem Abkühlen plättchenförmige, farblose Kristalle. Der Kristallisationsprozess tritt spontan ein und kann kurz nach dem Abkühlen oder auch erst nach mehreren Wochen stattfinden. Aufgrund der raschen Kristallisation waren die erhaltenen Kristalle sehr verwachsen. Bei dem zur Einkristallstrukturanalyse verwendeten Plättchen konnte ein Inversionszwilling zu 66% und eine weitere Verwachsung zu 23% mit einem Überlapp von 4.5% indiziert werden. Die Struktur wurde aufgrund viel besserer Werte jedoch allein aus der größeren Komponente in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit *Z* = 4 verfeinert. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.4-1** gegeben.

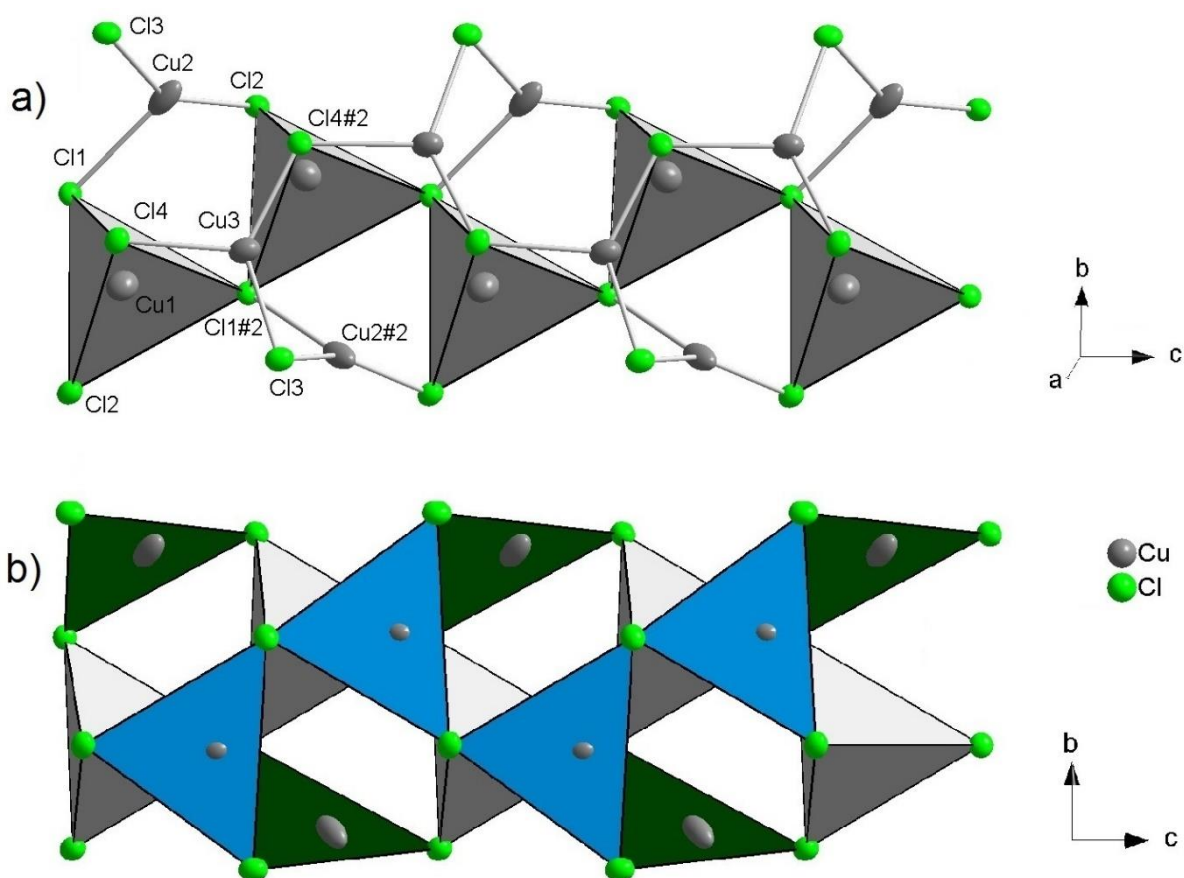
**Tabelle 3.5.4-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **40**

Verbindung	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ] ( <b>40</b> )
Formelmasse / gmol <sup>-1</sup>	504.66
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)
<i>a</i> / Å	13.502(1)
<i>b</i> / Å	17.683(1)
<i>c</i> / Å	6.705(1)
β / °	103.54(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1556.3(2), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte ρ <sub>calc</sub> / gcm <sup>-3</sup>	2.154
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	4.734
Extinktionskoeff.	0.00028(6)
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	7279
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	3010 [R <sub>int</sub> = 0.0311, R <sub>σ</sub> = 0.0276]
Daten/Restr./Parameter	3010/2/184
GooF	1.072
<i>R</i> -Werte [≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0251, wR <sub>2</sub> = 0.0651
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0262, wR <sub>2</sub> = 0.0655
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	0.47/-0.48
Flack Parameter	0.5

Das polymere Anion in **40** ist aus CuCl<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut, welche über Ecken in Zickzack Form zu einer Kette verknüpft sind (s. **Abb. 3.5.4-1**, grau). Eine zweite Zickzack Kette aus eckenverknüpften trigonalen CuCl<sub>3</sub>-Einheiten (blau) überdacht die Tetraeder-Kette, wobei die CuCl<sub>3</sub>-Einheiten antiparallel zur Grundfläche der Tetraeder vorliegen. Weiter werden die

beiden Ketten seitlich von weiteren trigonalen  $\text{CuCl}_3$ -Einheiten über die bisher nicht verbrückenden Chloroliganden bedeckt, s. **Abb. 3.5.4-1b**).

In der Literatur ist diese Kette bisher nicht bekannt, aber es sind sieben andere Isomere der Summenformel  $\frac{1}{\infty}[(\text{Ag,Cu})_3\text{Cl}_4]^-$  in einem Übersichtsartikel (Jagner et al., 1991) beschrieben, welcher aber fast ausschließlich Iodo-Verbindungen nennt<sup>[11]</sup>. Reine *catena*-Chlorocuprate(I) der Summenformel  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$  sind seither mit  $\pi$ -Liganden wie 1-Allylbenzimidazolium bekannt<sup>[228]</sup>. Dieses polymere Anion ist aus tetraedrischen  $\text{CuCl}_4$ - und  $\text{CuCl}_3L$ -Einheiten ( $L = \pi$ -Ligand) aufgebaut, welche durch fehlgeordnete trigonal planare  $\text{CuCl}_3$ -Einheiten verknüpft sind.



**Abbildung 3.5.4-1** a) Das polymere Anion  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$  in **40** besteht aus einer Kette an kantenverknüpften  $\text{CuCl}_4$ -Tetraedern (grau). b) Diese Kette ist sowohl auf der Oberseite (blau) sowie seitlich (grün) mit trigonalen  $\text{CuCl}_3$ -Einheiten begrenzt.

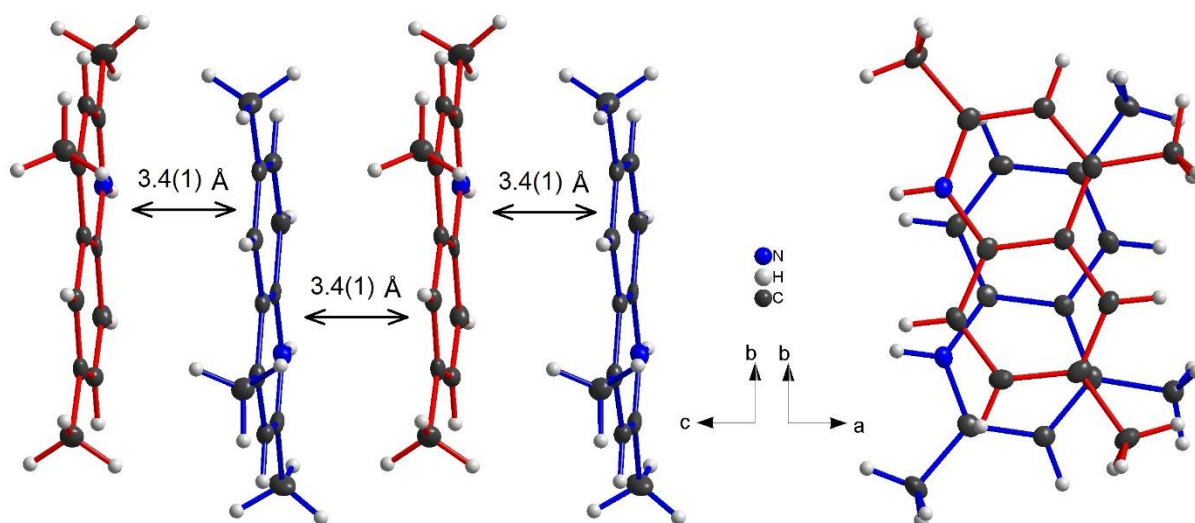
Die Bindungsabstände  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  im polymeren Anion von **40** sind in trigonaler Koordination erwartungsgemäß kürzer als in der tetraedrischen Koordination. Alle Cu-Koordinationspolyeder sind hierbei leicht verzerrt, da die Chloroliganden sehr unterschiedliche Grade der Koordination von Kupfer aufweisen. Das tetraedrisch koordinierte Cu1 ist in Richtung der Seiten der Stränge ausgelenkt. Cu2 ist trigonal koordiniert und zeigt eine längere Bindung zu Cl1 und ist mit einem Winkel  $\text{Cl}_2\text{-Cu}_2\text{-Cl}_3$  von  $147.6(1)^\circ$  stark von den idealen  $120^\circ$  verzerrt. Cu3 lenkt etwas gen Cl3 und Cl4#2 aus und rückt damit gen Strangmitte und weg von den kantenverknüpften Tetraedern von Cu1. Die kürzesten Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$

ergeben sich damit zwischen den eckenverknüpften  $\text{CuCl}_3$ -Einheiten von Cu2 und Cu3 und betragen 2.863(9) Å. Eine Auswahl weiterer Abstände in **40** ist in **Tabelle 3.5.4-2** gelistet.

**Tabelle 3.5.4-2** Ausgewählte Abstände in **40**

Cu-Atom	Cl-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
Cu1	Cl1	2.435(2)	Cu1	Cu1	3.991(0)
	Cl1#2	2.435(6)		Cu2	3.666(1)
	Cl2	2.299(3)		Cu3	3.140(9)
	Cl4	2.351(4)		Cu3	4.298(4)
Cu2	Cl1	2.587(4)		Cu2#2	2.863(9)
	Cl2	2.177(9)		Cu3	3.945(0)
	Cl3	2.185(8)			
Cu3	Cl3	2.242(1)			
	Cl4	2.379(2)			
	Cl4#2	2.251(1)			

Das Kation in **40** ist ein 2,4,6-Trimethylchinolinium, welches aus *para*-Toluidin Hydrochlorid (**4**) und Aceton und in einer analogen Synthese ohne Kupfer(I)chlorid entsteht, s. **Kapitel 3.3.1**. Die Aromaten liegen in Kolonnen entlang [0 0 1] in antiparallelen  $\pi$ -Stacks vor mit einem Schichtabstand von 3.4(1) Å, s. **Abb. 3.5.4-2**.

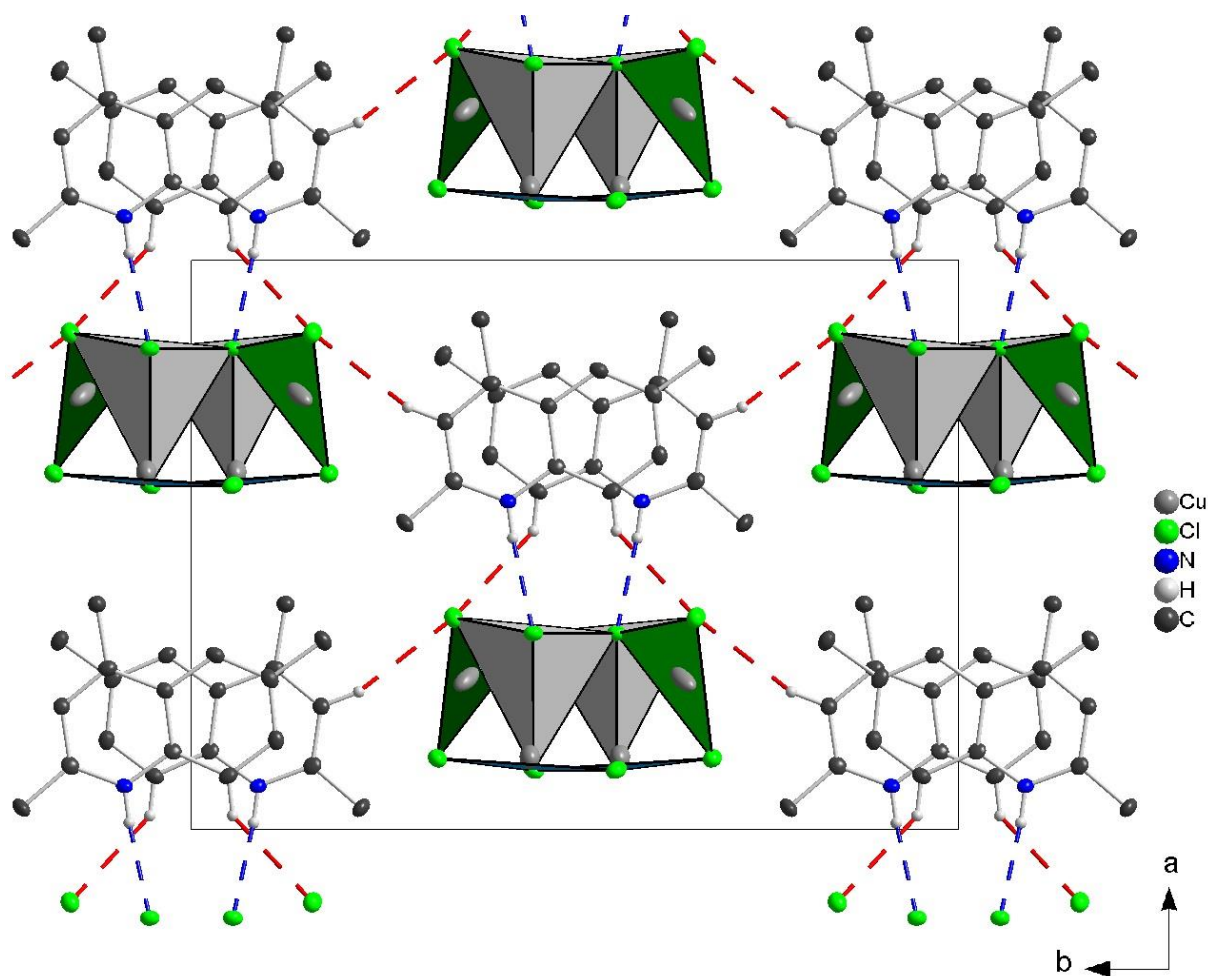


**Abbildung 3.5.4-2** Die aromatischen Chinolinium Kationen in **40** sind antiparallel gestapelt.

Die Struktur von **40** zeigt eine tetragonale Stabpackung entlang [0 0 1] mit einer schachbrettartigen Anordnung der polymere Anion und Kolonnen der Kationen. Die Kationen sind dabei über Wasserstoffbrücken an die Tetraeder der Stränge der polymeren Anionen gebunden. Diese sind N-H...Cl Wasserstoffbrücken mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.355(1)$  Å und einem N-H-Cl Winkel von  $165.5(1)^\circ$  sowie C-H...Cl Wasserstoffbrücken ab einem



Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.826(2)$  Å. C-H $\cdots$ Cl Wasserstoffbrücken mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.844(1)$  Å führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Stränge, s. **Abb. 3.5.4-3**.



**Abbildung 3.5.4-3** In **40** liegt eine tetragonale Stabpackung der polymeren Anionen und der antiparallel gestapelten Kationen vor. Diese sind über N-H $\cdots$ Br- (blau) und C-H $\cdots$ Br-Wasserstoffbrücken (rot) miteinander verknüpft. Die restlichen Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

### 3.5.5 2,6-Dimethyl-4-ethylchinolinium *catena*[Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]

Die Verbindung 2,6-Dimethyl-4-ethylchinolinium *catena*[Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>] (**41**) wurde aus *para*-Toluidin Hydrochlorid (**4**, 1 eq.) und Kupfer(I)chlorid (1 eq.) in 2-Butanon in einer Solvothermal-synthese bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Aus brauner Lösung kristallisieren einige Zeit nach dem Abkühlen spontan Cluster aus kleinen, leicht gelblichen Planken in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit *Z* = 2. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.5-1** gegeben. Die Reaktion wurde in 2-Butanon durchgeführt, um den in **Kapitel 3.3.1** vorgeschlagenen Bildungsmechanismus der Chinoliniumderivate herzuleiten. Während mit Aceton drei Methylreste an Chinolin erhalten wurden, sollte mithilfe von 2-Butanon ein Alkylierungsmuster mit Ethyl- und Methylgruppen erreicht werden. Über dieses Alkylierungsmuster sollten genauere Einsichten über die einzelnen Schritte des Bildungsmechanismus gewonnen werden.

**Tabelle 3.5.5-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **41**

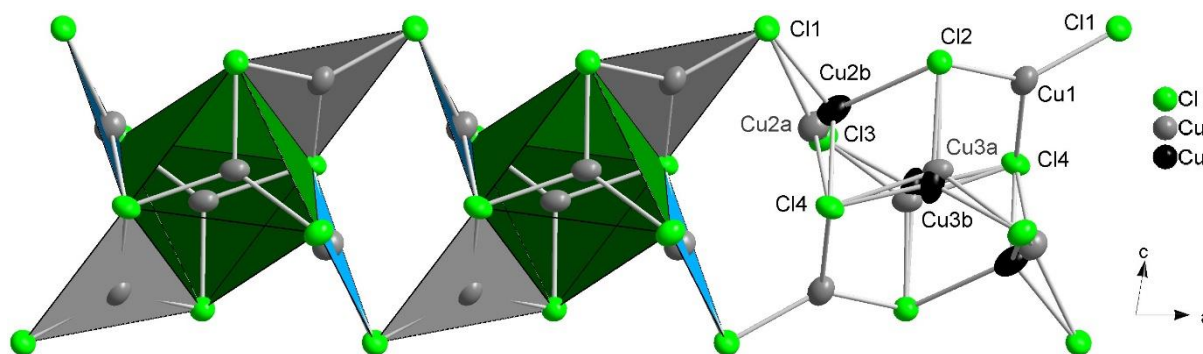
Verbindung	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ] ( <b>41</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	518.69
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> / Å	7.320(1)
<i>b</i> / Å	10.242(1)
<i>c</i> / Å	11.476(1)
<i>α</i> / °	84.098(5)
<i>β</i> / °	79.461(4)
<i>γ</i> / °	79.063(5)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	828.3(1), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.080
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	10.315
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
gemessene Reflexe	11984
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	3255 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0453, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0369]
Daten/Restr./Parameter	3255/0/263
GooF	1.030
<i>R</i> -Werte [ $\geq 2\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0414, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1104
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0527, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1190
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.79/-0.61

Die Verbindung **41** enthält, ebenso wie **40**, ein polymeres Anion [Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, wie es in der Literatur bisher nicht bekannt ist. Zwei der drei Kupferlagen zeigen Fehlbesetzungen und splitten auf zwei Lagen mit Besetzungen von 59% und 41% (Cu2) sowie 55% und 45% (Cu3) auf.



Während die Koordination beider Cu3-Lagen vergleichbar ist, ist die Cu2a-Lage trigonal planar und die Cu2b-Lage tetraedrisch koordiniert, s. **Abb. 3.5.5-1**.

Das polymere Anion ist aus Cl<sub>6</sub>-Oktaedern (grün) aufgebaut, die über Kanten durch eckenverknüpfte Paare trigonaler CuCl<sub>3</sub>-Einheiten (blau und grau) verbunden sind. Diese CuCl<sub>3</sub>-Einheiten überkappen jeweils transständige Kanten der Oktaeder derart, dass sich Ketten entlang [1 0 0] bilden. Die restlichen Kupferatome liegen auf gegenüberliegenden Flächen der Cl<sub>6</sub>-Oktaeder, s. **Abb. 3.5.5-1**.



**Abbildung 3.5.5-1** Das polymere Anion [Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>] in **41** ist aus Cl<sub>6</sub>-Oktaedern (grün) aufgebaut, die über eckenverknüpfte CuCl<sub>3</sub>-Einheiten (grau und blau) verknüpft sind. Mehrere der Cu-Lagen sind fehlgeordnet (graue und schwarze Cu-Atome).

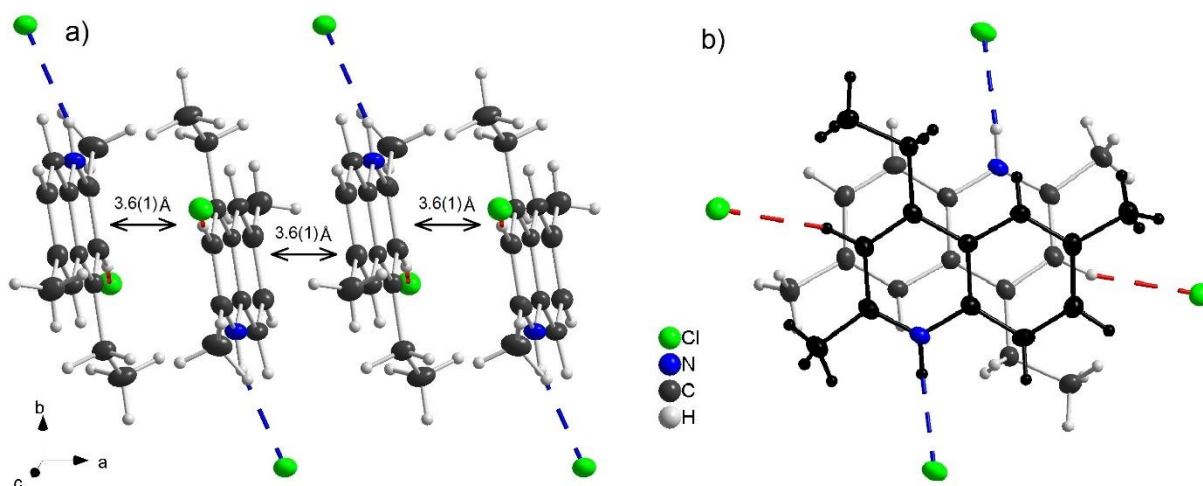
**Tabelle 3.5.5-2** Ausgewählte Abstände in **41**

Cu-Atom	Cl-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Cl-Atom	d/ Å
Cu1	Cl1	2.231(3)	Cu3b	Cl2	2.492(1)
	Cl2	2.209(4)		Cl3	2.159(6)
	Cl4	2.343(6)		Cl4	2.161(2)
Cu2a	Cl1	2.362(6)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	(Cl2)	3.100(9)	Cu1	Cu2a	3.353(3)
	Cl3	2.212(2)	Cu2b	Cu2b	3.684(3)
	Cl4	2.272(6)	Cu3a	Cu3a	2.948(6)
Cu2b	Cl1	2.292(6)	Cu3b	Cu3b	3.221(6)
	Cl2	2.621(7)	Cu2a	Cu2b	0.519(1)
	Cl3	2.310(3)	Cu3a	Cu3a	2.902(8)
	Cl4	2.474(6)	Cu3b	Cu3b	2.881(7)
Cu3a	Cl2	2.209(1)	Cu2b	Cu3a	2.875(8)
	Cl3	2.228(6)	Cu3b	Cu3b	2.808(8)
	Cl4	2.349(3)	Cu3a	Cu3b	0.304(1)

Ausgenommen Cu2b liegen alle Kupfer(I)-Ionen in **41** in trigonal planarer Koordination vor. Cu2b ist tetraedrisch koordiniert, der Koordinationspolyeder ist aber mit Abständen  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  von 2.292(6) Å bis 2.621(7) Å stark verzerrt. Die restlichen Kupfer(I)-Lagen weisen je zwei Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  von 2.22(2) Å und einen etwas längeren Abstand von 2.35(1) Å auf. Die

Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  der Cu3b Lage weisen geringfügig größere Abweichungen auf als die restlichen Kupferlagen. Da keine kanten- und flächenverknüpften Koordinationspolyeder auftreten, sind die Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$  in **41** relativ lang. Der kürzeste Abstand  $d(\text{Cu}-\text{Cu})$  tritt hierbei mit 2.808(8) Å zwischen Cu2b und Cu3b auf. Weitere Abstände sind in Tabelle **3.5.5-2** gelistet.

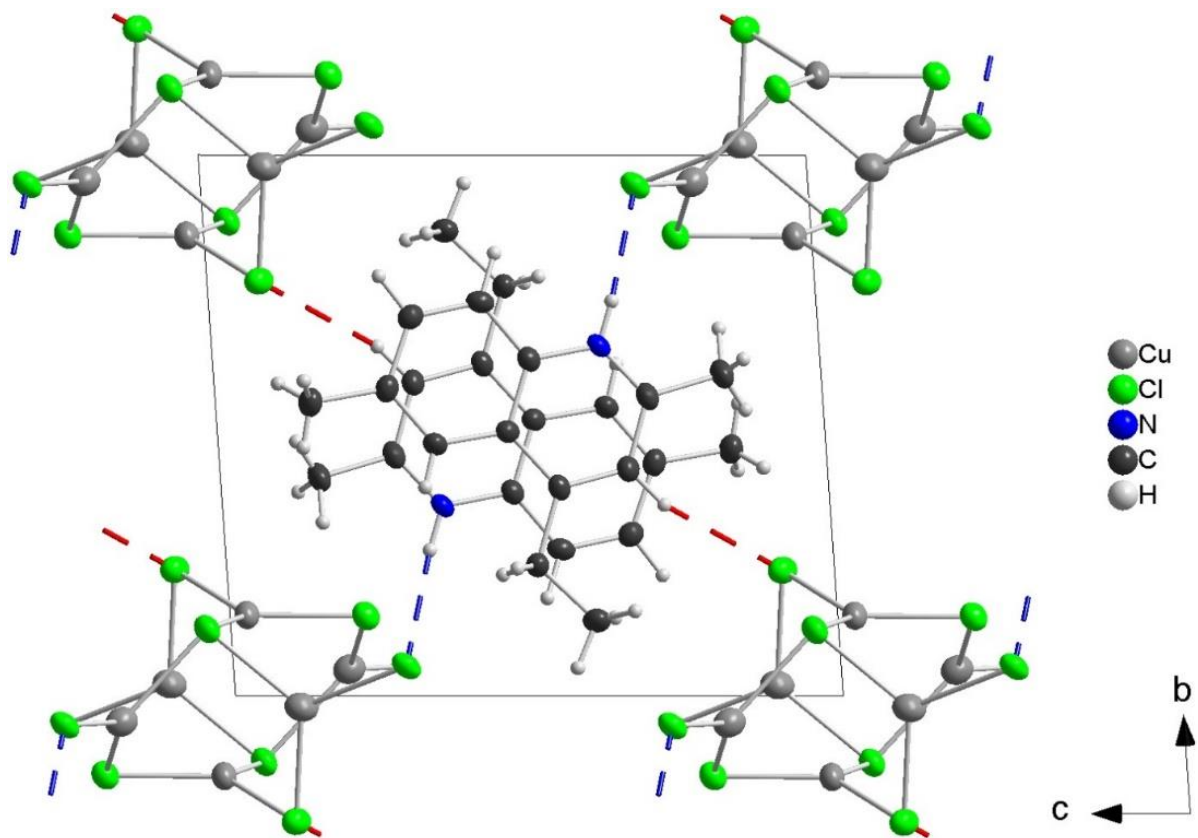
Die Kationen in **41** sind 2,6-Dimethyl-4-ethylchinolinium Ionen welche *in situ* synthetisiert worden sind, s. **Kapitel 3.3.1**. Sie liegen in Kolonnen entlang [1 0 0] in antiparalleler Stapelung vor mit einem Schichtabstand der Aromaten von 3.6(1) Å, s. **Abb. 3.5.5-2**. Die Aromaten sind über N-H...Cl Wasserstoffbrücken mit  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.374(6)$  Å und einem N-H-Cl-Winkel von 164.0(1) ° an die polymere Anionen gebunden. Die kürzesten C-H...Cl Wasserstoffbrücken zeigen einen Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.731(5)$  Å und führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung.



**Abbildung 3.5.5-2 a)** Die aromatischen Kationen in **41** weisen ein  $\pi$ -Stacking auf. Die Aromaten sind über N-H...Cl (blau) und C-H...Cl Wasserstoffbrücken (rot) mit den Cupraten verbunden. **b)** Die  $\pi$ -Stacks sind antiparallel angeordnet. Jedes zweite Molekül ist der Übersicht halber schwarz dargestellt.

Die Packung in **41** lässt sich als eine tetragonale Stabpackung beschreiben, in welcher die Stränge der polymeren Anion und Kolonnen der gestapelten Aromaten schachbrettartig angeordnet sind, s. **Abb. 3.5.5-3**.

Die Fluoreszenz von **41** wurde nicht untersucht, da die Verbindung in sehr dünnen Plättchen kristallisiert, welche sehr luftempfindlich sind und innerhalb weniger Sekunden komplett oxidieren. In der intakten Ampulle konnte zusammen mit dem Lösemittel bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz beobachtet werden. Bei 77 K konnte in der gefrorenen Ampulle eine grün-gelbe Fluoreszenz beobachtet werden, welche jedoch auch auf Bestandteile der Lösung zurückzuführen sein könnte.



**Abbildung 3.5.5-3** Die polymeren Anionen und  $\pi$ -Stacks in **41** bilden eine tetragonale Stabpackung. Die Anionen und  $\pi$ -Stacks sind über N-H...Cl (blau) und C-H...Cl Wasserstoffbrücken (rot) verknüpft.

### 3.5.6 2,2,4,6-Tetramethyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydropyridinium *catena*[Cu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>]

Die Verbindung 2,2,4,6-Tetramethyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydropyridinium *catena*[Cu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>] (**42**) wurde aus *para*-Toluidin Hydroiodid (**6**, 1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) in Aceton in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Aus braun-roter Lösung kristallisieren einige Zeit nach dem Abkühlen spontan rote Kristall-Cluster (**38**, s. **Kapitel 3.5.2**), auf welchen innerhalb weniger Tage die hier beschriebene Verbindung in Form von keilförmigen, roten Kristallen wächst. Bei diesem Ansatz wurde stets ein Gemisch der beiden organischen Kationen 2,4,6-Trimethylchinolinium<sup>+</sup> (in **38**) und 2,2,4,6-Tetramethyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydropyridinium<sup>+</sup> (in **42**) erhalten. **42** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *Cc* mit *Z* = 4. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.6-1** gegeben.

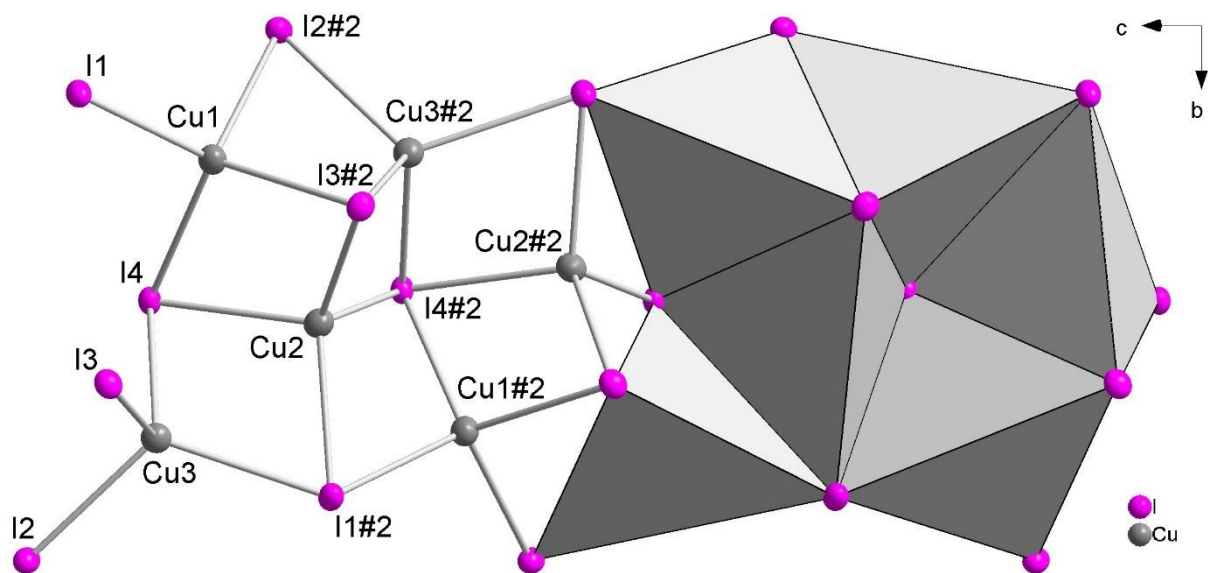
**Tabelle 3.5.6-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **42**

Verbindung	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> ] ( <b>42</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	926.56
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)
<i>a</i> / Å	13.596(1)
<i>b</i> / Å	22.458(1)
<i>c</i> / Å	7.844(1)
$\beta$ / °	109.94(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	2251.5(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.733
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8293
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	29700
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	11019 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0478, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0521]
Daten/Restr./Parameter	11019/2/223
GooF	1.062
<i>R</i> -Werte [ $\geq 2\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0315, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0653
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0360, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0767
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	0.94/-1.76

Das polymere Anion in **42** besteht aus einer Dreifachkette aus kantenverknüpften CuI<sub>4</sub>-Tetraedern welche in der Literatur mit Methyltriphenylphosphonium<sup>[219]</sup> bekannt ist, s. **Abb. 3.5.6-1**. Analoge Argentate(I) sind mit Tetraphenylphosphonium und Tetraphenylarsonium publiziert<sup>[229]</sup>.

Die tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)ionen sind nur geringfügig verzerrt. Cu1 und Cu3, welche die seitlichen Tetraederstränge der Dreifachstränge bilden, zeigen Abstände *d*(Cu-I) von 2.642(1) Å bis 2.708(2) Å bzw. 2.656(2) Å bis 2.697(2) Å, wobei die kürzesten Abstände

erwartungsgemäß zu den zweifach verbrückenden I2 Ionen an den äußeren Rändern der Kette ausgebildet werden. Die Koordination von Cu2, welches den mittleren Tetraederstrang bildet, ist etwas stärker verzerrt. Sie weist zwischen Cu3 und I4 zwei lange Abstände mit 2.705(5) Å entlang der Strangrichtung auf und zwei kürzere mit 2.62(2) Å. Die kürzesten Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  treten damit erwartungsgemäß mit den Cu2-Lagen des mittleren Stranges und den damit über Kanten verknüpften Tetraedern auf und beginnen bei 2.79(1) Å. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.5.6-2** gelistet.



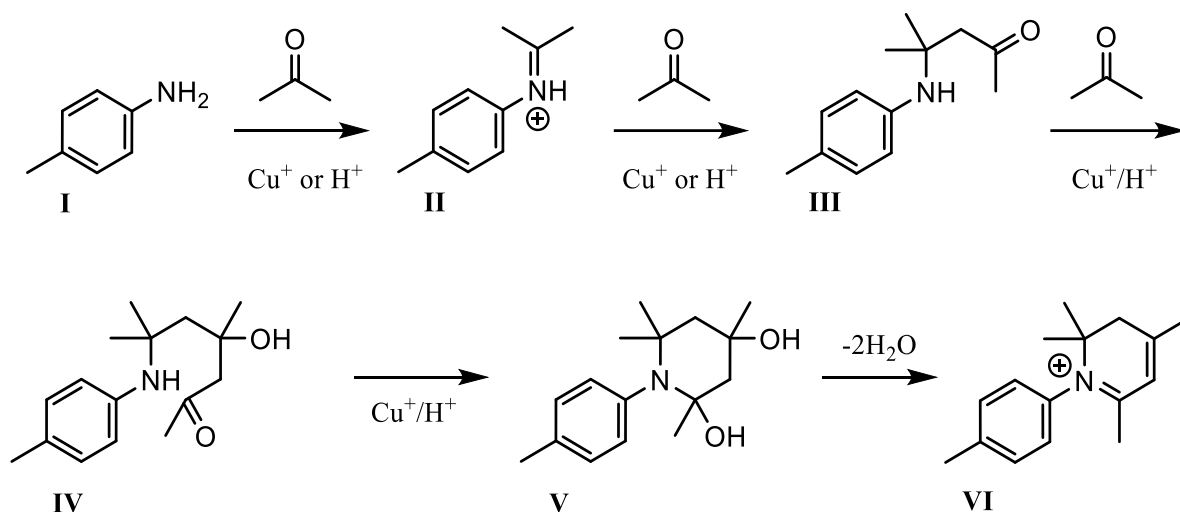
**Abbildung 3.5.6-1** Das polymere Anion  $[\text{Cu}_3\text{I}_4]$  in **42** besteht aus einer Dreifachkette an kantenverknüpften  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern (grau)

**Tabelle 3.5.6-2** Ausgewählte Abstände in **42**

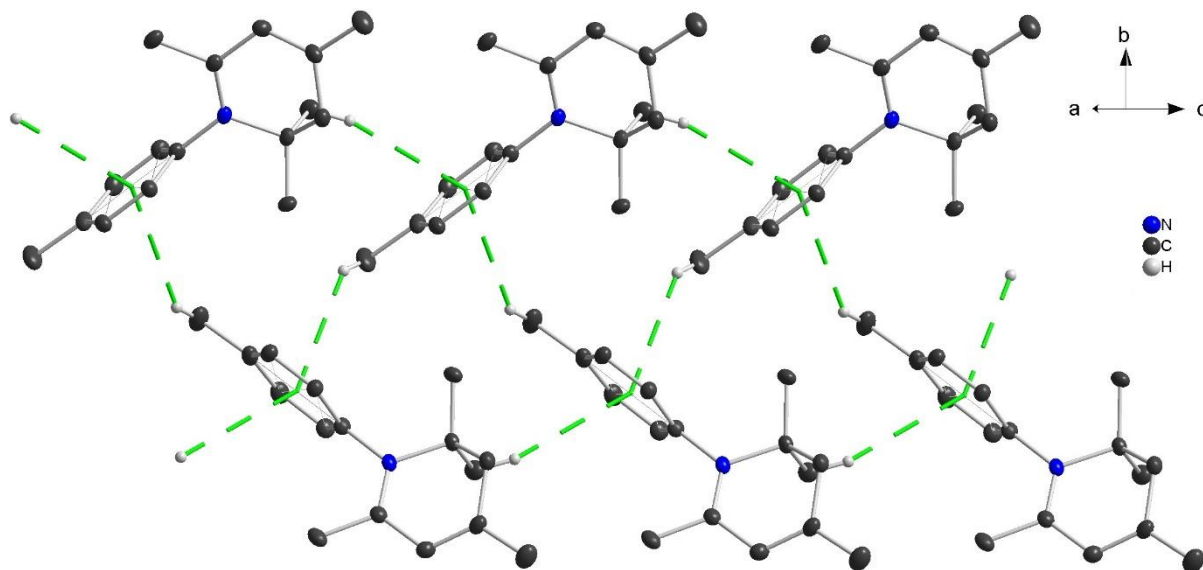
Cu-Atom	Iod-Atom	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	Iod-Atom	$d/\text{Å}$
Cu1	I1	2.685(2)	Cu3	I1#2	2.697(2)
	I2#2	2.642(1)		I2	2.656(2)
	I3#2	2.683(5)		I3	2.689(2)
	I4	2.708(2)		I4	2.687(1)
Cu2	I1#2	2.637(1)			
	I3#2	2.614(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
	I4	2.700(5)	Cu1	Cu3#2	3.052(1)
	I4#2	2.709(2)	Cu2	Cu1	2.885(1)
				Cu1#2	2.79(1)
				Cu3	3.006(1)
				Cu3#2	2.867(1)

Die Kationen in **42** sind 2,2,4,6-Tetramethyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydropyridinium Ionen, welche *in situ* gebildet werden. Als Reaktionsmechanismus wird eine (durch eine Lewis Säure ( $\text{Cu}^+$ ) oder Brønstedt Säure initiierte) Mannich Reaktion zwischen Anilin (**I**) und drei Aceton-Molekülen vorgeschlagen. Diese führt über ein Imin (**II**) zu den Aminoketonen (**III** und **IV**), welches den Ringschluss zum Piperidin (**V**) durchführt. Über eine Eliminierung von zwei Wassermolekülen wird zuletzt das Produkt (**VI**) gebildet, s. **Abb. 3.5.6-2**. Im Kristall liegen diese Kationen in V-

förmigen Doppelsträngen entlang [0 0 1] vor. Die aromatischen Tolyly-Reste bilden dabei  $\pi$ -Wechselwirkungen zu einer Methylgruppe an Position 2 und der Tolyly-Gruppe von zwei benachbarten Kationen aus. Die Abstände der Wasserstoffatome zu den Schwerpunkten der Aromaten betragen dabei 3.104(1) Å (Tolyly-Gruppe) und (2-Methyl-Gruppe) 3.236(1) Å, s. **Abb. 3.5.6-3**.



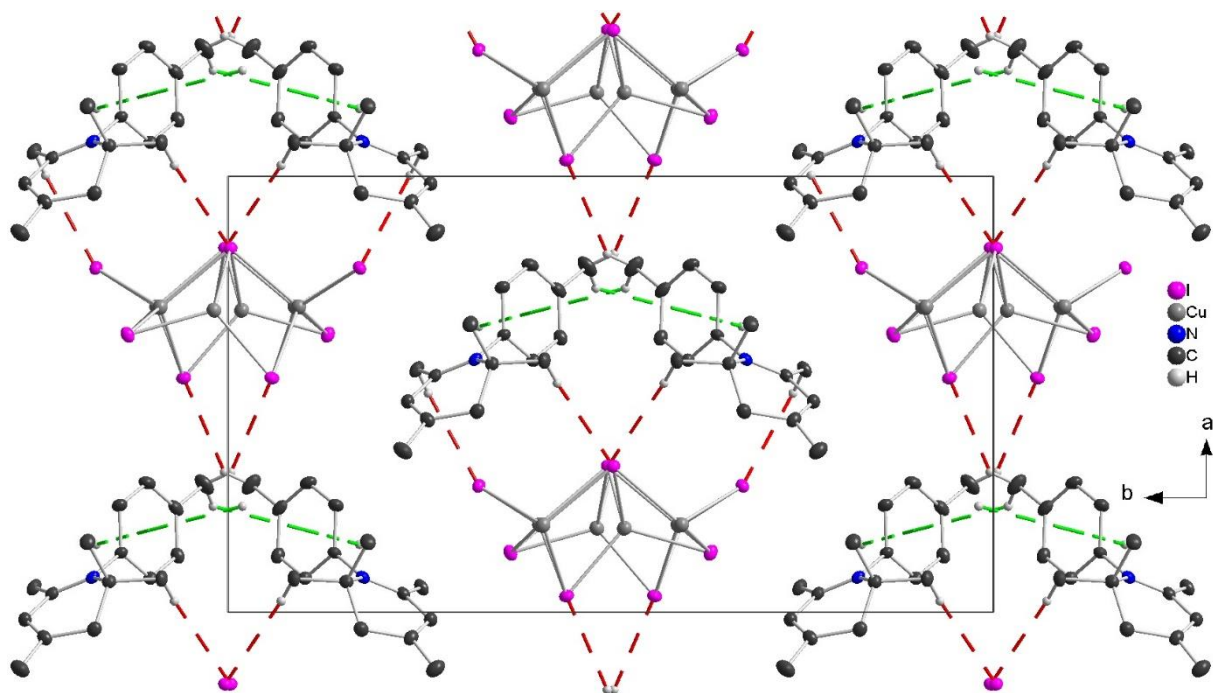
**Abbildung 3.5.6-2** vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der *in situ* Bildungsreaktion des 2,2,4,6-Tetramethyl-1-(*p*-tolyl)-2,3-dihydropyridinium Kations in **42**



**Abbildung 3.5.6-3** Die Kationen in **42** werden durch  $\pi$ -Wechselwirkungen (grün) zu Strängen entlang *c* verknüpft. Nicht beteiligte Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

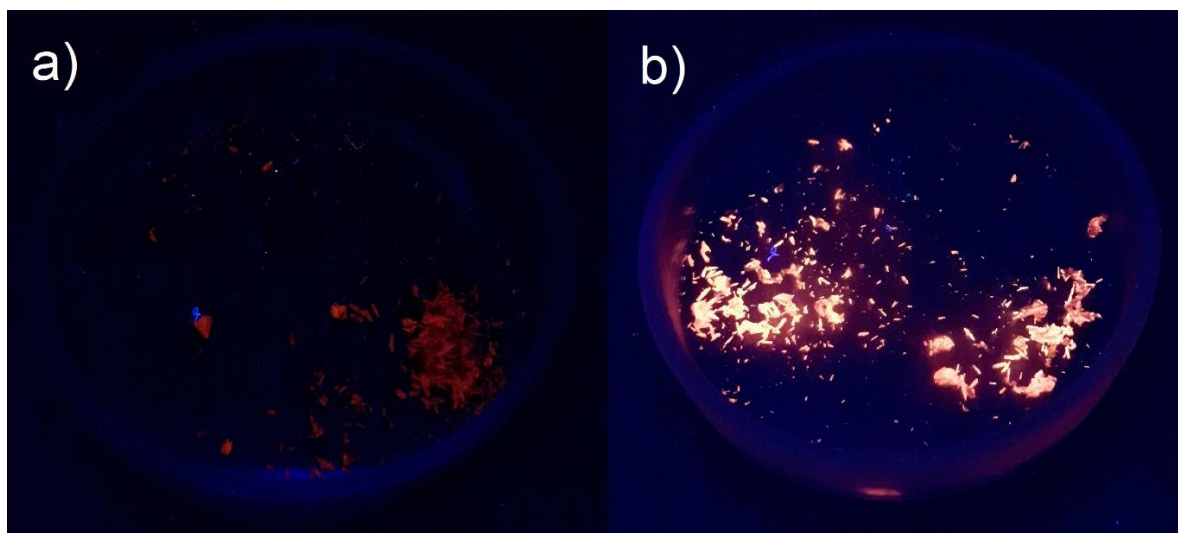
Zwischen den polymeren Anionen und Kationen treten C-H...I Wasserstoffbrücken auf, welche die Stränge der Kationen und Anionen zu Schichten rechtwinklig zu [0 1 0] verbinden. Die kürzesten Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  betragen dabei 3.099(4) Å und 3.095(4) Å. Ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 3.219(2) Å wird eine dreidimensionale Vernetzung erreicht, s. **Abb. 3.5.6-4**.





**Abbildung 3.5.6-4** Packungsausschnitt in **42**: Die Stränge der polymeren Anionen und über  $\pi$ -Wechselwirkungen (grün) verknüpfte Kationen sind durch C-H...I Wasserstoffbrücken (rot) in der  $ac$ -Ebene zu Schichten verbunden. Nicht verknüpfende Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

Wie in **Kapitel 3.5.2** bereits erwähnt, wird **42** in einem Gemenge mit **38** erhalten und die Kristalle der beiden Verbindungen sind optisch nicht unterscheidbar. Das Gemenge zeigt bei Raumtemperatur eine orange bis rote Fluoreszenz, welche sich bei Kühlung mit Flüssigstickstoff intensiviert, s. **Abb. 3.5.6-5**.



**Abbildung 3.5.6-5** Die Fluoreszenz des Gemenges von **38** und **42** bei **a)** Raumtemperatur und **b)** Stickstoffkühlung. Bei einer Temperaturerniedrigung wird eine Intensivierung der Fluoreszenz beobachtet.

### 3.5.7 *catena*[MeI<sub>2</sub>DabcoCu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>]

Die Verbindung *catena*[MeI<sub>2</sub>DabcoCu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>] (**43**) wurde aus MeI<sub>2</sub>Dabco Iodid (**10**, 1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) in einem 1:1 Gemisch aus Acetonitril und Wasser bei Raumtemperatur synthetisiert. Über einen Zeitraum von einem halben Jahr sind farblose Planken in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 4 kristallisiert. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.7-1** gegeben.

**Tabelle 3.5.7-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **43**

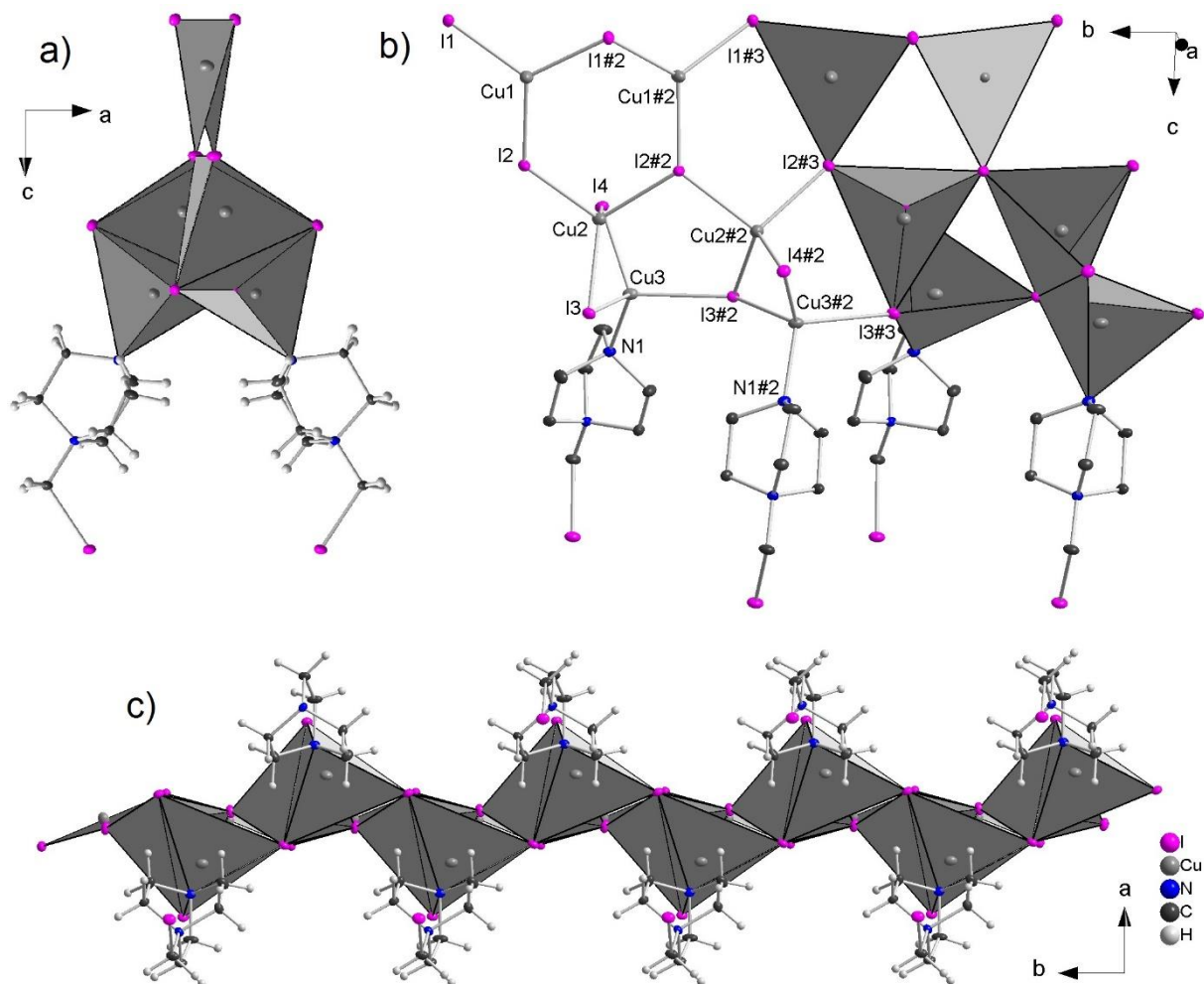
Verbindung	<i>catena</i> [(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NI)Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> ] ( <b>43</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	951.32
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
<i>a</i> / Å	16.377(1)
<i>b</i> / Å	8.085(1)
<i>c</i> / Å	26.025(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	3446.1(1), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	3.667
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	12.610
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	26055
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	5821 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0288, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0248]
Daten/Restr./Parameter	5821/0/154
Goof	1.294
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0232, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0700
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0285, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0911
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.94/-1.97

Das polymere Anion in **43** ist ein [Cu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>L] wellenförmiger Strang bestehend aus Dimeren kantenverknüpfter Tetraeder, die über Ecken zu einem Polymer verknüpfen. Ein weiterer Strang eckenverknüpfter trigonaler CuI<sub>3</sub>-Einheiten ist über die freien Ecken an den Tetraederstrang verknüpft. Die MeI<sub>2</sub>Dabco-Liganden sitzen an den endständigen Positionen der Tetraeder und verleihen der Kette durch die alternierende Auslenkung der wellenförmigen Kette der kantenverknüpften Tetraeder eine keilförmige Struktur, s. **Abb. 3.5.7-1**. In der Literatur sind bisher keine Cuprate(I) mit einer solchen Kettenstruktur bekannt.

Die Bindungsabstände der trigonalen CuI<sub>3</sub>-Einheit sind erwartungsgemäß kürzer als in den beiden tetraedrischen Koordinationspolyedern. In den trigonalen CuI<sub>3</sub>-Einheiten sind die Abstände *d*(Cu-I) = 2.54(1) Å fast identisch lang. Diese trigonalen Einheiten sind über gemeinsame Ecken zu einer Kette verknüpft welche mit I1-I1-I1-Winkeln von 134.7(1) ° und I2-I2-I2-Winkeln von 165.2(1) ° in einer Art Faltblatt-Struktur vorliegen, s. **Abb. 3.5.7-1**. Die



Koordination von Cu2 ist mit Abständen  $d(\text{Cu-I}) = 2.629(7)$  Å ebenso nahe der idealen Tetraeder-Geometrie und die Koordination von Cu3 ist lediglich durch die kürzere Bindung zu N1 sowie der sterischen Abstoßung der benachbarten MeIDabco-Liganden etwas verzerrt. Die kürzesten Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  ergeben sich damit zwischen Cu2 und Cu3 innerhalb der kantenverknüpften Tetraeder mit  $d(\text{Cu-Cu}) = 2.641(1)$  Å. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.5.7-2** gelistet.



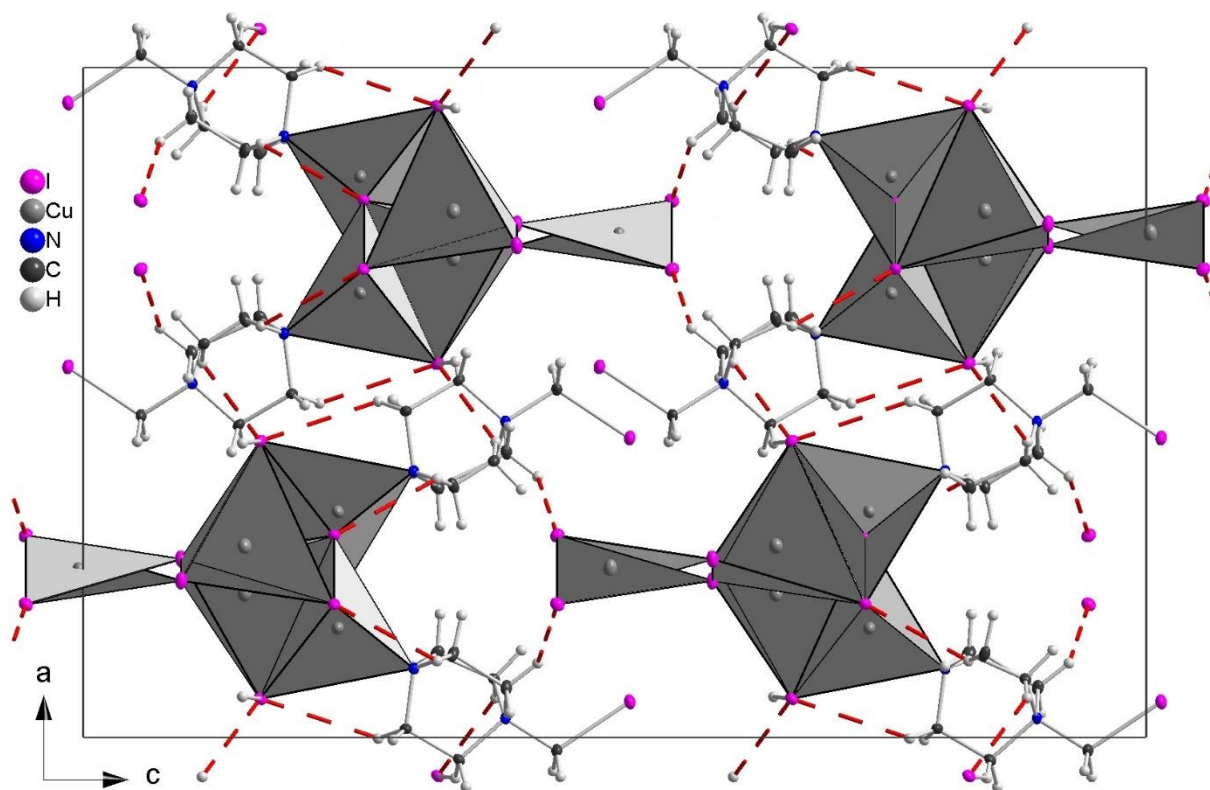
**Abbildung 3.5.7-1** polymere  $[\text{Cu}_3\text{I}_4\text{L}]$  Kette in **43**, a) In der Sicht entlang der Kette ist eine Keil-Form erkennbar. b) In der Seitenansicht sind die beiden tetragonalen und die trigonale Baueinheit des Anions erkennbar, die über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpft sind. c) In der Längsansicht ist die Wellenform des polymeren Anions (grau) und die alternierende Anordnung der organischen Liganden zu erkennen.

**Tabelle 3.5.7-2** ausgewählte Abstände in **43**

Cu-Atom	Ligand	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	Ligand	$d/\text{Å}$
Cu1	I1	2.552(1)	Cu3	N1	2.137(1)
	I1#2	2.54(1)		I3	2.658(1)
	I2	2.521(1)		I3#2	2.715(1)
Cu2	I2	2.622(1)	I4	2.641(1)	
	I2#2	2.635(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
	I3	2.635(1)	Cu1	Cu1#2	4.043(1)
	I4	2.627(1)	Cu2	Cu3	2.64(1)

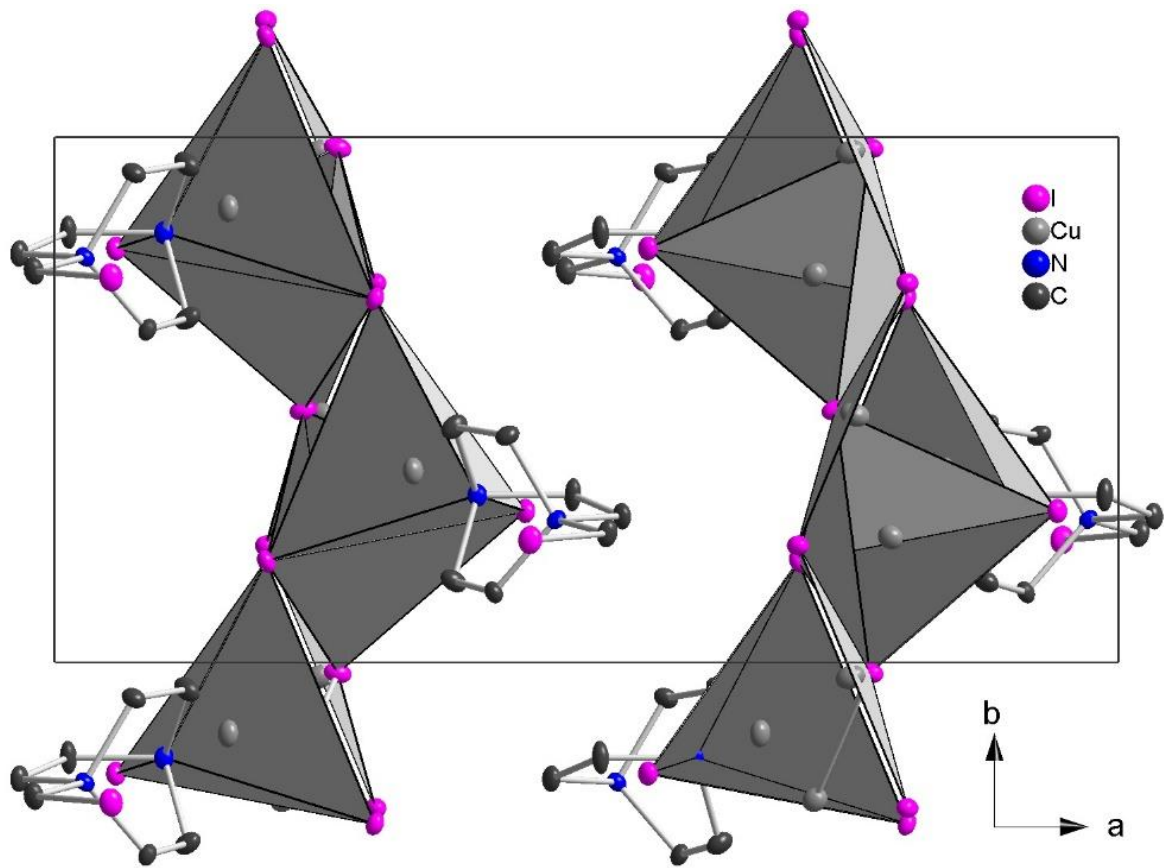
Die Kationen in **43** sind MeI Dabco<sup>+</sup> Kationen, welche direkt an die Kette der polymeren Anionen koordinieren und somit ein ungeladenes, eindimensionales Polymer bilden. In diesen Polymeren liegen intramolekulare C-H...I Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  beginnend bei 3.074(1) Å und 3.084(1) Å vor. Die kürzesten Wasserstoffbrücken bilden sich aber mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 3.071(1) Å zwischen benachbarten Strängen in *a*-Richtung aus, welche die Stränge zu Schichten verknüpfen. Eine dreidimensionale Vernetzung wird ab Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 3.159(1) Å erreicht, s. **Abb. 3.5.7-2**.

Die Polymerstränge liegen derart nebeneinander vor, dass die schmale Seite mit den trigonalen Cu<sub>3</sub>-Einheiten zwischen den beiden Liganden des benachbarten Stranges zu liegen kommt und so von diesen umschlossen wird, s. **Abb. 3.5.7-2**. Die Stränge der benachbarten Schichten in *a*-Richtung liegen in antiparalleler Orientierung vor und ihre wellenförmig alternierende Auslenkung der Tetraeder sowie der sterisch anspruchsvollen MeI Dabco-Liganden liegen dabei ideal auf Deckung, s. **Abb. 3.5.7-3**.

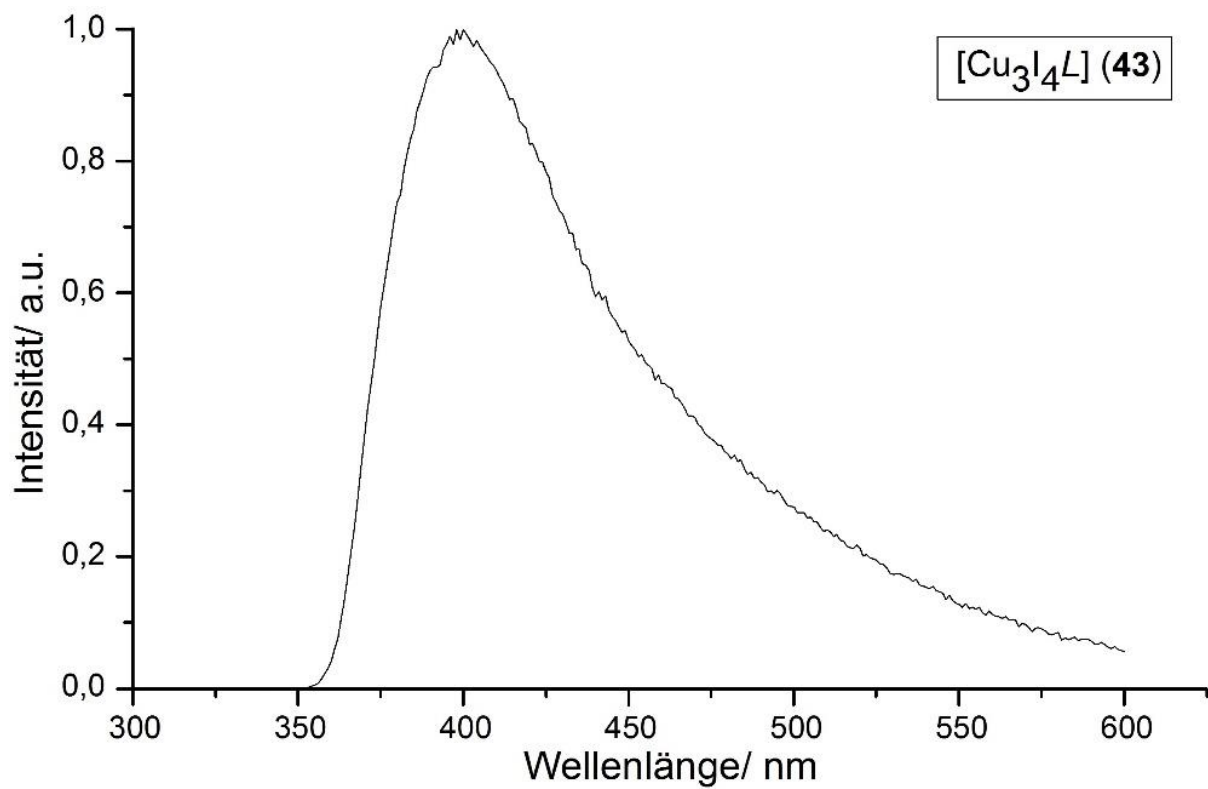


**Abbildung 3.5.7-2** Packungsausschnitt aus **43**: Die Ketten sind untereinander durch C-H...I Wasserstoffbrücken (rot) verknüpft.

**43** zeigt bei Raumtemperatur eine sehr schwache violette Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 400 nm und einer Halbwertsbreite von etwa 80 nm, s. **Abb. 3.5.7-4**.



**Abbildung 3.5.7-3** Packungsausschnitt der wellenförmigen Ketten in **43**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.



**Abbildung 3.5.7-4** Das Emissionsspektrum von **43** weist bei 300 K ein Emissionsmaximum bei etwa 400 nm auf und zeigt somit eine violette Fluoreszenz,  $L = \text{MelDabco}$ .

### 3.5.8 (*N,N,N*-Trimethyl-anilinium)<sub>2</sub> *catena*[Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]

Die Verbindung (*N,N,N*-Trimethyl-anilinium)<sub>2</sub> *catena*[Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>] (**44**) wurde aus *N,N*-Diethylanilin Hydroiodid (**3**, 1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) in einem Gemisch aus Propionitril und Methanol (1:1) in einer Solvothermalsynthese bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Aus der gelblichen Lösung kristallisiert im Gefrierschrank eine quantitative Menge an farblosen Kristallen in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.8-1** gegeben. Propionitril ist nach Acetonitril das nächst größere in der Reihe der Nitrile. Bei der Synthese von **36** wurden in einer vergleichbaren Reaktion (Acetonitril (**36**) statt Propionitril (**44**)) anionische Cluster erhalten, welche zwei Moleküle Acetonitril als Liganden aufweisen. Ziel dieser Reaktion war es, vergleichbare anionische Cluster mit Propionitril als Liganden zu erhalten.

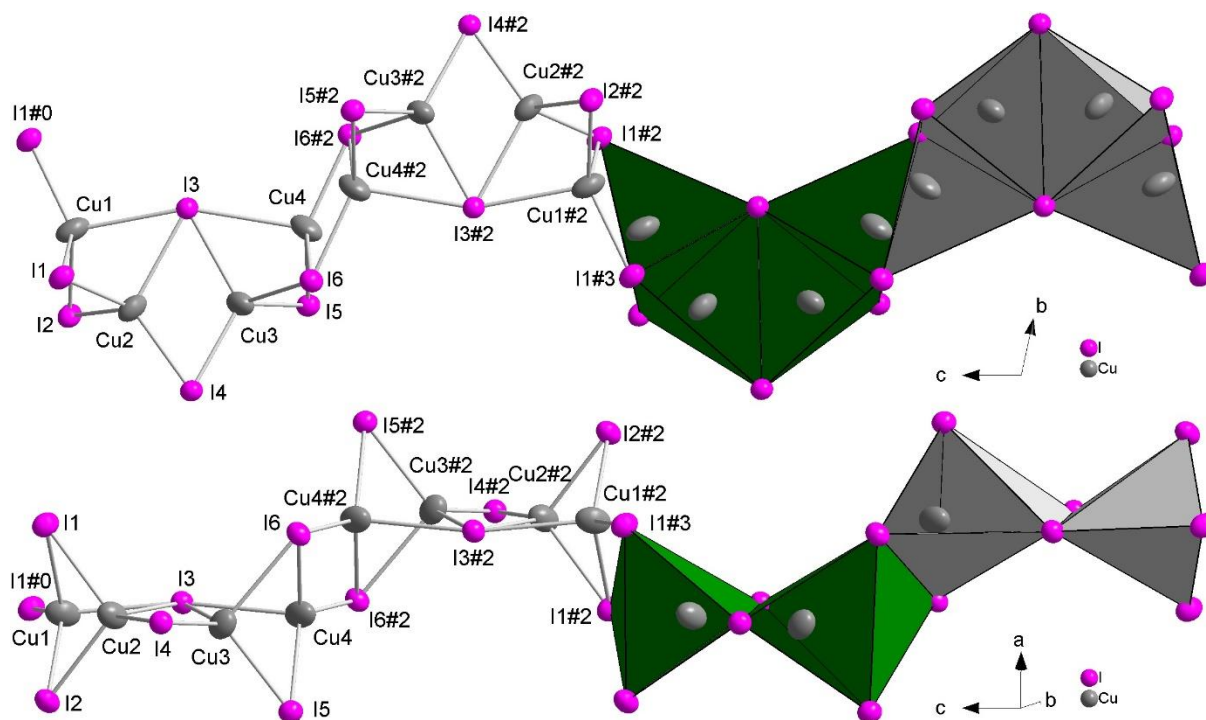
**Tabelle 3.5.8-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **44**

Verbindung	(C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N) <sub>2</sub> <i>catena</i> [Cu <sub>4</sub> I <sub>6</sub> ] ( <b>44</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	1287.98
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> / Å	9.402(2)
<i>b</i> / Å	12.142(3)
<i>c</i> / Å	13.999(3)
$\alpha$ / °	101.584(2)
$\beta$ / °	92.838(2)
$\gamma$ / °	100.255(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1534.49(6), 2
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.788
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	50.579
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
gemessene Reflexe	31547
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	5409 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0521, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0297]
Daten/Restr./Parameter	5409/0/277
Goof	1.067
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0238, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0545
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0269, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0557
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.20/-0.81

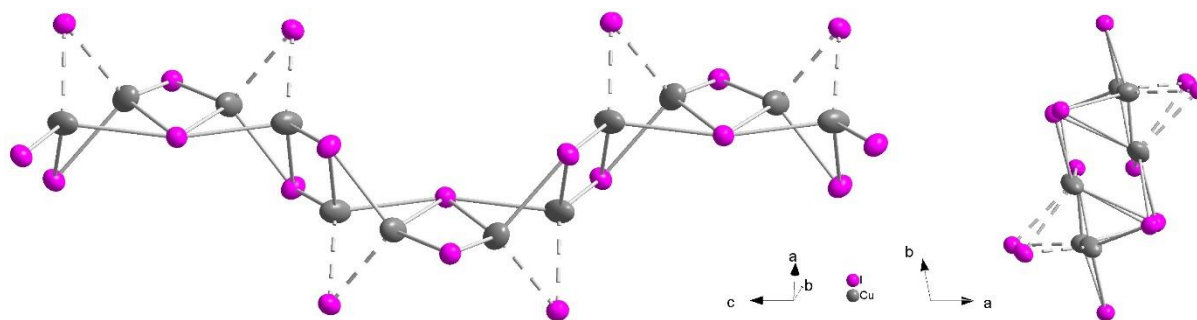
Das Komplexanion in **44** ist ein polymere Anion [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. In der Literatur ist bisher lediglich ein polymeres Anion mit der Summenformel [Cu<sub>4</sub>X<sub>6</sub>L]<sub>*n*</sub><sup>2-</sup> bekannt. Dieses ist ein Chlorocuprat(I) mit zwei tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)ionen und zwei Kupfer(I)ionen, welche trigonal von Chloroliganden und zusätzlich 1-Allyl-3-amino-pyridinium  $\pi$ -Liganden (= *L*) koordiniert sind<sup>[230]</sup>.

Das polymere Anion  $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$  ist ausschließlich aus  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Je zwei benachbarte Tetraeder sind dabei über gemeinsame Flächen verknüpft und bilden damit Doppeltetraeder, welche über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft sind. Innerhalb der Repetiere-Einheiten ( $\text{Cu}_4\text{I}_6^{2-}$ ) ist die Kantenverknüpfung zwischen den Doppeltetraedern dabei in einer *cis*-Konfiguration, sodass beide Doppeltetraeder in eine Richtung zeigen und einen Halbkreis formen (s. **Abb. 3.5.8-1**, grüne Polyeder). Die Kantenverknüpfung zwischen den Doppeltetraedern unterschiedlich orientierter Repetiere-Einheiten weist eine *trans*-Konformation auf, während diese nächste Einheit in sich wieder einen entgegengesetzten Halbkreis beschreibt (s. **Abb. 3.5.8-1**, graue Polyeder). Auf diese Weise bildet sich eine Kette in Form einer Schlangenlinie.

Die polymeren Anionen  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  (s. **Kapitel 3.5.2**) sind ähnlich aufgebaut, weisen allerdings zwischen allen Doppeltetraeder eine *trans*-ständige Kantenverknüpfung auf. Jedoch kann man dieses Polymer ebenso als ein Band von  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  Rhomben sehen, welche über gegenüberliegende Kanten verknüpft sind. Zusätzlich sind die Kupfer(I)ionen benachbarter Rhomben von  $\mu$ -Iodoliganden verbrückt<sup>[4]</sup>. Anhand der Lage dieser  $\mu$ -Iodoliganden kann das polymere Anion von **44** als *up up down down* kategorisiert werden, s. **Abb. 3.5.8-2**.



**Abbildung 3.5.8-1** Das polymere Anion  $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$  in **44** ist aus Doppeltetraeder mit *cis*-Kantenverknüpfung (grün zu grün und grau zu grau) aufgebaut, die untereinander eine *trans*-Kantenverknüpfung (grün zu grau) aufweisen.



**Abbildung 3.5.8-2** Das polymere Anion in **44** kann als Band aus trans-kantenverknüpften  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  Rhomben mit *up down down* Anordnung der  $\mu$ -Iodoliganden (dargestellt durch fragmentierte Bindungen) kategorisiert werden

Aufgrund der Flächen- und Kantenverknüpfung der  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder sind die Polyeder stark verzerrt und die Bindungsabstände  $d(\text{Cu-I})$  sehr unterschiedlich. Cu1 zeigt seinen kürzesten Bindungsabstand mit  $2.529(3) \text{ \AA}$  zu dem I1-Liganden der vorherigen Repetiere-Einheit und mit  $2.603(3) \text{ \AA}$  einen weiteren kurzen Abstand zu I2, welches das Band aus den  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ -Rhomben überbrückt. Ein analoges Bindungsverhalten lässt sich bei Cu4 beobachten. Der Abstand zu I6#2 beträgt  $2.529(1) \text{ \AA}$  und zu I5, welches das Band der  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ -Rhomben überbrückt, beträgt der Abstand  $2.640(3) \text{ \AA}$ . Cu2 und Cu3 weisen beide ihre kürzesten Abstände mit  $2.543(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.530(1) \text{ \AA}$  zu I4 auf. Bedingt werden diese Auslenkungen durch die elektrostatischen Abstoßungen der Kupfer(I)ionen untereinander. Innerhalb der Doppeltetraeder ergeben sich damit dennoch sehr kurze Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  von  $2.490(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.467(2) \text{ \AA}$ . Diese sind vergleichbar mit denen im polymeren Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  von **38** mit einem Abstand  $d(\text{Cu-Cu}) = 2.481(5) \text{ \AA}$  und kürzer als die Abstände in metallischem Kupfer ( $2.556 \text{ \AA}$ )<sup>[194]</sup>. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.5.8-2** gelistet.

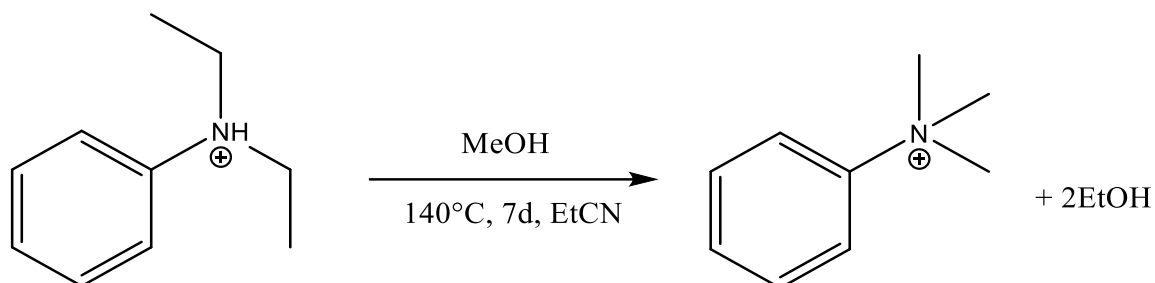
**Tabelle 3.5.8-2** Ausgewählte Abstände in **44**

Cu-Atom	Iod-Atom	$d/ \text{ \AA}$	Cu-Atom	Iod-Atom	$d/ \text{ \AA}$
Cu1	I1#0	2.529(3)	Cu4	I3	2.961(1)
	I1	2.835(2)		I5	2.640(3)
	I2	2.603(3)		I6	2.751(2)
	I3	2.870(1)		I6#2	2.529(1)
Cu2	I1	2.713(3)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/ \text{ \AA}$
	I2	2.663(2)	Cu1	Cu1#0	2.579(4)
	I3	2.815(1)	Cu1	Cu2	2.490(3)
	I4	2.542(3)	Cu2	Cu3	2.652(1)
Cu3	I3	2.682(3)	Cu3	Cu4	2.467(2)
	I4	2.530(1)	Cu4	Cu4	2.627(3)
	I5	2.680(3)			
	I6	2.842(3)			

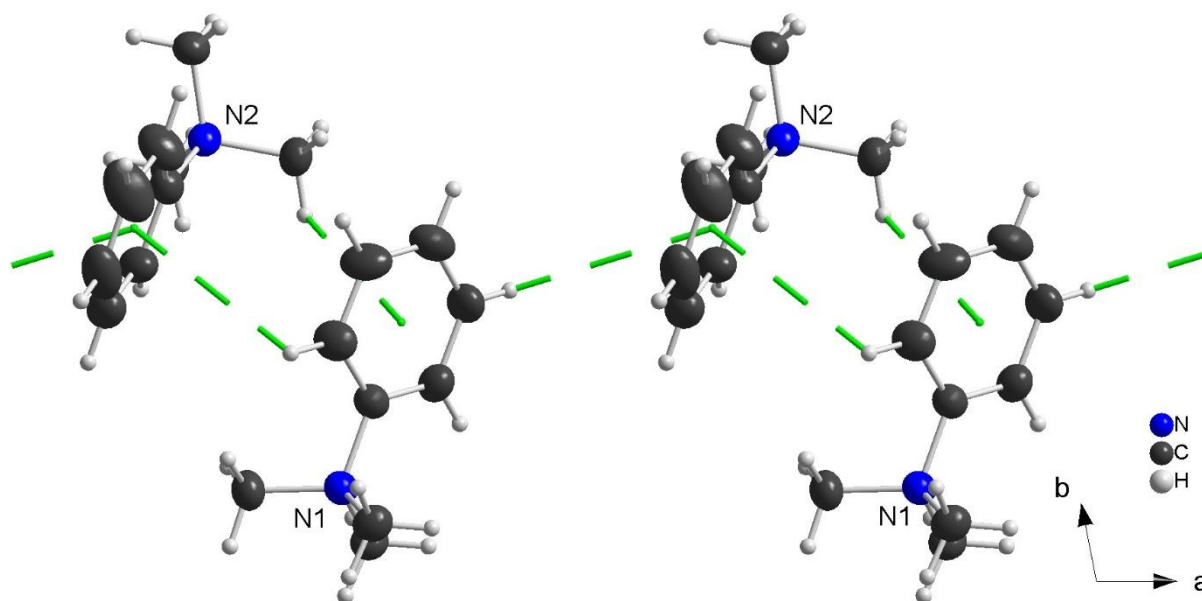
Die Kationen in **44** sind *N,N,N*-Trimethylanilinium Ionen, welche aus *N,N*-Diethylanilinium Ionen und dem Überschuss an Methanol *in situ* durch eine zweifache De-Ethylierung und dreifache Methylierung der Ammoniumgruppe entstanden sind, s. **Abb. 3.5.8-3**. Diese



Kationen umgeben die polymeren Anionen gleichmäßig und bilden untereinander  $\pi$ -H Wechselwirkungen aus, welche die Kationen entlang der *a*-Richtung verknüpfen, s. **Abb. 3.5.8-4**. Die Abstände der Wasserstoffatome zu den Schwerpunkten der aromatischen Ringe betragen dabei 3.398(3) Å von Methylgruppen, 3.577(3) Å von *o*-Aryl- und 3.534(3) Å von den *m*-Aryl-Wasserstoffatomen.



**Abbildung 3.5.8-3** Bildungsreaktion der *N,N,N*-Trimethylanilinium Ionen in **44** aus  $\text{DeaH}^+$  und Methanol

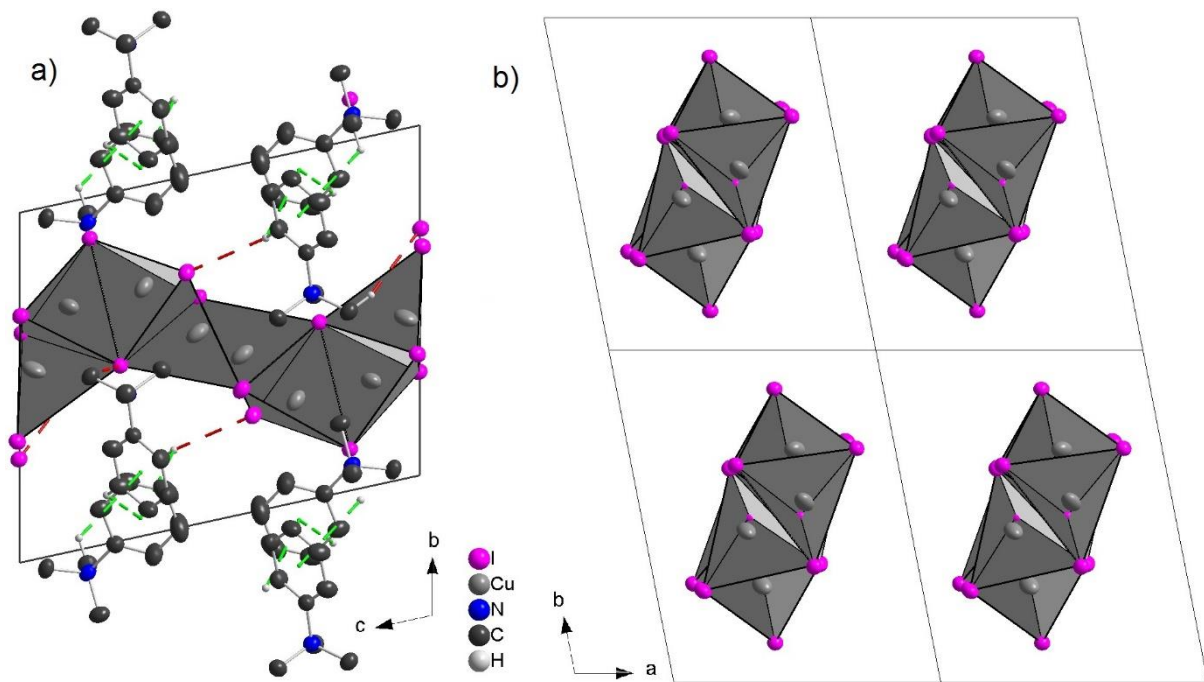


**Abbildung 3.5.8-4** Die Trimethylanilinium Kationen in **44** sind durch  $\pi$ -Wechselwirkungen (grün) miteinander verknüpft.

Die Packung in **44** lässt sich auf eine tetragonale Stabpackung der polymeren Anionen in *c*-Richtung zurückführen. Die Kationen, die die polymeren Anionen umgeben, sind über  $\pi$ -H Wechselwirkungen zu Ketten verknüpft. Diese verlaufen entlang der *a*-Richtung, s. **Abb. 3.5.8-5**.

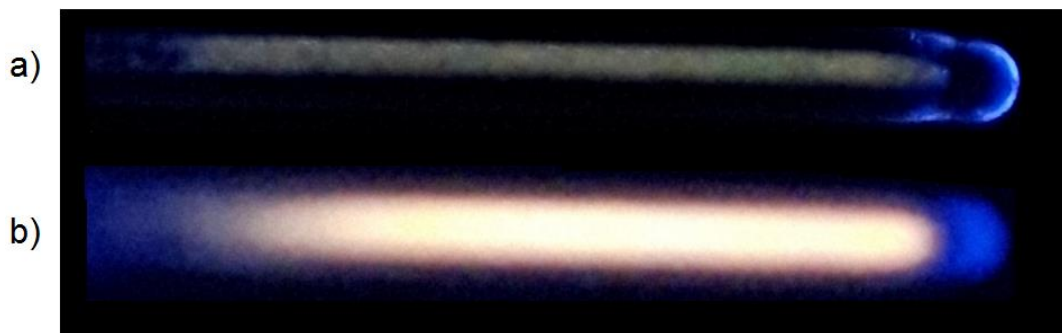
Die kürzesten Wasserstoffbrücken treten mit den *o*-Aryl-Wasserstoffatomen mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.076(2)$  Å auf s. **Abb. 3.5.8-5**. Die Methylgruppen bilden Wasserstoffbrücken ab Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 3.112(2) Å bzw. 3.118(3) Å und führen damit zur Vernetzung zu Schichten. Ab Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.132(3)$  Å erfolgt die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk.





**Abbildung 3.5.8-5** Packungsausschnitte in 44: **a)** Das polymere Anion (graue Polyeder) und die Kationen sind durch Wasserstoffbrücken (rot) und  $\pi$ -H- Wechsel-wirkungen (grün) verknüpft. Restliche Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. **b)** Die polymeren Anion bilden eine tetragonale Stabpackung aus.

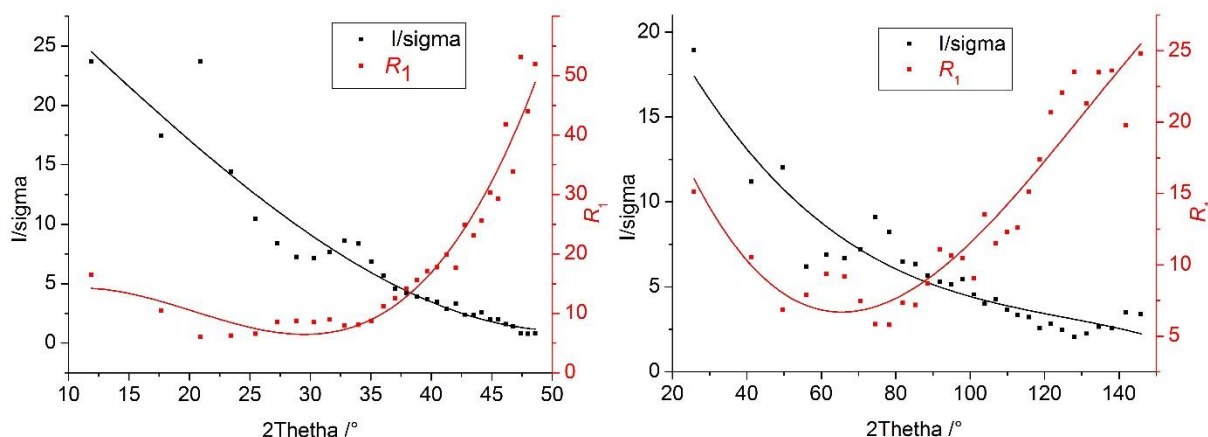
44 zeigt bei Raumtemperatur eine schwache, leicht gelbliche Fluoreszenz auf, welche sich bei tieferen Temperatur verstärkt und eine Rotverschiebung aufweist, s. **Abb. 3.5.8-6**. Das strukturell sehr ähnliche polymere Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  in 38 zeigt hingegen bereits bei Raumtemperatur eine intensive orange Fluoreszenz.



**Abbildung 3.5.8-6** Quarzglasampullen gefüllt mit 44: **a)** Bei einer Anregung bei 366 nm ist bei Raumtemperatur lediglich ein sehr schwaches Leuchten zu erkennen. **b)** Bei Stickstoffkühlung ist eine intensivere Fluoreszenz erkennbar.

### 3.5.9 $(\text{DabcoH}_2)_{1+x}[\text{CuX}_2] \text{catena}[\text{Cu}_5\text{Br}_8]$

Die Verbindung  $(\text{DabcoH}_2)_{1+x}[\text{CuX}_2] \text{catena}[\text{Cu}_5\text{Br}_8]$  (**45**) wurde bei einer Reaktion erhalten, welche sehr ähnlich zu der Synthese von **33** ist.  $X$  und  $x$  dienen hierbei als Variablen, deren eindeutige Bestimmung weitere Untersuchungen erfordert. Die Verbindung **45** wurde aus Dabcodihydrobromid<sup>[195]</sup> (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) mit Kaliumbromid (1.5 eq.) in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Methanol bei einer Hydrothermalsynthese bei 120 °C für acht Tage synthetisiert. Es wurde ein farbloses kristallines Produkt erhalten, welches sich als Gemenge herausstellte. Der Großteil des Gemenges besteht aus  $\text{DabcoMe}_2 \frac{1}{\infty} [\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ , welche in der Originalliteratur phasenrein aus den hier verwendeten Edukten in Acetonitril und Methanol (ebenso in reinem Methanol) bei 130 °C für 14 Tage erhalten wird<sup>[10]</sup>. Nachdem die Probe einige Minuten in einer Petrischale Luft ausgesetzt war, konnte die zweite Phase entdeckt werden. Die Verbindung **45** stellt eine kleine Nebenphase dieser Reaktion dar, welche sich an Luft innerhalb von etwa 15 Minuten himmelblau und mit fortlaufender Oxidation dunkelblau bis schwarz verfärbt. Einkristalle der himmelblauen Kristalle konnten mit Molybdän-Strahlung nur mit Vollständigkeit bis  $41.2^\circ 2\theta$  gemessen werden und auch mit Kupfer-Strahlung konnte bei hohen  $2\theta$ -Werten nur schlechte Werte erzielt werden, s. **Abb. 3.5.9-1**.



**Abbildung 3.5.9-1** Signal zu Hintergrund Verhältnis ( $I/\sigma$ , schwarz) und  $R_1$ -Werte (rot) gegen  $^\circ 2\theta$  der Einkristallstrukturanalysen von **45** mit Molybdän- (**links**) und Kupfer-Strahlung (**rechts**). Bei beiden Strahlungen werden hier bei höheren  $^\circ 2\theta$ -Werten schlechte Daten erhalten.

Aufgrund des schlechten Streuverhaltens der Verbindung, der beschränkten Möglichkeiten bei der Selektion geeigneter Einkristalle und deren zeitabhängige Reaktion an Luft konnte im Zeitraum dieser Arbeit lediglich die anionische Gerüststruktur und ein Teil der organischen Umgebung eindeutig gelöst werden. **45** enthält ein polymeres Anion  $[\text{Cu}_5\text{Br}_8]^{3-}$  und DabcoH<sub>2</sub> Dikationen, welche mit Kupferoxid/bromid Hanteln interagieren, und durch die Reaktion mit Luft vermutlich eine Oxidationsstufe  $\geq 1$  an Kupfer aufweist. Die besten Werte der Strukturverfeinerung wurden in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}$  mit  $Z = 6$  und erhalten. Es bestehen jedoch Anzeichen, dass weitere organische Kationen in der Verbindung enthalten sind, welche nicht in das trigonale System passen. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.9-1** gegeben.

**Tabelle 3.5.9-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **45**

Verbindung	(DabcoH <sub>2</sub> ) <sub>1+x</sub> [CuBr <sub>2</sub> ] <sub>y</sub> <i>catena</i> [Cu <sub>5</sub> Br <sub>8</sub> ] ( <b>45</b> )	
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	3080.32	3104.62
Temperatur / K		123.0(1)
Raumgruppe		P-3 (Nr. 147)
<i>a</i> / Å	18.132(1)	18.095(1)
<i>c</i> / Å	13.203(1)	13.206(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	3758.9(4), 6	3744.4(4), 6
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova	Agilent Technologies SuperNova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.722	2.754
Absorptionskoeff. $\mu(\lambda)$ / mm <sup>-1</sup>	17.430	20.341
Extinktionskoeff.	0.010(2)	0.00047(5)
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
gemessene Reflexe	6249	24328
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	3157 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0348, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0617]	4993 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0740, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0437]
Daten/Restr./Parameter	3157/0/195	4993/0/195
GooF	1.120	1.087
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0802, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2164	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0912, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2740
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1168, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2462	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1079, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2932
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	2.88/-1.46	3.14/-1.13

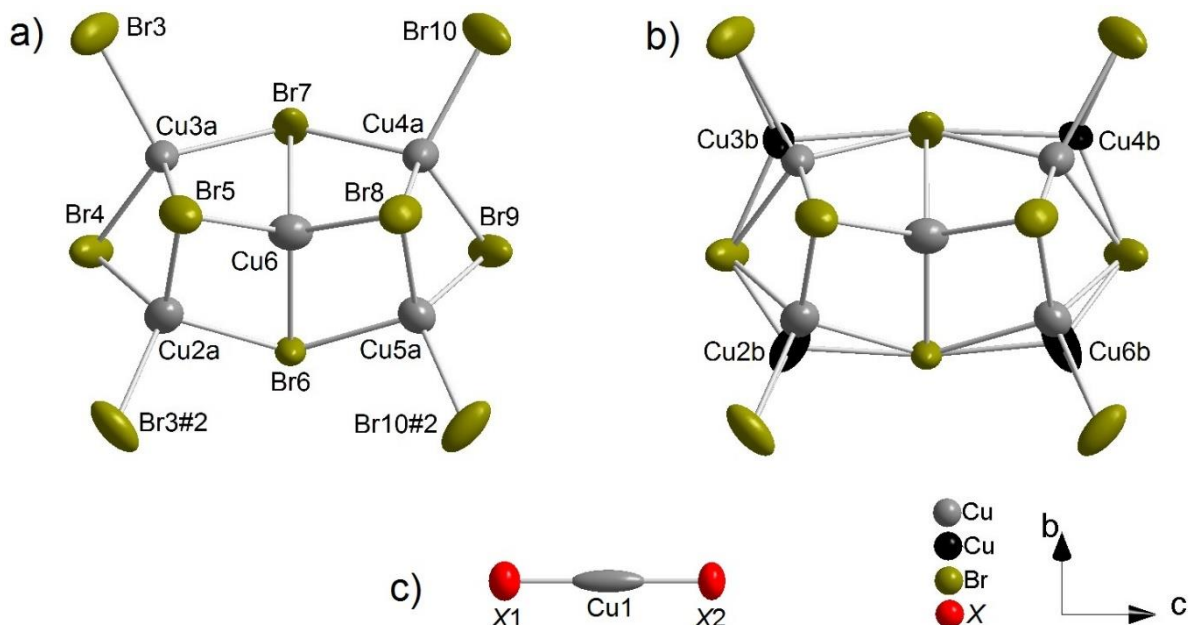
Das Komplexanion in **45** ist ein polymere Anion [Cu<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>, welches über vier verbrückende Bromoliganden zu [Cu<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>-Nano-Röhren mit einem Innendurchmesser von 7.8(1) Å bildet. In der Literatur sind weder ähnlich kanalförmige Cuprate noch ein polymere Anion mit dieser Summenformel bekannt. Einzig ein Argentat mit dem polymeren Anion [Ag<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ist in der Literatur beschrieben, welches aber aus einem Dreifachstrang kantenverknüpfter AgBr<sub>4</sub>-Tetraeder besteht, bei welchem jede zweite Ag-Lage des mittleren Stranges nicht besetzt ist<sup>[231]</sup>.

Das polymere Anion [Cu<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> ist aus fünf CuBr<sub>4</sub>-Tetraeder aufgebaut, welche über zwei Ecken und sechs Kanten miteinander verknüpft sind. Diese Baueinheit besitzt vier endständige Bromoliganden, über welche die Repetiereinheiten zu Nano-Röhren verknüpfen. Die vier Kupferlagen, welche zu den verbrückenden Bromoliganden binden, bilden Splitlagen mit trigonaler Koordination aus, s. **Abb. 3.5.9-2.a** und **b**. Die Besetzungen dieser Lagen sind in **Tabelle 3.5.9-2** gelistet. Während die Koordination von dem zentralen Cu<sub>6</sub> relativ symmetrisch ist, ist die Koordination der anderen vier Kupfer des polymeren Anions stärker verzerrt. Diese weisen je drei kürzere Abstände *d*(Cu-Br) mit 2.46(6) Å sowie einen längeren Abstand *d*(Cu-Br) mit 2.62(7) Å zu den dreifach verbrückenden Bromoliganden auf. Die Abstände *d*(Cu-Cu) der kantenverknüpften Cu-Br<sub>4</sub>-Tetraeder variieren nur geringfügig und liegen bei 2.8(1) Å. Weitere Bindungsabstände sind in **Tabelle 3.5.9-3** gelistet.

Weiterhin wird eine isolierte Kupferlage in linearer Koordination gefunden. Diese ist unterbesetzt mit einer Besetzungszahl von 77% und linear koordiniert von X. Im Gegensatz zu dem polymeren Anion ist diese Kupferlage durch keine Gerüststruktur fixiert und damit viel leichter für Oxidation zugänglich, s. **Abb. 3.5.9-2.c**. Diese Lage sollte der Grund für die blaue Verfärbung an Luft sein. Die besten Werte in der Strukturverfeinerung ergeben sich für  $X = \text{Br}$  mit Besetzungszahlen von 28% und 30%. Aus chemischer Sicht müsste es sich um eine gemischte Koordination von Brom und Luftsauerstoff handeln, was aufgrund der schlechten Güte der Messung und dem variablen Grad der Oxidation dieser Einheit jedoch nicht bewiesen werden kann. Die Bindungslängen  $d(\text{Cu}-X)$  mit  $1.998(1) \text{ \AA}$  und die starke anisotrope Auslenkung von Cu entlang der Koordinationsachse sprechen dafür, dass eines der beiden X ein Sauerstoffatom ist.

**Tabelle 3.5.9-2** Unterbesetzte und fehlgeordnete Atomlagen in **45**

Cu-Atom	Besetzung /%	Cu-Atom	Besetzung /%
Cu1	77	Cu5a	56
Cu2a	65	Cu5b	44
Cu2b	35	X-Atom	Besetzungsfaktor
Cu3a	67	Br1	30
Cu3b	33	Br2	28
Cu4a	76		
Cu4b	24		

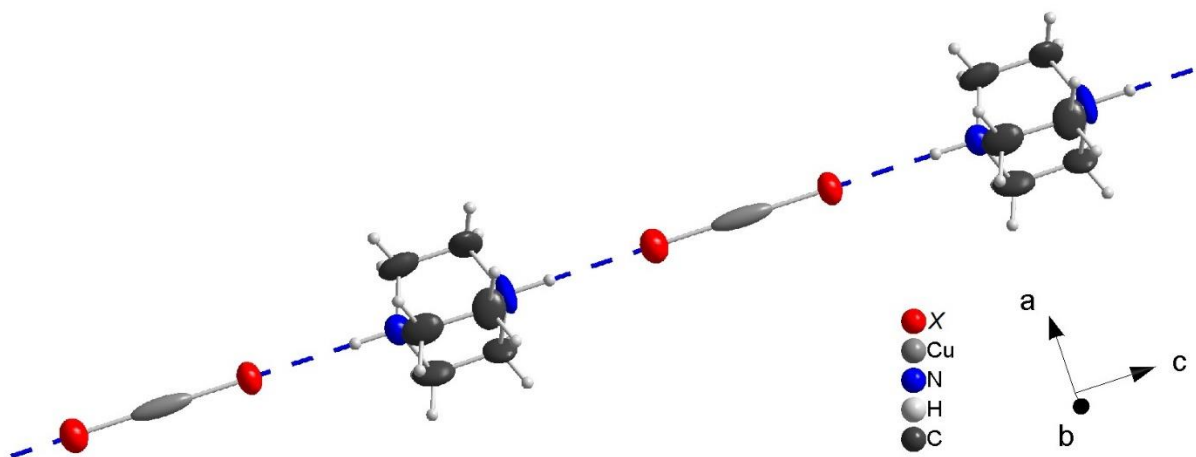


**Abbildung 3.5.9-2** Komplexanionen in **45**: **a)** Das polymere Anion ist aus  $[\text{Cu}_5\text{Br}_6]^{3-}$  Einheiten aufgebaut, in denen alle Cu tetraedrisch koordiniert sind. **b)** Vier Cu-Lagen der  $[\text{Cu}_5\text{Br}_6]^{3-}$  Baueinheit sind fehlgeordnet und schwanken zu einer trigonalen Koordination (schwarze Cu-Ellipsen). **c)** Die  $\text{CuX}_2$ -Hantel ( $X = \text{Br}, \text{O}$ ) liegt als isoliertes Ion vor.

**Tabelle 3.5.9-3** Ausgewählte Abstände in **45**

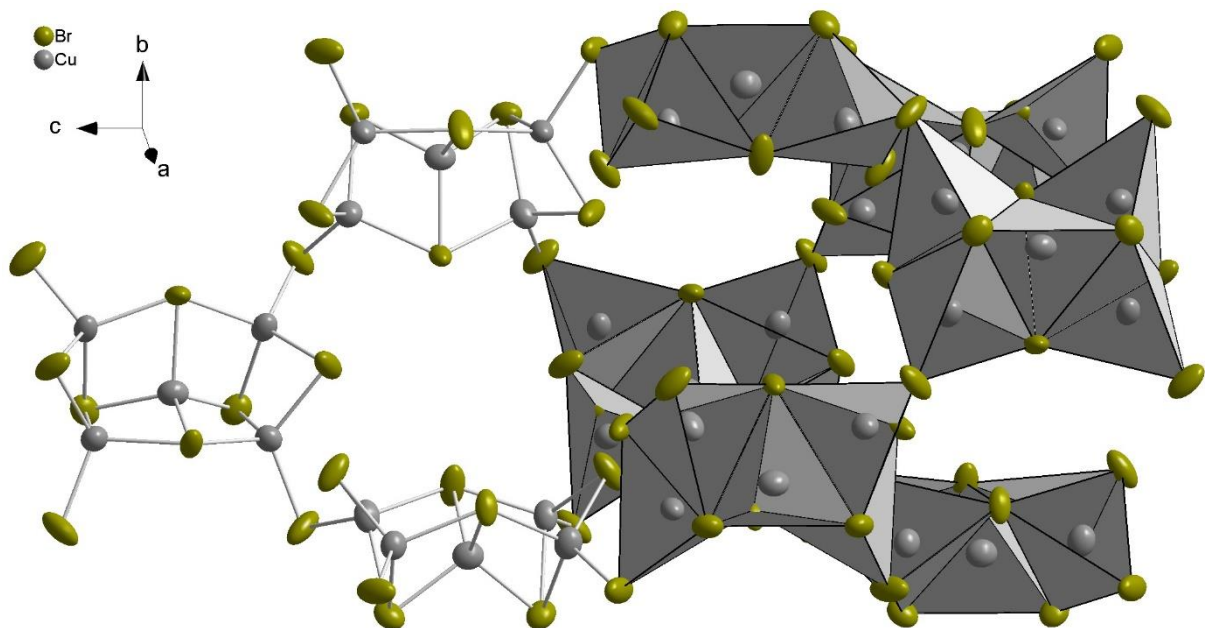
Cu-Atom	Ligand-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Ligand-Atom	d/ Å
Cu1	X1	1.999(1)	Cu4b	Br7	2.661(1)
	X2	1.997(1)		Br8	3.527(1)
Cu2a	Br3	2.427(1)		Br9	2.199(1)
	Br4	2.451(1)		Br10	2.342(1)
	Br5	2.604(1)	Cu5a	Br6	2.524(1)
	Br6	2.514(1)		Br8	2.578(1)
Cu2b	Br3	2.373(1)		Br9	2.486(1)
	Br4	2.279(1)		Br10	2.41(1)
	Br5	3.416(1)	Br5b	Br6	2.434(1)
	Br6	2.448(1)		Br8	3.30(1)
Cu3a	Br3#2	2.511(1)		Br9	2.273(1)
	Br4	2.408(1)		Br10	2.389(1)
	Br5	2.669(1)	Cu6	Br5	2.486(1)
	Br7	2.461(1)		Br6	2.472(1)
Cu3b	Br3#2	2.197(1)		Br7	2.524(1)
	Br4	2.328(1)		Br8	2.489(1)
	Br5	3.329(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	Br7	2.64(1)	Cu6	Cu2a	2.71(1)
Cu4a	Br7	2.484(1)		Cu3a	2.808(1)
	Br8	2.689(1)		Cu4a	2.845(1)
	Br9	2.399(1)		Cu5a	2.702(1)
	Br10	2.484(1)	Cu2a	Cu3a	2.871(1)
			Cu4a	Cu5a	2.90(1)

Die Kationen in **45** sind vermutlich DabcoH<sub>2</sub> Dikationen. Während bei der in der Literatur beschriebenen Synthese eine vollständige Methylierung der Dabco Moleküle bei 130 °C für 14 Tage erreicht wurde, können hier lediglich Restelektronendichten im Abstand von 1.55 Å von einem der beiden Stickstoffe gefunden werden, was auf eine teilweise Methylierung hinweisen könnte. Mit der hier über ein Reitermodell gerechneten Protonierung der Stickstofflagen bilden die Kationen Wasserstoffbrücken zu den CuX<sub>2</sub> Hanteln mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{X}) = 2.381(1)$  Å und  $2.401(1)$  Å aus, s. **Abb. 3.5.9-**. Diese Abstände sind weder für Wasserstoffbrücken mit Bromoliganden noch für Wasserstoffbrücken mit Sauerstoff als H-Brückenakzeptor untypisch.



**Abbildung 3.5.9-3** Kette in **45** aus DabcoH<sub>2</sub> Kationen und CuX<sub>2</sub> Hanteln mit N-H...X Brücken (blau)

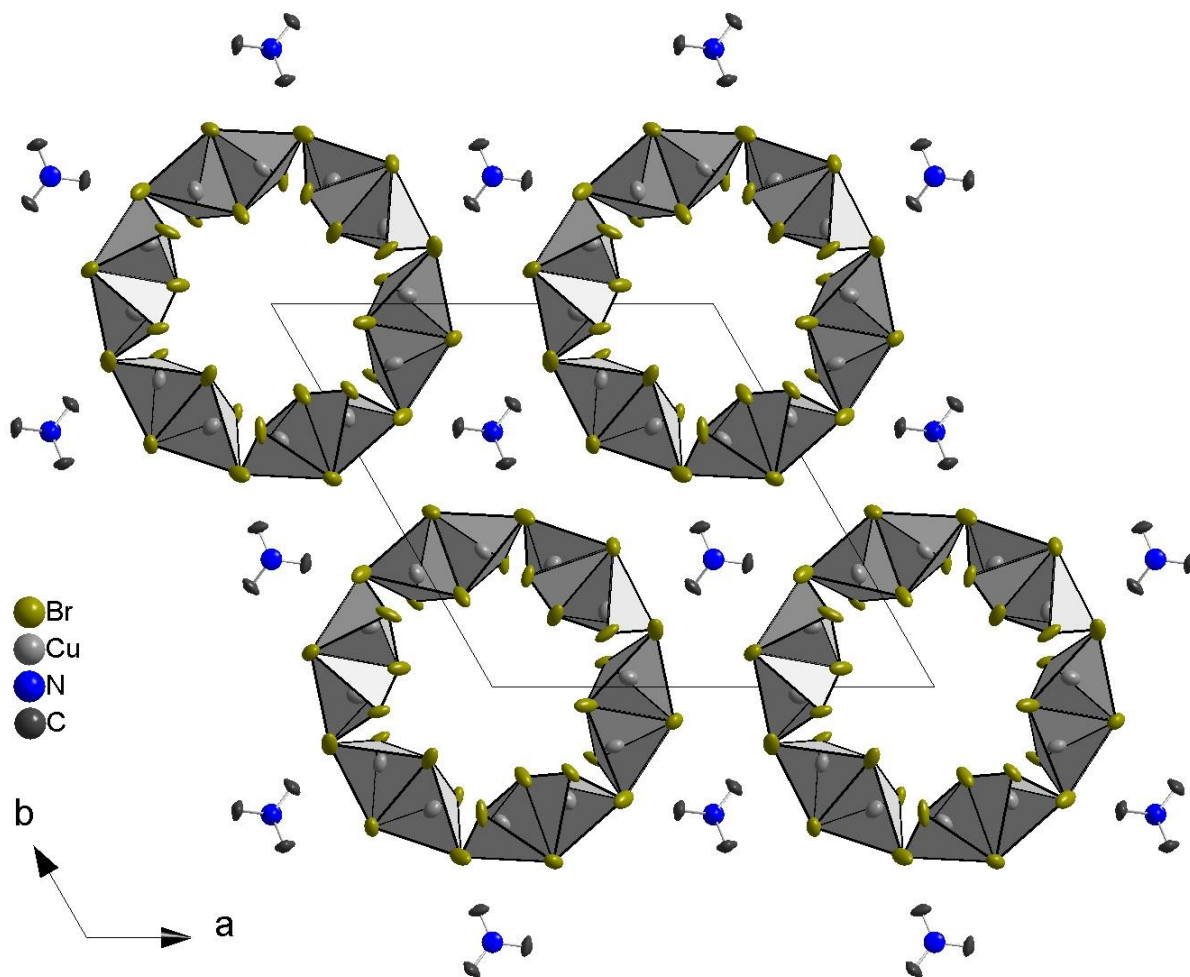
Die Nano-Röhren verlaufen entlang [0 0 1] und sind aus je drei [Cu<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> Einheiten pro Ring aufgebaut. Die Einheiten sind dabei derart über vier  $\mu$ -Bromoliganden verknüpft, dass aufeinanderfolgende Ringe um 60 ° zueinander verdreht sind und somit eine netzartige Gerüststruktur bilden, s. **Abb. 3.5.9-4**.



**Abbildung 3.5.9-4** Die [Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> Einheiten in **45** sind zu Nano-Röhren verbunden. Die pentameren Baueinheiten aus CuBr<sub>4</sub>-Tetraedern (grau) sind dabei untereinander über gemeinsame Ecken verbunden.

Die Nano-Röhren bilden eine hexagonale Stabpackung entlang [0 0 1] in welcher die Zwischenräume mit linearen Strängen von abwechselnd DabcoH<sub>2</sub> Kationen und CuX<sub>2</sub> Anionen gefüllt sind, s. **Abb. 3.5.9-5**.





**Abbildung 3.5.9-5** Die CuBr-Nano-Röhren (grau) in **45** bilden eine hexagonale Packung aus. DabcoH<sub>2</sub>-Kationen und die CuX<sub>2</sub>-Hanteln (X = Br, O) sind in den Zwischenräumen der Röhren angeordnet.

Bei der Strukturverfeinerung im trigonalen System verbleiben einige Lagen mit Restelektronendichte. Diese treten einerseits gruppiert um spezielle Lagen im Inneren der Kanäle auf. Von der räumlichen Ausdehnung und der Höhe der Elektronendichte könnte es sich hierbei um weitere DabcoH<sub>2</sub> Dikationen handeln, welche für die Elektroneutralität der Verbindung benötigt werden. Die in **Abb. 3.5.9-3** gezeigten Dikationen erstrecken sich entlang der N-N-Achse von H-Atom zu H-Atom auf 4.42(1) Å und quer zur dieser Achse auf 4.02(1) Å und sollten somit in die Kanäle mit einem Innendurchmesser von 7.8(1) Å passen.

Weitere hohe Restelektronendichten finden sich in isolierten Lagen, welche in verzerrten hexagonalen Ringen um die CuX<sub>2</sub>-Hanteln liegen. Die Abstände dieser Lagen zu dem zentralen Kupfer betragen 3.0 Å und 3.4 Å.

Zu den gefundenen DabcoH<sub>2</sub> Kationen wurden Wasserstofflagen über ein Reitermodell berechnet. Die kürzesten Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  betragen, wie oben schon beschrieben, 2.381(1) Å und führen zu Kolonnen aus Kationen und CuX<sub>2</sub>-Hanteln. Die nächst längeren Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  betragen 2.92 Å und führen zur Verbrückung zwischen den Röhren und Kationen, welche somit ein dreidimensionales Netzwerk bilden.

Das Fluoreszenzverhalten von **45** wurde aus Mangel an einer ausreichenden Menge reiner Substanz nicht untersucht.



### 3.5.10 (DeaH)<sub>3</sub> *catena*[Cu<sub>6</sub>I<sub>9</sub>]

Die Verbindung (DeaH)<sub>3</sub> *catena*[Cu<sub>6</sub>I<sub>9</sub>] (**46**) wurde aus *N,N*-Diethylanilinium Hydroiodid (**6**, 1 eq) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) mit Kaliumiodid (1.5 eq.) in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol bei 140 °C für sieben Tage synthetisiert. Das Produkt enthielt ein Gemenge aus leicht gelblichen Clustern von Kupfer(I)iodid und einer amorphen Phase. Nach einigen Monaten kristallisierten einige kleine farblose Nadeln. Es wurden mehrere dieser kleinen Nadeln auf den Gemini und SuperMova Diffraktometern gemessen, welche orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* gelöst werden konnten. Die Kupferlagen wiesen dabei einen hohen Grad an Fehlordnung auf und die organischen Kationen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Um genauere Daten zu erhalten wurde eine externe Messung auf einem XtalLAB Synergy-R durchgeführt. Die dabei erhaltenen Daten waren von sehr viel höherer Qualität, änderten aber nichts an der Fehlordnung der Struktur. Vielmehr ergab sich dadurch die Frage, ob die Struktur orthorhombisch oder monoklin mit einem monoklinen Winkel von 90.09(1) ° kristallisiert. Platon schlägt die orthorhombische Raumgruppe *Pnma* vor, jedoch ist das nur für die Iod- und Stickstofflagen aussagekräftig, da sowohl Kupfer- als auch Kohlenstofflagen fast ausschließlich unterbesetzt und fehlgeordnet vorliegen. Da der G6-Wert für das monokline System über eine Zehnerpotenz kleiner ist als für das orthorhombische, wurde die Struktur monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit  $\beta = 90.09(1)^\circ$  und  $Z = 4$  gerechnet. Der G6-Wert basiert auf einem mathematischen Formalismus von Andrews (1988). Die Elementarzellen werden dabei als Vektoren eines euklidischen sechs-dimensionalen Raumes gesehen und ihr Skalarprodukt ist der G6-Wert. Er stellt damit eine Entfernung dar, deren Länge Informationen über die Korrektheit des Gittertyps und die Unstabilität der Zellreduktion enthält<sup>[232]</sup>. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.5.10-1** gegeben.

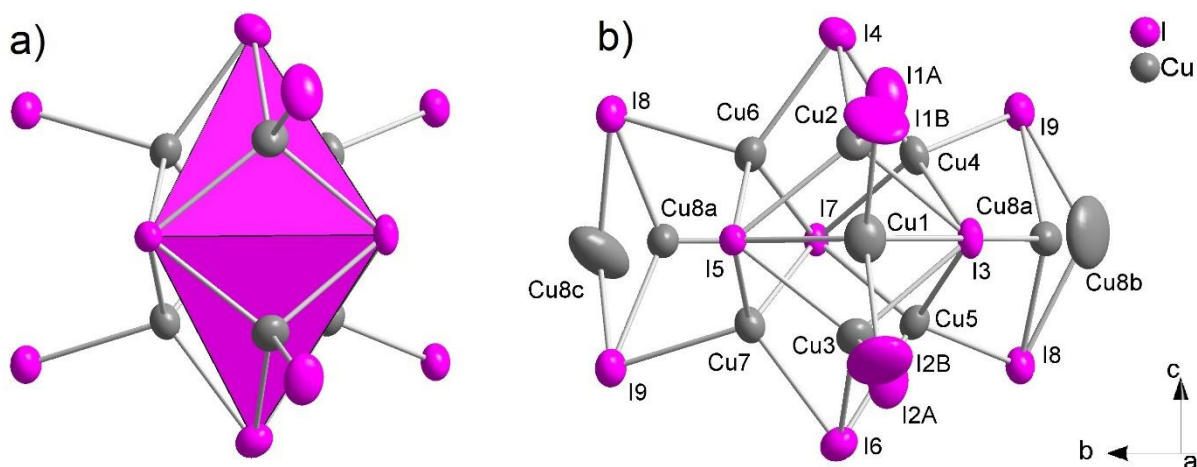
In der Literatur sind zwei sehr ähnliche Strukturen beschrieben. Zum einen ein [Cu<sub>6</sub>I<sub>11</sub>]<sup>5-</sup> Oligomer, das auch dem Grundbaustein von **46** entspricht, aber voll besetzte Kupferpositionen und eine Fehlordnung der äußeren Iodoliganden aufweist<sup>[233]</sup>. Zum anderen ist eine zweidimensionale Schicht dieser Repetier-Einheiten bekannt, welche zusammen mit isolierten Oligomeren vorliegen. In diesen Schichten sind alle sechs äußeren Iodoliganden einfach verbrückend und die Kupferpositionen sind unterbesetzt (0.82 und 0.64)<sup>[234]</sup>. Eine kettenförmige Struktur dieser Repetier-Einheiten ist bisher nicht bekannt.

Das polymere Anion [Cu<sub>6</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> in **46** ist formal aus [Cu<sub>6</sub>I<sub>11</sub>]<sup>5-</sup> Einheiten aufgebaut, enthält aber nur unterbesetzte Kupferlagen deren Besetzungsparameter in **Tabelle 3.5.10-2** gelistet sind. Diese [Cu<sub>6</sub>I<sub>11</sub>]<sup>5-</sup> Einheiten bestehen aus einer trigonalen I<sub>5</sub>-Bipyramide und über jeder der sechs Dreiecksflächen liegt je ein äußerer Iodoligand so, dass es eine mit Kupfer(I) besetzte Tetraederlücke aufspannt, s. **Abb. 3.5.10-1**. Die beiden Tetraederlücken im Inneren der I<sub>5</sub>-Bipyramide sind unbesetzt. Die sechs Kupferlagen bilden ein trigonales Prisma, welches an den sechs Ecken und fünf Flächen von insgesamt elf Iodoliganden in der Anordnung einer hexagonal dichtesten Kugelpackung umgeben ist<sup>[234]</sup>. Die Oligomere sind über vier der sechs äußeren Iodoliganden derart verknüpft, dass sich eine Zickzack-Kette ergibt. Die durch die Verbrückung entstehende Tetraederlücke ist ebenso durch ein Kupfer(I)ion besetzt, welches auf drei Positionen im Abstand von 1.24(1) Å bzw. 1.19(1) Å zu der mittleren Position

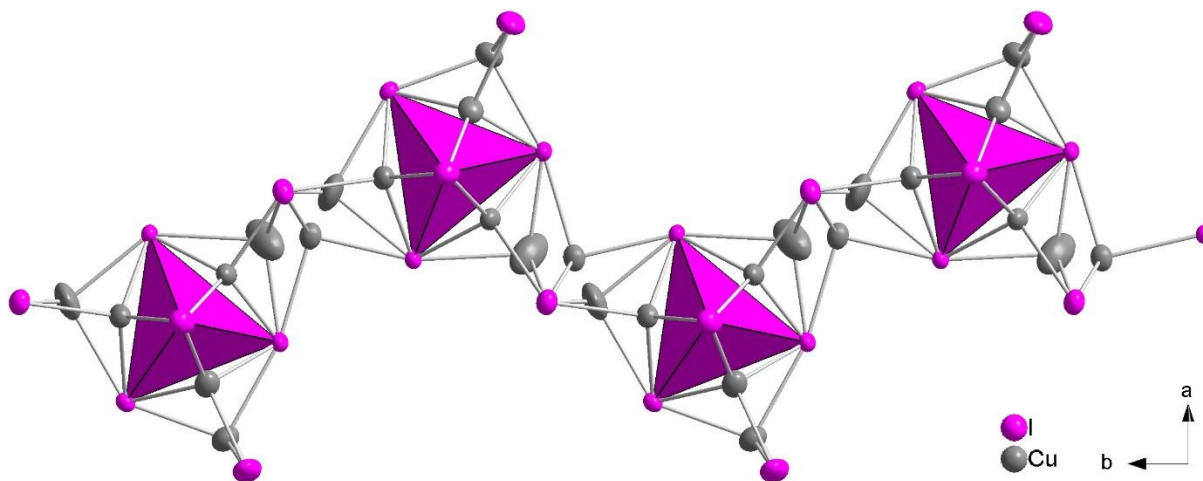
fehlordnet, s. **Abb. 3.5.10-3**. Die Zickzack förmigen polymere Anion bilden eine verzerrt hexagonale Stabpackung entlang [0 1 0] aus, s. **Abb. 3.5.10-4**.

**Tabelle 3.5.10-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **46**

Verbindung	(DeaH) <sub>2</sub> <i>catena</i> [Cu <sub>7</sub> I <sub>9</sub> ] ( <b>46</b> )
Formelmass / g mol <sup>-1</sup>	1917.72
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	16.790(1)
<i>b</i> / Å	13.522(1)
<i>c</i> / Å	22.150(1)
β / °	90.09(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	5028.7(3), 4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy-R
Dichte ρ <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2.533
Absorptionskoeff. μ / mm <sup>-1</sup>	8.007
Strahlung, λ / Å	MoKα (λ = 0.71073)
gemessene Reflexe	21993
unabhängige Reflexe [R <sub>int</sub> ]	9048 [R <sub>int</sub> = 0.0270, R <sub>σ</sub> = 0.0386]
Daten/Restr./Parameter	9048/19/471
Goof	1.248
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0710, wR <sub>2</sub> = 0.1475
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	R <sub>1</sub> = 0.0879, wR <sub>2</sub> = 0.1526
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.41/-1.27
Completeness (2θ = 52 °)	57%



**Abbildung 3.5.10-1** Komplexanion in **46**, **a**) monomere [Cu<sub>6</sub>I<sub>11</sub>]<sup>5-</sup> Baueinheit mit trigonaler I<sub>5</sub> Bipyramide (pink), **b**) fehlgeordnetes polymeres Anion [Cu<sub>6</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> mit Atombezeichnungen



**Abbildung 3.5.10-2** Zickzack-Stränge des polymeren Anions  $[\text{Cu}_6\text{I}_9]^{3-}$  in **46** mit trigonalen I5-Bipyramiden (pink) und verbrückenden  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder

**Tabelle 3.5.10-2** Besetzungsparameter des Komplexanions in **46**, unterbesetzte Cu-Lagen sind frei verfeinert und fehlgeordnete Iod-Lagen über dieselbe freie Variable verknüpft

Atomlage	Besetzung	Atomlage	Besetzung
Cu1	0.607	Cu8a	0.534
Cu2	0.636	Cu8b	0.313
Cu3	0.686	Cu8c	0.100
Cu4	0.743	I1a	0.587
Cu5	0.747	I1b	0.413
Cu6	0.818	I2a	0.587
Cu7	0.747	I2b	0.413

Alle Kupferlagen in **46** sind tetraedrisch von Iodoliganden koordiniert. Die entsprechenden Koordinationspolyeder sind aber sehr unterschiedlich verzerrt. Die Koordinationspolyeder um Cu4 bis Cu7, welche von verbrückenden Iodoliganden koordiniert werden, sind weniger stark verzerrt koordiniert als die der restlichen Kupferlagen. Bei Cu4 bis Cu7 schwanken die Bindungsabstände  $d(\text{Cu-I})$  zwischen 2.642(1) Å und 2.703(1) Å. Bei den restlichen beiden Kupferlagen der Oligomereinheit (Cu2 und Cu3) schwanken sie zwischen 2.554(4) Å und 2.749(1) Å. Bei den beiden Kupferpositionen, welche über den Kanten des trigonalen  $\text{Cu}_6$ -Prismas liegen (Cu1 und Cu8a) reichen die Bindungsabstände  $d(\text{Cu-I})$  von 2.591(3) Å bis 2.838(1) Å und die beiden schwächer besetzten Splitlagen von Cu8 sind mit Bindungsabständen von 2.421(3) Å bis 2.99(1) Å annähernd trigonal koordiniert.

Die kürzesten Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  betragen damit 2.788(4) Å und viele weitere Kupferpositionen weisen nur geringfügig längere Abstände untereinander auf. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.5.10-3** gelistet.

Ein analoges Verhalten der Koordinationspolyeder wurde auch in dem  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  Oligomer, und dem  ${}_{\infty}^2[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  Polymer beobachtet<sup>[233-234]</sup>. Während die isolierten Oligomere stark verzerrte

Cu<sub>4</sub>-Tetraeder zeigen sind die Koordinationspolyeder der zu Schichten verknüpften Polymere viel gleichmäßiger.

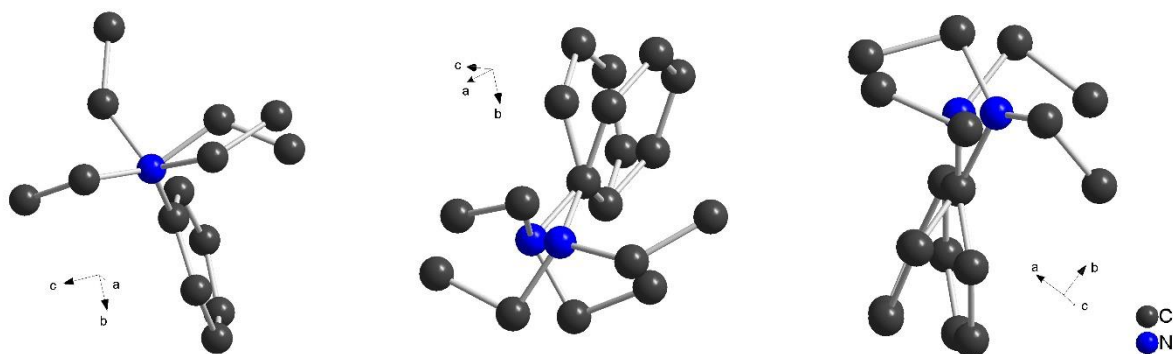
**Tabelle 3.5.10-3** Ausgewählte Abstände in **46**

Cu-Atom	I-Atom	d/ Å	Cu-Atom	I-Atom	d/ Å	
Cu1	I1b	2.601(4)	Cu7	I7	2.683(3)	
	I2b	2.606(3)		I9	2.703(1)	
	Cu2	I3	2.838(1)	Cu8a	I3	2.834(1)
		I5	2.729(1)		I7	2.701(1)
Cu3	I1a	2.583(2)	Cu8b	I8	2.591(3)	
	I3	2.729(2)		I9	2.601(3)	
	Cu4	I4	2.554(4)	Cu8c	I5	2.99(1)
		I5	2.749(1)		I7	2.725(1)
Cu5	I2a	2.576(2)	Cu8c	I8	2.637(1)	
	I3	2.747(2)		I9	2.448(1)	
	Cu6	I5	2.737(1)	Cu8c	I3	2.652(1)
		I6	2.558(4)		I7	2.973(1)
Cu7	I3	2.643(3)	Cu8c	I8	2.764(3)	
	I4	2.691(3)		I9	2.421(3)	
	Cu8	I7	2.671(2)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
		I9	2.684(2)	Cu2	Cu3	3.413(1)
Cu9		I3	2.642(3)	Cu4	Cu4	2.834(1)
		I6	2.684(3)	Cu6	Cu6	2.861(1)
Cu10	I7	2.665(2)	Cu3	Cu5	2.849(1)	
	I8	2.692(2)		Cu7	Cu7	2.85(1)
	Cu11	I4	2.642(1)	Cu4	Cu6	2.927(1)
		I5	2.678(4)		Cu8a	Cu8a
Cu12	I7	2.688(4)	Cu5	Cu7	2.941(1)	
	I8	2.688(1)		Cu8a	Cu8a	2.786(2)
	Cu13	I5	2.676(4)	Cu6	Cu8a	2.838(2)
		I6	2.652(1)		Cu7	Cu8a

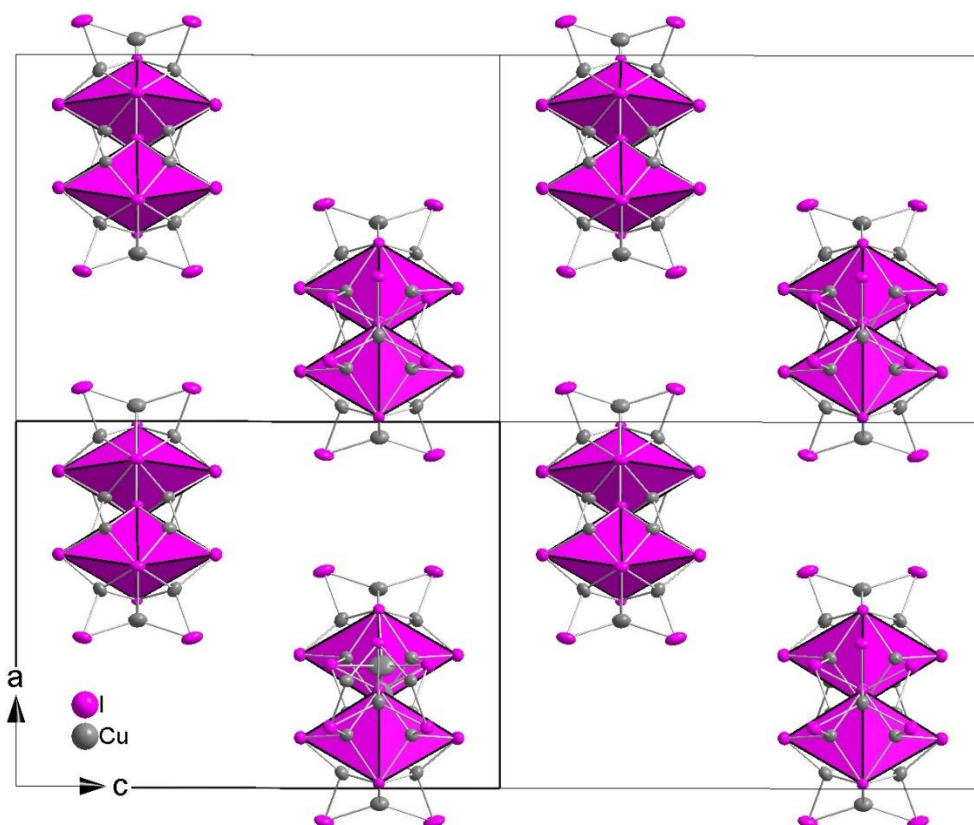
Die organischen Kationen in **46** konnten in keiner der vier Einkristallmessungen eindeutig verfeinert werden und aufgrund der geringen Ausbeute, der langen Reaktionszeit und den sehr kleinen Kristallnadeln konnte auch nicht genügend reine Substanz für ein IR-Spektrum isoliert werden. Aufgrund der Einwaagen sollte es sich jedoch um ein *N,N*-Diethylanilinium Kation handeln. Eine zusätzliche Ethylierung durch das verwendete Ethanol ist unwahrscheinlich und wurde in dieser Arbeit niemals beobachtet und vergleichbare *in situ* Ethylierungen an Dabco wurden in der Regel erst ab Reaktionstemperaturen von 180 °C beobachtet<sup>[10]</sup>.

Der aromatische Ring eines der drei Kationen konnte einschließlich des Stickstoffes frei verfeinert werden und weist keine Fehlordnung auf. Bei den beiden anderen Kationen konnten eindeutig Splitpositionen der aromatischen Ringe gefunden werden, welche jedoch mithilfe eines AFIX 66 (Constraint für ideale aromatische Phenylgruppe) verfeinert werden mussten, s. **Abb. 3.5.10-3**. Die Stickstoffatome dieser Kationen konnten gesplittet und mit den freien

Variablen ihrer Aromaten verknüpft werden. Die Ethylgruppen aller Kationen wurden mit Besetzungsfaktoren von 0.5 fixiert und mit festen Abständen  $d(\text{C-C})$  und  $d(\text{C-N})$  gerechnet. Anhand der Elektronendichtekarte wäre jedoch auch eine Fehlordnung der Ethylgruppen auf jeweils drei Positionen möglich. Soweit möglich wurden Wasserstoffatome über eine Reiterfunktion berechnet.



**Abbildung 3.5.10-3** Die *N,N*-Diethylaniliniumionen in **46** liegen stark fehlgeordnet vor. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.



**Abbildung 3.5.10-4** Die polymeren Anion in **46** bilden eine verzerrt hexagonale Stabpackung aus.

Ausgiebige Fluoreszenzmessungen konnten aufgrund der geringen Ausbeute nicht durchgeführt werden. Jedoch konnten aus dem Gemenge des Produktes eine Fluoreszenz unter der UV-Lampe beobachtet werden. Bei Raumtemperatur wurden rot leuchtende Cluster des nicht umgesetzten Kupfer(I)iodids beobachtet und bei Kühlung mit Flüssigstickstoff wurde zusätzlich eine gelbe Fluoreszenz beobachtet, welche auf die kleinen Nadeln von **46**

zurückzuführen sein sollte. Eine Fluoreszenz der isolierten Oligomere und der entsprechenden zweidimensionalen Schichten wurde in der Literatur nicht erwähnt.

### 3.6 ZWEI- UND DREIDIMENSIONALE NETZWERKE

Zwei- und dreidimensionale Netzwerke von Halogenocupraten(I) treten nur selten auf<sup>[10, 29, 36-37, 39, 235]</sup>. Häufig wird jedoch derartige Vernetzung mit Hilfe isolierter Cuprate(I) erreicht, welche durch zweizählige Liganden verbrückt werden<sup>[97-100]</sup>. Im Folgenden werden 2D- und 3D-Gerüststrukturen aus beiden Vernetzungstypen beschrieben.

### 3.6.1 $\text{ToIH}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}^2[\text{CuCl}_2]$

Die Verbindung  $\text{ToIH}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}^2[\text{CuCl}_2]$  (**47**) wurde aus *para*-Toluidinium Hydrochlorid (**4**, 1 eq.) und Kupfer(I)chlorid (1 eq.) in Diethylketon bei 140 °C für vier Tage synthetisiert. Aus leicht bräunlich gelber Lösung kristallisiert nach dem Abkühlen spontan eine quantitative Menge an plättchenförmigen Kristallen in der Raumgruppe *Aea*2 mit *Z* = 8 aus. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.6.1-1** gegeben.

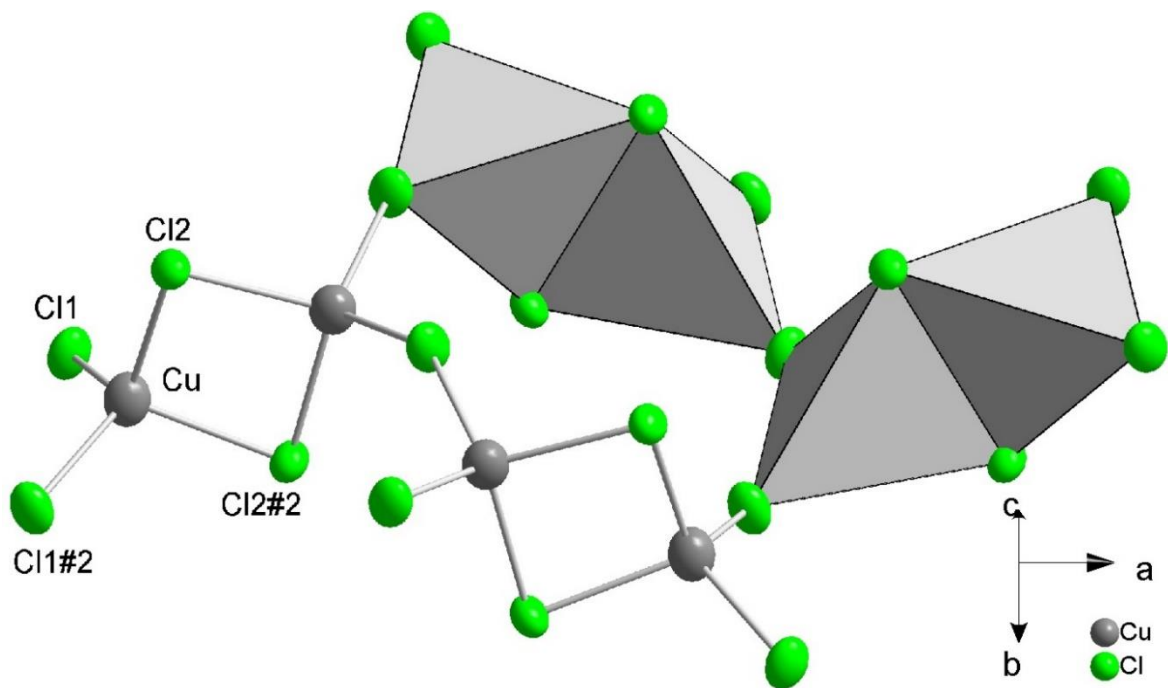
**Tabelle 3.6.1-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **47**

Verbindung	$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}^2[\text{CuCl}_2]$ ( <b>47</b> )
Formelmasse / $\text{g mol}^{-1}$	251.61
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	<i>Aea</i> 2 (Nr. 41)
<i>a</i> / Å	9.941(1)
<i>b</i> / Å	24.728(1)
<i>c</i> / Å	7.854(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1930.7(1), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.731
Absorptionskoeff. $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	7.836
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
gemessene Reflexe	4369
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	1489 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0182, <i>R</i> <sub>σ</sub> = 0.0158]
Daten/Restr./Parameter	1489/1/138
Goof	1.089
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0242, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0642
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0250, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0649
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.48/-0.51

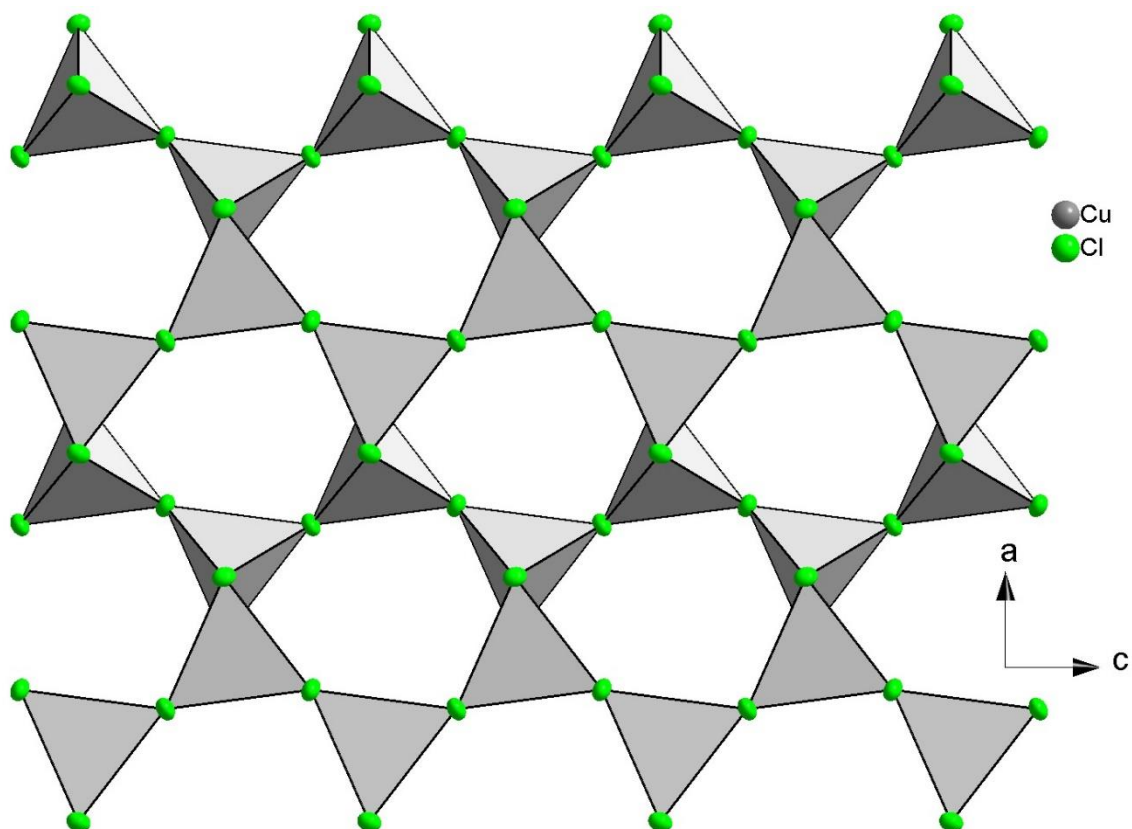
Das polymere Anion in **47** ist ein zweidimensionales Netzwerk mit der Summenformel  $[\text{CuCl}_2]$ . Es liegen  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder vor, welche über gemeinsame Kanten zu Doppeltetraedern verknüpfen. Diese Doppeltetraedern polymerisieren über die endständigen Chloroliganden zu einem porösen Netzwerk, s. **Abb. 3.6.1-1**. Dieses Netzwerk formt Schichten in der *ac*-Ebene, s. **Abb. 3.6.1-2**. Die Doppeltetraedern sind dabei entlang ihrer Längsachse um 28(2) ° zur Schichtebene derart alternierend ausgelenkt, dass sich eine leichte Wellenstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$  bildet, s. **Abb. 3.6.1-3**.

In der Literatur ist kein Halogenocuprat(I) mit einer vergleichbaren Schichtstruktur bekannt.

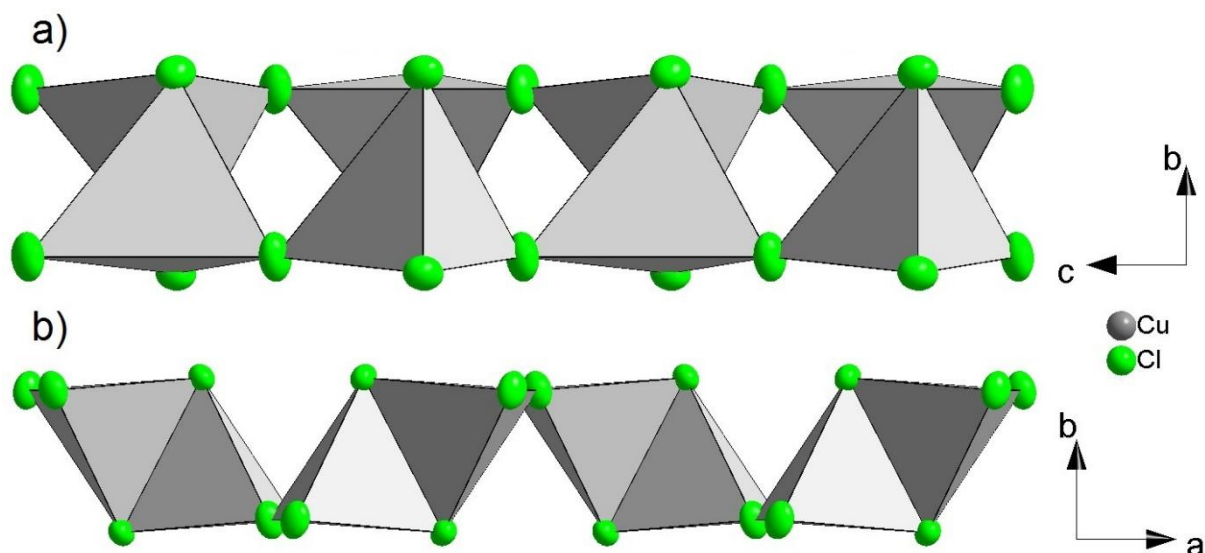




**Abbildung 3.6.1-1** Ausschnitt der Schicht des polymeren Anions in **47**: Die Verbindung ist aus  $\text{CuCl}_4$ -Tetraedern (grau) aufgebaut. Jeweils zwei dieser Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verknüpft, die wiederum über gemeinsame Ecken zu einer wellenförmigen Schicht verknüpft sind.



**Abbildung 3.6.1-2** Draufsicht auf die Schicht des polymeren Anions in **47** in der  $ac$ -Ebene



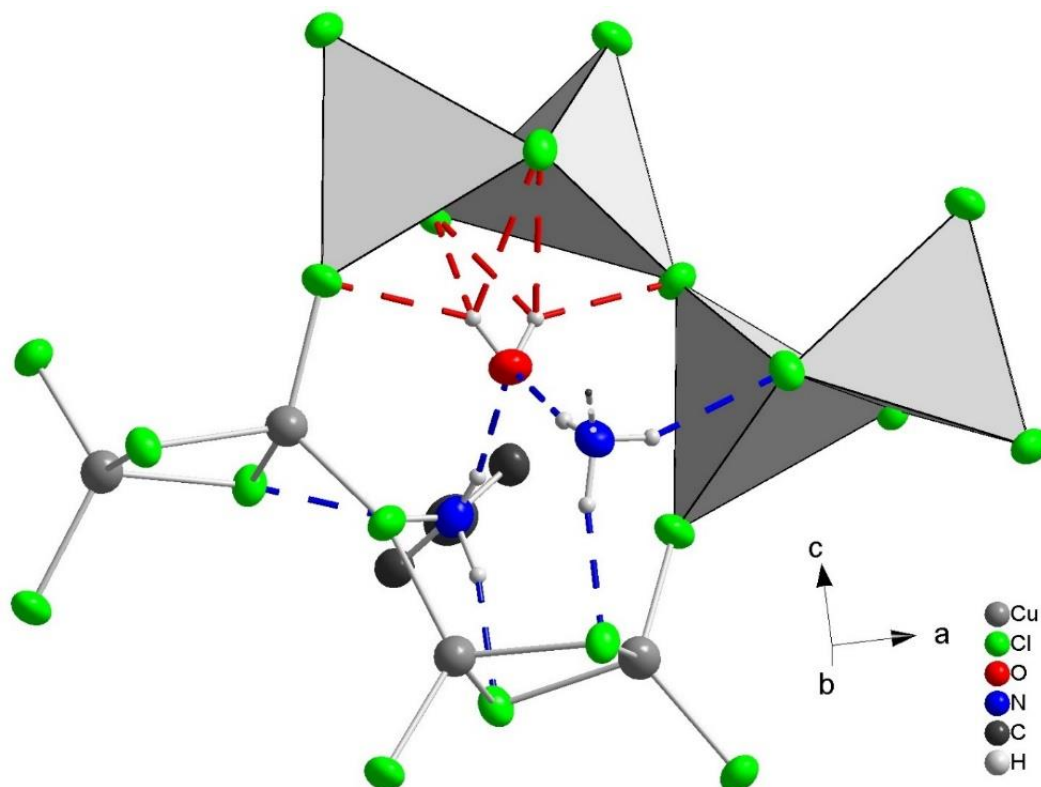
**Abbildung 3.6.1-3** Seitenansicht der Schicht des polymeren Anions in **47**: a) Sicht entlang Kantenverknüpfungen der Dimere, b) Sicht entlang Eckenverknüpfungen

Das Polyeder um Kupfer ist verzerrt und besitzt zwei kürzere Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  mit  $2.37(3) \text{ \AA}$  und zwei längere Abstände mit  $2.421(4) \text{ \AA}$ . Die Cu-Lagen lenken damit geringfügig in Richtung der eckenverknüpfenden Chloroliganden aus und vergrößern den Abstand zwischen den Cu-Lagen auf  $3.214(1) \text{ \AA}$ . Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.6.1-2** gelistet.

**Tabelle 3.6.1-2** Ausgewählte Abstände in **47**

Cu-Atom	Cl-Atom	$d/ \text{ \AA}$	H-Donor	H-Atom	$d/ \text{ \AA}$
Cu	Cl1	2.297(1)	N	H1	0.791(1)
	Cl1#2	2.352(1)		H2	1.033(1)
	Cl2	2.425(1)		H3	0.94(1)
	Cl2#2	2.417(1)	O	H	0.95(1)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/ \text{ \AA}$	H-Donor	H-Akzeptor	$d/ \text{ \AA}$
Cu	Cu (über Kante)	3.214(1)	N-H1	O	2.05(1)
Cu	Cu (über Ecke)	4.463(1)	N-H2	Cl2	2.149(1)
			N-H3	Cl2	2.324(1)
			O-H	Cl1	2.577(1)
				Cl2	2.865(1)

In den Poren der Cuprat(I)-Schichten liegen Wassermoleküle, welche seitlich an je ein Tetraederdupel über zwei dreifach gegabelte  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  Wasserstoffbrücken fixiert sind. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  betragen dabei  $2.577(1) \text{ \AA}$  und  $2.865(1) \text{ \AA}$  bei einem  $\text{O}-\text{H}$  Abstand  $d(\text{O}-\text{H}) = 0.95(1) \text{ \AA}$ . Weiterhin sind diese Wassermoleküle über  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  Wasserstoffbrücken zu den *para*-Toluidinium Kationen verknüpft mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 2.05(1) \text{ \AA}$  und einem Abstand  $d(\text{N}-\text{H}) = 0.791(1) \text{ \AA}$ . Die Wasserstoffbrücken zwischen den Chloroliganden zu Wasser und weiter zu den Ammoniumfunktionen der Kationen bilden damit ein kooperatives System an Wasserstoffbrücken, welche den langen Abstand  $d(\text{O}-\text{H})$  gut erklären.



**Abbildung 3.6.1-4** Ausschnitt der Schicht des polymeren Anions in **47** mit N-H...Cl (blau) und O-H...Cl Wasserstoffbrücken (rot). Weitere Wasserstoffatome und der zweite Toly-Rest sind nicht dargestellt.

Die *para*-Toluidinium Kationen stehen dabei senkrecht zu den Cuprat(I)-Schichten und ihre Ammoniumgruppen liegen zu beiden Seiten der Schicht über und unter den Poren des Netzwerkes. Neben den Wasserstoffbrücken zu den Wassermolekülen bilden die beiden restlichen Wasserstoffatome der Ammoniumgruppen Brücken zu den Cl<sub>2</sub>-Liganden mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  von 2.149(1) Å und 2.324(1) Å aus.

Die *para*-Toluidinium Kationen liegen in einer versetzten Doppelschicht mit hexagonaler Stapelung vor, in welcher jedes Molekül über die Methyl- und *ortho*-Wasserstoffatome mit vier benachbarten Molekülen  $\pi$ -Wechselwirkungen mit einer netzwerkartigen edge to face Anordnung ausbildet, s. **Abb. 3.6.1-6** und **7**. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Aromaten und den H-Atomen betragen hierbei 3.054(1) Å bzw. 2.943(1) Å.

Bei Stickstoffkühlung zeigt **47** bei einer Anregung mit 366 nm eine intensiv blaue Fluoreszenz, s. **Abb. 3.6.1-5**. Bei Raumtemperatur wird keine sichtbare Emission beobachtet. Genauere Untersuchungen zu Absorptions- und Emissionsverhalten von **47** wurden im Zeitraum dieser Arbeit nicht durchgeführt.



**Abbildung 3.6.1-5** Quarzglasampulle gefüllt mit **47**: Bei Stickstoffkühlung und einer Anregungswellenlänge von 366 nm ist eine blaue Fluoreszenz erkennbar.

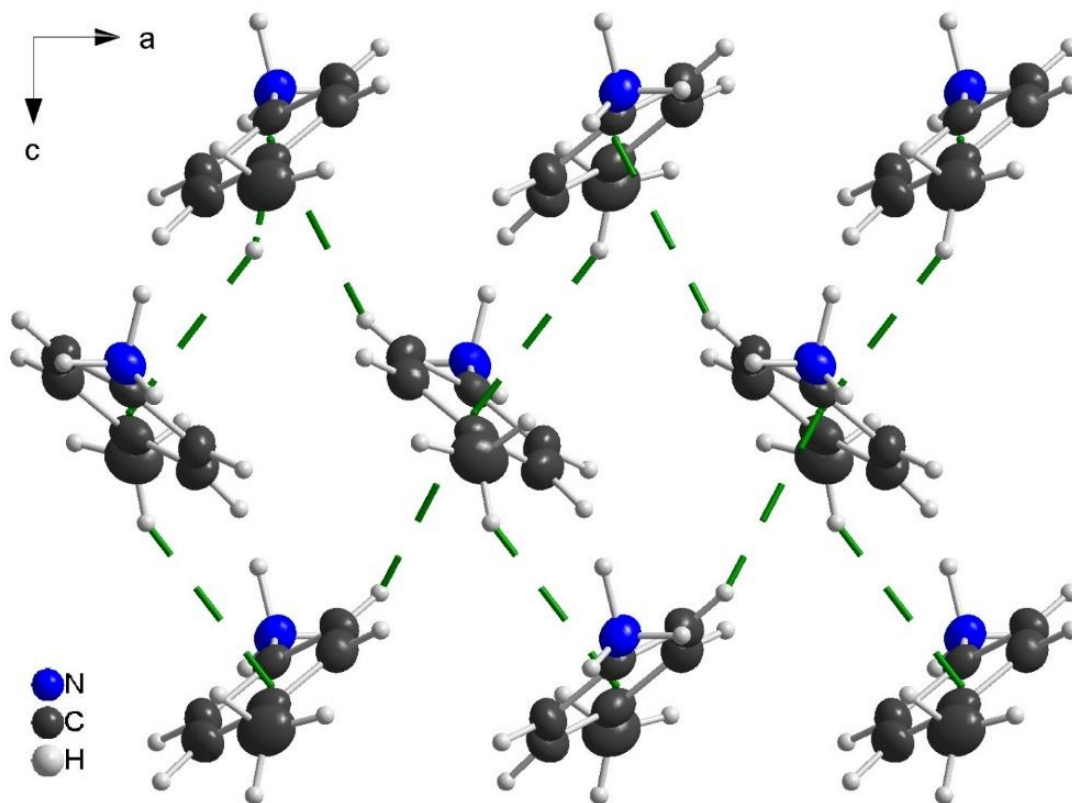


Abbildung 3.6.1-6 Kationen in 47, die durch  $\pi$ -Wechselwirkungen (grün) zu Schichten verknüpft sind.

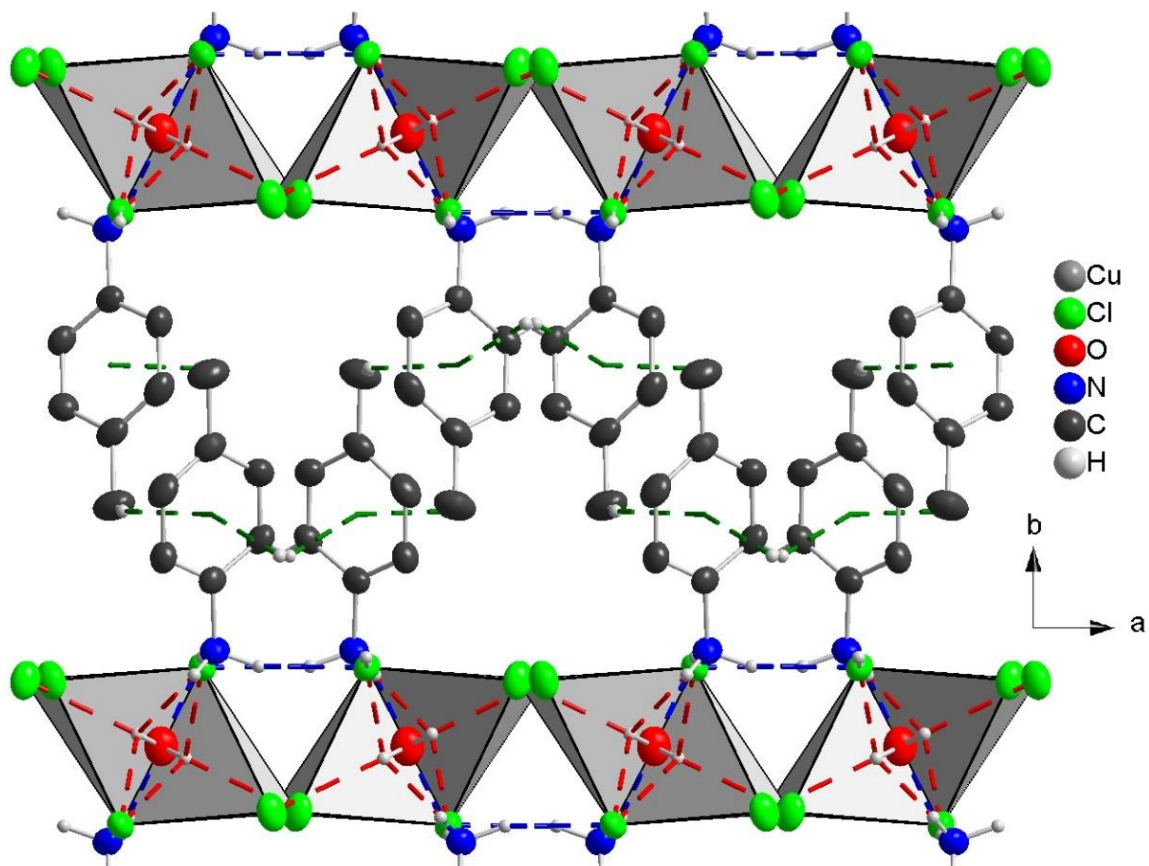
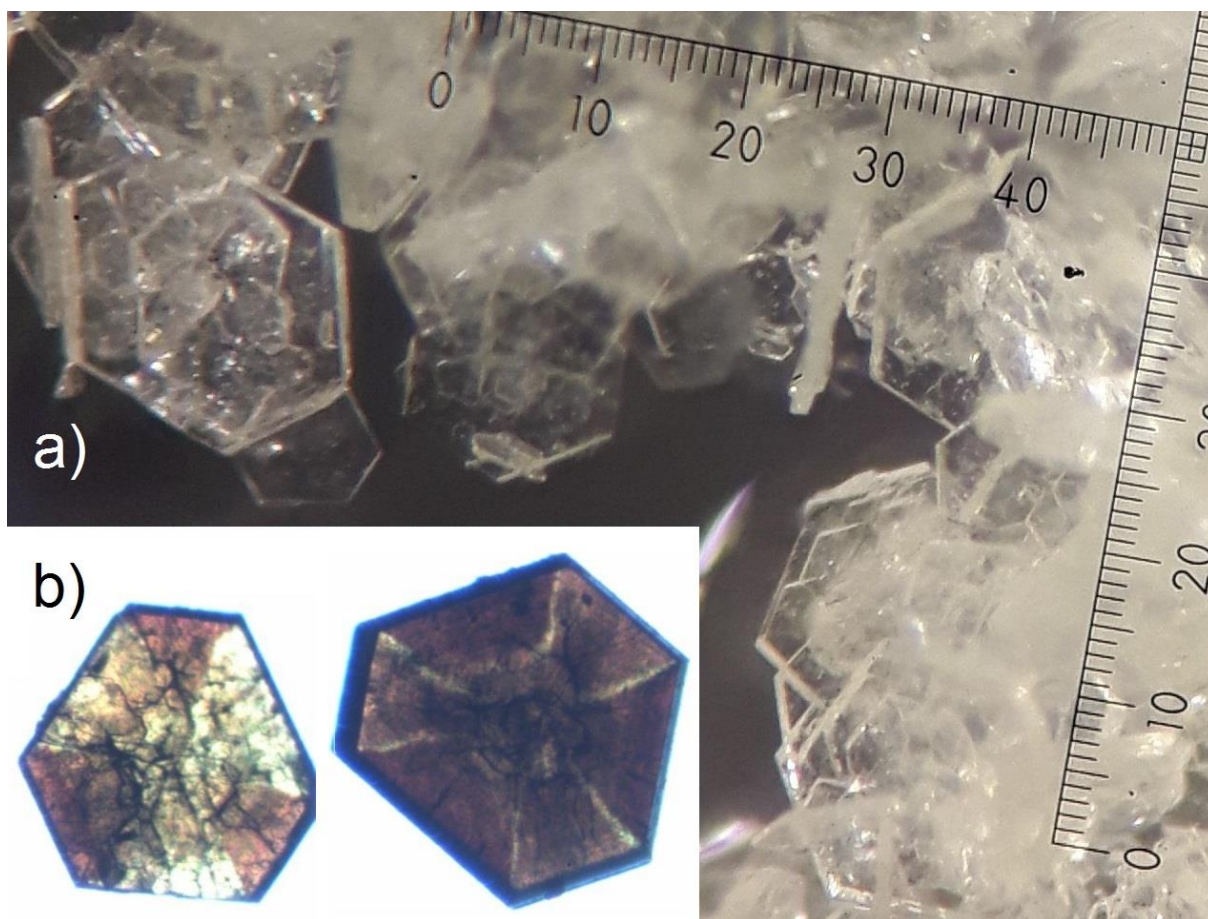


Abbildung 3.6.1-7 In 47 liegen Schichtstrukturen aus polymeren Anionen und Kationen vor, die mit N-H...Cl (blau), O-H...Cl Brücken (rot) und  $\pi$ -Wechselwirkungen (grün) miteinander verknüpft sind. Nicht verknüpfende Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.



3.6.2 Me-Urotropin  $\infty^2$  [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>] und  
 Me-Urotropin  $\infty^3$  {[(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>] [(Urotropin(H)<sub>0.12</sub>)Cu<sub>6</sub>Cl<sub>6.12</sub>]}

Die beiden Halogenocuprate(I) Me-Urotropin  $\infty^2$  [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>] (**48**) und Me-Urotropin  $\infty^3$  {[(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>] [(Urotropin(H)<sub>0.12</sub>)Cu<sub>6</sub>Cl<sub>6.12</sub>]} (**49**) wurden aus einem Gemenge der protonierten und methylierten Urotropin Halogenid-Salzen<sup>[117, 236-238]</sup> (1 eq.) und den entsprechenden Kupfer(I)halogeniden (1 eq.) mit Kaliumhalogenid (1.5 eq.) bei Raumtemperatur in Wasser synthetisiert. **48** bildete über einen Zeitraum von 9 Monaten quantitativ monokline Mehrlinge in Form von farblosen hexagonalen Plättchen (s. **Abb. 3.6.2-1a**) in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* mit *Z* = 8. **49** kristallisierte über einen vergleichbaren Zeitraum in Form von hexagonalen Rhomben mit einer farblos-braunen Strukturierung (s. **Abb. 3.6.2-1b**) in der rhomboedrischen Raumgruppe *R-3m* mit *Z* = 36. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.6.2-1** gegeben.



**Abbildung 3.6.2-1** a) hexagonale Plättchen monokliner Mehrlinge in **48**, b) hexagonale Rhomben mit farblos-brauner Strukturierung in **49**. Beide Fotos zeigen Echtfarben und der Maßstab in **a**) entspricht  $\mu\text{m}$ .

**Tabelle 3.6.2-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **48** und **49**

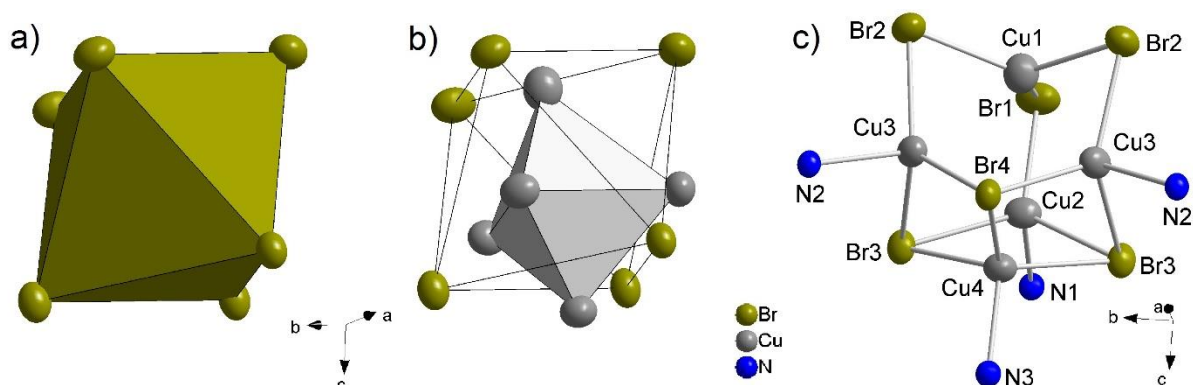
Verbindung	$C_7H_{15}N_4 \left[ (C_6H_{12}N_4)Cu_5Br_6 \right]^{2-}$ ( <b>48</b> )	$C_7H_{15}N_4 \left[ (C_6H_{12}N_4)(Cu_5Cl_6) \right]^{3-}$ $(C_6H_{12.12}N_4)(Cu_6Cl_{6.12})$ ( <b>49</b> )
Formelmasse / $g\text{mol}^{-1}$	1092.58	1267.07
Temperatur / K	293(2)	297(2)
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)	$R-3m$ (Nr. 166)
$a / \text{\AA}$	16.620(1)	9.306(1)
$b / \text{\AA}$	9.452(1)	
$c / \text{\AA}$	18.358(1)	74.86(1)
$\beta / ^\circ$	108.59(1)	
$V / \text{\AA}^3, Z$	2733.3(1), 8	5614.2(3), 36
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Dichte $\rho_{\text{calc}} / g\text{cm}^{-3}$	2.655	2.249
Absorptionskoeff. $\mu / \text{mm}^{-1}$	14.740	11.166
Strahlung, $\lambda / \text{\AA}$	$\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	$\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
gemessene Reflexe	13277	28448
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	2916 [ $R_{\text{int}} = 0.0230, R_\sigma = 0.0146$ ]	1575 [ $R_{\text{int}} = 0.0316, R_\sigma = 0.0089$ ]
Daten/Restr./Parameter	2916/0/168	1575/0/119
Goof	1.024	1.129
$R$ -Werte [ $\geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0224, wR_2 = 0.0559$	$R_1 = 0.0331, wR_2 = 0.0773$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0237, wR_2 = 0.0568$	$R_1 = 0.0333, wR_2 = 0.0775$
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / e\text{\AA}^{-3}$	0.39/-0.73	1.14/-0.76

Das Bromocuprat(I) **48** enthält eine Schichtstruktur mit der Summenformel  $[(C_6H_{12}N_4)Cu_5Br_6]^{2-}$  und das Chlorocuprat(I) **49** baut auf der Struktur von **48** auf, besitzt aber noch eine zweite schichtartige Baueinheit, welche über unterbesetzte Chlorid-Lagen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. In der Literatur sind Cuprate(I) mit Urotropin Liganden nur selten vertreten. Neben Dimeren von  $\text{CuXP(OPh)}_3\text{Urotropin}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ )<sup>[239]</sup> sind auch drei Strukturen mit  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^{2-}$  und  $[\text{Cu}_5\text{Cl}_6]^-$  sowie  $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6]$  Clustern in dreidimensionalen, Zeolith-ähnlichen Netzwerken beschrieben<sup>[240]</sup>.

Die Schichten in **48** sind aus  $[\text{Cu}_5\text{Br}_6]^-$  Einheiten aufgebaut in welchen die Bromoliganden einen Oktaeder aufspannen, der die trigonale Bipyramide der fünf Kupfer(I)ionen umgibt. Vier dieser fünf Kupfer(I)ionen durchstoßen die  $\text{Br}_6$ -Oktaederflächen und bilden eine tetraedrische Koordination durch drei Bromoliganden und einen Urotropin Liganden, s. **Abb. 3.6.2-2**.

Während Cu1 mit Bindungsabständen  $d(\text{Cu-Br})$  von 2.392(6)  $\text{\AA}$  annähernd ideal trigonal planar koordiniert ist, weisen die restlichen Kupferlagen bedingt durch die unterschiedlichen Liganden eine Verzerrung ihrer Koordinationspolyeder auf: Cu2 und Cu3 weisen mit 2.174(1)  $\text{\AA}$  eine kurze Bindung auf und unter den Cu-Br Abständen  $d(\text{Cu-Br})$  finden sich kürzere Abstände zu den zweifach verbrückenden Br1- und Br2-Liganden sowie etwas kürzere Abstände zu den dreifach verbrückenden Br3- und Br4-Liganden. Cu4 bildet neben einem kurzen Abstand zu

N3 drei längere Abstände zu den dreifach verbrückenden Br3- und Br4-Liganden aus. Die kürzesten Abstände  $d(\text{Cu-Cu})$  bilden sich damit zwischen Cu4 und Cu2 bzw. Cu3 mit 2.717(4) Å bzw. 2.747(1) Å. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.6.2-2** gelistet.

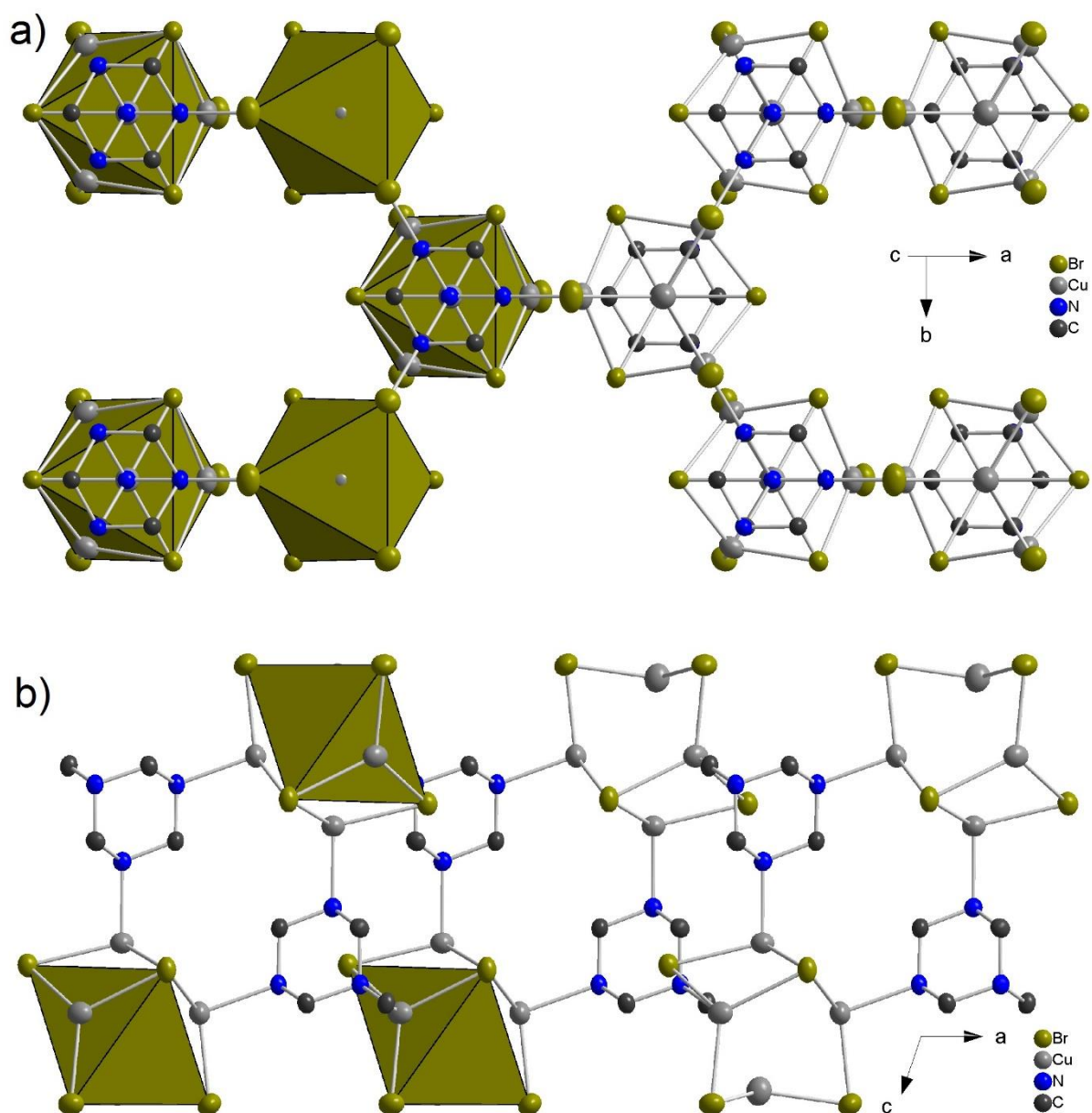


**Abbildung 3.6.2-2**  $[\text{Cu}_5\text{Br}_6]$ -Baueinheit der Cuprat(I)-Doppelschicht in **48**, a)  $\text{Br}_6$ -Oktaeder, b) trigonale  $\text{Cu}_5$ -Pyramide, c) Atombezeichnungen der trigonalen und tetraedrisch koordinierten Cu(I) Ionen

**Tabelle 3.6.2-2** Ausgewählte Abstände in **48**

Cu-Atom	Ligand	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	Ligand	$d/\text{Å}$
Cu1	Br1	2.386(1)	Cu4	N3	2.116(2)
	Br2	2.398(1)		Br3	2.495(1)
Cu2	N1	2.174(1)		Br4	2.508(1)
	Br1	2.386(2)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
	Br3	2.530(1)	Cu1	Cu2	2.926(2)
Cu3	N2	2.175(1)		Cu3	2.856(3)
	Br2	2.393(1)		Cu4	3.853(3)
	Br3	2.539(2)	Cu2	Cu3	3.562(1)
	Br4	2.528(2)		Cu4	2.717(4)
			Cu3	Cu4	2.747(1)

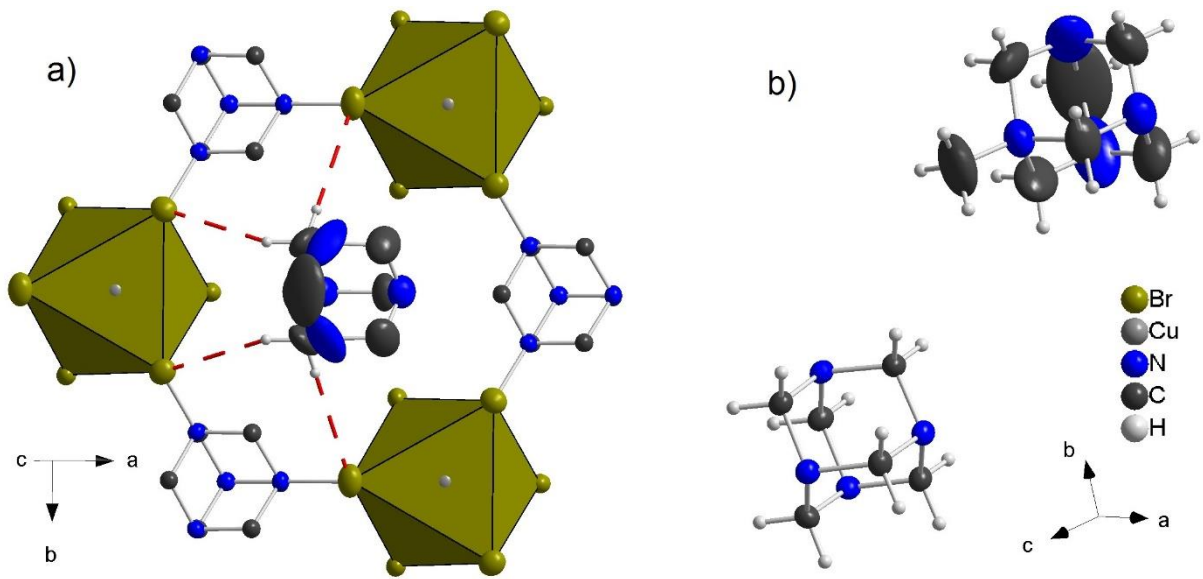
Die  $[\text{Cu}_5\text{Br}_6]^-$  Cluster koordinieren an vier Urotropin Liganden, welche ihrerseits über alle vier Stickstoffe an Cuprat(I)-Cluster koordinieren. Je drei Verknüpfungen zwischen den Cuprat(I)-Clustern und den Urotropin-Liganden liegen dabei in einer Ebene und formen ein sechseckiges Wabenmuster mit trigonaler Symmetrie. Die vierte Verknüpfung ist im rechten Winkel zur Schichtebene orientiert und führt zur Bildung von  $[(\text{Urotropin})\text{Cu}_5\text{Br}_6]^-$  Doppelschichten, s. **Abb. 3.6.2-3**.



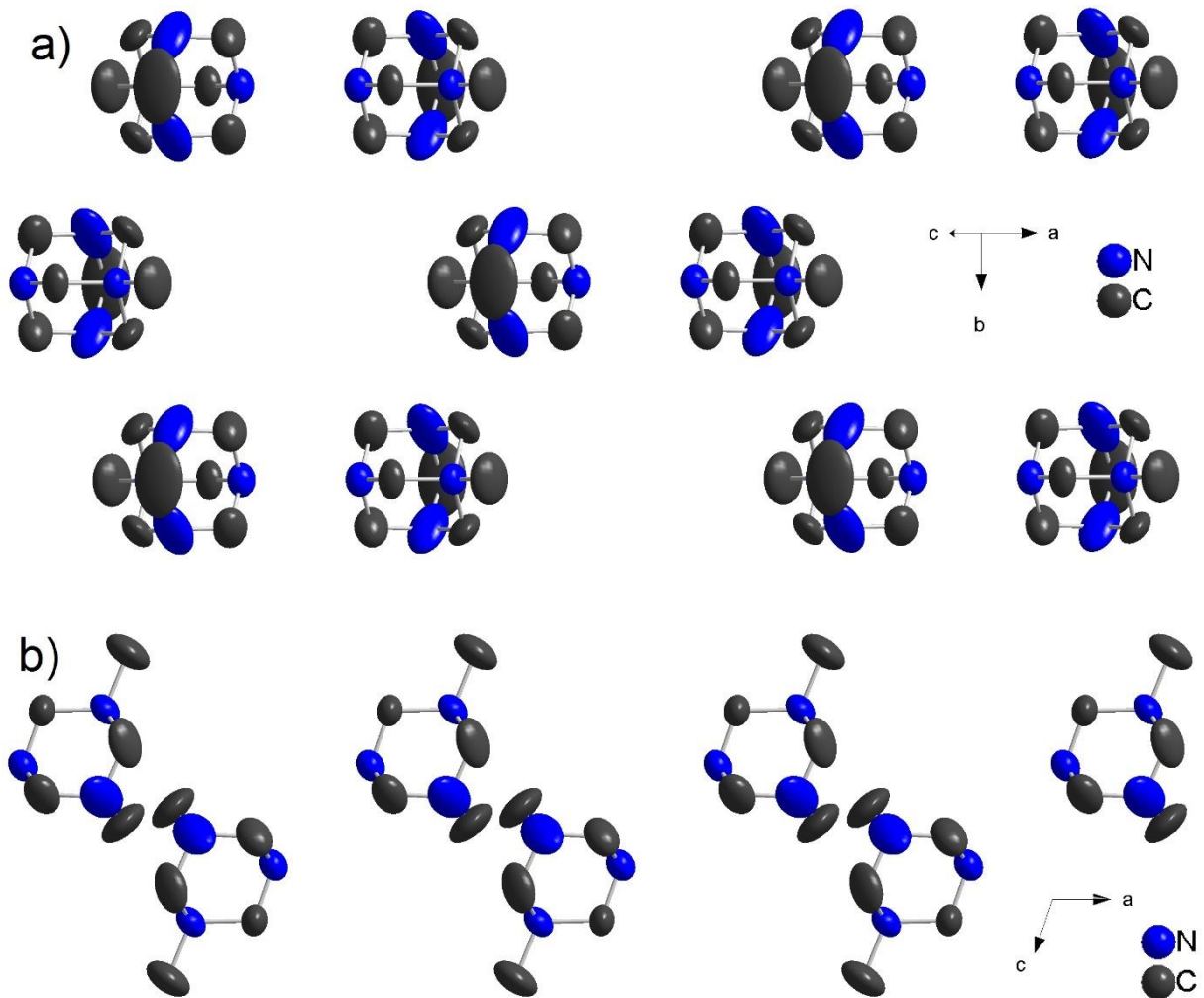
**Abbildung 3.6.2-3** Ausschnitt der trigonalen [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Doppelschicht in **48**, a) Aufsicht, b) Seitenansicht. Die Br<sub>6</sub>-Oktaeder sind grün dargestellt.

Die Kationen in **48** sind einfach N-methylierte Urotropin Moleküle, welche zu beiden Seiten der Cuprat(I)-Doppelschicht liegen und in den hexagonalen Lücken der Schichten über Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Br}) = 2.936(6) \text{ \AA}$  und  $3.036(6) \text{ \AA}$  fixiert sind. Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  ab  $3.026(2) \text{ \AA}$  führen bereits zur Vernetzung benachbarter Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die Kationen sind dabei schräg zur höher symmetrischen Doppelschicht des Cuprates(I) ausgerichtet, s. **Abb. 3.6.2-4**. Anders als die Orientierung der N-Methylurotropin Kationen sind ihre Positionen durch die Poren der Cuprat(I) Doppelschicht vorgegeben, so dass die Anordnung der Kationen auch als hexagonale Schicht gesehen werden kann. In dieser Schicht bilden die Kationen Sechsringe, welche eine Sessel-Konformation aufweisen und über Kanten verknüpft sind, s. **Abb. 3.6.2-5**.



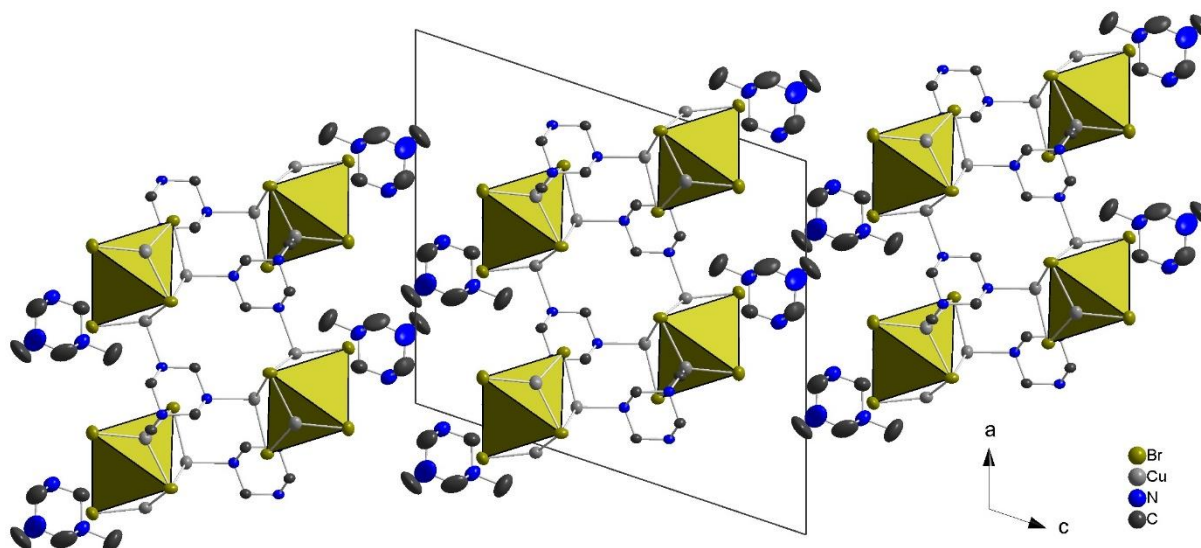


**Abbildung 3.6.2-4** a) Die N-Methylurotropin Kationen in **48** sind über H-Brücken (rot) in den Lücken der Schichten koordiniert. b) Die freien N-Methylurotropin Kationen (oben) zeigen hohe Auslenkungsparameter, während die Urotropin Liganden aus der Cuprat(I) Schicht fest lokalisiert sind (unten).



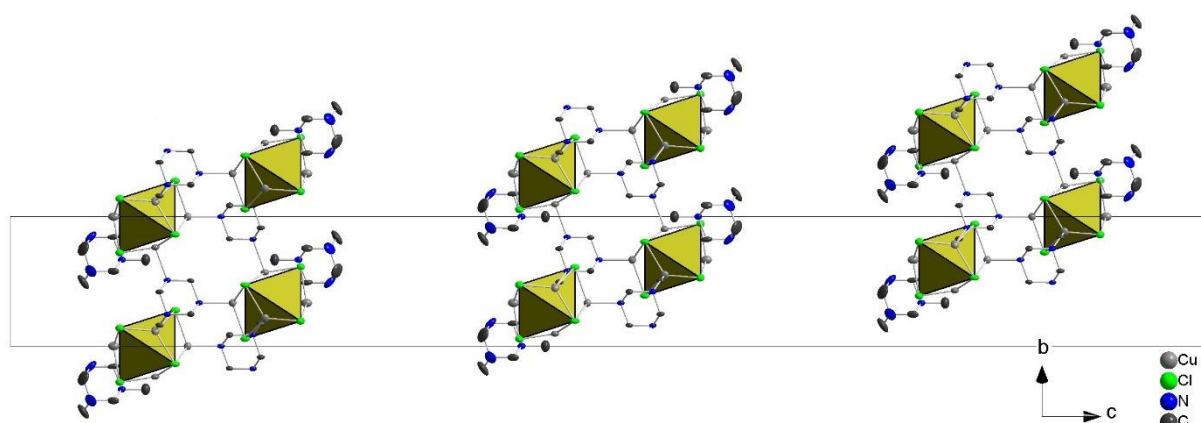
**Abbildung 3.6.2-5** N-Methylurotropin Kationen in **48**: a) Draufsicht parallel zur Cuprat(I)-Doppelschicht und b) Seitenansicht

Die Packung von **48** lässt sich somit als ABC-Stapelung der [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup> Doppelschichten beschreiben, welche durch hexagonale Schichten aus N-Methylurotropin Kationen getrennt sind, die ebenso eine ABC Stapelung aufweisen. Die Gesamtsymmetrie der Struktur ist trotz der trigonalen Baueinheiten monoklin, da die C<sub>3</sub>-Achsen der Kationen nicht parallel zu der Schichtebene sondern schräg ausgerichtet sind, s. **Abb. 3.6.2-6**.



**Abbildung 3.6.2-6** Strukturausschnitt der [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Doppelschichten mit Zwischenschichten aus Methyl-Urotropin Kationen in ABC Stapelung in **48**

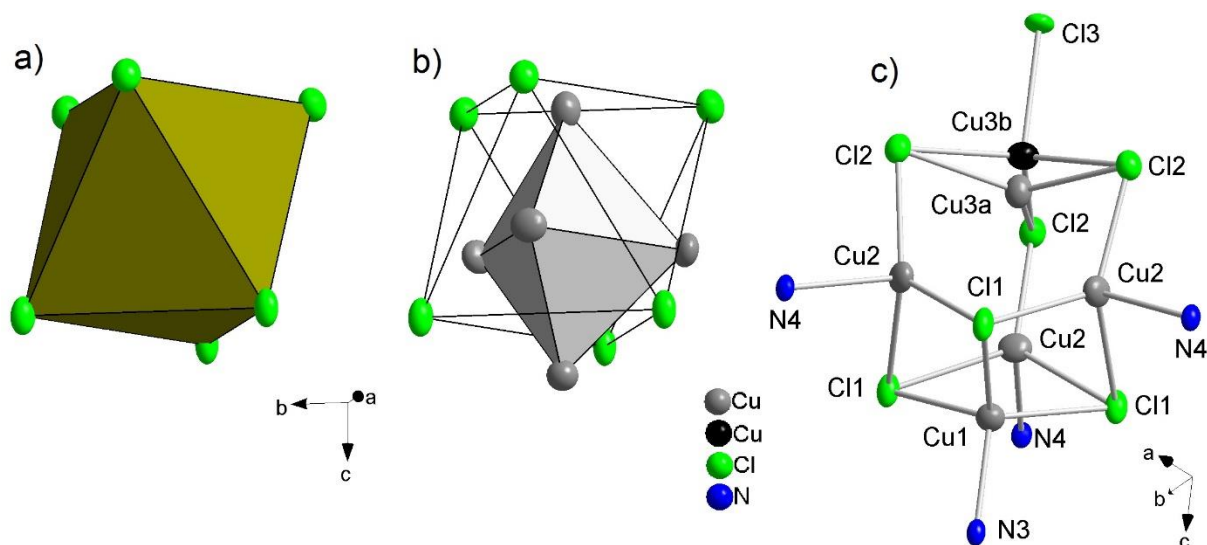
Die Chloro-Verbindung (**49**) baut auf der Struktur von **48** auf. Sie enthält analoge Cuprat(I)-Doppelschichten aus [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>] in einer ABC-Stapelung mit N-Methylurotropin Kationen, welche mit ihren Methylgruppen in die Lücken der trigonalen Cuprat(I)-Schichten ragen, s. **Abb. 3.6.2-7**. Im Gegensatz zur Bromo-Verbindung sind auch die C<sub>3</sub>-Achsen der Kationen entsprechend der trigonalen Symmetrie geordnet. Die Kationen bilden dabei vergleichbare Wasserstoffbrücken ab Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.66(1) \text{ \AA}$  aus und ab  $2.715(1) \text{ \AA}$  führen diese zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Schichten.



**Abbildung 3.6.2-7** Teilstruktur der Elementarzelle von **49**. Die dargestellten Schichten treten analog in **48** auf, s. **Abb. 3.6.2-6**. [(Urotropin)Cu<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Doppelschichten mit Zwischenschichten aus Methyl-Urotropin Kationen in ABC-Stapelung

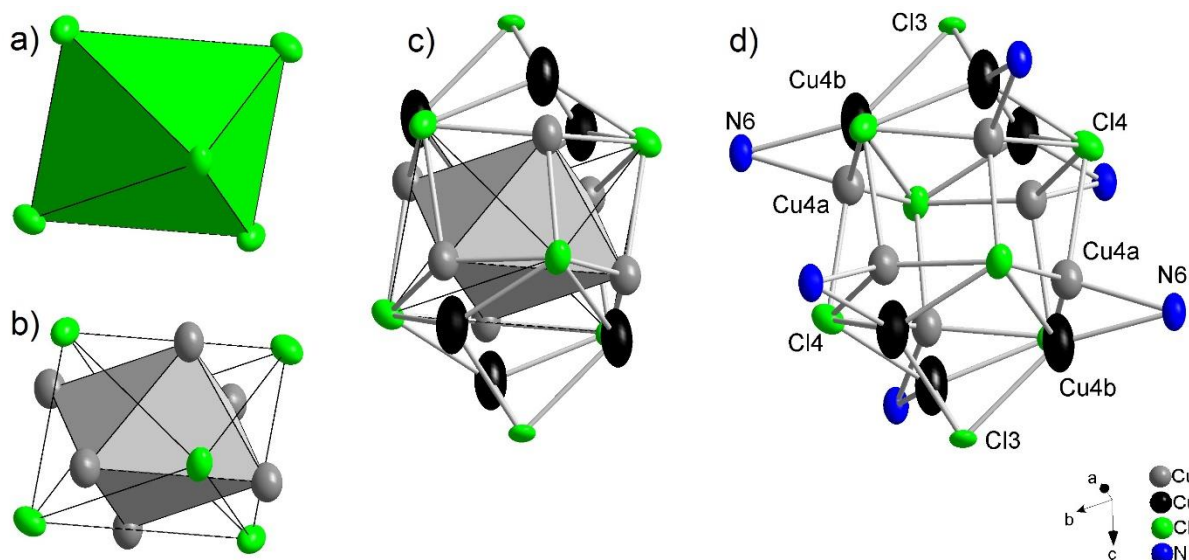
Im Unterschied zu den Cu<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>-Clustern weisen die Cu<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>-Cluster Splitlagen am trigonal planar koordinierten Kupfer auf mit Besetzungsfaktoren von 88% und 12%, s. **Abb. 3.6.2-8c**. Die

niedriger besetzte Lage bewirkt dabei die Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk, welches sich aus den aus **48** bekannten Schichten und einer weiteren Schicht mit der Summenformel  $[(\text{UrotropinH}_{0.12})\text{Cu}_6\text{Cl}_{6.12}]$  zusammensetzt. Die Bindungsabstände dieses Clusters verhalten sich ähnlich zu dem der Bromo-Verbindung: Cu1 zeigt drei symmetrieäquivalente Abstände zu Cl1 mit 2.363(1) Å und einen kürzeren Abstand zu N3 mit 2.08(1) Å und die Cu2 Lagen weisen einen kurzen Abstand zu N4 auf sowie zwei unterschiedliche Abstände zu Cl. Der zu dem zweifach verbrückenden Cl2 ist erwartungsgemäß kürzer als der zu dem dreifach verbrückenden Cl1. Cu3a ist trigonal planar koordiniert von Cl2 und Cu3b weist mit 2.304(1) Å vergleichbare Abstände zu Cl2 auf sowie mit 2.392(1) Å einen etwas längeren Abstand zu der nur partiell besetzten Cl3-Lage.



**Abbildung 3.6.2-8** Zu **48** analoge  $[\text{Cu}_5\text{Cl}_6]$ -Baueinheit der Cuprat(I)-Doppelschicht in **49**: **a)**  $\text{Cl}_6$ -Oktaeder (grün), **b)** trigonale  $\text{Cu}_5$ -Bipyramide (grau), **c)** Atombezeichnungen der trigonalen und tetraedrisch koordinierten Cu(I) Ionen

Die  $[(\text{UrotropinH}_{0.12})\text{Cu}_6\text{Cl}_{6.12}]$  Schicht enthält ebenso  $\text{Cl}_6$ -Oktaeder, welche hier jedoch  $\text{Cu}_6$ -Oktaeder umschließen. Diese beiden Oktaeder sind aus symmetrieäquivalenten Atomlagen erzeugt und lassen sich durch je eine Atomlage beschreiben. Die Cu4-Lage spaltet hierbei auf zwei Positionen auf und die Besetzung der Cu4b-Lage kann gemeinsam mit der verknüpfenden Cu3b-Lage der anderen Cuprat(I)-Doppelschicht und dem verbrückenden Cl3 auf 12% verfeinert werden, s. **Abb. 3.6.2-9**. Die Koordination von Cu3a ist tetraedrisch und mit einem Abstand  $d(\text{Cu-N}) = 2.134(1)$  Å und einem Abstand zu dem dreifach verknüpfenden Cl4 von 2.274(1) Å nur geringfügig verzerrt. Die geringer besetzte Cu4b-Lage weist zu Cl4 und Cl3 zwei etwas längere Abstände mit 2.373(1) Å bzw. 2.454(1) Å auf und der Abstand  $d(\text{Cu4b-N6})$  ist mit 2.188(1) Å der längste Cu-N Abstand dieser Verbindung. Weitere Abstände sind in **Tabelle 3.6.2-3** gelistet.



**Abbildung 3.6.2-9**  $[\text{Cu}_6\text{Cl}_{6.12}]$  Baueinheit der zweiten Cuprat(I)-Schicht in **49**: **a)**  $\text{Cl}_6$ -Oktaeder (hellgrün), **b)**  $\text{Cu}_6$ -Oktaeder (grau), **c)** Cluster mit Cu-Fehlordnung (schwarz) und **d)** mit Atombezeichnungen

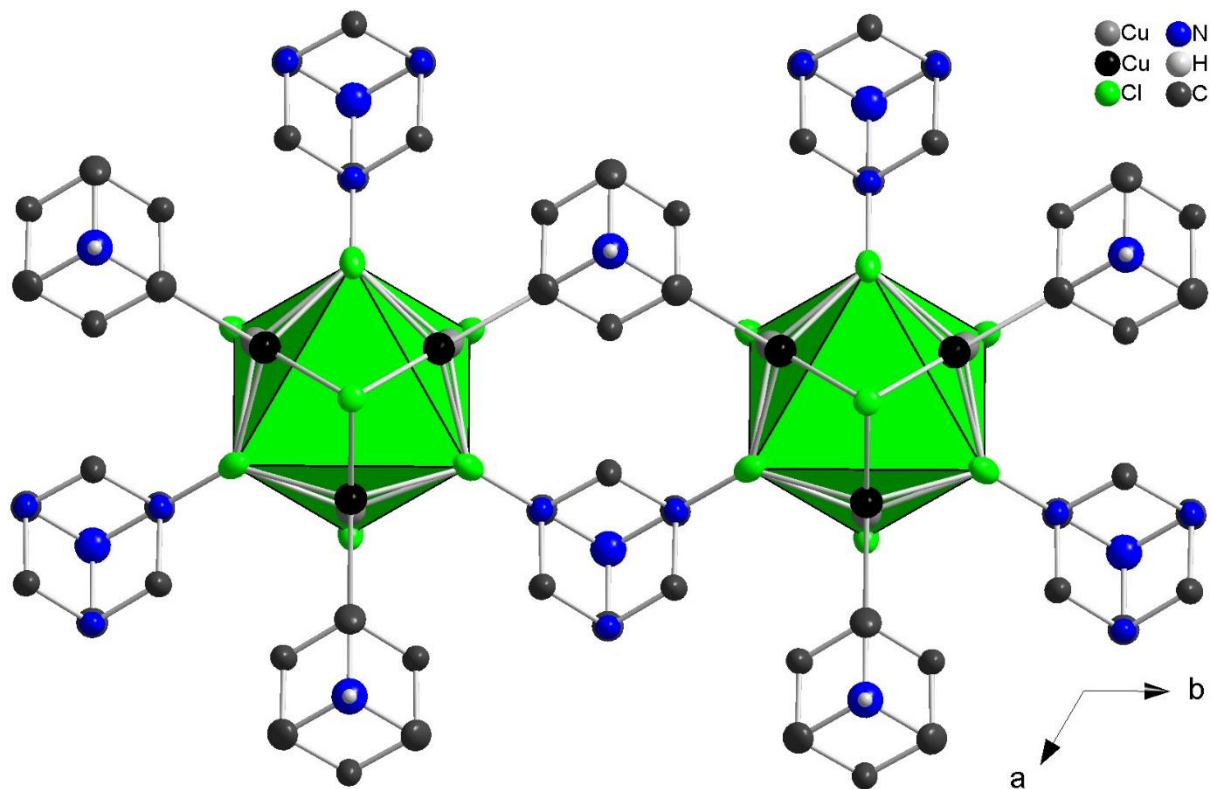
**Tabelle 3.6.2-3** Ausgewählte Abstände in **49**

[[ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ]( $\text{Cu}_6\text{Cl}_6$ )]-Doppelschicht			[[ $\text{C}_6\text{H}_{12.12}\text{N}_4$ ]( $\text{Cu}_6\text{Cl}_{6.12}$ )]-Schicht		
Cu-Atom	Ligand	d/ Å	Cu-Atom	Ligand	d/ Å
Cu1	N3	2.08(1)	Cu4a	N6	2.134(1)
	Cl1	2.363(1)		Cl4	2.274(1)
Cu2	N4	2.185(1)		Cu4b	N6
	Cl1	2.425(1)	Cl4		2.373(1)
	Cl2	2.258(1)	Cl3		2.454(1)
Cu3a	Cl2	2.262(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
Cu3b	Cl2	2.304(1)	Cu4a	Cu4b	1.208(1)
	Cl3	2.392(1)	Cu4a	Cu4a*	2.992(1)
Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å	Cu4a	Cu4a**	3.465(1)
Cu1	Cu2	2.778(1)	Cu4b	Cu4b	3.138(1)
Cu2	Cu2	3.303(1)			
	Cu3a	2.809(1)			
	Cu3b	3.307(1)			
Cu3a	Cu3b	0.64(1)			

\*  $2/3-x$ ,  $1/3-x+y$ ,  $1/3-z$ , \*\*  $x+y$ ,  $1-x$ ,  $z$

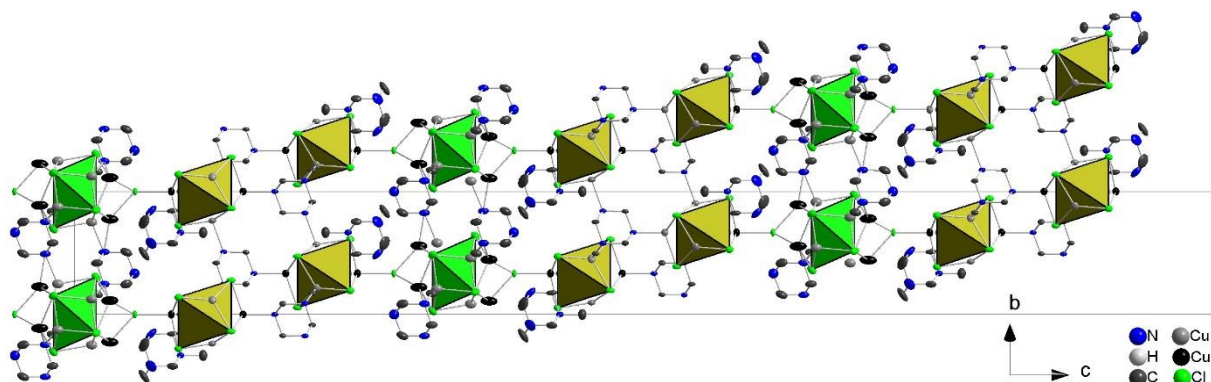
Ähnlich zur [[(Urotropin) $\text{Cu}_6\text{Cl}_6$ ]] Cuprat(I)-Schicht ist auch die [[(Urotropin $\text{H}_{0.12}$ ) $\text{Cu}_6\text{Cl}_{6.12}$ ]] Schicht über Urotropin Liganden verknüpft, welche in einer Doppelschicht in der ab-Ebene liegen. Die Cuprat(I)-Cluster liegen hierbei aber in einer einzelnen Schicht zwischen den beiden Schichten aus Urotropin Liganden, die nur über drei Stickstoffatome eine Verknüpfung aufweisen. Das vierte Stickstoffatom der Urotropin Liganden terminiert die zweidimensionalen Netzwerke und ist gleich der unterbesetzten 3D-Verknüpfung durch Cl3 zu 12% mit Wasserstoffatomen gesättigt, s. **Abb. 3.6.2-10**.



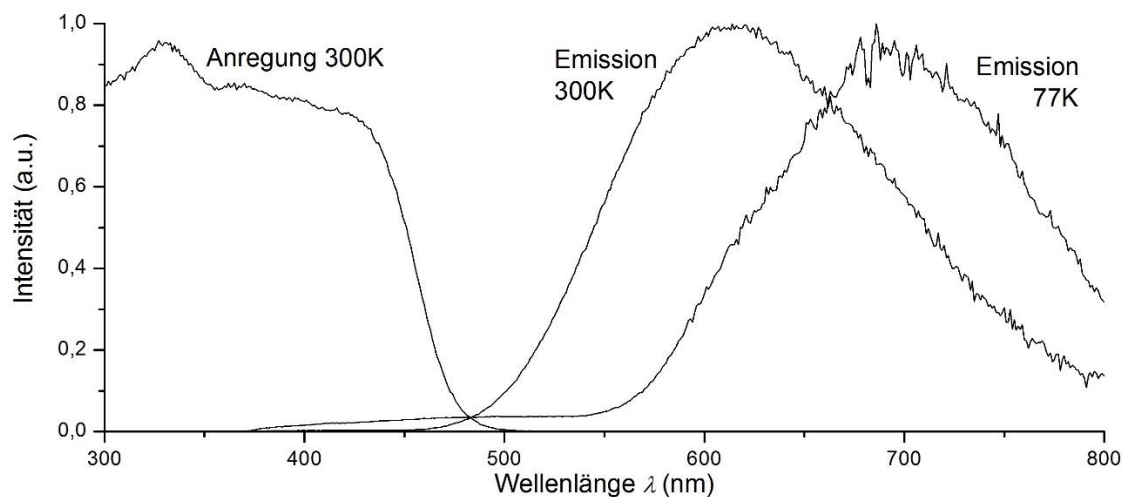


**Abbildung 3.6.2-10** Ausschnitt aus  $[(C_6H_{12.12}N_4)(Cu_6Cl_{6.12})]$  Cuprat(I)-Schicht in **49**. Die terminalen Chloridliganden und Ammonium-Wasserstoffatomen, die oberhalb der grünen Polyeder bzw. jedes zweiten Urotropin erkennbar sind, sind unterbesetzt.

Die Packung von **49** setzt sich damit entlang  $c$  aus drei verschiedenen Schichten zusammen. Eine maschenartige Doppelschicht aus  $[(Urotropin)Cu_6Cl_6]$  wird zu beiden Seiten von N-Methylurotropin Kationen begrenzt und damit von der  $[(UrotropinH_{0.12})Cu_6Cl_{6.12}]$  Schicht abgeschirmt. Alle drei dieser Schichten liegen in einer ABC-Stapelung vor und die beiden Cuprat(I)-Schichten vernetzen über eine partiell besetzte Chlorid-Lage und zwei gesplittete Kupfer(I)lagen zu einem komplexen dreidimensionalen Netzwerk mit einer außergewöhnlich langen Kantenlänge  $c$  von  $74.862(2)$  Å, s. **Abb. 3.6.2-11**.



**Abbildung 3.6.2-11** Elementarzelle von **49** mit ABC-Stapelung von  $[(C_6H_{12}N_4)(Cu_5Cl_6)]$ -Doppelschichten (dunkelgrüne  $Cl_6$ -Oktaeder), umgebenden Schichten aus Methylurotropin Kationen und  $[(C_6H_{12.12}N_4)(Cu_6Cl_{6.12})]$ -Schichten (hellgrüne  $Cl_6$ -Oktaeder), Wasserstoffatome sind nicht gezeigt



**Abbildung 3.6.2-12** Anregungs- und Emissionsspektren von **48** bei 300 K und 77 K

Das Bromocuprat(I) (**48**) zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm bei Raumtemperatur eine sichtbare Fluoreszenz im orangen Bereich mit einem Maximum bei 610 nm. Bei 77 K liegt das Emissionsmaximum bei etwa 690 nm. Es ist also eine deutliche Rot-Verschiebung der Fluoreszenz bei tieferen Temperaturen zu beobachten. Die Halbwertsbreiten der Emissionen sind sehr breit und betragen etwa 160 nm.

Bei dem komplexeren Chlorocuprat(I) (**49**) wurde bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz festgestellt. Bei 77 K lässt sich jedoch eine sehr schwache rote Fluoreszenz beobachten. Detaillierte Untersuchungen der Fluoreszenz von **49** wurden bisher nicht durchgeführt.

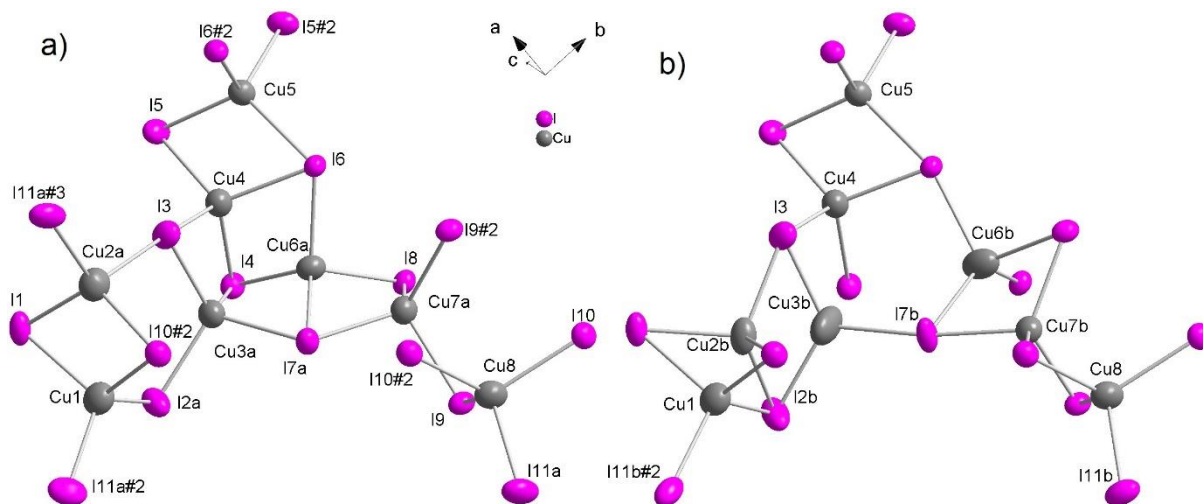
### 3.6.3 [PmedaH]<sub>3/2</sub><sup>2</sup>[Cu<sub>7</sub>I<sub>10</sub>]

Die Verbindung (PmedaH)<sub>3/2</sub><sup>2</sup>[Cu<sub>7</sub>I<sub>10</sub>] (**50**) wurde aus Kupfer(I)iodid (1 eq.) und Tmedadi-(hydroiodid)<sup>[241]</sup> (1 eq.) in einem Gemisch aus Acetonitril und tert-Butanol bei 120 °C für 7 Tage synthetisiert. Neben farblosen Blöcken aus (TmedaH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>[Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>[10]</sup> konnten auch wenige Quaderstumpfe mit einer sehr schwachen beigen Färbung gefunden werden. Diese kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit *Z* = 8. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.6.3-1** gegeben.

**Tabelle 3.6.3-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **50**

Verbindung	[C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3/2</sub> <sup>2</sup> [Cu <sub>7</sub> I <sub>10</sub> ] ( <b>50</b> )
Formelmasse / g mol <sup>-1</sup>	1911.65
Temperatur / K	293(2)
Raumgruppe	<i>Pccn</i> (Nr. 56)
<i>a</i> / Å	12.494(1)
<i>b</i> / Å	16.328(1)
<i>c</i> / Å	35.260(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	7193.2(1), 8
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	3.530
Absorptionskoeff. $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	12.652
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
gemessene Reflexe	49505
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	10236 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0316, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0241]
Daten/Restr./Parameter	10236/0/363
GooF	1.106
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0317, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0887
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0428, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1040
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ <sup>-3</sup>	1.65/-1.42

**50** enthält eine zweidimensionale Polymerstruktur mit der Summenformel [Cu<sub>7</sub>I<sub>10</sub>]<sup>3-</sup>. In der Literatur ist ein derartiges Netzwerk bisher nicht bekannt, jedoch gibt es eine Verbindung, welche einen isolierten Cluster mit der Summenformel [Cu<sub>7</sub>I<sub>10</sub>]<sup>3-</sup> enthält<sup>[242]</sup>. Das polymere Anion in **50** weist viele fehlgeordnete und unterbesetzte Atomlagen auf. Nur drei Kupferlagen sind dabei voll besetzt und es weisen sogar drei der Iodoliganden Splitlagen auf, s. **Tabelle 3.6.3-2**. Die Kupfer(I)-Ionen sind dabei fast ausschließlich tetraedrisch von Iodoliganden koordiniert (s. **Tabelle 3.6.3-3**) und die Koordinationspolyeder sind zu einem hohen Grad über gemeinsame Kanten und einige Flächen miteinander verknüpft, was in Verbindung mit der hohen Fehlbesetzung der Kupfer(I)-Ionenlagen gute Voraussetzungen für einen Ionenleiter sind<sup>[243]</sup>.



**Abbildung 3.6.3-1** Baueinheit des Komplexanions in **50**. In **a** und **b**) sind die unterschiedlichen gesplitteten Lagen dargestellt.

**Tabelle 3.6.3-2** Besetzungszahlen der Atomlagen in **50**, Splittlagen wurden über eigene freie Variablen verknüpft

Atomlage	Besetzung	Atomlage	Besetzung	Atomlage	Besetzung
Cu1	0.5	Cu6a	0.86	I7a	0.82
Cu2a	0.58	Cu6b	0.14	I7b	0.18
Cu2b	0.42	Cu7a	0.52	I11a	0.64
Cu3a	0.76	Cu7b	0.48	I11b	0.36
Cu3b	0.24	Cu8	1	C11	0.5
Cu4	1	I2a	0.69	H3	0.5
Cu5*	0.5	I2b	0.31		

\*liegt auf einer zweizähligen Lage

Die Schichten des polymeren Anions sind parallel zur *ab*-Ebene in einer AB - Stapelung angeordnet (s. **Abb. 3.6.3-4**) und enthalten große Poren, in welchen sich die PmedaH Dikationen befinden. Es liegen hierbei zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen vor. Während die Methylgruppen und das Ammonium-Wasserstoffatom der Dikationen in einem der beiden Moleküle lokalisiert vorliegen, ist das zweite PmedaH Molekül auf einer Spiegelebene gelegen und eine der Methylgruppen (C11) teilt sich eine halbbesetzte Lage mit dem Ammonium-Wasserstoffatom (H3), s. **Abb. 3.6.3-3**.

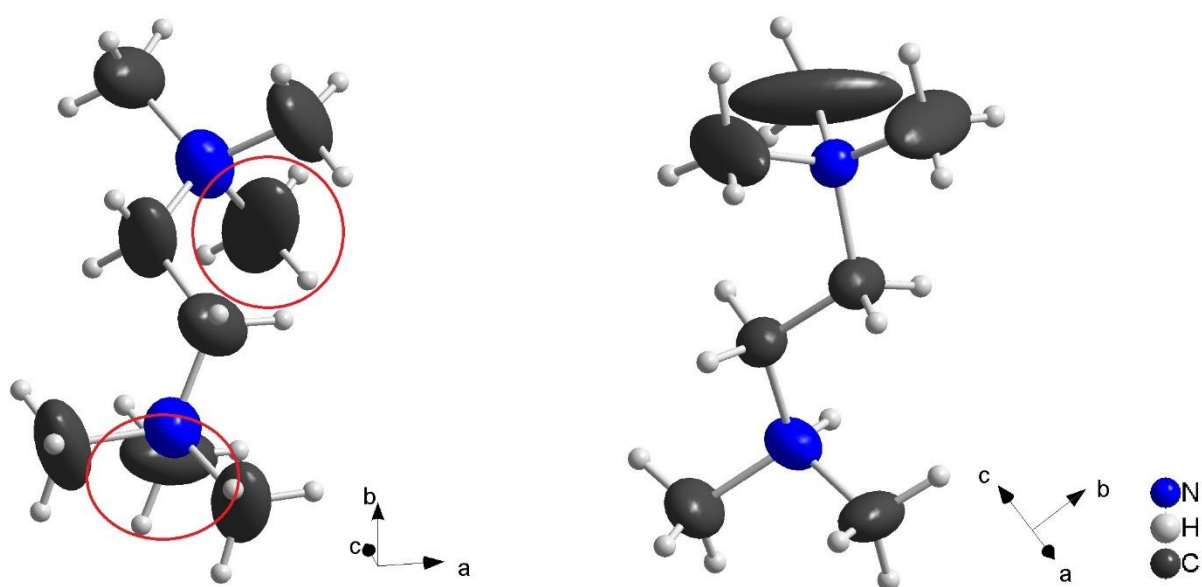
Die Kationen bilden eine Vielzahl an Wasserstoffbrücken zu den Cuprat(I)-Schichten aus. Die kürzesten Abstände sind hierbei zu dem Ammonium-Wasserstoffatom mit einem  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.916(1) \text{ \AA}$ . Die kürzesten C-H $\cdots$ I Wasserstoffbrücken beginnen bei einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 2.96(1) \text{ \AA}$  und eine Verbrückung der Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk erfolgt ab einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{I}) = 3.095(1) \text{ \AA}$ .

Eine Fluoreszenz konnte bei dieser Verbindung nicht beobachtet werden.

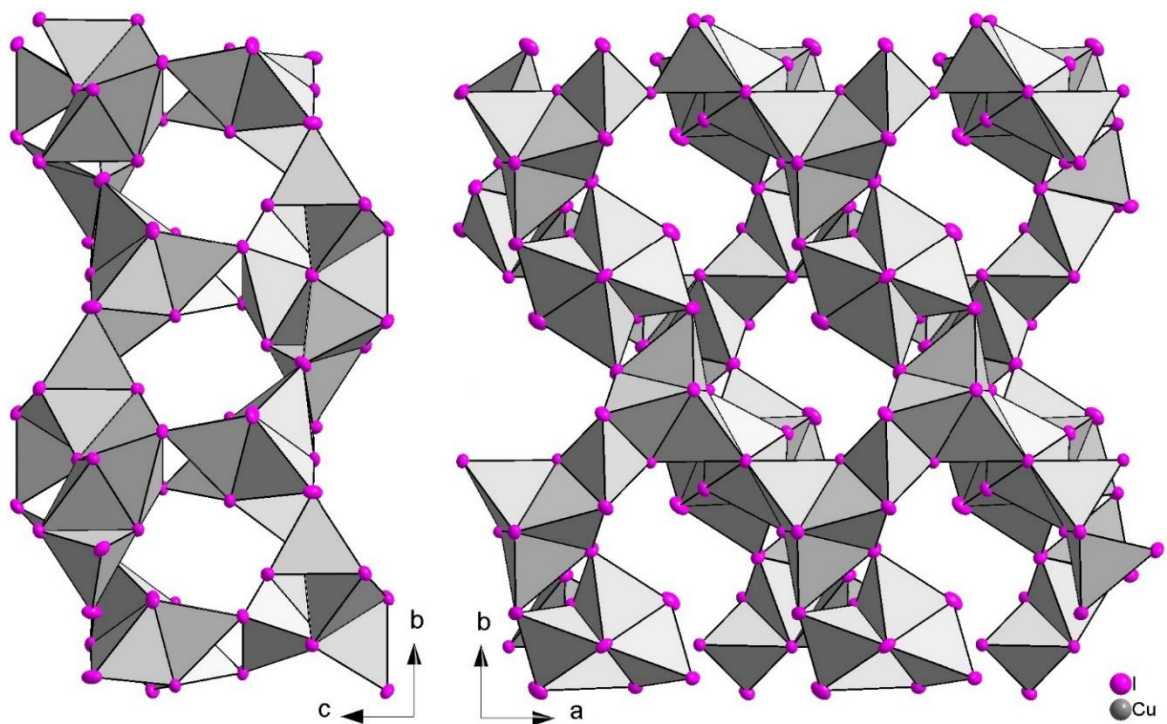


**Tabelle 3.6.3-3** Ausgewählte Abstände in **50**

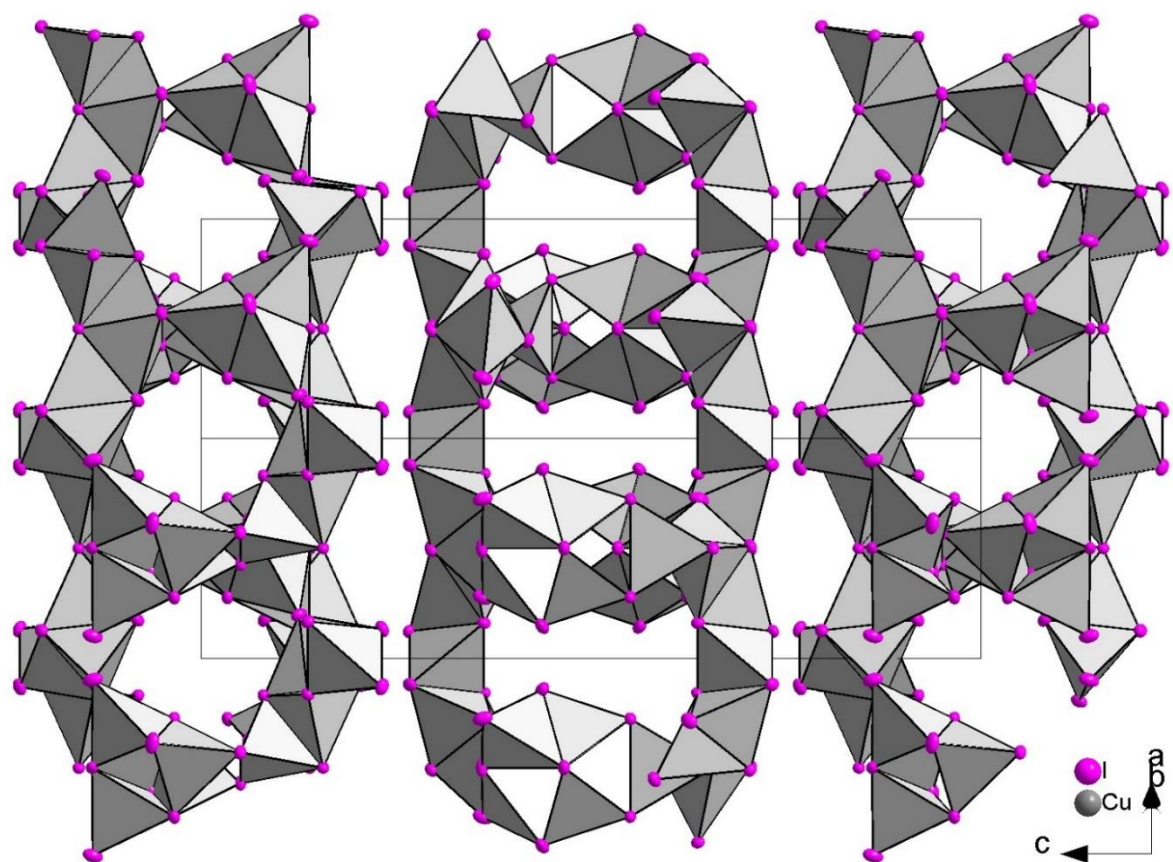
Cu-Atom	Iod-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Iod-Atom	d/ Å	
Cu1	I1	2.66(1)	Cu5	I5	2.622(1)	
	I2a	2.624(1)		I6	2.678(1)	
	I10#2	2.769(1)	Cu6a	I4	2.706(1)	
	I11a#2	2.61(1)		I6	2.618(1)	
Cu2a	I1	2.58(1)	I7a	I7a	2.607(1)	
	I3	2.739(1)		I8	2.792(1)	
	I10#2	2.603(1)	Cu6b	I6	2.69(1)	
	I11a#3	2.842(1)		I7b	2.511(1)	
Cu2b	I1	2.644(1)	I8	I8	2.63(1)	
	I2b	2.73(1)		I9	2.754(1)	
	I3	I3	2.679(1)	Cu7a	I7a	2.635(1)
		I10#2	2.691(1)		I8	2.676(1)
Cu3a		I2a	2.58(1)	I9	I9	2.711(1)
		I3	2.606(1)		I9#2	2.672(1)
	I4	I4	2.765(1)	Cu7b	I7b	2.595(1)
		I7a	2.692(1)		I9	2.602(1)
Cu3b		I2b	2.573(1)	I9#2	I9#2	2.601(1)
		I3	2.623(1)		I10	2.732(1)
	I7b	I7b	2.64(1)	Cu8	I9	2.645(1)
		I3	I3		2.652(1)	I10
I4			2.727(1)		I10#2	2.723(1)
I5			2.629(1)		I11a	2.598(1)
I6	2.664(1)					



**Abbildung 3.6.3-2** PmedaH<sup>2+</sup> Kationen in **50**. Die beiden rot markierten (symmetrieäquivalenten) Lagen des linken Kations sind zu je 50 % durch eine Methyl-Gruppe bzw. ein Ammonium-Wasserstoffatom besetzt.



**Abbildung 3.6.3-3** Strukturausschnitt des zweidimensional polymeren Anions  ${}_{\infty}^2[\text{Cu}_7\text{I}_{10}^{3-}]$  in **50**. Die tetraedrischen  $\text{CuI}_4$ -Einheiten (grau) bilden ein poröses Netzwerk aus.



**Abbildung 3.6.3-4** Die porösen Cuprat(I)-Schichten in **50** befinden sind in den ab-Ebenen ausgerichtet und zeigen eine AB-Stapelung.

### 3.6.4 ${}^3_{\infty}[(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)\text{Cu}_2(\text{SCN})_2]$

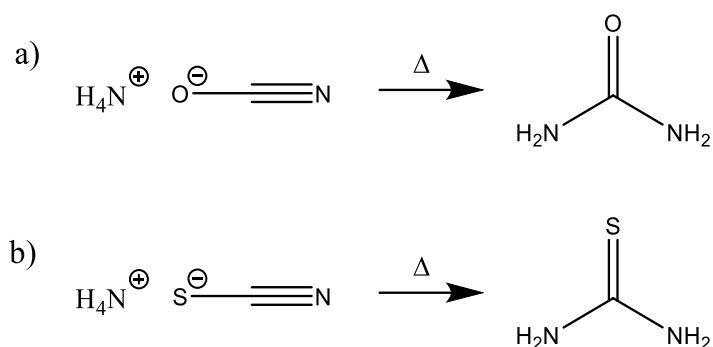
Die Verbindungen  ${}^3_{\infty}[(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)\text{Cu}_2(\text{SCN})_2]$  (**51**, **52**) wurde aus Kupfer(I)thiocyanat (1 eq.) und Ammoniumthiocyanat (1 eq.) in Acetonitril bei 135 °C für 3 Tage synthetisiert. Es wurde ein Gemenge aus einer dunkelgrünen, amorphen Phase und einer kristallinen Phase erhalten. Letztere beinhaltete farblose Plättchen, welche mit zunehmender Schichtdicke gelblich bis bräunlich erscheinen, und Cluster aus verwachsenen, ebenso gelblichen, Blöcken.

Ein analoges Produkt wird in Propionitril oder einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser erhalten. Es stellte sich heraus, dass beide Verbindungen Thioharnstoff enthalten, welcher analog zu der Wöhler'schen Harnstoffsynthese bei diesen Reaktionsbedingungen aus Thiocyanat entsteht, s. **Abb. 3.6.4-1**<sup>[244]</sup>. Entsprechend konnten diese Produkte auch aus Kupfer(I)thiocyanat und Thioharnstoff bei Raumtemperatur synthetisiert werden.

Die farblosen Plättchen (**51**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *Ia* mit  $\beta = 114.8(1)^\circ$  und  $Z = 4$ . Die Blöcke (**52**) kristallisieren in Clustern, die mit Plättchen verwachsen vorliegen, so dass diese Phase nur sehr schwer isolierbar ist. Die vermessenen Kristalle sind orthorhombisch oder monoklin mit einem  $\beta$ -Winkel von  $90^\circ$  und die Raumgruppe konnte mit den gemessenen Kristallen nicht eindeutig bestimmt werden. Die Molekülstruktur von **52** unterscheidet sich von **51** nur geringfügig in der Verknüpfung der Repetiere-Einheiten und konnte in den Raumgruppe *Pc* und *P2<sub>1</sub>* gelöst werden.

Die Pulverdiffraktogramme beider Kristallstrukturen sind einander nahezu identisch, s. **Abb. 3.6.4-2**. Indizieren kann man das Pulverdiffraktogramm der kristallinen Raumtemperaturphase jedoch nicht eindeutig. Die besten Werte liefert eine orthorhombische Überstruktur von **52** mit den Zellkonstanten  $a = 15.132(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 32.269(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.814(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1862(1) \text{ \AA}^3$ . Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.6.4-1** gegeben.

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Strukturlösung von **52** wurden zum Ende der präparativen Arbeiten weitere Ampullen der solvothermalen Reaktion von Kupfer(I)thiocyanat (1 eq.) mit Thioharnstoff (1 eq.) in Acetonitril (5 Tage bei 140 °C) geöffnet. Ebenso wurden weitere Kristalle des entsprechenden zwei Jahre alten Raumtemperaturansatzes untersucht. In keinem der beiden Ansätze wurden bessere Kristalle von **52** gefunden. In beiden Ansätzen wurden jedoch Kristalle weiterer, bisher nicht bekannter Zellen gefunden. Aus zeitlichen Gründen wurden diese nicht in diese Arbeit aufgenommen.



**Abbildung 3.6.4-1** a) Reaktionsschema der Harnstoffsynthese nach Wöhler und b) analoge Thioharnstoffsynthese

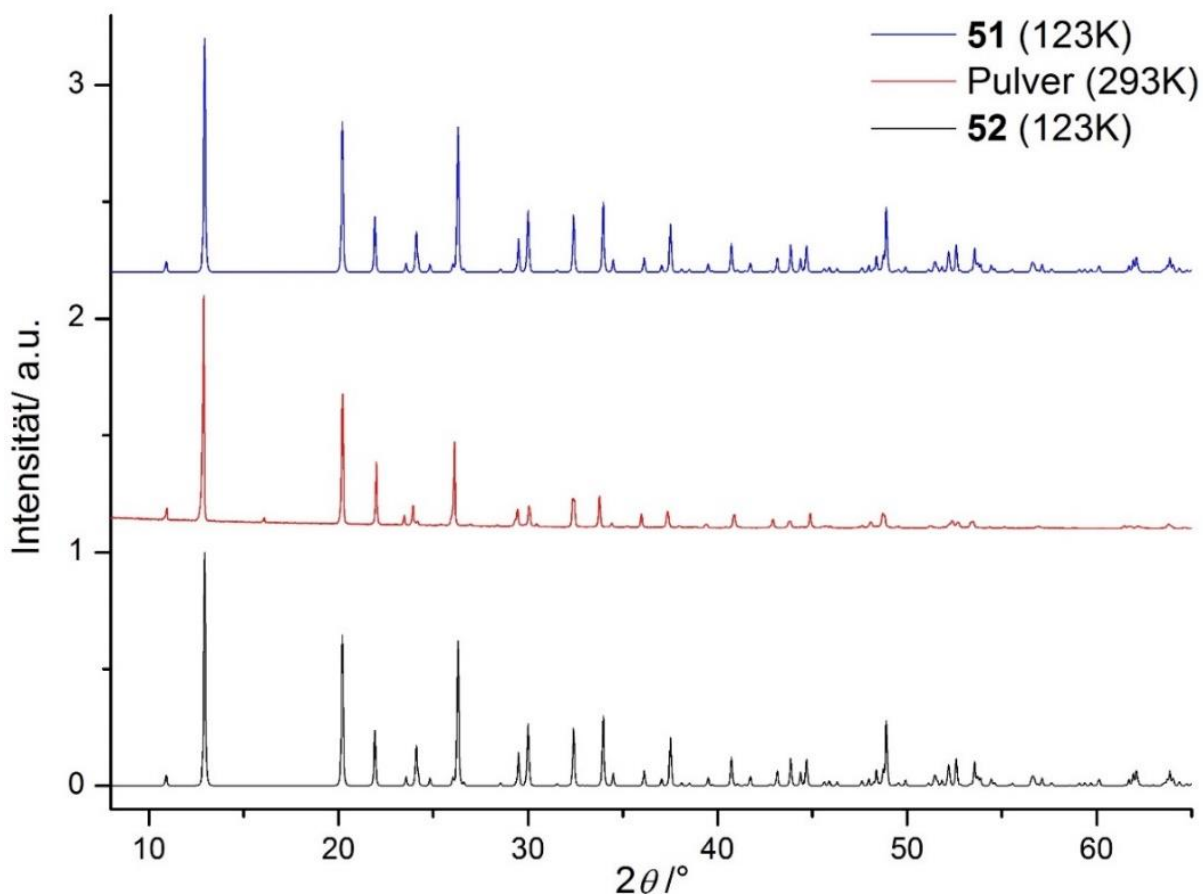
**Tabelle 3.6.4-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **51** und **52**

Verbindung	${}^3[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2((\text{NH}_2)_2\text{CS})]$ ( <b>51</b> )	${}^3[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2((\text{NH}_2)_2\text{CS})]$ ( <b>52</b> )
Formelmass / $\text{g mol}^{-1}$	319.36	319.36
Temperatur / K	123.0(1)	123.0(1)
Raumgruppe	<i>Ia</i> (Nr. 9)	<i>Pc</i> (Nr. 7)
<i>a</i> / Å	17.791(1)	16.209(1)
<i>b</i> / Å	3.785(1)	3.789(1)
<i>c</i> / Å	15.061(1)	15.086(1)
$\beta$ / °	114.81(1)	89.98(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i> , <i>Z'</i>	920.4(1), 4	926.5(1), 4, 2
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g cm}^{-3}$	2.305	2.290
Absorptionskoeff. $\mu(\lambda)$ / $\text{mm}^{-1}$	11.653	5.212
Extinktionskoeff.	0.00083(7)	
Strahlung, $\lambda$ / Å	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
gemessene Reflexe	12896	4317
unabhängige Reflexe [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	1847 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0221, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0117]	3351 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0354, <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0662]
Daten/Restr./Parameter	1847/2/111	3351/2/144
Goof	1.138	1.286
<i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0156, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0426	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1367, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3230
<i>R</i> -Werte [Alle Reflexe]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0157, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0426	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1547, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3551
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.69/-0.33	11.92/-2.88
Flack Parameter	0.01(2)	0.5

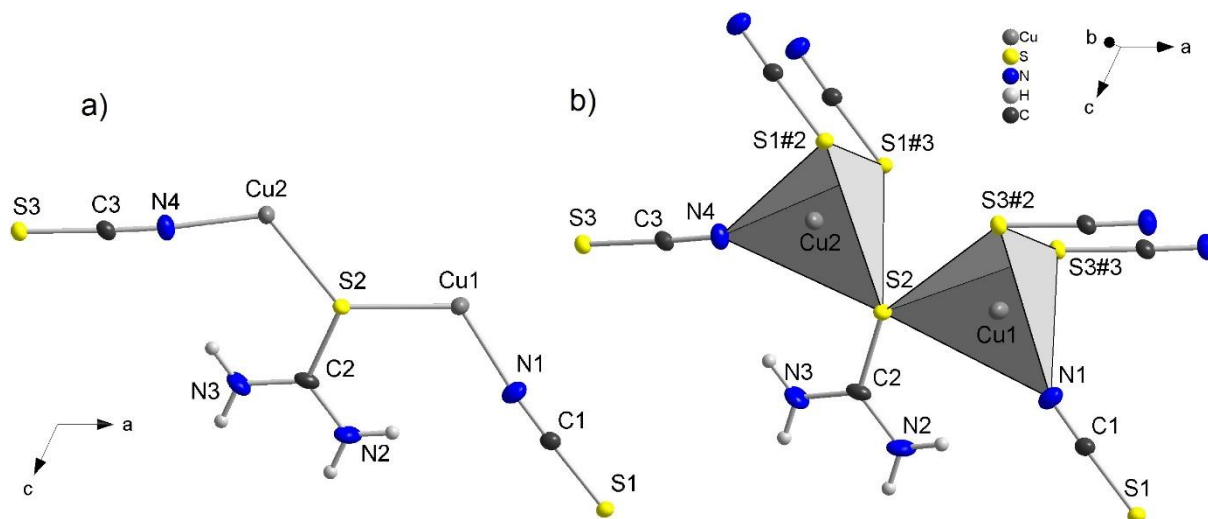
Die in **Tabelle 3.6.4-1** dargestellten Fehlerwerte der Strukturverfeinerung von **52** sind mit 13 % bzw. 32 % sehr viel schlechter als der interne Fehlerwert mit 3,5 %. Die größten Werte der Resteletronendichten  $\Delta\rho_{\text{min}}$  betragen fast 12  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  und befinden sich etwa 0.7 Å von den Kupferlagen entfernt. Da der Flack-Parameter zudem exakt 0.5 beträgt, liegt vermutlich ein nicht gelöstes Zwillingproblem vor.

Die Verbindungen **51** und **52** sind Polymere mit einem dreidimensionalen neutralen Netzwerk aus zwei Kupfer(I)thiocyanat-Einheiten und Thioharnstoff. Die beiden Verbindungen sind dabei annähernd identisch und unterscheiden sich nur geringfügig in der Orientierung der Thiocyanat Anionen. Die Repetiereinheit besteht aus zwei Kupfer(I)ionen, welche über das Stickstoffatom annähernd linear an ein Thiocyanat Anion binden und durch das Schwefelatom des Thioharnstoffes verbrückt werden, s. **Abb. 3.6.4-3**.

In der Literatur ist eine Vielzahl an Kupfer(I)-Verbindungen mit Thioharnstoff bekannt. Diese kristallisieren beispielsweise mit den Halogeniden Chlorid, Bromid und Iodid sowie dem Pseudohalogenid Cyanid und weiteren Anionen wie Nitrat und Sulfat und enthalten Kupfer in trigonal planarer und tetraedrischer Koordination<sup>[245-253]</sup>. Des Weiteren sind für elf dieser Verbindungen unterschiedliche Polymorphen beobachtet worden, wie es auch **51** und **52** zeigen.



**Abbildung 3.6.4-2** Die berechneten Pulverdiffraktogramme von **51** und **52** sowie das gemessene Pulver der kristallinen Phase des Ansatzes sind trotz des Temperaturunterschiedes sehr ähnlich.



**Abbildung 3.6.4-3** a) Repetiere-Einheit von **51**, b) Polymer-Ausschnitt mit Koordinationspolyeder der Kupfer(I)ionen (grau)

Die Kupfer(I)lagen sind in beiden Modifikationen tetraedrisch von drei Thiocyanationen und einem Thioharnstoff-Molekül koordiniert. Letztere verbrücken dabei je zwei Kupferlagen zu eckenverknüpften Tetraederdupel, s. **Abb. 3.6.4-3** und **Abb. 3.6.4-4**. Die Abstände  $d(\text{Cu-N})$  zu Thiocyanat Anionen betragen 1.96(2) Å. Die Cu-S-Bindungen zu Thiocyanat Anionen weisen je einen kürzeren und einen etwas längeren Abstand auf. Bei **51** betragen diese  $d(\text{Cu-S}) = 2.355(9)$  Å bzw. 2.43(1) Å. Bei **52** betragen sie 2.338(1) Å bzw. 2.43(1) Å.

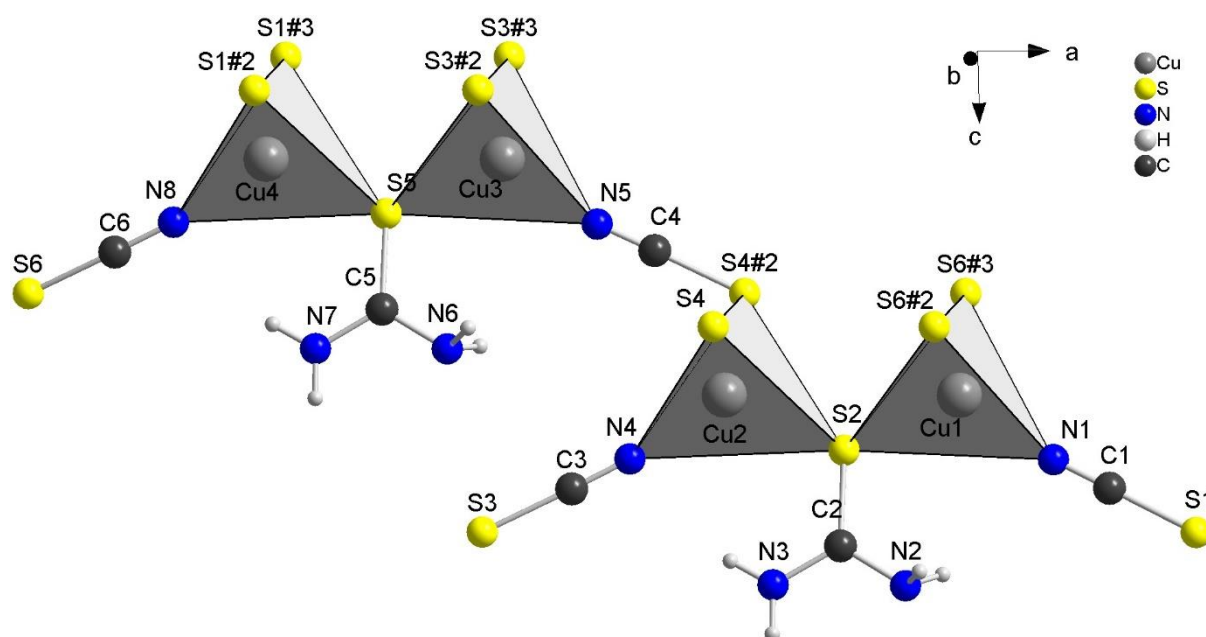
Die Bindungslängen der Thiocyanationen in **51** sind zu denen in KSCN ( $d(\text{C-N}) = 1.149(14)$  Å,  $d(\text{S-C}) = 1.689(13)$  Å, vermutlich Raumtemperatur) annähernd identisch und auch die Bindungswinkel  $\sphericalangle \text{S-C-N}$  liegen mit  $178.0(1)^\circ$  und  $177.8(1)^\circ$  im Bereich des entsprechenden Winkels in KSCN mit  $\sphericalangle \text{S-C-N} = 178.3(1.2)^\circ$  [254]. Die entsprechenden Abstände in **52** zeigen hierzu Abweichungen von bis zu 0.1 Å, jedoch sind diese Werte nicht sehr aussagekräftig, da die Stickstoff- und Kohlenstofflagen nur isotrop verfeinert werden konnten. Die Summen der Abstände  $d(\text{N-C})$  und  $d(\text{C-S})$  der einzelnen Liganden stimmen jedoch mit der Literatur überein und auch bei den Bindungswinkeln  $\sphericalangle \text{S-C-N}$  weicht nur der Winkel um C6 mit  $174.8(1)^\circ$  ein wenig vom Literaturwert ab.

Die Thioharnstoff-Liganden in **51** und **52** weisen sehr ähnlich Bindungslängen und -winkel auf. Die C-N Bindungslängen betragen in **51** 1.319(3) Å und in **52** 1.33(1) Å während die C-S Bindungsabstände um 1.721(5) Å liegen. Damit stimmen sie mit den Abständen von reinem Thioharnstoff überein ( $d(\text{C-N}) = 1.33(1)$  Å und  $d(\text{C-S}) = 1.71(1)$  Å). Die S-C-N Bindungswinkel in **51** sind durchschnittlich um  $2^\circ$  kleiner und die in **52** um  $1^\circ$  kleiner als in reinem Thioharnstoff ( $\sphericalangle (\text{S-C-N}) = 122.2(6)^\circ$ ) und die N-C-N Bindungswinkel sind entsprechend um  $4^\circ$  bzw.  $2^\circ$  größer (Lit.:  $\sphericalangle (\text{N-C-N}) = 115.5(1.2)^\circ$ ). Diese Werte lassen vermuten, dass das Thioharnstoff Molekül neben der konventionellen Struktur auch teilweise in der zwitterionische Struktur vorliegt [255], s. **Abb. 3.6.4-5**.



**Tabelle 3.6.4-2** Ausgewählte Abstände in **51**

Cu-Atom	Ligand-Atom	d/ Å	Atom	Atom	d/ Å
Cu1	N1	1.943(4)	Cu1	Cu2	4.061(5)
	S2	2.251(1)	C1	N1	1.148(2)
	S3#2	2.365(1)	C2	N2	1.316(3)
	S3#3	2.43(1)		N3	1.322(1)
Cu2	N4	1.943(1)	C3	N4	1.149(1)
	S2	2.253(4)	C1	S1	1.665(3)
	S1#2	2.346(1)	C2	S2	1.717(1)
	S1#3	2.44(1)	C3	S4	1.667(1)

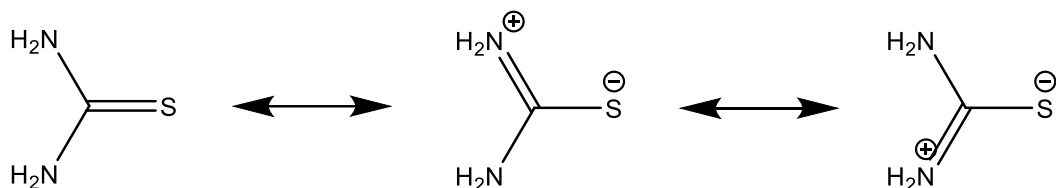


**Abbildung 3.6.4-4** Repetiere-Einheit in **52**, die Stickstoff- und Kohlenstofflagen konnten nur isotrop verfeinert werden. Die Kupfer- und Schwefellagen sind isotrop dargestellt.

**Tabelle 3.6.4-3** Abstände in **52**

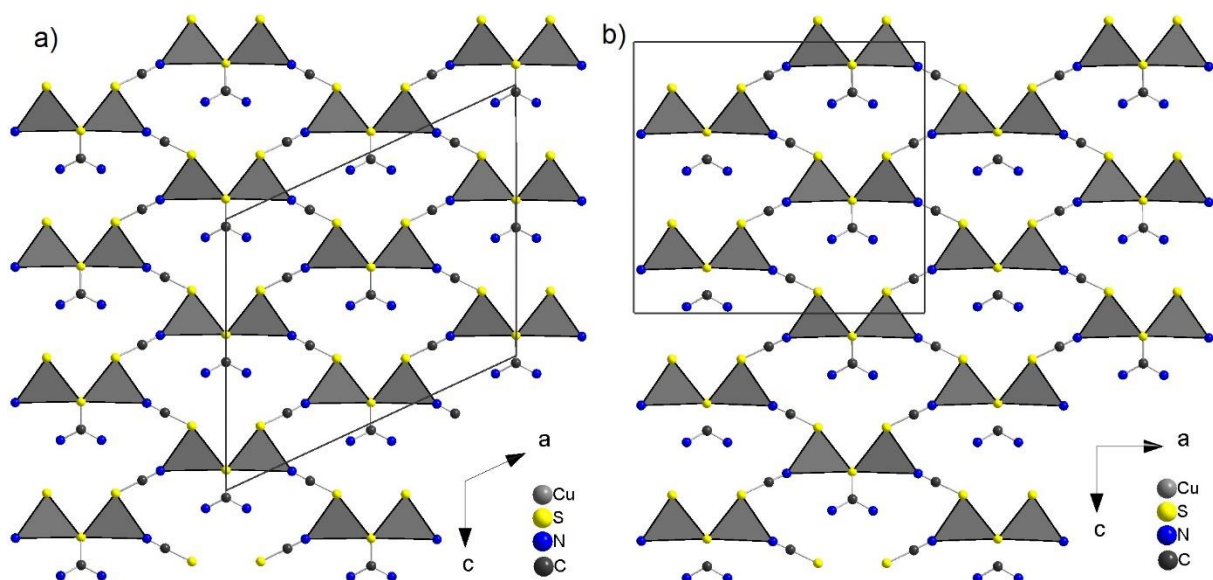
Cu-Atom	Ligand-Atom	d/ Å	Atom	Atom	d/ Å
Cu1	N1	1.971(5)	Cu1	Cu2	4.065(1)
	S2	2.258(5)	Cu3	Cu4	4.085(1)
	S6#2	2.441(1)	C1	N1	1.106(2)
	S6#3	2.37(1)	C2	N2	1.344(3)
Cu2	N4	1.957(5)		N3	1.332(3)
	S2	2.256(5)	C3	N4	1.122(2)
	S4#2	2.442(1)	C4	N5	1.086(2)
	S4	2.366(1)	C5	N6	1.333(3)
Cu3	N5	1.975(5)		N7	1.322(3)
	S5	2.252(5)	C6	N8	1.139(2)
	S3#2	2.433(1)	C1	S1	1.697(3)
	S3#3	2.388(1)	C2	S2	1.721(1)
Cu4	N8	1.941(5)	C3	S3	1.700(3)

S5	2.258(5)	C4	S4	1.706(4)
S1#2	2.426(1)	C5	S5	1.726(1)
S1#3	2.385(0)	C6	S6	1.687(3)



**Abbildung 3.6.4-5** herkömmliche und zwitterionische Mesomeriestrukturen von Thioharnstoff in **51** und **52**

Die Packungen der beiden Modifikationen unterscheiden sich auch nur geringfügig. Die Tetraederdupel beider Modifikationen sind über die S-Thiocyanat-Liganden zu endlosen Doppelsträngen entlang  $[0\ 1\ 0]$  verknüpft und bilden eine hexagonale Stabpackung aus, s. **Abb. 3.6.4-6**.



**Abbildung 3.6.4-6** Die Polymerauschnitte von a) **51** und b) **52** sind bei Sicht entlang der *b*-Richtung identisch.

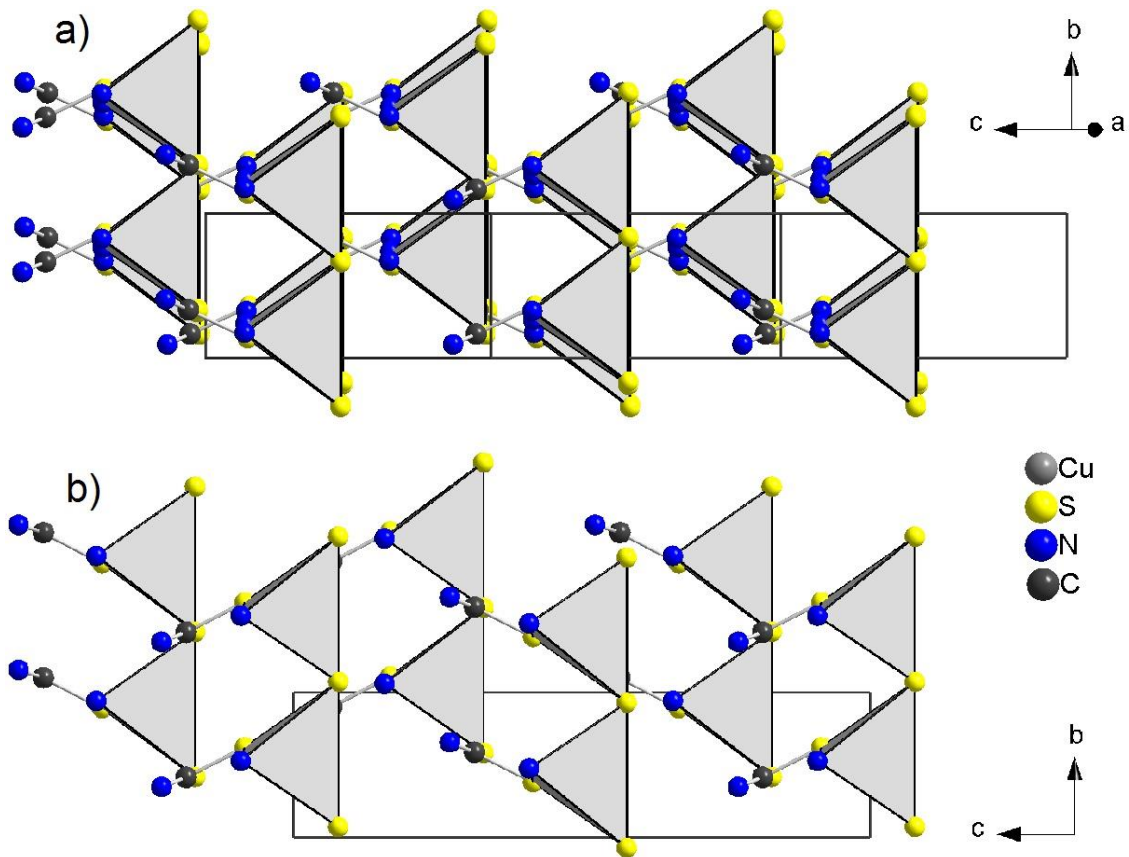
In seitlicher Blickrichtung entlang der Tetraederdupel sind die Unterschiede zu erkennen: Während in **52** alle Doppelstränge in den *ab*-Ebenen deckungsgleich verlaufen, erkennt man hierbei in **51**, dass die Stränge zueinander leicht in Längsrichtung versetzt sind. Außerdem fällt die variable Orientierung der Liganden auf: In **51** sind die Thioharnstoff-Moleküle in den *ab*-Ebenen alternierend ausgelenkt und zeigen ein sich kreuzendes Schema. In **52** weisen diese Liganden eine höhere Ordnung auf indem sie innerhalb einer *ab*-Ebene alle dieselbe Orientierung aufweisen, s. **Abb. 3.6.4-7**.

Die verbrückenden Thiocyanat Liganden zeigen eine ähnliche Ordnung auf: Wie in **Abb. 3.6.4-8** in der Frontalansicht auf die Doppelstränge zu sehen ist, können die Thiocyanationen in  $[0\ 0\ 1]$  Richtung eine parallele Anordnung oder eine sich kreuzende Anordnung aufweisen. Während in **51** die parallele und kreuzende Anordnung in der *ab*-Ebene schachbrettartig

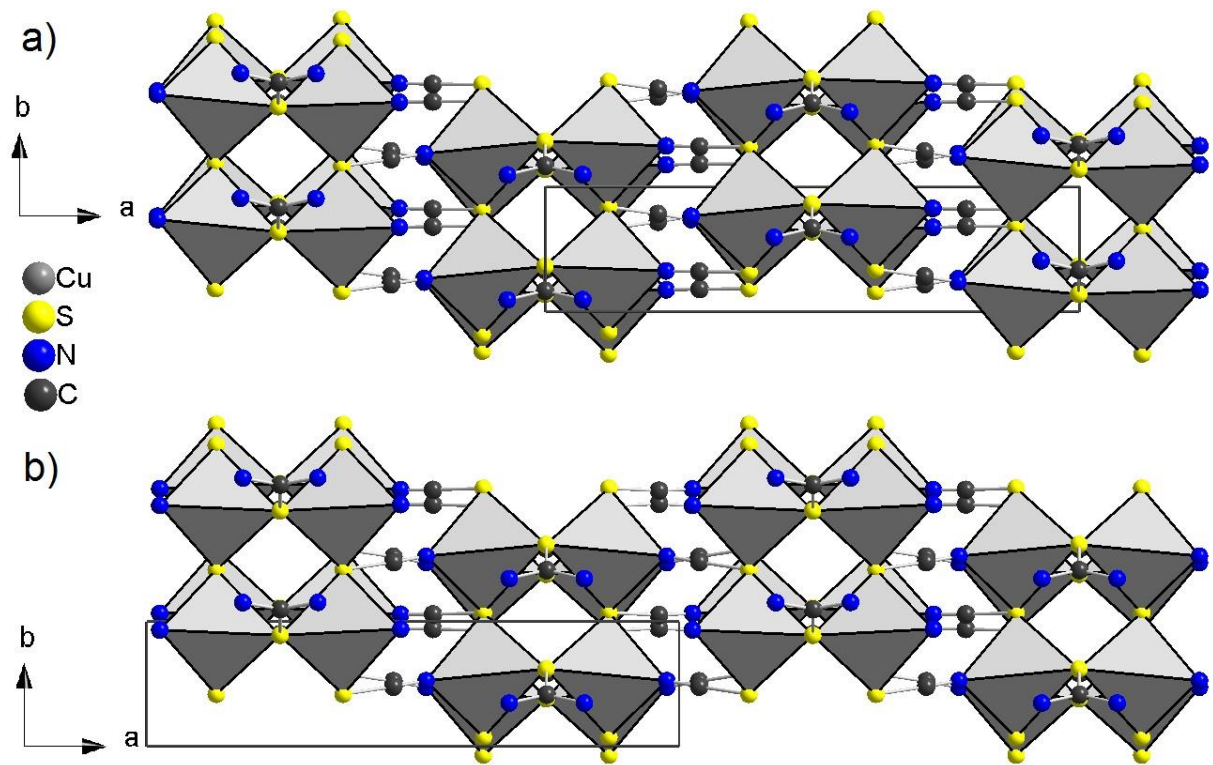


vorliegen, weist **52** auch hier eine höhere Ordnung auf, indem in den *ac*-Ebenen abwechselnd nur die parallele oder die kreuzende Anordnung auftritt.

Ein Phasenübergang zwischen den beiden Modifikationen konnte über DSC-Messungen nicht beobachtet werden.



**Abbildung 3.6.4-7** Seitenansicht auf die Polymerausschnitte von a) **51** und b) **52**: Während in a) die Thioharnstoffe unterschiedlich orientiert sind somit die Cu(I)-Koordinationspolyeder versetzt vorliegen, liegen in b) alle Bausteine in dieser Ansicht deckungsgleich. Thiocyanat Moleküle und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt



**Abbildung 3.6.4-8** Packungsausschnitt von a) 51 und b) 52 mit Blick entlang der *c*-Richtung. Die Fernordnung der Thiocyanationen und der Thioharnstoffgruppen unterscheidet sich zwischen den beiden Modifikationen nur geringfügig.

### 3.6.5 ${}^3_{\infty}[(\text{Dabco}(\text{H})_{1.15})_6\text{Cu}_{18.88}\text{Cl}_{26}]$

Die Verbindung  ${}^3_{\infty}[(\text{Dabco}(\text{H})_{1.15})_6\text{Cu}_{18.88}\text{Cl}_{26}]$  (**53**) wurde aus Dabcohydrochlorid<sup>[221]</sup> (1 eq.) Kupfer(I)chlorid (2 eq.) mit Kaliumchlorid (1.5 eq.) in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol bei 140 °C für 7 Tage synthetisiert. Es kristallisieren farblose, trigonale Plättchen in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R32$  mit  $Z = 18$ . Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.6.5-1** gegeben.

**Table 3.6.5-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **53**

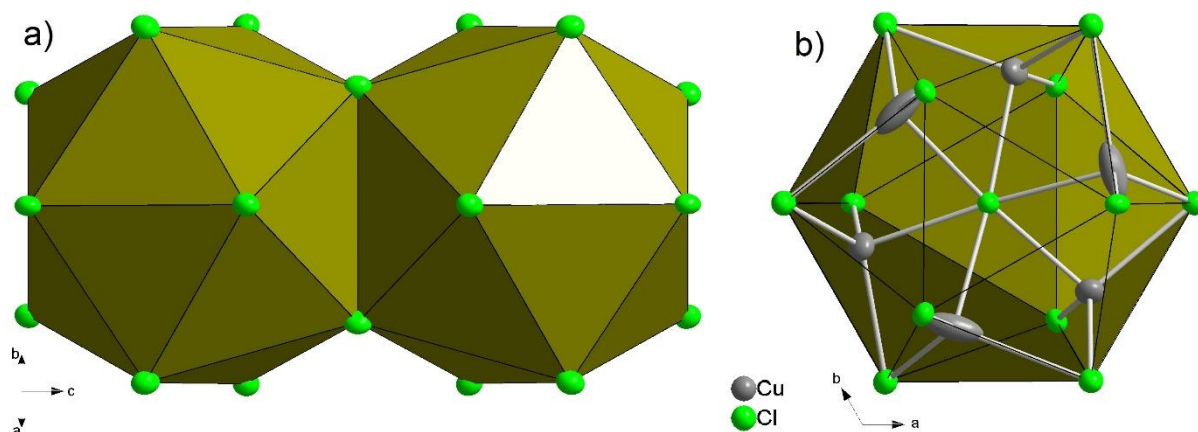
Verbindung	${}^3_{\infty}[(\text{Dabco}(\text{H})_{1.15})_6(\text{Cu}_{18.88}\text{Cl}_{26})]$ ( <b>53</b> )
Formelmasse / $\text{g mol}^{-1}$	2801.23
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	$R32$ (Nr. 155)
$a$ / Å	11.838(1)
$c$ / Å	45.941(2)
$V$ / Å <sup>3</sup> , $Z$	5576.0(3), 18
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g cm}^{-3}$	2.503
Absorptionskoeff. $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	6.247
Strahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
gemessene Reflexe	9758
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	4085 [ $R_{\text{int}} = 0.0405$ , $R_{\sigma} = 0.0424$ ]
Daten/Restr./Parameter	4085/0/170
Goof	1.044
$R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0488$ , $wR_2 = 0.1257$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0535$ , $wR_2 = 0.1309$
$\Delta\rho_{\text{min}}$ , $\Delta\rho_{\text{max}}$ / $\text{eÅ}^{-3}$	1.20/-1.85
Flack Parameter	0.35(3)

Das  $[\text{Cu}_{18.88}\text{Cl}_{26}]$  Komplexanion in **53** ist aus flächenverknüpften, Chloro-zentrierten  $\text{Cl}_{13}$ -Ikosaedern aufgebaut. Die Kupfer(I)ionen im Inneren der Ikosaeder lassen sich auf zwei Kupferlagen zurückführen. Diese sind auf zwei bzw. drei Lagen gesplittet und besetzen flächenverknüpfte Tetraederlücken (und teilweise die dazwischenliegende trigonal koordinierte Lage) ringförmig. Die Dreiecksfläche, über welche je zwei der  $\text{Cl}_{13}$ -Ikosaeder verknüpfen, ist umgeben von drei  $\text{CuCl}_4$ -Tetraedern. Diese Tetraeder sind über je zwei Ecken zu einem Ring verbunden. Analoge Ringe aus drei  $\text{CuCl}_4$ -Tetraedern sind auch an den Enden der  $\text{Cl}_{13}$ -Ikosaeder längs der  $c$ -Achse vorhanden, s. **Abb. 3.6.5-1** und **Abb. 3.6.5-2**.

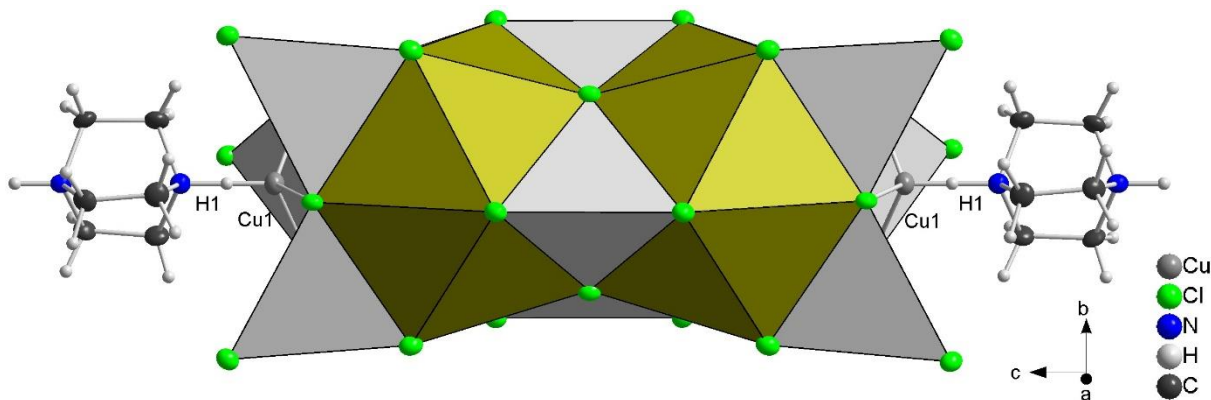
Über letztere vernetzen die oben beschriebenen Baueinheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus verbunden, s. **Abb. 3.6.5-3**.

In der Literatur sind ähnliche Cluster von Iodocupraten(I) mit  $\text{I}_{13}$ -Ikosaeder bekannt<sup>[10, 29]</sup>. Diese weisen, abgesehen von der Flächenverknüpfung zweier Ikosaeder, ein vergleichbares

Strukturmuster auf und sie zeigen eine Phasenbreite des Kupfergehalts und des Grades der Protonierung der DabcoH Kationen auf. Ein entsprechender variabler Protonierungsgrad des DabcoH Kations wurde bereits mehrfach in der Literatur beobachtet<sup>[256-258]</sup>. Weiterhin ist noch ein strukturell ähnlicher  $I_{13}$ -Kuboktaeder bekannt, welcher mit Kalium(12-Krone-4) gebildet wird.<sup>[30]</sup>



**Abbildung 3.6.5-1** a) Chloro-zentrierte  $Cl_{12}$ -Ikosaeder (grün) in **53**, die über gemeinsame Flächen zu Dimeren verknüpft sind. b) Im Inneren der  $Cl_{12}$ -Ikosaeder befinden sich mehrere unterbesetzte Cu(I)lagen und ein weiteres Chlorid im Zentrum des Ikosaeders.



**Abbildung 3.6.5-2** Die Dimere der  $Cl_{12}$ -Ikosaeder (grün) in **53** sind mit  $CuCl_4$ -Tetraedern (grau) überkappt und in  $c$ -Richtung durch eine unterbesetzte Kupferlage mit DabcoH<sub>1,16</sub> koordiniert.

Die Verbindung **53** weist eine Vielzahl an unterbesetzten Kupfer(I)lagen auf: Cu1 ist mit 5% stark unterbesetzt und ist von einer Ikosaederaußenfläche und einem Dabco tetraedrisch koordiniert. Cu3, Cu4 und Cu6 besetzen Tetraederlücken im Inneren der Ikosaeder oder befinden sich in der trigonalen Koordination zwischen zwei flächenverknüpften Tetraederlücken. Die Cu5 Lagen bilden die Tetraeder um die Flächenverknüpfung der  $Cl_{13}$ -Ikosaeder und ordnen auf zwei Lagen fehl, welche  $0.268(1) \text{ \AA}$  voneinander entfernt liegen. Die

exakten Besetzungszahlen der fehlgeordneten Lagen sind in **Tabelle 3.6.5-2** gelistet und ausgewählte Abstände der Cluster finden sich in **Tabelle 3.6.5-3**.

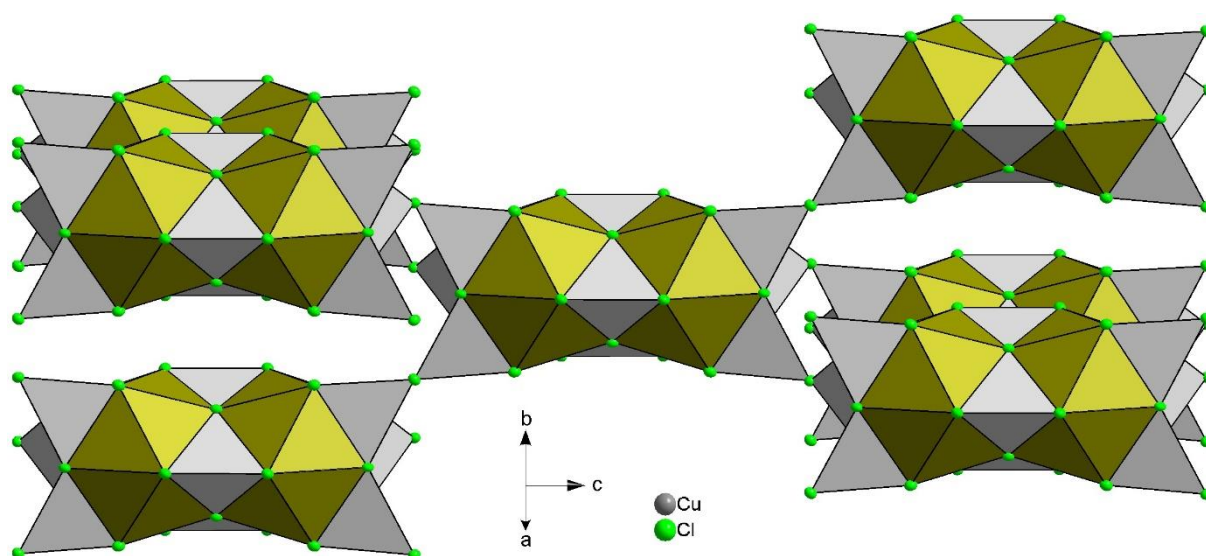
**Tabelle 3.6.5-2** Besetzungszahlen der der Atomlagen in **53**

Atomlage	Besetzung	Atomlage	Besetzung
Cu1	0.051	Cu5a	0.661
Cu3a	0.498	Cu5b	0.162
Cu3b	0.477	Cu6a	0.196
Cu4	0.254	Cu6b	0.212

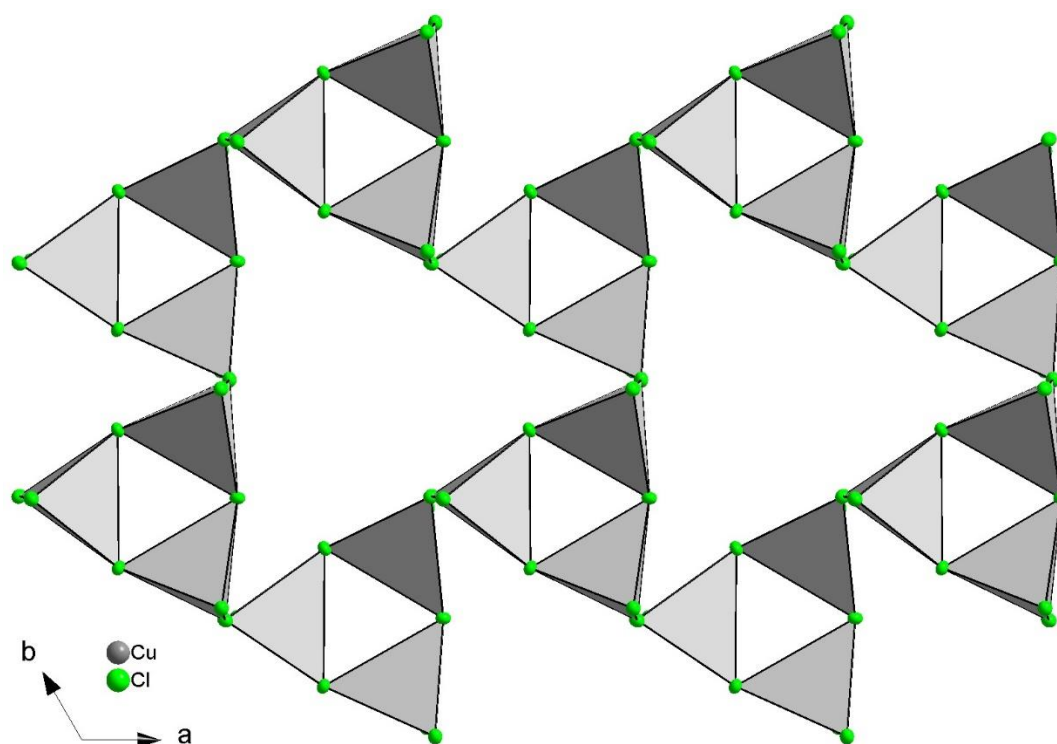
**Tabelle 3.6.5-3** Ausgewählte Abstände in **53**

Cu-Atom	Ligand-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Ligand-Atom	d/ Å
Cu1	N1	1.989(1)	Cu5b	Cl5	2.617(1)
	Cl2	2.426(1)		Cl5#2	2.237(1)
Cu2	Cl1	2.335(1)	Cu6a	Cl6	2.461(1)
	Cl2	2.432(1)		Cl6#2	2.258(1)
	Cl2#2	2.375(1)		Cl3#3	2.067(1)
Cu3a	Cl3	2.371(1)	Cu6b	Cl4#2	2.54(1)
	Cl2	2.31(1)		Cl6	2.095(1)
	Cl3#2	2.605(1)		Cl3#3	2.211(1)
	Cl4	2.433(1)		Cl4#2	2.436(1)
Cu3b	Cl5	2.264(1)		Cl5#2	2.506(1)
	Cl2	2.286(1)		Cl6	2.321(1)
	Cl3	2.674(1)			
Cu4	Cl4	2.407(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	Cl5	2.261(1)	Cu1	Cu2	2.634(1)
	Cl3	2.223(1)	Cu2	Cu3a	2.871(1)
	Cl4	2.456(1)		Cu3b	2.96(1)
	Cl5	2.451(1)	Cu4	Cu3a	2.871(1)
Cu5a	Cl6	2.357(1)		Cu5a	2.774(1)
	Cl5	2.381(1)	Cu5b	Cu5b	2.51(1)
	Cl6	2.38(1)		Cu6b	2.666(1)

Betrachtet man allein die vollbesetzten Kupfer(I)lagen und deren Koordination, so erhält man eine zweidimensional gewellte Schichtstruktur, welche aus eckenverknüpften  $\text{CuCl}_4$ -Tetraedern aufgebaut ist und große Poren aufweisen, s. **Abb. 3.6.5-4**. Diese Schichten sind identisch zu denen der vergleichbaren  $\text{I}_{13}$ -Icosaeder Strukturen<sup>[10, 29]</sup>. Während diese Schichten bei den Iodocupraten eine einfache ABC Stapelung aufweisen, findet sich hier eine weitere zwischengelagerte Schicht von vollbesetzten  $\text{CuCl}_4$ -Tetraedern: Die Ringe der  $\text{Cu}_3\text{Cl}_9$ -Tetraedertripel liegen zwischen den Tetraeder-Schichten und erhöhen den Abstand der Schichten, s. **Abb. 3.6.5-5**. Dies verlängert die Poren im Vergleich zu den einfachen Iodo-Ikosaederstrukturen so weit, dass die Kationen nicht nur in Tetrameren, sondern in Hexameren vorliegen können, s. **Abb. 3.6.5-6**.



**Abbildung 3.6.5-3** Die flächenverknüpften Icosaeder-Dimere (grün) mit überkappenden  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder (grau) in **53** sind über eckenverknüpfte  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.



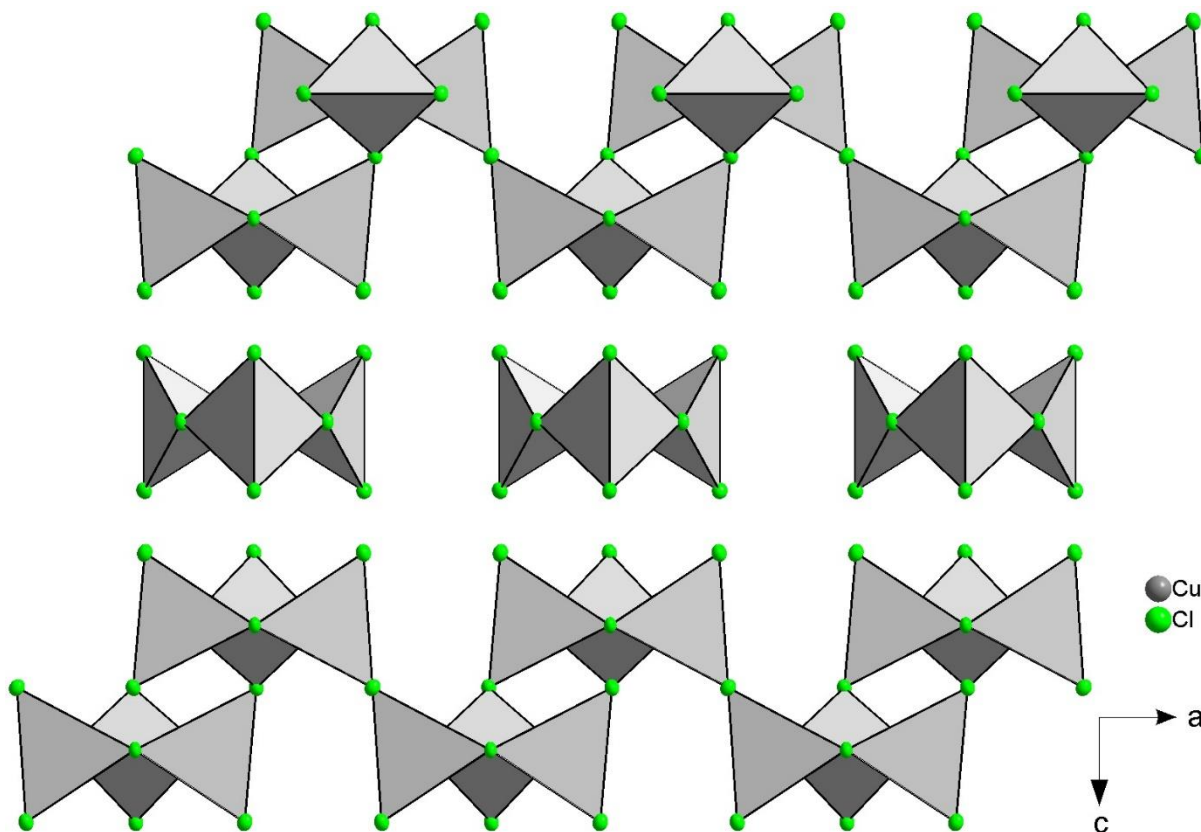
**Abbildung 3.6.5-4** Die verknüpfenden  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder (grau) in **53** bilden Schichten in der  $ac$ -Ebene aus.

Die Kationen sind kolonnenförmig angeordnet und von trigonalen Prismen aus Chloroliganden umgeben. Die Stickstoffatome aller Dabco Moleküle liegen in einer Reihe und die Abstände der Stickstoffatome benachbarter Moleküle betragen  $2.64(1) \text{ \AA}$  bis  $2.73(1) \text{ \AA}$ . Damit kann maximal ein Wasserstoffatom zwischen zwei Molekülen gebunden werden. An den beiden endständigen Molekülen koordiniert an das stark unterbesetzte Cu1 (5%) mit einem Abstand  $d(\text{Cu-N}) = 1.989(1) \text{ \AA}$ . Die Anwesenheit dieses Kupfer(I)ions schließt die gleichzeitige Protonierung des Stickstoffes aus und limitiert den maximalen Protonierungsgrad rechnerisch

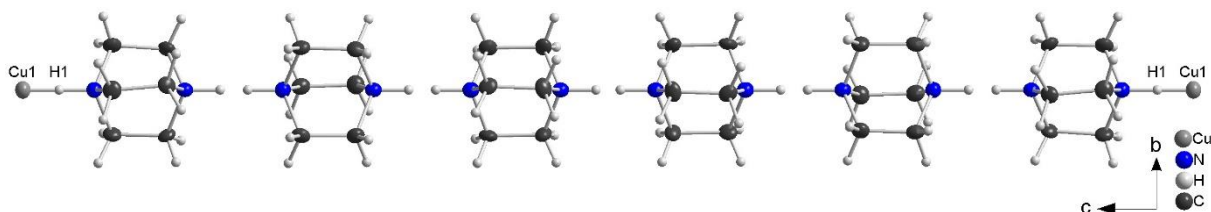


auf 95%. Damit können in dieser Struktur 6.9 Wasserstoffatome auf die sechs Kationen verteilt werden, was einem Protonierungsgrad von 1.15 pro Kation entspricht.

Da Die Kationen in Poren des Cuprat(I)-gerüsts liegen, bilden diese weiterhin eine Vielzahl an Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  ab 2.753(1) Å.



**Abbildung 3.6.5-5**  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder in **53**: Während die oberen und unteren  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder zu Schichten verknüpfen, liegen die mittleren  $\text{CuCl}_4$ -Tetraeder in isolierten Ringen aus je drei Tetraedern vor.



**Abbildung 3.6.5-6** Die Dabco-Kationen in **53** liegen in Kolonnen zu je sechs Molekülen vor. Die Ammonium-Wasserstoffatome zwischen zwei Molekülen sind je halb besetzt. Der Protonierungsgrad der endständigen Ammonium-Wasserstoffatome (H1) ist gemäß der Besetzung der Cu1-Lage berechnet.

Die Fluoreszenz dieser Verbindung wurde bisher nicht untersucht.

### 3.6.6 $(N\text{-Ethyl-}N,N\text{-dimethyl-anilinium})_2 \overset{3}{\infty}[\text{Cu}_6\text{I}_8]$

$(N\text{-Ethyl-}N,N\text{-dimethyl-anilinium})_2 \overset{3}{\infty}[\text{Cu}_6\text{I}_8]$  (**54**) wurde aus *N,N*-Diethylanilin Hydroiodid (**3**, 1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) in einem Gemisch aus Benzotrifluorid und Methanol (1:1) bei 130 °C für 3 Tage synthetisiert. Nach einiger Zeit kristallisieren im Gefrierschrank farblose Platten in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$ . Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.6.6-1** gegeben. Vergleichbare Ansätze wurden mit Acetonitril (**36**) bzw. Propionitril (**44**) durchgeführt und es war beabsichtigt vergleichbare anionische  $L_2\text{Cu}_5\text{I}_7^{2-}$  Cluster zu **36** ( $L = \text{Acetonitril}$ ) mit zwei Benzotrifluorid Molekülen als Liganden zu synthetisieren.

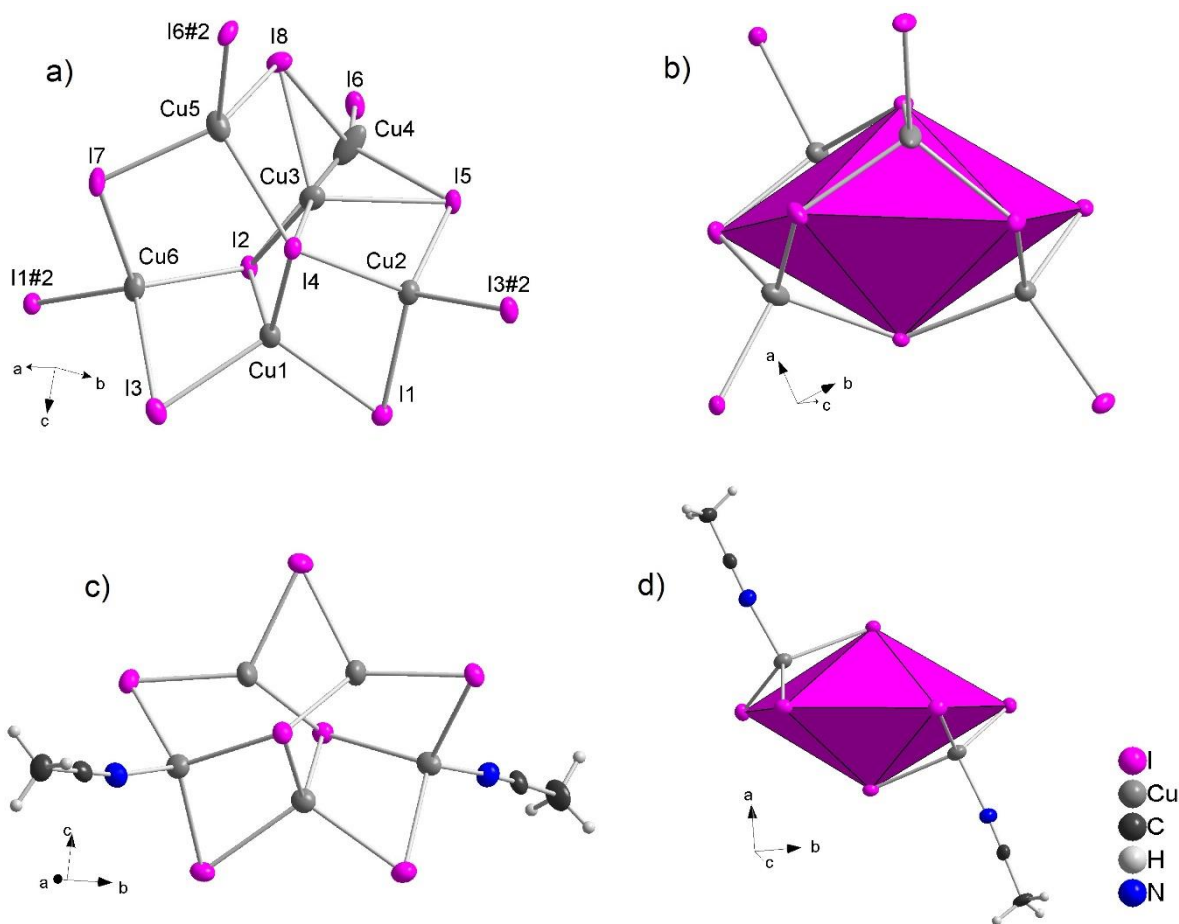
**Table 3.6.6-1** Struktur- und Verfeinerungsdaten von **54**

Verbindung	$(\text{Edma})_2 \overset{3}{\infty}[\text{Cu}_6\text{I}_8]$ ( <b>54</b> )
Formelmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1686.84
Temperatur / K	123.0(1)
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
$a / \text{Å}$	11.464(1)
$b / \text{Å}$	13.917(1)
$c / \text{Å}$	22.175(1)
$V / \text{Å}^3, Z$	3538.1(1), 4
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperMova
Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	3.167
Absorptionskoeff. $\mu / \text{mm}^{-1}$	58.847
Strahlung, $\lambda / \text{Å}$	$\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
gemessene Reflexe	11026
unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int}}$ ]	6237 [ $R_{\text{int}} = 0.0475, R_{\sigma} = 0.0612$ ]
Daten/Restr./Parameter	6237/0/328
Goof	1.078
$R$ -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0356, wR_2 = 0.0894$
$R$ -Werte [Alle Reflexe]	$R_1 = 0.0373, wR_2 = 0.0906$
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / \text{eÅ}^{-3}$	1.16/-2.39
Flack Parameter	0

Das  $\overset{3}{\infty}[\text{Cu}_6\text{I}_8]^{2-}$  Iodocuprat(I) in **54** bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern, welche in einem hohen Grad durch gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen verknüpft sind. Die Struktur der zugrundeliegenden Cluster weist dabei große Ähnlichkeiten zu dem  $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$  Cluster in **36** auf und lässt sich durch pentagonale  $\text{I}_7$ -Bipyramiden der Iodoliganden beschreiben. Die  $\text{I}_7$ -Bipyramiden in **36** umgeben drei Kupfer(I)ionen, welche sich in Tetraederlücken befinden, und zwei gegenüberliegende Flächen der nicht besetzten Tetraederlücken werden außen von Kupfer(I)ionen überkappt und durch endständige Acetonitril-Liganden tetraedrisch koordiniert. Die  $\text{I}_7$ -Bipyramiden in **54** umgeben nur zwei Kupfer(I)ionen, welche in Tetraederlücken sitzen, und vier Flächen der Bipyramide werden von



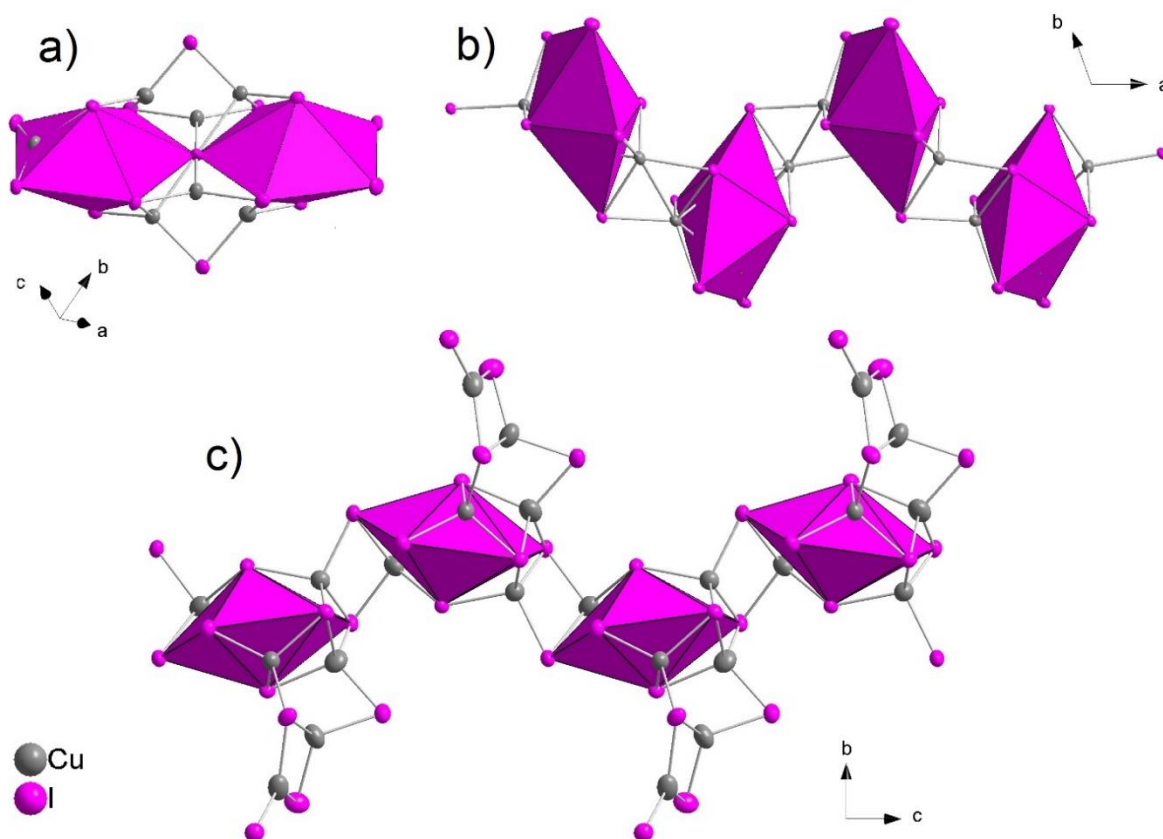
Kupfer(I)ionen überkappt und durch weitere Iodoliganden tetraedrisch koordiniert. Drei dieser vier Überkappungen befinden sich über Flächen, welche zu nicht besetzten Tetraederlücken der Bipyramide zählen, während die vierte Überkappung auf einer besetzten Tetraederlücke liegt und eine Flächenverknüpfung von zwei  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder mit sehr kurzen Abständen  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2.497(1) \text{ \AA}$  bewirkt. Zwei Iodoliganden überkappender  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder sind dabei Teil benachbarter Bipyramiden und nur die I6-Liganden sind nicht Teil der Bipyramiden und verbrücken einfach, s. **Abb. 3.6.6-1**.



**Abbildung 3.6.6-1** Die  $\text{Cu}_6\text{I}_8^{2-}$  Baueinheit in **53** besteht aus einer pentagonale  $\text{I}_7$ -Bipyramide (pink), die vierfach von tetraedrisch koordiniertem Kupfer überkappt ist (a), b). Eine ähnliche Baueinheit ist in **36** enthalten: In dieser wird die  $\text{I}_7$ -Bipyramide von nur zwei Kupfer überkappt, die zusätzlich von Acetonitril koordiniert sind (c, d).

In der Literatur sind neben einigen isolierten pentagonalen  $\text{I}_7$  Bipyramiden auch drei Verbindungen beschrieben, in welchen  $\text{I}_7$ -Bipyramiden verknüpft vorliegen. Mit tris(1,10-Phenantrolin)-Kobalt(II) gibt es eckenverknüpfte Dimere, in welchen nur je zwei Tetraederlücken besetzt sind und ein Kupfer(I) auf den beiden endständigen Seitenflächen trigonal koordiniert ist. Zwei Tetraederlücken sind nicht besetzt und über deren Flächen und Kanten verbrücken zwei trigonal planare  $\text{CuI}_3$ -Einheiten und zwei kantenverknüpfte  $\text{Cu}_2\text{I}_6$ -Tetraederdupel<sup>[259]</sup>, s. **Abb. 3.6.6-2a**. Unter den *catena*-Cupraten(I) ist mit diesen Baueinheiten einerseits eine Helix förmige Kette bekannt<sup>[214]</sup>. In dieser sind drei der fünf Tetraederlücken mit Kupfer(I) besetzt und die beiden nicht besetzten Tetraederlücken werden an gegenüberliegenden Seiten durch Kupfer(I)ionen überkappt. Je zwei Überkappungen benachbarter Bipyramiden bilden kantenverknüpfte  $\text{Cu}_2\text{I}_6$  Tetraederdupel, welche die Cluster

zu Ketten verbrücken, s. **Abb. 3.6.6-2b**. Weiterhin ist auch eine Zickzack förmige Kette bekannt, in welcher zwei der Tetraederlücken besetzt sind<sup>[260]</sup>. Zwei Flächen nicht besetzter Tetraederlücken werden auf derselben Seite der Bipyramide überkappt und verknüpfen die Bipyramiden über kantenverknüpfte  $\text{Cu}_2\text{I}_6$ -Tetraederdupel. Zusätzlich sind zwei benachbarte Flächen nicht besetzter Tetraederlücken durch eine  $\text{Cu}_4\text{I}_8$ -Einheit überkappt, s. **Abb. 3.6.6-2c**. Ein zwei- oder dreidimensionales Netzwerk ist mit diesen Baueinheiten bisher nicht bekannt.



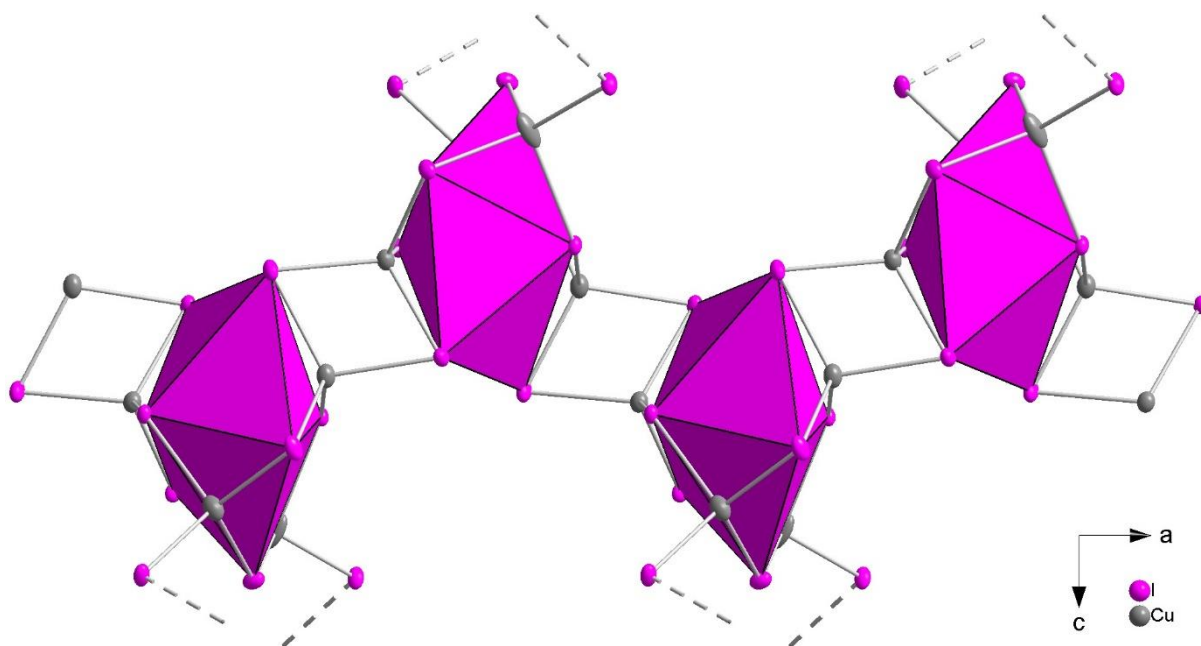
**Abbildung 3.6.6-2** Literaturbekannte verknüpfte pentagonale  $\text{I}_7$  Bipyramiden in **a)**  $[\text{Cu}_{10}\text{I}_{15}]^{4-}$ , **b)**  $[\text{Cu}_{10}\text{I}_{14}]^{4-}$  und **c)**  $[\text{Cu}_8\text{I}_{11}]^{3-}$

Die Kupferlagen in **54** sind allesamt tetraedrisch von Iodoliganden koordiniert. Nur das in den verbrückenden Tetraederdupeln liegende  $\text{Cu}_4$  zeigt mit einem Abstand  $d(\text{Cu-I}) = 2.995(1) \text{ \AA}$  eine Tendenz zur trigonalen Koordination, da die Koordinationstetraeder von  $\text{Cu}_4$  und  $\text{Cu}_3$  über gemeinsame Flächen verknüpft sind. Diese beiden Kupfer(I)-Ionen weisen mit  $2.497(1) \text{ \AA}$  den kürzesten Abstand  $d(\text{Cu-Cu})$  dieser Verbindung auf, welcher kürzer ist als der von elementarem Kupfer mit  $2.556 \text{ \AA}$ <sup>[194]</sup>. Die restlichen Abstände  $d(\text{Cu-I})$  schwanken zwischen  $2.505(1) \text{ \AA}$  und  $2.834(1) \text{ \AA}$  (bzw. zwischen  $2.575(1)$  und  $2.687(1) \text{ \AA}$  bei Vernachlässigung der Abstände mit den flächenverknüpften  $\text{Cu}_3$  und  $\text{Cu}_4$ ). Weitere ausgewählte Abstände sind in **Tabelle 3.6.6-2** gelistet.

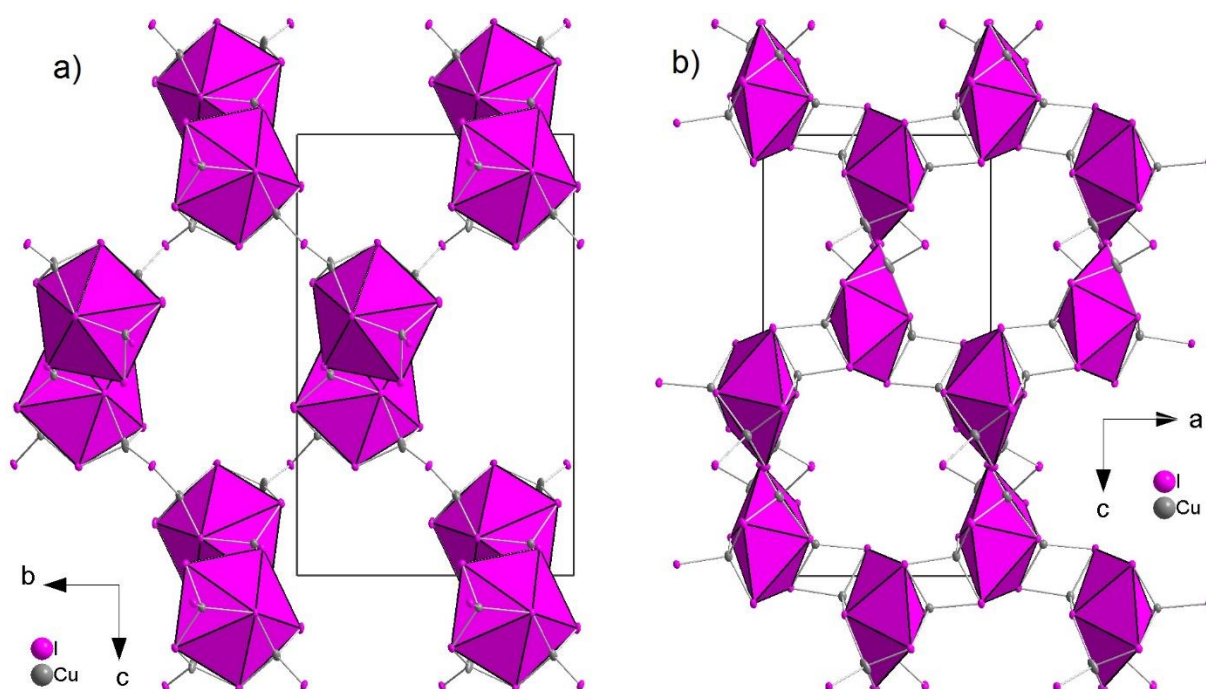
**Tabelle 3.6.6-2** Ausgewählte Abstände in **54**

Cu-Atom	Iod-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Iod-Atom	d/ Å
Cu1	I1	2.632(1)	Cu5	I4	2.834(1)
	I2	2.662(1)		I6#2	2.611(1)
	I3	2.634(1)		I7	2.575(1)
	I4	2.73(1)		I8	2.644(1)
Cu2	I1	2.663(1)	Cu6	I1#2	2.662(1)
	I3#2	2.649(1)		I2	2.687(1)
	I4	2.717(1)		I3	2.691(1)
	I5	2.632(1)		I7	2.584(1)
Cu3	I2	2.707(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	I4	2.593(1)	Cu1	Cu2	2.851(1)
	I5	2.774(1)	Cu3	Cu6	2.73(1)
	I8	2.689(1)	Cu2	Cu3	2.748(1)
Cu4	I2	2.995(1)	Cu3	Cu4	2.497(1)
	I5	2.614(1)	Cu5	Cu5	2.709(1)
	I6	2.505(1)			
	I8	2.638(1)			

Die Packung in **54** bildet ein dreidimensionales Netzwerk mit großen Poren. Das Iodocuprat(I)-Netzwerk ist, wie zuvor erwähnt, aus pentagonalen I<sub>7</sub>-Bipyramiden aufgebaut, welche über kantenverknüpfte Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>-Tetraederdupel und eckenverknüpfte Cu<sub>2</sub>I<sub>7</sub>-Tetraederdupel mit einem einfach verbrückenden  $\mu$ -Iodoliganden verbrückt sind. Die kantenverknüpften Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>-Tetraederdupel bilden helicale Ketten analog zu denen in [Cu<sub>10</sub>I<sub>14</sub>]<sup>4- [214]</sup> in [1 0 0] Richtung, s. **Abb. 3.6.6-3**. Diese Ketten sind verzerrt hexagonal gepackt und werden durch die eckenverknüpften Cu<sub>2</sub>I<sub>7</sub>-Tetraederdupel zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, s. **Abb. 3.6.6-4**.

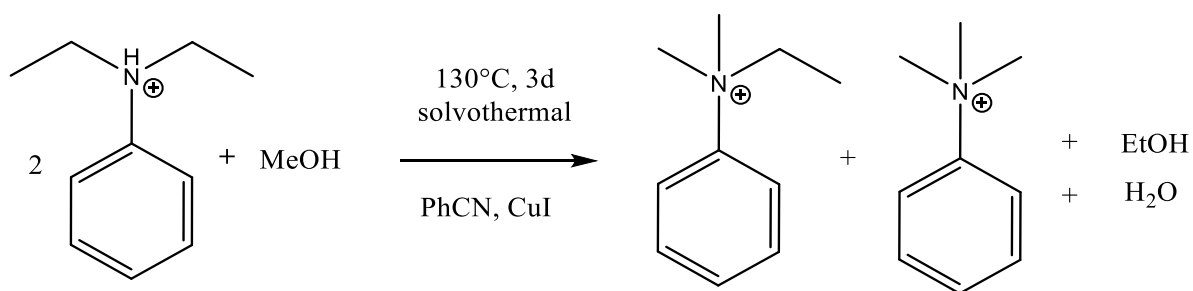


**Abbildung 3.6.6-3** Strukturausschnitt des polymeren Anions in **54**: Die [Cu<sub>6</sub>I<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten entlang a-Richtung zu Ketten verknüpft.



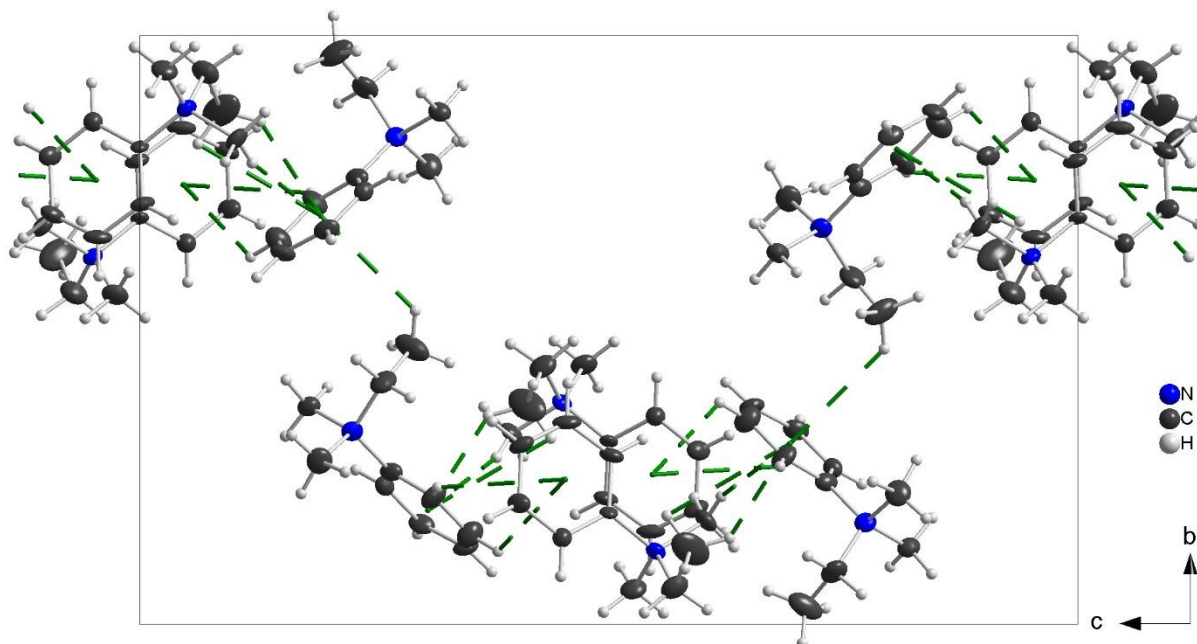
**Abbildung 3.6.6-4** Strukturausschnitt des polymeren Anions in **54**: Netzwerk aus  $I_7$ -pentagonalen Bipyramiden (pink) in **54**, die durch die überlappenden  $CuI_4$ -Tetraeder über gemeinsame Kanten verknüpft sind.

Die Kationen in **54** sind, ähnlich zu **36**, *N*-Ethyl-*N,N*-Dimethyl-anilinium Kationen und *N,N,N*-trimethyl-anilinium Kationen, welche *in situ* entsprechend **Abb. 3.6.6-5** gebildet worden sind. Während diese beiden Kationen in **36** auf kristallographisch unterschiedlichen Lagen zu finden sind, liegen in **54** beide Kationen fehlgeordnet auf denselben Lagen vor. Die Ethylgruppen der Kationen wurden hier frei verfeinert und die am Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome weisen Besetzungsfaktoren von 1 auf. Die Besetzungsfaktoren der endständigen C-Atome der Ethylgruppen betragen nur 0.697 und 0.632. Damit liegen effektiv ein Drittel der Kationen als Trimethyl-anilinium und zwei Drittel als Ethyl-dimethyl-anilinium vor.



**Abbildung 3.6.6-5** Bildungsreaktion der Kationen in **54** aus DeaH und Methanol

Die Kationen liegen in den Poren und Kanälen des Iodocuprats(I) und bilden untereinander ein kontinuierliches Netzwerk an  $\pi$ -Wechselwirkungen aus. Die kürzesten Abstände der aromatischen Ringe zu Wasserstoffatomen treten mit 2.705(1) Å zu den Ethylgruppen auf während die Abstände zu den Methylgruppen erst ab 3.396(1) Å beginnen. Weiterhin treten edge-to-face (EF) Wechselwirkungen auf mit Abständen zu den Aryl-Wasserstoffatomen ab 3.385(1) Å, s. **Abb. 3.6.6-6**.



**Abbildung 3.6.6-6** Die Kationen in **54** bilden eine Netzwerk an  $\pi$ -Wechselwirkungen (grün).

Die  $\pi$ -H-Wechselwirkungen zwischen den Aniliniumionen in **36** weisen etwas längere Abstände, beginnend bei 3.784(1) Å, auf. Sie bilden kein derart ausgeprägtes Netzwerk und zeigen offset-face-to-face (OFF) Wechselwirkung statt edge-to-face (EF) Wechselwirkungen.  $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Acetonitril-Liganden in **36** weisen Abstände beginnend bei 3.206(1) Å auf. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  der Wasserstoffbrücken in **36** sind in einer vergleichbaren Größenordnung zu den hier beobachteten Abständen, welche beginnend bei 3.046(1) Å mit den Ethylgruppen ausgebildet werden. Die Methylgruppen bilden Wasserstoffbrücken ab 3.063(1) Å und die kürzesten Abstände mit Aryl-Wasserstoffatomen betragen 3.103(1) Å.

Bei Raumtemperatur konnte keine Fluoreszenz bei **54** beobachtet werden. Bei Stickstoffkühlung ist eine schwache grün-gelbe Fluoreszenz zu sehen.



## 4 ÜBERBLICK UND DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 60 Verbindungen synthetisiert und strukturechemisch charakterisiert. Im Folgenden sind die Raumgruppen und Zellkonstanten aller Verbindungen zusammen mit einem repräsentativen Strukturausschnitt aufgeführt. Die Verbindungen sind dazu unterteilt in rein organische Verbindungen, Polyiodid-Salze, Pseudohalogenocuprate(I), Chlorocuprate(I), Bromocuprate(I) und -(II) und Iodocuprate(I)

**Tabelle 4-1** Edukte

Verbindung	Raumgruppe	$T/K$	$a/\text{Å}$ $\alpha/^\circ$	$b/\text{Å}$ $\beta/^\circ$	$c/\text{Å}$ $\gamma/^\circ$	$V/\text{Å}^3$
<b>1a</b>	$P2_1/c$	123.0(1)	16.593(2)	10.549(1) 104.83(1)	12.760(2)	2159.2(5)
<b>1b</b>	$P2_1/n$	268.0(1)	8.9305(4)	10.4223(4) 106.203(5)	12.2078(5)	1091.12(8)
<b>2</b>	$P2_1/n$	297.0(1)	9.7542(5)	11.0325(7) 106.749(6)	10.9838(7)	1131.9(1)
<b>3</b>	$P2_1/n$	123.0(1)	10.1264(1)	11.0425(1) 106.071(1)	11.0903(1)	1191.66(2)
<b>4</b>	$Pca2_1$	123.0(1)	11.8249(8)	9.2470(6)	6.9297(6)	757.73(9)
<b>5a</b>	$P2_1/c$	123.0(1)	6.3350(1)	6.5564(1) 90	18.3374(4)	761.6(2)
<b>5b</b>	$P2_1/m$	297.0(1)	6.4599(2)	6.5787(2) 90	9.2504(3)	393.12(2)
<b>6a</b>	$P2_1/c$	123.0(1)	6.6658(2)	6.8024(1) 89.953(2)	18.7513(4)	850.26(3)
<b>6b</b>	$P2_1/c$	213.0(1)	6.705(1)	6.829(1) 89.99(1)	18.851(1)	863.2(1)
<b>6c</b>	$P2_1/m$	297.1(1)	6.7309(3)	6.8545(4) 90.018(4)	9.4871(5)	437.71(4)
<b>7</b>	$Pna2_1$	297.0(1)	7.7509(2)	19.0193(4)	9.2585(2)	1364.86(5)
<b>8</b>	$Pna2_1$	123.0(1)	8.0928(1)	19.0816(4)	9.5231(2)	1470.59(5)
<b>9</b>	$Cmc2_1$	123.0(1)	6.6204(2)	11.9719(4)	11.4808(4)	909.95(5)
<b>10</b>	$Cmc2_1$	123.0(1)	7.7174(2)	11.5819(5)	12.2216(5)	1092.40(7)
<b>11</b>	$P2_12_12_1$	293(2)	6.9285(2)	12.4762(3)	12.5771(3)	1087.18(4)
<b>12</b>	$P2_12_12_1$	293(2)	7.0942(1)	12.5390(3)	13.1133(3)	1166.48(4)
<b>13</b>	$P2_12_12_1$	293(2)	7.37463(9)	12.5551(1)	13.8466(2)	1282.04(3)



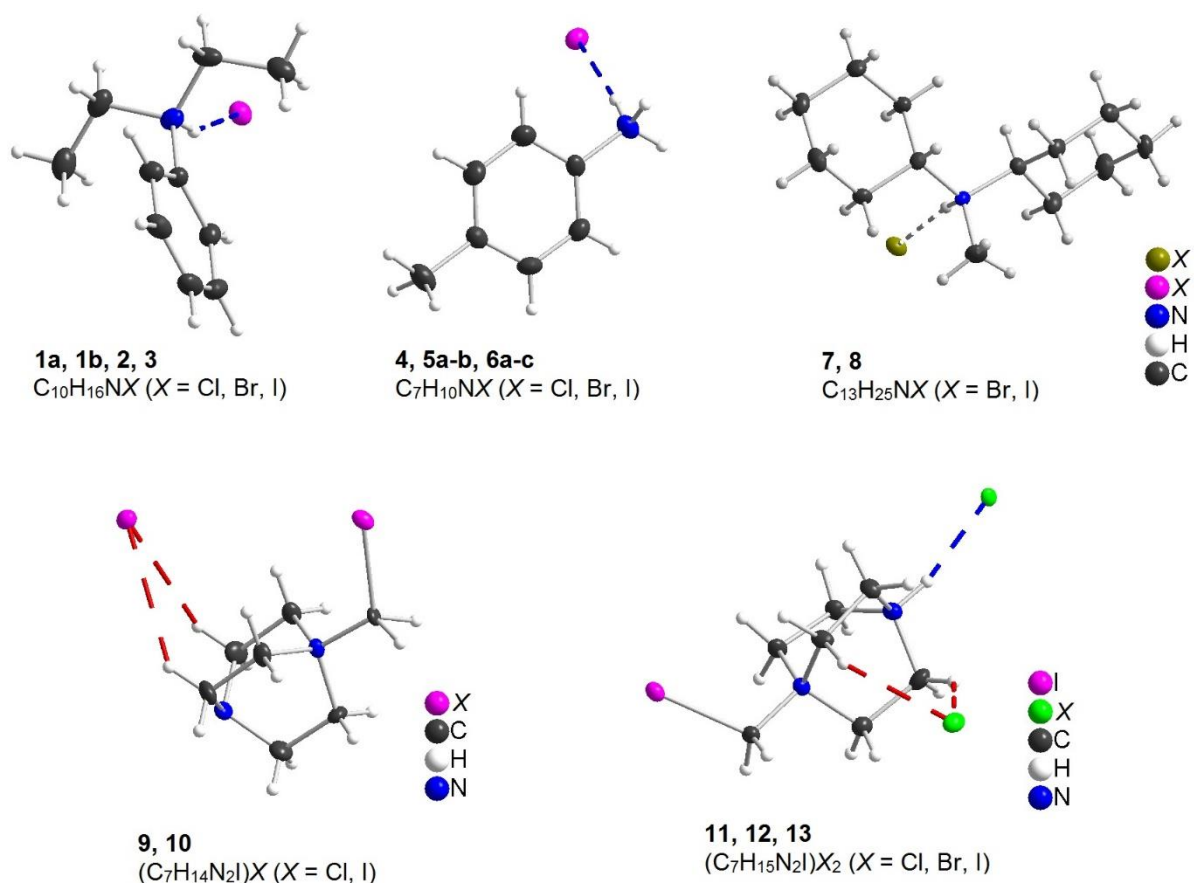


Abbildung 4-1 Molekülstrukturen der Edukte zu Tabelle 4-1

Tabelle 4-2 Polyiodide

Verbindung	Raumgruppe	T/ K	a/ Å	b/ Å	c/ Å	V/ Å <sup>3</sup>
			$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	
<b>14</b>	<i>P</i> -1	293(2)	11.714(1)	13.916(1)	17.154(1)	2409.3(1)
			104.95(1)	96.96(1)	112.94(2)	
<b>15</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	123.0(1)	9.4272(2)	7.8738(2)	11.500(3)	826.22(3)
				93.36(1)		
<b>16</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	123.0(1)	9.742(1)	12.340(1)	10.568(1)	1223.5(1)
				106.60(1)		
<b>17</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	123.0(1)	9.769(1)	8.508(1)	21.616(1)	1792.4(1)
				93.90(1)		
<b>18</b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	123.0(1)	19.863(1)	13.792(1)	14.293(1)	3300.7(1)
				122.54(1)		



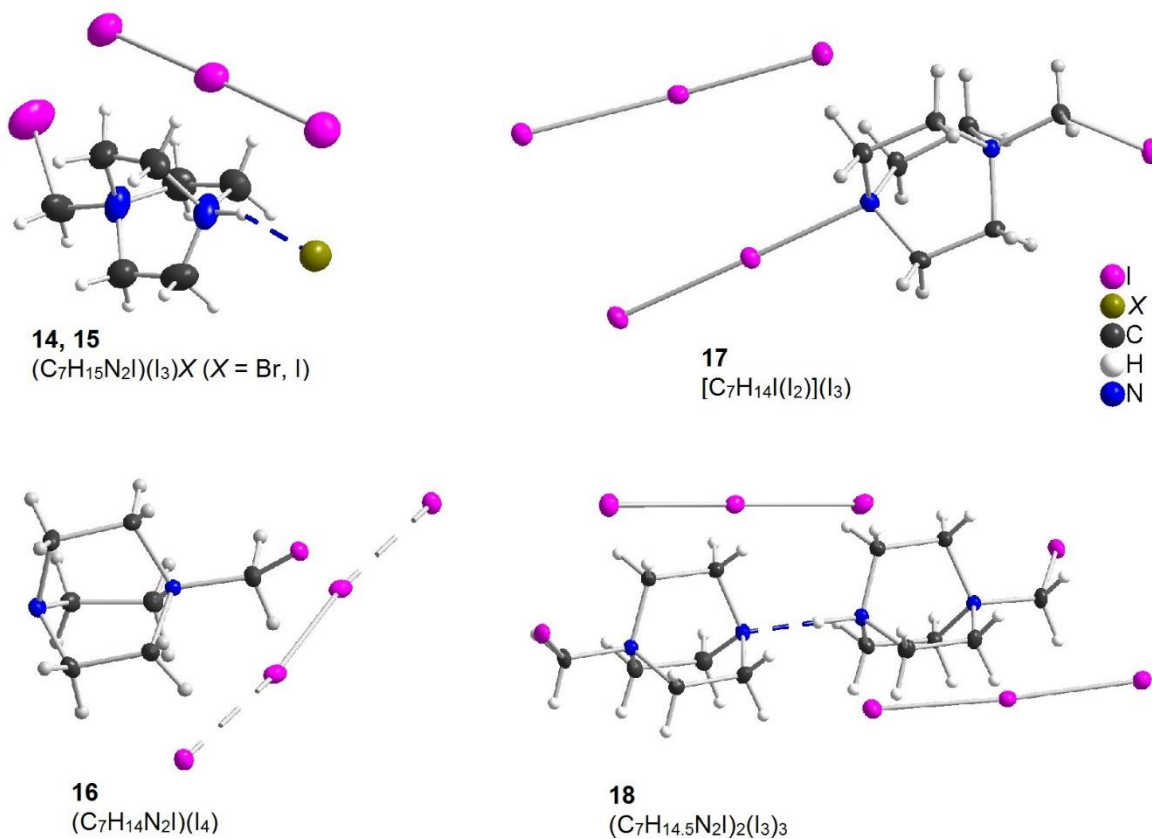


Abbildung 4-2 Polyiodide zu Tabelle 4-2

Tabelle 4-3 Heterocyclen

Verbindung	Raumgruppe	<i>T</i> / K	<i>a</i> / Å <i>α</i> / °	<i>b</i> / Å <i>β</i> / °	<i>c</i> / Å <i>γ</i> / °	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>
<b>19</b>		RT	8.771(1)	14.296(2) 111.01(1)	9.721(1)	1137.8(4)
<b>20</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	123.0(1)	8.741(1)	14.135(1) 112.33(1)	9.638(1)	1101.45(9)
<b>21</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	123.0(1)	8.701(1)	14.766(1) 113.12(1)	10.011(1)	1183.01(8)
<b>22</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	123.0(1)	9.841(1)	11.674(1) 107.53(1)	11.430(1)	1252.15(5)
<b>23</b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	293(2)	13.850(1)	14.160(1) 97.88(1)	14.187(1)	2756.09(8)

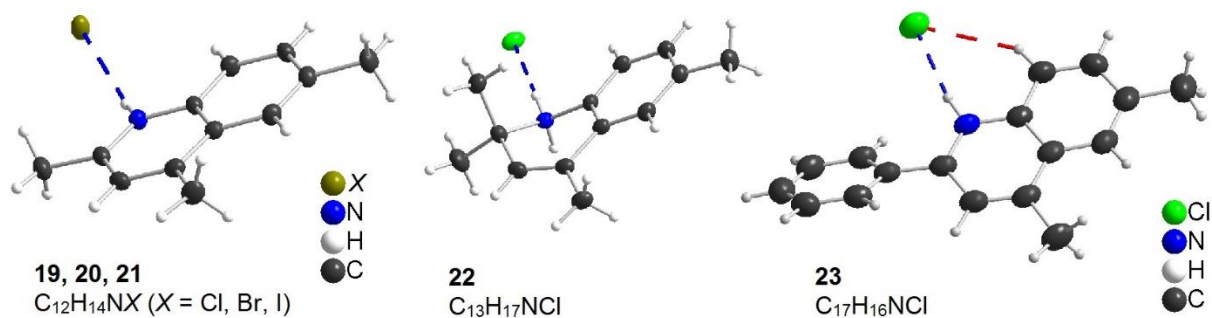


Abbildung 4-3 N-aromatischer Heterocylen zu Tabelle 4-3

Tabelle 4-4 Pseudohalogenido-Cuprat(I)e

Verbindung	Raumgruppe	<i>T</i> / K	<i>a</i> / Å <i>a</i> / °	<i>b</i> / Å <i>β</i> / °	<i>c</i> / Å <i>γ</i> / °	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>
<b>51</b>	<i>Ia</i>	123.0(1)	17.791(1)	3.784(1) 114.81(1)	15.061(1)	920.43(4)
<b>52</b>	<i>Pc</i>	123.0(1)	16.209(1)	3.789(1) 89.98(1)	15.086(1)	926.5(1)

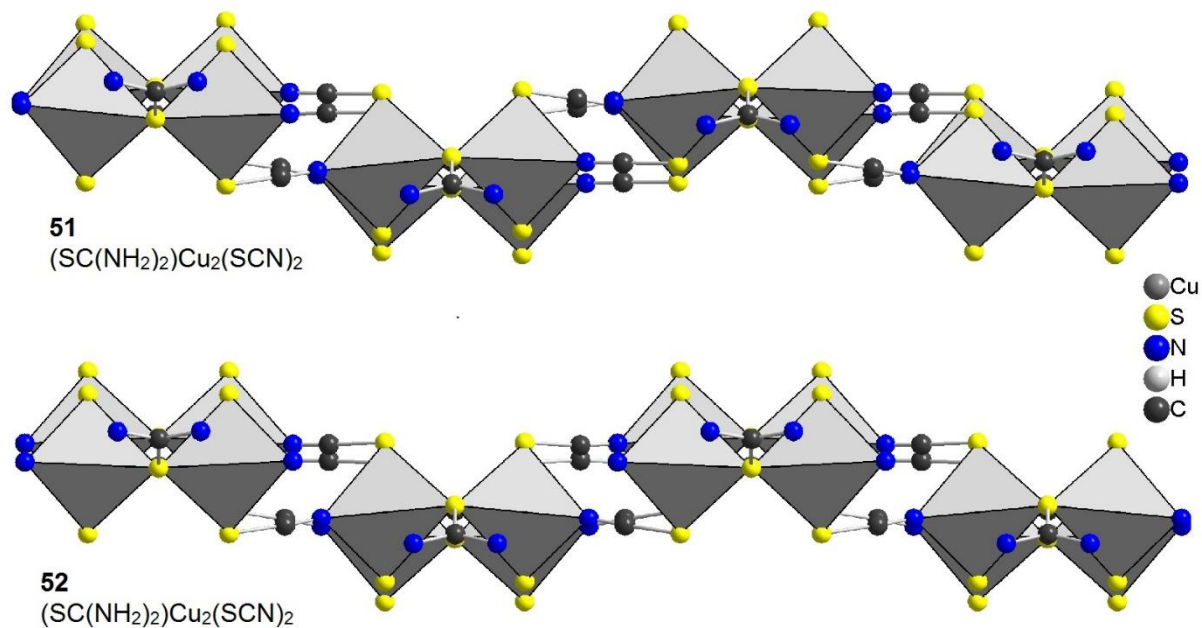


Abbildung 4-4 Pseudohalogenido-Cuprat(I)e zu Tabelle 4-4

Tabelle 4-5 Chlorocuprate(I)

Verbindung	Raumgruppe	$T/K$	$a/\text{Å}$ $\alpha/^\circ$	$b/\text{Å}$ $\beta/^\circ$	$c/\text{Å}$ $\gamma/^\circ$	$V/\text{Å}^3$
<b>24</b>	<i>Pbca</i>	123.0(1)	15.382(1)	8.289(1)	17.510(1)	2232.36(8)
<b>28</b>	<i>Pbca</i>	123.0(1)	11.751(1)	13.359(2)	16.382(2)	2571.6(5)
<b>37</b>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	123.0(1)	9.224(1)	13.823(1)	8.314(1)	1060.00(5)
<b>40</b>	<i>Cc</i>	123.0(1)	13.502(1)	17.683(1)	6.705(1)	1556.3(2)
<b>41</b>	<i>P-1</i>	123.0(1)	7.320(1) 84.10(1)	10.242(1) 79.46(1)	11.476(1) 79.06(1)	828.34(8)
<b>47</b>	<i>Aea2</i>	293(2)	9.941(1)	24.728(1)	7.854(1)	1930.66(4)
<b>49</b>	<i>R-3m</i>	297(2)	9.306(1)		74.862(2)	5614.2(3)
<b>53</b>	<i>R32</i>	123.0(1)	11.838(1)		45.941(2)	5576.0(3)

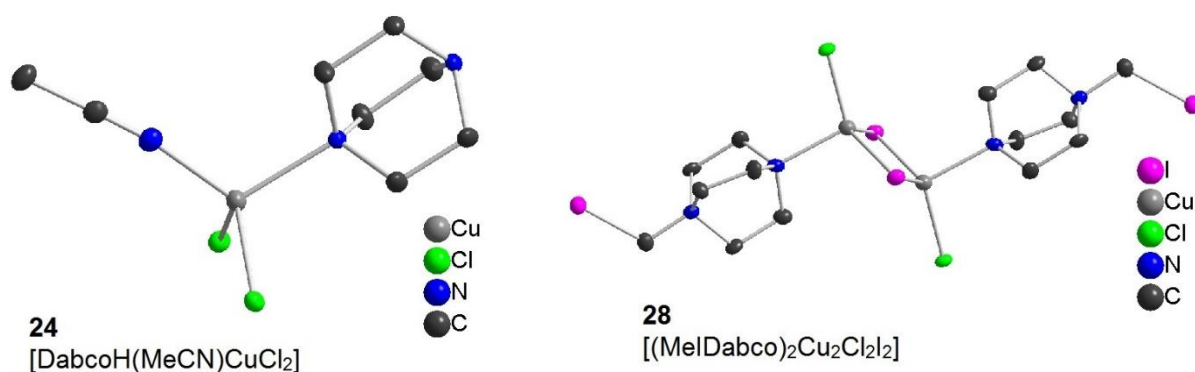


Abbildung 4-5 Monomere und Cluster der Chlorocuprate(I) zu Tabelle 4-5, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

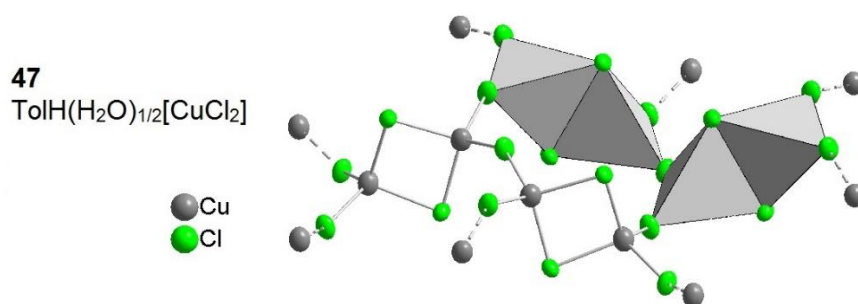


Abbildung 4-6 zweidimensionale Chlorocuprate(I) zu Tabelle 4-5

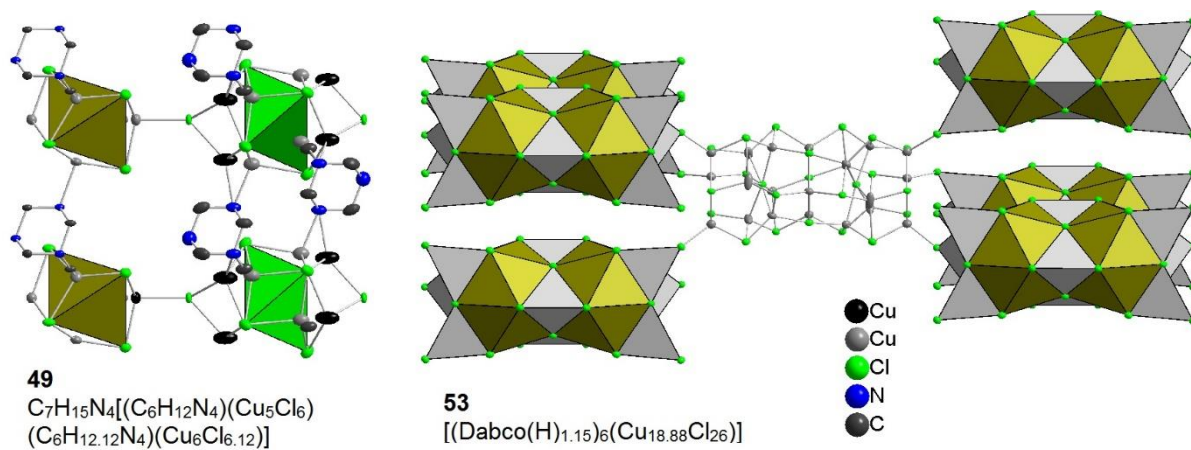


Abbildung 4-7 Dreidimensionale Chlorocuprate(I) zu Tabelle 4-5, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

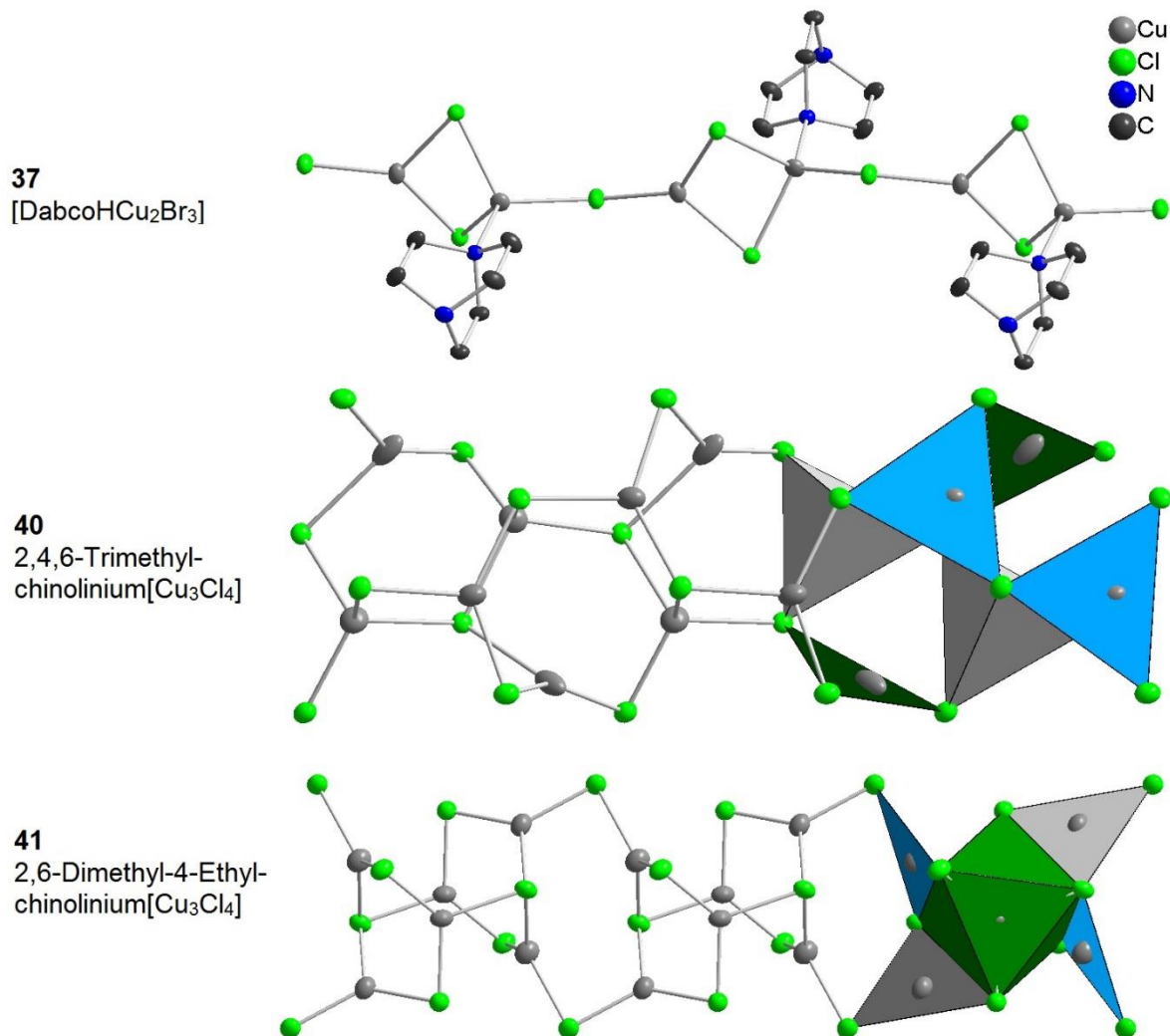


Abbildung 4-8 catena-Chlorocuprate(I) zu Tabelle 4-5, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Tabelle 4-6 Bromocuprate(I) und -(II)

Verbindung	Raumgruppe	<i>T</i> /K	<i>a</i> /Å <i>a</i> /°	<i>b</i> /Å <i>β</i> /°	<i>c</i> /Å <i>γ</i> /°	<i>V</i> /Å <sup>3</sup>
<b>25</b>	<i>R</i> -3	123.0(1)	19.311(1)		23.729(1)	7663.8(7)
<b>27</b>	<i>P</i> -1	123.0(1)	7.571(1) 76.96(1)	8.845(1) 75.35(1)	10.580(1) 76.72(1)	656.5(1)
<b>29</b>	<i>Pbca</i>	123.0(1)	11.879(1)	13.487(1)	16.758(1)	2684.8(2)
<b>31</b>	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	123.0(1)	7.480(1)	14.254(1) 95.74(1)	12.860(1)	1364.2(1)
<b>33</b>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	123.0(1)	19.959(1)	8.430(1)	17.866(1)	3005.9(1)
<b>34</b>	<i>I</i> -43 <i>m</i>	123.0(1)	13.278(1)			2341.2(1)
<b>39</b>	<i>Pnna</i>	123.0(1)	12.943(1)	14.471(1)	6.365(1)	1242.6(2)
<b>45</b>	<i>P</i> -3	123.0(1)	18.132(1)		13.203(1)	3758.9(4)
<b>48</b>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	293(2)	16.620(1)	9.452(1) 108.59(1)	18.358(1)	2733.3(1)

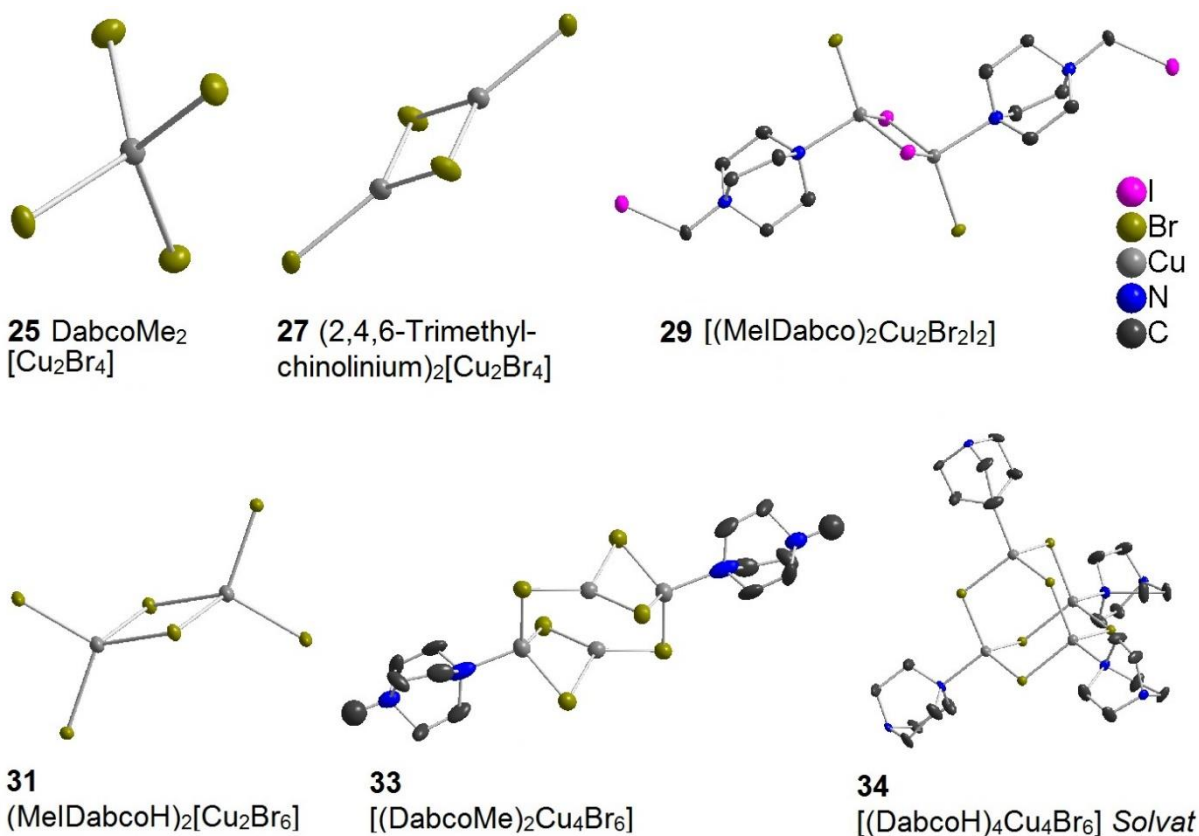
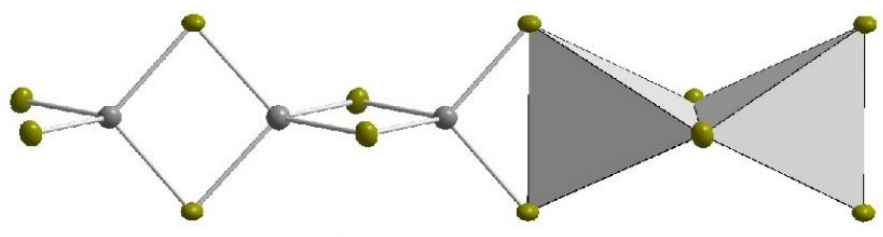


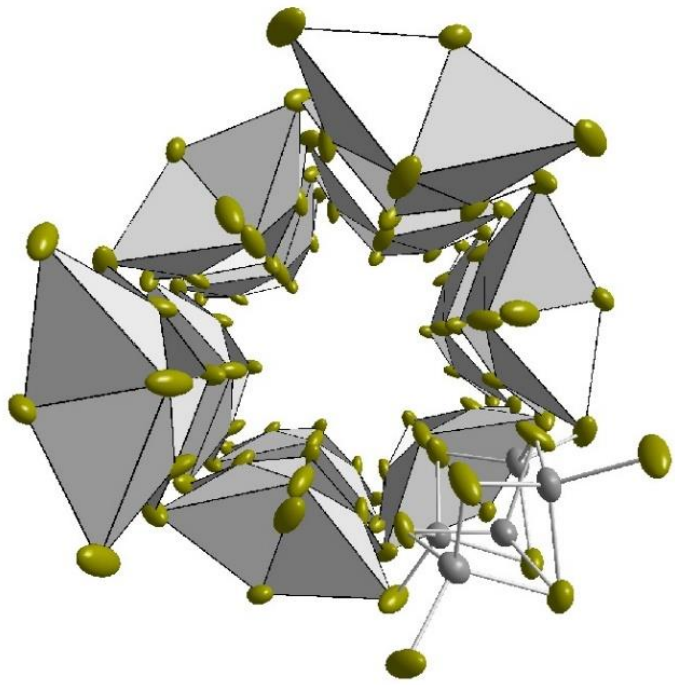
Abbildung 4-9 Monomere und Cluster der Bromocuprate(I) und -(II) zu Tabelle 4-6



**39**  
 $\text{DabcoH}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$



**45**  
 $(\text{DabcoH}_2)_{1+x}$   
 $[\text{CuBr}_2]_y[\text{Cu}_5\text{Br}_8]$



● Br  
 ● Cu

Abbildung 4-10 catena-Bromocuprate(I) zu Tabelle 4-6

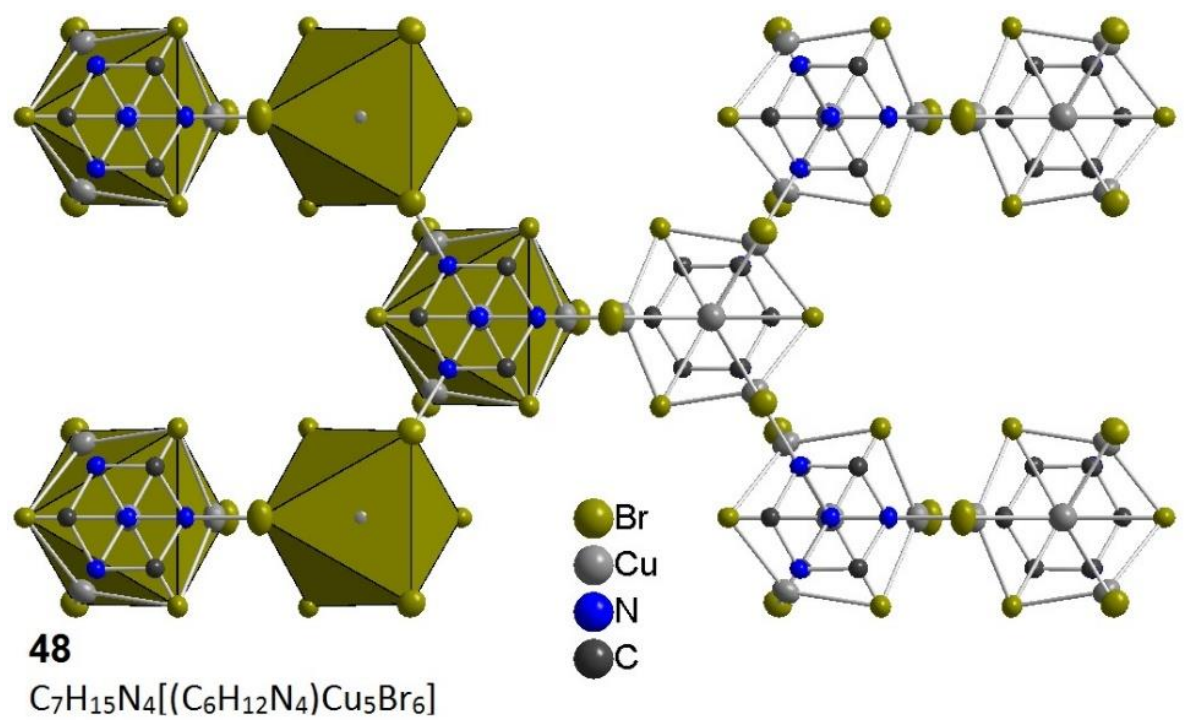


Abbildung 4-11 Zweidimensionales Bromocuprat(I) 48 zu Tabelle 4-6

**Tabelle 4-7** Iodocuprate(I)

Verbindung	Raumgruppe	<i>T</i> / K	<i>a</i> / Å <i>a</i> / °	<i>b</i> / Å <i>β</i> / °	<i>c</i> / Å <i>γ</i> / °	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>
<b>26</b>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	123.0(1)	8.581(1)	24.114(1) 95.42(1)	13.170(1)	2712.9(1)
<b>30</b>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	123.0(1)	8.294(1)	12.744(1) 104.54(1)	12.759(1)	1305.4(1)
<b>32</b>	<i>Pnma</i>	123.0(1)	15.970(1)	22.679(1)	11.339(1)	4106.3(1)
<b>35</b>	<i>C2/m</i>	123.0(1)	25.131(1)	29.904(1) 121.27(1)	13.812(1)	8872.3(8)
<b>36</b>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	123.0(1)	8.667(1)	20.471(1) 98.44(1)	21.951(1)	3852.7(1)
<b>38</b>	<i>P-1</i>	123.0(1)	8.421 84.97(1)	10.562(1) 69.87(1)	10.784(1) 75.83(1)	873.2(1)
<b>42</b>	<i>Cc</i>	123.0(1)	13.596(1)	22.458(3) 109.94(1)	7.844(1)	2251.5(1)
<b>43</b>	<i>Pbca</i>	123.0(1)	16.377(1)	8.085(1)	26.025(1)	3446.1(1)
<b>44</b>	<i>P-1</i>	123.0(1)	9.402(1) 101.58(1)	12.142(1) 92.84(1)	13.999(1) 100.26(1)	1534.5(1)
<b>46</b>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	293(2)	16.790(1)	13.522(1) 90.09(1)	22.150(1)	5028.7(3)
<b>50</b>	<i>Pccn</i>	293(3)	12.494(1)	16.328(1)	35.260(1)	7193.1(1)
<b>54</b>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	123.0(1)	11.460(1)	13.914(1)	22.166(1)	3534.6(1)

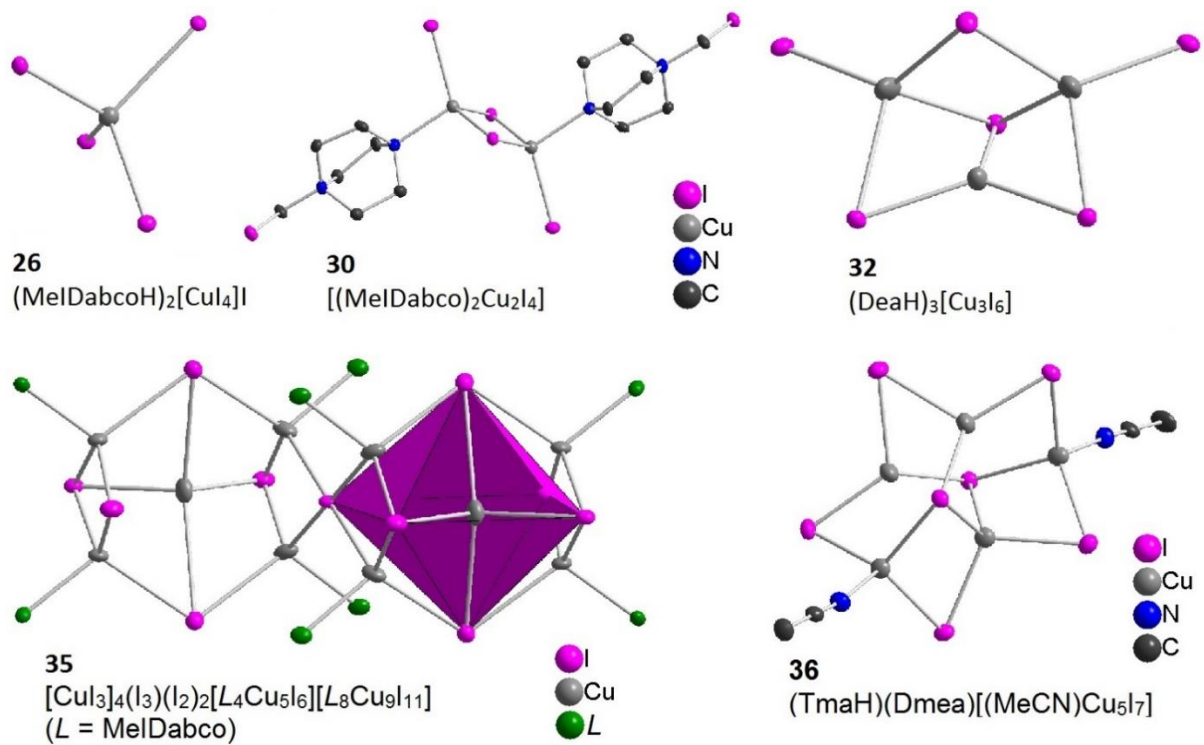


Abbildung 43.6.6-12 Monomere und Cluster der Iodocuprate(I) zu Tabelle 4-7

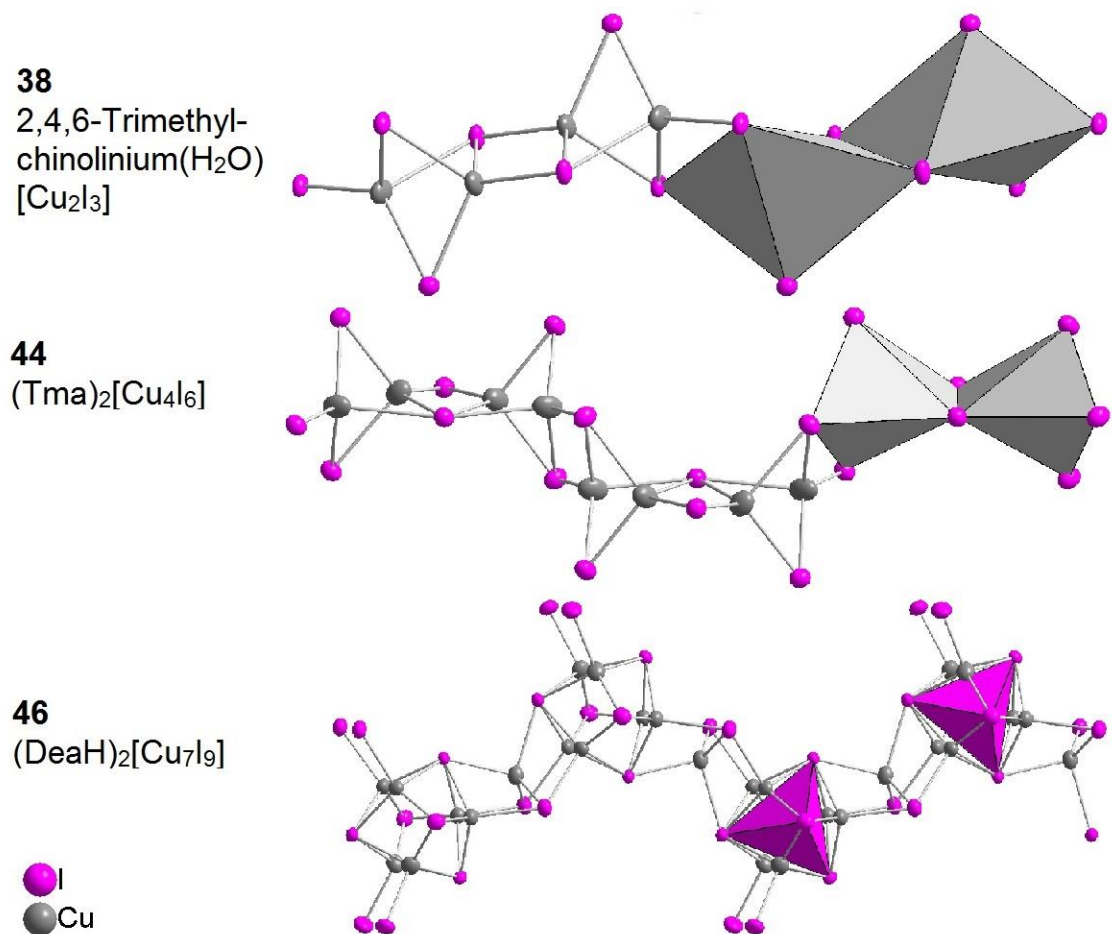
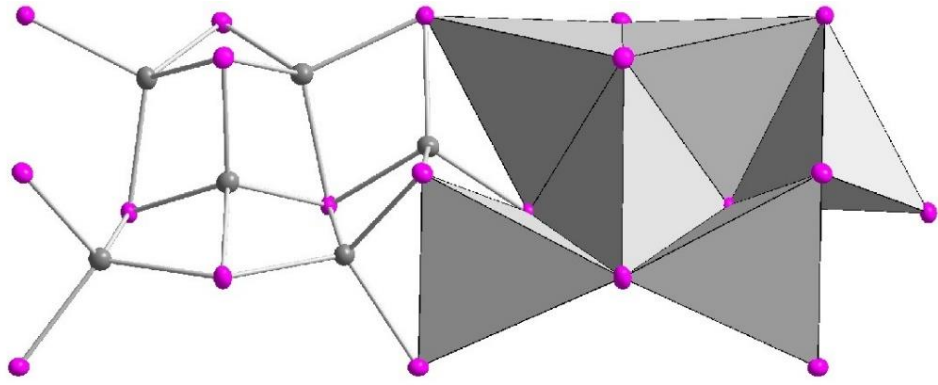


Abbildung 4-13 einfach-Stränge der Iodocuprate(I) zu Tabelle 4-7



42  
 $C_{16}H_{22}N[Cu_3I_4]$



43  
 $[LCu_3I_4]$   
( $L = Me_6Dabco$ )

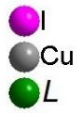
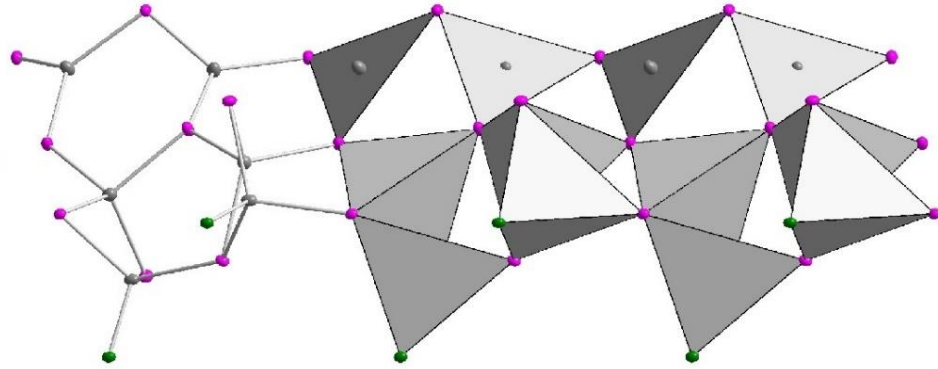
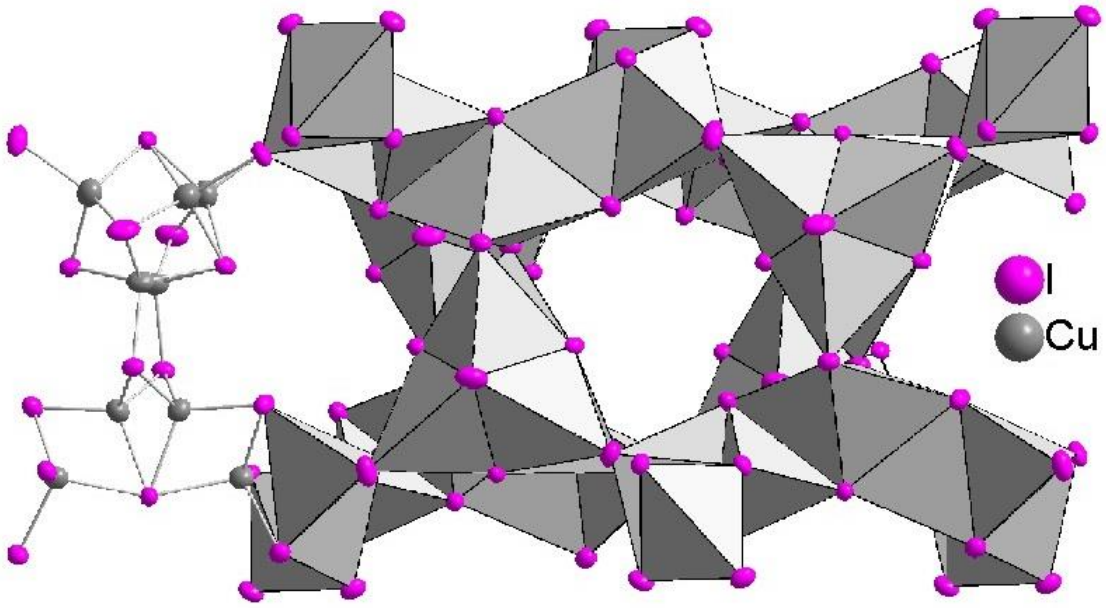
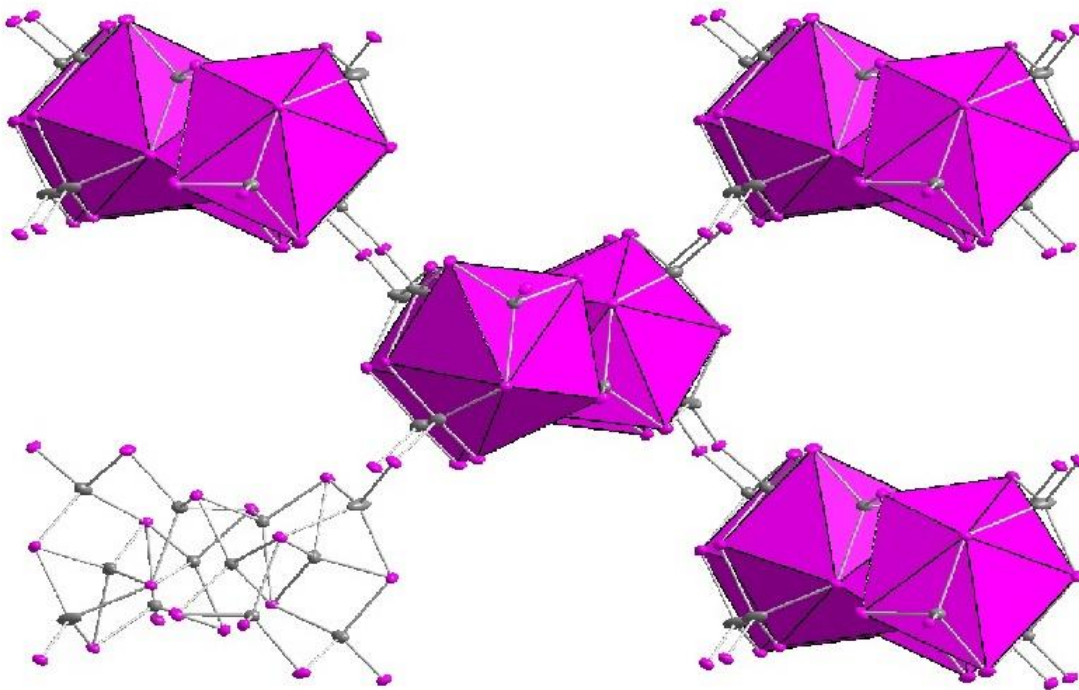


Abbildung 4-14 Dreifach-Stränge der Iodocuprate(I) zu Tabelle 4-7



**50** (PmedaH)<sub>3/2</sub>[Cu<sub>7</sub>I<sub>10</sub>]

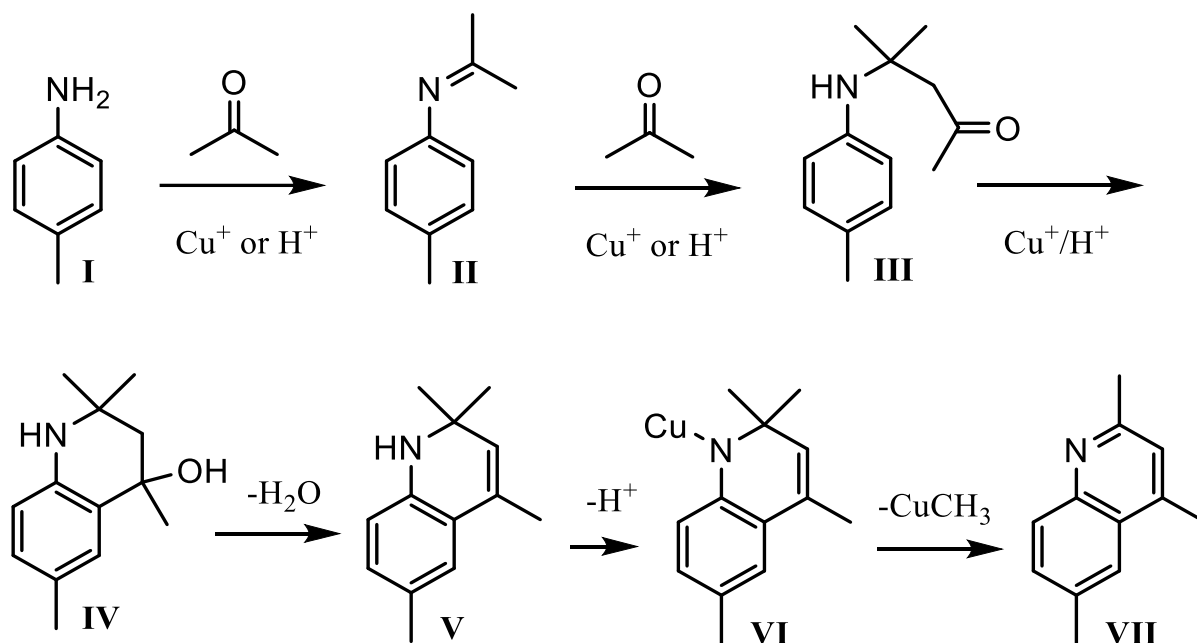


**54** (Dmea)<sub>2</sub>[Cu<sub>6</sub>I<sub>8</sub>]

Abbildung 4-15 Zwei- und dreidimensionale Iodocuprate(I) zu Tabelle 4-7

#### 4.1 SYNTHESE N-AROMATISCHER HETEROCYCLEN

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Synthese der 2,4,6-Trimethylchinolinium Hydrohalogenide (**19** – **21**) eine interessante Methode zur Synthese N-aromatischer Heterocyclen gefunden. Diese Reaktion wurde unter Variation von organischen Resten des Anilins sowie unterschiedlicher Ketone untersucht. Dabei wurden elf Kristallstrukturen mit Heterozyklen erhalten und es konnte ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden, welcher hier anhand der 2,4,6-Trimethylchinolinie dargestellt ist, s. **Abb. 4.1.1**<sup>[151]</sup>. Dieser Mechanismus ist in analoger Form anwendbar auf die anderen in dieser Arbeit beschriebene Heterocyclen und ebenso auf einige weitere Produkte, welche aus zeitlichen Gründen nicht mehr in dieser Arbeit erscheinen.



**Abbildung 4.1-1** Reaktionsmechanismus von **19** – **21**

Neben möglichen wirtschaftlichen Aspekten - 2,4,6-Trimethylchinolin wird bei gängigen Chemikalienanbietern (Stand: Februar 2017) für Preise oberhalb von 600 \$/g verkauft – weist diese Reaktion auch aus organischer Sicht zwei weitere interessante Gesichtspunkte auf: Derartige Friedel-Crafts Typ Cyclisierungen sind ungewöhnlich, da sie üblicherweise nur mit Säurechloriden funktionieren, nicht aber, wie hier beobachtet, mit den weniger aktiven Ketonen. Außerdem ist die hier beobachtete Methode der Demethylierung unüblich.

## 4.2 EX SITU ALKYLIERUNG DER KATIONEN

Bei der solvothermalen Synthese von Halogenocupraten(I) ist die *in situ* Alkylierung der organischen Kationen ein gängiges Schema<sup>[10, 35, 67, 261]</sup>. Für die Alkylierung mit einigen funktionellen Gruppen, wie am Beispiel der Iodomethylgruppe an Dabco (**10**, s. **Kapitel 3.1.4**) ist dies nicht möglich, da Methyljodid bei diesen harschen Bedingungen nicht an Amine alkyliert, sondern die enthaltene C-I Bindung spaltet<sup>[128]</sup>. Die Alkylierungsreaktion wurde hierbei in einem separaten Reaktionsschritt, also *ex situ*, vorgezogen und die Cuprat(I)synthesen erfolgten dann im folgenden Schritt. Trotz des eingeschränkten Temperaturbereiches der Cuprat(I)synthese mit MeIDabco wurden neben drei einfachen Halogenid-Salzen auch fünf Polyiodid-Salze und sechs Halogenocuprate(I) mit interessanten Strukturmotiven (beispielsweise V-förmige, stapelbare Ketten in **43**) erhalten.

Es ist bekannt, dass bei der Bildungsreaktion von Halogenocupraten(I) die gelösten niedermolekularen Kupfer(I)halogenidcluster mit ungelösten Edukten im Gleichgewicht vorliegen. Die Produktkomplexe bilden sich aus den gelösten Komponenten während der Kristallisation und entziehen sich durch die äußerst geringe Löslichkeit der Halogenocuprate(I) weitgehend dem Gleichgewicht. Die letztendliche Bildungsreaktion von Halogenocupraten(I) ist daher weitgehend kinetisch dominiert<sup>[1]</sup>.

Während die Bildungsreaktion der Halogenocuprate(I) also bereits bei geringen Temperaturen ablaufen kann, werden für die *in situ* Alkylierung jedoch höhere Temperaturen, und damit auch mehr thermodynamische Reaktionskontrolle, benötigt. Mit einer *ex situ* Synthese können Cuprate(I) mit entsprechend alkylierten Kationen sogar bei Raumtemperatur und damit kinetischer Kontrolle erhalten werden.

Insgesamt verliert man durch die *ex situ* Alkylierung zwar die Vorteile einer „one-pot“ Synthese, jedoch gewinnt man sehr viel Möglichkeiten und Reaktionskontrolle bezüglich der organischen Kationen: Es können unterschiedlich alkylierte Kationen bei rein kinetisch kontrollierten Synthesen von Halogenocupraten(I) verwendet werden. Es können thermisch labile, funktionelle Gruppen eingeführt werden (s. MeIDabco<sup>+</sup>, **Kapitel 3.1.4**). Die Alkylierung kann statt mit Alkoholen mit wesentlich aktiveren Reagenzien durchgeführt werden, womit auch größere Alkylreste möglich sind (eine Einführung von Alkylresten, welche größer als Ethylgruppen sind, konnte *in situ* aus den Alkoholen bisher gar nicht beobachtet werden). Der Alkylierungsgrad von Kationen kann im Voraus eingestellt werden, während bei einer *in situ* Reaktion bisweilen nur eine partielle Alkylierung auftritt (s. Trialkylanilinium Kationen in **36** und **54**). Es sind Mischungen von Kationen mit unterschiedlicher Alkylierung möglich. Mit all diesen Feinheiten kommt man einen Schritt näher zu geplanten Synthesen von Halogenocupraten(I).

### 4.3 ZUSAMMENHANG VON LADUNGSDICHTE DER KATIONEN MIT DER STRUKTUR DER ANIONEN

Wie bereits erwähnt, besteht ein Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte von Kationen (und damit auch ihrer Größe) und der Art der gebildeten Anionenstruktur. Während kleine Kationen mit hoher Ladungsdichte die Bildung polymerer Cuprat(I)anionen fördern, tendieren große, gering geladene Kationen zu monomeren Cuprat(I)anionen. Mit steigender Ladungsdichte werden in Polymeren gehäuft Kupfer(I)ionen in tetraedrischer Koordination enthalten, während in den Inselcupraten(I) vermehrt auch Kupfer(I)ionen in trigonaler oder gar linearer Koordination auftreten<sup>[1, 11]</sup>.

Dieser Zusammenhang wurde für ternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumionen mit symmetrischer Substitution beobachtet<sup>[41, 156, 262]</sup> und spiegelt das Verhalten der Gesamtheit der in dieser Arbeit synthetisierten Halogenocuprate(I) nicht wieder. Viele der hier verwendeten organischen Kationen sind Heterocyclen mit stark anisotroper Struktur und Ladungsverteilung auf welche die obigen Annahmen nicht zutreffen. Hingegen können die verwendeten Kationen PmedaH<sup>+</sup> und DabcoH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, DabcoH<sup>+</sup> und DabcoMe<sup>+</sup> näherungsweise mit einer sphärischen Struktur beschrieben werden. Für diese Verbindungen ist der Trend erfüllt, dass eine höhere Ladungsdichte der Kationen bevorzugt zu höher vernetzten Cupraten(I) führt. Methylurotropin<sup>+</sup> kann ebenfalls mit einer sphärischen Gestalt genähert werden, zeigt in den hier erhaltenen Verbindungen jedoch trotz einer vergleichbar geringen Ladungsdichte die mitunter höchst verbrückten Polymerstrukturen. Diese Ausnahme lässt sich aber erklären, da die entsprechenden 2D- und 3D-Gerüste aus isolierten Cuprat(I)-Clustern bestehen, welche (ähnlich zu vielen MOFs) über Urotropin vierfach verbrückt werden<sup>[121-122]</sup>. In **Tabelle 4.1-1** sind alle hier synthetisierten Halogenocuprate(I) nach der Ladungsdichte ihrer Kationen sortiert und zusammen mit der enthaltenen Koordinationszahlen von Kupfer sowie der Vernetzung der Komplexanionen gelistet.

In den meisten hier beschriebenen Verbindungen ist Kupfer(I) mit einer Koordinationszahl von vier vertreten und in wenigen Verbindungen liegt es parallel mit den Koordinationszahlen drei und vier vor. In nur zwei Verbindungen liegt Kupfer ausschließlich in trigonaler Koordination vor und eine lineare Koordination von Kupfer wurde nur in einem fehlbesetzten Fragment beobachtet. Dies lässt sich nach obiger Vorhersage über die Ladungsdichte der Kationen und den Vernetzungsgrad der Komplexanionen erklären. Ein Großteil der hier verwendeten Kationen weist eine vergleichbare Ladungsdichte auf (17 der 28 gelisteten Verbindungen haben eine genäherte Ladungsdichte von 0.5 bis 0.7 e<sup>+</sup>Å<sup>-3\*</sup>) und insgesamt erstrecken sich die genäherten Ladungsdichten der verwendeten Kationen von 0.33 bis 1.39 e<sup>+</sup>Å<sup>-3\*</sup>. Ein Vergleich mit Tetraphenyl-*Pn*<sup>+</sup> Kationen (*Pn* = N, P, As; Ladungsdichte = 0.22 e<sup>+</sup>Å<sup>-3\*</sup>) zeigt aber, dass in dieser Arbeit nur Kationen mit vergleichsweise hoher Ladungsdichte verwendet wurden. Mit diesen wurden zwölf Monomer- und Insel-Halogenocuprate(I) (sowie ein Monomer eines Bromocuprates(II)), zehn catena-Halogenocuprate(I) sowie drei zweidimensionale und drei dreidimensionale Halogenocuprat(I)-Gerüststrukturen (sowie zwei weitere dreidimensionale Pseudohalogenido-Kupferkomplexe) synthetisiert, s. **Tab. 4.1-1**.

**Tabelle 4.3-1** Übersicht der Halogenocuprate(I) dieser Arbeit, sortiert nach der Ladungsdichte der Kationen aufsteigend von Tetramethyl-tolyl-pyridinium<sup>+</sup> hin zu DabcoH<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Kationen mit stark anisotroper Ladungsverteilung sind grau hinterlegt.

Nr.	Kation	Ladungsdichte Kation /e <sup>+</sup> Å <sup>-3*</sup>	KoZ(Cu)	N(Cu)	Vernetzung Cuprat(I)
42	Tetramethyl-tolyl-pyridinium <sup>+</sup>	0,33	4	∞	1-D
41	Dimethyl-Ethylchinolinium <sup>+</sup>	0,40	3, (4)**	∞	1-D
27	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	0,43	3	2	0-D
38	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	0,43	4	∞	1-D
40	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	0,43	3, 4	∞	1-D
32	DeaH <sup>+</sup>	0,51	3, 4	3	0-D
44	Tma <sup>+</sup>	0,51	4	∞	1-D
46	DeaH <sup>+</sup>	0,51	4	∞	1-D
48	Me-Urotropin <sup>+</sup>	0,51	4	∞	2-D
49	Me-Urotropin <sup>+</sup>	0,51	4	∞	3-D
36	Tma <sup>+</sup> , Dmea <sup>+</sup>	0,53	3, 4	5	0-D
28	MeIDabco <sup>+</sup>	0,56	4	2	0-D
29	MeIDabco <sup>+</sup>	0,56	4	2	0-D
30	MeIDabco <sup>+</sup>	0,56	4	2	0-D
35	MeIDabco <sup>+</sup>	0,56	3, 4	1, 5, 9	0-D
43	MeIDabco <sup>+</sup>	0,56	3, 4	∞	1-D
54	Dmea <sup>+</sup>	0,56	4	∞	3-D
33	DabcoMe <sup>+</sup>	0,62	3, 4	4	0-D
24	DabcoH <sup>+</sup>	0,69	4	1	0-D
34	DabcoH <sup>+</sup>	0,69	4	4	0-D
37	DabcoH <sup>+</sup>	0,69	3, 4	∞	1-D
47	p-TolH <sup>+</sup>	0,69	4	∞	2-D
53	Dabco(H <sub>1.15</sub> ) <sup>1.15+</sup>	0,80	4	∞	3-D
26	MeIDabcoH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,11	4	1	0-D
31	MeIDabcoH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,11	4	2	0-D
50	PmedaH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,23	(3)** , 4	∞	2-D
39	DabcoH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,39	4	∞	1-D
45	DabcoH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,39	(2, 3)** , 4	∞	1-D

\*Die Ladungsdichte wurde aus dem Volumen der Kationen (nach der 18 Å<sup>3</sup> Näherung für nicht-Wasserstoff-Atome) berechnet und für anschaulichere Werte mit dem Faktor 100 multipliziert

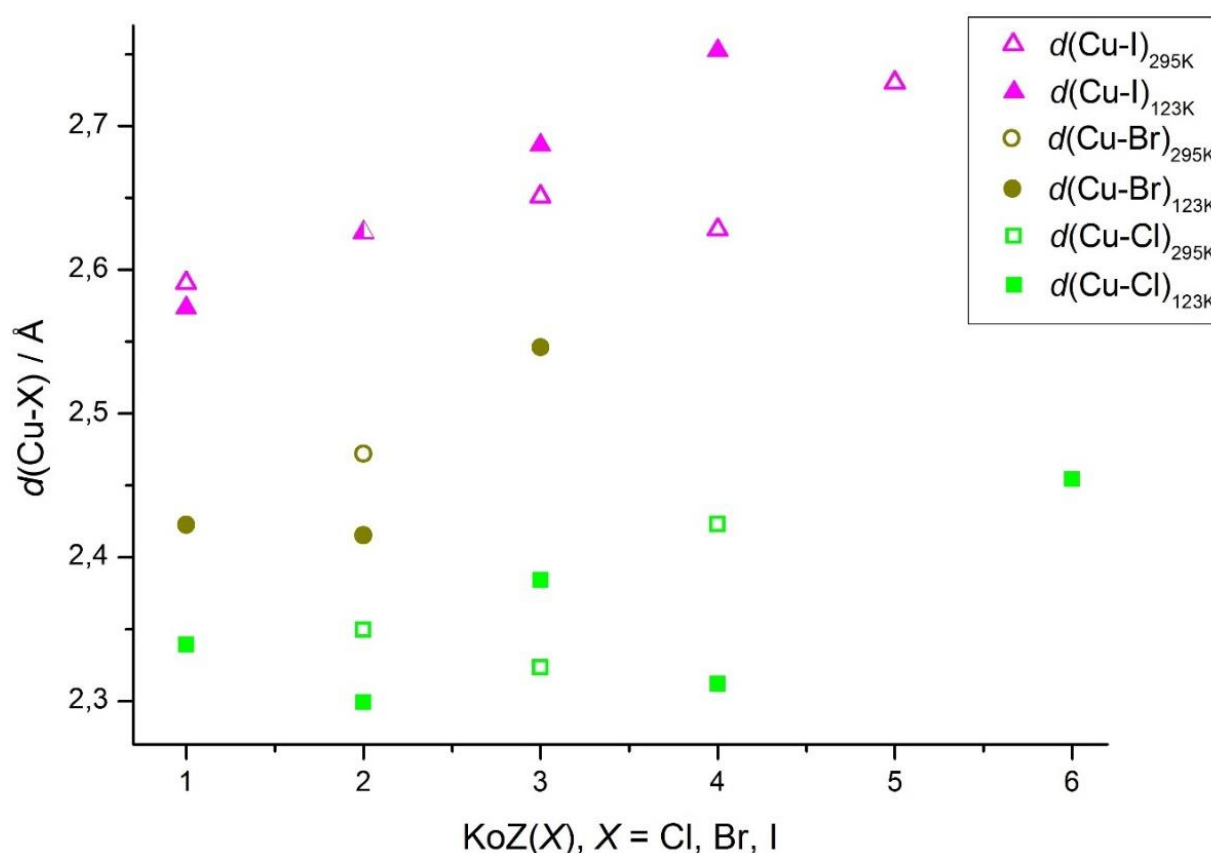
\*\*KoZ(Cu) in Klammern nur durch fehlgeordnete Kupferlagen erzeugt

Wie anfangs bereits beschrieben, weisen die Halogenoliganden eine größere Variabilität in ihren Koordinationszahlen (KoZ(X), X = Cl, Br, I) auf, als sie bei Kupfer zu beobachten sind. In den Strukturen dieser Arbeit wurden bei den Inselcupraten(I) fast ausschließlich die KoZ(X) von eins bis drei beobachtet. Nur bei dem kationischen Cluster [(MeIDabco<sup>+</sup>)<sub>8</sub>Cu<sub>9</sub>I<sub>11</sub>]<sup>+6</sup> (**35**) wurde die KoZ(X) von vier in quadratisch planarer Koordination beobachtet. Bei den *catena*-Halogenocupraten(I) mit wurden bevorzugt die KoZ(X) von zwei bis vier beobachtet. Nur in

einem *catena*-Halogenocuprat(I) wurden dabei terminale Halogenoliganden beobachtet ( $[\text{Cu}_7\text{I}_9]^{2-}$ , **46**).

Die höchsten beobachteten KoZ(X) sind eine  $\mu_5$ - und eine  $\mu_6$ -Verbrückung. Die Fünffachkoordination wird in dem Iodocuprat(I) **46** beobachtet. Die fünf verbrückten Kupfer(I)ionen liegen hierbei in einem Fünfeck vor, welches der Briefumschlag-Konformation von Cyclopentan ähnlich ist. Die  $\mu_6$ -Verbrückung wird, überraschender Weise, bei einem Chlorocuprat(I) (**53**) beobachtet. Hierbei handelt es sich um Ikosaeder aus Chloroliganden mit einem weiteren, zentralen Chlorid. Letzteres ist von sechs Kupfer(I)ionen umgeben, welche auf fünfzehn Lagen fehlordnen.

Die Mittelwerte aller beobachteten Abstände  $d(\text{Cu-X})$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) sind in Abhängigkeit von der KoZ(X) der entsprechenden Halogenoliganden in **Abb. 4.3-1** aufgetragen.



**Abbildung 4.3-1** Mittelwerte der Bindungslängen  $d(\text{Cu-X})$  in Abhängigkeit der KoZ(X) ( $X = \text{Cl, Br, I}$ )

**Tabelle 4.3-2** Standardabweichungen  $\sigma$  der in **Abb. 4.3-1** aufgetragenen Abstände  $d(\text{Cu-X})$  in Abhängigkeit der Koordinationszahl von X KoZ(X) (mit  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) für Tieftemperatur und Raumtemperaturdaten in Å

KoZ(X)	1	2	3	4	5	6
$\sigma(d(\text{Cu-Cl}_{123\text{K}}))$	0,023	0,107	0,150	0,115	/	0,046
$\sigma(d(\text{Cu-Br}_{123\text{K}}))$	0,054	0,023	0,077	/	/	/
$\sigma(d(\text{Cu-I}_{123\text{K}}))$	0,077	0,055	0,107	0,104	/	/
$\sigma(d(\text{Cu-Cl}_{295\text{K}}))$	/	0,062	0,050	0,031	/	/
$\sigma(d(\text{Cu-Br}_{295\text{K}}))$	/	0,063	/	/	/	/

$\sigma(d(\text{Cu-I}_{295\text{K}}))$	0,012	0,051	0,078	0,035	0,090	/
--	-------	-------	-------	-------	-------	---

Der Trend, dass Abstände  $d(\text{Cu-X})$  länger werden bei steigender KoZ(X) bestätigt sich für die Cuprate(I) dieser Arbeit, aber es sind auch einige Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zu beobachten. Jedoch ist diese Auftragung kritisch zu betrachten, da die in **Abb. 4.3-1** aufgetragenen Daten teilweise auf nur sehr wenige Verbindungen zurückgehen. Außerdem wirken sich viele Faktoren auf die Bindungslängen  $d(\text{Cu-X})$  aus, so dass die Varianz zwischen Werten für eine KoZ(X) sehr groß ausfällt. Die Standardabweichungen der in **Abb. 4.3-1** aufgetragenen Datenpunkte sind in **Tabelle 4.3-2** dargestellt. Vor allem bei den Werten für  $X = \text{Cl}$  bei 123 K werden teilweise hohe Abweichungen festgestellt. Unter diese Werte fallen mit den Verbindungen **40**, **41** und **53** jedoch auch sehr komplexe Cuprate(I) mit einer hohen Ladungsdichte. In diesen sind die Koordinationspolyeder stark verzerrt und die Werte der Abstände  $d(\text{Cu-Cl})$  schwanken entsprechend stark.

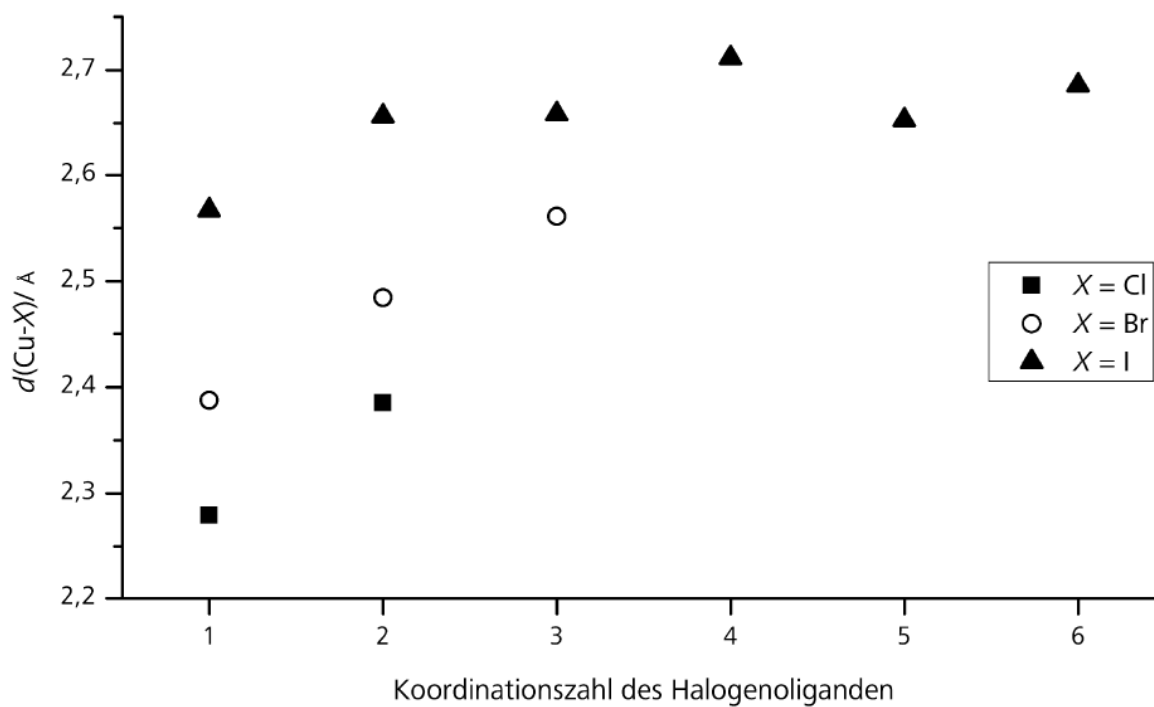
Für die Iodocuprate(I) wurden terminale bis fünffach verbrückende Iodoliganden beobachtet. Sie zeigen in den Tieftemperaturdaten einen linearen Zusammenhang und lediglich bei den Raumtemperaturdaten liegen  $\mu_4$ -Iodoliganden unterhalb der Ausgleichsgerade. Diese Abweichung erklärt sich, da alle entsprechenden Daten einzig auf eine Verbindung mit drei repräsentativen Abständen zurückzuführen sind. Auffällig ist aber, dass sich die Ausgleichsgerade der Tieftemperatur- und Raumtemperaturdaten schneiden. Eine mögliche Erklärung ist, dass alle Raumtemperaturdaten lediglich auf zwei Verbindungen zurückgehen, welche beide in einem zwei- bzw. dreidimensionalen Gerüst mit relativ hoher Ladung kristallisieren und somit stärkere ionische Anziehungskräfte aufweisen. Zudem weist keine der beiden Verbindungen starke Wasserstoffbrücken zwischen den anionischen Gerüsten und den Kationen auf.

Bei den Bromocupraten(I) wurden nur terminale bis dreifach verbrückende Bromoliganden beobachtet mit dem Minimum der Abstände  $d(\text{Cu-Br})$  bei den einfach verbrückenden Liganen.

Bei den Chlorocupraten(I) wurden terminale bis vierfach verbrückende Chloroliganden beobachtet sowie ein Fall einer sechsfachen Koordination eines Chloroliganden. Der Trend der Chloroliganden ist hierbei identisch zu dem der Bromoliganden und zeigt bei der einfachen Verbrückung ein Minimum. Ebenso zeigen die  $\mu_3$ -Raumtemperatur- und die  $\mu_4$ -Tieftemperaturpunkte Werte, welche (jedoch rein aufgrund von Fehlordnung und Ausreißern) stark nach unten abweichen. Aus dem Vergleich mit den entsprechenden Mittelwerten von S. Maderlehner<sup>[10]</sup> lassen sich die Minima bei den einfach verbrückenden Liganden erklären: Bei den terminalen Bromo- und Chloroliganden dieser Arbeit treten fast ausschließlich Verbindungen mit Kupfer(I)ionen in vierfacher, tetraederischer Koordination auf. Bei den Daten der einfach verbrückenden Bromo- und Chloroliganden dieser Arbeit liegt hingegen sehr häufig Kupfer(I) in trigonaler Koordination vor. Bei den Verbindungen von S. Maderlehner tritt eine Häufung von trigonal koordiniertem Kupfer(I) mit terminalen Liganden auf. Und bei den Werten für einfach verbrückende Liganden tritt gehäuft tetraedrisch koordiniertes Kupfer(I) auf. Da die Abstände zu trigonal koordiniertem Kupfer(I) natürlich kürzer sind als zu tetraedrisch koordiniertem Kupfer(I), können die Minima bei KoZ(Cl, Br) = 2 in **Abb.4.3-1** beobachtet



werden, während S. Maderlehner in diesem Bereich ein lineares Verhältnis beobachtete, s **Abb. 4.3-2**<sup>[10]</sup>.



**Abbildung 4.3-2** Mittelwerte der Bindungslängen  $d(\text{Cu-X})$  der Halogenocuprate(I) von Maderlehner<sup>[10]</sup>

#### 4.4 EINFLUSS VON $\pi$ -WECHSELWIRKUNGEN AUF DIE ANIONENSTRUKTUR

Die Anilinium-, chinolinium- und pyridinium-Kationen sind allesamt Aromaten und können damit  $\pi$ -H Wechselwirkungen ausbilden. Während die Chinoliniumionen zu  $\pi$ -Stacking (offset-face-to-face, OFF) tendieren, werden bei den Anilinium- und Pyridiniumionen hier vermehrt edge-to-face (EF) bzw. vertex-to-face (VF) Wechselwirkungen beobachtet, s. **Tabelle 4.4-1** und **Tabelle 4.4-2**. Es ist auffällig, dass mit diesen aromatischen Kationen größtenteils polymere Cuprate(I) erhalten werden. Besonders bei den Chinolinium- und Pyridinium-Kationen ist dies hervorzuheben, da diese Kationen die niedrigste Ladungsdichte aller in dieser Arbeit verwendeten Kationen aufweisen, s. **Tabelle 4.3-1**.

**Tabelle 4.4-1** Verbindungen mit  $\pi$ -Stacking (OFF)

Nr.	Kation	Schichtabstand /Å	Vernetzungsgrad Kationen	Formeleinheit Anion
27	Trimethylchinolinium	3.5(1)	1	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
36	Tma <sup>+</sup>	3.8(1)	1	[(MeCN) <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> I <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>
38	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	3.5(1)	1	<i>catena</i> [Cu <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
40	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	3.4(1)	1	<i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
41	Dimethyl-Ethylchinolinium <sup>+</sup>	3.6(1)	1	<i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>

Alle Cuprate mit Chinoliniumkationen weisen  $\pi$ -Stacking auf mit einer Stapelfolge aus abwechselnd antiparallel angeordneten Aromaten. Diese sind in den Stapeln leicht versetzt (OFF) und bilden Schichtabstände um 3.5(1) Å aus. Mit Trimethylanilinium wurden in **36** ähnliche  $\pi$ -Wechselwirkungen gefunden. Hierbei liegen jedoch jeweils zwei Ringe mit einer OFF Stapelung übereinander und der Abstand der beiden aromatischen Flächen beträgt 3.8(1) Å. Die kürzeren Schichtabstände der Chinoline gehen dabei einher mit dem größeren aromatischen System, welches stärkere anziehende Wechselwirkungen zwischen den gestapelten Schichten erzeugen kann. Ein weiterer Punkt, welcher auf die Abstände der Schichten einwirkt, ist offensichtlich die Sterik. Bei den Trimethylchinoliniumionen sind alle Kohlenstoffatome sp<sup>2</sup>-hybridisiert und liegen exakt in einer Ebene. Bei dem Dimethyl-Ethylchinoliniumion kann die Ethylgruppe aus der aromatischen Ebene auslenken. Das Trimethylaniliniumion hingegen weist eine tetraedrische Koordination am Stickstoffatom auf und die Methylgruppen ragen aus der Ebene des Aromaten heraus. Damit können die Ebenen aufgrund sterischer Abstoßung weniger eng gepackt werden. Dem entsprechend steigen die hier beobachteten Schichtabstände geringfügig von Trimethylchinolinium über Dimethyl-Ethylchinolinium zu Trimethylanilinium von 3.4(1) Å auf 3.8(1) Å an, s. **Tabelle 4.4-1**.

Die Vernetzung durch  $\pi$ -H Wechselwirkungen ist erwartungsgemäß variabler als bei  $\pi$ -Stacking. Der Vernetzungsgrad der Kationen reicht hierbei von Dimeren über eindimensionale Ketten bis zu zweidimensionalen Netzwerken. Die kürzesten beobachteten Abstände zwischen Wasserstoffatomen und den Mittelpunkten der aromatischen Ringe reichen hierbei von 2.705(1) Å bis 3.398(3) Å, s. **Tabelle 4.4-2**.

**Tabelle 4.4-2** Verbindungen mit  $\pi$ -H Wechselwirkungen (EF bzw. VF)

Nr	Kation	Kürzester $\pi$ -H Abstand /Å	Vernetzungsgrad Kationen	Formeleinheit Anion
32	DeaH <sup>+</sup>	3.159(1)	2	[Cu <sub>3</sub> l <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
36	Tma <sup>+</sup> , Dmea <sup>+</sup>	3.206(1)	0	[Cu <sub>5</sub> l <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>
42	Tetramethyl-Tolyl-pyridinium <sup>+</sup>	3.104(1)	2	<i>catena</i> [Cu <sub>3</sub> l <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
44	Tma <sup>+</sup>	3.398(3)	1	<i>catena</i> [Cu <sub>4</sub> l <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
47	<i>p</i> -TolH <sup>+</sup>	2.943(1)	2	2D[CuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
54	Dmea <sup>+</sup>	2.705(1)	2	3D[Cu <sub>6</sub> l <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>

Obwohl die Ladungsdichte der Anilinium- Chinolinium- und Pyrimidinium-Kationen sehr gering ist, konnten mit ihnen größtenteils polymere Cuprate(I) erhalten werden. Bei den Kationen mit  $\pi$ -Stacking wurden bei drei von fünf Cupraten(I) *catena*-Strukturen erhalten und bei Kationen mit  $\pi$ -H Wechselwirkungen wurden bei sechs Cupraten(I) zwei *catena*-Strukturen sowie je eine zweidimensionale und eine dreidimensionale Gerüststruktur erhalten. Da Wechselwirkungen dieser Art auch in Lösung auftreten, besteht die Möglichkeit, dass aufgrund der  $\pi$ -Wechselwirkungen eine Art Templat ausgebildet wird, welches strukturdirigierende Effekte auf die Kristallisationsreaktion der Cuprate(I) ausübt.

#### 4.5 EINFLUSS VON N-H...X-CU UND C-H...X-CU WASSERSTOFFBRÜCKEN (X = Cl, Br, I)

Bei allen Halogenocupraten(I) dieser Arbeit konnte eine Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den organischen Kationen und den Halogenoliganden beobachtet werden. In jeder Verbindung sind dabei Wasserstoffbrücken enthalten, welche Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  aufweisen, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien der beiden Atome. Diese Wasserstoffbrücken führen in der Regel zu einer Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk und in lediglich fünf der Cuprate(I) erfolgt diese Vernetzung erst durch Wasserstoffbrücken, welche länger sind als die Summe ihrer van der Waals Radien<sup>[58]</sup>. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  sind in den **Tabellen 4.5-1 bis -3** gelistet und weisen selbst unterteilt nach den Halogenoliganden große Unterschiede auf. Die N-H...X-Cu Brücken sind in den folgenden Tabellen grau hinterlegt. Weiterhin sind die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  angegeben, bei welchen eine Verbrückung zu einer eindimensionalen Kette, zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur und zu einem dreidimensionalen Gerüst erfolgt. Ist das entsprechende Feld leer, so wird direkt zu einem höheren Grad vernetzt und wenn die enthaltenen Cuprate bereits allein diesen Vernetzungsgrad erfüllen, sind diese mit „/“ gekennzeichnet.

Die kürzeste N-H...Cl-Cu Wasserstoffbrücke der Chlorocuprate(I) wurde in **47** mit einem Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  von 2.149(1) Å beobachtet, s. **Tabelle 4.5-1**. Dieser Abstand kommt zustande, da hier kooperative Effekte durch ein benachbartes Wassermolekül wirken. Die nächst längeren Abstände werden mit dem starren DabcoH<sup>+</sup> mit 2.292(1) Å beobachtet und erst danach kommen die Brücken zu den Chinoliniumionen mit 2.36(1) Å. Die kürzeste Brücke in **37** fällt hierbei mit 2.651(1) Å aus dem Muster, da das entsprechende Wasserstoffatom an einem *catena*-Cuprat(I) gebunden ist und zwei gleichwertige, gegabelte Wasserstoffbrücken zur benachbarten Kette ausbildet.

**Tabelle 4.5-1** Wasserstoffbrücken der Chlorocuprate(I), N-H...X-Cu Brücken sind grau hinterlegt

Verbindung	Kation	Kürzeste $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ / Å	Vernetzungsgrad durch $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ / Å		
			1D	2D	3D
<b>24</b>	DabcoH <sup>+</sup>	2.292(1) N			2.787(1)
<b>28</b> (Cl und I)	MeI Dabco <sup>+</sup>	2.644(1)			2.644(1)
<b>37</b>	DabcoH <sup>+</sup>	2.651(1) N	/	2.651(1) N	2.813(1)
<b>40</b>	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	2.355(1) N	/		2.844(1)
<b>41</b>	Dimethyl-Ethylchinolinium <sup>+</sup>	2.374(6) N	/		2.731(5)
<b>47</b> <sup>295(2) K</sup>	<i>p</i> -TolH	2.149(1) N	/	/	3.042(1)
<b>49</b> <sup>295(2) K</sup>	Me-Urotropin <sup>+</sup>	2.66(1)	/	/	2.715(1)
<b>53</b>	Dabco(H <sub>1.15</sub> ) <sup>1.15+</sup>	2.753(1)	/	/	/

Bis auf **47** zeigen alle Chlorocuprate(I) eine Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  unterhalb der van der Waals Radien<sup>[58]</sup>. Den entsprechenden Wasserstoffbrücken in **47** könnten hierbei durch die  $\pi$ -H Wechselwirkungen der Toluidiniumionen entgegengewirkt werden, denn eine Verkürzung der Wasserstoffbrücken

würde hierbei eine schlechtere Wechselwirkung des zweidimensionalen Netzwerkes an Toluidiniumionen mit sich bringen.

Die kürzesten C-H...Cl-Cu Wasserstoffbrücken finden sich bei den MeIDabco<sup>+</sup>- und Me-Urotropin<sup>+</sup>-Kationen mit 2.65(1) Å. Diese sind um etwa 0.1 Å länger als mit den DabcoH<sub>1.15</sub><sup>1.15+</sup>-Sechserkolonnen in **53**. Jedoch handelt es sich bei **53** um ein Cuprat(I) mit einer Gerüststruktur bei dem die Kationen mittig in großen Poren liegen.

Die kürzesten C-H...Cl-Cu Wasserstoffbrücken sind dabei durchschnittlich um 0.3 Å länger als die entsprechenden N-H...Cl-Cu Wasserstoffbrücken.

**Tabelle 4.5-2** Wasserstoffbrücken der Bromocuprate(I), N-H...X-Cu Brücken sind grau hinterlegt

Verbindung	Kation	Kürzeste <i>d</i> (H...Br) / Å	Vernetzungsgrad durch <i>d</i> (H...Br) / Å		
			1D	2D	3D
<b>27</b>	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	2.43(1) N		2.862(9)	2.98(2)
<b>29</b> (Br und I)	MeIDabco <sup>+</sup>	2.763(1)		2.763(1)	2.821(1)
<b>31</b>	MeIDabcoH <sup>2+</sup>	2.349(1) N	2.816(1)		2.825(1)
<b>33</b>	DabcoMe <sup>+</sup>	2.886(1)			2.886(1)
<b>34</b>	DabcoH <sup>+</sup>	2.986(1)			2.986(1)
<b>39</b>	DabcoH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.606(7) N	/	2.606(7) N	2.798(7)
<b>45</b>	DabcoH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.381(1) N	/	/	2.92(1)
<b>48</b> <sup>295(2) K</sup>	Me-Urotropin <sup>+</sup>	2.936(6)	/	/	3.026(2)

Die kürzesten N-H...Br-Cu Wasserstoffbrücken werden bei Bromocupraten(I) mit den zweifach geladenen MeIDabcoH<sup>2+</sup> und DabcoH<sub>2</sub><sup>2+</sup> Kationen mit Abständen *d*(H...Br) von 2.36(2) Å gebildet. Mit dem Chinoliniumion werden wiederum etwas längere Abstände *d*(H...Br) von 2.43(1) Å erhalten. Die kürzesten Brücken in **39** fallen hier aus dem Muster, jedoch handelt es sich hier um relativ sphärische DabcoH<sub>2</sub><sup>2+</sup> Kationen, welche zwischen vier *catena*-Strängen liegen. Dabei tritt eine Vielzahl an C-H...Br-Cu Brücken auf, welche mit 2.798(7) Å vergleichsweise kurz ausfallen. Eine Packung der *catena*-Stränge, welche kürzere N-H...Br-Cu Brücken ermöglicht, würde dabei die Abstände der vielen C-H...Br-Cu verlängern.

Die kürzesten C-H...Br-Cu Brücken schwanken von 2.763(1) Å bis 2.986(1) Å in der Reihe von MeIDabco<sup>+</sup> zu DabcoH<sup>+</sup> und sind damit in durchschnittlich um 0.4 Å länger als die entsprechenden N-H...Br-Cu Brücken.

Weiterhin zeigen alle Bromocuprate(I) eine Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit Wasserstoffbrücken mit Abständen *d*(H...Br) welche kürzer sind als die Summe ihrer van der Waals Radien<sup>[58]</sup>.

**Tabelle 4.5-3** Wasserstoffbrücken der Iodocuprate(I), N-H...X-Cu Brücken sind grau hinterlegt

Verbindung	Kation	Kürzeste $d(\text{H}\cdots\text{I}) / \text{Å}$	Vernetzungsgrad durch $d(\text{H}\cdots\text{I}) / \text{Å}$		
			1D	2D	3D
<b>26</b>	MeIDabcoH <sup>2+</sup>	2.560(1) N	2.893(1)	2.871(1)	2.961(1)
<b>30</b>	MeIDabco <sup>+</sup>	3.00(1)		3.00(1)	3.185(4)
<b>32</b>	DeaH <sup>+</sup>	2.582(1) N	3.086(1)		3.203(1)
<b>35</b>	MeIDabco <sup>+</sup>	2.829(7)			2.91(1)
<b>36</b>	Tma <sup>+</sup> , Dmea <sup>+</sup>	2.992(2)			3.029(2)
<b>38</b>	Trimethylchinolinium <sup>+</sup>	3.14(1)	/		3.24(1)
<b>42</b>	Tetramethyl-Tolyl- pyridinium <sup>+</sup>	3.099(4)	/	3.099(4)	3.219(2)
<b>43</b>	MeIDabco <sup>+</sup>	3.071(1)	/	3.071(1)	3.159(1)
<b>44</b>	Tma <sup>+</sup>	3.076(2)	/	3.112(1)	3.132(3)
<b>46</b> <sup>295(2) K</sup>	DeaH <sup>+</sup>	2.872(3)	/		2.988(2)
<b>50</b> <sup>295(2) K</sup>	PmedaH <sup>2+</sup>	2.916(1) N	/	/	3.095(1)
<b>54</b>	Dmea <sup>+</sup>	3.046(1)	/	/	/

Die kürzesten N-H...I-Cu Wasserstoffbrücken werden bei den Iodocupraten(I) mit dem zweifach geladenen MeIDabcoH<sup>2+</sup> und dem einfach geladenen DeaH<sup>+</sup> Kationen mit Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 2.57(1) Å beobachtet. Das zweifach geladene PmedaH<sup>2+</sup> Dikation zeigt lediglich Wasserstoffbrücken ab 2.916(1) Å. Bei dieser Verbindung handelt es sich jedoch auch um eine hoch verbrückte Schichtstruktur, in welchen die Kationen in Poren liegen und kürzere N-H...I-Cu Brücken würden eine Verlängerung einer Vielzahl an C-H...I-Cu Brücken mit sich bringen. Des Weiteren wurde diese Struktur bei Raumtemperatur gemessen, und die PmedaH<sup>2+</sup> Moleküle weisen bei diesen Temperaturen eine sehr hohe Beweglichkeit auf. In **38** werden keine N-H...I-Cu Brücken beobachtet. Stattdessen bildet sich (ähnlich dem Chlorocuprat(I) von **47**) ein kooperatives Wasserstoffbrückensystem mithilfe von Wassermolekülen zwischen den Chinoliniumkationen und dem *catena*-Cuprat(I). In **46** sind die kürzesten N-H...I-Cu Brücken ebenso länger als die entsprechenden C-H...I-Cu Brücken, jedoch handelt es sich hierbei um Kationen, welche einerseits stark fehlgeordnet vorliegen und andererseits bei Raumtemperatur sehr bewegliche Ethylreste aufweisen, welche in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Ammoniumwasserstoffatomen liegen.

Die kürzesten C-H...I-Cu Brücken weisen Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 2.829(2) Å bis 3.14(1) Å auf und schwanken damit scheinbar unabhängig von den verwendeten Kationen um 0.29 Å. Ausgenommen von drei Verbindungen (**35** mit einer sehr kurzen Brücke zu einer isolierten Cu<sub>3</sub> Einheit, **38** mit kooperativen Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen und **46** mit stark fehlgeordneten Kationen bei Raumtemperatur) schwanken die Werte lediglich um 0.1 Å.

Unter Ausschluss der genannten Ausreißer sind die kürzesten N-H...I-Cu Brücken durchschnittlich um etwa 0.5 Å kürzer als die entsprechenden C-H...I-Cu Brücken.

Vier der zwölf Iodocuprate(I) zeigen eine dreidimensionale Vernetzung durch Wasserstoffbrücken erst bei Abständen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  welche länger sind als die Summe ihrer van der Waals Radien<sup>[58]</sup>.

Bei allen hier beschriebenen Halogenocupraten(I) fällt auf, dass Kationen, welche  $\pi$ -Stacking ausbilden, tendenziell etwas längere Wasserstoffbrücken bilden. Die Chinoliniumionen bilden bei den Chlorcupraten **40** und **41** um 0.05 Å längere Brücken und bei dem Bromocuprat(I) **27** sind die Brücken um 0.06(2) Å länger als bei vergleichbaren Verbindungen. Bei dem Iodocuprat(I) **38** sind die kürzesten beobachteten Wasserstoffbrücken ebenso um 0.06 Å länger als bei vergleichbaren Verbindungen mit Kationen ohne  $\pi$ -Stacking. Dies könnte daran zu liegen, dass die gestapelten Kationen eine relativ starre Ausrichtung zu den benachbarten Aromaten mit einer festen Versetzung quer zur Stapelung aufweisen. Dadurch sind die einzelnen aromatischen Kationen nicht beliebig zu den Cupraten(I) beweglich, da eine Verkürzung der Abstände zu den Cupraten(I) mitunter eine schlechtere Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme zur Folge haben kann.





## 5 ZUSAMMENFASSUNG

---

Ziel dieser Arbeit war es, ein breites Fundament an neuen Strukturen von Halogenocupraten(I) für nachfolgende Untersuchungen zu den photophysikalischen Eigenschaften dieser Substanzen zu schaffen. Besonderes Interesse galt dabei Schicht- und Gerüststrukturen der Halogenocuprate(I), welche in der Literatur bisher vergleichsweise selten erhalten wurden.

Basierend auf sechs unterschiedlichen Aminen konnten 13 Kristallstrukturen von organischen Ammoniumhalogenid Salzen und fünf Polyiodid Salzstrukturen synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurden sechs temperaturabhängige Phasenumwandlungen gefunden und bei vier dieser Phasenumwandlungen konnte die Strukturänderung durch Einkristalldaten diskutiert werden.

Mit diesen organischen Salzen konnten 31 Cuprate synthetisiert und über Einkristallstrukturanalysen charakterisiert werden. Darunter finden sich drei Monomere, zehn Cluster, zehn *catena*-Strukturen sowie drei zweidimensionalen Schichten und fünf dreidimensionalen Gerüststrukturen.

Die Polymere der beiden zuletzt genannten Vertreter addieren sich zu 39 % der in dieser Arbeit synthetisierten Cuprate. Ein derart hoher Anteil der sonst selten beobachteten Schicht- und Gerüststrukturen der Cuprate wurde mitunter über Kationen bzw. Liganden mit Chelateffekten erzielt. So bestehen vier dieser Polymere aus isolierten Clustern, welche (ähnlich zu MOFs) über Urotropin oder Thiocyanat zu Polymeren verbrücken. Weiterhin scheinen auch Dabco Kationen mit einem nicht einheitlichen Protonierungsgrad die Bildung von Gerüststrukturen zu fördern. Diese Kationen können Kolonnen definierter Länge bilden, und wurden sowohl in dieser Arbeit, als auch in der von S. Maderlehner<sup>[10]</sup> in anisotropen Poren von Halogenocuprat(I)-Gerüststrukturen gefunden. Kationen, welche zu  $\pi$ -Stacking fähig sind, bildeten größtenteils *catena*-Halogenocuprate(I).

Derivate von Dabco eignen sich dabei als besonders gut für die Synthese von Halogenocupraten(I). So konnten beispielsweise allein mit MeIDabco sieben Halogenocuprate(I) synthetisiert werden. Ob Reaktionen mit den analogen Chloro- und Bromo-Verbindung ebenso gut funktionieren gilt es noch zu untersuchen.

Im Zuge von Reaktionen mit *para*-Toluidinium Kationen in Aceton wurden 2,4,6-Trimethylchinolinium Kationen synthetisiert und es konnte nach einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Ketonen der Bildungsmechanismus dieser Reaktion vorgeschlagen werden. Abhängig von unterschiedlichen Substituenten der Aniline und Ketone konnte ebenso unterschiedliche Alkylierungsmuster an den Chinoliniumionen erhalten werden. Diese Chinoliniumionen zeigen  $\pi$ -Stacking, welches in dieser Arbeit in Cupraten(I) zu einer Häufung an *catena*-Strukturen führte. Der Großteil der Heterocyclensynthesen dieser Arbeit wurde mit Chloro-Verbindungen durchgeführt. In Stichproben hat sich aber bereits gezeigt, dass diese auch mit den Bromo- und Iodo-Verbindungen kristallisieren.

Halogenocuprate(I) sind metastabile Verbindungen deren Bildung kinetischer Reaktionskontrolle unterliegen. *Ex situ* Alkylierungen analog zu der in dieser Arbeit

durchgeführten Alkylierung von Dabco zu MeIDabco ermöglichen Synthesen von Halogenocupraten(I) bei tieferen Temperaturen als es gängige *in situ* Alkylierungsreaktionen ermöglichen. Außerdem können Halogenocuprate(I) mit verschiedenster und exakt justierter Alkylierung der organischen Kationen erhalten werden.

In dieser Arbeit wurden häufig unterschiedliche Strukturen an Halogenocupraten(I) unter sehr ähnlichen und manchmal sogar unter identischen Reaktionsbedingungen erhalten. Diese Diversität an Strukturen bei ähnlichen Reaktionsbedingungen spricht für geringe energetische Unterschieden dieser Substanzklasse. Einerseits ist das ein Segen für die strukturelle Vielfalt der Halogenocuprate(I), andererseits ein Fluch für ihre Reproduzierbarkeit.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] C. Hasselgren Amby, S. Jagner, I. Dance, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 257-275.
- [2] K. Bigalke, A. Hans, H. Hartl, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1988**, *563*, 96-104.
- [3] M. Hoyer, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598-599*, 151-162.
- [4] A. K. Nurtaeva, E. M. Holt, *Acta Crystallographica Section C* **1998**, *54*, 594-597.
- [5] J. A. Baglio, H. A. Weakliem, F. Demelio, P. A. Vaughan, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, *32*, 795-801.
- [6] R. P. Hammond, D. J. Chesnut, J. A. Zubieta, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *158*, 55-60.
- [7] J. E. Kuperstock, A. N. Ley, R. D. Pike, *Journal of Chemical Crystallography* **2009**, *39*, 131-137.
- [8] E. Redel, C. Rohr, C. Janiak, *Chemical Communications* **2009**, 2103-2105.
- [9] E. Redel, M. Fiederle, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1139-1147.
- [10] S. Maderlehner, *Dissertation, Halogenocuprate(I)*, **2015**.
- [11] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 1-45.
- [12] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1-18.
- [13] S. Mishra, E. Jeanneau, H. Chermette, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Dalton Transactions* **2008**, 620-630.
- [14] G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **1994**, *50*, 1576-1578.
- [15] M. Asplund, S. Jagner, *Acta chemica Scandinavica. Series A. Physical and inorganic chemistry* **1984**, *38*, 129-134.
- [16] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chemica Scandinavia A* **1984**, *38*, 807-811.
- [17] A. K. Nurtaeva, G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **1998**, *54*, 597-600.
- [18] R. Frydrych, T. Muschter, I. Bruedgam, H. Hartl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 679-688.
- [19] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1986**, *A40*, 177-181.
- [20] M. Ghalib, P. G. Jones, C. Schulzke, D. Sziebert, L. Nyulászi, J. W. Heinicke, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 2117-2127.
- [21] L.-P. Wei, Z.-G. Ren, L.-W. Zhu, W.-Y. Yan, S. Sun, H.-F. Wang, J.-P. Lang, Z.-R. Sun, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4493-4502.
- [22] P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freeman, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 6890-6899.
- [23] H. J. Schugar, C.-C. Ou, J. A. Thich, J. A. Potenza, T. R. Felthouse, M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, W. Furey, R. A. Lalancette, *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 543-552.
- [24] N. Assavathorn, R. P. Davies, A. J. P. White, *Polyhedron* **2008**, *27*, 992-998.
- [25] Z.-H. Wei, H.-X. Li, M.-L. Cheng, X.-Y. Tang, Y. Chen, Y. Zhang, J.-P. Lang, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2808-2817.
- [26] S. J. Ferrara, J. T. Mague, J. P. Donahue, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 6567-6576.
- [27] P.-K. Liao, D.-R. Shi, J.-H. Liao, C. W. Liu, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 4921-4929.
- [28] B. Li, J.-H. Liao, H.-T. Tang, Y.-J. Li, C. W. Liu, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 14384-14387.
- [29] J. Song, Y. Hou, L. Zhang, Y. Fu, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3750-3755.
- [30] N. P. Rath, E. M. Holt, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 665-667.
- [31] Z.-H. Wei, C.-Y. Ni, H.-X. Li, Z.-G. Ren, Z.-R. Sun, J.-P. Lang, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 4836-4838.

- [32] A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, L. Y. Ukhin, N. A. Dolgopolva, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 63, 17-22.
- [33] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1985**, A39, 799-802.
- [34] H. Hartl, J. Fuchs, *Angewandte Chemie* **1986**, 98, 550-551.
- [35] Q. Hou, J.-J. Zhao, T.-Q. Zhao, J. Jin, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, 184, 1756-1760.
- [36] E. Jalilian, S. Lidin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2010**, 66, m227-m230.
- [37] H. Hartl, I. Bruedgam, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, 44, 936-941.
- [38] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *CrystEngComm* **2012**, 14, 3894-3901.
- [39] H. Chan, Y. Chen, M. Dai, C.-N. Lue, H.-F. Wang, Z.-G. Ren, Z.-J. Huang, C.-Y. Ni, J.-P. Lang, *CrystEngComm* **2012**, 14, 466-473.
- [40] S. Andersson, M. Hakansson, S. Jagner, *Inorganica Chimica Acta* **1993**, 209, 195-199.
- [41] S. Andersson, S. Jagner, *Acta chemica scandinavica. Series A. Physical and inorganic chemistry* **1987**, 41, 230-236.
- [42] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chemica Scandinavia A* **1982**, 36, 751-755.
- [43] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, in *Zeitschrift für Naturforschung B, Vol. 40*, **1985**, p. 1032.
- [44] A. Pfitzner, D. Schmitz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, 623, 1555-1560.
- [45] W. Büssem, H. Fischer, E. Gruner, *Naturwissenschaften* **1935**, 23, 740-740.
- [46] V. N. D. A.V.Pavlyuk, M.G.Mys'kiv, *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* **2003**, 29, 213.
- [47] E. Jalilian, S. Lidin, *CrystEngComm* **2011**, 13, 5730-5736.
- [48] C. Brink, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 158-163.
- [49] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, 635, 508-512.
- [50] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 3712-3754.
- [51] T. F. Faessler, M. Hunziker, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 5380-5381.
- [52] K. L. Stevenson, R. S. Dhawale, A. Horváth, O. Horváth, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 3670-3676.
- [53] S. Ahrland, P. Blauenstein, B. Tagesson, D. Tuhtar, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1980**, 34, 265-272.
- [54] S. Ahrland, K. Nilsson, B. Tagesson, *Acta Chemica Scandinavica A* **1983**, 37, 193-201.
- [55] S. Ahrland, B. Tagesson, *Acta Chem. Scand. A* **1977**, 31.
- [56] J.-A. van den Berg, K. R. Seddon, *Crystal Growth & Design* **2003**, 3, 643-661.
- [57] R. Taylor, O. Kennard, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 5063-5070.
- [58] A. Bondi, *The Journal of physical chemistry* **1964**, 68, 441-451.
- [59] I. Dance, M. Scudder, *Chemistry—A European Journal* **1996**, 2, 481-486.
- [60] P. A. W. Dean, I. G. Dance, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Acta Crystallographica Section C* **2001**, 57, 1030-1031.
- [61] I. Dance, M. Scudder, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 1587-1594.
- [62] I. Boldog, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, K. V. Domasevitch, *Acta Crystallographica Section C* **2009**, 65, o248-o252.
- [63] J. J. Perry, G. J. McManus, M. J. Zaworotko, *Chemical communications* **2004**, 2534-2535.
- [64] C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *Journal of molecular biology* **1991**, 218, 837-846.
- [65] E. T. Kool, *Annual review of biophysics and biomolecular structure* **2001**, 30, 1-22.
- [66] E. Jalilian, R.-Z. Liao, F. Himo, H. Brismar, F. Laurell, S. Lidin, *CrystEngComm* **2011**, 13, 4729-4734.

- [67] Q. Hou, X.-J. Qu, J. Jin, J.-J. Zhao, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Cluster Sci.* **2011**, *22*, 715-722.
- [68] V. Pawlowski, G. Knör, C. Lennartz, A. Vogler, *European journal of inorganic chemistry* **2005**, *2005*, 3167-3171.
- [69] D. M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 13509-13520.
- [70] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorganic chemistry* **2012**, *52*, 2292-2305.
- [71] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chemical reviews* **1999**, *99*, 3625-3648.
- [72] C. L. Raston, A. H. White, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 2153-2156.
- [73] N. P. Rath, E. M. Holt, K. Tanimura, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3934-3938.
- [74] K. R. Kyle, P. C. Ford, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5005-5006.
- [75] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 10576-10584.
- [76] K. R. Kyle, J. DiBenedetto, P. C. Ford, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 714-715.
- [77] P. C. Ford, A. Vogler, *Accounts of chemical research* **1993**, *26*, 220-226.
- [78] M. Vitale, W. E. Palke, P. C. Ford, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 8329-8336.
- [79] M. Vitale, P. C. Ford, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219*, 3-16.
- [80] E. Cariati, J. Bourassa, *Chemical Communications* **1998**, 1623-1624.
- [81] E. Cariati, X. Bu, P. C. Ford, *Chemistry of materials* **2000**, *12*, 3385-3391.
- [82] M. Vitale, C. K. Ryu, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 561-566.
- [83] C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 869-874.
- [84] A. Vogler, H. Kunkely, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7211-7212.
- [85] X. Liu, G.-C. Guo, A.-Q. Wu, L.-Z. Cai, J.-S. Huang, *Inorganic chemistry* **2005**, *44*, 4282-4286.
- [86] D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 4471-4486.
- [87] M. J. Leidl, F.-R. Kächle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 11823-11836.
- [88] R. Czerwieńiec, J. Yu, H. Yersin, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8293-8301.
- [89] R. Czerwieńiec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 9826-9830.
- [90] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2622-2652.
- [91] A. Pfitzner, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 1891-1898.
- [92] L. Helmholtz, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 886-889.
- [93] O. Oeckler, A. Simon, in *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, Vol. 215*, **2000**, p. 13.
- [94] F. Aebi, *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 369-378.
- [95] H. R. Oswald, Y. Iitaka, S. Locchi, A. Ludi, *Helvetica Chimica Acta* **1961**, *44*, 2103-2109.
- [96] M. Sánchez-Andújar, S. Yáñez-Vilar, B. Pato-Doldán, C. Gómez-Aguirre, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 13026-13032.
- [97] M. Bi, G. Li, Y. Zou, Z. Shi, S. Feng, *Inorg Chem* **2007**, *46*, 604-606.
- [98] Y. Zhang, X. He, J. Zhang, P. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 29-32.
- [99] Y. Zhang, T. Wu, R. Liu, T. Dou, X. Bu, P. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2047-2049.
- [100] M. Bi, G. Li, J. Hua, Y. Liu, X. Liu, Y. Hu, Z. Shi, S. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2066-2070.
- [101] M. Szafranski, A. Katrusiak, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 6779-6785.

- [102] A. Katrusiak, M. Ratajczak-Sitarz, E. Grech, *Journal of Molecular Structure* **1999**, *474*, 135-141.
- [103] L. Wang, Y. Wang, F. Guo, Y. Zheng, P. S. Bhadury, Z. Sun, *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 6053-6056.
- [104] K. Izod, C. M. Dixon, E. McMeekin, L. Rodgers, R. W. Harrington, U. Baisch, *Organometallics* **2014**, *33*, 378-386.
- [105] M. Hoshi, O. Kaneko, M. Nakajima, S. Arai, A. Nishida, *Organic Letters* **2014**, *16*, 768-771.
- [106] P. C. Miranda, L. M. Rodrigues, M. S. T. Goncalves, S. P. G. Costa, R. Hrdina, A. M. F. Oliveira-Campos, *Adv. Colour Sci. Technol.* **2001**, *4*, 21-27.
- [107] A. M. Salunkhe, E. R. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1519-1522.
- [108] H. C. Brown, L. T. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2746-2753.
- [109] M. Periasamy, J. V. B. Kanth, C. K. Reddy, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1995**, 427-430.
- [110] H. Vittenet, *Bull. Soc. Chim.* **1897**, *17*, 705.
- [111] J. L. Kane, *Patent US1355048, Dye of the magenty type*, **1920**.
- [112] C. F. H. Allen, G. F. Frame, C. V. Wilson, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 732-749.
- [113] D & C Green No. 6, *Fed. Regist.* **1982**, *47*, 14138-14147.
- [114] X. Zhou, W. Wu, X. Liu, C.-S. Lee, *Org Lett* **2008**, *10*, 5525-5528.
- [115] C. Wolf, R. Lerebours, *J Org Chem* **2003**, *68*, 7077-7084.
- [116] X. Su, P. G. Jessop, M. F. Cunningham, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 1889-1894.
- [117] M. Chou, L. Lessinger, M. Chiang, *Acta Crystallographica Section C* **1987**, *43*, 322-324.
- [118] C. M. Zakaria, G. Ferguson, A. J. Lough, C. Glidewell, *Acta Crystallographica Section C* **2003**, *59*, m271-m274.
- [119] W. Yan, J. Yu, Z. Shi, P. Miao, K. Wang, Y. Wang, R. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 151-158.
- [120] L. Bai, B.-Z. Lin, Q.-Q. Wang, *Chin. J. Struct. Chem.* **2009**, *28*, 541-546.
- [121] M. Xue, G. Zhu, H. Ding, L. Wu, X. Zhao, Z. Jin, S. Qiu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1481-1488.
- [122] O. M. Yaghi, H. Li, M. O'Keeffe, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *453*, 127-133.
- [123] J. C. Duff, E. J. Bills, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1932**, 1987-1988.
- [124] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, **1989**.
- [125] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1974**, *6*, 693-700.
- [126] A. H. N. Mousa, *J. Chem. Thermodyn.* **1981**, *13*, 201-202.
- [127] D. Ambrose, I. J. Lawrenson, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1972**, *4*, 755-761.
- [128] F. Macdonald, D. R. Lide, R. Morris, American Chemical Society, **2007**, pp. CINF-009.
- [129] E. J. Bowen, P. D. Lawley, *Nature (London, U. K.)* **1949**, *164*, 572-573.
- [130] Y. V. Konobeev, Izd. "Nauka" Leningrad. Otd., **1969**, pp. 209-213.
- [131] H. Oikawa, T. Mitsui, T. Onodera, H. Kasai, H. Nakanishi, T. Sekiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2003**, *42*, L111-L113.
- [132] M. Uehara, K. Watanabe, Y. Tajiri, H. Nakamura, H. Maeda, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 134709.
- [133] M. E. Vilsmeier, *Masterarbeit, Halogenocuprate(I)*, **2013**.
- [134] G. von Eller, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1955**, *78*, 157-213.
- [135] M. Colapietro, A. Domenicano, G. Portalone, *Acta Crystallographica Section B* **1982**, *38*, 2825-2829.
- [136] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 10656-10668.
- [137] H. M. M. Hesse, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg thieme Verlag, **1996**.

- [138] A. D. Finke, D. L. Gray, J. S. Moore, *Acta Crystallographica Section E* **2010**, 66, o377.
- [139] R. S. Rowland, R. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 7384-7391.
- [140] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallographica* **1967**, 23, 90-91.
- [141] K.-F. Tebbe, K. Nagel, *Acta Crystallographica Section C* **1995**, 51, 1388-1390.
- [142] K.-F. Tebbe, *Acta Crystallographica Section C* **1983**, 39, 154-159.
- [143] R. D. Harcourt, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 5195-5201.
- [144] K.-F. Tebbe, U. Georgy, *Acta Crystallographica Section C* **1986**, 42, 1675-1678.
- [145] R. S. Mulliken, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 811-824.
- [146] E. L. Rimmer, R. D. Bailey, W. T. Pennington, T. W. Hanks, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1998**, 2557-2562.
- [147] A. Peuronen, H. Rinta, M. Lahtinen, *CrystEngComm* **2015**, 17, 1736-1740.
- [148] W. R. Vaughan, *Org. Synth.* **1948**, 28, 49-51.
- [149] G. Heinisch, H. Kopelent-Frank, *Progress in medicinal chemistry* **1992**, 29, 141-183.
- [150] G. Collin, H. Höke, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* **2000**.
- [151] O. Reiser, **2016**.
- [152] A. Chaskar, V. Padalkar, K. Phatangare, B. Langi, C. Shah, *Synth. Commun.* **2010**, 40, 2336-2340.
- [153] C. R. Conard, M. A. Dolliver, *Org. Synth.* **1932**, XII, 22-24.
- [154] M. P. Johansson, J. Olsen, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, 4, 1460-1471.
- [155] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, 37.
- [156] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chemica Scandinavica* **1988**, 42, 691-697.
- [157] S.-H. Liu, J.-D. Chen, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 6499-6501.
- [158] N. P. Rath, E. M. Holt, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**, 311-312.
- [159] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, A. Camus, N. Marsich, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 37-45.
- [160] M. Du, C.-K. Lam, X.-H. Bu, T. C. W. Mak, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7, 315-318.
- [161] M. Cushion, P. Ebrahimpour, M. F. Haddow, A. J. Hallett, S. M. Mansell, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Transactions* **2009**, 1632-1635.
- [162] L. Q. Hatcher, M. A. Vance, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 3004-3013.
- [163] B. Gustafsson, M. Håkansson, S. Jagner, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 209-214.
- [164] Gneu, M. J. Leidl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, *Dalton Transactions* **2015**, 44, 8506-8520.
- [165] B. Xin, G. Zeng, L. Gao, Y. Li, S. Xing, J. Hua, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Dalton Transactions* **2013**, 42, 7562-7568.
- [166] D. Braga, L. Maini, P. P. Mazzeo, B. Ventura, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 1553-1559.
- [167] A. M. Kirillov, P. Smoleński, Z. Ma, M. F. C. G. da Silva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Organometallics* **2009**, 28, 6425-6431.
- [168] M. Porchia, F. Benetollo, F. Refosco, F. Tisato, C. Marzano, V. Gandin, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2009**, 103, 1644-1651.
- [169] E. Boess, D. Sureshkumar, A. Sud, C. Wirtz, C. Farès, M. Klusmann, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 8106-8109.
- [170] B. R. M. Lake, A. Ariafard, C. E. Willans, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 12729-12733.
- [171] S. J. M. Asplund, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1984**, 38, 725-730.
- [172] K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, N. V. Pervukhina, D. Y. Naumov, E. G. Boguslavsky, M. B. Bushuev, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 515-524.
- [173] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Crystallographica Section C* **1987**, 43, 1089-1091.

- [174] A. J. Canty, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, N. J. Minchin, A. H. White, *Australian Journal of Chemistry* **1987**, *40*, 1881-1891.
- [175] S. J. S. Andersson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1987**, *41*, 230-236.
- [176] W. Lu, Q.-Y. Zhu, Y. Zhang, X.-M. Lin, J. Dai, *Acta Crystallographica Section C* **2007**, *63*, m496-m498.
- [177] T. J. Williams, J. T. W. Bray, B. R. M. Lake, C. E. Willans, N. A. Rajabi, A. Ariafard, C. Manzini, F. Bellina, A. C. Whitwood, I. J. S. Fairlamb, *Organometallics* **2015**, *34*, 3497-3507.
- [178] B. Gustafsson, M. Håkansson, S. Jagner, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 1309-1312.
- [179] E. Dubler, E. Gyr, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1466-1473.
- [180] G. Rücker, *Pharmazie in unserer Zeit* **1996**, *25*, 220-220.
- [181] R. Kanehama, M. Umemiya, F. Iwahori, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, Y. Yokochi, H. Ito, S.-i. Kuroda, H. Kishida, H. Okamoto, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7173-7181.
- [182] T. Kuroda-sowa, A. Hirota, M. Munakata, M. Maekawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1996**, *285*, 69-74.
- [183] S.-Y. Kwon, J.-H. Cho, H.-I. Lee, U. Lee, D.-Y. Noh, *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 510-512.
- [184] S. Ichikawa, K. Takahashi, M. Matsuda, H. Tajima, H. Mori, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10130-10134.
- [185] R. E. Andrew, C. M. Storey, A. B. Chaplin, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 8937-8944.
- [186] E. W. Ainscough, E. N. Baker, A. M. Brodie, N. G. Larsen, K. L. Brown, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1981**, 1746-1752.
- [187] A. M. Kirillov, P. Smoleński, M. Haukka, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Organometallics* **2009**, *28*, 1683-1687.
- [188] G. A. Bowmaker, W. Jirong, R. D. Hart, A. H. White, P. C. Healy, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 787-795.
- [189] M. A. A. S. F. Haddad, R. D. Willet, B. Twamley, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, m76-m78.
- [190] R. D. W. S. Haddad, *J. Chem. Cryst.* **2001**, *31*, 37-43.
- [191] B. T. R. D. Willet, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 706-708.
- [192] H. Hartl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 927-928.
- [193] S.-L. Li, F.-Q. Zhang, X.-M. Zhang, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 8062-8065.
- [194] M. E. Straumanis, L. S. Yu, *Acta Crystallographica Section A* **1969**, *25*, 676-682.
- [195] M. Andrzejewski, A. Olejniczak, A. Katrusiak, *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 4892-4899.
- [196] C. Hasselgren, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 137-141.
- [197] J.-H. Yu, J.-Q. Xu, Y.-J. Song, H.-Y. Bie, J. Lu, T.-G. Wang, *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 1030-1036.
- [198] X.-M. Zhang, J.-J. Hou, C.-H. Guo, C.-F. Li, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 554-559.
- [199] T. S. Lobana, R. Sultana, R. J. Butcher, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 11382-11384.
- [200] Z. Jiang, G. Tang, L. Lu, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, *64*, m958-m959.
- [201] S. Betanzos-Lara, C. Gómez-Ruiz, L. R. Barrón-Sosa, I. Gracia-Mora, M. Flores-Álamo, N. Barba-Behrens, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2012**, *114*, 82-93.
- [202] D. D. Swank, D. O. Nielson, R. D. Willett, *Inorganica Chimica Acta* **1973**, *7*, 91-96.
- [203] R. Vafazadeh, A. C. Willis, *Synthesis, Structure and Electrochemistry of Tetranuclear Oxygen-Centered Copper(II) Clusters with Acetylacetonone and Benz-pyrazole Hydrolyzed Derivatives as Ligand, Vol. 63*, **2016**.
- [204] L. Garzón-Tovar, Á. Duarte-Ruiz, K. Wurst, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *32*, 64-67.
- [205] J.-P. Lang, Q.-F. Xu, R.-X. Yuan, B. F. Abrahams, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 4741-4745.



- [206] B. Li, Y. Peng, G. Li, J. Hua, Y. Yu, D. Jin, Z. Shi, S. Feng, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 2192-2201.
- [207] H.-H. Li, Z.-R. Chen, Y. Liu, J.-B. Liu, L.-Q. Guo, J.-Q. Li, *Journal of Molecular Structure* **2009**, *934*, 112-116.
- [208] T. Wu, M. Li, D. Li, X.-C. Huang, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 568-574.
- [209] X. Liu, G. Li, M. Bi, Y. Hu, Y. Yu, Z. Shi, S. Feng, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 1601-1607.
- [210] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chemical Communications* **2003**, 1346-1347.
- [211] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1339-1341.
- [212] H. Kitagawa, H. Ohtsu, M. Kawano, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12395-12399.
- [213] A. I. Popov, *Vol. 1*, **1967**, pp. 225-264.
- [214] W. J. Gee, S. R. Batten, *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 2335-2343.
- [215] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 378-379.
- [216] W. Li, R.-H. Hui, P. Zhou, P. Hou, Z.-L. You, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2012**, *42*, 256-259.
- [217] E. Jalilian, S. Lidin, *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 768-772.
- [218] S. Maderlehner, M. J. Leidl, H. Yersin, A. Pfitzner, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 19305-19313.
- [219] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 149-156.
- [220] W. Huang, H. Wei, L. Li, J. Qian, C. Zhang, *Journal of Cluster Science* **2016**, *27*, 1463-1474.
- [221] M. Szafranski, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 7904-7913.
- [222] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 11721-11731.
- [223] B. Scott, R. Willett, A. Sacconi, F. Sandrolini, B. L. Ramakrishna, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *248*, 73-80.
- [224] R. D. Willett, B. Twamley, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 954-957.
- [225] N. Louvain, N. Mercier, M. Kurmoo, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 1654-1660.
- [226] G. Margraf, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Journal of Chemical Crystallography* **2007**, *37*, 503-506.
- [227] B. Scott, R. Willett, L. Porter, J. Williams, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 2483-2492.
- [228] E. A. Goresnik, D. Schollmeyer, M. G. Mys'kiv, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2005**, *31*, 185-189.
- [229] G. Helgesson, S. Jagner, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, 2413-2420.
- [230] E. Goresnik, D. Schollmeyer, M. Mys'kiv, *Acta Crystallographica Section C* **2005**, *61*, m127-m129.
- [231] J. D. Kildea, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3825-3827.
- [232] L. C. Andrews, H. J. Bernstein, *Acta Crystallographica Section A* **1988**, *44*, 1009-1018.
- [233] F. Mahdjour-Hassan-Abadi, H. Hartl, J. Fuchs, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 514-515.
- [234] H. Hartl, I. Brüdgam, *Z. Naturforsch.* , 936-941
- [235] J. R. D. DeBord, Y.-j. Lu, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chemical Communications* **1997**, 1365-1366.
- [236] T. C. W. Mak, W.-K. Li, W.-H. Yip, *Acta Crystallographica Section C* **1983**, *39*, 134-136.
- [237] T. C. W. Mak, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 620-622.
- [238] K. M. Harmon, P. K. Keefer, *Journal of Molecular Structure* **1992**, *270*, 19-31.
- [239] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5121-5132.
- [240] L.-X. Hu, F. Wang, Y. Kang, J. Zhang, *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 7139-7144.

- [241] D. Schneider, A. Schier, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, *59*, 1395-1399.
- [242] J. A. Rusanova, K. V. Domasevitch, O. Y. Vassilyeva, V. N. Kokozay, E. B. Rusanov, S. G. Nedelko, O. V. Chukova, B. Ahrens, P. R. Raithby, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 2175-2182.
- [243] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 1053-1059.
- [244] F. Wöhler, *Annalen der Physik* **1828**, *87*, 253-256.
- [245] Y. Okaya, C. B. Knobler, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 928-930.
- [246] G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Transactions* **2009**, 5447-5449.
- [247] G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, C. Pakawatchai, B. W. Skelton, Y. Thanyasirikul, A. H. White, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 350-368.
- [248] P. Bombicz, I. Mutikainen, M. Krunks, T. Leskelä, J. Madarász, L. Niinistö, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 513-525.
- [249] R. C. Bott, G. A. Bowmaker, C. A. Davis, G. A. Hope, B. E. Jones, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 651-657.
- [250] L. Jia, L.-Q. Kong, D.-C. Li, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, *64*, m568-m569.
- [251] W. A. Spofford, III, E. L. Amma, *Acta Crystallographica Section B* **1970**, *26*, 1474-1483.
- [252] F. B. Stocker, M. A. Troester, D. Britton, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 3145-3153.
- [253] F. Grifasi, M. R. Chierotti, C. Garino, R. Gobetto, E. Priola, E. Diana, F. Turci, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 2929-2939.
- [254] C. Akers, S. W. Peterson, R. D. Willett, *Acta Crystallographica Section B* **1968**, *24*, 1125-1126.
- [255] N. R. Kunchur, M. R. Truter, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1958**, 2551-2557.
- [256] B. L. Allwood, P. I. Moysak, H. S. Rzepa, D. J. Williams, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 1127-1129.
- [257] M. M. Heravi, F. Derikvand, M. Ghassemzadeh, B. Neumüller, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 6243-6245.
- [258] B. Yotnoi, S. Yimklan, T. J. Prior, A. Rujiwatra, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, *19*, 306-313.
- [259] M. A. Tershansy, A. M. Goforth, J. M. Ellsworth, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 833-838.
- [260] X.-W. Lei, C.-Y. Yue, J.-Q. Zhao, Y.-F. Han, J.-T. Yang, R.-R. Meng, C.-S. Gao, H. Ding, C.-Y. Wang, W.-D. Chen, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 5416-5426.
- [261] J.-J. Zhao, X. Zhang, Y.-N. Wang, H.-L. Jia, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, *207*, 152-157.
- [262] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, A40.

## 7 SOFTWAREVERZEICHNIS

---

- [S1] STOE WinXPow, Version 3.06, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**
- [S2] Origin, Version 8.5 SR1, OriginLab, Northampton, MA, **2010**
- [S3] FindIt, ICSD Datenbank, Version 1.9.8, Fachinformationszentrum Karlsruhe, **2016**
- [S4] CCDC, Cambridge Crystallographic Data Centre, Groom 2016
- [S5] ConQuest, Bruno 2002
- [S6] CrysAlisPro, Softwarepaket, Version 171.38.37b, Rigaku Oxford Diffractionss, Abingdon, England **2006**
- [S7] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 887-897.
- [S8] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (**2009**), *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341
- [S9] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26,343-350.
- [S10] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786-790.
- [S11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122.
- [S12] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [S13] Endeavour, Version 1.7g, Crystal Impact GbR, Bonn, **2010**.
- [S14] ChemBioDraw® Ultra, Version 14.0, PerkinElmer, **2014**
- [S15] Varian Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 4.1.0.101, Varian Inc., 2006.
- [S16] TopSpin, Version 3.2, Bruker BioSpin, **2012**



## 8 ANHANG

### 8.1 VERWENDETE CHEMIKALIEN

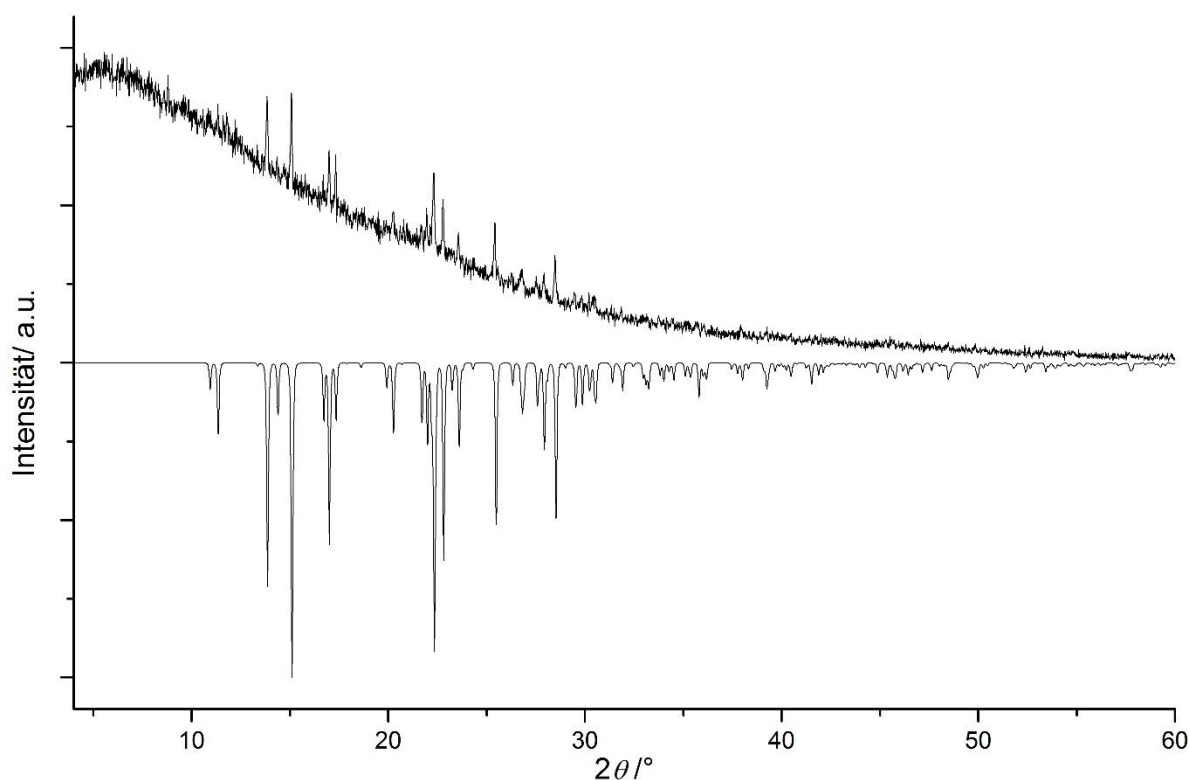
Feststoff	Hersteller	Reinheit
Kupfer(I)chlorid*	Alfa Aesar	97%
Kupfer(I)bromid*	Riedel de Haen	99%
Kupfer(I)iodid*	Fluka	≥99.8%
Kupfer(I)thiocyanat*	Arbeitskreis	
Kaliumchlorid	Sigma	99.0%
Kaliumbromid	Merck	99.5%
Kaliumiodid	Merck	99.0- 100.5%
Ammoniumthiocyanat	Aldrich	p.A.
Thioharnstoff	Merck	p.A.
Dabco	Sigma Aldrich	98%
<i>para</i> -Toluidin	Fluka	98.0%
Dibenzalaceton	Aldrich	98%
<i>tert</i> -Butanol <sup>#</sup>	Roth	>99.0%

\*Chemikalie wurde vor Verwendung aufgereinigt, <sup>#</sup>Schmelzpunkt bei 299 K

Flüssigkeit	Hersteller	Reinheit
konz. HCl (37%)	Fisher Chemical	p. A.
konz. HBr (62%)	Sigma Aldrich	p. A.
konz. HI (57%)	Merck	p. A.
4-Ethylanilin	Aldrich	98%
N,N-Dicyclohexylmethylamin	Aldrich	97%
N,N-Diethylanilin	Fluka Analytical	≥99.5%
N, N,N',N'-Tetramethyldiamin	Fluka	99%
Aceton	Merck	for Analysis
Mesityloxid	Merck	for Analysis
2-Butanon	Aldrich	≥99.5%
Acetonitril	Aldrich	p.A.
Propionitril	Aldrich	99%
Benzonitril	Merck	p. A.
Chloroform	Merck	p. A.
Diethylether	Sigma Aldrich	≥99.8%
Ethylenglykol	Fluka	≥99.5%
Methanol	Merck	≥99.9%
Ethanol	Merck	p. A.
Dichlormethan	Merck	p.A.
Diiodomethan	TCI	>98.0%

## 8.2 PULVERDIFFRAKTOGRAMME

Im Folgenden sind die Diffraktogramme der Verbindungen dieser Arbeit dargestellt. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und sind mit positiven Werten aufgetragen. Die aus den Einkristallen berechneten Diffraktogramme sind, wenn nicht anders beschriftet, mit negativer Intensität dargestellt und stammen in der Regel von Messungen bei 123K. Von den Verbindungen **14**, **15**, **24**, **25**, **39** und **45** sind keine Pulverdiffraktogramme aufgeführt, da diese als Nebenphasen erhalten wurden und keine ausreichende Menge an reiner Substanz isoliert werden konnte. **36** enthält ein Gemenge mehrerer Strukturen, welche sich vermutlich über den Alkylierungsgrad der Kationen unterscheiden und die Verbindungen **9** und **41** sind nicht aufgeführt, da sie zu hygroskopisch sind bzw. zu schnell an Luft oxidieren als das reine Pulverdiffraktogramme erhalten werden.



**Abbildung 8.2-1** Pulverdiffraktogramm von **1**, berechnetes Diffraktogramm bei 265 K

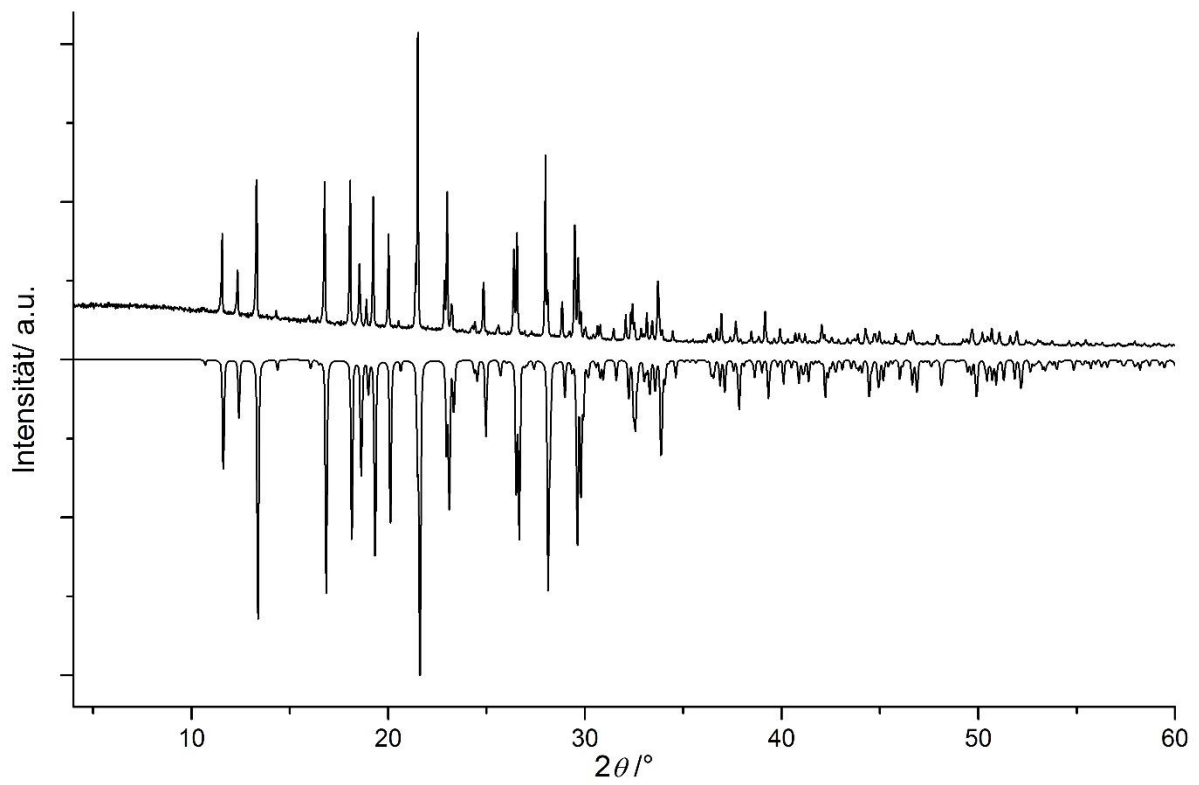


Abbildung 8.2-2 Pulverdiffraktogramm von **2**, berechnetes Diffraktogramm bei 297 K

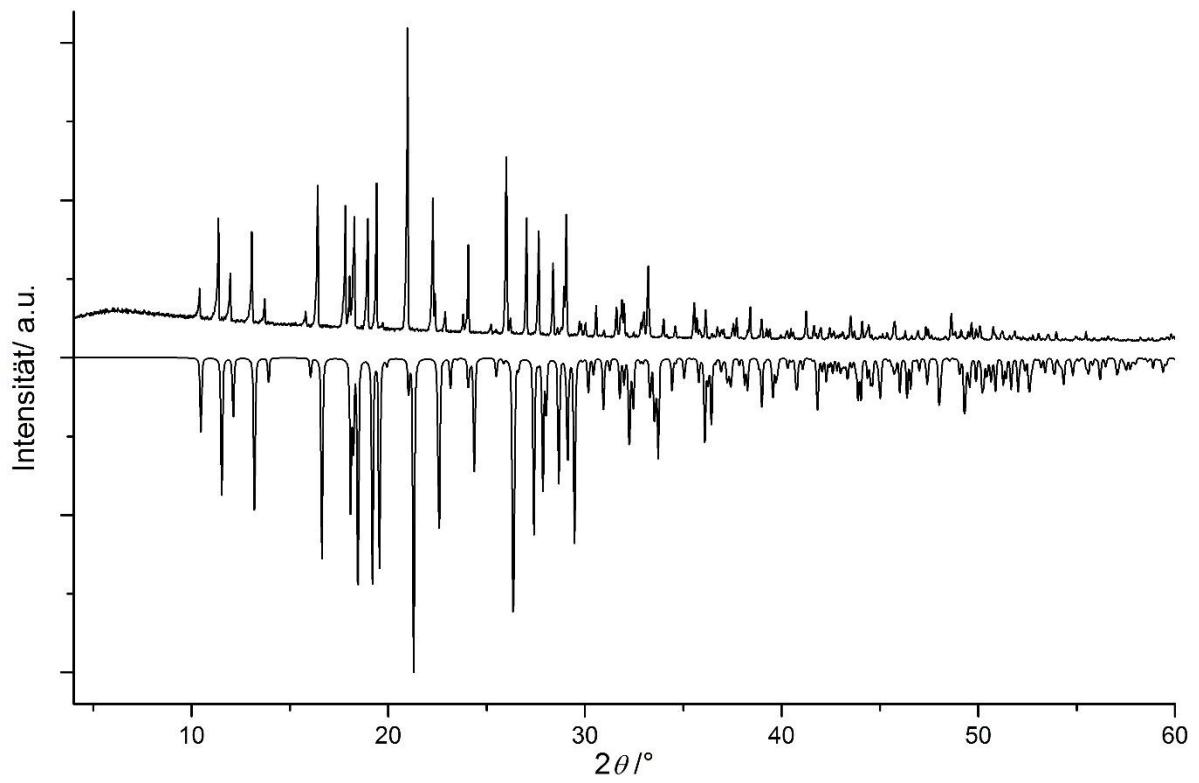


Abbildung 8.2-3 Pulverdiffraktogramm von **3**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

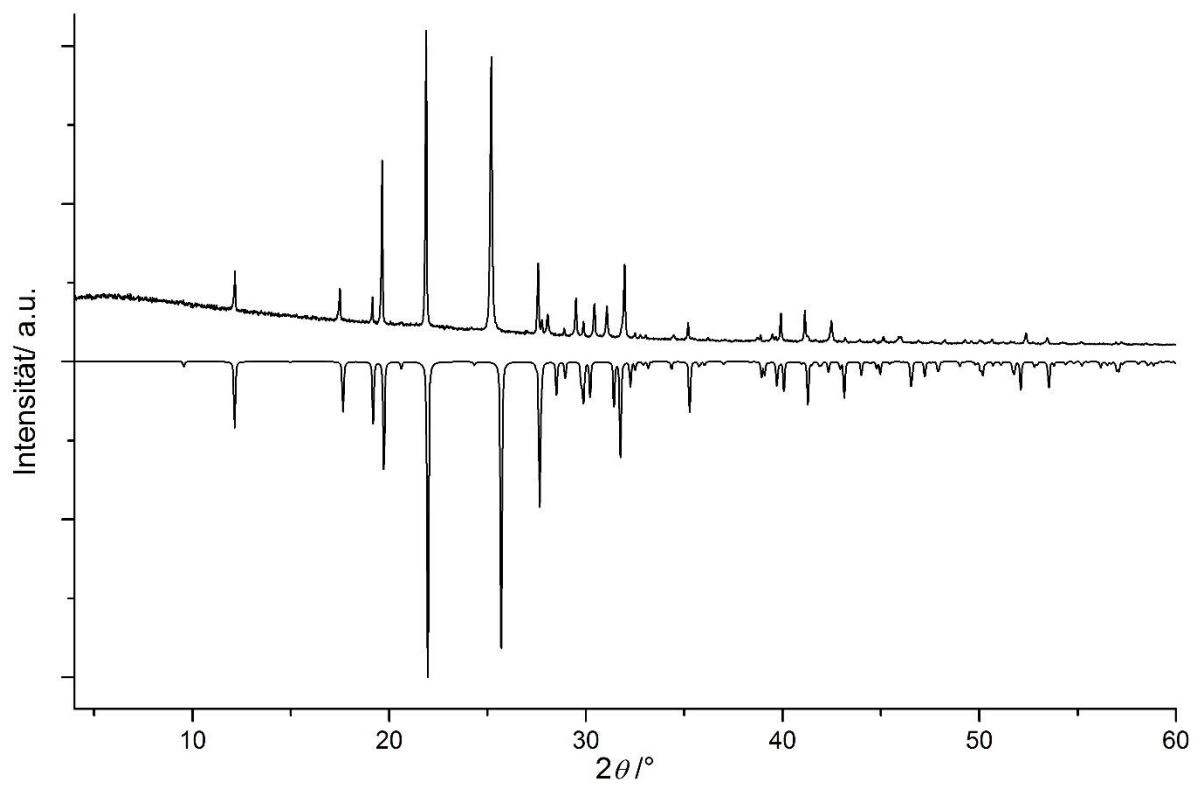


Abbildung 8.2-4 Pulverdiffraktogramm von **4**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

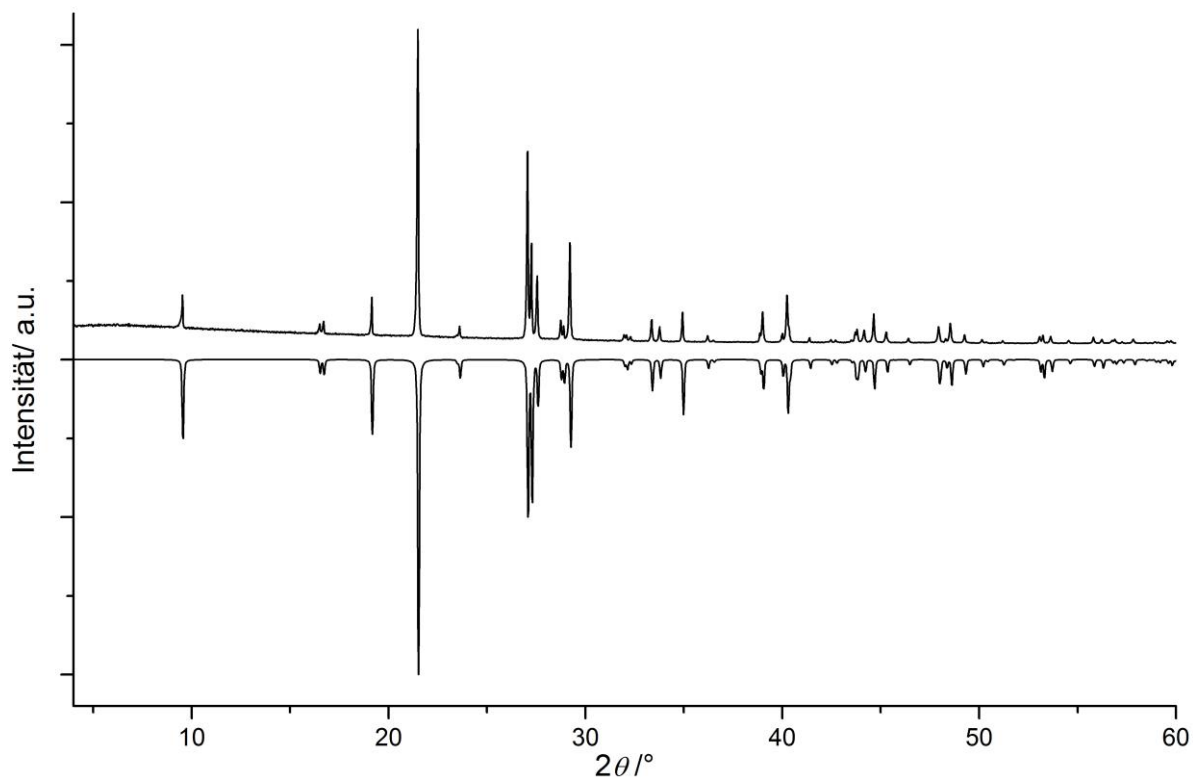


Abbildung 8.2-5 Pulverdiffraktogramm von **5**, berechnetes Diffraktogramm bei 297 K



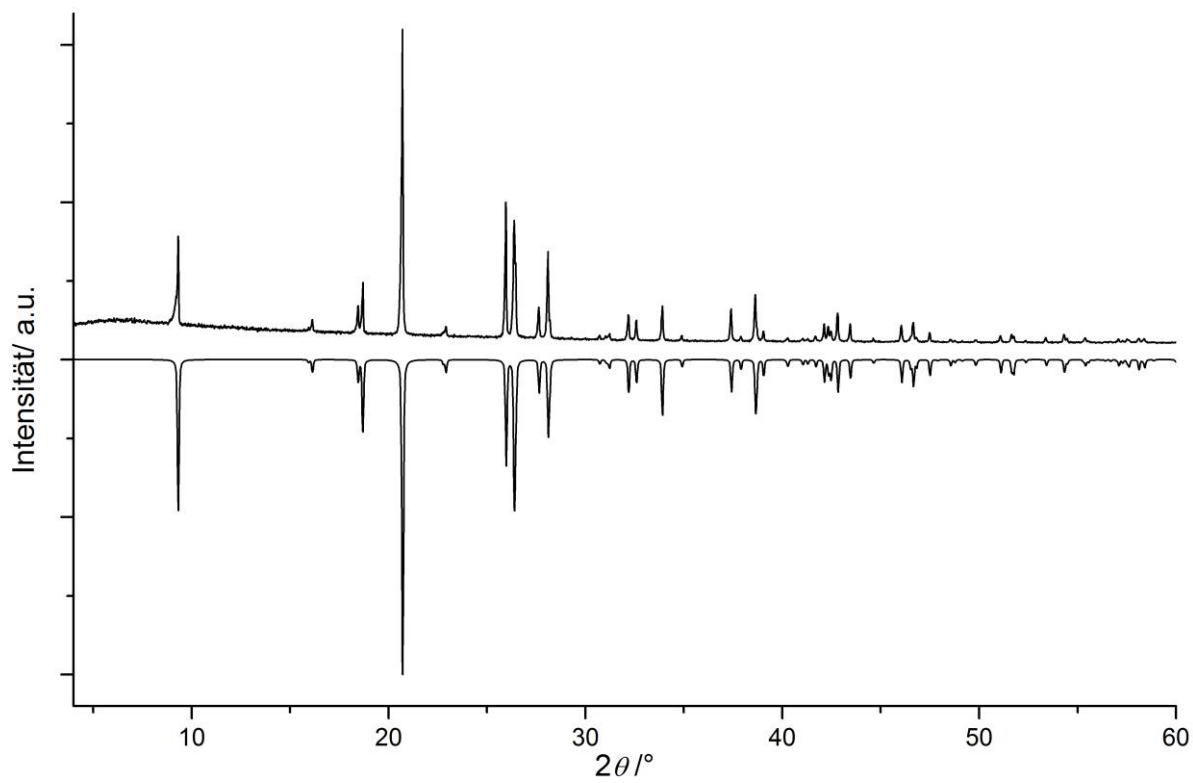


Abbildung 8.2-6 Pulverdiffraktogramm von 6, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K

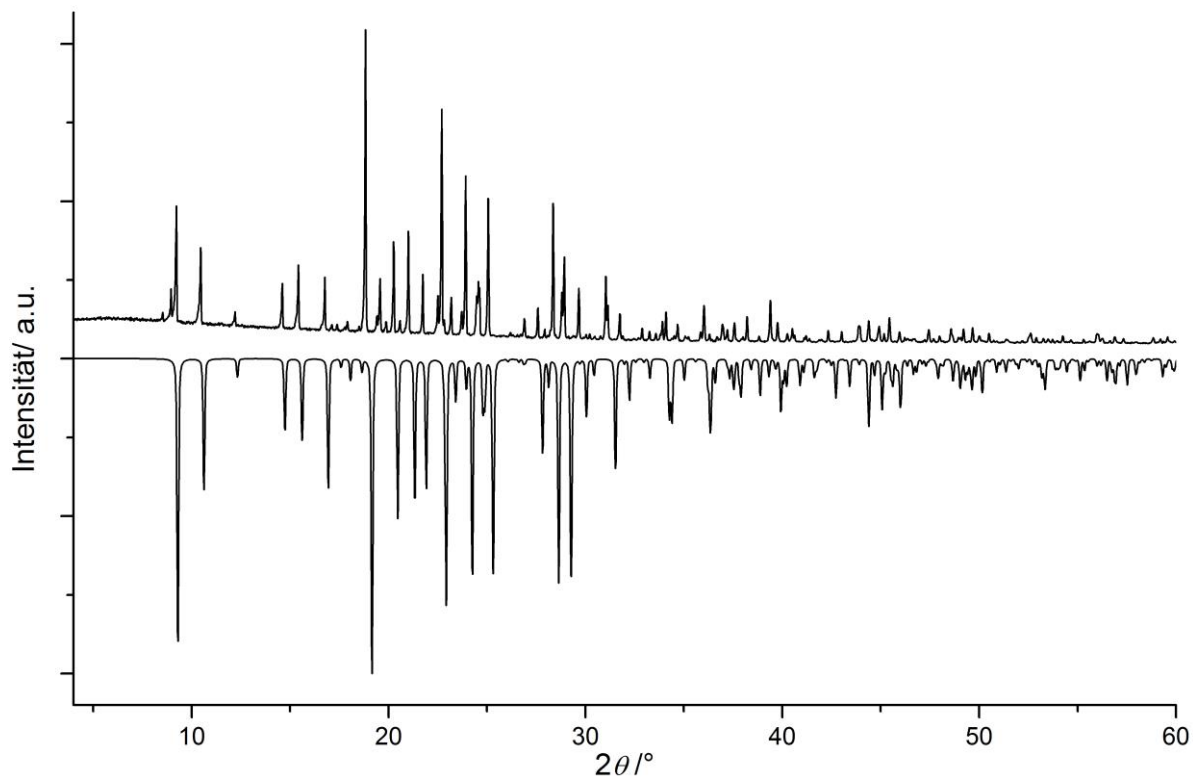
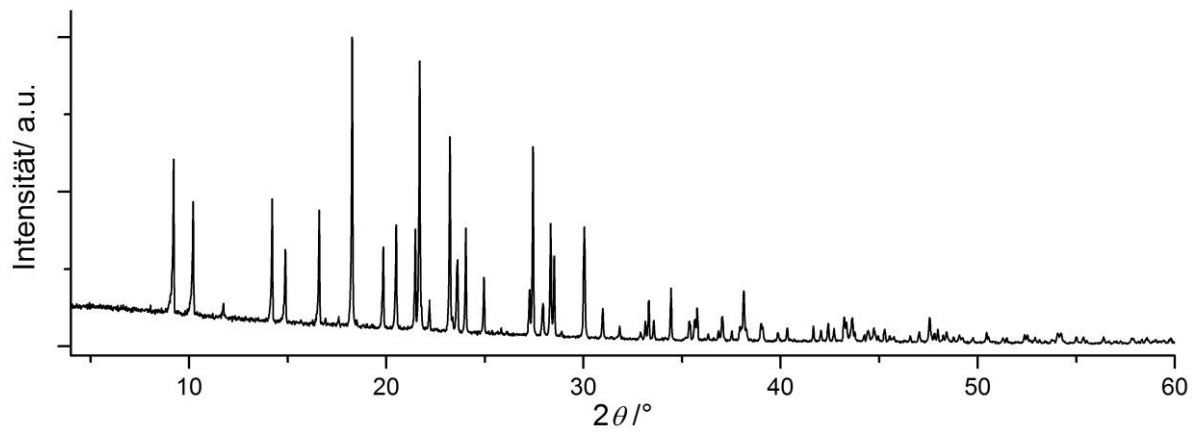
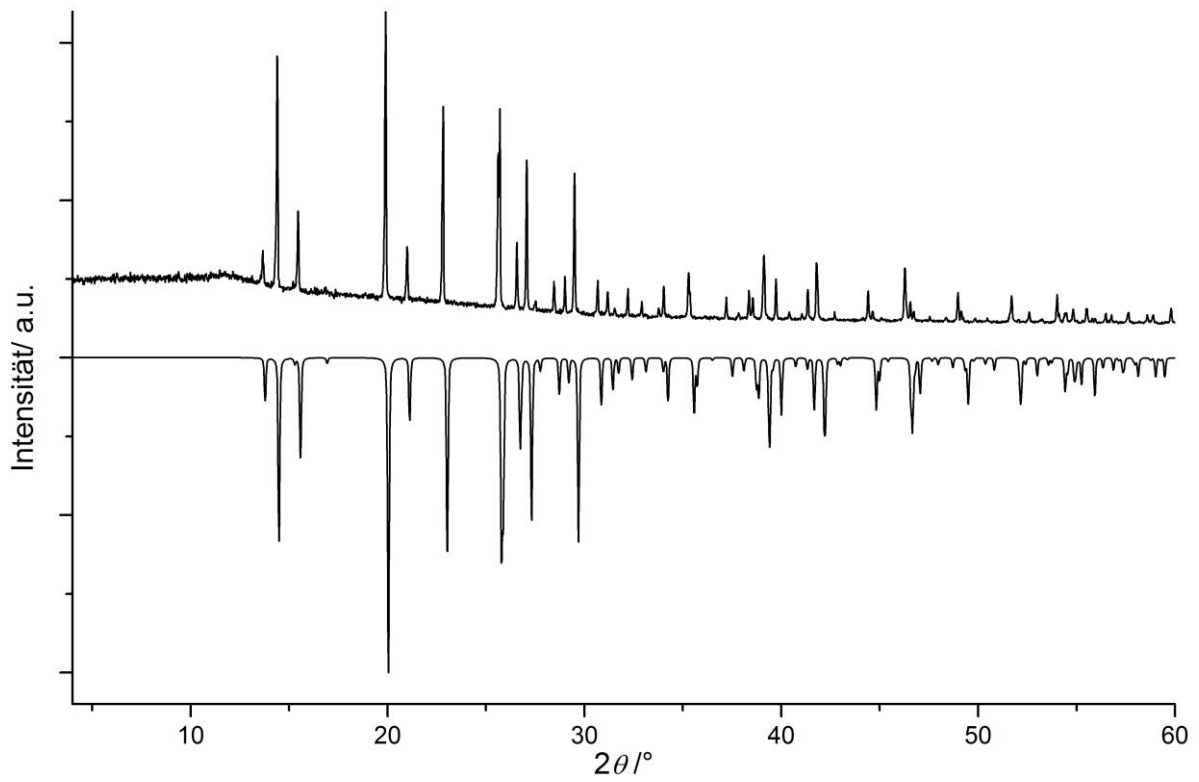


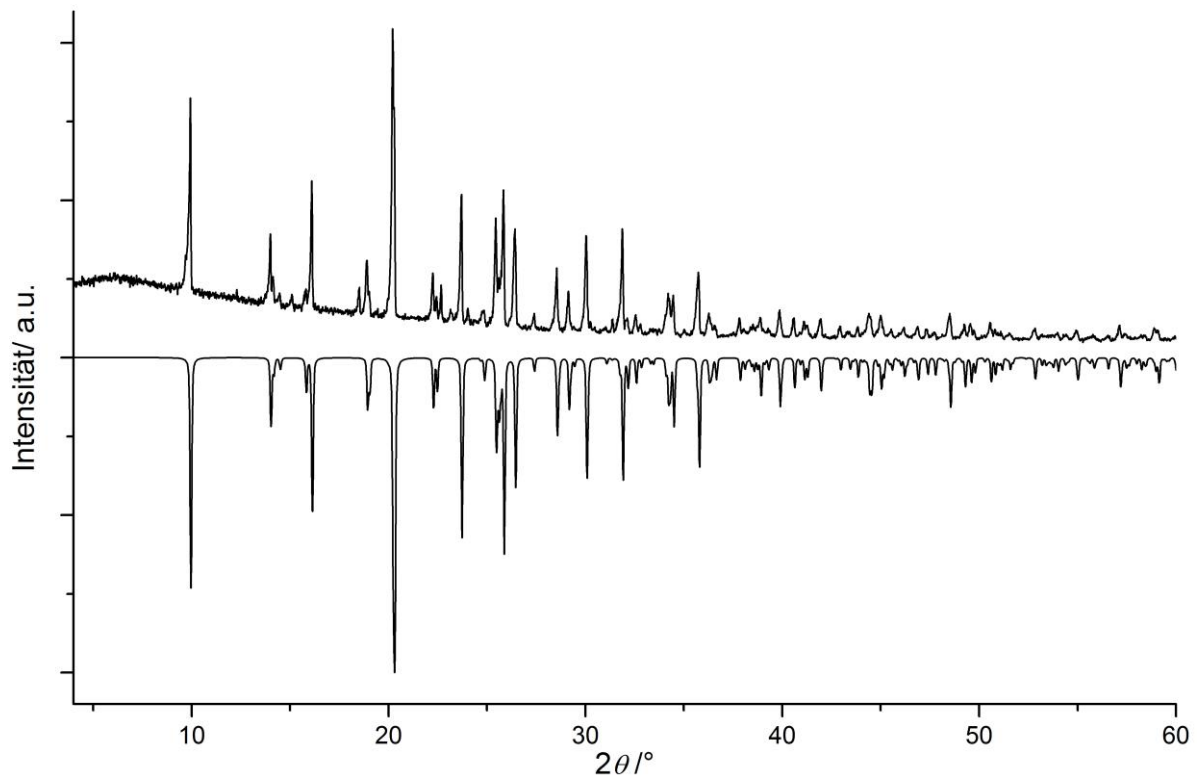
Abbildung 8.2-7 Pulverdiffraktogramm von 7, berechnetes Diffraktogramm bei 297 K



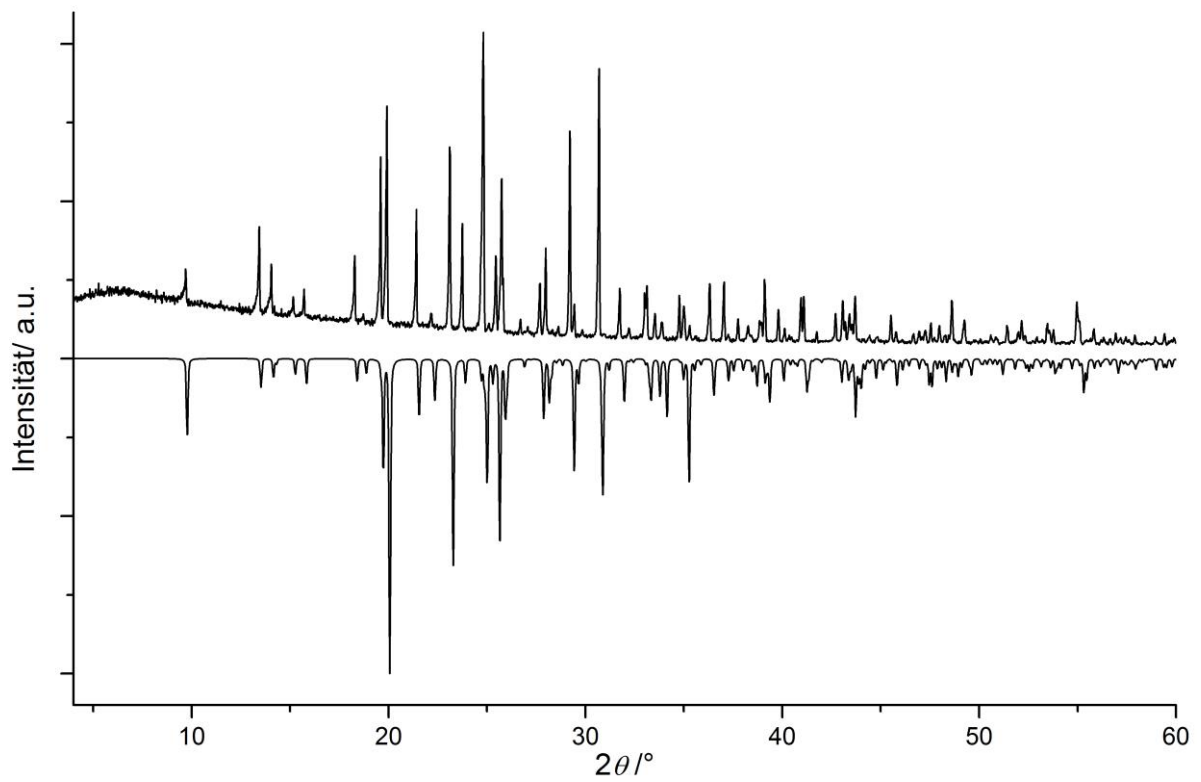
**Abbildung 8.2-8** Pulverdiffraktogramm von **8**, ein berechnetes Pulver wird aufgrund mangelhafter Qualität der Einkristalldaten verzichtet



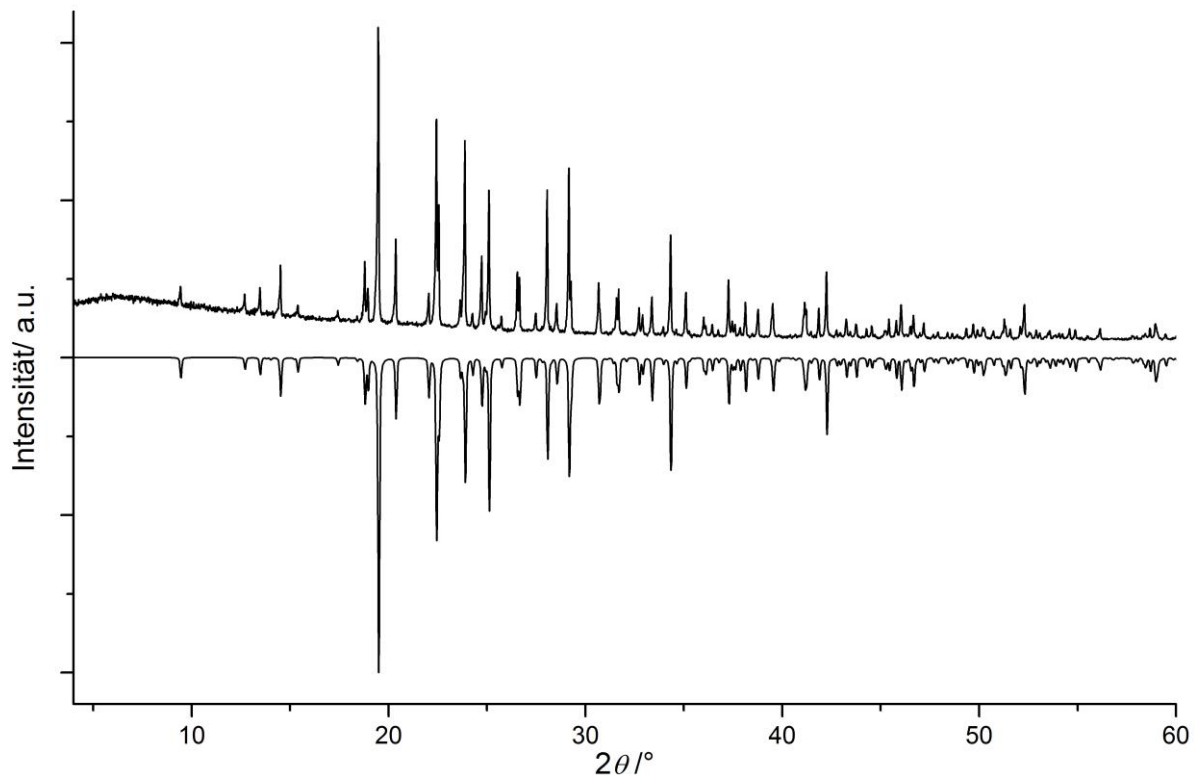
**Abbildung 8.2-9** Pulverdiffraktogramm von **10**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



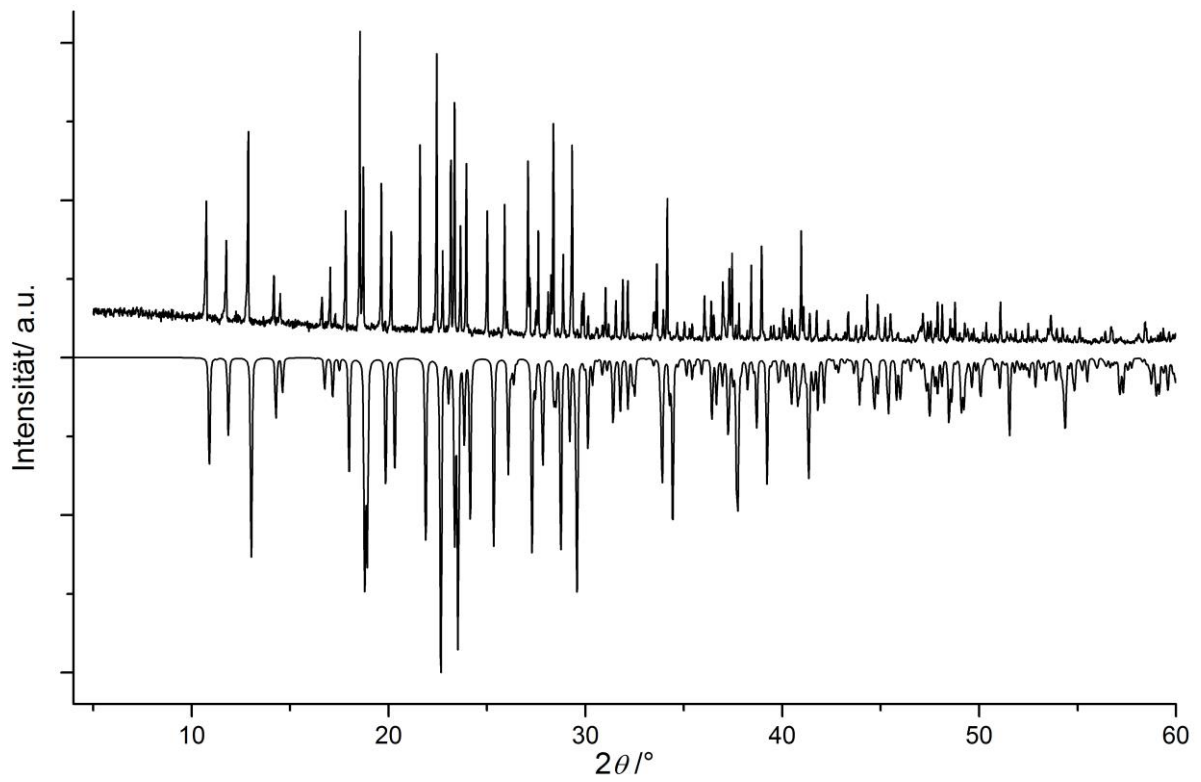
**Abbildung 8.2-10** Pulverdiffraktogramm von **11**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K



**Abbildung 8.2-11** Pulverdiffraktogramm von **12**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K



**Abbildung 8.2-12** Pulverdiffraktogramm von **13**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K



**Abbildung 8.2-13** Pulverdiffraktogramm von **16**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

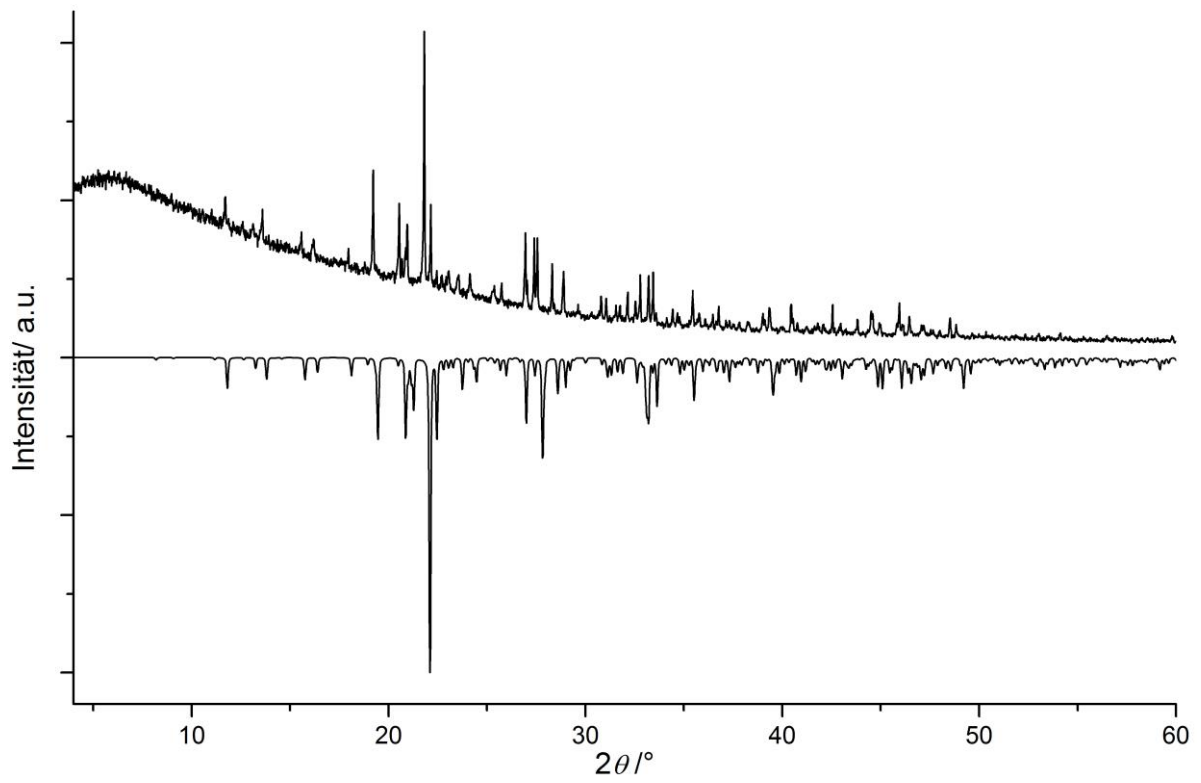


Abbildung 8.2-14 Pulverdiffraktogramm von **17**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

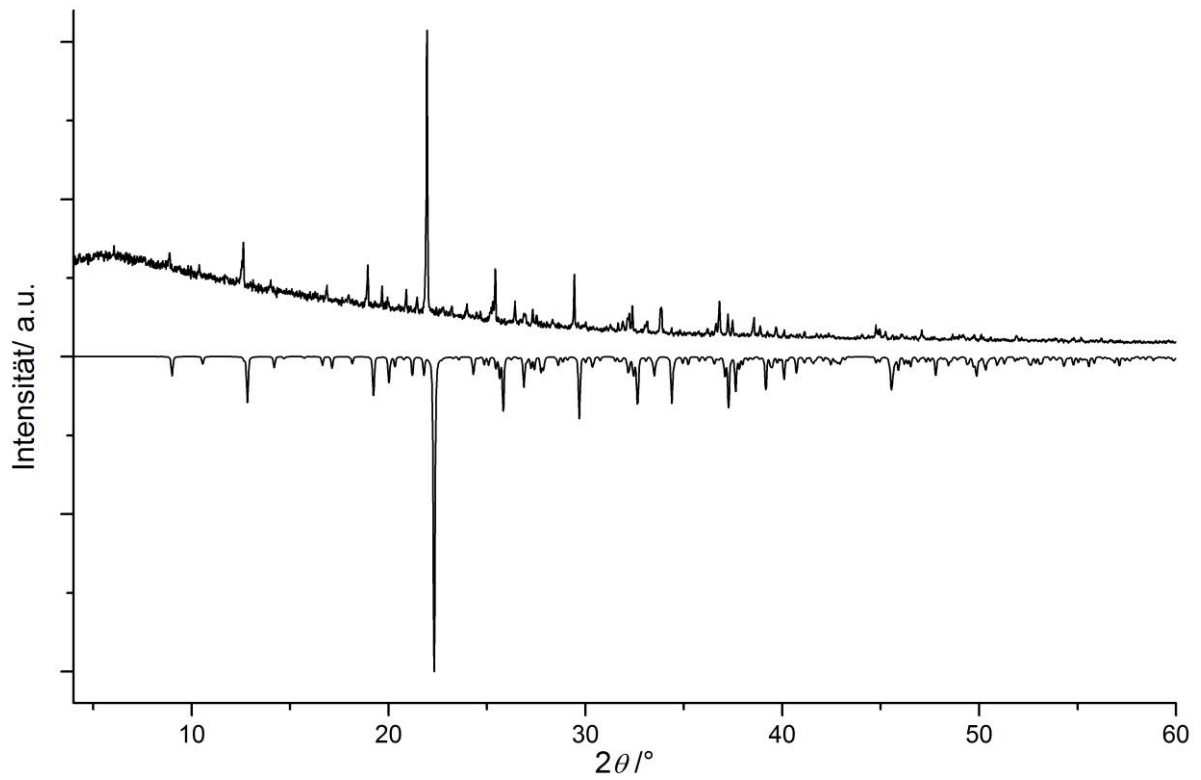


Abbildung 8.2-15 Pulverdiffraktogramm von **18**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

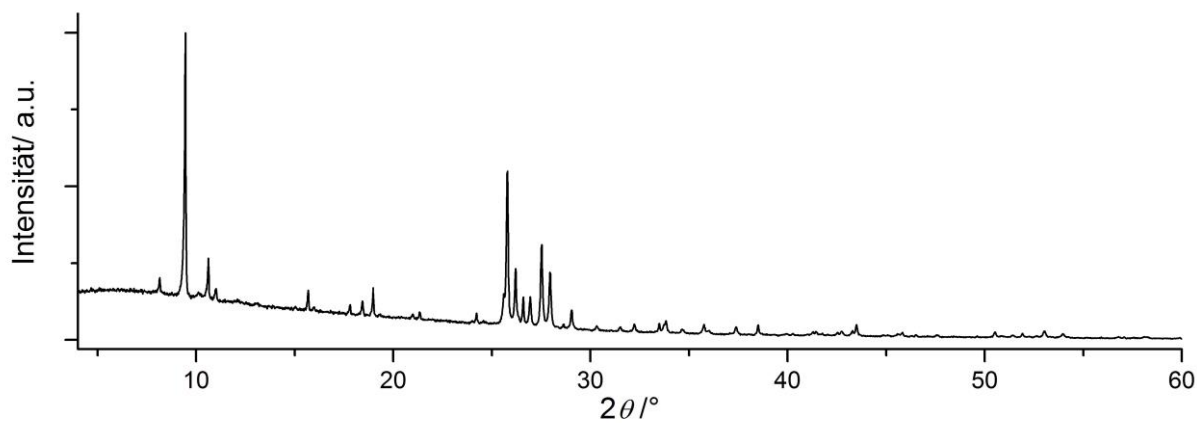


Abbildung 8.2-16 Pulverdiffraktogramm von **19**, Molekülstruktur aus NMR-Daten bestimmt gelöst

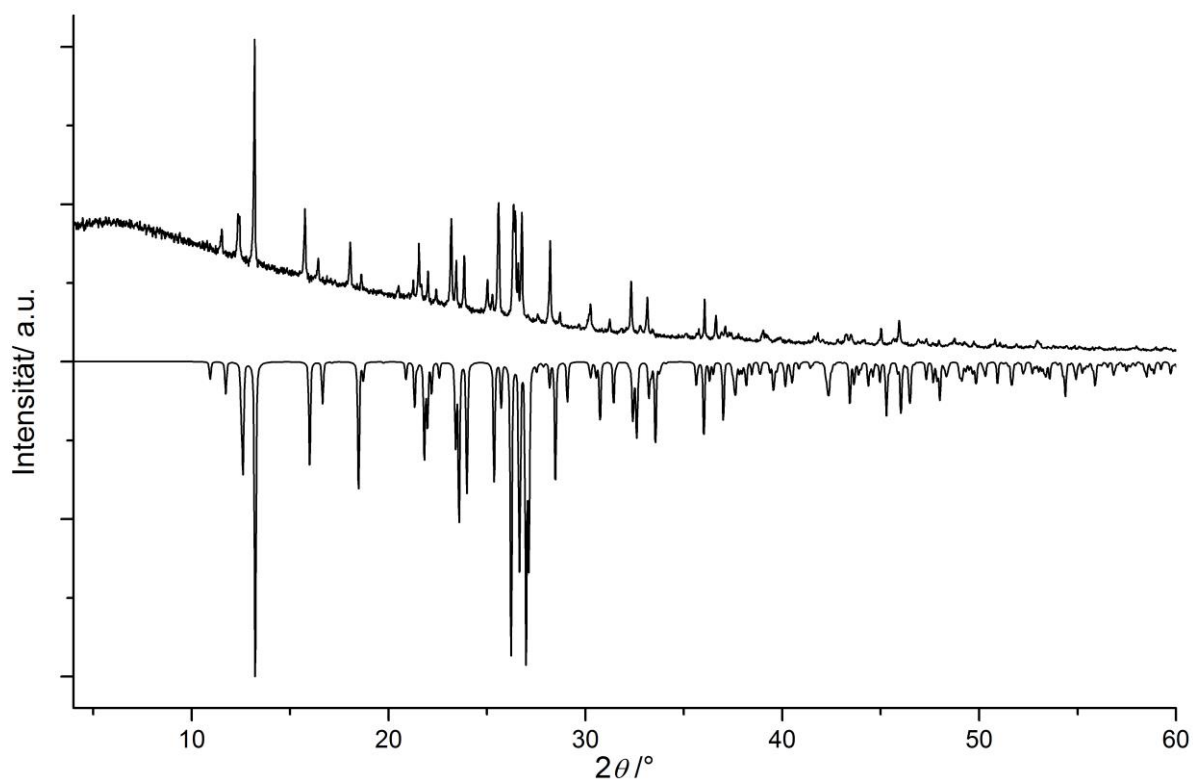
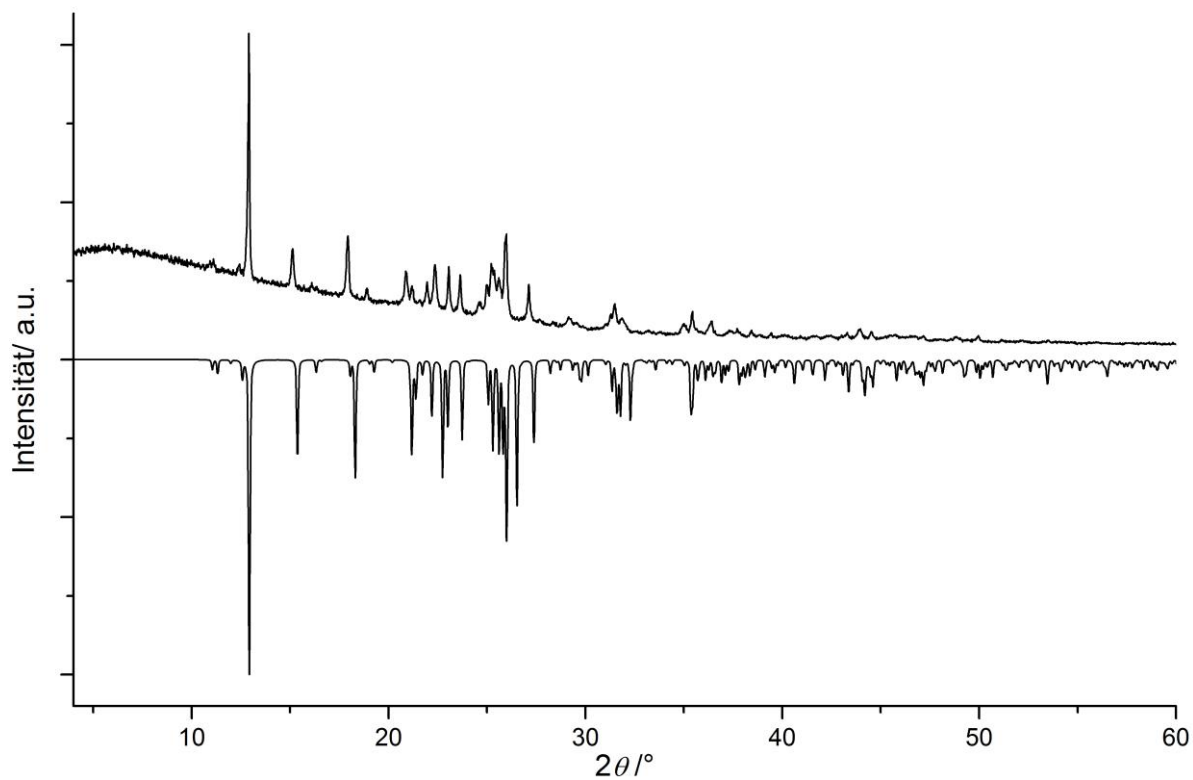
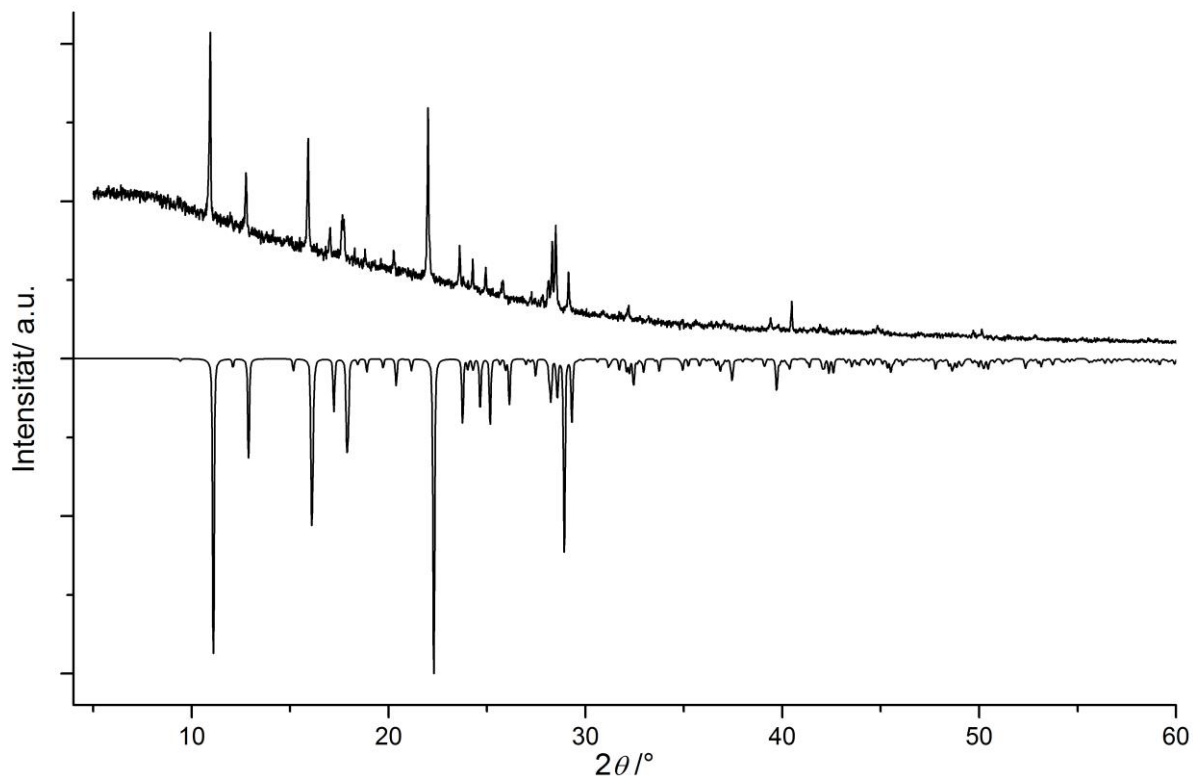


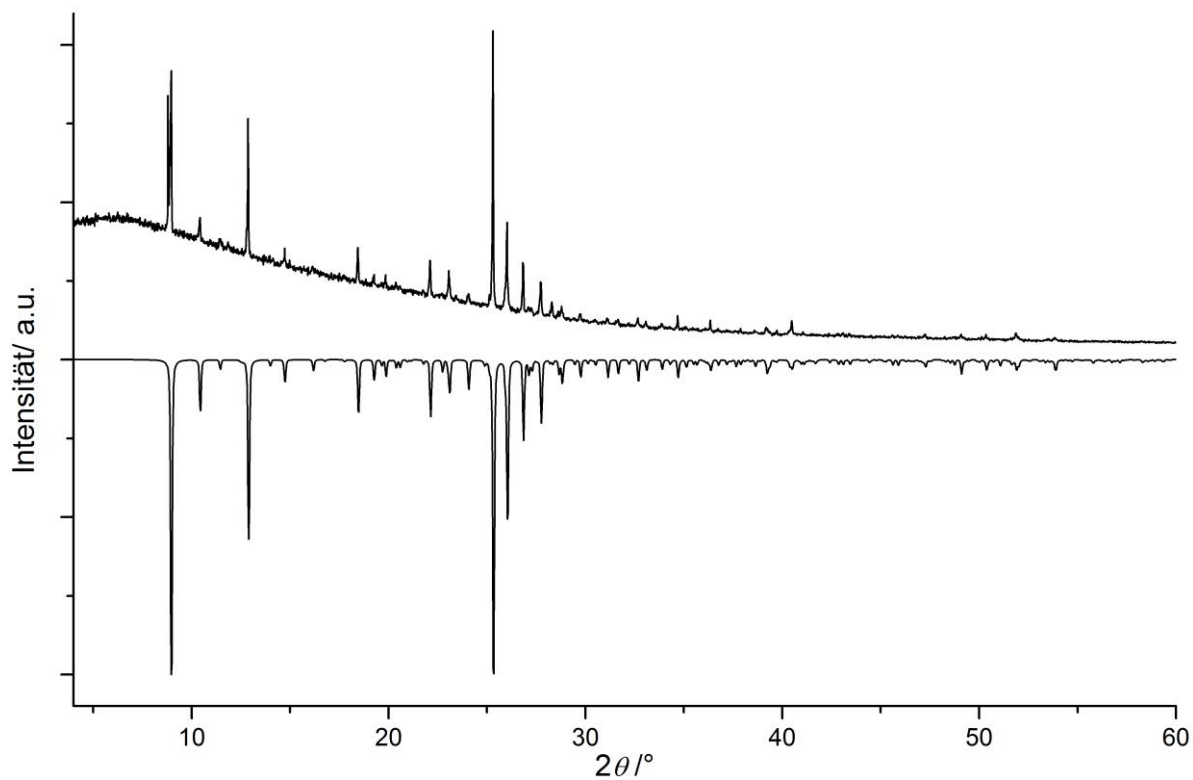
Abbildung 8.2-17 Pulverdiffraktogramm von **20**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K



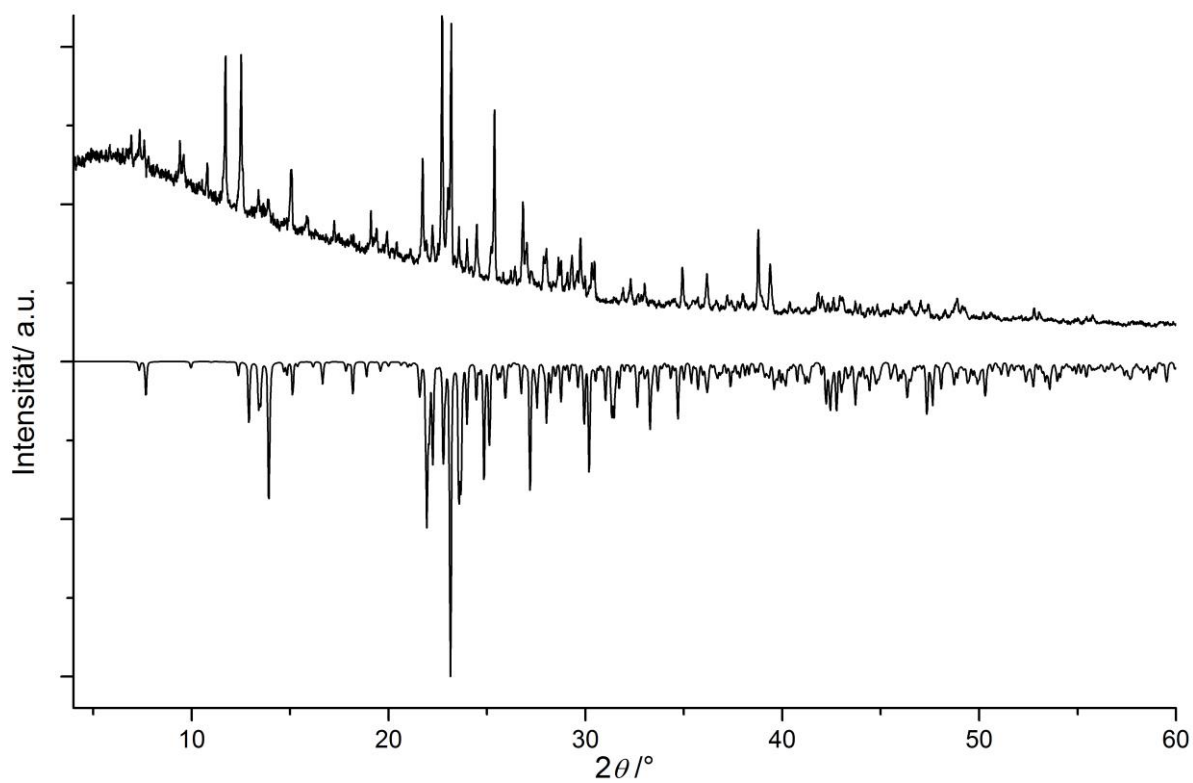
**Abbildung 8.2-18** Pulverdiffraktogramm von **21**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



**Abbildung 8.2-19** Pulverdiffraktogramm von **22**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

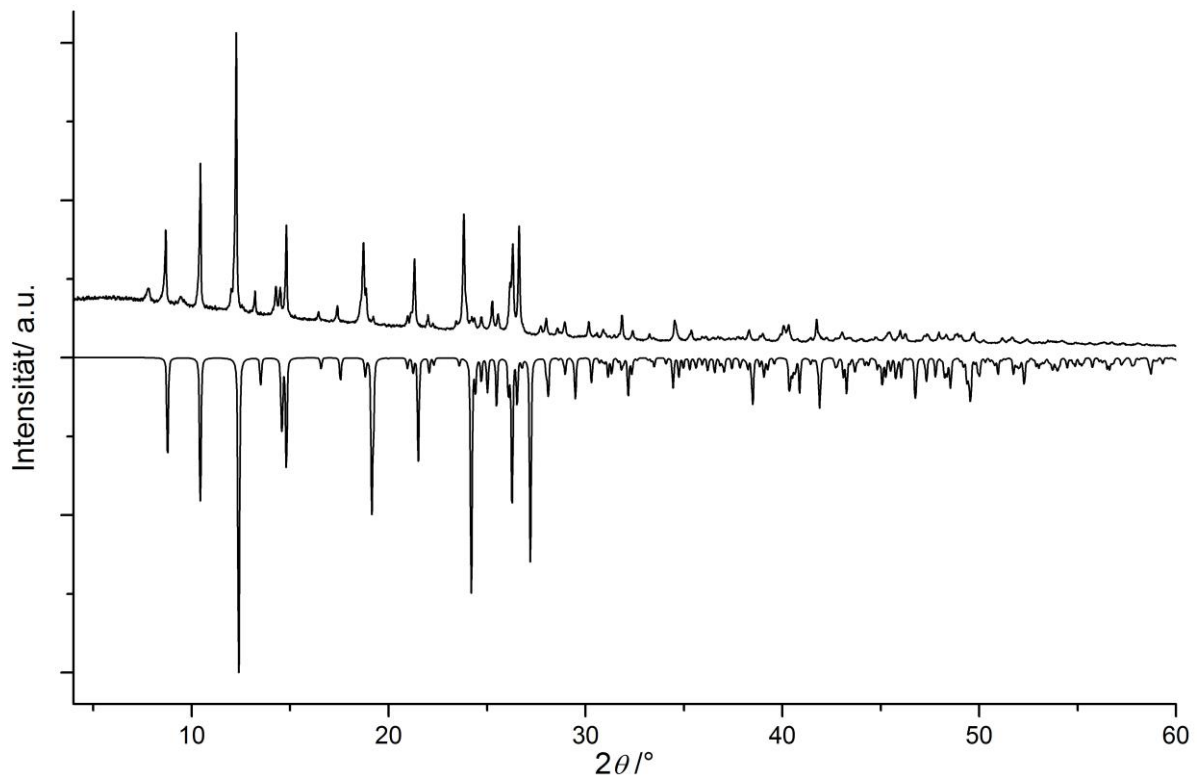


**Abbildung 8.2-20** Pulverdiffraktogramm von **23**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K

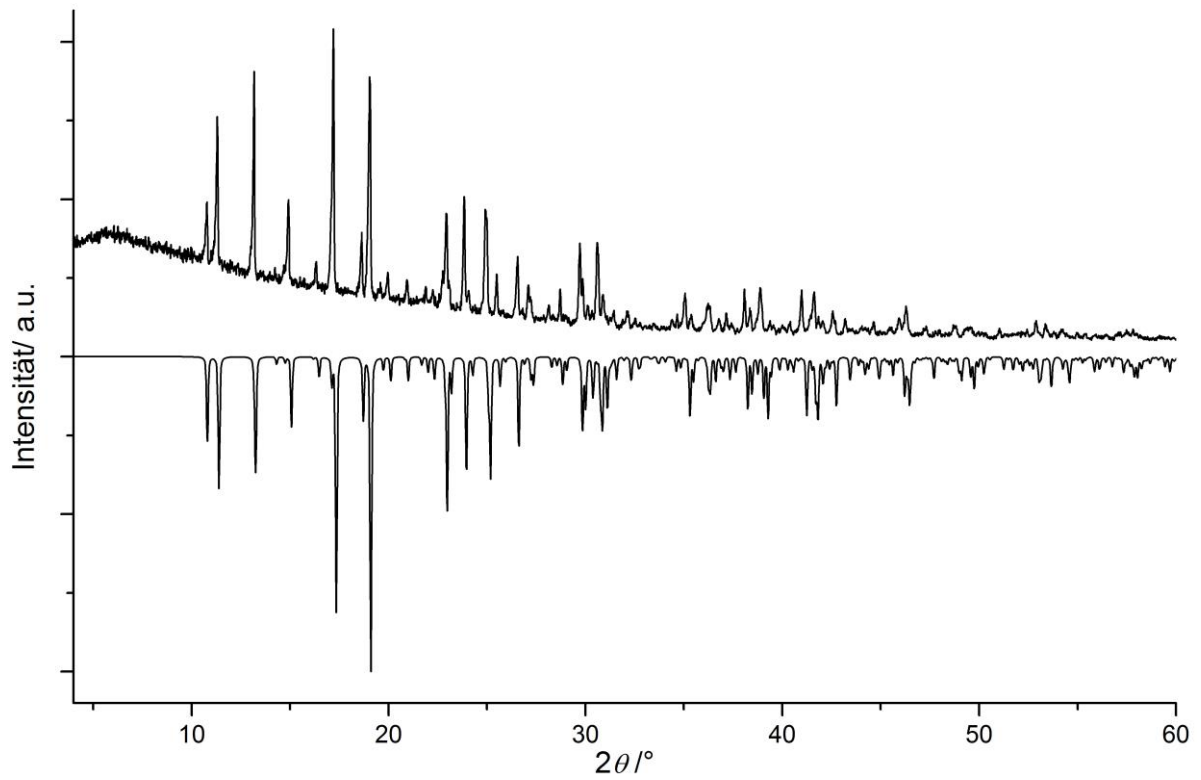


**Abbildung 8.2-21** Pulverdiffraktogramm von **26**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

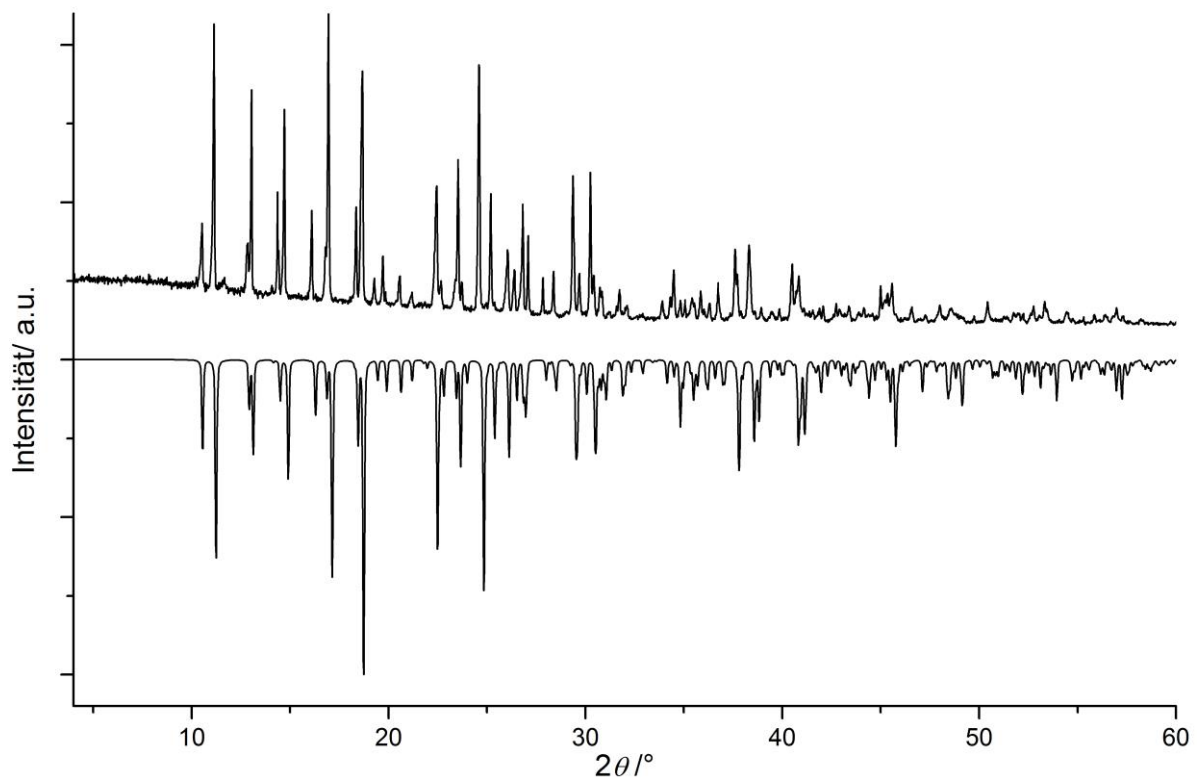




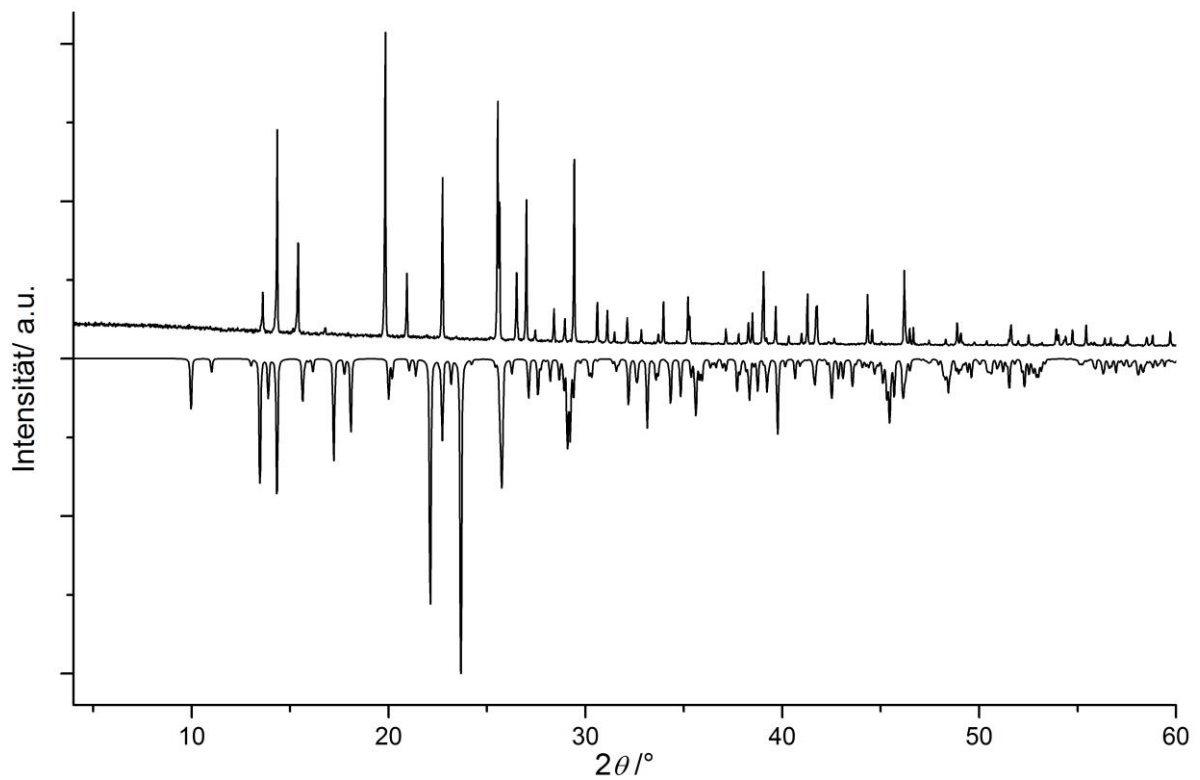
**Abbildung 8.2-22** Pulverdiffraktogramm von **27**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



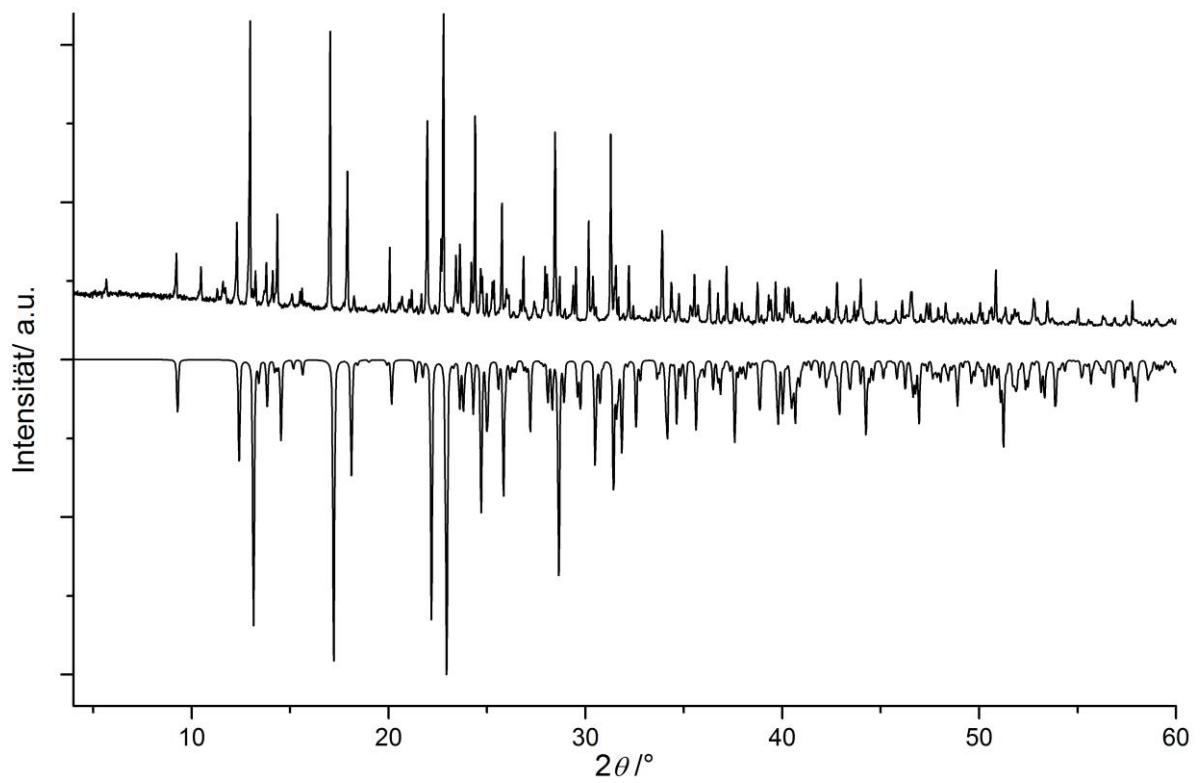
**Abbildung 8.2-23** Pulverdiffraktogramm von **28**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



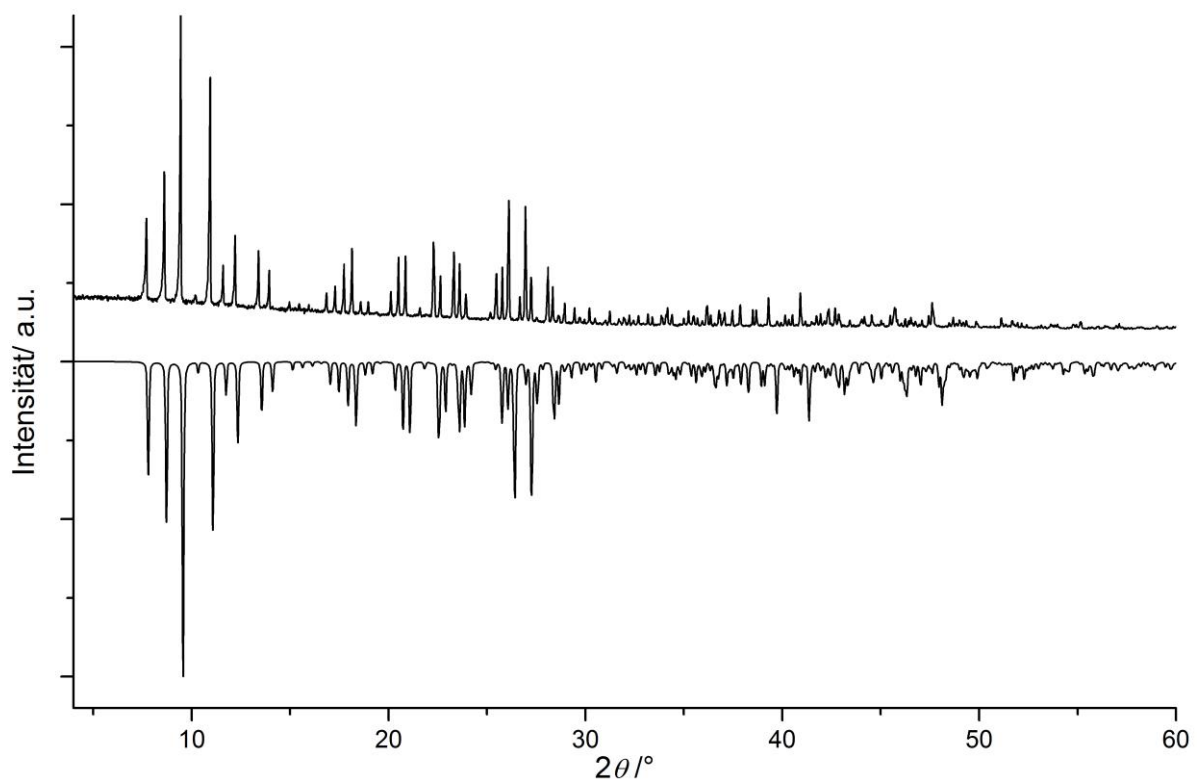
**Abbildung 8.2-24** Pulverdiffraktogramm von **29**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



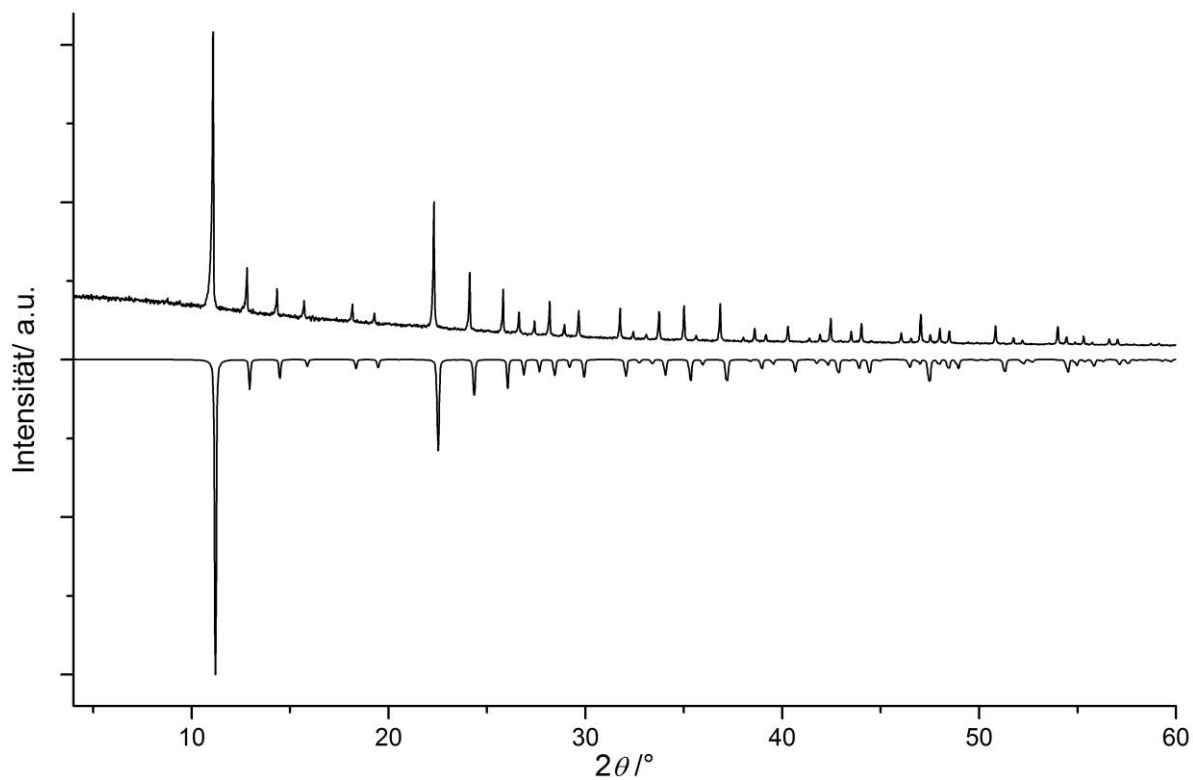
**Abbildung 8.2-25** Pulverdiffraktogramm der Raumtemperaturphase von **30**, berechnetes Diffraktogramm der Tieftemperaturphase bei 123 K



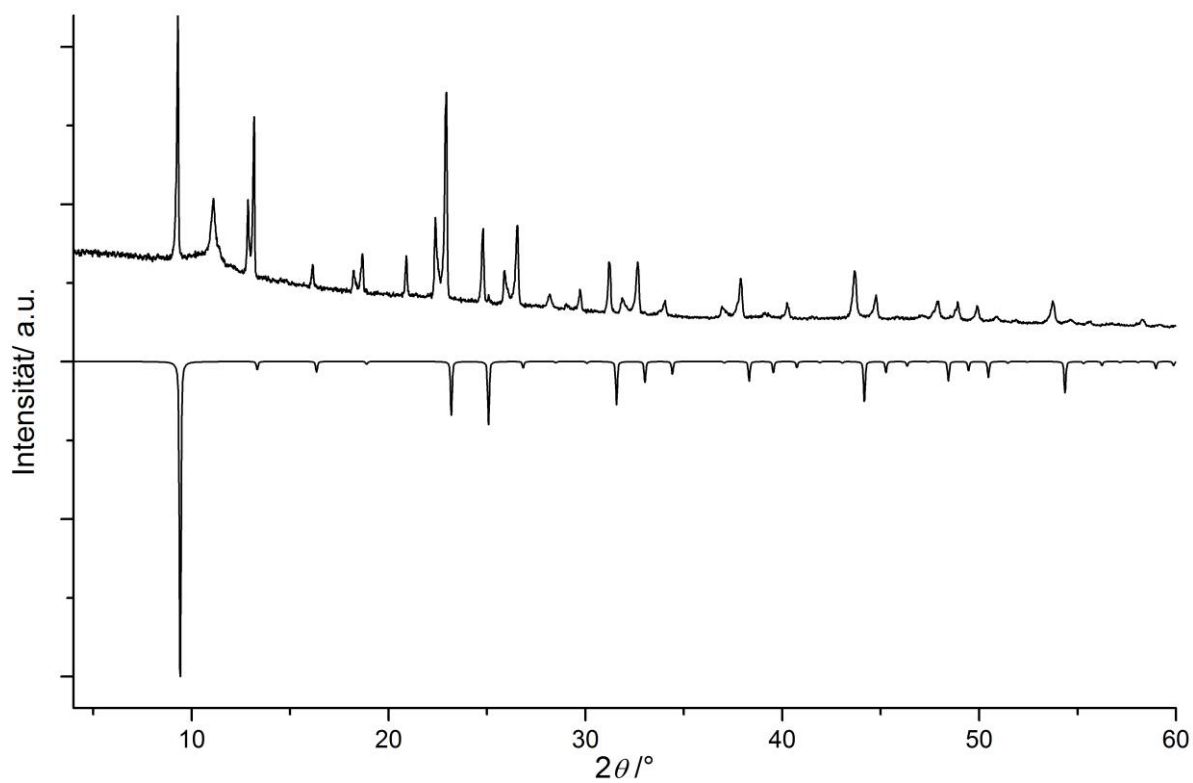
**Abbildung 8.2-26** Pulverdiffraktogramm von **31**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



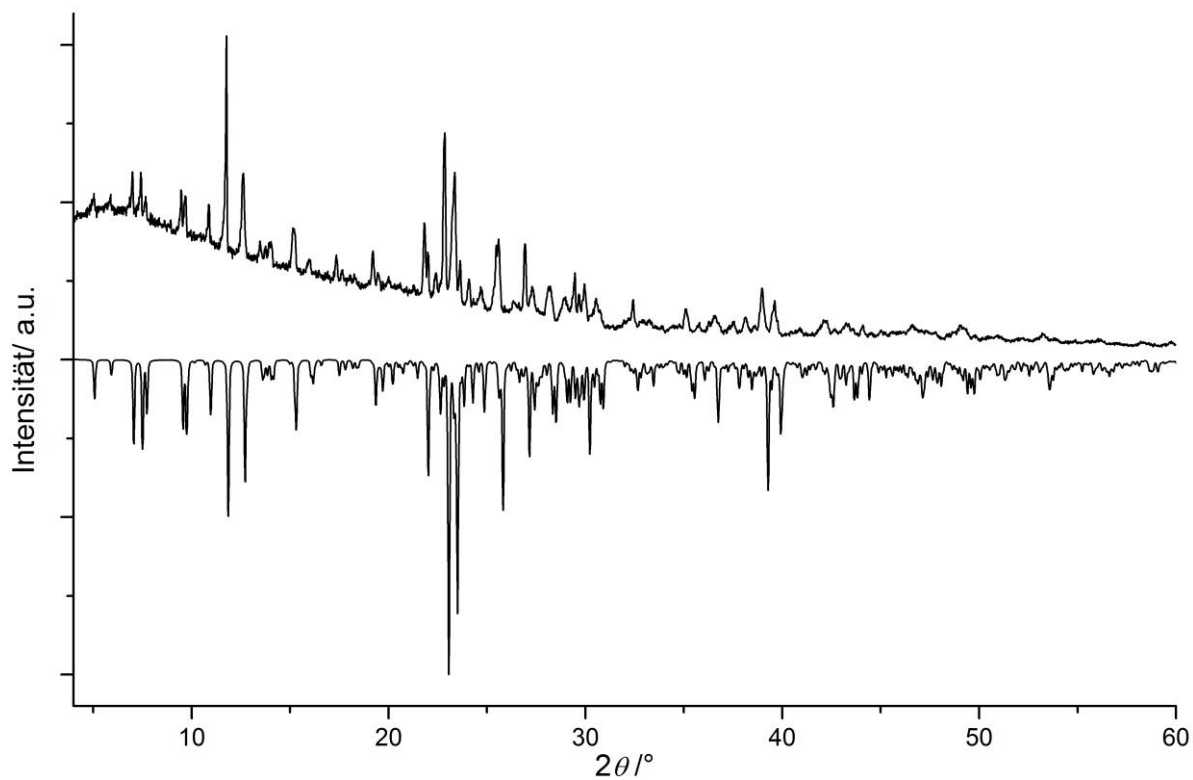
**Abbildung 8.2-27** Pulverdiffraktogramm von **32**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



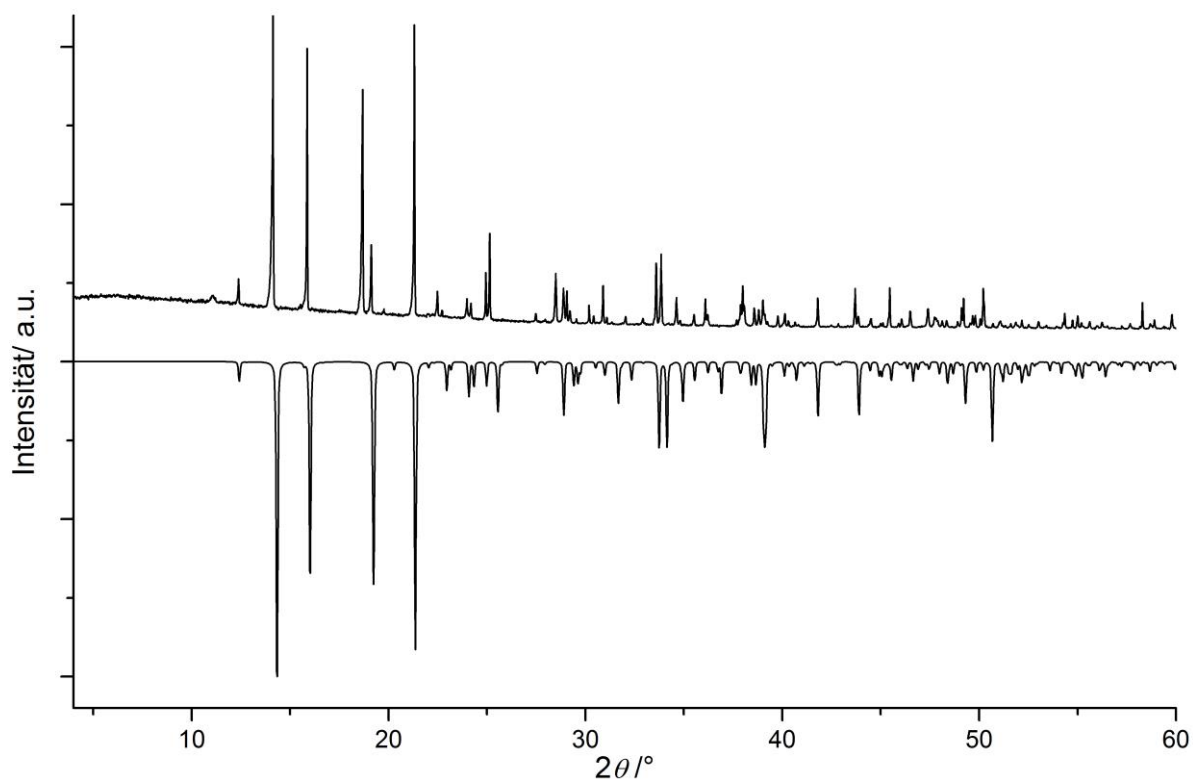
**Abbildung 8.2-28** Pulverdiffraktogramm von **33**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



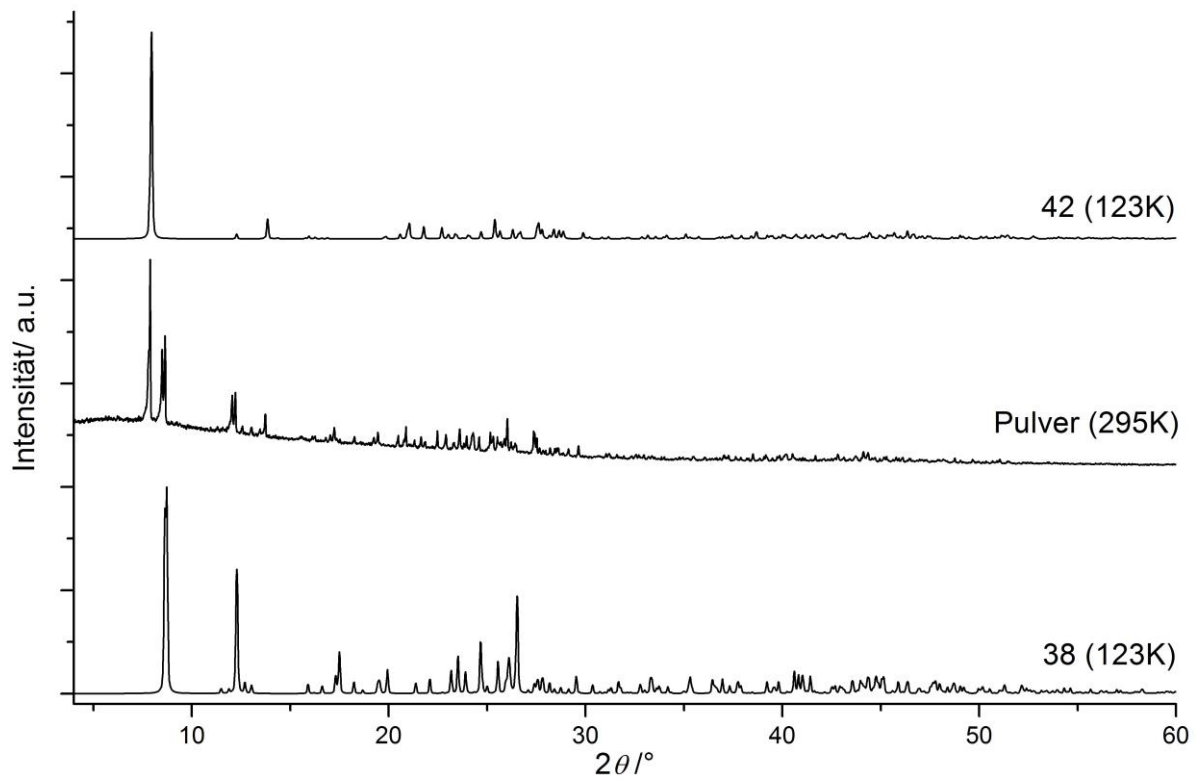
**Abbildung 8.2-29** Pulverdiffraktogramm von **34**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K nach SQUEEZE-Befehls über Platon<sup>[S12]</sup>



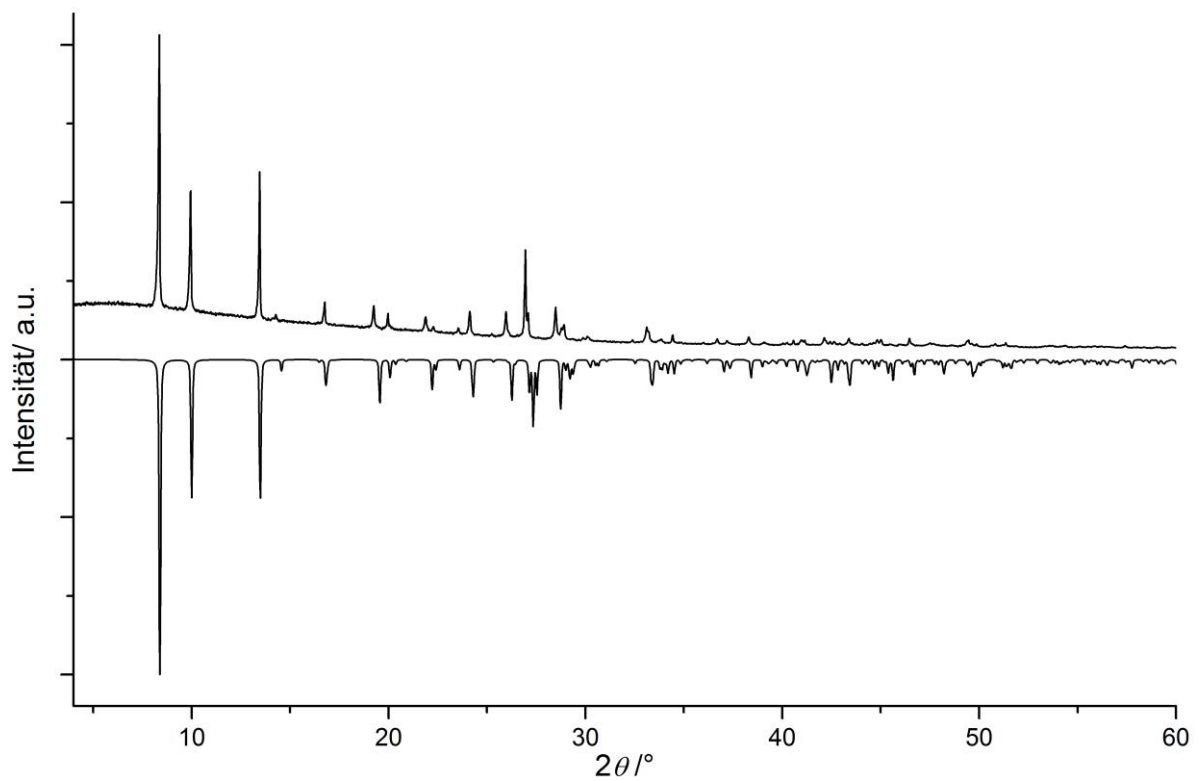
**Abbildung 8.2-30** Pulverdiffraktogramm von **35**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



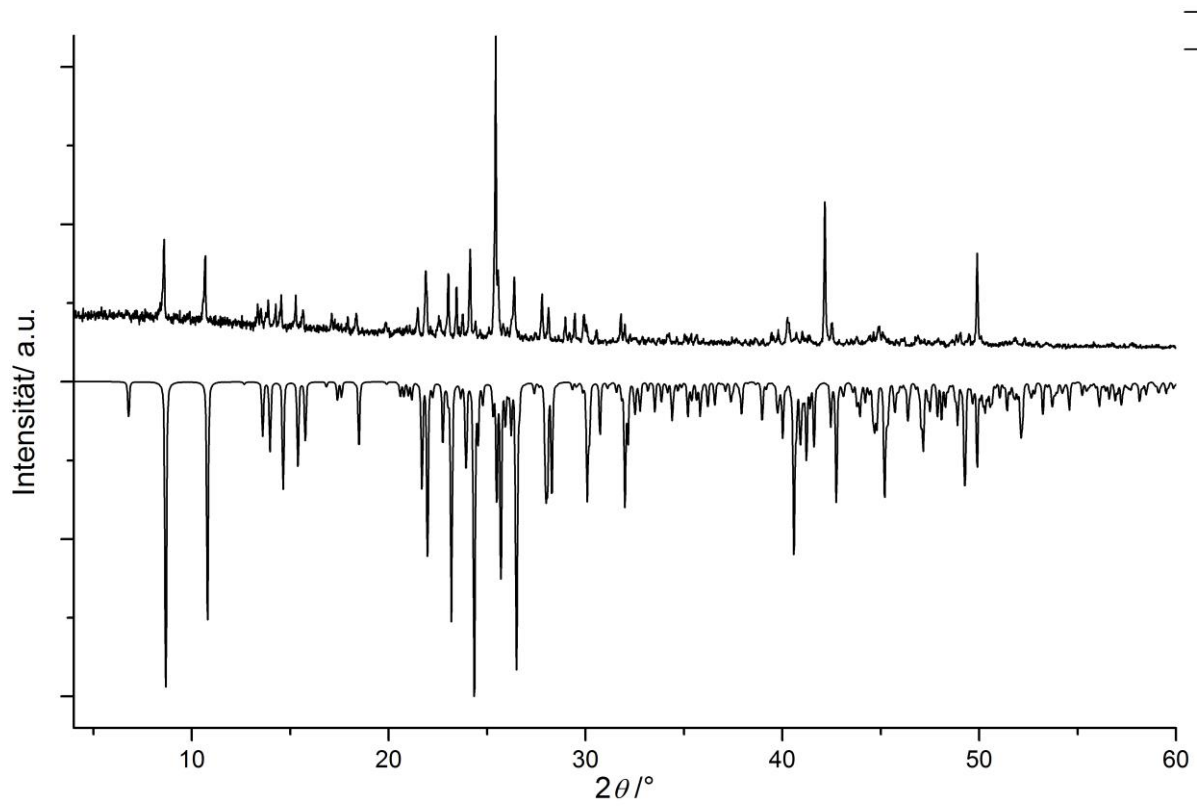
**Abbildung 8.2-31** Pulverdiffraktogramm von **37**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



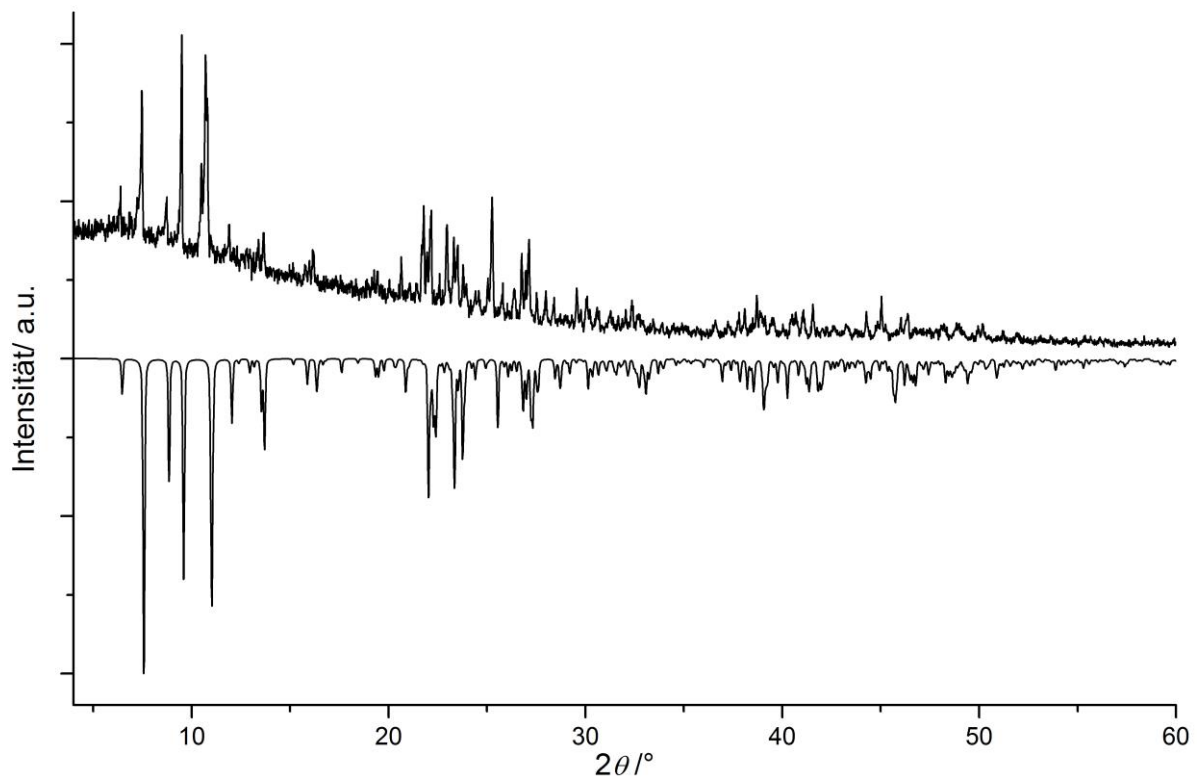
**Abbildung 8.2-32** Pulverdiffraktogramm von des Gemenges von **38** und **42**, berechnete Diffraktogramme sind bei 123 K



**Abbildung 8.2-33** Pulverdiffraktogramm von **40**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



**Abbildung 8.2-34** Pulverdiffraktogramm von **43**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K



**Abbildung 8.2-35** Pulverdiffraktogramm von **44**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

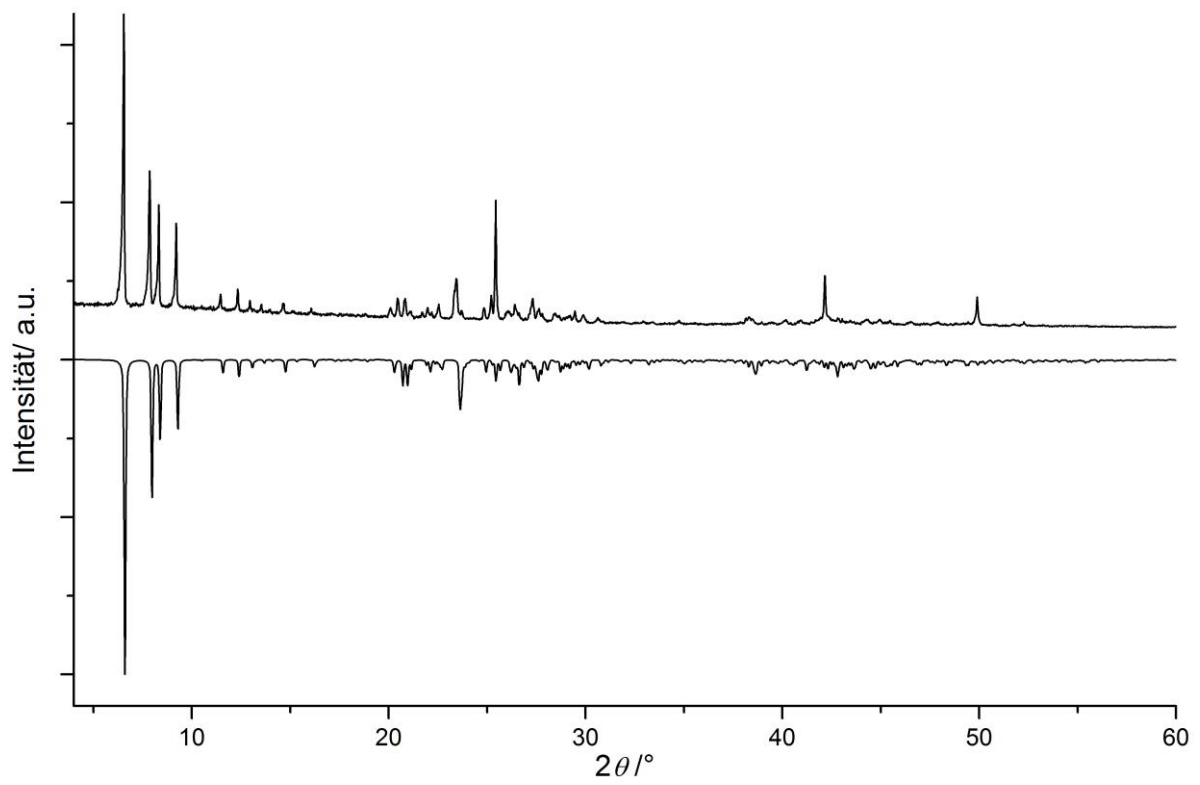


Abbildung 8.2-36 Pulverdiffraktogramm von **46**, berechnetes Diffraktogramm bei 295(2) K

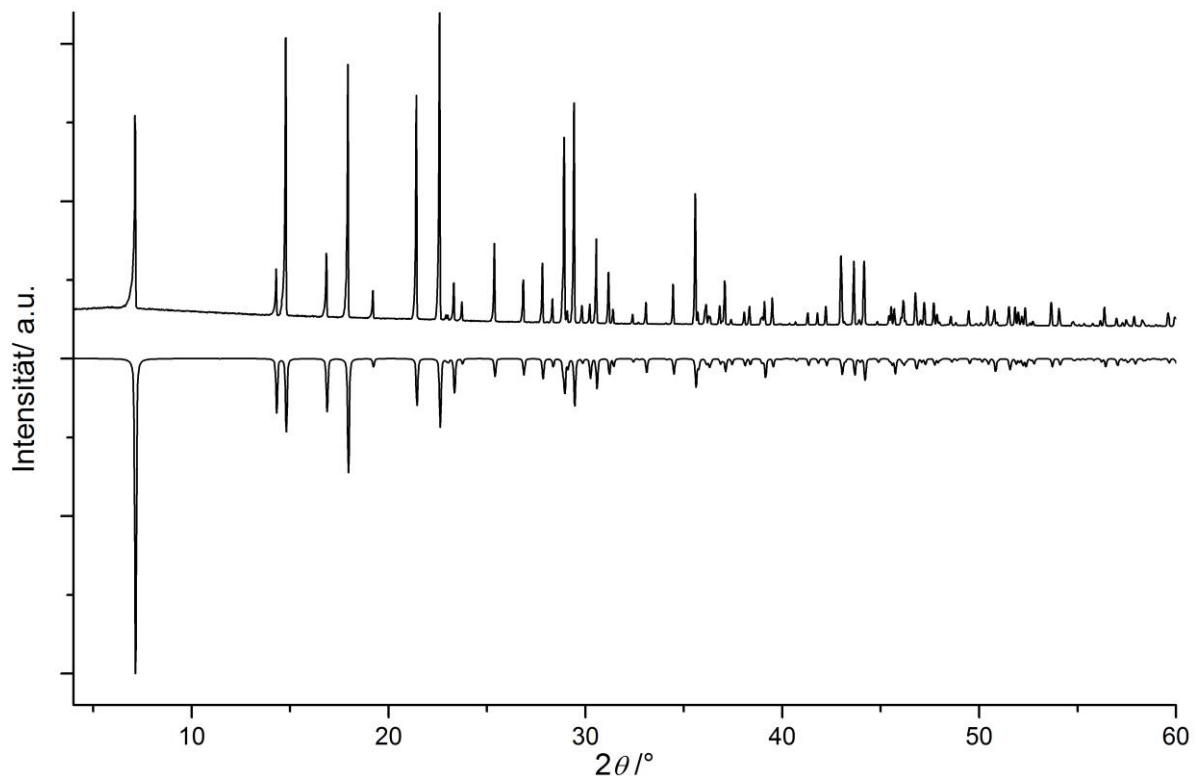
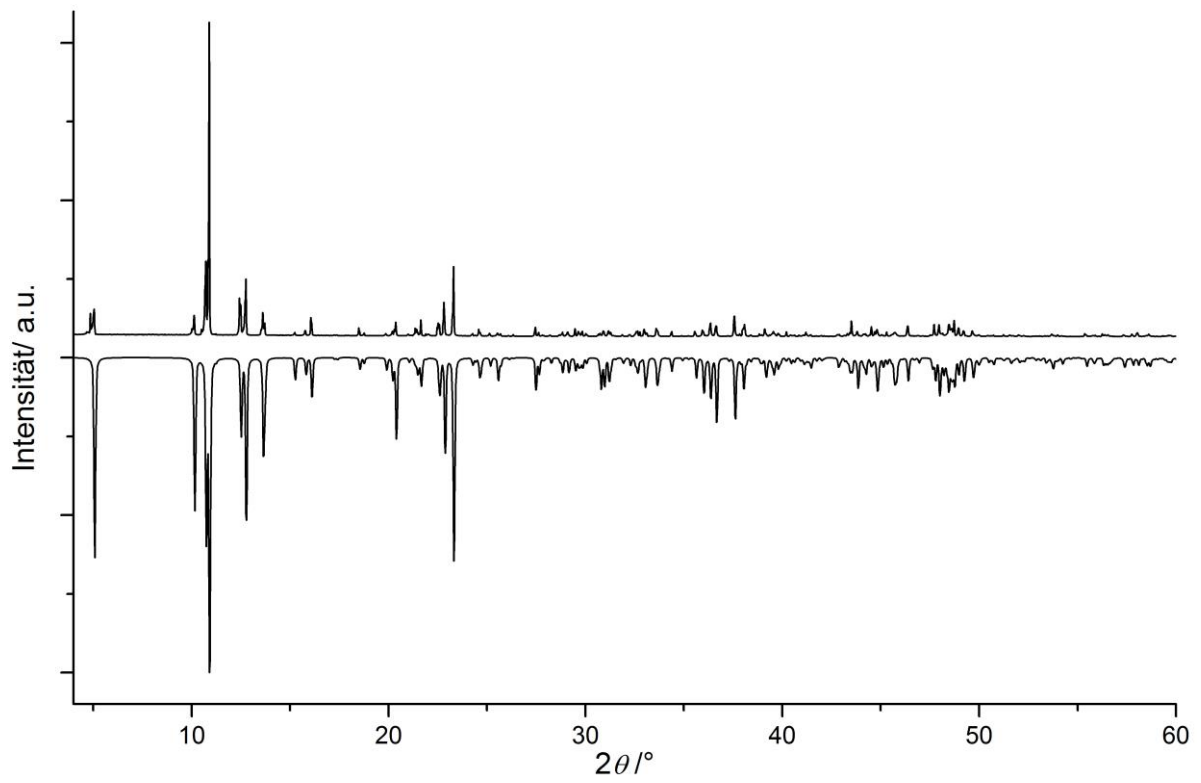
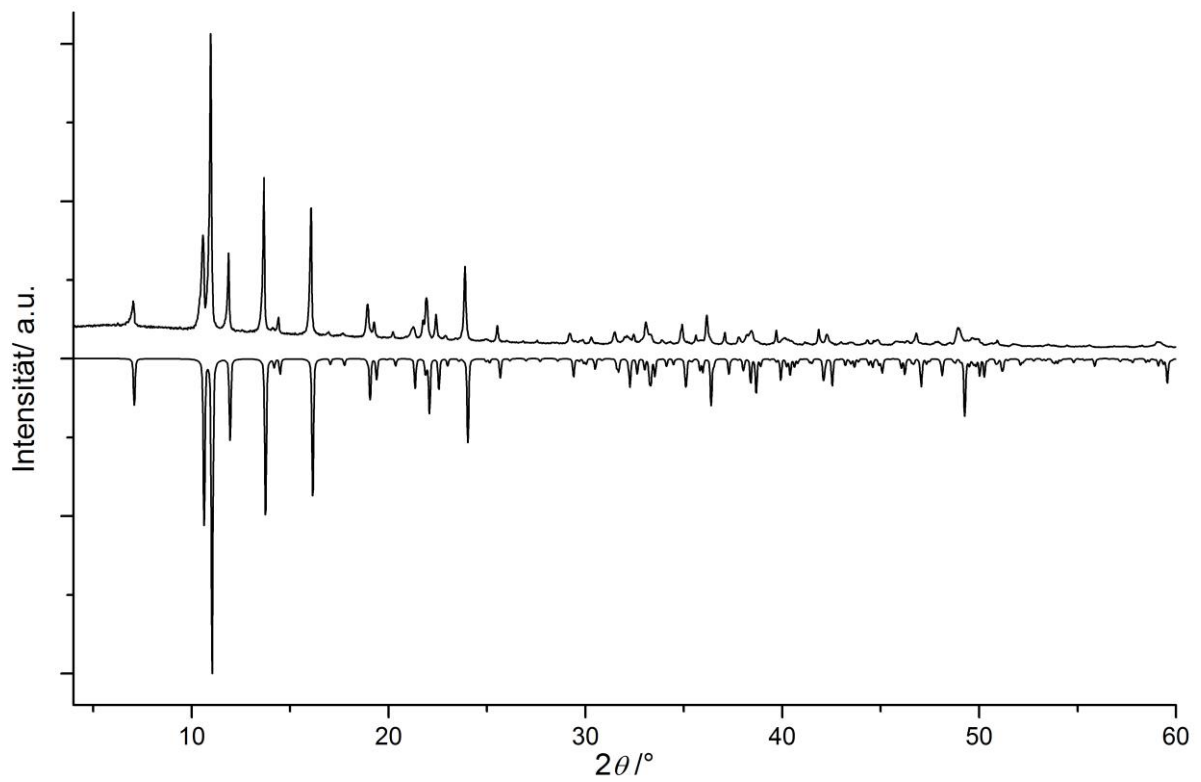


Abbildung 8.2-37 Pulverdiffraktogramm von **47**, berechnetes Diffraktogramm bei 295 K





**Abbildung 8.2-38** Pulverdiffraktogramm von **48**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K



**Abbildung 8.2-39** Pulverdiffraktogramm von **49**, berechnetes Diffraktogramm bei 297 K

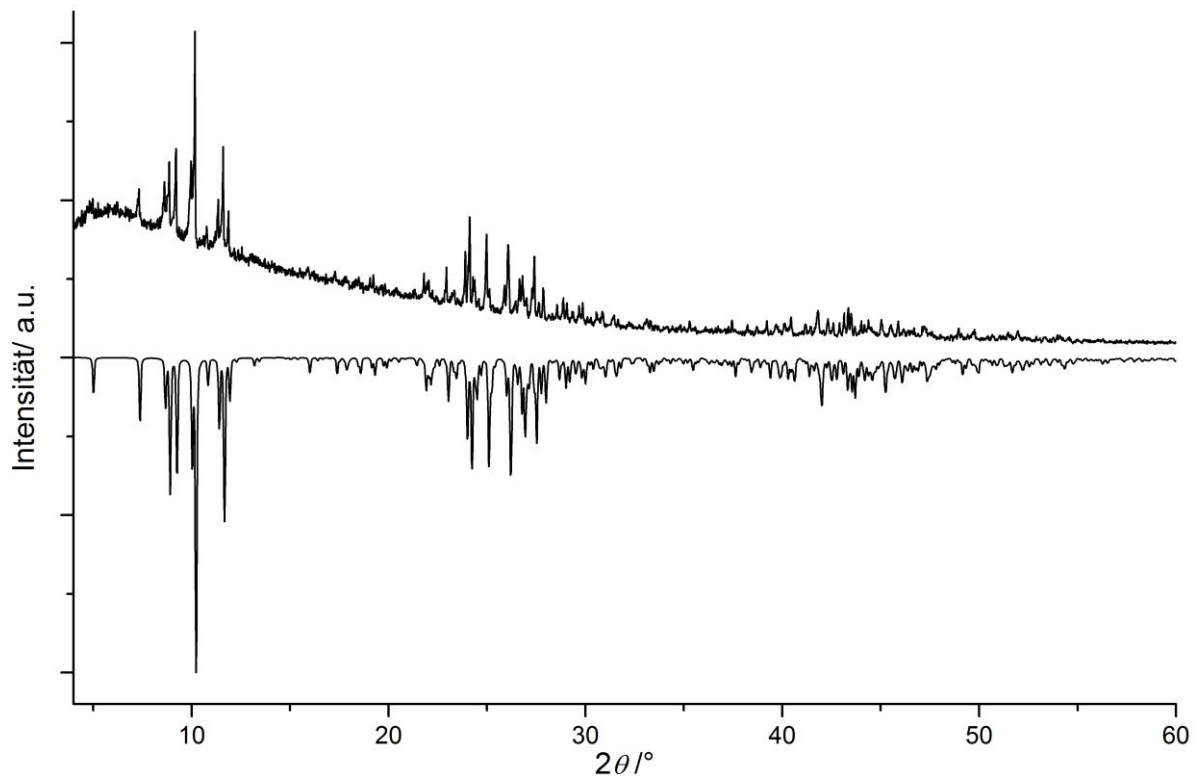


Abbildung 8.2-40 Pulverdiffraktogramm von **50**, berechnetes Diffraktogramm bei 293 K

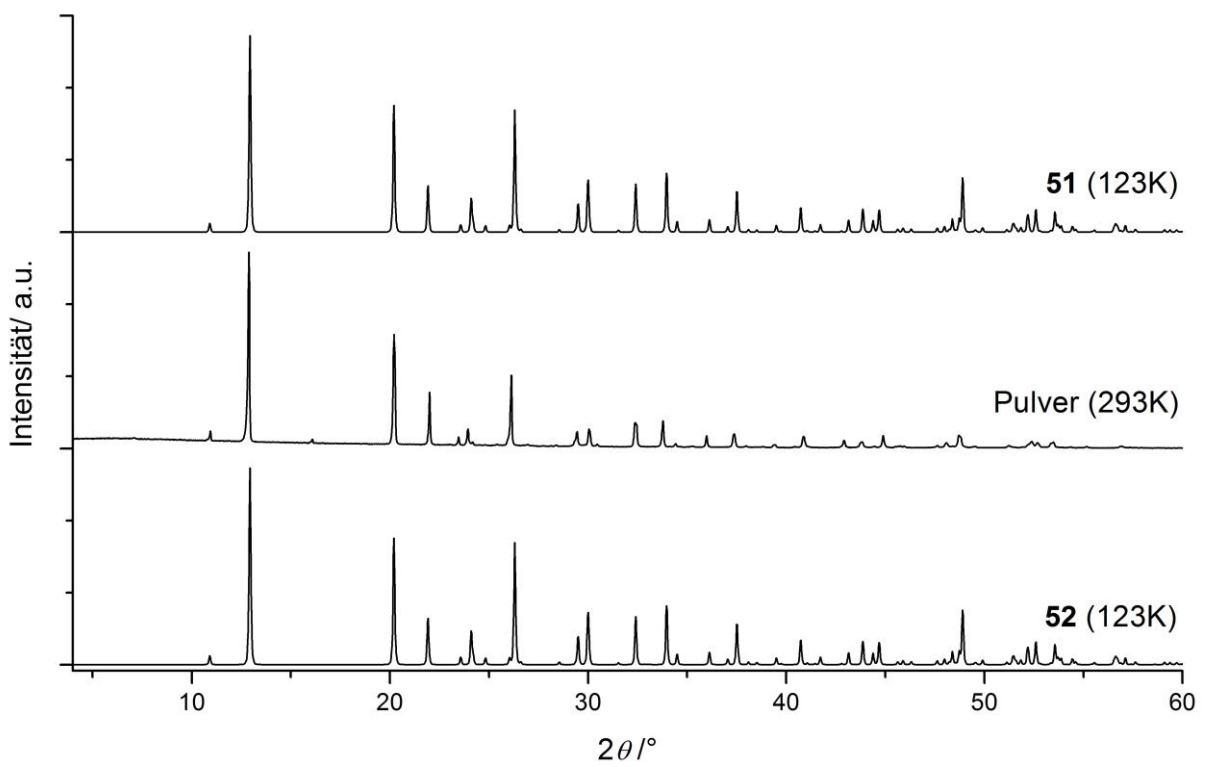


Abbildung 8.2-41 Pulverdiffraktogramm des Gemenges von **51** und **52**, berechnetes Diffraktogramme bei 213 K

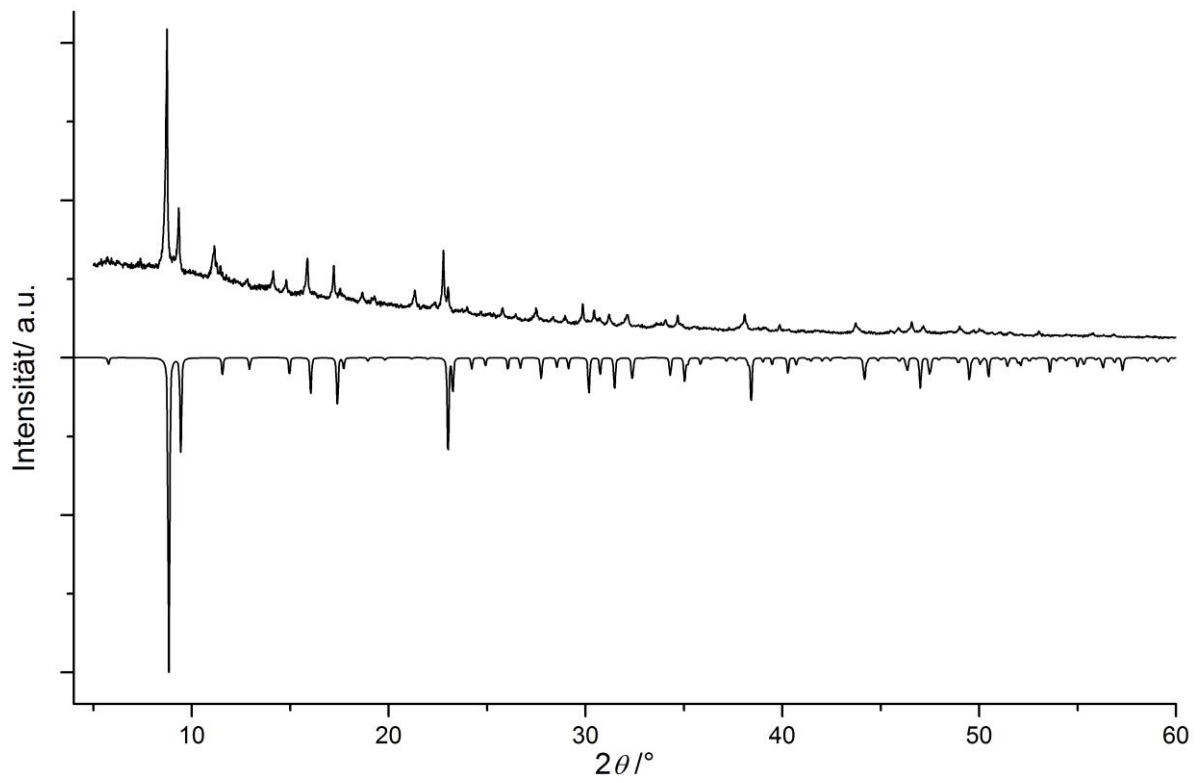


Abbildung 8.2-42 Pulverdiffraktogramm von **53**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

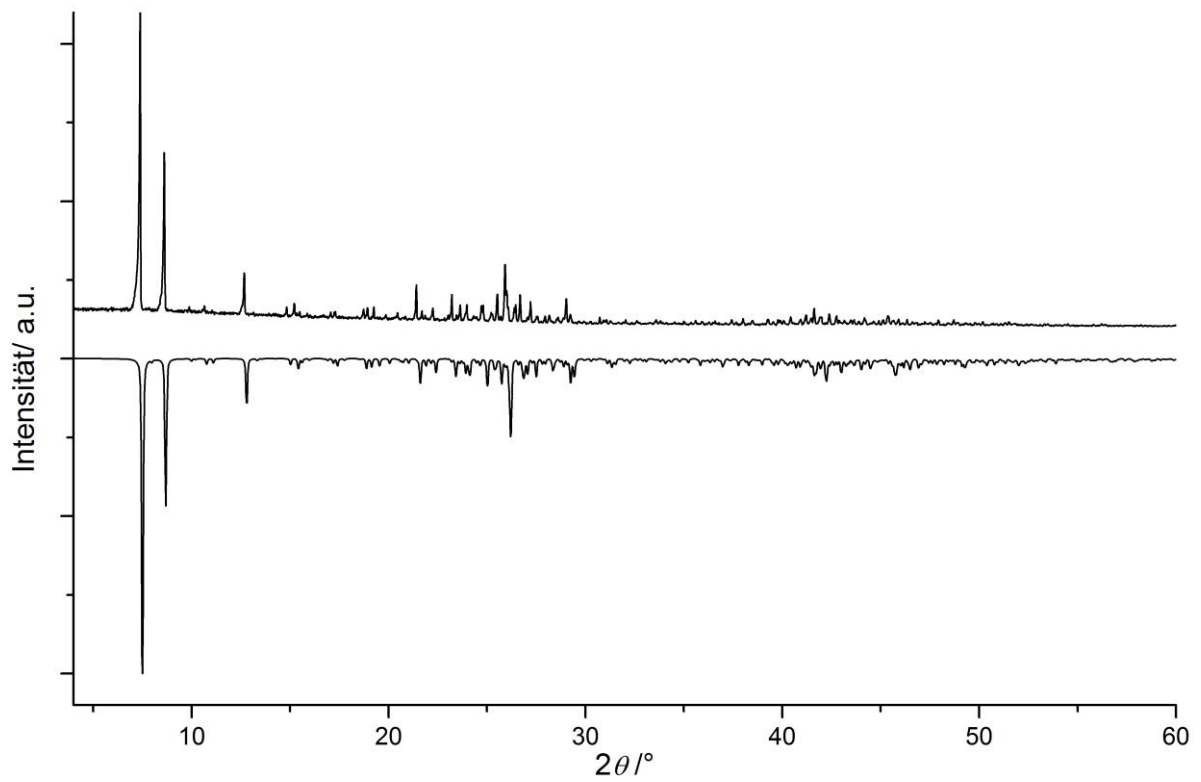


Abbildung 8.2-43 Pulverdiffraktogramm von **54**, berechnetes Diffraktogramm bei 123 K

