

# Synthese, Strukturchemie und lumineszenzspektroskopische Untersuchungen neuer Halogenocuprate(I)



DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES  
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE  
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

**Christoph Meier-Rümmele**

aus

**Regensburg**

im Jahr 2021



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2017 bis März 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 06.10.2021

Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.2021

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. A. Slenczka

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. R. Wehrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. F.-M. Matysik



## **Eidesstattliche Erklärung:**

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

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

Dr. Alexander Schinabeck und Marsel Shafikov bei der Messung der Photolumineszenzen sowie bei der Messung und Auswertung von Abklingzeiten und Quantenausbeuten.

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.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

---

Christoph Meier-Rümmele

Regensburg, 06.10.2021



***Für meine Eltern***

***Ute und Hans***





## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Vergabe dieses Forschungsthemas, die konstruktive Kritik zur Arbeit und die anregenden Diskussionen bedanken.

Herrn Dr. Max Vilsmeier danke ich für die Einarbeitung in das Forschungsthema, die Einführung in die verwendeten Geräte und die vielen hilfreichen Ratschläge.

Herrn Dr. Alexander Schinabeck und Herrn Marsel Shafikov danke ich für die Unterstützung bei der Messung und Auswertung der Photolumineszenzen, Abklingzeiten und Quantenausbeuten.

Herrn Dr. Max Vilsmeier, Herrn Dr. Dominik Gigl, Herrn Severin Bauer, Herrn Salil Bal und Herrn Rafal Samp danke ich für die vielen schönen Jahre in wechselnder Zusammensetzung in unserem Büro.

Herrn Dr. Marc Schlosser danke ich für die Einarbeitung in das Röntgenpulverdiffraktometer und die vielen unterhaltsamen Gespräche.

Herrn Sebastian Fäth danke ich für den fachlichen Austausch und die gegenseitige Hilfe bei der Bearbeitung des Forschungsgebiets der Halogenocuprate(I).

Frau Dr. Claudia De Giorgi, Herrn Dr. Christian Klimas, Herrn Maximilian Sehr, Herrn Philipp Schmid und Herrn Florian Wegener danke ich für die großartige Gemeinschaft in den Mittagspausen, Tagungen und auch außerhalb der Universität.

Frau Bianca Frömel und Frau Katharina Trögl danke ich für die hervorragende Organisation und Unterstützung aus dem Sekretariat.

Ich danke allen ForschungspraktikantInnen und Bachelor-StudentInnen, die durch ihre präparative Unterstützung, im Rahmen der von mir betreuten Arbeiten, zu dieser Dissertation beigetragen haben.

Des Weiteren danke ich allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhl Pfitzner für die herausragende Arbeitsatmosphäre und die schönen Jahre, die wir gemeinsam erlebt haben:

Dr. Martina Andratschke, Elisabeth Bauer, Florian Buchecker, Dr. Thomas Buchecker, Serkan Damnali, Dr. Daniel Fiedler, Dr. Daniel Friedrich, Daniela Garcia, Dr. Dominik Gigl, Ferdinand Gigl, Dr. Sebastian Haumann, Gasper Jost, Franziska Kamm, Freya von Krziwanek, Dr. Ria Mandal, Maximilian Obermeier, Heidi Paulus, Dr. Florian Pielhofer, Dr. Igor Plokhikh, Susan Rank, Dr. Thomas Rothenaigner, Ulrike Schießl, Sven Schedlowski, Martin Schmid, Florian Truksa, Dr. Christoph Vizthumecker, Dr. Florian Wisser.

Größter Dank gilt meiner Familie ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre: meinem Papa Hans, meiner Mama Ute, meinem Bruder Flo, meiner Schwester Kathi und meiner Freundin Vici.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeines.....	1
1.2	Einfluss der Kationen .....	7
1.3	Der Bildungsmechanismus.....	7
1.4	Intermolekulare Wechselwirkungen.....	8
1.5	Photophysikalische Eigenschaften und Lumineszenz.....	10
1.6	Ziel der Arbeit.....	13
<b>2</b>	<b>Methoden .....</b>	<b>14</b>
2.1	Synthesemethoden .....	14
2.1.1	Reinigung der Kupfer(I)halogenide.....	14
2.1.2	Synthese der organischen Kationen.....	14
2.1.3	Produktsynthese: Solvothermalsynthese.....	16
2.2	Analysemethoden .....	18
2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	18
2.2.2	Einkristallröntgendiffraktometrie .....	18
2.2.3	Lumineszenzspektroskopie .....	19
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>20</b>
3.1	Synthetisierte Edukte .....	20
3.1.1	Dabcobutyl-Iodid .....	21
3.1.2	HN-Methylpiperidinium-Iodid .....	25
3.2	Das System der $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Komplexanionen ( $N = 0, 1, 2; X = \text{Cl, Br, I}$ ).....	28
3.2.1	Einleitung .....	28
3.2.2	Synthese der Verbindungen.....	30
3.2.3	Methoden .....	32
3.2.4	Experimentelle Ergebnisse.....	35
3.2.5	Diskussion der Ergebnisse.....	44
3.2.6	Zusammenfassung.....	48
3.3	Weitere Inselhalogenocuprate(I).....	49
3.3.1	$[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{X}_4]$ ( $X = \text{Br, I}$ ).....	49
3.3.2	$[\text{HDabcoPr}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_8]$ .....	57
3.3.3	$[\text{HDabcoBu}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_5]\text{I}$ .....	63
3.3.4	$[\text{HPip}]_5[\text{Cu}_4\text{Br}_9]$ .....	68

## Inhaltsverzeichnis

---

3.3.5	[HPip] <sub>4</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ] .....	72
3.3.6	[RNMePip] <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> X <sub>4</sub> ] (R = But, Pent; X = Br, I) .....	77
3.3.7	[HNMePip] <sub>3</sub> [Cu <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> ] .....	82
3.4	<i>catena</i> -Halogenocuprate(I) .....	87
3.4.1	<i>catena</i> -[HNMePip][Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] .....	87
3.4.2	<i>catena</i> -[ButNMePip] <sub>2</sub> [Cu <sub>5</sub> X <sub>7</sub> ] (X = Br, I) .....	91
3.5	Zweidimensionale Halogenocuprate(I) .....	96
3.5.1	2 <sub>∞</sub> [HNMePip] <sub>4</sub> [Cu <sub>11</sub> I <sub>15</sub> ] .....	96
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>102</b>
4.1	Übersicht der N-H...X- und C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I) 102	
4.2	Übersicht der Lumineszenzen .....	106
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>115</b>
6.1	Verwendete Chemikalien und Synthesevorschriften der Edukte .....	115
6.2	Pulverdiffraktogramme .....	118
6.3	Daten aus Röntgeneinkristalldiffraktometrie .....	130

## Abkürzungsverzeichnis

---

**Tabelle 1.1-1** Abkürzungen.

---

ButNMePip	Butyl- <i>N</i> -Methylpiperidinium
Dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DabcoBu	1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan
DabcoHex	1-Hexyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan
DabcoPent	1-Pentyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan
DabcoPr	1-Propyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan
EtOAc	Ethylacetat
FWHM	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
HDabcoBu	1-Butyl-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2.]octan
HDabcoPr	1-Propyl-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2.]octan
HNMePip	<i>N</i> -Methylpiperidinium
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPip	Piperidinium
IQY	Interne Quantenausbeute (Internal Quantum Yield)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MeCN	Acetonitril
NMePip	<i>N</i> -Methylpiperidin
PentNMePip	Pentyl- <i>N</i> -Methylpiperidinium
XLCT	Halogen-Ligand-Charge-Transfer
XMCT	Halogen-Metall-Charge-Transfer

---

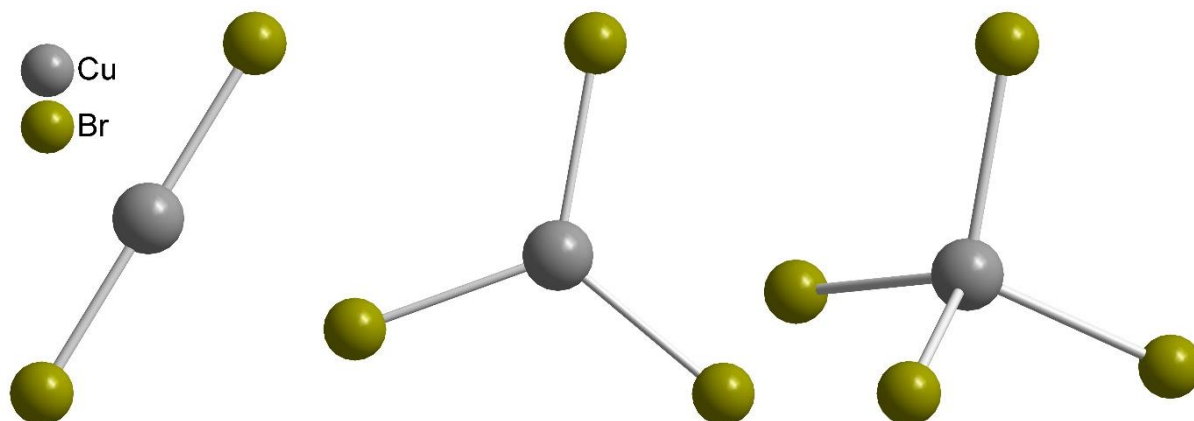


# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines

Bei Halogenocupraten(I) handelt es sich im Allgemeinen um anionische Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_n\text{X}_m]^{n-m}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und  $m > n$ ). Diese Verbindungsklasse umfasst unterschiedlichste Strukturen und Koordinationen sowohl am Kupfer(I)atom als auch am Halogenoliganden. Für das Kupfer(I)atom besteht aufgrund der vollbesetzten  $d^{10}$ -Schale die Möglichkeit zur Verknüpfung von zwei, drei oder vier Halogenoliganden in Form von dementsprechender linearer, trigonaler oder tetraedrischer Geometrie. Für den vermeintlich einfachen Halogenoliganden kann in dieser Substanzklasse eine sehr große Vielfalt von terminaler bis hin zu  $\mu_{12}$ -verbrückender Koordination beobachtet werden. Summiert man die aufgezählten Möglichkeiten von Kupfer- und Halogenatomen auf, so ergibt sich eine sehr große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten ausgehend vom wohl einfachsten  $[\text{CuCl}_2]$ -Komplexanion<sup>[1]</sup> über große, ausgedehnte, aber dennoch isolierte Cluster wie z.B. dem  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Komplexanion<sup>[2]</sup>, bis hin zu eindimensionalen Ketten und dreidimensionalen Netzwerken. Die negativen Ladungen dieser Cluster werden durch entsprechende Gegenkationen ausgeglichen. Es sind bereits sehr viele Beispiele von Halogenocupraten(I) mit Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumkationen literaturbekannt.<sup>[3]</sup> Weitere organische Kationen werden auch durch Protonierung von Mono-, Di-, oder Trialkylaminen gebildet.<sup>[4-6]</sup> Die Verbindungen der vorliegenden Arbeit wurden allesamt mit diesen Arten von Ammoniumkationen synthetisiert. Ebenso bekannt, jedoch seltener, sind Alkalimetallkationen<sup>[7]</sup>, die teilweise als Kronenetherkomplexe<sup>[8]</sup> oder Hydrate<sup>[9]</sup> vorliegen, sowie Kupfer(II)komplexe<sup>[10-11]</sup>. Sehr viele Beispiele für Halogenocuprate(I) wurden bereits in den 1970er bis 1990er Jahren vor allem durch Jagner und Hartl synthetisiert, deren Hauptaugenmerk auf der Strukturaufklärung und ersten Ansätzen zum Verständnis der Bildungsmechanismen lag. Bisher sind vier Übersichtsartikel erschienen, die sich mit allgemeinen Fragen der Halogenocuprate(I) wie der strukturellen Vielfalt, Koordinationen der Kupfer- und Halogenatome, Einfluss der Kationen und Bildungsmechanismen beschäftigen.<sup>[3,12-14]</sup>

Die bereits erwähnte strukturelle Vielfalt ist besonders bemerkenswert, wenn man sich die Einfachheit der Baueinheiten vor Augen führt. So besteht für Kupfer die Möglichkeit drei verschiedene Geometrien einzunehmen: hantelförmige  $\text{CuX}_2$ -Einheiten, trigonale  $\text{CuX}_3$ -Einheiten oder besonders häufig  $\text{CuX}_4$ -Tetraeder ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Häufig werden auch mehrere dieser Möglichkeiten innerhalb eines Komplexanions kombiniert und folglich können in mehrkernigen Cupraten(I) auch verschiedene Koordinationszahlen am Kupfer nebeneinander vorliegen.<sup>[3,12]</sup> **Abbildung 1.1-1** zeigt exemplarisch jeweils einen Vertreter der isolierten Bromocuprat(I)monomere.<sup>[1,15-16]</sup>



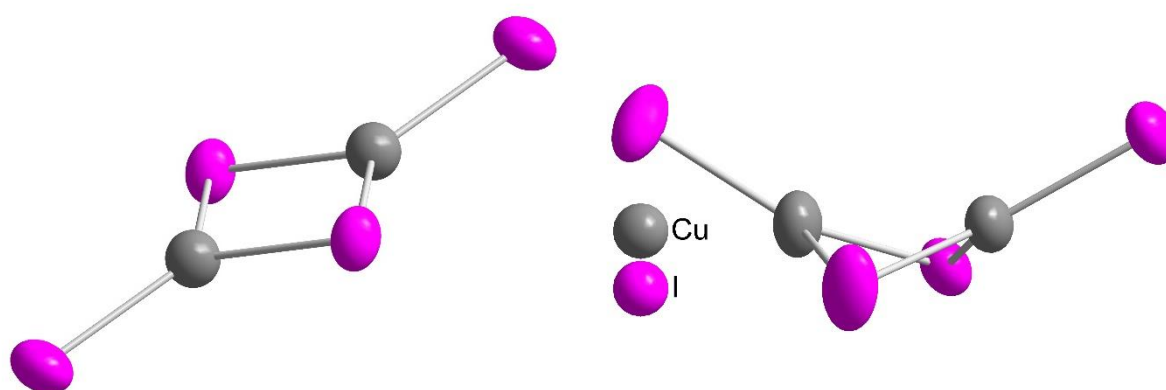
**Abbildung 1.1-1** Grundlegende Baueinheiten am Beispiel der isolierten monomeren Bromocuprate(I).<sup>[1,15-16]</sup>

Große zusätzliche Vielfalt bringt der Halogenoligand mit sich. Ausgehend von der einfachsten terminalen Geometrie, welche vor allem in isolierten Clustern und Monomeren vorliegt, entstehen durch Verbrückung verschieden vieler Kupferatome komplexere Strukturen. Neben den terminalen Liganden, treten häufig vor allem zwei- und dreifach verbrückende Halogenoliganden auf.<sup>[17-21]</sup> In einigen polymeren *catena*-Cupraten(I)<sup>[22-23]</sup> (*catena*: lat. Kette) oder in einem isolierten  $[\text{Cu}_6\text{Br}_9]^{3-}$ -Cluster<sup>[24]</sup> treten auch vierfach verbrückende Halogenoliganden auf, die an der Spitze einer quadratischen Pyramide stehen, deren Grundfläche aus vier Kupferatomen aufgebaut ist. In Iodocupraten(I) mit dreidimensionalen Gerüsten wurden in Zusammenhang mit einer Fehlordnung der Kupferatome auch höhere Koordinationszahlen von fünf und sechs am Iodoliganden beobachtet.<sup>[25-26]</sup> Das Komplexanion  $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5-}$  enthält einen kuboktaedrischen Cluster mit einem zentralen  $\mu_8$ -Iodatome, das von acht Kupferatomen würfelförmig umgeben ist.<sup>[27]</sup> Die höchste bisher beobachtete Koordinationszahl am Halogenoliganden ist zwölf für ein Iodocuprat(I) mit einem zentralen  $\mu_{12}$ -Iodatome.<sup>[28]</sup> In beiden Fällen sind die Kupferlagen jeweils voll besetzt. Diese sehr hohen Koordinationszahlen am Halogenoliganden lassen sich nur mit Iod erreichen, da die Bindungslänge  $d(\text{Cu}-\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in der Reihe von Chlor nach Iod zunimmt und lediglich durch die längste  $\text{Cu}-\text{X}$ -Bindung ausreichend Raum für die vielen koordinierenden Kupfer(I)atome vorhanden ist. Dies ist aus elektronischen Aspekten wichtig, da sich die positiv geladenen Kupfer(I)atome gegenseitig abstoßen.

Die Strukturen der Halogenocuprate(I) lassen sich allgemein in drei Kategorien einteilen. Eine große Gruppe mit vielen Vertretern und auch wichtiger Bestandteil dieser Arbeit reicht von nulldimensionalen Monomeren wie z.B. dem  $[\text{CuCl}_2]^-$ -Komplexanion<sup>[1]</sup> bis hin zu mehrkernigen Clustern, wie dem  $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Komplexanion<sup>[2]</sup>. Diese wird in Anlehnung an die Insel-Silikate als Insel-Halogenocuprate(I) bezeichnet. Die zweite wichtige Gruppe sind die sogenannten *catena*-Halogenocuprate(I), welche aus eindimensionalen Polyanionen bestehen.<sup>[7-9,22]</sup> Die dritte Gruppe, die deutlich weniger Vertreter als die beiden anderen zählt, enthält sowohl zweidimensionale Schichtstrukturen<sup>[29-35]</sup> als auch dreidimensionale Gerüststrukturen.<sup>[25,36]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnten zu allen drei Gruppen jeweils neue Vertreter synthetisiert werden.

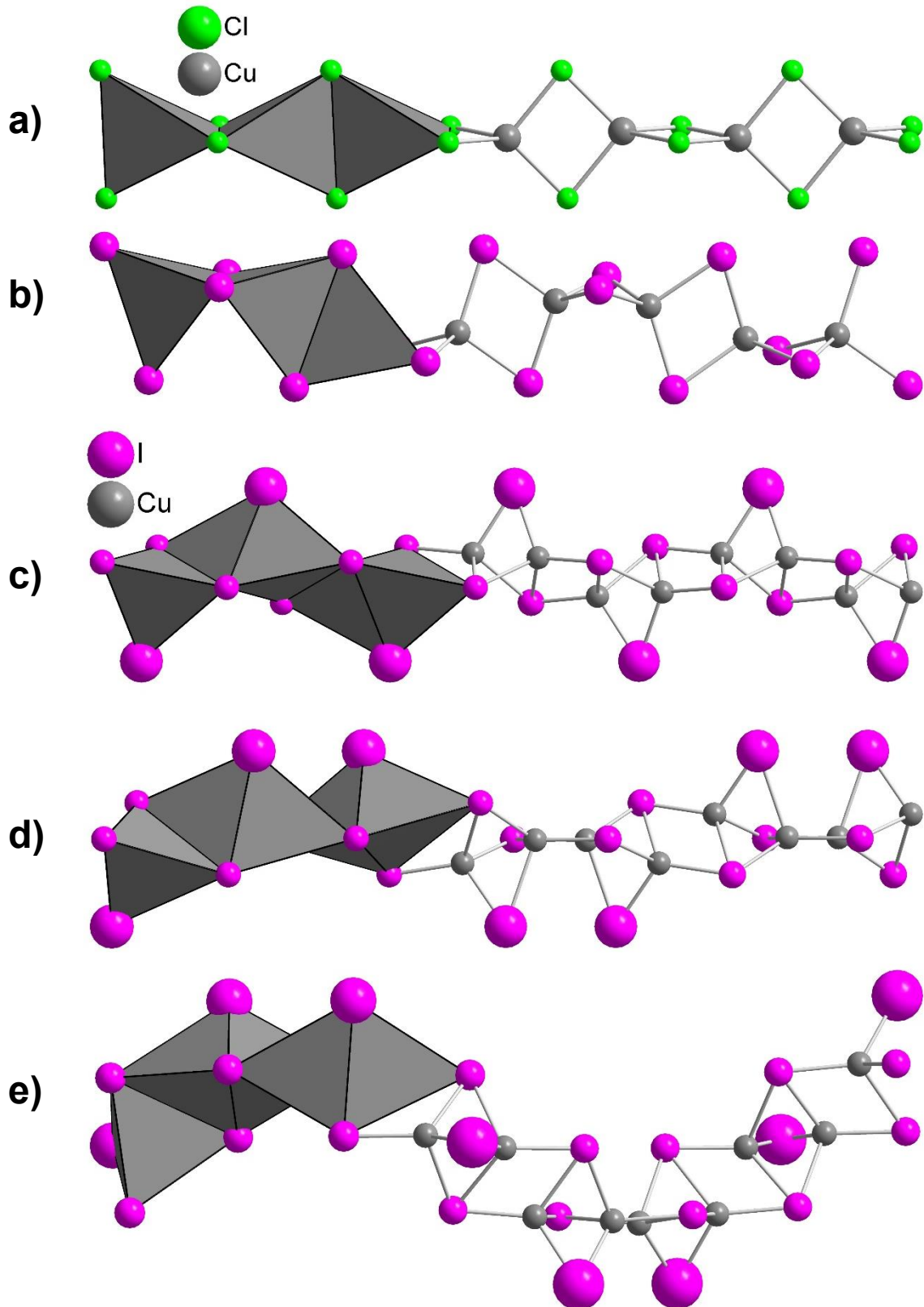


Das einfachste Beispiel der Insel-Halogenocuprate ist das Monomer  $[\text{CuX}_2]^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), welches lediglich aus einem Kupferatom und zwei terminalen Halogenoliganden besteht. Aus dieser Einheit lässt sich auch das Dimer  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$  bilden, welches aus zwei kantenverknüpften  $\text{CuX}_3$ -Einheiten aufgebaut ist. Bereits hier beginnt sich die große Vielfalt der Halogenocuprate(I) widerzuspiegeln. So sind für die Verbindung Bis-Tetraphenylphosphonium-di- $\mu$ -iodo-diiodo-dicuprat(I)  $[(\text{P}(\text{Ph})_4)_2(\text{Cu}_2\text{I}_4)]$  vier Polymorphe bekannt.<sup>[37-38]</sup> Diese unterscheiden sich sowohl in ihrer relativen Anordnung der Kationen und Komplexanionen als auch in ihrer Konformation der Komplexanionen. In zwei der vier Polymorphe ist die  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Einheit zentrosymmetrisch und somit planar, wohingegen in den zwei anderen das Komplexanion an der Kantenverknüpfung der  $\text{CuI}_3$ -Einheiten abgewinkelt ist, wodurch die Zentrosymmetrie aufgehoben wird, vgl. **Abbildung 1.1-2**.



**Abbildung 1.1-2** Planares (links) und gewinkeltes (rechts) Polymorph von  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ .<sup>[37-38]</sup>

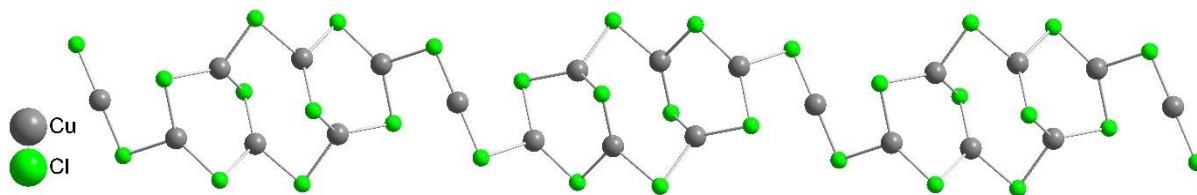
Während  $\text{CuX}_4$ -Tetraeder ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bei den Insel-Halogenocupraten(I) erst ab mehrkernigen Clustern eine immer wichtigere Rolle spielen, sind sie bei den *catena*-Halogenocupraten(I) die entscheidende Baueinheit. Wichtig ist hierbei, dass die schlichte Bezeichnung einer Tetraederkette deutlich zu unpräzise ist, da es eine Vielzahl an Verknüpfungsmöglichkeiten wie Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung gibt und selbst innerhalb einer Verknüpfungsart noch unterschiedliche Verknüpfungswinkel auftreten können. Des Weiteren ist auch die Kombination von verschiedenen Verknüpfungsarten in der Literatur beschrieben. So sind für die reine Kantenverknüpfung über gegenüberliegende Kanten zu linearen Ketten zwei Konformere beschrieben. In einer *catena*- $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Verbindung mit zweifach protoniertem Piperazinium als Gegenion liegt die Kette gestreckt vor<sup>[4]</sup>, wohingegen die Kette im  $[(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_2\text{I}_4]^{[9]}$  an jeder zweiten Tetraederverknüpfung gewinkelt ist, woraus eine Zick-Zack-Kette resultiert, vgl. **Abbildung 1.1-3 a) - b)**.



**Abbildung 1.1-3** *catena*-Halogenocuprate(I) aus  $\text{CuX}_4$ -Tetraederketten (grau) ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) mit **a)** gerader Kantenverknüpfung<sup>[4]</sup> **b)** gewinkelter Kantenverknüpfung<sup>[9]</sup> und **c-e)** abwechselnder Flächen- und Kantenverknüpfung mit unterschiedlicher Ausrichtung der  $\mu$ -Iodoliganden (vergrößert dargestellt); **c)** *up down up down*<sup>[21]</sup>, **d)** *up up down down*<sup>[8]</sup>, **e)** *up up up up*<sup>[39]</sup>.

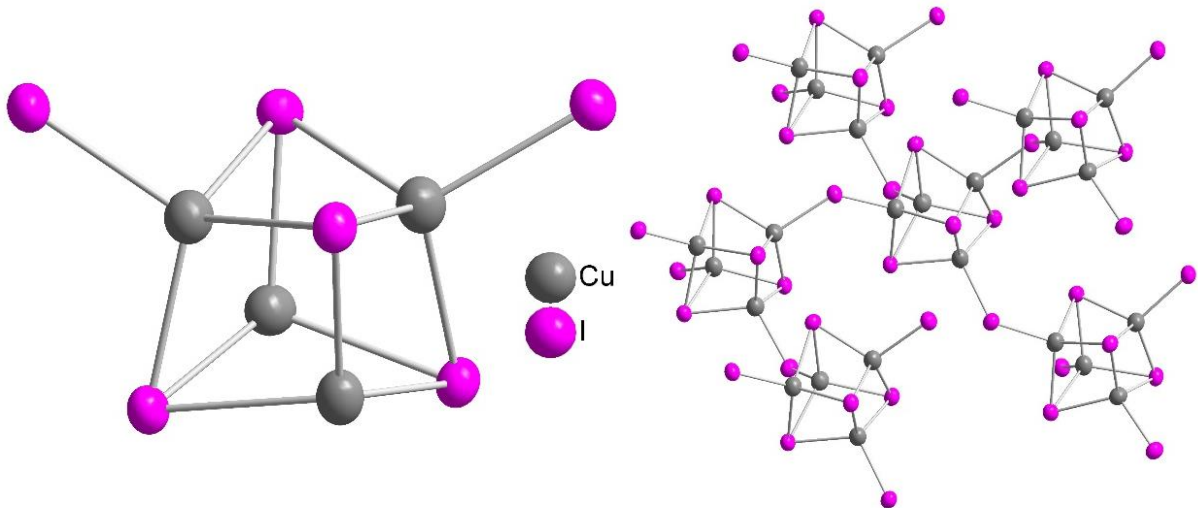
Bei den reinen Tetraederketten gibt es neben Einzelsträngen auch Mehrfachstränge von Tetraedern. Die Verbindung  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ <sup>[40]</sup> bildet beispielsweise einen Doppeltetraederstrang mit solvatisierten Lithiumionen als Gegenionen, wohingegen die Verbindung  $[(\text{DMF})_2\text{H}][\text{Cu}_3\text{I}_4]$ <sup>[22]</sup> Tetraederdreifachstränge mit einem Dimethylformamidinium-Kation bildet. Die Summenformel  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{2-}$  der Doppeltetraederstränge lässt sich jedoch auch anders z.B. durch abwechselnde Kanten- und Flächenverknüpfung innerhalb einer Tetraederkette umsetzen. Für diesen Fall, der fast ausschließlich für Iodocuprate(I) bekannt ist, lassen sich wiederum drei unterschiedliche Konformere darstellen. Zur Unterscheidung müssen die Polyanionen gedanklich in  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ -Rhomben unterteilt werden, welche jeweils durch zwei gegenüberliegende Kanten verknüpft werden. Das dritte Iodatome ist  $\mu$ -verbrückend und entscheidend für die unterschiedlichen Konformere. So kann es entweder über oder unterhalb des Rhombenstrangs verbrücken. Daraus ergeben sich die nach Nurtaeva und Holt<sup>[8]</sup> beschriebenen Konformationen: *up down up down*, *up up down down* und *up up up up*, vgl. **Abbildung 1.1-3 c) - e)**. Variante 1 zeigt eine direkte *up down* Abwechslung nach jedem verbrückenden Iodatome und kristallisiert mit Tetraethylammonium-Kationen.<sup>[21]</sup> Variante 2 zeigt einen *up down* Wechsel nach jeweils zwei Iodatomen und kristallisiert mit Rubidium- oder Cäsium-(15-Krone-5) Komplexen.<sup>[8]</sup> Die letzte Variante zeigt keine Alternation, sondern die dauerhafte Ausrichtung zu einer Seite, was in einer helikalen Ausrichtung des Rhombenstrangs resultiert. Beobachtet wurde diese Art mit einem 2,4,6-Triphenylthiopyrylium als Gegenion.<sup>[39]</sup>

Einen letzten nennenswerten Vertreter der *catena*-Halogenocuprate(I) stellt die Verbindung tris(Tetraethylammonium) *catena*- $[(\mu\text{-chloro})\text{-nonakis}(\mu\text{-chloro})\text{-hepta-Kupfer(I)}]$  dar. Diese ist frei von Tetraedern und enthält lediglich  $\mu$ -Chloroliganden sowie trigonale und lineare Kupferkoordination, vgl. **Abbildung 1.1-4**.<sup>[20]</sup>



**Abbildung 1.1-4** *catena*-Halogenocuprat(I) aufgebaut aus linear und trigonal koordinierten Kupferatomen, sowie ausschließlich  $\mu$ -koordinierten Chloroliganden.

Die letzte Gruppe der mehrdimensionalen Gerüstcuprate(I) zählt deutlich weniger Vertreter als die anderen. In der Literatur ist eine derartige Verbindung z.B. von Chan et al. publiziert.<sup>[36]</sup> Aufgebaut ist diese aus  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ -Heterocubanen, welche über die jeweils freie vierte Koordinationsstelle am Kupferatom über einen  $\mu$ -verbrückenden Iodoliganden mit weiteren  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ -Heterocubanen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Als Gegenkation liegt in dieser Verbindung 4-Cyano-1-methylpyridinium vor.



**Abbildung 1.1-5** links: Asymmetrische Einheit; rechts: dreidimensionale Gerüststruktur des Komplexanions des Iodocuprats(I)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_{2n}[\text{Cu}_4\text{I}_6]_n$ .<sup>[36]</sup>

## 1.2 Einfluss der Kationen

Die Größe des gebildeten Komplexanions und die Verknüpfung der einzelnen Bausteine zeigt bei den Halogenocupraten(I) einen erkennbaren Zusammenhang mit dem verwendeten Kation. Entscheidenden Einfluss hat hier vor allem die Größe und Ladungsdichte des Kations. In vorherigen Arbeiten<sup>[3,12]</sup> wurde bereits aufgezeigt, dass große Kationen mit geringer Ladungsdichte bevorzugt kleine, monomere Halogenocuprate(I) mit niedriger Koordinationszahl des Kupfer(I)atoms stabilisieren. Für kleine Kationen mit hoher Ladungsdichte konnte eine Tendenz zu polymerisierten *catena*-Cupraten(I) beobachtet werden, welche vor allem aus  $\text{CuX}_4$ -Tetraedern bestehen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Untersucht wurde dieser Sachverhalt besonders intensiv von Jagner et al., die mit zahlreichen Beispielen den Einfluss von symmetrisch vierfach alkylierten Ammonium- und Phosphoniumionen untersuchten. Deren Ergebnisse bestärkten das bereits Erwähnte, dass die Verwendung großer Kationen wie dem Tetraphenylphosphonium  $[\text{PPh}_4]^+$  Zugang zu kleinen, monomeren Anionen wie  $[\text{CuCl}_2]^-$  und  $[\text{CuBr}_2]^-$  ermöglichte.<sup>[41]</sup> Die Verwendung des deutlich kleineren, tetramethylierten Ammoniumions  $[\text{NMe}_4]^+$  führte hingegen zu *catena*-Cupraten(I) wie  ${}_{\infty}^1[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  und  ${}_{\infty}^1[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ .<sup>[23,42]</sup>

## 1.3 Der Bildungsmechanismus

Der Bildungsmechanismus der Halogenocuprate(I) ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Die Standard-Synthese erfolgte stets in Lösung durch Reflux-Synthese im Rundkolben oder Übersichtung zweier Lösungen. Heutzutage hat sich die Solvothermalsynthese etabliert, welche auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde. In der Vergangenheit wurden sowohl spektroskopische Untersuchungen<sup>[3,43]</sup>, als auch Leitfähigkeitsanalysen<sup>[44-46]</sup> der Lösungen durchgeführt, um die in Lösung vorliegenden Kupfer(I)spezies genauer zu identifizieren. Untersuchungen zeigten, dass in Lösung Monomere und zweikernige Kupfer(I)-komplexanionen die dominanten Spezies darstellen. Zusätzlich konnten vereinzelt neutrale oder sogar kationische Cluster beobachtet werden.<sup>[3,44-46]</sup> Eine massenspektrometrische Untersuchung mit Elektronensprayionisation konnte jedoch aufzeigen, dass zum Teil bereits Cluster aus bis zu sechs Kupferatomen in Lösung auffindbar sind.<sup>[3]</sup>

Der allgemeine Konsens liegt derzeit darin, dass die als Edukt verwendeten Kupfer(I)halogenide als kleine Komplexanionen wie  $[\text{CuX}_2]^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Lösung übergehen und sich die sehr vielfältigen Halogenocuprate(I) erst beim Auskristallisieren aus der Lösung bilden. Daher ist eine kinetisch bestimmte Reaktionskontrolle für die Bildung der Halogenocuprate(I) anzunehmen.<sup>[3]</sup>

## 1.4 Intermolekulare Wechselwirkungen

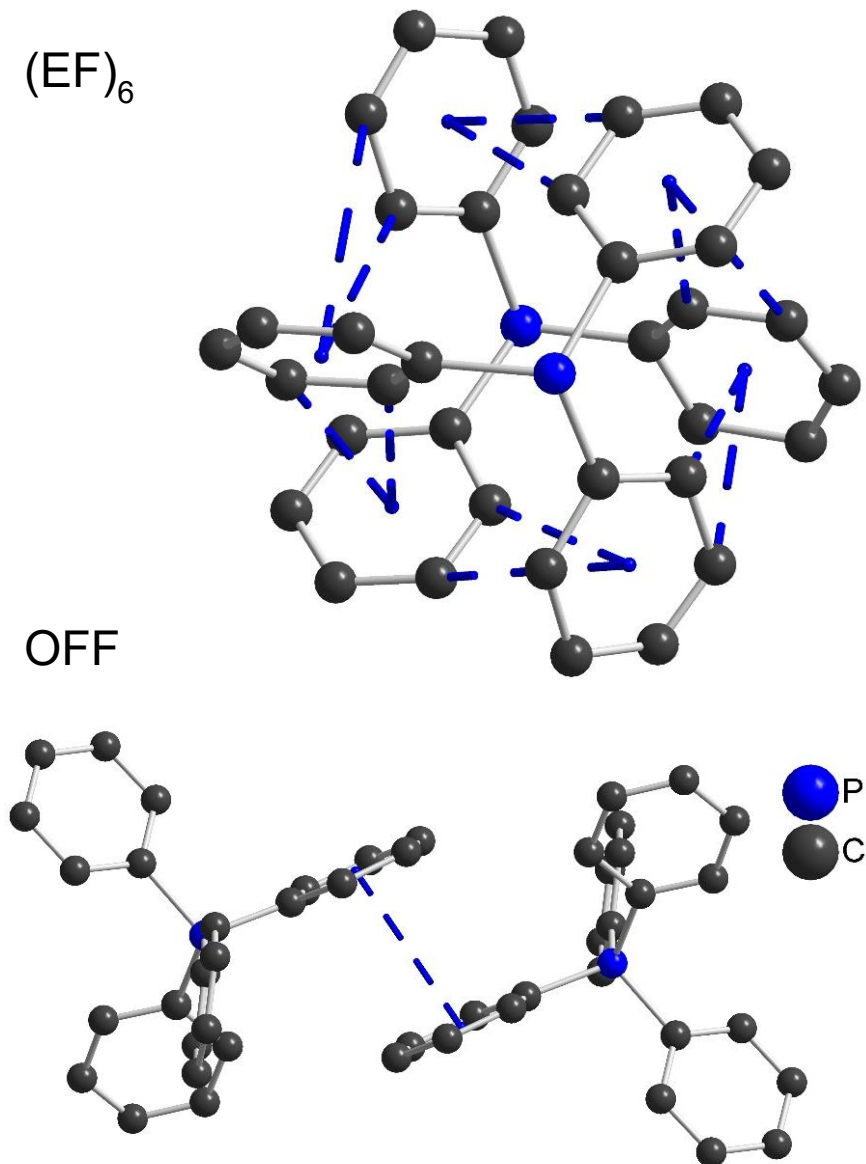
Bei den Halogenocupraten(I) handelt es sich um ionische Festkörper, deren Gesamtenergiebetrag großteils aus elektrostatischen Wechselwirkungen besteht. Hauptsächlich liegen attraktive bzw. repulsive Wechselwirkungen von Anionen und Kationen vor. Neben diesen ungerichteten Wechselwirkungen spielen auch die schwächeren, gerichteten Wechselwirkungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Diese sind zwar schwächer, liegen dafür jedoch in großer Zahl vor.<sup>[3]</sup> Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Wasserstoffbrückenbindungen. Sie treten nahezu in allen Halogenocupraten(I) auf und werden zwischen den C-H- bzw. N-H-Gruppen der organischen Kationen und den Halogenoliganden ausgebildet.<sup>[3,47-48]</sup> Der absolute Energiebetrag dieser C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) ist mit 1-2 kcal/mol sehr gering, jedoch liegen meistens sehr viele Wechselwirkungen dieser Art gleichzeitig vor. Aufgrund dieser Wasserstoffbrücken kristallisieren ca. 98 % der Halogenocuprate(I) lösungsmittelfrei.<sup>[3]</sup> Demzufolge finden sich nur wenige Einträge zu Hydraten oder Solvaten<sup>[49]</sup> in der Literatur. Die Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) unterscheiden sich teils sehr deutlich und sind im Allgemeinen für die N-H-Gruppe kürzer als für die C-H-Gruppe, was durch die größere Elektronegativitätsdifferenz von  $\Delta E_{\text{N}}(\text{N-H}) = 0.97$  gegenüber  $\Delta E_{\text{N}}(\text{C-H}) = 0.4$  beim Ammoniumproton und die daraus resultierende stärker polare Bindung zu erklären ist.<sup>[50]</sup> In jedem Halogenocuprat(I) mit organischen Kationen beobachtet man Bindungen, die kürzer als die Summe der van der Waals Radien des jeweils vorliegenden Halogens und des Wasserstoffs sind,<sup>[51]</sup> s. **Tabelle 1.4-1**. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung wird zusätzlich auch durch den Bindungswinkel  $R\text{-H}\cdots\text{X}$  ( $R = \text{C, N}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) beeinflusst, wobei die Bindung allgemein umso stärker ist, je näher der Winkel der linearen Anordnung von  $180^\circ$  ist.<sup>[52]</sup>

**Tabelle 1.4-1** Übersicht der van der Waals Radien von Halogen- und Wasserstoffatomen.<sup>[51]</sup>

Halogenatom	V. d. Waals Radius/ Å	V. d. Waals 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

Weitere gerichtete Wechselwirkungen können bei speziellen Arten der organischen Kationen mit aromatischen Resten auftreten. Diese attraktiven Aryl-Aryl-Wechselwirkungen lassen sich in zwei Gruppen gliedern, vgl. **Abbildung 1.4-1**.<sup>[3,53]</sup> Bei OFF-Wechselwirkungen (offset face to face) treten sie zwischen zwei räumlich benachbarten, parallel zueinander versetzten Phenylringen auf. Bei EF-Wechselwirkungen (edge to face) treten sie zwischen der Kante eines Rings und der Fläche eines benachbarten Phenylrings auf. Um diese Art genauer zu beschreiben kann auch ein Index verwendet werden, der angibt wie viele dieser Wechselwirkungen auftreten, wie z.B.  $(\text{EF})_6$ , was bedeutet, dass sechs Ringsysteme an der EF-Wechselwirkung beteiligt sind. Ein Sonderfall der EF-Wechselwirkung wird durch die VF-Wechselwirkung (vertex to face) beschrieben, bei der nicht die ganze Kante, sondern lediglich eine Ecke auf einen passenden aromatischen Ring ausgerichtet ist.<sup>[54]</sup> Meistens liegen

mehrere dieser attraktiven Aryl-Aryl-Wechselwirkungen gleichzeitig vor, was zu einer starken Vernetzung der Kationen führt.<sup>[55-58]</sup>



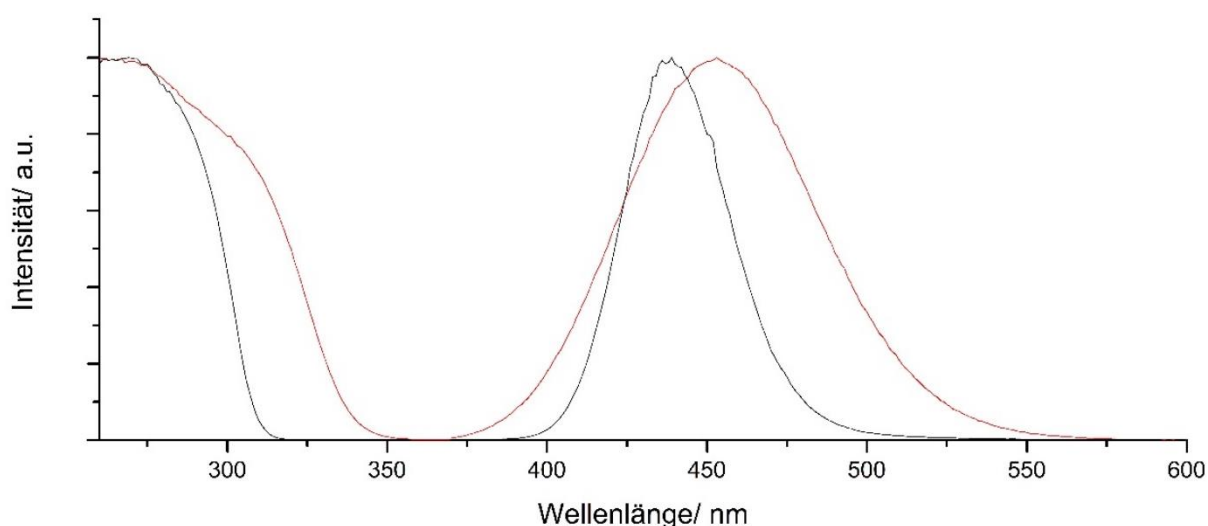
**Abbildung 1.4-1** Graphische Ansicht der attraktiven Aryl-Aryl-Wechselwirkungen (EF)<sub>6</sub> und OFF. Die gestrichelten Linien bei den (EF)<sub>6</sub>-Wechselwirkungen zeigen jeweils die Ausrichtung einer Kante auf den entsprechenden Ringschwerpunkt des gegenüberliegenden [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Kations. Bei beiden Kationen ist zur besseren Übersicht je ein terminaler Phenyligand nicht dargestellt, der senkrecht zur Bildebene stehen würde. Bei der OFF-Wechselwirkung ist die gestrichelte Linie zwischen den beiden Ringschwerpunkten eingezeichnet.

Berechnungen aus dem Jahr 2012 haben ergeben, dass diese Wechselwirkungen nur in ionischen Festkörpern auftreten können, da die Kation-Kation-Abstoßung die attraktive Aryl-Aryl-Wechselwirkung übertrifft, solange keine stabilisierenden Anion-Kation-Wechselwirkungen im Gesamtsystem vorliegen.<sup>[59]</sup> Dadurch, dass die Energiedifferenz zwischen den unterschiedlichen Anordnungen relativ klein ist, ist es möglich, dass sich bei unterschiedlicher räumlicher Ausrichtung isomerer Komplexanionen und identischen Kationen in einem Ansatz gleichzeitig mehrere Polymorphe einer Verbindung bilden.<sup>[3,37-38]</sup>

## 1.5 Photophysikalische Eigenschaften und Lumineszenz

Neben den ausführlich beschriebenen strukturellen Eigenschaften gibt es einen zweiten wichtigen Faktor, der die Forschung an den Halogenocupraten(I) interessant macht. Besonders in den letzten Jahren ist das Hauptaugenmerk der Forschung auf die photophysikalischen Eigenschaften und die Lumineszenz dieser Substanzklasse gerichtet.

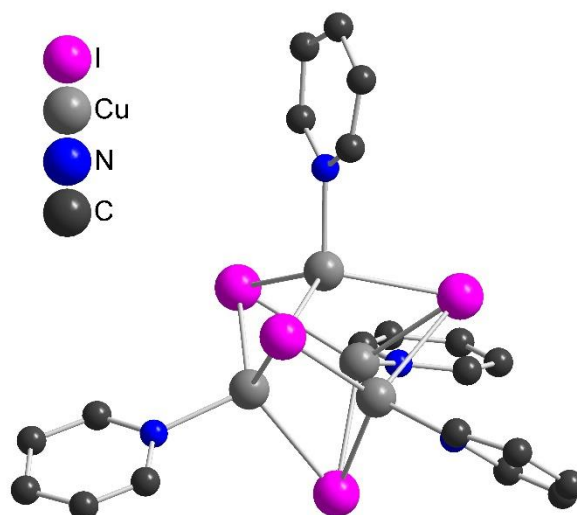
Neutrale Kupfer(I)halogenid-Cluster<sup>[60-63]</sup> sowie viele Halogenocuprate(I)<sup>[29,49,64]</sup> zeigen bei Anregung mit UV-Licht im Festkörper und teilweise sogar in Lösung<sup>[43]</sup> Lichtemission im sichtbaren Bereich. Charakteristisch für diese Art der Emission ist im Unterschied zur Linienemission von Seltenerdphosphoren<sup>[65]</sup> eine sehr breitbandige Emission mit Halbwertsbreiten, die zum Teil größer als 100 nm sein können. **Abbildung 1.5-1** zeigt beispielhaft ein Emissionsspektrum der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindung [DabcoBu]<sub>2</sub>[CuCl<sub>3</sub>] (**3**) aus **Kapitel 3.2**.



**Abbildung 1.5-1** Anregungs- und Emissionsspektren bei 77K (schwarz) und Raumtemperatur (rot) von [DabcoBu]<sub>2</sub>[CuCl<sub>3</sub>] (**3**) aus **Kapitel 3.2**.

Das bisher am besten verstandene System, welches sowohl experimentell als auch theoretisch analysiert wurde, entstammt der Gruppe der neutralen Kupfer(I)halogenid-Cluster. Besonders viele Arbeiten dazu wurden von P.C. Ford et al. publiziert.<sup>[60,66-78]</sup> Diese Verbindungen vom Typ [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>L<sub>4</sub>] (L = organischer, aromatischer Alkylaminligand) bestehen aus einem [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>]-Heterocuban, welches aus zwei sich durchdringenden Cu<sub>4</sub>- und I<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut ist. Die Alkylaminliganden besetzen jeweils terminal die freie vierte Koordinationsstelle an allen vier Kupferatomen des Heterocubans, vgl. **Abbildung 1.5-2**.





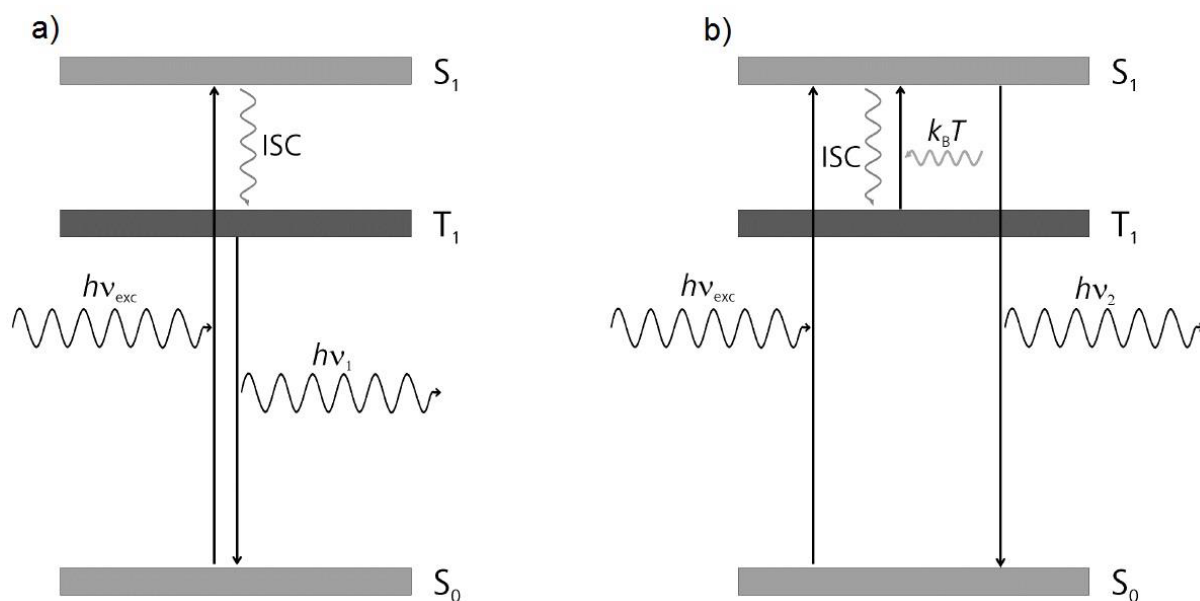
**Abbildung 1.5-2**  $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$ -Heterocuban (py = Pyridin), Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.<sup>[79]</sup>

Bisherige Untersuchungen zeigten, dass die beobachtete Emission mehreren elektronischen Übergängen zuzuordnen ist. Bei einem dieser Übergänge handelt es sich um einen  $d$ - $s$ -Übergang am Kupfer, durch den sich die Elektronenkonfiguration am Kupfer(I)atom von  $3d^{10} 4s^0$  zu  $3d^9 4s^1$  ändert. Dieser Vorgang ermöglicht bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupfer(I)atomen innerhalb des Clusters. Zusätzlich können auch Charge-Transfer-Prozesse ablaufen, wie z.B. Halogen-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge (XLCT) zwischen den Halogenliganden und den  $\pi^*$ -Orbitalen der aromatischen Liganden oder Halogen-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (XMCT). Ebenso ist eine Kombination mehrerer dieser Vorgänge möglich. Bei Clustern mit mehreren Kupferatomen liegt der angeregte Zustand oft über diese delokalisiert vor. Zuletzt sind auch vollständig ligandenzentrierte Übergänge möglich. <sup>[60,66-78]</sup>

Für die Untersuchung der Emission spielt die Betrachtung des HOMO-LUMO Abstands eine wichtige Rolle. Das HOMO dieser neutralen Kupfer(I)halogenid-Cluster besteht ligandenunabhängig großteils aus den Kupfer  $d$ -Orbitalen und nur zu einem geringen Teil aus den  $p$ -Orbitalen der Halogenoliganden.<sup>[60,66-78]</sup> Neutrale Kupfer(I)halogenid-Cluster sowie Halogenocuprate(I) weisen einen sehr großen Stokes-Shift auf. Dieser Effekt wird durch die bindenden Wechselwirkungen verursacht, welche wiederum aus der veränderten Elektronenkonfiguration am Kupfer resultieren und im angeregten Zustand eine Verkürzung des Abstands  $d(\text{Cu-Cu})$  bewirken. Die Delokalisierung des angeregten Zustands über den gesamten Cluster fördert diesen Effekt zusätzlich.<sup>[60,66-78]</sup> Das LUMO wird maßgeblich von den  $4s$ - und  $4p$ -Orbitalen der Kupfer(I)atome gebildet. Ausnahmen bilden Cluster mit zusätzlicher Koordination von organischen Liganden, deren tiefliegende  $\pi^*$ -Orbitale teilweise einen Beitrag zum LUMO leisten können. Somit können die HOMO-LUMO Übergänge als kupferzentrierte  $d$ - $s$ -Anregung beschrieben werden. Diese Anregung kann mit XMCT-Prozessen oder XLCT-Prozessen, falls die Liganden tiefliegende  $\pi^*$ -Akzeptorniveaus aufweisen, vermischt werden. Demzufolge treten die beschriebenen  $d$ - $s$ -Übergänge sowie XMCT-Übergänge sowohl bei neutralen Kupfer(I)halogenid-Clustern mit organischen Liganden als auch bei

Halogenocupraten(I) auf. Für beide Systeme besteht der Trend, dass mit zunehmender Elektronegativität und Ligandenfeldstärke des Halogenoliganden entlang der Reihe  $I < Br < Cl$  die Lage des Emissionsmaximums rotverschoben wird. Die Erklärung hierfür ist, dass durch das stärkere Ligandenfeld vom Chloroliganden gegenüber dem Iodoliganden die  $d$ -Orbitale des Kupfers stärker aufgespalten werden und die resultierende energetische Erhöhung des HOMO den HOMO-LUMO Abstand senkt. [62,66,74,80-81]

Ebenfalls ein interessantes Ergebnis der Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften der Halogenocuprate(I) ist die Temperaturabhängigkeit des Emissionsmaximums. Teilweise tritt beim Abkühlen eine messbare, manchmal sogar sichtbare, Rotverschiebung auf. Ein Erklärungsansatz hierfür ist, dass der Energieunterschied zwischen dem angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  und dem angeregten Triplett-Zustand  $T_1$  so gering ist, dass selbst die bei Raumtemperatur bereits vorhandene thermische Energie ausreicht, um eine Anregung vom  $T_1$ - in den  $S_1$ -Zustand zu ermöglichen, welcher wesentlich kurzlebiger ist. Dieser Vorgang wurde als Singlet-Harvesting definiert. [62,81-84] Dazu passt auch die zumeist beobachtete deutliche Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer beim Abkühlen, sowie die Rotverschiebung, da bei niedrigerer Temperatur die Anregung vom  $T_1$ - in den  $S_1$ -Zustand erschwert wird und somit deutlich mehr Elektronen aus dem  $T_1$ -Zustand abklingen, welcher langlebiger und energieärmer ist.



**Abbildung 1.5-3** Schematische Darstellung der Anregung und Emission **a)** ohne Singlet-Harvesting und **b)** mit Singlet-Harvesting ( $\nu_{exc} > \nu_2 > \nu_1$ ). [26]

**Abbildung 1.5-3** zeigt schematisch die Anregung durch ein UV-Photon aus dem Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Zustand  $S_1$ , welcher durch Intersystem-Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand  $T_1$  übergehen kann. Normalerweise erfolgt in diesem Fall die Emission aus dem Triplett-Zustand  $T_1$ . Der Effekt des Singlet-Harvesting ermöglicht eine Anregung vom  $T_1$ - in den  $S_1$ -Zustand, was zu einem Gleichgewicht zwischen  $T_1$  und  $S_1$  führt. Da sich die Lebensdauer der beiden Zustände sehr deutlich unterscheidet und im Falle des  $S_1$  deutlich

kürzer ist, handelt es sich bei der auftretenden Lumineszenz überwiegend um Emission aus dem  $S_1$ -Zustand, welche im Vergleich zur Emission aus  $T_1$  durch eine deutlich kürzere Abklingzeit und eine höhere Quantenausbeute charakterisiert ist.<sup>[62,81-84]</sup> Da die sichtbare Emission also überwiegend aus dem Singulett-Zustand  $S_1$  erfolgt, handelt es sich um Fluoreszenz und nicht um Phosphoreszenz. Auffällig ist, dass die Emission deutlich kürzere Lebenszeiten als Phosphoreszenz, aber auch längere Lebenszeiten als echte Fluoreszenz aufweist. Daher spricht man bei Halogenocupraten(I) von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF - thermally activated delayed fluorescence).<sup>[62,81-84]</sup> Passend dazu ist auch die Tatsache, dass sich die beobachtete Abklingzeit beim Abkühlen verlängert. Ebenso wird bei allen lumineszierenden Halogenocupraten(I) eine zum Teil sehr deutliche Verschmälerung der Halbwertsbreite der Emissionsbande beim Abkühlen beobachtet.

### 1.6 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit wird an die Dissertationen von Sebastian Maderlehner und Max Vilsmeier angeknüpft. Diese konnten bereits einige neue Vertreter der Halogenocuprate(I) synthetisieren und zum Teil interessante photophysikalische Eigenschaften aufzeigen.<sup>[26,85]</sup>

Als Edukte für die neuen Halogenocuprate(I) wurden im Unterschied zu den beiden vorherigen Arbeiten direkt alkylierte oder protonierte Ammoniumkationen verwendet. Grundlage für die Eduksynthesen waren hauptsächlich Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco), *N*-Methylpiperidin und Piperidin. Zwei Beispiele für die Kristallstrukturen der Derivate dieser Amine sind in **Kapitel 3.1** gegeben.

Der Fokus lag darauf neuartige Strukturen der Halogenocuprate(I) zu synthetisieren und sowohl die Kristallstruktur als auch die Lumineszenzeigenschaften zu charakterisieren. Durch diese Daten sollen Erkenntnisse über photophysikalische Zusammenhänge zwischen der Struktur und Lumineszenz gewonnen werden. Für diesen Zweck wurde zum einen versucht isostrukturelle Halogenocuprate(I) mit allen drei Halogenoliganden zu synthetisieren, um so unter möglichst gleichen Bedingungen den Einfluss des Halogenoliganden zu untersuchen. Zum anderen wurden gezielt unterschiedlich lange Alkylketten an die Amine substituiert, um auch deren Einfluss auf die resultierende Lumineszenz zu untersuchen.

## 2 Methoden

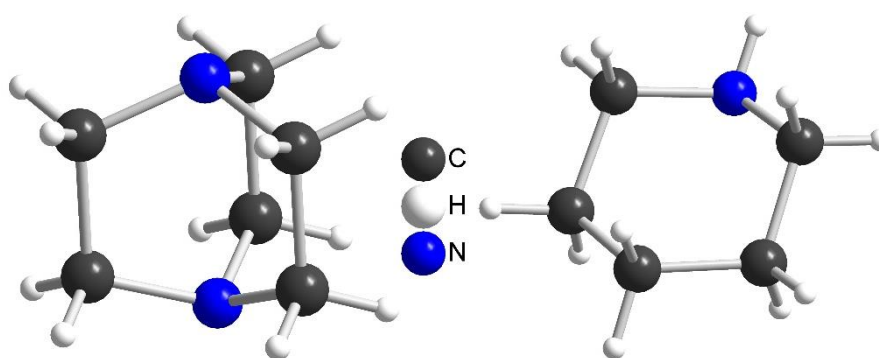
### 2.1 Synthesemethoden

#### 2.1.1 Reinigung der Kupfer(I)halogenide

Zentraler Ausgangspunkt der Halogenocuprat(I)-Synthesen sind die Kupfer(I)halogenide  $\text{CuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Alle drei sind käuflich zu erwerben, das Problem ist jedoch, dass sie durch Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff langsam zum entsprechenden Kupfer(II)halogenid oder Kupfer(II)hydroxidhalogenid oxidiert werden. Dieser Vorgang ist sehr gut an der Verfärbung der Ausgangssubstanz zu erkennen. Während die reinen Kupfer(I)halogenide alle farblos sind, zeigten die gekauften Verbindungen grünliche ( $\text{CuCl}$ ), bläuliche ( $\text{CuBr}$ ) und leicht violette ( $\text{CuI}$ ) Verfärbungen der Kupfer(II)salze. Vor allem für Chlor und Brom ist diese Oxidation und die daraus resultierende Verfärbung gut zu beobachten. Deshalb wurden vor Verwendung die käuflich erworbenen Kupfer(I)halogenide aufgereinigt. Dazu wurde das Kupfer(I)halogenid jeweils in entsprechender, heißer konzentrierter Halogenwasserstoffsäure gelöst, wodurch es als die Halogenokomplexe  $[\text{CuX}_2]^-$  und  $[\text{CuX}_3]^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Lösung geht. Anschließend fällt bei der Verdünnung mit Wasser das farblose Kupfer(I)halogenid aus, während die Verunreinigungen als farbige Kupfer(II)verbindungen in Lösung bleiben. Durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und anschließendes Trocknen im Vakuum wurden saubere Kupfer(I)halogenide erhalten und in einem Schlenkkolben unter Argon gelagert.

#### 2.1.2 Synthese der organischen Kationen

Die organischen Kationen dieser Arbeit basieren überwiegend auf den zwei verschiedenen Aminen Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) und Piperidin, vgl. **Abbildung 2.1-1**.



**Abbildung 2.1-1** links: Dabco; rechts: Piperidin

Dabco ist ein bicyclisches Diamin, das an den zwei Stickstoffatomen sowohl protoniert als auch alkyliert werden kann und somit zum ein- oder zweifachen Kation umfunktionalisiert werden kann. Dabco wird in der Industrie in großen Mengen als Weichmacher in Polyurethanen eingesetzt. Des Weiteren findet es Anwendung in der Synthese von dielektrischen und ferroelektrischen Materialien.<sup>[86-89]</sup>

Piperidin oder auch *N*-Methylpiperidin, welches ebenso als Startmaterial zur Eduktsynthese verwendet wurde, verfügt lediglich über ein Stickstoffatom, welches zum einwertigen Kation protoniert oder alkyliert werden kann. *N*-Methylpiperidin wird zum Beispiel zur Synthese von komplexen Naturstoffen oder in ionischen Flüssigkeiten verwendet.<sup>[90-95]</sup>

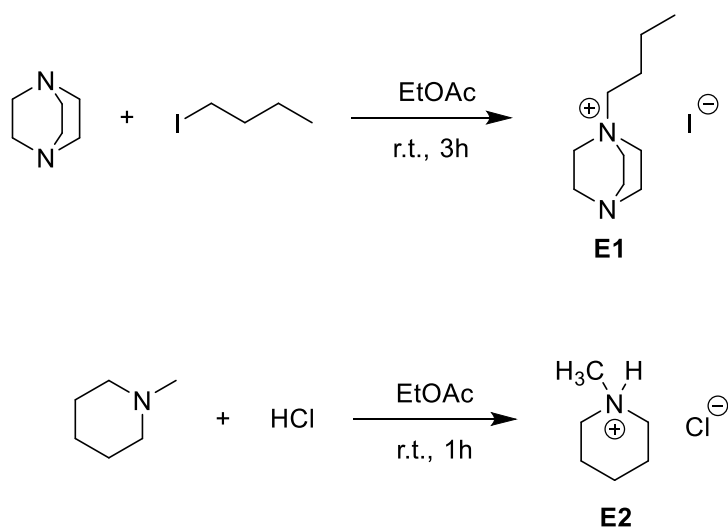
Diese Amine wurden durch  $S_N2$ -Reaktionen mit Halogenalkanen oder Säure-Base-Reaktionen mit den Halogenwasserstoffsäuren in Kationen überführt und als zweites Startmaterial, neben einem Kupfer(I)halogenid, eingesetzt. Das allgemeine Vorgehen dieser Reaktionen war an die Literaturvorschrift von Kazock et al. angelehnt:<sup>[96]</sup>

Zu einem in Ethylacetat gelösten Amin wurde unter Rühren langsam ein Halogenalkan oder eine Halogenwasserstoffsäure in einem 1:1-Verhältnis zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend, je nach Reaktionspartner, für eine Stunde bis hin zu drei Tagen gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Falls das Produkt jedoch in Lösung blieb, wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Niederschlag getrocknet.

Reaktionen mit Iodalkanen wurden teilweise unter Eiskühlung durchgeführt. Die Reaktionen mit Bromalkanen liefen bei Raumtemperatur ab. Bei Chloralkanen musste teilweise unter Rückfluss erhitzt werden, was gut dadurch zu erklären ist, dass das Iodidion eine deutlich bessere Abgangsgruppe als das Chloridion ist, was die  $S_N2$ -Reaktion begünstigt.

Die Säure-Base-Reaktionen liefen halogenunabhängig innerhalb einer Stunde ab. Die Reaktionszeiten der  $S_N2$ -Reaktionen waren länger und nahmen mit zunehmender Alkankettenlänge zu. Im Allgemeinen nimmt bei gleicher Alkankettenlänge die Reaktionszeit von Iod nach Chlor zu.

**Abbildung 2.1-2** zeigt schematisch die  $S_N2$ - bzw. Säure-Base-Reaktion eines Dabcos bzw. *N*-Methylpiperidins.



**Abbildung 2.1-2** Reaktionsschema der Eduktsynthese; oben:  $S_N2$ -Reaktion von Dabco mit 1-Iodbutan, vgl. Kapitel 3.1.1. unten: Säure-Base-Reaktion von *N*-Methylpiperidin mit Salzsäure, vgl. Kapitel 3.1.2.

### 2.1.3 Produktsynthese: Solvothermalsynthese

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Halogenocuprate(I) wurden durch eine Reaktion in Lösung synthetisiert. Limitierender Faktor ist zumeist die begrenzte Löslichkeit des Kupfer(I)halogenids im wässrigen oder alkoholischen Reaktionsmedium. Um diese Löslichkeit zu erhöhen, muss für eine höhere Halogenidkonzentration gesorgt werden, z.B. durch Zugabe von Kaliumhalogeniden. Wie bereits durch Leitfähigkeitsmessungen<sup>[44,46,48]</sup> und spektroskopische Untersuchungen<sup>[43]</sup> gezeigt wurde, ermöglicht dieser zusätzliche Halogenidüberschuss die Bildung besser löslicher  $[\text{CuX}_2]^-$ - und  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). In den organischen Lösungsmitteln Aceton und Acetonitril ist die Löslichkeit bei solvothermalen Bedingungen groß genug, sodass auf den Zusatz der Kaliumhalogenide verzichtet werden kann.

Um für eine gute Löslichkeit der Edukte zu sorgen, wurden die Halogenocuprate(I) durch Solvothermalsynthesen hergestellt. Dafür wurden Kupfer(I)halogenide und organische Kationen zusammen in ca. 8 cm lange Duranglas-Ampullen eingewogen und mit ca. 1 mL organischem Lösungsmittel versetzt. Die Ampulle wurde vorsichtig evakuiert, um das Lösungsmittel zu entgasen. Nach einsetzendem sichtbarem Entgasen wurde die Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingefroren, um weiteres Abdampfen zu verhindern. Die Ampulle wurde unter Vakuum am Gebläsebrenner abgeschmolzen und in einen Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung gegeben, vgl. **Abbildung 2.1-3**. Zusätzlich zur Ampulle wurde die Teflonhülse bei Reaktionen in Acetonitril zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Bei Solvothermalsynthesen mit Aceton als Lösungsmittel wurde ebenfalls Aceton in die Teflonhülse gegeben. Das äußere Lösungsmittel soll beim Erhitzen des Stahlautoklaven für einen Gegendruck zum Ampulleninneren sorgen. Der Autoklav wurde mit sechs Schrauben verschlossen und im Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wurde der Autoklav im heißen Zustand zum Abkühlen aus dem Trockenschrank entnommen. Erst nach einigen Stunden wurde Raumtemperatur erreicht, woraufhin die Ampulle entnommen und geöffnet werden konnte. Die gebildeten Halogenocuprate(I) wurden abfiltriert und mit Lösungsmittel gewaschen. Die Teflonauskleidung limitiert die Reaktionstemperatur auf maximal 180 °C, da sie bei höherer Temperatur beschädigt werden könnte.

Da einige der organischen Kationen hygroskopisch waren und auch einige der erhaltenen Halogenocuprate(I) nur bedingt an Luft stabil waren, wurden die meisten Einwaagen und Verarbeitungen der fertigen Ampullen unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt.



**Abbildung 2.1-3** Beispielbild der Stahlautoklaven, die für die Solvothermalsynthesen verwendet wurden.

**Tabelle 2.1-1** gibt Aufschluss über die Drucksituation innerhalb der Ampulle bei solvothermalen Bedingungen. Es wird ersichtlich, dass aufgrund der größer werdenden Differenz des Drucks zwischen Aceton und Wasser bei höherer Reaktionstemperatur kein ausreichender Gegendruck durch Wasser erzeugt wird und somit die Ampulle häufiger aufbrechen kann. Deshalb wurde bei Reaktionen in Aceton die Teflonhülse ebenfalls mit Aceton gefüllt. Für Acetonitril sind die Druckunterschiede eher gering, weshalb sich Wasser in diesem Fall gut als Gegendruckmedium eignet. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Teflonhülse nur etwa zur Hälfte mit Lösungsmittel gefüllt wird und sich auch atmosphärische Luft im Stahlautoklaven befindet, welche ebenfalls beim Erhitzen einen Gegendruck auf die Ampulle ausübt.

**Tabelle 2.1-1** Dampfdrücke der verschiedenen Lösungsmittel bzw. Gegendruckmittel bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur/ °C	Druck/ bar		
	Wasser <sup>[97]</sup>	Acetonitril <sup>[98]</sup>	Aceton <sup>[99]</sup>
120	2.0	2.7	6.0
130	2.7	3.5	7.4
140	3.6	4.4	9.2
155	5.4	6.2	12.3
170	7.8	8.6	16.2
180	10.0	10.5	19.2

---

## 2.2 Analysemethoden

### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Identifikation und Bestimmung der Phasenreinheit wurden Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Verbindungen aufgenommen. Dazu wurde die zu messende kristalline Substanz gemörsert, etwas Pulver mit Hilfe einer dünnen Schicht von Baysilone Silikonpaste zwischen zwei Mylarfolien aufgebracht und in einen Flachbett-Träger eingesetzt. Dieser wurde in Transmission auf einem STOE STADI-P Pulverdiffraktometer ( $\text{Cu-K}\alpha_1, \lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) mit Germanium Monochromator und einem Dectris Mythen 1K Halbleiterdetektor vermessen. Anschließend wurden die Pulverdiffraktogramme mit der WinXPow-Software<sup>[100]</sup> indiziert und die Gitterparameter verfeinert. Mit ConQuest<sup>[101]</sup> wurde Struktur-Literaturrecherche innerhalb der CCDC<sup>[102]</sup> (Cambridge Crystallographic Data Centre) betrieben.

### 2.2.2 Einkristallröntgendiffraktometrie

Zur exakten Bestimmung der Festkörperstruktur der neu synthetisierten Verbindungen wurde die Einkristallröntgendiffraktometrie verwendet. Möglich ist diese Methode jedoch nur bei Verfügbarkeit von möglichst gleichmäßig und fehlerfrei gewachsenen Einkristallen. Durch die Kristallzucht aus Lösung innerhalb der Solvothermalsynthese wurden viele gut messbare Einkristalle erhalten. Zur Messung standen mehrere Einkristalldiffraktometer zur Verfügung, an denen jeweils bei Raumtemperatur oder Stickstoffkühlung bei 123 K gemessen wurde. Bei einem der verwendeten Diffraktometer handelte es sich um ein SuperNova Vier-Kreis-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und einem Eos Detektor. Des Weiteren wurde ein GV50 Diffraktometer mit Titan S2 Detektor und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) verwendet.

Für die Messung wurde ein geeigneter Einkristall unter dem Mikroskop gesucht und aus einer Schale mit Fomblin-Öl auf einen Nylon-Loop präpariert. Der Loop wurde auf einem Goniometerkopf befestigt und mit einer Kamera in den Röntgenstrahl zentriert. Die Messparameter wurden mit dem Software-Paket CrysAlisPro<sup>[103]</sup> eingestellt und gestartet. Anschließend wurde mit derselben Software die Datenreduktion und Absorptionskorrektur nach numerischer Integration mit einer Beam Profile Correction durchgeführt.

Für die Strukturlösung der reduzierten und korrigierten Daten wurde Olex2<sup>[104]</sup> verwendet. Dieses Programm basiert auf einer Strukturlösung mit SHELXT<sup>[105]</sup> und anschließender full matrix least-square Verfeinerung mit SHELXL<sup>[105]</sup>. Wasserstoffatompositionen wurden nach Möglichkeit durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Ansonsten wurden die Positionen durch ein Reiter-Modell oder durch ein zirkulares Fourier-Modell berechnet und eingefügt.<sup>[105]</sup> Die Abbildungen der Kristallstrukturen innerhalb dieser Arbeit wurden mit Endeavour<sup>[106]</sup> erstellt.



### 2.2.3 Lumineszenzspektroskopie

Von einigen der neu synthetisierten Halogenocupraten(I) wurden Festkörperlumineszenzspektren an einem Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 in nichtlinearer Messgeometrie aufgenommen. Die Eintritts- und Austrittsspaltbreite war individuell einstellbar und wurde abhängig von der Intensität der Emission gewählt, um eine zu geringe oder zu große Intensität zu vermeiden, welche zur Sättigung des Detektors führen würde. Die Spaltbreiten wurden jeweils auf gleiche Werte zwischen 0.5 - 5.0 nm gesetzt. Für die Messung wurde die Substanz gemörsert und in kurze, dünne Quarzglasampullen unter Vakuum abgeschmolzen. Die Messungen konnten sowohl bei Raumtemperatur als auch mit Flüssigstickstoffkühlung bei 77 K durchgeführt werden. Für die Bestimmung der Lebensdauer wurde als Anregungslichtquelle statt der eingebauten Lampe ein gepulster Laser mit Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$  verwendet.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute bei Raumtemperatur wurde ein Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 mit variabler Anregungswellenlänge verwendet. Bei dieser Messung wird zuerst ein Anregungslichtimpuls durch einen Lichtleiter in eine vollständig reflektierende Kugel eingestrahlt, in der die zu messende Substanz gemörsert in einem Quarzschälchen vorliegt. In diesem Schritt wird die Absorbanz der Probe durch Bestimmung der Intensität des nicht absorbierten Restlichts bestimmt. Anschließend folgt ein zweiter Anregungslichtimpuls, dessen Emissionslicht über einen Lichtleiter zum Detektor weitergeleitet und somit die Quantenausbeute bestimmt wird.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen dargestellt. Die Verbindungen sind nach den in **Kapitel 1.1** beschriebenen Gruppen der isolierten Halogenocuprate(I), catena-Halogenocuprate(I) und zweidimensionalen Schichtcuprate(I) geordnet. Standardmäßig wurden bei Einkristallmessungen alle Elemente außer Wasserstoff anisotrop verfeinert. Die Ellipsoide in den Strukturbildern repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatombpositionen sind nach Möglichkeit isotrop verfeinert und ansonsten durch HFIX-Befehle berechnet. Eine vollständige Auflistung aller Bindungslängen und -winkel der gemessenen Kristallstrukturen findet sich zusammen mit Tabellen der Lage- und Auslenkungsparameter im Anhang, **Kapitel 6.3**. Ebenso sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme im Anhang abgebildet, **Kapitel 6.2**. Ergänzend sind die Anregungs- und Emissionsspektren, sowie die Abklingkurven je nach Messbarkeit abgebildet.

#### 3.1 Synthetisierte Edukte

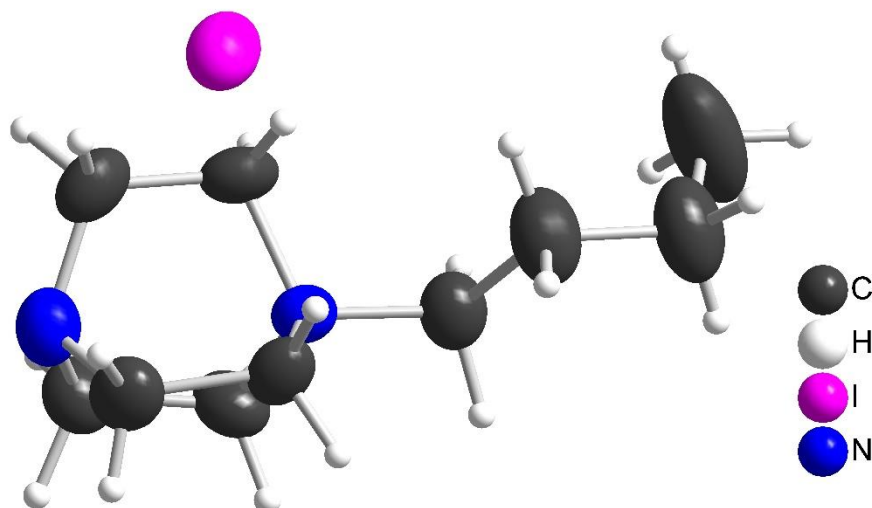
Wie in **Kapitel 2.1.2** beschrieben, wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Edukte für die solvothermale Halogenocuprat(I)synthese durch  $\text{SN}_2$ - und Säure-Base-Reaktionen hergestellt. Die meisten Edukte wurden als farbloses Pulver erhalten. In diesem Unterkapitel soll für die zwei Reaktionsarten je ein Vertreter vorgestellt werden, von dem neben Pulver auch Einkristalle erhalten wurden. Von diesen beiden Verbindungen liegen bisher keine publizierten Einkristalldaten vor.

### 3.1.1 Dabcobutyl-Iodid

Die im Folgenden beschriebene alkylierte Dabco-Spezies steht allgemein als Beispiel für die vielen unterschiedlich alkylierten Dabco-Verbindungen innerhalb dieser Arbeit. Die Verbindung 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-iodid („Dabcobutyl-Iodid“) (**E1**) wurde nach der allgemeinen Vorschrift,<sup>[96]</sup> vgl. **Kapitel 2.1.2**, durch eine  $S_N2$ -Reaktion von Dabco (1 eq.) und 1-Iodbutan (1 eq.) synthetisiert. Sie kristallisiert als farbloses Pulver in der tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$ . Die kristallographischen Daten bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 3.1-1** gegeben.

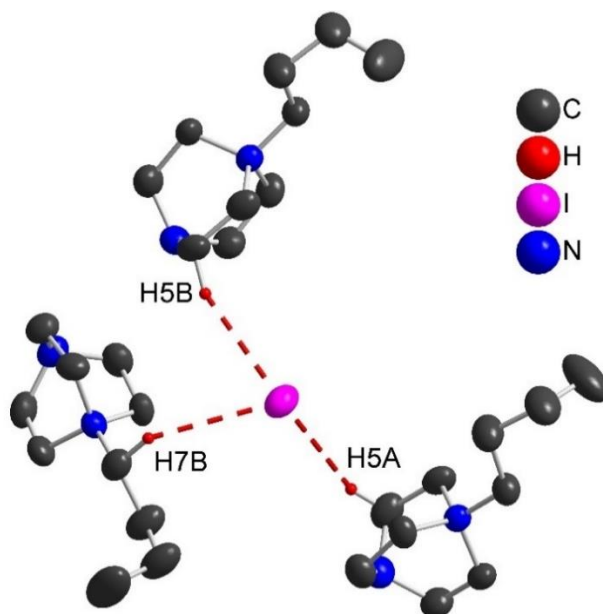
**Tabelle 3.1-1** Kristallographische Daten zu **E1** bei 295 K.

Summenformel	$C_{10}H_{21}N_2I$ ( <b>E1</b> )
Molare Masse/ $g \cdot mol^{-1}$	296.19
Messtemperatur/ K	295.0(1)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 13.346(1)$ $c = 14.025(1)$
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	2498.2(1)
Z	8
Berechnete Dichte/ $g \cdot cm^{-3}$	1.575
Absorptionskoeffizient $\mu / mm^{-1}$	2.529
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
F(000)	1184.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.196 × 0.182 × 0.1
2 $\theta$ Messbereich/ °	6.564 bis 52.716
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	11524
Unabhängige Reflexe	2543
$R_{int}, R_{sigma}$	0.0255; 0.0215
Daten/Restraints/Parameter	2543/0/175
Goof	1.042
Gütefaktoren [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0233, wR_2 = 0.0468$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0302, wR_2 = 0.0501$
Restelektronendichte/ $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.24/-0.27
Flack Parameter	0.38(1)



**Abbildung 3.1-1** Asymmetrische Einheit von **E1**. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Abbildung 3.1-1** zeigt die asymmetrische Einheit von **E1**, die aus einem einfach positiv geladenen Dabcobutylkation sowie einem Iodidanion besteht. Das Dabcobutylkation liegt mit N-C-C-N-Diederwinkeln von 12 - 13° in einer leicht gestaffelten Konformation vor. Das Iodidion wird über Wasserstoffbrückenbindungen durch drei aliphatische Wasserstoffatome dreier umliegender Kationen koordiniert, vgl. **Abbildung 3.1-2**. Die eingezeichneten Bindungslängen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  liegen im Bereich von 2.95(6) - 3.11(6) Å und sind damit kürzer als 3.18 Å, was der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Iod entspricht.<sup>[51]</sup> Die jeweiligen C-H...I-Bindungswinkel liegen im Bereich von 144.9(4) - 156.6(4)°, vgl. **Tabelle 3.1-2**. Die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen kann neben ihrer Länge auch anhand ihrer Bindungswinkel abgeschätzt werden, wobei gilt, dass sie umso stärker sind, je näher sie an 180° liegen.<sup>[52]</sup>

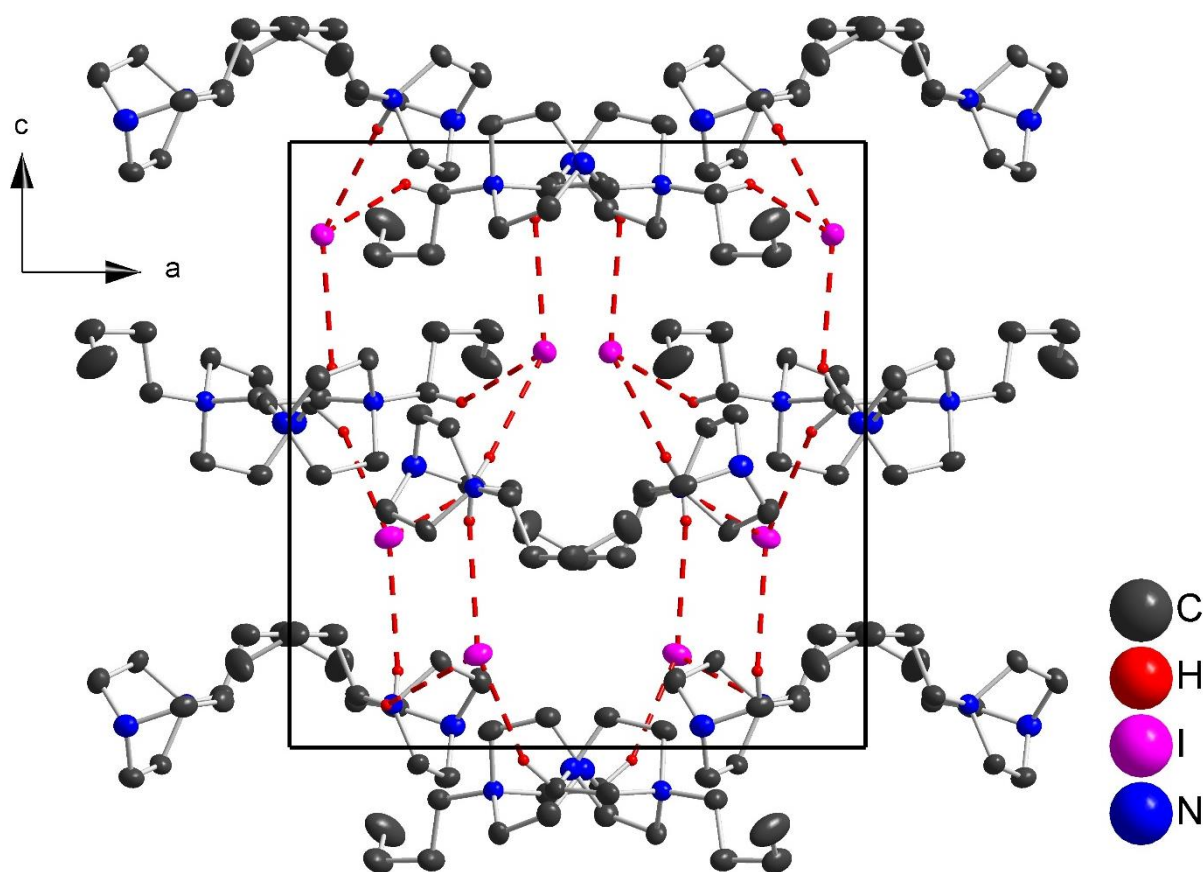


**Abbildung 3.1-2** Koordination des Iodidions durch gestrichelt eingezeichnete Wasserstoffbrückenbindungen der umliegenden Dabcobutylkationen. Nicht beteiligte Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.1-2** Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **E1**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Winkel	Winkel/ °
H5A...I	3.11(6)	C5-H5A...I	144.9(4)
H5B...I	2.95(6)	C5-H5B...I	156.6(4)
H7B...I	3.09(4)	C7-H7B...I	144.7(3)

Das über Wasserstoffbrückenbindungen aufgespannte Netzwerk besteht aus zwei schichtartigen Strukturen innerhalb der *ab*-Ebene, welche abwechselnd entlang der *c*-Achse gestapelt sind. Die einzelnen Schichten sind zueinander um 180° gedreht und zusätzlich eine halbe Elementarzelle in *a*-Richtung verschoben. Entlang der *c*-Achse sind sie durch annähernd parallele Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, vgl. **Abbildung 3.1-3**. In der Literatur ist bisher lediglich eine Kristallstruktur von einem reinen einfach alkylierten Dabco-Halogenid Salz beschrieben, dem 1-Ethyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-bromid.<sup>[107]</sup> Diese Verbindung kristallisiert in einer deutlich kleineren monoklinen Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 6.737(1)$  Å,  $b = 11.197(1)$  Å,  $c = 6.785(1)$  Å und  $\beta = 109.69(1)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 481.9(1)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 2$ .



**Abbildung 3.1-3** Elementarzelle von **E1** entlang der *b*-Achse. Schichten innerhalb der *ab*-Ebene werden über gestrichelt eingezeichnete Wasserstoffbrückenbindungen, welche annähernd parallel zur *c*-Achse verlaufen, verknüpft. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide auf 30 % reduziert und unbeteiligte Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

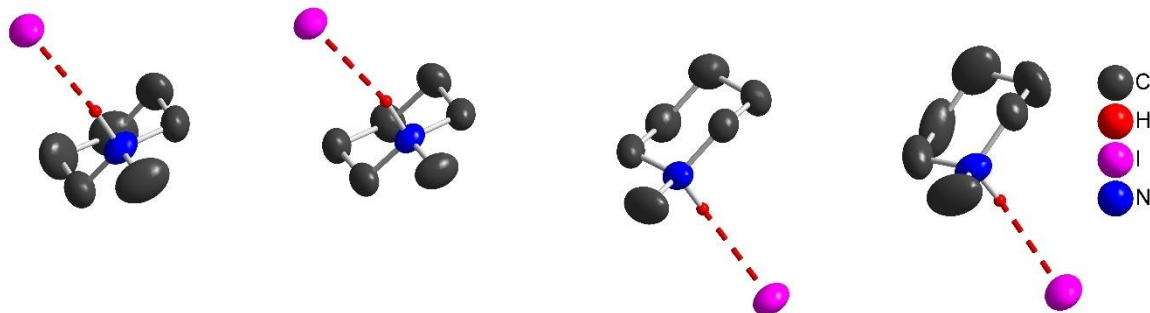
Die Substanz konnte phasenrein in größeren Mengen hergestellt werden, was durch ein Pulverdiffraktogramm ohne Fremdreflexe bestätigt wurde. Das gemessene Pulverdiffraktogramm wurde mit Hilfe des Werner-Algorithmus indiziert. Demnach kristallisiert **E1** in einer tetragonalen Zelle mit folgenden verfeinerten Zellparametern:  $a = 13.374(1) \text{ \AA}$  und  $c = 14.040(1) \text{ \AA}$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 2511.0(1) \text{ \AA}^3$ . Die Zellparameter stimmen sehr gut mit den Einkristalldaten überein.

### 3.1.2 HN-Methylpiperidinium-Iodid

Die zweite wichtige Gruppe an Edukten dieser Arbeit basiert auf den Ausgangssubstanzen Piperidin und *N*-Methylpiperidin. Im Folgenden soll die Struktur eines bisher nicht in der Literatur bekannten protonierten *N*-Methylpiperidinium-Iodid beschrieben werden. HN-Methylpiperidinium-Iodid (**E2**) wurde angelehnt an eine allgemeine Vorschrift,<sup>[96]</sup> vgl. **Kapitel 2.1.2**, durch eine Säure-Base-Reaktion von *N*-Methylpiperidin (1 eq.) mit Iodwasserstoffsäure (1 eq.) synthetisiert. Es kristallisiert als farbloses Pulver in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die kristallographischen Daten bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 3.1-3** gegeben.

**Tabelle 3.1-3** Kristallographische Daten von **E2** bei 293 K.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> I <sub>4</sub> ( <b>E2</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	227.08
Messtemperatur/ K	293.0(1)
Kristallsystem	triklin (Nr. 2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten/ Å	$a = 7.884(1)$ $b = 11.519(1)$ $c = 20.819(1)$
Winkel/ °	$\alpha = 100.95(1)$ $\beta = 98.66(1)$ $\gamma = 97.85(1)$
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	1807.7(1)
Z	2
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	1.669
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.464
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
F(000)	880.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.134 × 0.079 × 0.069
2 $\theta$ Messbereich/ °	5.904 bis 58.44
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 15, -28 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	35997
Unabhängige Reflexe	8870
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0537; 0.0472
Daten/Restraints/Parameter	8870/0/293
GooF	1.046
Gütefaktoren [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0435, wR_2 = 0.0871$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0823, wR_2 = 0.1044$
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	0.73/-0.88



**Abbildung 3.1-4** Asymmetrische Einheit von **E2**. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit von **E2** besteht aus vier kristallographisch unterscheidbaren protonierten *N*-Methylpiperidinium Kationen mit jeweils benachbartem Iodidion. In dieser Struktur sind die Iodidanionen eindeutig ihren Kationen zuzuordnen, da hier kurze Wasserstoffbrückenbindungen  $d(\text{NH}\cdots\text{I})$  von 2.475(1) - 2.514(1) Å ausgehend von den Ammoniumprotonen auftreten und auch die N-H $\cdots$ I-Winkel mit 168.1(2) - 170.6(2)° nahe an den idealen 180° liegen, vgl. **Tabelle 3.1-4**.

**Tabelle 3.1-4** Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **E2**.

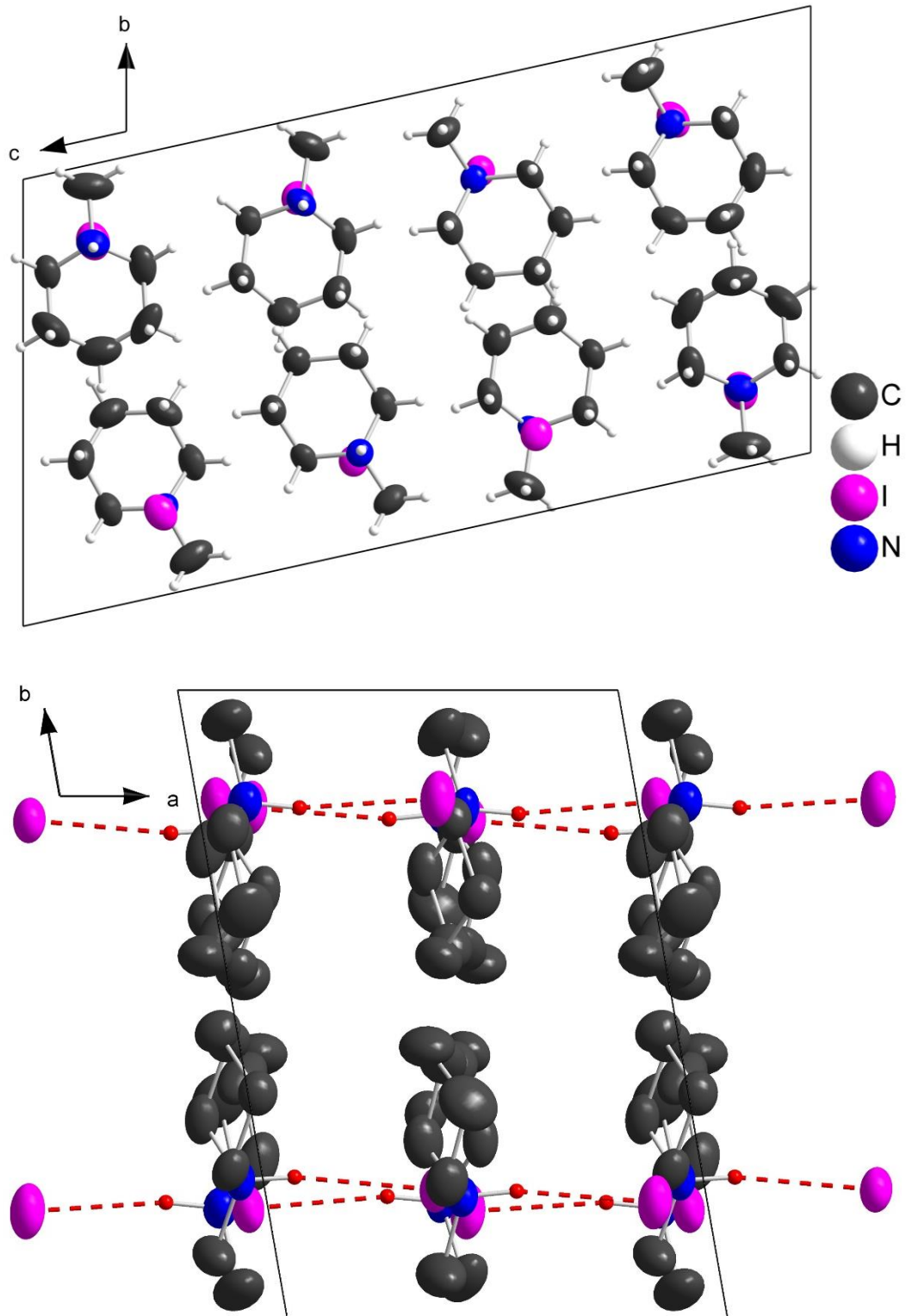
Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Winkel	Winkel/ °
H1 $\cdots$ I1	2.475(1)	N1-H1 $\cdots$ I1	169.4(2)
H2 $\cdots$ I2	2.514(1)	N2-H2 $\cdots$ I2	168.1(2)
H3 $\cdots$ I3	2.488(1)	N3-H3 $\cdots$ I3	169.1(2)
H4 $\cdots$ I4	2.487(1)	N4-H4 $\cdots$ I4	170.6(2)

Des Weiteren gibt es sehr viele Abstände  $d(\text{CH}\cdots\text{I})$  im Bereich um 3.4 Å, wobei es sich um schwächere Wasserstoffbrückenbindungen handelt. Diese Quervernetzungen führen durch die Wechselwirkungen eines Iodidions zu weiteren *N*-Methylpiperidiniumionen zur zweidimensionalen Schichtstruktur. Die einzelnen Schichten liegen in der *ac*-Ebene und sind entlang der *b*-Achse gestapelt, vgl. **Abbildung 3.1-5**.

In der Literatur ist bereits die Struktur der analogen Chlorverbindung beschrieben. Jedoch ist hier lediglich ein Kristalldatensatz in der CCDC unter dem Kürzel „LASSAC“ hinterlegt ohne eine zugrundeliegende Publikation.<sup>[108]</sup> Demnach kristallisiert *N*-Methylpiperidinium-Chlorid bei 100 K in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Zellparametern  $a = 15.874(2)$  Å,  $b = 6.853(1)$  Å,  $c = 7.087(1)$  Å und  $V = 770.90(1)$  Å<sup>3</sup>.

Die Verbindung **E2** ließ sich phasenrein in größeren Mengen herstellen, was durch ein Pulverdiffraktogramm ohne Fremdreﬂexe bestätigt wurde. Das gemessene Pulverdiffraktogramm wurde mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert. Demnach kristallisiert **E2** in einer triklinen Zelle mit folgenden verfeinerten Zellparametern:  $a = 7.887(2)$  Å,  $b = 11.531(3)$  Å,  $c = 20.839(4)$  Å,  $\alpha = 100.89(2)^\circ$ ,  $\beta = 98.67(1)^\circ$  und  $\gamma = 97.97(2)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 1812(1)$  Å<sup>3</sup>. Die Zellparameter stimmen gut mit den Einkristalldaten überein.





**Abbildung 3.1-5** Ansicht der Elementarzelle von **E2**. Oben: entlang der *a*-Achse; unten: entlang der *c*-Achse. Die NH...I-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit roten gestrichelten Linien eingezeichnet. Nicht beteiligte Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 3.2 Das System der $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Komplexanionen ( $N = 0, 1, 2$ ; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Der Inhalt dieses Kapitels wurde zu gleichen Teilen in Kooperation mit Sebastian Fäth erstellt. Die Verbindungen  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuCl}_3]$  (**R1**),  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuBr}_3]$  (**1**) und  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuI}_3]$  (**2**) wurden von Sebastian Maderlehner in dessen Dissertation synthetisiert und charakterisiert.<sup>[26]</sup>

Dieses Kapitel handelt von den Struktur- und Lumineszenzeigenschaften von sieben neuen Halogenocupraten(I), welche mononukleare, isolierte trigonal planare  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ - bzw. tetraedrische  $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) enthalten. Zusätzlich wurden vier weitere, bereits literaturbekannte, Verbindungen bezüglich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Der Vergleich mit anderen literaturbekannten  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Komplexanionen ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigte eine starke Abhängigkeit der Lumineszenz von deren organischen Kationen. Während rein aliphatische Kationen bei Anregung mit UV-Licht zu einer blauen Lumineszenz führten, wird vermutet, dass Kationen mit aromatischen Systemen diese blauen Emissionsbanden quenchen. Im Fall von photoaktiven aromatischen Kationen wird dieses Quenchen von einer Photoemission begleitet, welche wahrscheinlich von diesen aromatischen Kationen stammt.

### 3.2.1 Einleitung

Um ein besseres Verständnis der Lumineszenzeigenschaften der Halogenocuprate(I) zu bekommen, ist es zielführend strukturell möglichst einfach aufgebaute Kupfer(I)halogenid-Verbindungen zu untersuchen, um die Anzahl der Parameter, welche die Lumineszenz der Verbindung beeinflussen können, gering zu halten. Diese sehr einfachen Strukturen sind wie bereits mehrfach erwähnt die hantelförmigen  $[\text{CuX}_2]^-$ , trigonal planare  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ - und tetraedrisch koordinierte  $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).<sup>[1,16,109-110]</sup> Das Fehlen von organischen Liganden sowie weiteren Kupferkernen schließt in diesen Systemen die Möglichkeit des Einflusses von bindenden Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen im angeregten Zustand aus. Ebenso können Metall-Ligand-Charge-Transfers (MLCT) und Halogen-Ligand-Charge-Transfers (XLCT) ausgeschlossen werden. Diese Übergänge liefern normalerweise bei mehrkernigen Halogenocupraten(I) mit organischen Liganden einen Beitrag zur Lumineszenz.<sup>[71]</sup>

In diesem Kapitel wird die Auswahl der Halogenocuprate(I) wie folgt auf zwei Aspekte beschränkt. Zum einen werden nur Verbindungen betrachtet, die ein isoliertes Halogenocuprat(I) der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$  ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit ausschließlich Halogenoliganden am Kupfer(I)zentralatom enthalten. Zum anderen darf in der Verbindung, neben der bereits erwähnten Kupfer(I)spezies, kein weiteres Metall vorliegen.

In den vergangenen Jahrzehnten gab es einige Berichte über die photokatalytischen und photophysikalischen Eigenschaften von in Wasser gelösten  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen. Davis und Stevenson berichteten als erstes über photooxidatives Verhalten von Trichlorocupraten(I)

in sauren Lösungen.<sup>[111]</sup> Diese Komplexe können durch Charge-Transfer-Übergänge zum Lösungsmittel (CTTS; charge-transfer-to-solvent) oxidiert werden, was durch die Reduktion von Protonen zur Bildung von Wasserstoff-Gas führt. Später wurden ähnliche Beobachtungen mit  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ - und  $[\text{CuI}_3]^{2-}$ -Komplexanionen in verschiedenen wässrigen Lösungen durch Horvath und Stevenson gemacht. Diese Untersuchungen zeigten bemerkenswerte Ähnlichkeiten der Anregungsenergien der verschiedenen  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}$ :  $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$ ;  $X = \text{Br}$ :  $\lambda_{\text{exc}} = 279 \text{ nm}$ ;  $X = \text{I}$ :  $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$ ) und führten zu dem Ergebnis, dass die CTTS-Übergänge kaum durch die Halogenid-Spezies beeinflusst werden.<sup>[112]</sup> Die angegebenen Lumineszenzmaxima sind 475 nm ( $[\text{CuCl}_3]^{2-}_{(\text{aq})}$ ), 465 nm ( $[\text{CuBr}_3]^{2-}_{(\text{aq})}$ ) und 493 nm ( $[\text{CuI}_3]^{2-}_{(\text{aq})}$ ) in einer 5 M wässrigen Lösung des entsprechenden Natriumhalogenids.<sup>[113]</sup>

Es gibt zahlreiche Publikationen über die Festkörperstrukturen von hantelförmigen  $[\text{CuX}_2]^-$ -, trigonal planaren  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ - und tetraedrisch koordinierten  $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Bisher sind jedoch nur neun Verbindungen in der Literatur beschrieben (CSD-Datenbank-Version 5.42)<sup>[102]</sup> von denen sowohl Kristallstrukturen als auch Lumineszenzeigenschaften gemessen wurden und die oben genannten Anforderungen erfüllen. Diese Verbindungen sind: Bis(1-ethyl-2,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium)-tribromocuprat(I) (**Lit1**)<sup>[114]</sup>, 4,4'-Disulfandiylobis(4-trimethylbenzenaminium)-tribromocuprat(I) (**Lit2**)<sup>[115]</sup>, Bis(1-ethyl-2,3-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium)-triiodocuprat(I) (**Lit3**)<sup>[114]</sup>, 4,4'-Disulfandiylobis(4-trimethylbenzenaminium)-triiodocuprat(I) (**Lit4**)<sup>[115]</sup>, 1,1'-(Biphenyl-4,4'-diyl)bis(3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)-triiodocuprat(I) (**Lit5**)<sup>[110]</sup>, Bis(2-(2-{4-[(2-cyanoethyl)(methyl)amino]phenyl}ethenyl)-1-methylpyridin-1-ium) triiodocuprat(I) Aceton Solvat (**Lit6**)<sup>[116]</sup>, Tetrapropylammonium Dibromocuprat(I) (**Lit7**)<sup>[117]</sup>, Tetrabutylammonium Dibromocuprat(I) (**Lit8**)<sup>[117]</sup> und 1,4-Dibenzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-di-ium)-tetrakisiodocuprat(I) (**Lit9**)<sup>[110]</sup>.

Im Folgenden werden Trends bezüglich der Lumineszenz von isolierten, einkernigen  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocupraten(I) ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) untersucht. Interessanterweise zeigen einige dieser untersuchten Halogenocuprate(I) bei Bestrahlung mit UV-Licht blaue Lumineszenz, während andere eine andersfarbige Lumineszenz zeigen. Um diese Beobachtung zu erklären, werden sieben neuartige  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocuprate(I) mit aus der Literatur bekannten Verbindungen verglichen, wobei der Schwerpunkt auf deren Struktur- und Lumineszenzeigenschaften liegt.

Um eine breitere Datenbasis zum Vergleich zu erhalten, wurden vier weitere bereits bekannte Substanzen ohne Beschreibung ihrer Lumineszenz nachsynthetisiert, um deren Lumineszenzeigenschaften zu messen. Diese Verbindungen sind: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-di-ium-trichlorocuprat(I) (**R1** =  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuCl}_3]$ )<sup>[26,118]</sup>, Bis(tetramethylphosphonium)-tribromocuprat(I) (**R2** =  $[\text{PMe}_4]_2[\text{CuBr}_3]$ )<sup>[15]</sup> Bis(methyltriphenylphosphonium)-tribromocuprat(I) (**R3** =  $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{CuBr}_3]$ )<sup>[119]</sup> und Bis(4-dimethylaminopyridinium)-tribromocuprat(I) (**R4** =  $[\text{DMAP}]_2[\text{CuBr}_3]$ )<sup>[120]</sup>.

### 3.2.2 Synthese der Verbindungen

#### 3.2.2.1 Synthese von [DabcoH<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (1)

[DabcoH<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (1) wurde solvothermal in Acetonitril bei 130 °C mit einer Reaktionszeit von sieben Tagen synthetisiert. Als Ausgangsmaterialien wurden äquimolare Mengen von Kupfer(I)bromid und 1,4-Diazoniumbicyclo[2.2.2]octan-dibromid verwendet. Die Synthese ergab farblose Plättchen von [DabcoH<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (1), die in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterparametern  $a = 14.673(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.020(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.219(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1084.8(1) \text{ \AA}^3$  (123 K); bzw.  $a = 14.7120(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.019(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.372(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1105.7(1) \text{ \AA}^3$  (293 K) kristallisieren.

#### 3.2.2.2 Synthese von [DabcoH<sub>2</sub>][CuI<sub>3</sub>] (2)

[DabcoH<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (2) wurde solvothermal bei 115 °C über 14 Tage mit Aceton als Lösungsmittel synthetisiert. Die Ausgangsstoffe 1,4-Diazoniumbicyclo[2.2.2]octan-diiodid-monohydrat<sup>[121]</sup> und Kupfer(I)iodid wurden im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt. Das Produkt kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* in Form von farblosen Plättchen. Bei Raumtemperatur sind die Gitterparameter  $a = 15.659(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.315(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.668(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1258.8(3) \text{ \AA}^3$ .

#### 3.2.2.3 Synthese von [DabcoBu<sub>2</sub>][CuCl<sub>3</sub>] (3)

[DabcoBu<sub>2</sub>][CuCl<sub>3</sub>] (3) wurde aus den Ausgangsstoffen 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-chlorid und Kupfer(I)chlorid im Verhältnis 2:1 synthetisiert. Die Reaktion wurde durch einen solvothermalen Ansatz bei 115 °C über einen Zeitraum von drei Tagen mit Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* als farblose Blöcke mit den Gitterparametern  $a = 10.639(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.757(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.613(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.33(1)^\circ$  und  $V = 2496.8(1) \text{ \AA}^3$  bei Raumtemperatur.

#### 3.2.2.4 Synthese von [DabcoBu<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (4)

[DabcoBu<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (4) wurde durch eine solvothermale Reaktion von 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-bromid und Kupfer(I)bromid in einem molaren Verhältnis von 2:1 über einen Zeitraum von drei Tagen und einer Temperatur von 115 °C in Acetonitril als Lösungsmittel erhalten. Das Produkt bildete sich als blockförmige farblose Kristalle in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit Gitterparametern von  $a = 10.938(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.658(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.983(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.256(3)^\circ$  und  $V = 2666.3(1) \text{ \AA}^3$  bei Raumtemperatur.

#### 3.2.2.5 Synthese von [DabcoPent]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (5)

[DabcoPent]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (5) wurde solvothermal bei 115 °C über drei Tage mit Aceton als Lösungsmittel synthetisiert. Die Ausgangsstoffe 1-Pentyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-bromid und Kupfer(I)bromid wurden im molaren Verhältnis von 2:1 eingesetzt. Das Produkt kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna2<sub>1</sub>* in Form von farblosen Blöcken. Bei 123 K sind die Gitterparameter  $a = 11.040(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.192(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.165(1) \text{ \AA}$ , und  $V = 2714.8(1) \text{ \AA}^3$ .

### 3.2.2.6 Synthese von [DabcoHex]<sub>2</sub>[CuI<sub>3</sub>] (**6**)

[DabcoHex]<sub>2</sub>[CuI<sub>3</sub>] (**6**) wurde aus den Ausgangsstoffen 1-Hexyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan-iodid und Kupfer(I)iodid im molaren Verhältnis 2:1 über einen solvothermalen Ansatz mit einer Reaktionszeit von drei Tagen bei 115 °C synthetisiert. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. Die Synthese ergab farblose blockförmige Kristalle, die in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit den Gitterparametern  $a = 11.546(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.404(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.213(1) \text{ \AA}$  und  $V = 3159.3(1) \text{ \AA}^3$  (123 K) kristallisierten.

### 3.2.2.7 Synthese von [DabcoEt<sub>2</sub>]<sub>5</sub>[CuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · Br<sup>-</sup> + MeCN (**7**)

[DabcoEt<sub>2</sub>]<sub>5</sub>[CuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · Br<sup>-</sup> + MeCN (**7**) wurde über einen solvothermalen Ansatz aus fünf Äquivalenten 1-Ethyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan-bromid und drei Äquivalenten Kupfer(I)bromid mit einer Reaktionszeit von sieben Tagen bei 95 °C erhalten. Als Alkylierungsmittel wurden 5.5 Äquivalente Bromethan zugegeben und als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Das Produkt kristallisierte als weiße Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit den Gitterparametern  $a = 25.695(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.071(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.623(1) \text{ \AA}$  und  $V = 7818.1(3) \text{ \AA}^3$  (123 K).

### 3.2.2.8 Synthese von [DabcoH<sub>2</sub>][CuCl<sub>3</sub>] (**R1**)<sup>[118]</sup>

[DabcoH<sub>2</sub>][CuCl<sub>3</sub>] (**R1**) wurde solvothermal aus äquimolaren Mengen von 1,4-Diazonium-bicyclo[2.2.2.]octan-dichlorid und Kupfer(I)chlorid bei einer Temperatur von 130 °C und einer Reaktionszeit von sieben Tagen synthetisiert. Die Reaktion ergab farblose Blöcke, die in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterparametern  $a = 14.132(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.831(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.354(4) \text{ \AA}$  und  $V = 1035.2(7) \text{ \AA}^3$  (293 K) kristallisierten.

### 3.2.2.9 Synthese von [PMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (**R2**)<sup>[15]</sup>

Die Synthese von [PMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (**R2**) wurde über einen solvothermalen Ansatz mit den Ausgangsstoffen Tetramethylphosphoniumbromid und Kupfer(I)bromid im molaren Verhältnis 2:1 mit Aceton als Lösungsmittel und einer Reaktionszeit von vier Tagen bei 115 °C durchgeführt. Die Synthese ergab farblose, blockförmige Kristalle, die in der trigonalen Raumgruppe *R*32 mit Gitterparametern von  $a = 9.982(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.138(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1392.4(2) \text{ \AA}^3$  (293 K) kristallisierten.

### 3.2.2.10 Synthese von [MePPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (**R3**)<sup>[119]</sup>

Die Synthese von [MePPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (**R3**) erfolgte durch Lösen von 2.5 Äquivalenten Methyltriphenylphosphoniumbromid und einem Äquivalent Kupfer(I)bromid in Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre bei 60 °C für 30 Minuten. Beim Abkühlen auf -20 °C bildeten sich farblose Kristalle von **R3** in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd*2 mit Gitterparametern von  $a = 32.651(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.950(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.183(1) \text{ \AA}$  und  $V = 7180.8(2) \text{ \AA}^3$  gemessen bei 290 K. Bei 123 K betragen die Gitterparameter:  $a = 33.350(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.567(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.889(1) \text{ \AA}$  und  $V = 6986.3(1) \text{ \AA}^3$ .

### 3.2.2.11 Synthese von [DMAP]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (**R4**)<sup>[120]</sup>

Für die Synthese von [DMAP]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (**R4**) wurden äquimolare Mengen von Dimethylaminopyridiniumhydrobromid (DMAP-Br) und Kupfer(I)bromid in einer 1:1-Mischung aus Isopropanol und Ethanol bei 60 °C gelöst. Nach eintägiger Lagerung der Reaktionsmischung bei -20 °C fiel ein farbloses Pulver aus. Durch Eindampfen der Reaktionslösung konnten Einkristalle gewonnen werden. Sie kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Gitterparametern von  $a = 11.602(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.870(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.602(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.64(1)^\circ$  und  $V = 1875.2(1) \text{ \AA}^3$  bei 123 K.

## 3.2.3 Methoden

### 3.2.3.1 Lumineszenzmessungen

Festkörper-Photolumineszenz Emissions- und Absorptionsspektren wurden mit einem Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 Spektrometer aufgenommen. Für die Messungen der absoluten Lumineszenz-Quantenausbeuten wurde ein Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 verwendet, vgl. **Kapitel 2.2.3**.

### 3.2.3.2 Einkristallröntgenstrukturmessungen

Die Strukturen von **1 - 7** und **R1 - R4** wurden durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt. Die Kristalle wurden mit einem der folgenden Diffraktometer vermessen: Rigaku SuperNova (Atlas-Detektor), Rigaku XtaLAB Synergy R (HyPix-Arc 150 Detektor), Rigaku SuperNova (EOS-Detektor) oder STOE IPDS I mit entweder MoK $\alpha$ - oder CuK $\alpha$ -Strahlung. Angaben zu den verwendeten Messgeräten und Strahlenquellen sind für jede Messung in **Tabelle 3.2-1** aufgelistet. Für die Datenerfassung, Zellverfeinerung und Absorptionskorrektur wurde entweder CrysAlisPro<sup>[103]</sup> oder das Softwarepaket X-Area<sup>[122]</sup> (X-RED<sup>[123]</sup>, X-SHAPE<sup>[124]</sup>) verwendet. Die Absorptionskorrekturen wurden durch numerische Gauß-Integration durchgeführt. Die Strukturen wurden unter Verwendung von SHELXT<sup>[105]</sup> gelöst und anschließend mit Hilfe von SHELXL<sup>[105]</sup> und der grafischen Plattform Olex2<sup>[104]</sup> verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, mit Ausnahme eines Kohlenstoffatoms in **7** (C10A). Alle Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen lokalisiert und mit Hilfe eines Reiter-Modells verfeinert. Die Abbildungen wurden mit Endeavour erstellt.<sup>[106]</sup>

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3.2-1** Kristallographische Daten.

Verbindung	[DabcoH <sub>2</sub> ][CuBr <sub>3</sub> ] (1)	[DabcoH <sub>2</sub> ][CuI <sub>3</sub> ] (2)	[DabcoBu] <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ] (3)	[DabcoBu] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (4)
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> CuBr <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> CuI <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> CuCl <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> CuBr <sub>3</sub>
<i>M</i> /g·mol <sup>-1</sup>	417.46	558.43	508.46	641.84
<i>T</i> /K	123(1)	293(1)	293(1)	293(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> /Å	14.672(1)	15.659(2)	10.639(1)	10.938(1)
<i>b</i> /Å	8.020(1)	8.315(1)	9.757(1)	23.658(1)
<i>c</i> /Å	9.219(1)	9.668(1)	26.613(1)	10.983(1)
<i>α</i> /°	90	90	90	90
<i>β</i> /°	90	90	115.33(1)	110.26(1)
<i>γ</i> /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1084.7(1)	1258.8(3)	2496.8(1)	2666.3(1)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	2.556	2.947	1.353	1.599
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	13.016	9.052	1.209	5.328
<i>F</i> (000)	792	1008	1080	1296
Absorptionskorrektur	0.00029(9)	-	-	-
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Diffraktometer, Detektor	Rigaku SuperNova, EOS	STOE IPDS I	Rigaku SuperNova, EOS	Rigaku SuperNova, EOS
2 $\theta$ Messbereich/°	6.734 bis 65.368	4.952 bis 50.272	6.664 bis 58.426	6.726 bis 52.742
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Refl. ges./unabh./ <i>R</i> <sub>int</sub>	10485/1980/0.0191	8241/1199/0.0395	26117/6038/0.0246	32138/5456/0.0417
Refl. mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) (sin $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> [Å <sup>-1</sup> ]	1796 0.7598	982 0.5977	4155 0.6867	4033 0.6250
Parameter/Restrains	62/0	61/0	255/0	255/0
<i>R</i> <sup>a</sup> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]/ <i>wR</i> <sup>b</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.018/0.044	0.031/0.078	0.041/0.108	0.036/0.090
Gewichtungsfak. <i>a</i> / <i>b</i> <i>GoF</i> <sup>c</sup>	0.0169/+0.9735 1.12	0.0493/0.000 1.06	0.0425/+1.0478 1.01	0.0326/+2.0331 1.04
$\Delta\rho$ <sub>max/min</sub> /e·Å <sup>-3</sup>	1.41/-0.43	0.97/-0.66	0.34/-0.31	0.63/-0.42
Flack Parameter <i>x</i>	-	-	-	-
Verbindung	[DabcoPent] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (5)	[DabcoHex] <sub>2</sub> [CuI <sub>3</sub> ] (6)	[DabcoEt <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> [CuBr <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> · Br + MeCN (7)	[DabcoH <sub>2</sub> ][CuI <sub>3</sub> ] (R1)
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> CuBr <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> CuI <sub>3</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>110</sub> N <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> Br <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> CuI <sub>3</sub>
<i>M</i> /g·mol <sup>-1</sup>	669.9	838.92	2001.01	284.08
<i>T</i> /K	123(1)	123(1)	123(1)	293(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	11.040(1)	11.546(1)	25.695(1)	14.132(5)
<i>b</i> /Å	24.192(1)	24.404(1)	14.071(1)	7.831(3)
<i>c</i> /Å	10.165(1)	11.213(1)	21.623(1)	9.354(4)
<i>α</i> /°	90	90	90	90
<i>β</i> /°	90	90	90	90
<i>γ</i> /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2714.8(1)	3159.3(1)	7818.1(3)	1035.2(7)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.639	1.764	1.7	1.823
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	5.237	3.641	6.978	2.833
<i>F</i> (000)	1360	1640	3948	576
Absorptionskorrektur	-	-	-	-
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Diffraktometer, Detektor	Rigaku SuperNova, EOS	Rigaku SuperNova, EOS	Rigaku SuperNova, EOS	STOE IPDS I
2 $\theta$ Messbereich/°	6.738 bis 52.734	6.678 bis 52.746	5.79 bis 60.104	5.222 bis 50.832
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Refl. ges./unabh./ <i>R</i> <sub>int</sub>	28593/5548/0.0424	31915/6193/0.0485	28182/17996/0.0253	6936/1024/0.0333
Refl. mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) (sin $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> [Å <sup>-1</sup> ]	5191 0.6249	5556 0.6250	15647 0.7046	800 0.6039
Parameter/Restrains	273/1	291/1	756/8	61/0
<i>R</i> <sup>a</sup> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]/ <i>wR</i> <sup>b</sup> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.033/0.084	0.037/0.089	0.044/0.105	0.036/0.090
Gewichtungsfak. <i>a</i> / <i>b</i> <i>GoF</i> <sup>c</sup>	0.0484/+1.1970 1.06	0.0415/+5.0921 1.04	0.0544/+11.6112 1.02	0.0580/0.000 1.00
$\Delta\rho$ <sub>max/min</sub> /e·Å <sup>-3</sup>	0.84/-0.35	1.22/-0.96	1.39/-0.77	0.75/-0.43
Flack Parameter <i>x</i>	-0.01(1)	0.03(2)	0.39(1)	-

## Ergebnisse und Diskussion

Verbindung	[Me <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (R2)	[MePPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (R3)	[MePPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (R3)	[DMAP] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (R4)
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> P <sub>2</sub> CuBr <sub>3</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> P <sub>2</sub> CuBr <sub>3</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> P <sub>2</sub> CuBr <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CuBr <sub>3</sub>
M/g·mol <sup>-1</sup>	485.48	857.88	857.88	549.62
T/K	293(1)	123(1)	290(1)	123(1)
Kristallsystem	trigonal	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic
Raumgruppe	R32	Fdd2	Fdd2	C2/c
a/Å	9.982(1)	33.350(1)	32.6511(6)	11.6020(2)
b/Å	9.982(1)	23.567(1)	23.9499(4)	10.8699(1)
c/Å	16.138(1)	8.889(1)	9.1827(2)	15.6022(2)
α/°	90	90	90	90
β/°	90	90	90	107.637(2)
γ/°	120	90	90	90
V/Å <sup>3</sup>	1392.4(2)	6986.3(1)	7180.8(2)	1875.2(1)
Z	3	8	8	4
ρ <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.737	1.631	1.587	1.947
μ/mm <sup>-1</sup>	10.636	5.962	5.801	9.137
F(000)	708	3424	3424	1072
Absorptionskorrektur	0.0009(1)	-	0.00012(2)	0.00070(2)
Strahlung	CuKα	CuKα	CuKα	CuKα
Diffraktometer,	Rigaku SuperNova,	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Detektor	Atlas	R, HyPix-Arc 150	R, HyPix-Arc 150	R, HyPix-Arc 150
2θ Messbereich/°	11.614 bis 152.786	9.19 bis 143.15	9.158 bis 143.576	11.416 bis 149.126
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	-38 ≤ h ≤ 40, -28 ≤ k ≤ 27, -10 ≤ l ≤ 10	-40 ≤ h ≤ 38, -29 ≤ k ≤ 29, -11 ≤ l ≤ 8	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
Refl.	3214/654/0.0195	16453/3233/0.0236	10227/2842/0.0272	18652/1897/0.0183
ges./unabh./R <sub>int</sub>				
Refl. mit I > 2σ(I)	637	3209	2658	1892
(sin θ/λ) <sub>max</sub> [Å <sup>-1</sup> ]	0.6304	0.6153	0.6161	0.6252
Parameter/Restraints	26/0	201/1	202/1	104/0
R <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]/wR <sup>b</sup> (F <sup>2</sup> )	0.028/0.071	0.020/0.052	0.029/0.081	0.016/0.039
Gewichtungsfak. a/b	0.0236/+1.9871	0.0292/+14.0077	0.0514/+3.5292	0.0146/+2.9348
GoF <sup>c</sup>	1.17	1.06	1.07	1.17
Δρ <sub>max/min</sub> /e·Å <sup>-3</sup>	0.41/-0.33	0.26/-0.38	0.26/-0.25	0.31/-0.29
Flack Parameter x	0.01(3)	-0.04(1)	-0.04(2)	-

<sup>a</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

<sup>b</sup>  $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ , mit  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$

<sup>c</sup>  $\text{GoF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$



### 3.2.4 Experimentelle Ergebnisse

#### 3.2.4.1 Strukturbeschreibung der Verbindungen 1, 2 und R1

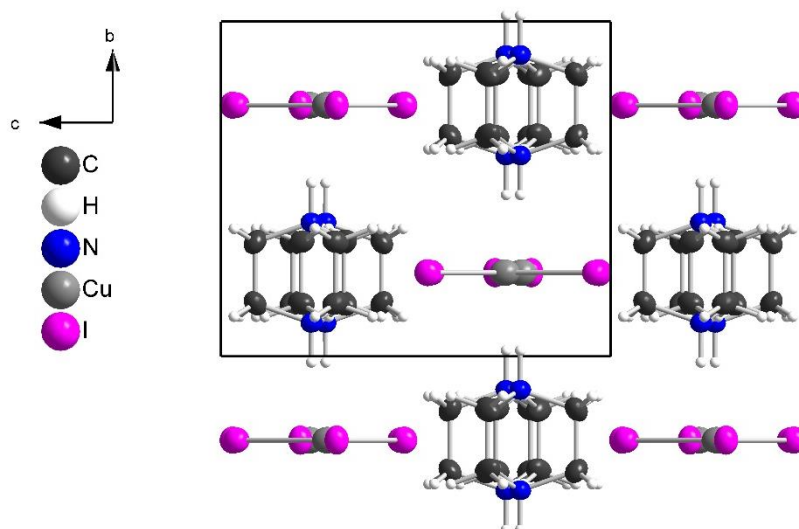
Die Verbindungen [DabcoH<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (**1**) und [DabcoH<sub>2</sub>][CuI<sub>3</sub>] (**2**) sind isostrukturell zu der entsprechenden Chloridverbindung [DabcoH<sub>2</sub>][CuCl<sub>3</sub>] (**R1**) und haben ein trigonales planares [CuX<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanion (X = Cl, Br, I), das sich auf einer Spiegelebene auf einer 4c-Wyckoff-Position befindet. Für Verbindung **1** reichen die Cu-Br-Bindungslängen von 2.324(1) Å - 2.420(1) Å (123 K), für **2** liegen die Abstände d(Cu-I) im Bereich von 2.515(2) Å - 2.533(1) Å (293 K) und für **R1** liegen die Bindungslängen d(Cu-Cl) im Bereich von 2.189(2) Å - 2.352(2) Å (293 K), vgl. **Tabelle 3.2-2**. In den drei Verbindungen (**1**, **2** und **R1**) sind die [CuX<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanionen (X = Cl, Br, I) planar, da die Summe der Innenwinkel 360° innerhalb der Fehler der Einzelwinkel beträgt.

**Tabelle 3.2-2** Bindungslängen und Winkel innerhalb der [CuX<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanionen (X = Cl, Br, I) der Verbindungen **1 - 6**, **R1 - R4** und **Lit1 - Lit6**.

Verb.	X	d(Cu-X1)/ Å	d(Cu-X2)/ Å	d(Cu-X3)/ Å	d(Cu-X) (gemittelt)/ Å	X1-Cu-X2/ °	X2-Cu-X3/ °	X1-Cu-X3/ °	T/ K
<b>3</b>	Cl	2.229(1)	2.237(1)	2.254(1)	2.240(3)	123.7(1)	119.7(1)	116.6(1)	293
<b>R1</b>	Cl	2.190(2)	2.350(2)	2.289(2)	2.276(6)	126.1(1)	101.2(1)	132.7(1)	293
<b>1</b>	Br	2.323(1)	2.420(1)	2.401(1)	2.382(3)	126.4(1)	104.9(1)	128.7(1)	123
<b>4</b>	Br	2.408(1)	2.334(1)	2.334(1)	2.359(3)	111.1(1)	129.4(1)	119.4(1)	293
<b>5</b>	Br	2.365(1)	2.378(1)	2.363(1)	2.369(3)	122.0(1)	115.8(1)	122.1(1)	123
<b>R2</b>	Br	2.332(1)	2.332(1)	2.332(1)	2.332(3)	120	120	120	293
<b>R3</b>	Br	2.364(1)	2.357(1)	2.364(1)	2.362(3)	121.4(1)	119.3(1)	119.3(1)	123
<b>R3</b>	Br	2.357(1)	2.364(1)	2.357(1)	2.360(3)	122.4(1)	118.8(1)	118.8(1)	290
<b>R4</b>	Br	2.397(1)	2.323(1)	2.398(1)	2.373(3)	113.0(1)	123.5(1)	123.5(1)	123
<b>Lit1*</b>	Br	2.3765(8)	2.3765(8)	2.3692(13)	2.374(3)	120.39(5)	119.80(3)	119.80(3)	298
<b>Lit2*</b>	Br	2.3736(15)	2.3771(15)	2.3498(14)	2.367(5)	118.16(6)	123.73(6)	118.09(6)	193
<b>2</b>	I	2.507(1)	2.568(1)	2.557(1)	2.544(3)	124.2(1)	109.7(1)	126.1(1)	293
<b>6</b>	I	2.527(1)	2.533(1)	2.515(2)	2.525(4)	113.5(1)	122.7(1)	123.8(1)	123
<b>Lit3*</b>	I	2.5108(6)	2.5189(6)	2.5471(6)	2.526(3)	117.94(2)	122.62(3)	119.29(2)	293
<b>Lit4*</b>	I	2.5091(7)	2.5355(7)	2.5465(7)	2.530(3)	120.79(3)	122.09(3)	117.11(3)	193
<b>Lit5*</b>	I	2.5480(5)	2.5081(9)	2.5480(5)	2.535(3)	118.05(3)	120.976(16)	120.976(16)	303
<b>Lit6*</b>	I	2.5551(5)	2.5546(5)	2.5316(4)	2.547(3)	113.40(2)	121.44(2)	125.11(2)	173

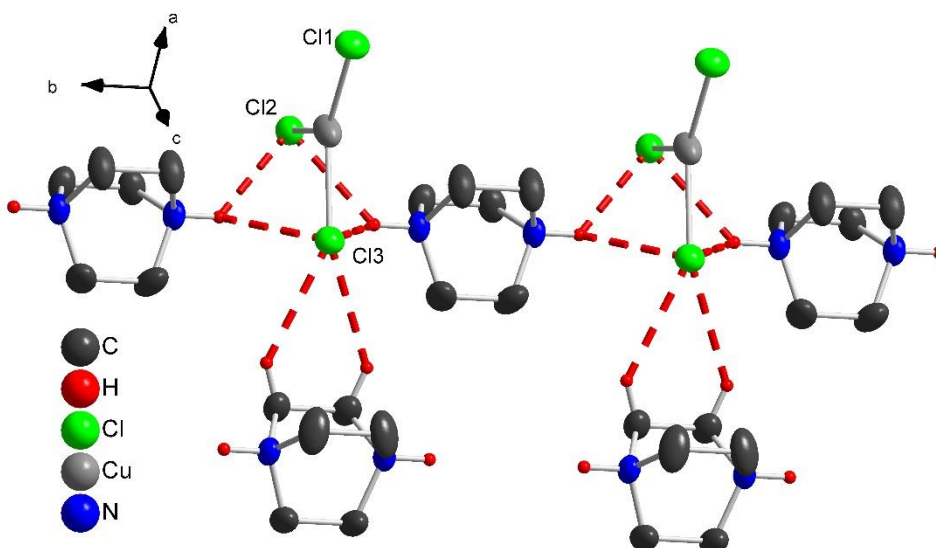
\* Werte wie von den jeweiligen Autoren angegeben.

Als Kationen besitzen alle drei Halogenocuprate(I) zweifach protonierte [DabcoH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen. Die Dabco-Gerüste der Kationen liegen in ekliptischer Konformation vor und ihre C-C-Bindungen stehen senkrecht zur genannten Spiegelebene. Sowohl Kationen als auch Anionen sind in Kolonnen angeordnet und bilden je eine tetragonale Packung entlang der *a*-Achse, vgl. **Abbildung 3.2-1**. Da einer der Halogenoliganden parallel zur *a*-Achse ausgerichtet ist, wird die *a*-Achse mit zunehmender Größe der Halogenoliganden stärker vergrößert als die *b*- und *c*-Achse, zusammen mit der allgemeinen Verlängerung der Cu-X-Bindungslänge (X = Cl, Br, I).



**Abbildung 3.2-1** Tetragonale Packung und Kolonnen entlang der Blickrichtung (*a*-Achse) in **2** (auch repräsentativ für **1** und **R1**). Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In den Verbindungen **R1**, **1** und **2** liegen mehrere  $X\cdots H$ -Wechselwirkungen mit Abständen  $d(X\cdots H)$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) kürzer als die Summe der van der Waals Radien ( $\text{H} = 1.20 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl} = 1.75 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br} = 1.85 \text{ \AA}$  und  $\text{I} = 1.98 \text{ \AA}$ )<sup>[51]</sup> zwischen den jeweiligen Halogenoliganden und dem Ammoniumproton des tertiären Ammoniumions vor. Zwei Halogenoliganden der  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen bilden jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Dabco-Kationen aus und umgekehrt ist ebenso jede Dabco-Ammoniumgruppe mit zwei Halogenoliganden verbunden. Dadurch ergeben sich Ketten entlang der *b*-Achse. Des Weiteren gibt es  $\text{C-H}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen mit Abständen  $d(X\cdots\text{H})$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), die ebenfalls kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien, vgl. **Abbildung 3.2-2**.

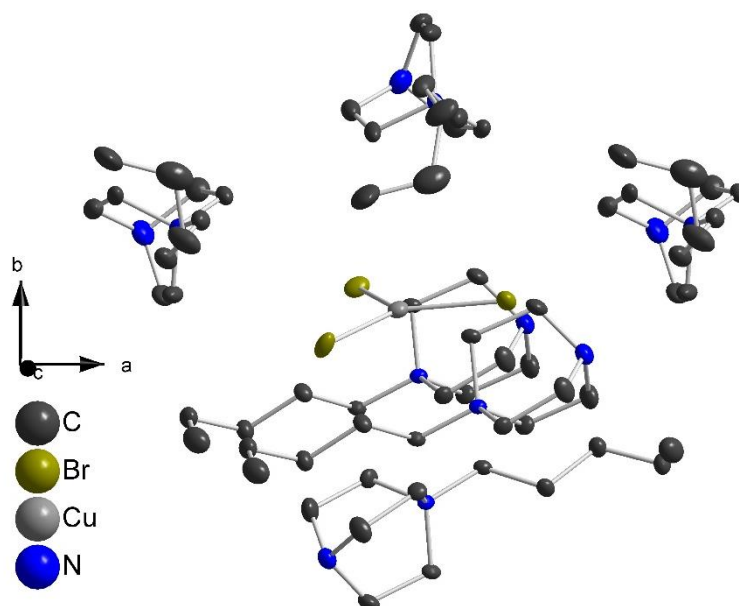


**Abbildung 3.2-2** N-H...X- und C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen (rot gestrichelt) der Verbindungen **1**, **2** und **R1** am Beispiel von **R1** ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Nicht beteiligte, an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zudem lässt sich die Struktur von **1**, **2** und **R1** aus dem PbO-Strukturtyp ableiten. Dabei besetzt der Massenschwerpunkt des Kations die Bleiposition, während sich die Kupferatome an der Sauerstoffposition befinden.

### 3.2.4.2 Strukturbeschreibung der Verbindungen **3** - **6**

In den Verbindungen **3** - **6** haben die trigonal planaren  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  im Bereich von 2.230(1) - 2.253(1) Å (293 K) für **3**,  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  2.334(1) - 2.409(1) Å (293 K) für **4** und 2.363(1) - 2.378(1) Å (123 K) für **5**. In Verbindung **6** liegt der Abstand  $d(\text{Cu}-\text{I})$  zwischen 2.515(2) - 2.533(1) Å (123 K). In allen vier Verbindungen sind die  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen ebenfalls planar, da ihre Summe der Innenwinkel  $360.0^\circ$  innerhalb der Fehler der Einzelwinkel beträgt. Die Verbindungen **3** - **6** sind zwar nicht isostrukturell, aber hinsichtlich der Koordination ihrer  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen doch recht ähnlich, da in allen vier Verbindungen das Komplexanion durch sechs Dabco-*R*-Kationen ( $R = \text{Bu}, \text{Pent}, \text{Hex}$ ) koordiniert wird, vgl. **Abbildung 3.2-3**.



**Abbildung 3.2-3** Sechsfache Koordination des  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Komplexanions in **5**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide ist auf 35 % reduziert.

Die Verbindungen **3** - **6** haben zwei kristallographisch unterscheidbare Dabco-*R*-Kationen ( $R = \text{Bu}, \text{Pent}, \text{Hex}$ ), die entlang der Dabco-C-C-Bindungen und ihrer Alkylreste zu zwei unabhängigen Kolonnen aufgereiht sind. Diese unabhängigen Kolonnen sind senkrecht zueinander und verlaufen entlang der *a*- und *b*-Achse. Die symmetrieäquivalenten Kolonnen sind parallel bzw. antiparallel zueinander und bilden eine zick-zack-artige Schicht parallel zur *ab*-Ebene. Die Verbindungen **3** - **6** unterscheiden sich jedoch in der Richtung, in die ihre Alkylreste weisen. In Verbindung **3** sind alle symmetrieäquivalenten Kolonnen antiparallel zueinander und verlaufen entlang der *a*- und *b*-Achse. In Verbindung **4** sind nur die Kolonnen, die entlang der *a*-Achse verlaufen, in jeder Zick-Zack-Schicht parallel. Gleichzeitig sind sie

antiparallel zu den Kolonnen in der übernächsten Nachbarschicht. In den Verbindungen **5** und **6** sind alle Kolonnen, die entlang der *c*-Achse verlaufen, parallel zueinander.

In allen vier Strukturen (**3** - **6**) befinden sich die  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in dem Knick von zwei benachbarten Zick-Zack-Schichten und sind von sechs Kationen umgeben, vgl. **Abbildung 3.2-3**. Die Packung, welche die Cu(I)-Komplexzentren zusammen mit den quaternären Ammonium-Ionen in den Verbindungen **3** - **6** bilden, kann als eine anatasartige Struktur beschrieben werden.

In den Verbindungen **3** - **6** gibt es  $X \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen mit Abständen  $d(X \cdots \text{H})$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) kürzer als die Summe der van der Waals Radien zu sechs umgebenden Dabco-*R*-Kationen ( $R = \text{Bu}, \text{Pent}, \text{Hex}$ ). Die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanion reicht von acht bis zwölf. In den Verbindungen **3** und **6** finden sich ausschließlich Wechselwirkungen zwischen den Bromoliganden und Wasserstoffatomen, die an ein C-Atom in  $\alpha$ -Position zur quaternären Ammoniumgruppe des Dabco-*R*-Kations gebunden sind. Auch die Verbindungen **4** und **5** folgen diesem Trend bis auf eine Wechselwirkung zu einem H-Atom, das an ein Kohlenstoffatom in  $\beta$ -Position zur quaternären Ammoniumgruppe gebunden ist.

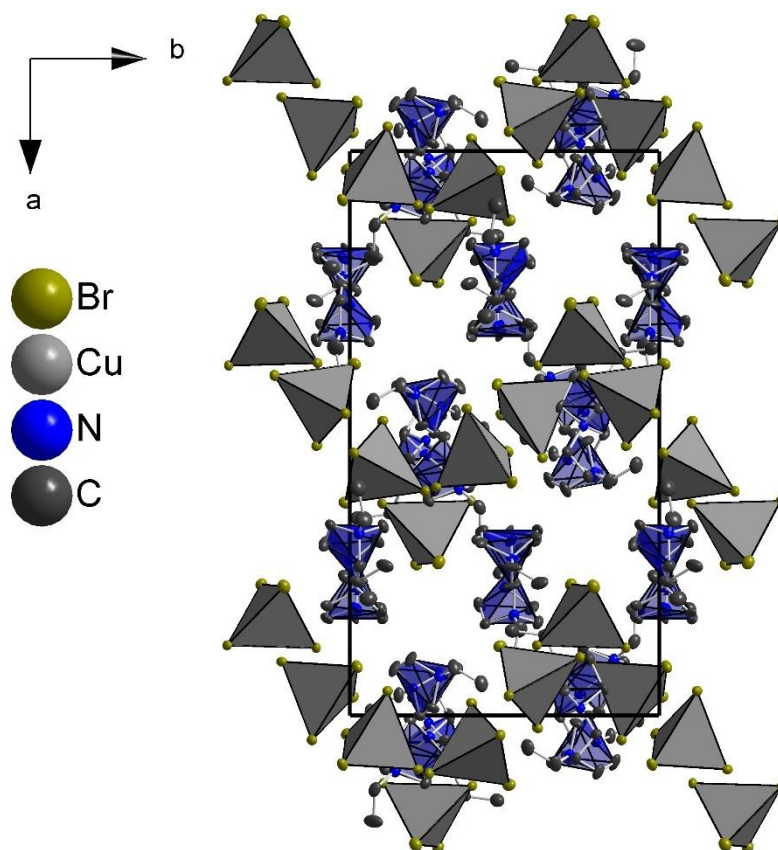
### 3.2.4.3 Strukturbeschreibung der Verbindung **7**

Verbindung **7** ist aus drei kristallographisch unterscheidbaren, tetraedrischen  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ -Komplexanionen, einem Bromidanion und fünf  $[\text{DabcoEt}_2]^{2+}$ -Kationen aufgebaut. Die Cu-Br-Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  liegen im Bereich von 2.480(2) Å - 2.552(1) Å, mit Br-Cu-Br-Winkel im Bereich von 104.77(5)° - 114.26(5)°, woraus eine leicht verzerrte, tetraedrische Koordination der Kupfer(I)-zentren resultiert, vgl. **Tabelle 3.2-3**. In Verbindung **Lit9**, der einzigen anderen  $[\text{CuX}_4]^{3-}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) enthaltenden Verbindung, für die eine Beschreibung ihrer Lumineszenz vorliegt, liegen die  $X\text{-Cu-X}$ -Bindungswinkel im Bereich von 106.34(3)° - 112.74(3)° und sind somit in ähnlicher Weise verzerrt. Ein Vergleich der Bindungslängen ist nicht zielführend, da **Lit9** aus Iodoliganden besteht, während **7** Bromoliganden besitzt.

**Tabelle 3.2-3** Bindungslängen und Winkel innerhalb des  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ -Komplexanions der Verbindung **7**.

Atom	Atom	d/Å	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
Cu1	Br1	2.467(3)	Br1	Cu1	Br2	110.12(6)
Cu1	Br2	2.497(3)	Br1	Cu1	Br3	113.74(5)
Cu1	Br3	2.583(3)	Br1	Cu1	Br4	110.50(5)
Cu1	Br4	2.520(3)	Br2	Cu1	Br3	104.95(5)
Cu2	Br5	2.502(3)	Br2	Cu1	Br4	111.60(5)
Cu2	Br6	2.508(3)	Br3	Cu1	Br4	105.77(5)
Cu2	Br7	2.537(3)	Br5	Cu2	Br6	106.13(5)
Cu2	Br8	2.472(3)	Br5	Cu2	Br7	108.65(5)
Cu3	Br9	2.476(3)	Br5	Cu2	Br8	114.77(5)
Cu3	Br10	2.541(3)	Br6	Cu2	Br7	107.83(5)
Cu3	Br11	2.492(3)	Br6	Cu2	Br8	112.71(5)
Cu3	Br12	2.525(3)	Br7	Cu2	Br8	106.53(5)
			Br9	Cu3	Br10	110.04(5)
			Br9	Cu3	Br11	110.25(5)
			Br9	Cu3	Br12	109.29(5)
			Br10	Cu3	Br11	108.05(5)
			Br10	Cu3	Br12	104.77(5)
			Br11	Cu3	Br12	114.26(5)

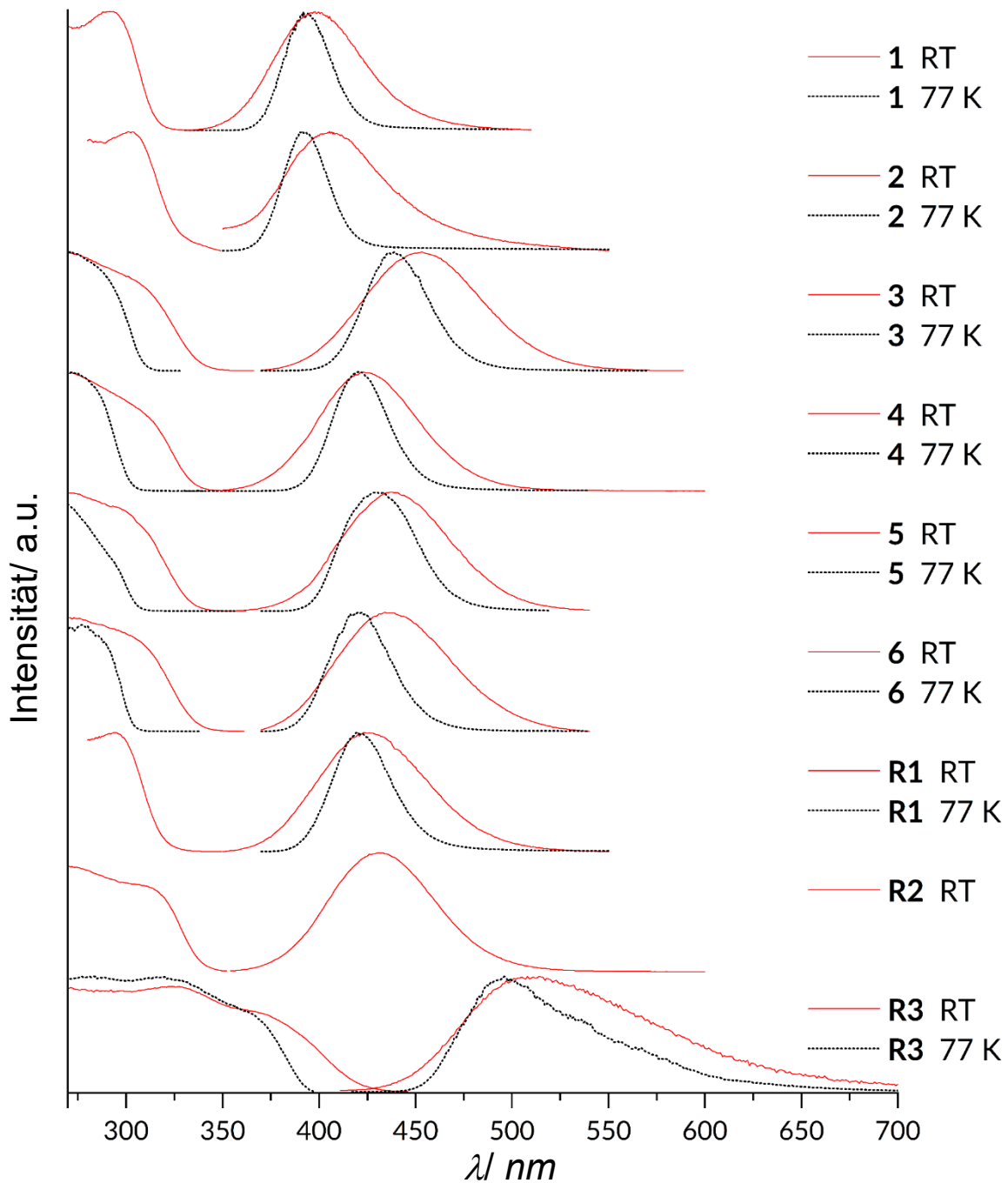
Eines der  $[\text{DabcoEt}_2]^{2+}$ -Kationen ist stark fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde durch eine Überlagerung zweier  $[\text{DabcoEt}_2]^{2+}$ -Kationen modelliert, die sich zwei Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom teilen, ansonsten aber um  $19^\circ$  gegeneinander verkippt sind (N1a-N2-N1b). Die Besetzungszahlen der einzelnen Teile betragen 57 % bzw. 43 %. Außerdem sind in der einen Besetzung die Ethylreste synperiplanar zueinander, während in der anderen die Ethylreste in einer antiklinalen Konformation vorliegen. Bei den anderen vier  $[\text{DabcoEt}_2]^{2+}$ -Kationen sind in drei von ihnen die Ethylreste ebenfalls antiklinal zueinander, während sie im vierten synperiplanar zueinander sind. Die Elementarzelle ( $Z = 4$ ) dieser Struktur hat acht Hohlräume mit einem Gesamtvolumen von etwa  $1050 \text{ \AA}^3$ , in denen 328 Elektronen gemäß einer Lösungsmittelmaskenberechnung lokalisiert wurden. Diese Hohlräume passen zu dem Vorhandensein von vier Acetonitril-Lösungsmittelmolekülen und vier Bromidionen pro Elementarzelle. Die Bromidionen sind erforderlich, damit die Gesamtladung gleich Null ist. In dieser Struktur gibt es zahlreiche  $\text{Br}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen, die dazu führen, dass jeder  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ -Tetraeder von fünf benachbarten  $[\text{DabcoEt}_2]^{2+}$ -Kationen koordiniert wird. Diese ungewöhnliche Koordinationszahl wird durch die bereits erwähnten Hohlräume verursacht. Die Kationen selbst werden von drei  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ -Tetraedern koordiniert, mit Ausnahme des stark ungeordneten, welches von zwei Kupfer(I)komplexen koordiniert wird. Das könnte der Grund für die Fehlordnung sein. Die  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ -Tetraeder bilden Zick-Zack-Schichten parallel zur  $bc$ -Ebene, wobei sich die Hohlräume an der Spitze jeder Windung befinden, vgl. **Abbildung 3.2-4**.



**Abbildung 3.2-4** Zick-Zack-Schichten von [CuBr<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>-Tetraedern (grau) in Verbindung **7** mit Hohlräumen an der Spitze jeder Windung. Die [DabcoEt<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen sind als blaue Polyeder eingezeichnet und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

#### 3.2.4.4 Lumineszenz

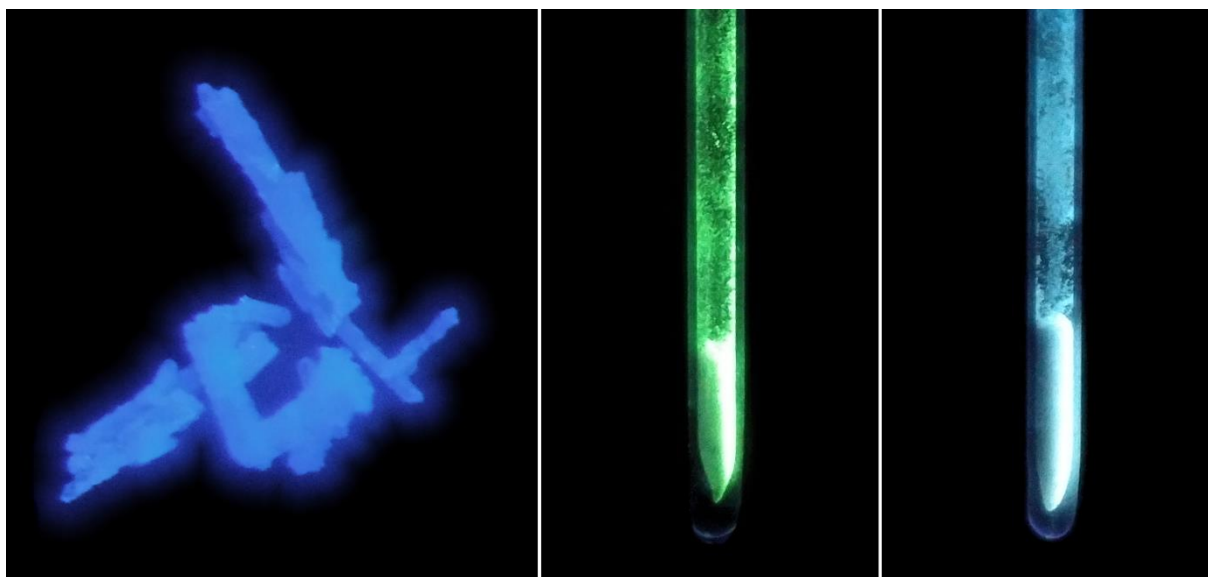
Die Verbindungen **1** - **6** zeigen bei Anregung mit UV-Licht blaue Lumineszenz mit für Halogenocuprate(I) vergleichsweise schmalen Emissionsbanden im Bereich von 54 nm - 71 nm bei Raumtemperatur und 27 nm - 43 nm bei 77 K. Die Maxima liegen bei 398 nm (**1**), 406 nm (**2**), 453 nm (**3**), 424 nm (**4**), 439 nm (**5**) und 437 nm (**6**) bei Raumtemperatur. Bei 77 K sind die Emissionsmaxima für die Verbindungen **1** - **6** blau verschoben (394 nm (**1**), 393 nm (**2**), 439 nm (**3**), 421 nm (**4**), 431 nm (**5**) und 421 nm (**6**)), vgl. **Abbildung 3.2-5**. Die Lumineszenz-Quantenausbeuten bei Raumtemperatur sind 15 % (**1**), 1 % (**2**), 46 % (**3**), 80 % (**4**), 77 % (**5**) und 23 % (**6**). Die Lumineszenz-Abklingzeiten bei Raumtemperatur betragen 25 μs (**3**), 60 μs (**4**) und 63 μs (**5**). Die Emissionsmaxima der nachsynthetisierten Verbindungen **R1** - **R3** bei Raumtemperatur liegen bei 426 nm (**R1**), 432 nm (**R2**) und 519 nm (**R3**). Bei 77 K liegen diese Maxima bei 421 nm (**R1**) und 495 nm (**R3**).



**Abbildung 3.2-5** Anregungs- und Emissionsspektren von **1 - 6** und **R1 - R3** bei Raumtemperatur (rot) und 77 K (schwarz).

Die internen Quantenausbeuten liegen bei 30 % (**R1**) und 80 % (**R2**) bei Raumtemperatur. Genaue Anregungsmaxima können nicht bestimmt werden, da die Absorptionsbanden teilweise außerhalb des Messbereichs des verwendeten Geräts liegen. Eine Schulter im Anregungsspektrum von **R3** deutet auf die Möglichkeit von mehrfach angeregten Zuständen hin. Für die Verbindungen **7** und **R4** wurden keine Spektren gemessen. Eine einfache optische Beobachtung der Lumineszenz von **7** zeigt eine blaue Emission bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm, ähnlich der von **1 - 6** vgl. **Abbildung 3.2-6** (links). Verbindung **R4** zeigt bei Raumtemperatur keine sichtbare Lumineszenz, bei Abkühlung auf 77 K emittiert **R4** jedoch

intensiv grün, vgl. **Abbildung 3.2-6** (mitte). DMAP-Br, das Edukt von **R4**, luminesziert ebenfalls nur bei niedrigen Temperaturen, vgl. **Abbildung 3.2-6** (rechts).



**Abbildung 3.2-6** Verschiedene Verbindungen angeregt mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm: **7** bei Raumtemperatur (links); **R4** bei 77 K (mitte) und DMAP-Br bei 77 K (rechts).

Die neun literaturbekanntesten Beispiele für  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocuprate(I) ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit Beschreibungen in ihren Publikationen zeigen gemäß ihrer Publikationen das folgende Lumineszenzverhalten: Die Verbindungen **Lit1** und **Lit3** haben Anregungsmaxima bei 367 nm (**Lit1**) und 303 nm (**Lit3**) und emittieren blaues Licht mit Maxima bei 444 nm (**Lit1**) und 429 nm (**Lit3**).<sup>[114]</sup> **Lit2**, **Lit4** und **Lit5** werden als gelb lumineszierend mit Emissionsmaxima bei 566 nm (**Lit2**, **Lit4**) bzw. 555 nm (**Lit5**) und Abklingzeiten von 11.46  $\mu\text{s}$  (**Lit2**) und 11.32  $\mu\text{s}$  (**Lit4**) beschrieben.<sup>[110,115]</sup> **Lit6** zeigt eine rote Lumineszenz mit einem Emissionsmaximum bei 669 nm.<sup>[116]</sup> Die  $[\text{CuBr}_2]$ -haltigen Verbindungen **Lit7** und **Lit8** haben Emissionsmaxima bei 507 nm bzw. 504 nm mit einer Quantenausbeute von 83 % bzw. 97 % und Abklingzeiten von 249  $\mu\text{s}$  bzw. 12  $\mu\text{s}$ .<sup>[117]</sup> **Lit9** wird als nicht lumineszierend beschrieben.<sup>[110]</sup>

**Tabelle 3.2-4** zeigt eine Übersicht über die bekannten Lumineszenzeigenschaften aller genannten  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocuprate(I) ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). **Abbildung 3.2-5** zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **1 - 6** und **R1 - R3**.



## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3.2-4** Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen dieses Kapitels.

Verbindung	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	FWHM	$\lambda_{em}$	FWHM	IQY	Abklingzeit RT [ $\mu$ s]	Abklingzeit 77 K [ $\mu$ s]
	RT [nm]	RT [nm]	RT [nm]	77 K [nm]	77 K [nm]	RT [%]		
[DabcoH <sub>2</sub> ][CuBr <sub>3</sub> ] (1)		398	54	394	28	15		
[DabcoH <sub>2</sub> ][CuI <sub>3</sub> ] (2)		406	63	393	27	1		
[DabcoBu] <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ] (3)		453	71	439	39	46	25	
[DabcoBu] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (4)		424	61	421	34	80	60	
[DabcoPent] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (5)		439	65	431	43	77	63	
[DabcoHex] <sub>2</sub> [CuI <sub>3</sub> ] (6)		437	68	421	37	23		
[DabcoH <sub>2</sub> ][CuCl <sub>3</sub> ] (R1)		426	66	421	36	30		
[PMe <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (R2)		432	64	*		79	69	
[MePPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [CuBr <sub>3</sub> ] (R3)		519	112	495	81		3.7	18
<b>Lit1</b> <sup>[114]</sup>	367	444						
<b>Lit2</b> <sup>[115]</sup>		566					11	
<b>Lit3</b> <sup>[114]</sup>	303	429						
<b>Lit4</b> <sup>[115]</sup>		566					11	
<b>Lit5</b> <sup>[110]</sup>		555		546				
<b>Lit6</b> <sup>[116]</sup>	500	669						
<b>Lit7</b> <sup>[117]</sup>		507				83	249	
<b>Lit8</b> <sup>[117]</sup>		504				97	12	
<b>Lit9</b> <sup>[110]</sup>	†							
CuCl <sub>3</sub> (aq) <sup>[112]</sup>	275	475						
CuBr <sub>3</sub> (aq) <sup>[112]</sup>	279	465						
CuI <sub>3</sub> (aq) <sup>[112]</sup>	284	493						

FWHM = Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)

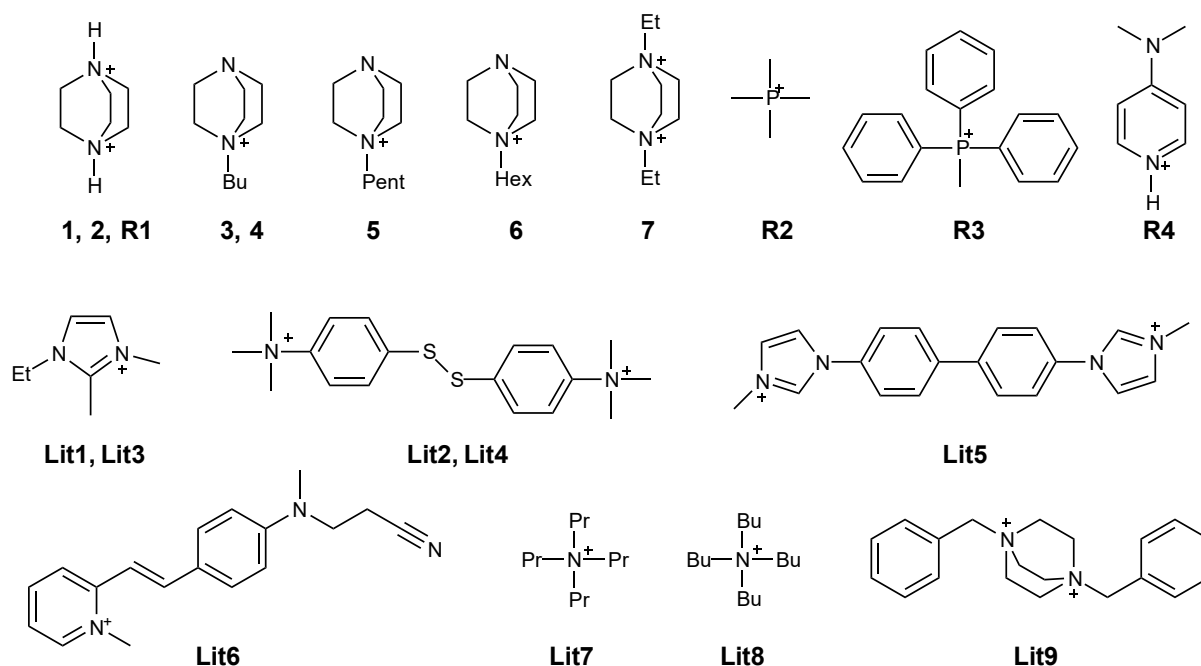
IQY = interne Quantenausbeute (Internal Quantum Yield)

† Verbindung zeigt keine Lumineszenz

\*nicht gemessen

### 3.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die hier vorgestellten neuen Verbindungen haben alle isolierte, einkernige  $[\text{CuX}_3]^{2-}$  (**1 - 6**, **R1 - R4**) bzw.  $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Komplexanionen (**7**) ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Bei den Verbindungen, die  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen enthalten, sind die geometrischen Parameter jeweils sehr ähnlich, vgl. **Tabelle 3.2-2**. Aufgrund der Unterschiede in ihren Lumineszenzeigenschaften lassen sich die vorgestellten Verbindungen in zwei Gruppen einteilen: (1) blau lumineszierende Halogenocuprate(I), die nur aliphatische Kationen enthalten, und (2) Verbindungen, die aus Kationen mit aromatischen Systemen bestehen und bei längeren Wellenlängen emittieren. **Abbildung 3.2-7** zeigt eine Übersicht aller hier diskutierten Kationen.



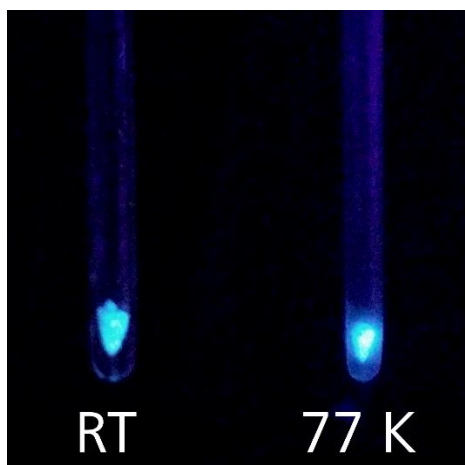
**Abbildung 3.2-7** Übersicht der verwendeten und zitierten Kationen dieses Kapitels.

Die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen, die nur aliphatische Kationen enthalten (Gruppe 1), sind sehr ähnlich. Ihre Emissionsmaxima bei Raumtemperatur liegen im Bereich von 398 - 453 nm und sind bei Abkühlung auf 77 K leicht blauverschoben ( $\Delta\lambda_{\text{em}}$  3 - 14 nm). Eine Ausnahme bilden die  $[\text{CuBr}_2]^-$ -haltigen Verbindungen **Lit7** und **Lit8**, die bei 507 nm und 504 nm emittieren.<sup>[117]</sup> Außerdem liegen ihre Abklingzeiten bei Raumtemperatur im Bereich von einigen zehn Mikrosekunden, mit Ausnahme der Verbindung **Lit7**, für die eine Abklingzeit von 249  $\mu\text{s}$  angegeben wird.<sup>[117]</sup> Die internen Quantenausbeuten sind für die meisten dieser Verbindungen recht hoch, mit der bemerkenswerten Ausnahme der  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuX}_3]$ -Verbindungen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (**1**, **2** und **R1**), die geringere Quantenausbeuten aufweisen. Dies könnte auf ihre N-H-Bindungen zurückzuführen sein, über welche bereits berichtet wurde, dass sie Lumineszenzlöscher sind.<sup>[125]</sup> Darüber hinaus haben alle Verbindungen der Gruppe 1 vergleichsweise schmale Emissionsbanden, die von 54 nm - 71 nm bei Raumtemperatur und 27 nm - 43 nm bei 77 K reichen.

Im Allgemeinen haben Halogenocuprate(I) mit ähnlichen Komplexanionen, aber unterschiedlichen Halogenid-Spezies eine stärker rotverschobene Lumineszenz bei leichteren Halogeniden (Cl > Br > I).<sup>[62]</sup> Dies ist jedoch bei den hier behandelten Verbindungen mit aliphatischen Kationen nicht der Fall. Ihre Emissionsmaxima scheinen nicht durch die Halogenid-Spezies beeinflusst zu werden. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit früheren Berichten von Horvath und Stevenson über  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ -Komplexanionen (X = Cl, Br, I) in wässriger Lösung.<sup>[112]</sup> All diese Beobachtungen lassen die Folgerung zu, dass isolierte einkernige Kupfer(I)halogenide mit rein aliphatischen, organischen Kationen ähnliche oder identische zugrunde liegende photophysikalische Prozesse aufweisen.

Es ist bekannt, dass die Lumineszenz in Halogenocupraten(I) durch eine Vielzahl von Charge-Transfer-Prozessen verursacht werden kann.<sup>[60]</sup> Da es in den hier aufgeführten Verbindungen nur ein einziges Kupfer(I)zentrum gibt, können Kupfer...Kupfer-Wechselwirkungen im angeregten Zustand, die regelmäßig zu den photophysikalischen Prozessen in mehrkernigen Halogenocupraten(I)<sup>[71,126]</sup> beitragen, ausgeschlossen werden. Die Lumineszenz kann auch nicht von Metall-Ligand-Charge-Transfers (MLCT) oder von Halogen-Ligand-Charge-Transfers (XLCT) verursacht werden, da an das Kupfer(I)zentrum keine organischen Liganden gebunden sind.<sup>[127]</sup> Daher wird angenommen, dass die Lumineszenz von  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocupraten(I) (N = 0, 1, 2; X = Cl, Br, I) durch Halogen-Metall-Charge-Transfers (XMCT) verursacht wird. Im Falle von Kationen mit aromatischen Systemen kann die Lumineszenz auch von diesen Kationen stammen.

Die Autoren von **Lit2**, **Lit4**, **Lit5** und **Lit6** kommen in ihren Arbeiten zu dem Schluss, dass die Lumineszenz der von ihnen vorgestellten Verbindungen von ihren Kationen ausgeht.<sup>[110,115-116]</sup> Für die Verbindungen **Lit2** und **Lit4** hat das entsprechende Hydroiodid des Kations (4,4'-Disulfandiyl-bis(4-trimethylbenzenaminium)diiodid) die gleiche Emissionswellenlänge (566 nm) wie die Halogenocuprat(I)-Verbindungen **Lit2** und **Lit4** selbst.<sup>[115]</sup> Im Fall der Verbindung **Lit5** gibt es keine Beschreibung der Lumineszenz des Kations (4,4'-bis(3-methyl-1H-3 $\lambda^4$ -imidazol-1-yl)-1,1'-biphenylium). Dieses Kation ist das Produkt einer in-situ N-Alkylierung, das während der Reaktion, die zu **Lit5**<sup>[110]</sup> führte, gebildet wurde und für das es keine vorherige Beschreibung in der Literatur gibt. Für das nicht-alkylierte Ausgangsmaterial (4,4'-Bis(1-imidazolyl)-biphenyl) berichten Xu et al. jedoch über eine breitbandige Emission mit einem Maximum von 440 nm bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 352 nm.<sup>[128]</sup> Dieser Wert unterscheidet sich jedoch deutlich von dem Emissionsmaximum, das **Lit5** zeigt (555 nm bei 298 K, 546 nm bei 77 K).<sup>[110]</sup> Ähnlich verhält es sich bei der Verbindung **R3**, welche gelbgrüne Emission ( $\lambda_{\text{em}} = 519 \text{ nm}$ ) zeigt, während das entsprechende Ausgangsmaterial, Methyltriphenylphosphoniumbromid, bei Anregung mit UV-Licht blaue Lumineszenz zeigt, vgl. **Abbildung 3.2-8**.



**Abbildung 3.2-8** Lumineszenz von Methyltriphenylphosphoniumbromid bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm bei Raumtemperatur (links) und 77 K (rechts).

Diese blaue Lumineszenz passt sehr gut zu einem Bericht über die Lumineszenz einer sehr ähnlichen Verbindung, Ethyltriphenylphosphoniumbromid-Dihydrat, das im Bereich von 400 - 450 nm emittiert.<sup>[129]</sup> Des Weiteren gibt es eine Publikation von Chen et al. über die blaue Lumineszenz von Tetraphenylphosphoniumiodid ( $\lambda_{em} = 430$  nm) und von Methyltriphenylphosphoniumiodid ( $\lambda_{em} = 488$  nm).<sup>[130]</sup> Das entsprechende Iodidsalz des Kations von **Lit6** ist ebenfalls photoaktiv und hat ein Emissionsmaximum von 641 nm, das im Vergleich zu **Lit6** selbst (669 nm) um 28 nm blauverschoben ist.<sup>[116]</sup> **Lit9** ist neben **7** die einzige Verbindung mit  $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bei der die Lumineszenzeigenschaften beschrieben werden. Nach Wang et al. zeigt **Lit9** bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Lumineszenz.<sup>[110]</sup> Es gibt bisher keine Beschreibung über eine mögliche Lumineszenz des  $(\text{DabcoBenzyl}_2)^{2+}$ -Kations dieser Verbindung. Aufgrund der vereinzelt aromatischen Reste an den beiden Enden des Dabco-Käfigs erscheint es jedoch unwahrscheinlich, dass dieses Molekül im sichtbaren Bereich des Spektrums emittiert.

Die Verbindung **R3** zeigt, wie auch alle anderen aufgeführten lumineszierenden Halogenocuprate(I) mit aromatischen Kationen, nur eine einzige Emissionsbande, was darauf schließen lässt, dass die Lumineszenz in diesen Verbindungen entweder von den Kupfer(I)-halogenid-Komplexen oder den organischen Kationen ausgeht. Halogenocuprate(I), bei denen sowohl das organische Kation als auch die Kupfer(I)halogenid-Komplexe emittieren, müssten zwei Emissionsbanden in ihren Lumineszenzspektren zeigen, solange diese nicht vollständig überlappen.<sup>[126-127]</sup>

Mehrere hier diskutierte Beobachtungen deuten darauf hin, dass die organischen Kationen der alleinige Lumineszenzemitter in allen  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocupraten(I) ( $N = 0, 1, 2; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit aromatischen Kationen sind: (a) Der weite Bereich der Emissionsmaxima der Verbindungen der Gruppe 2 (518 nm - 669 nm) sowie die kürzeren Abklingzeiten ( $3.7 \mu\text{s} - 11 \mu\text{s}$ ) im Vergleich zu der blau emittierenden Gruppe mit aliphatischen Kationen. (b) Das Emissionsspektrum von **R3** hat eine viel breitere Form als die Spektren von **1 - 6**, **R1**, **R2** und ähnelt stark dem Emissionsspektrum von Methyltriphenylphosphoniumiodid<sup>[130]</sup>, welches auch

eine auffallend ähnliche Abklingzeit (9.9  $\mu\text{s}$ ) wie **R3** (3.7  $\mu\text{s}$ ) aufweist. (c) Die Verbindung **R4** zeigt, wie auch ihr Ausgangsmaterial Dimethylaminopyridiniumhydrobromid (DMAP-Br), bei Raumtemperatur keine sichtbare Lumineszenz. Bei 77 K emittieren jedoch beide bei Anregung mit UV-Licht grünes (**R4**) bzw. weiß-bläuliches Licht (DMAP-Br), vgl. **Abbildung 3.2-6**.

Dies lässt die Folgerung zu, dass in Gegenwart von Kationen mit aromatischen Anteilen XMCT-basierte Emissionen von einkernigen, isolierten Kupfer(I)halogeniden effektiv gelöscht werden. Längere Abklingzeiten der blau lumineszierenden  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocuprate(I) ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) im Vergleich zu den kationenbasierten Emissionen von einkernigen Kupfer(I)halogeniden mit aromatischen Kationen würden einen Quenching-Prozess begünstigen. Eine Möglichkeit für dieses Quenching ist der photoinduzierte Elektronentransfer von einem Kupfer(I)halogenid-Komplex im angeregten Zustand auf die aromatischen Kationen. Diese angeregten Kationen relaxieren dann entweder über strahlende oder nicht-strahlende Wege zum Grundzustand. Dies würde erklären, dass die Lumineszenzeigenschaften von  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocupraten(I) mit aromatischen Kationen denen ihrer Hydrohalogenid-Ausgangsmaterialien sehr viel ähnlicher sind als denen eines einkernigen Kupfer(I)halogenids mit aliphatischen Kationen.

### 3.2.6 Zusammenfassung

Es wurden Struktur- und Lumineszenzeigenschaften von sieben neuen und vier literaturbekannten  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocupraten(I) ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) präsentiert. Darüber hinaus wurden neun bereits bekannte Halogenocuprate(I), deren Lumineszenz bereits beschrieben wurde, zum Vergleich herangezogen. Daraus ergab sich eine Mischung von zwanzig Verbindungen, für die Trends bezüglich ihrer Lumineszenz festgestellt wurden. Von diesen zwanzig Verbindungen emittieren alle mit rein aliphatischen Kationen bei Anregung mit UV-Licht blaues Licht, das wahrscheinlich von Halogen-Metall-Charge-Transfer-Prozessen (XMCT) herrührt. Alle untersuchten Verbindungen, die aromatische Systeme in ihren Kationen aufweisen, zeigen Lumineszenzeigenschaften, die denen ihrer Kationen bzw. Ausgangsmaterialien sehr ähnlich sind. Außerdem zeigen sie keine Anzeichen der charakteristischen XMCT-Bande im blauen Teil des Spektrums. Dies führte zu der Hypothese, dass die XMCT-Banden, die von Halogenocupraten(I) vom Typ  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$  ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) ausgehen, in Gegenwart von aromatischen Systemen effektiv gequencht werden. Damit lassen sich die Unterschiede in den Lumineszenzeigenschaften von  $[\text{CuX}_2]^-$ ,  $[\text{CuX}_3]^{2-}$  und  $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) mit entweder rein aliphatischen oder aromatischen Kationen erklären. Trotzdem sind weitere Untersuchungen notwendig, insbesondere DFT-Rechnungen, um diese Hypothese zu bestätigen und genauere Erkenntnisse über den zugrunde liegenden photophysikalischen Prozess, der in diesen Verbindungen auftritt, zu gewinnen.

Die Gruppe der blau emittierenden  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocuprate(I) ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) mit aliphatischen Kationen ist eine Klasse von Halogenocupraten(I) mit einem breiten Spektrum an möglichen Kationen und mit vorhersagbaren Lumineszenzeigenschaften. Nach unserer Kenntnis ist diese Farbzurordnung beispiellos, da die Lumineszenz von häufig vorkommenden mehrkernigen Halogenocupraten(I) von mehreren Faktoren abhängt und daher praktisch nicht vorhersehbar ist. Da die blau emittierenden  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Halogenocuprate(I) eine schmalbandige Emission im begehrten blauen Teil des elektromagnetischen Spektrums, kombiniert mit hohen Quantenausbeuten (bis zu 80 %), zeigen, können sie geeignete Kandidaten für Beleuchtungsanwendungen sein.

### 3.3 Weitere Inselhalogenocuprate(I)

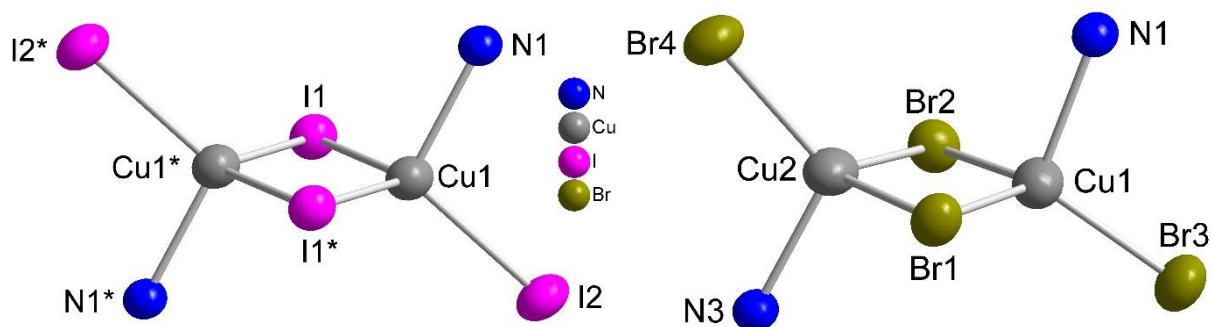
#### 3.3.1 $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{X}_4]$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )

Die Verbindungen Bis-(Dabcobutyl)di- $\mu$ -halogeno-dihalogeno-dicuprat(I)  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  (**8**),  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{Br}_{1.64}\text{I}_{2.36}]$  (**9**) und  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{I}_4]$  (**10**) wurden aus den entsprechenden Dabcobutyl-Halogenid Salzen (1 eq.) und Kupfer(I)halogeniden (1 eq.) synthetisiert. Für die gemischte Verbindung **9** wurde Dabcobutyl-Iodid (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) verwendet. Alle drei Verbindungen wurden durch Solvothermalsynthesen bei 115 °C über drei Tage in Acetonitril dargestellt. Die reine Iod-Verbindung **10** und das gemischthalogenierte Cuprat(I) **9** kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Brom-Verbindung **8** kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  in einer etwa doppelt so großen Zelle, worauf im Folgenden noch genauer eingegangen wird. Die kristallographischen Daten bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 3.3-1** gegeben.

**Tabelle 3.3-1** Kristallographische Daten von **8**, **9** und **10** bei Raumtemperatur.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Cu}_2\text{Br}_4$ ( <b>8</b> )	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{CuBr}_{0.82}\text{I}_{1.18}$ ( <b>9</b> )	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CuI}_2\text{N}_2$ ( <b>10</b> )
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	785.29	891.69	486.63
Messtemperatur/ K	293.0(1)	295.0(1)	295.0(1)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$a/\text{Å}$	13.837(1)	8.891(1)	8.951(1)
$b/\text{Å}$	13.329(1)	13.935(1)	14.099(1)
$c/\text{Å}$	15.494(1)	15.95(1)	16.75(1)
$\beta/^\circ$	105.18(1)	132.4(2)	134.73(1)
Zellvolumen/ $\text{Å}^3$	2757.9(1)	1458.6(3)	1502.0(3)
$Z$	4	4	4
Berechnete Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.891	2.040	2.152
Absorptionskoeffizient $\mu/\text{mm}^{-1}$	7.353	6.220	5.541
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
F(000)	1552.0	861.0	920.0
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0.43 \times 0.207 \times 0.13$	$0.193 \times 0.132 \times 0.07$	$0.14 \times 0.086 \times 0.07$
$2\theta$ Messbereich/ $^\circ$	6.694 bis 52.744	6.862 bis 58.454	6.846 to 52.742
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-18 \leq k \leq 19,$ $-19 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 10,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	27022	15945	10374
Unabhängige Reflexe	5629	3538	3064
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0452; 0.0295	0.0260; 0.0237	0.202; 0.0207
Daten/Restraints/Parameter	5629/0/293	3538/0/157	3064/0/201
GooF	1.023	1.048	1.040
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0362,$ $wR_2 = 0.0794$	$R_1 = 0.0340,$ $wR_2 = 0.0663$	$R_1 = 0.0254,$ $wR_2 = 0.0545$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0524,$ $wR_2 = 0.0877$	$R_1 = 0.0541,$ $wR_2 = 0.0727$	$R_1 = 0.0337,$ $wR_2 = 0.0588$
Restelektronendichte/ $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.85/-0.64	0.47/-0.40	1.18/-0.93

Die Komplexanionen bestehen allesamt aus einer  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Einheit ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) an die über zwei Cu-N-Bindungen zwei Dabcobutylkationen gebunden sind, vgl. **Abbildung 3.3-1**. Somit sind die beiden Kupferatome tetraedrisch koordiniert und die beiden Tetraeder liegen kantenverknüpft vor. Während **8** und **10** unsubstituierte Halogenverbindungen darstellen, sind die Halogenlagen bei **9** durch Iodid und Bromid mischbesetzt. Die Zusammensetzung der Verbindung im untersuchten Kristall wurde mit  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{Br}_{1.64}\text{I}_{2.36}]$  verfeinert. Die verbrückende Halogenidlage ist zu 19 % mit Bromid und 81 % mit Iodid besetzt. Die terminale Halogenidlage ist hingegen zu 63 % mit Bromid und 37 % mit Iodid besetzt. Die Verteilung zeigt, dass das kleinere, elektrophilere Bromidion die terminale Position bevorzugt und das größere Iodidion überwiegend verbrückend vorkommt. Bei **9** und **10** ist das  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{X}_4]$ -Molekül inversionssymmetrisch aufgebaut mit einem Inversionszentrum im Mittelpunkt der gemeinsamen Kante der verknüpften Tetraeder. **8** hingegen fehlt dieses Inversionszentrum, was an der Fehlordnung des Butylrests am Dabco liegt, welcher die Symmetrie aufbricht, vgl. **Abbildung 3.3-2**.



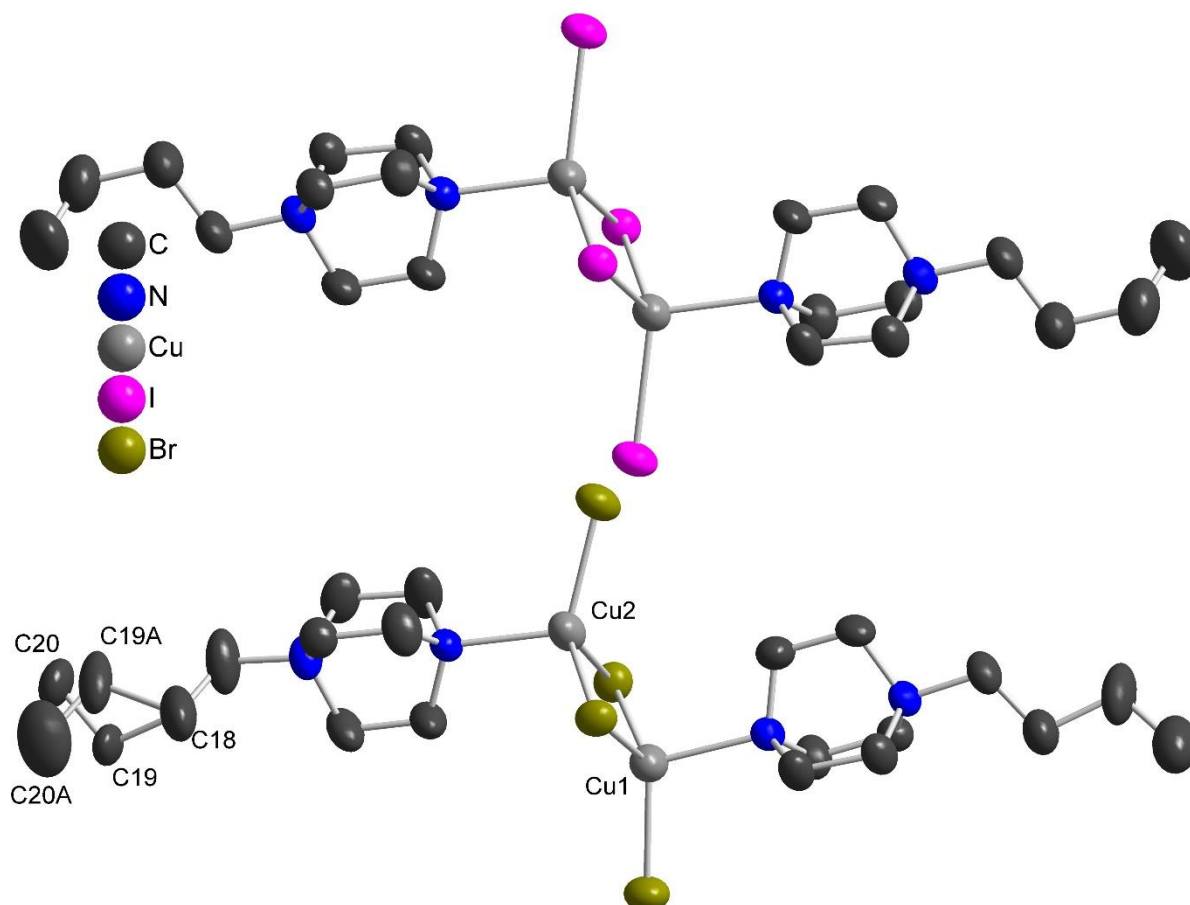
**Abbildung 3.3-1** links: Komplexanion in **10**, stellvertretend ebenso für isotype Verbindung **9**. rechts: Komplexanion in **8**. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.3-2** gibt die Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{X})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  innerhalb der tetraedrischen Koordinationssphären der Kupferatome an. Die Bindungswinkel liegen jeweils im Bereich von  $99.38(7)^\circ - 118.84(3)^\circ$  für Cu1 in **8**,  $98.91(7)^\circ - 118.47(3)^\circ$  für Cu2 in **8**,  $97.7(4)^\circ - 118.35(7)^\circ$  für Cu1 in **9** und  $102.08(8)^\circ - 116.68(2)^\circ$  für Cu1 in **10**.

**Tabelle 3.3-2** Abstände  $d(\text{Cu}-\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  innerhalb der Komplexanionen der Verbindungen **8**, **9** und **10**.

Verbindung	Atom	Atom	Bindungslänge/ Å	Verb.	Atom	Atom	Bindungslänge/ Å	
<b>8</b>	Cu1	Br1	2.515(1)	<b>9</b>	Cu1	Br1	2.41(4)	
	Cu1	Br2	2.499(1)		Cu1	I1	2.66(4)	
	Cu1	Br3	2.388(1)		Cu1	Br1*	2.56(2)	
	Cu1	N1	2.212(3)		Cu1	I1*	2.654(4)	
	Cu2	Br1	2.476(1)		Cu1	Br2	2.44(1)	
	Cu2	Br2	2.577(1)		Cu1	I2	2.49(1)	
	Cu2	Br4	2.391(1)		Cu1	N	2.193(5)	
	Cu2	N3	2.193(3)		Cu1	Cu1*	2.72(1)	
	Cu1	Cu2	2.799(1)		<b>10</b>	Cu1	I1	2.65(4)
						Cu1	I1*	2.669(1)
			Cu1	I2		2.593(9)		
			Cu1	N1		2.210(5)		
				Cu1	Cu1*	2.80(2)		





**Abbildung 3.3-2** Neutrale  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{X}_4]$ -Moleküle ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ). Oben: inversionssymmetrischer Aufbau von **10**; unten: nicht-inversionssymmetrisches Molekül von **8** mit Fehlordnung eines Butylrests. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch die direkte Koordination der zwei Dabcobutylkationen liegen neutrale Cluster der allgemeinen Summenformel  $[\text{Cu}_2\text{X}_4\text{L}_2]$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ;  $L =$  kationischer, organischer Ligand) vor. Für diese Art von Cluster sind bereits einige Verbindungen in der Literatur beschrieben. In diesen koordinieren heterozyklische Systeme über Phosphor, Schwefel oder Stickstoffatome an die  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Einheiten.<sup>[131-141]</sup> Für das  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Analogon sind ebenso drei Verbindungen beschrieben, die über Schwefel oder Stickstoff von heterozyklischen Systemen koordiniert werden.<sup>[142-144]</sup> Häufig sind auch Verbindungen beschrieben, die nicht direkt über ein Pnictogen oder Schwefel sondern über die  $\pi$ -Elektronen einer C-C-Doppelbindung koordiniert werden.<sup>[135,145-150]</sup>

Als Kation liegt in allen drei Verbindungen das 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan vor (DabcoBu, vgl. **Kapitel 3.1.1**), welches jeweils nahezu ekliptisch mit N-C-C-N Diederwinkeln im Bereich um  $5^\circ$  bei **10**,  $5^\circ$  bzw.  $1^\circ$  für die zwei nicht symmetrieäquivalenten Einheiten in **8** und  $1^\circ$  bei **9** vorliegt. Eine Besonderheit zeigt Verbindung **8**, da hier aufgrund von Fehlordnung des Butylrests an einem der beiden Dabcobutylkationen die Inversionssymmetrie aufgehoben ist. Die fehlgeordnete Teilkette hat Besetzungszahlen von 57 % für C19 und C20 und dementsprechend 43 % für C19A und C20A.

Für alle drei Verbindungen finden sich einige C-H...X-Abstände, die kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien sind. Bei **8** liegen zehn Wasserstoffbrückenbindungen mit entsprechenden Bindungslängen  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  zwischen 2.851(1) - 3.043(2) Å und C-H...Br-Winkeln zwischen 128.9(3) - 158.8(3)° vor.

Bei **10** sind zwölf Abstände, wovon sechs symmetrieäquivalent sind, im Bereich um 3.18 Å. Diese Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  liegen bei 3.13(6) - 3.21(5) Å mit C-H...I-Winkeln zwischen 133(4) - 156(5)°.

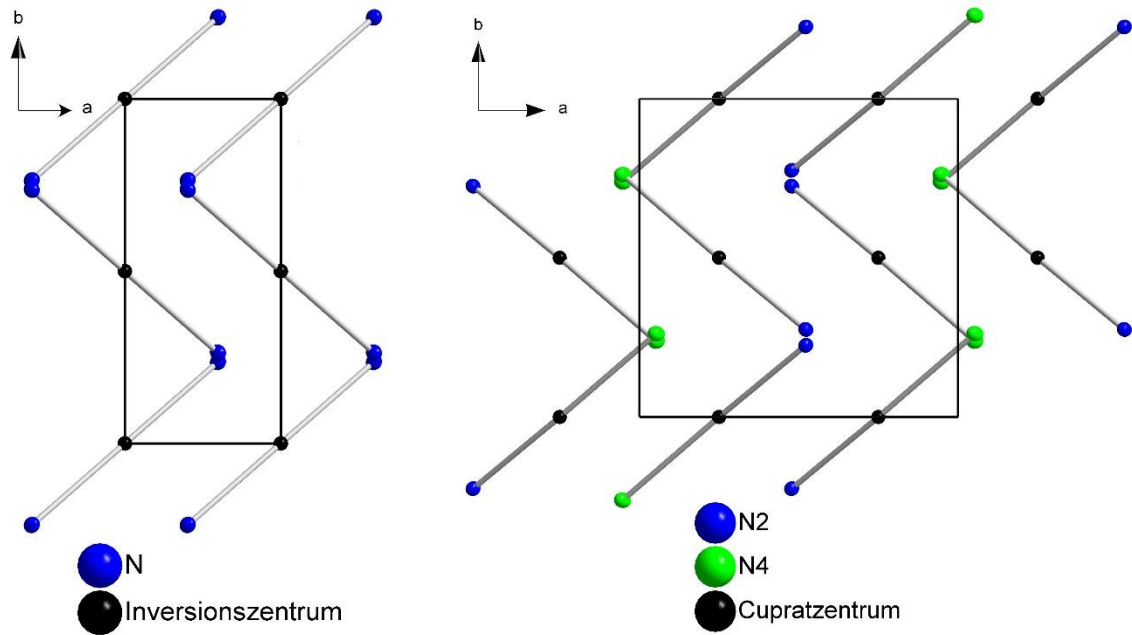
Aufgrund der mischbesetzten Halogenlagen in **9** ist eine Bestimmung der Wasserstoffbrückenbindungslängen erschwert, weshalb an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser verzichtet wird. Jedoch ist davon auszugehen, dass durch die Isotypie zu **10** die Bindungssituation vergleichbar ist.

Für die Packung in der Elementarzelle werden zur besseren Übersicht die Anionen als Kugel im Inversionszentrum dargestellt. Bei der nicht inversionssymmetrischen Verbindung **8** wird das Anion als Kugel im Schwerpunkt dargestellt. Die Dabcobutylkationen werden jeweils auf den butylierten Stickstoff reduziert, welcher in unmittelbarer Nähe zum Schwerpunkt des Dabcobutylkations liegt.

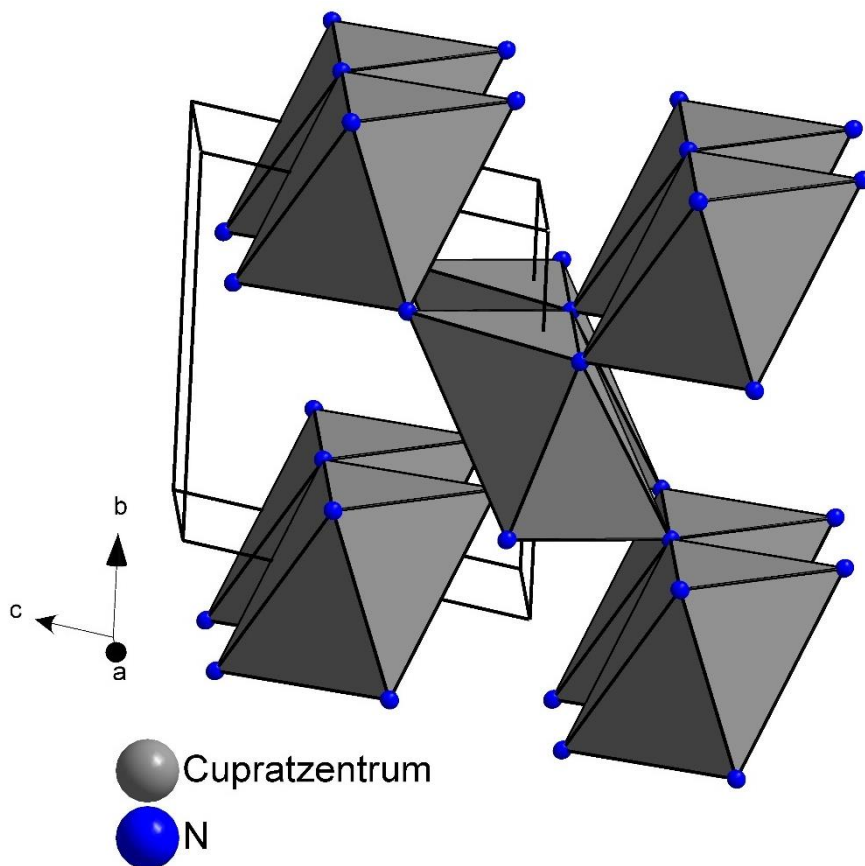
In **Abbildung 3.3-3** ist der Unterschied der Elementarzellen klar erkennbar. Aufgrund der isotypen Strukturen von **9** und **10** ist hier erneut lediglich **10** dargestellt. Die Elementarzelle von **8** ist, wie bereits eingangs erwähnt, etwa doppelt so groß wie die von **10**, was an der fehlenden Zentrosymmetrie des Clusters liegt. Wie in der Abbildung erkennbar ist, sind die zwei unterschiedlichen Dabcobutylkationen in **8** alternierend ausgerichtet, was zu einer deutlichen Vergrößerung der *a*-Achse führt.

Das Inversionszentrum des Clusters in **9** und **10** liegt auf der Wyckoff-Position  $2c [0\ 0\ \frac{1}{2}]$  und somit auf einer speziellen Lage, wohingegen das Zentrum des Clusters in **8** lediglich auf einer  $4e$  Position  $[\frac{3}{4}\ 0\ \frac{3}{4}]$  liegt.

Betrachtet man die Wechselwirkungen ausgehend vom Schwerpunkt des neutralen Moleküls zu den anderen umgebenden Dabcobutylkationen, die nicht kovalent an die  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Einheit ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) gebunden sind, so ergibt sich für jedes Cuprat(I)zentrum eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die Verknüpfung dieser Oktaeder resultiert in einer verzerrten Rutilstruktur, vgl. **Abbildung 3.3-4**. Diese Rutilstruktur kann bei allen drei Verbindungen beobachtet werden, bei Verbindung **8** ist sie verzerrter als bei **9** und **10**, da in dieser Verbindung aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie mehr individuelle Abstände auftreten.



**Abbildung 3.3-3** Vereinfachte Darstellung der Elementarzellen entlang der  $c$ -Achse. Reduzierung der neutralen Cluster auf den zentralen Schwerpunkt (schwarz) und das butylierte Stickstoffatom des Dabcobutylkations (blau, grün). Links: Isotype Verbindungen **9** und **10**; rechts: Verbindung **8**. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 3.3-4** Darstellung der verzerrten Rutilstuktur der Verbindungen **8**, **9** und **10** am Beispiel von **10**. Im Zentrum der verzerrten Oktaeder liegt die  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Einheit ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) und bei den gezeigten Stickstoffatomen handelt es sich jeweils um das butylierte Stickstoffatom des Dabcobutylkations. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Von allen drei Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, um auf Phasenreinheit zu prüfen (s. **Anhang 6.2**).

Das Pulverdiffraktogramm von **8** konnte mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert werden. Demnach kristallisiert **8** bei Raumtemperatur in einer monoklinen Zelle mit den verfeinerten Zellparametern  $a = 13.825(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.366(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.478(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 105.28(2)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 2759(3) \text{ \AA}^3$ . Die erhaltenen Parameter stimmen gut mit dem Ergebnis der Einkristallmessung überein. Das Pulverdiffraktogramm zeigt einen auffälligen Fremdreflex bei  $4.3^\circ 2\theta$  und zwei sehr kleine Fremdreflexe bei  $12.8^\circ 2\theta$  und  $15.2^\circ 2\theta$ , die nicht zugeordnet werden konnten.

Das Ergebnis des mit Hilfe des Visser-Algorithmus indizierten und anschließend verfeinerten Pulverdiffraktogramms von **9** bei Raumtemperatur waren folgende Zellparameter:  $a = 8.905(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.915(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.899(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 132.25(1)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 1458(1) \text{ \AA}^3$ . Das Pulverdiffraktogramm zeigt keine Fremdreflexe. Verbindung **9** wurde somit vollkommen phasenrein synthetisiert.

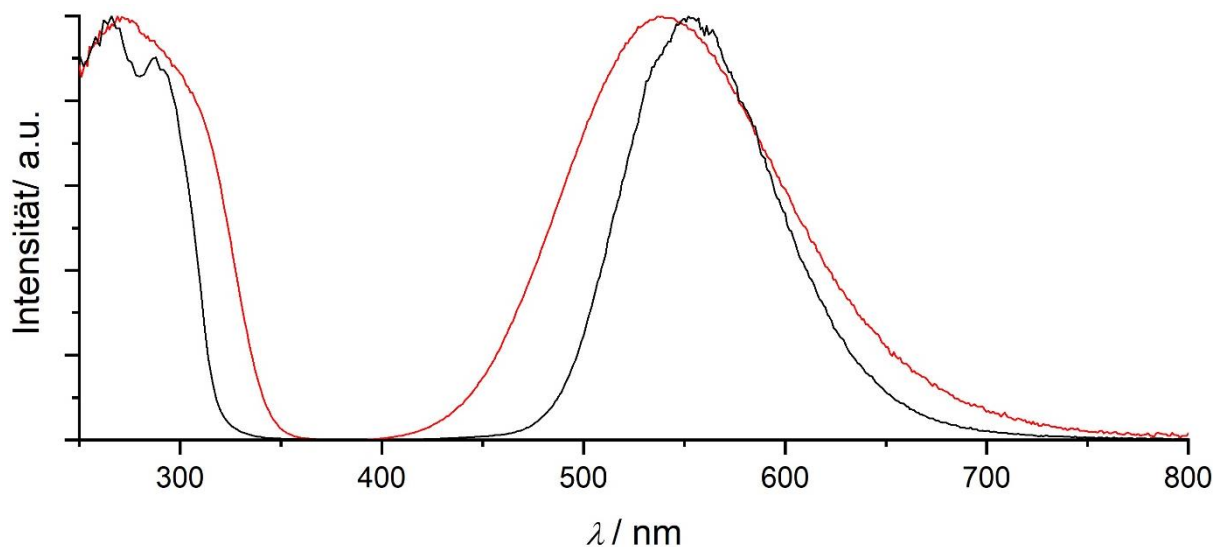
Das Pulverdiffraktogramm von **10** konnte ebenfalls mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert werden. Die Verfeinerung ergab folgende Zellparameter bei Raumtemperatur:  $a = 8.950(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.094(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.755(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 134.75(1)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 1501.1(2) \text{ \AA}^3$ . Bis auf einen markanten Fremdreflex bei  $10.2^\circ 2\theta$ , zeigt das Pulverdiffraktogramm eine phasenreine Substanz.

**8**, **9** und **10** zeigen bei Anregung mit UV-Licht deutliche Lumineszenz. Bei Raumtemperatur emittiert **8** gelbes, **9** gelbgrünes und **10** grünes Licht. Von **9** und **10** konnten sowohl Emissionsspektren als auch Lebenszeiten vermessen werden. Die Lumineszenz von **8** konnte bislang nicht vermessen werden, da keine phasenreine Probe synthetisiert werden konnte. Als Nebenphase lag stets die blau emittierende Verbindung  $[\text{DabcoBu}]_2[\text{CuBr}_3]$  (**4**), vgl. **Kapitel 3.2**, vor.

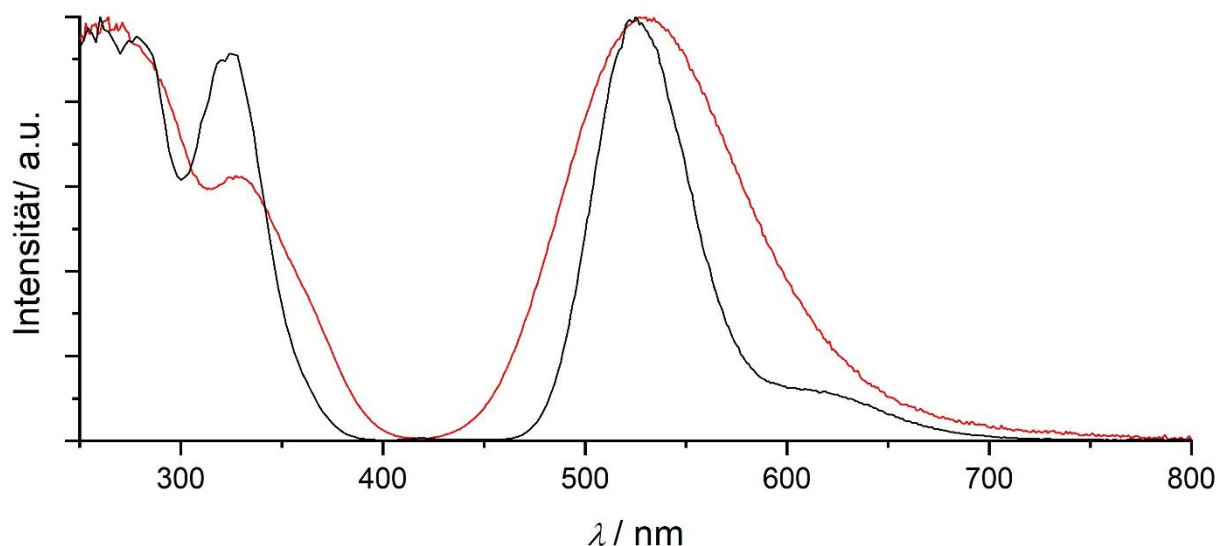


**Abbildung 3.3-5** Lumineszenz der Verbindungen **9** (oben, 254 nm) und **10** (unten, 366 nm) bei Anregung mit UV-Licht der angegebenen Wellenlänge bei Raumtemperatur.

Das Maximum der gelbgrünlichen Emission von **9** liegt bei Raumtemperatur bei 540 nm mit einer Halbwertsbreite von 127 nm. Abkühlen auf 77 K bewirkt eine leichte Verschiebung des Maximums auf 550 nm und eine Verkleinerung der Halbwertsbreite auf 87 nm, vgl. **Abbildung 3.3-6**. Bei **10** liegt das Maximum bei Raumtemperatur bei 530 nm mit einer Halbwertsbreite von 102 nm. Durch das Abkühlen verschiebt sich das Maximum auf 525 nm und die Halbwertsbreite verschmälert sich deutlicher auf 56 nm, vgl. **Abbildung 3.3-7**. Die gelbe Farbe der reinen Brom-Verbindung **8** passt zur Rotverschiebung der Brom-Iod-Mischung **9** im Vergleich zur reinen Iod-Verbindung **10**.

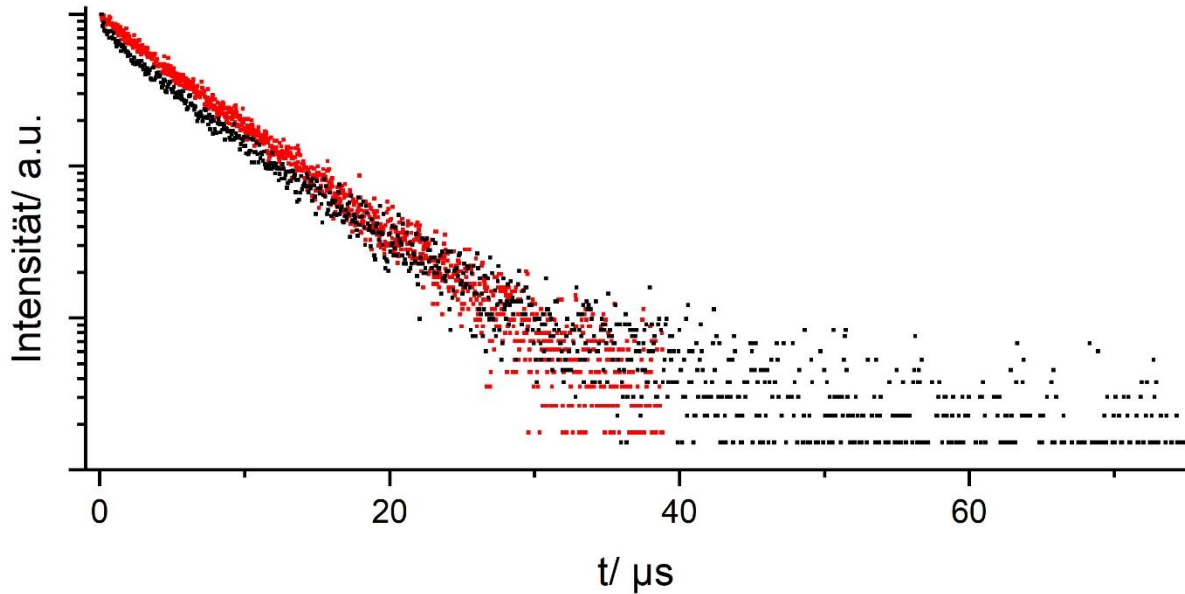


**Abbildung 3.3-6** Anregungs- und Emissionsspektrum von **9** bei Raumtemperatur (rot) und 77 K (schwarz).



**Abbildung 3.3-7** Anregungs- und Emissionsspektrum von **10** bei Raumtemperatur (rot) und 77 K (schwarz).

Die Abklingzeiten von **9** konnten mit dem 378 nm Laser nicht bestimmt werden, was mit der Anregungskurve des Emissionsspektrums in **Abbildung 3.3-6** sehr gut übereinstimmt. Die Abklingzeiten von **10** konnten gut mit dem 378 nm Laser bestimmt werden und liegen bei 5.8  $\mu\text{s}$  bei Raumtemperatur und 5.5  $\mu\text{s}$  bei 77 K. Das Bemerkenswerte ist hierbei, dass sich die Abklingzeit beim Abkühlen nicht verlängert, sondern sogar minimal verkürzt, was im Rahmen dieser Arbeit nur bei dieser Verbindung beobachtet werden konnte.



**Abbildung 3.3-8** Abklingkurven von **10** bei Raumtemperatur (rot) und 77 K (schwarz).

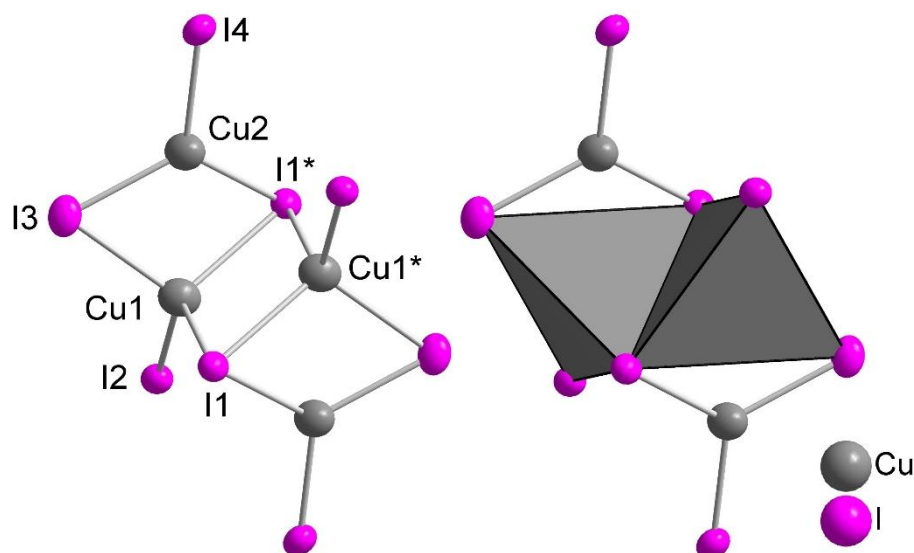
### 3.3.2 [HDabcoPr]<sub>2</sub>[Cu<sub>4</sub>I<sub>8</sub>]

Das Bis-(H-Dabcopropyl)di- $\mu_3$ -iodo-di- $\mu$ -iodo-tetraiodo-dicuprat(I) [(HDabcoPr)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>8</sub>] (**11**) wurde durch eine Solvothermalsynthese aus dem protonierten und propylierten Dabco-Diiodid Salz HDabcoPr-2I und Kupfer(I)iodid im Verhältnis 1:1 in Acetonitril erhalten. Die Reaktionszeit betrug drei Tage bei 100 °C. Die Verbindung kristallisiert in Form von farblosen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Die kristallographischen Daten bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 3.3-3** gegeben.

**Tabelle 3.3-3** Kristallographische Daten von **11** bei 295 K.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ( <b>11</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	790.95
Messtemperatur/ K	295.0(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 9.542(1)$ $b = 13.050(1)$ $c = 18.451(1)$
Winkel/ °	$\beta = 126.92(1)$
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	1836.9(1)
Z	4
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.860
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	9.023
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
F(000)	1432.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.164 × 0.108 × 0.093
2 $\theta$ Messbereich/ °	7.334 bis 52.744
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	12687
Unabhängige Reflexe	3747
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0281; 0.0256
Daten/Restraints/Parameter	3747/0/155
GooF	1.149
Gütefaktoren [ $l \geq 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0.0323, wR_2 = 0.0788$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0377, wR_2 = 0.0823$
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	1.91/-2.35

Die Verbindung **11** enthält ein einzigartiges Iodocuprat(I) welches in dieser Verknüpfungsgeometrie für keines der Halogene literaturbekannt ist. Es ist zentrosymmetrisch und besteht aus zwei tetraedrisch koordinierten Cu1- und zwei trigonal koordinierten Cu2-Atomen. Von den acht Iodoliganden sind die Hälfte terminal (I2, I4), zwei  $\mu$ -verbrückend (I3) und zwei  $\mu_3$ -verbrückend (I1). Somit ergeben sich zwei leicht verzerrte kantenverknüpfte Tetraeder, von denen jeweils eine Kante von einem zusätzlichen trigonal koordinierten Kupferatom überdacht ist, vgl. **Abbildung 3.3-9**.



**Abbildung 3.3-9** Struktur des zentrosymmetrischen [Cu<sub>4</sub>I<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>-Komplexanions in **11**. Links: Atombezeichnungen; rechts: Tetraederdarstellung. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Bindungslängen  $d(\text{Cu-I})$  innerhalb des Komplexanions liegen im Bereich von 2.580(2) - 2.787(7) Å für das tetraedrisch koordinierte Kupferatom Cu1 und 2.535(1) - 2.587(8) Å für das trigonal koordinierte Kupferatom Cu2, vgl. **Tabelle 3.3-4**. Bemerkenswert ist, dass für beide Kupferlagen die kürzeste Bindung jeweils zum terminalen Liganden (I2 bzw. I4) beobachtet wird, was dadurch zu erklären ist, dass dadurch die positiv geladenen Kupfer(I)atome möglichst große Abstände zueinander einnehmen können und deshalb etwas aus der Mitte des jeweiligen Polyeders in Richtung des terminalen Liganden verschoben sind.

**Tabelle 3.3-4** Abstände  $d(\text{Cu-I})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  innerhalb des Komplexanions von Verbindung **11**.

Atom	Atom	Bindungslänge/ Å
Cu1	$\mu_3\text{-I1}$	2.660(2)
Cu1	$\mu_3\text{-I1}^*$	2.787(7)
Cu1	I2	2.580(2)
Cu1	$\mu\text{-I3}$	2.696(7)
Cu2	$\mu_3\text{-I1}$	2.587(8)
Cu2	$\mu\text{-I3}$	2.543(6)
Cu2	I4	2.535(1)
Cu1	Cu1*	2.990(3)
Cu1	Cu2	2.801(1)

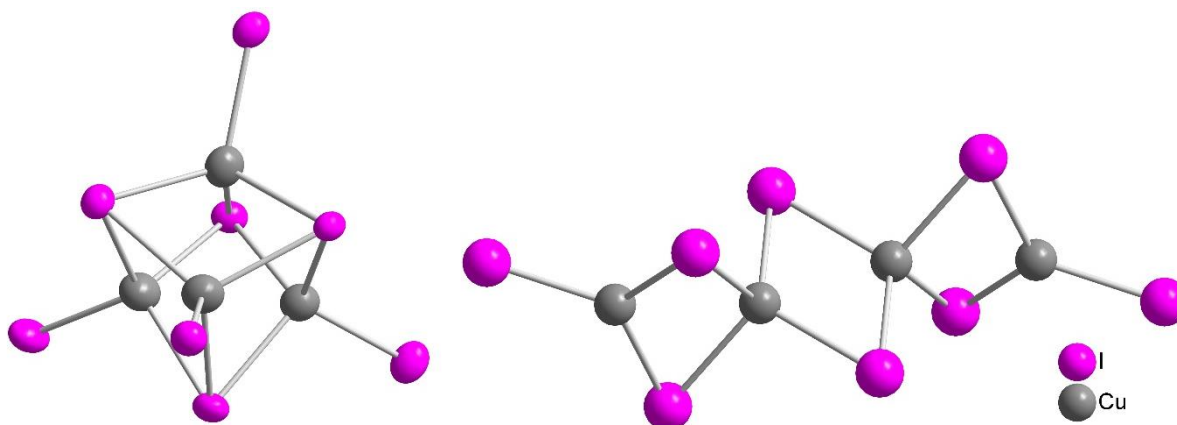
In **Tabelle 3.3-5** sind die Bindungswinkel um die beiden Kupferlagen gegeben, welche für das tetraedrisch koordinierte Kupferatom (Cu1) im Bereich von 104.12(3) - 114.43(4)° und für das trigonal koordinierte Kupferatom (Cu2) im Bereich von 117.54(3) - 121.27(3)° liegen.



**Tabelle 3.3-5** Bindungswinkel innerhalb des Komplexanions von Verbindung **11**.

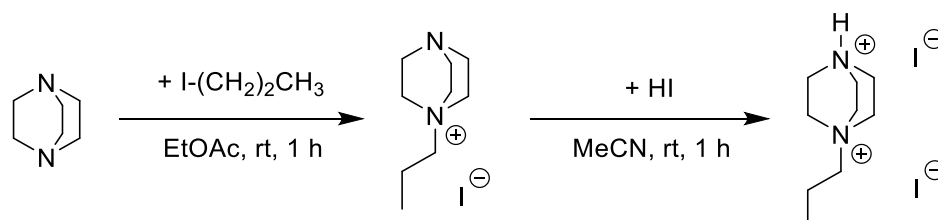
Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
I1	Cu1	I1*	113.46(4)
I1	Cu1	I2	114.43(4)
I1	Cu1	I3	105.62(3)
I1*	Cu1	I2	104.12(3)
I1*	Cu1	I3	106.24(3)
I2	Cu1	I3	112.84(4)
I1*	Cu2	I3	117.54(3)
I1*	Cu2	I4	120.36(4)
I3	Cu2	I4	121.27(3)

Neben der hier beschriebenen Struktur sind weitere isolierte  $[\text{Cu}_4\text{X}_8]^{4-}$ -Anionenkomplexe ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) literaturbekannt, jedoch sind in diesen meistens alle vier Kupferatome tetraedrisch koordiniert.<sup>[151-154]</sup> Für Brom und Iod sind  $[\text{Cu}_4\text{X}_8]^{4-}$ -Komplexe mit ebenso zwei tetraedrisch und zwei trigonal planar koordinierten Kupferatomen bekannt, jedoch liegt dabei eine andere Halogenverbrückung vor. In diesen Fällen sind stets zwei Halogenliganden terminal und die anderen sechs  $\mu$ -verbrückend koordiniert, vgl. **Abbildung 3.3-10**.<sup>[155-161]</sup>

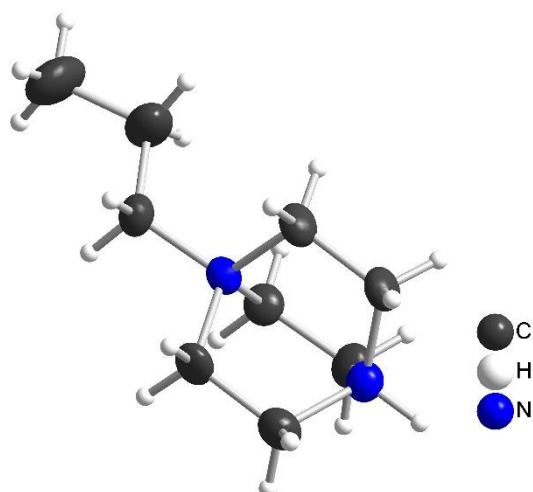


**Abbildung 3.3-10** Weitere Beispiele für literaturbekannte Polymorphe des  $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4-}$ -Komplexanions.<sup>[151,157]</sup> Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beim Kation in **11** handelt es sich um ein protoniertes und propyliertes Dabcodikation HDabcoPr, vgl. **Abbildung 3.3-12**. Die Synthese verlief zweistufig, in einem ersten Schritt wurde Dabco mit 1-Iodpropan alkyliert und dann im zweiten Schritt das Dabcopropyl-Iodid Salz mit HI protoniert, vgl. **Abbildung 3.3-11**.

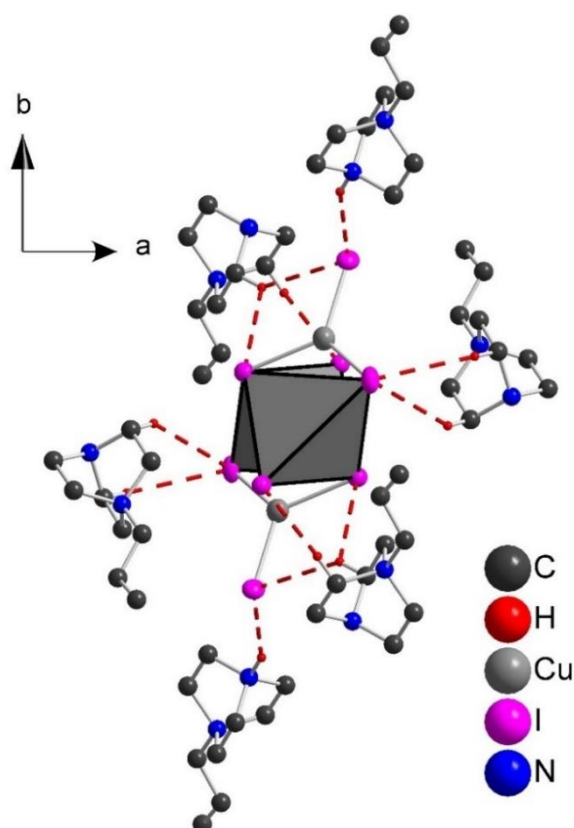


**Abbildung 3.3-11** Reaktionsschema der zweistufigen Eduktsynthese von HDabcoPr.



**Abbildung 3.3-12** HDabcoPr-Dikation der Verbindung **11**. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

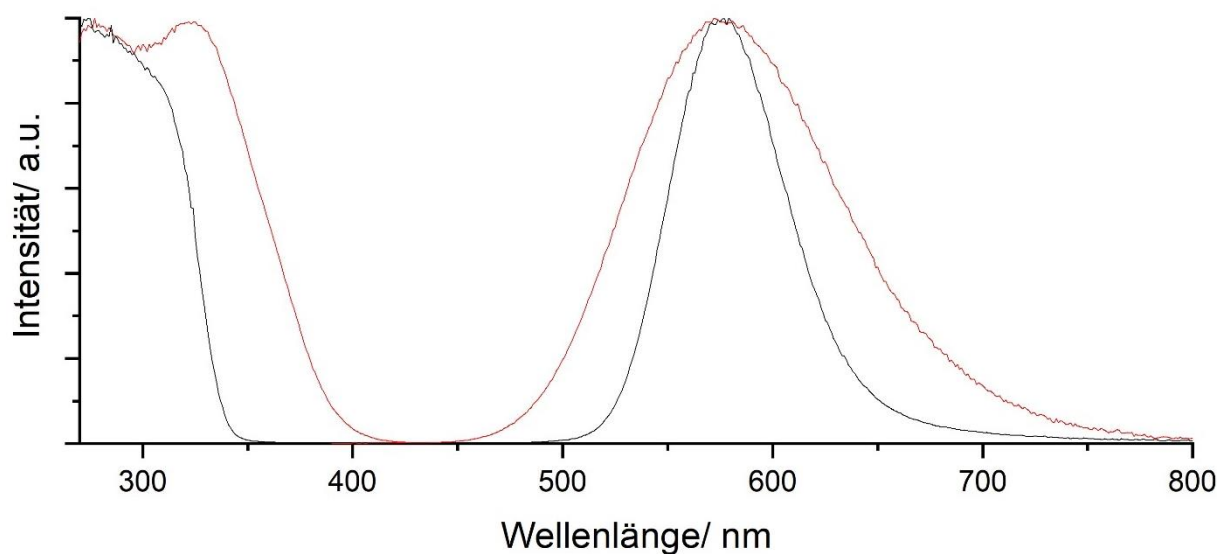
Das DabcoGerüst der Kationen liegt in einer nahezu ekliptischen Konformation vor. Die N-C-C-N-Diederwinkel betragen lediglich  $0.7(6)^\circ$  -  $3.8(6)^\circ$ . Die Kationen umgeben das  $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4-}$ -Komplexanion, wobei jeweils zwei Kationen besonders stark über eine  $2.574(1) \text{ \AA}$  kurze N-H...I-Wasserstoffbrückenbindung an das terminale I4 koordinieren. In der Größenordnung der Summe der van der Waals Radien von  $3.18 \text{ \AA}^{[51]}$  gibt es noch zehn weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu den sechs umliegenden Kationen, vgl. **Abbildung 3.3-13**.



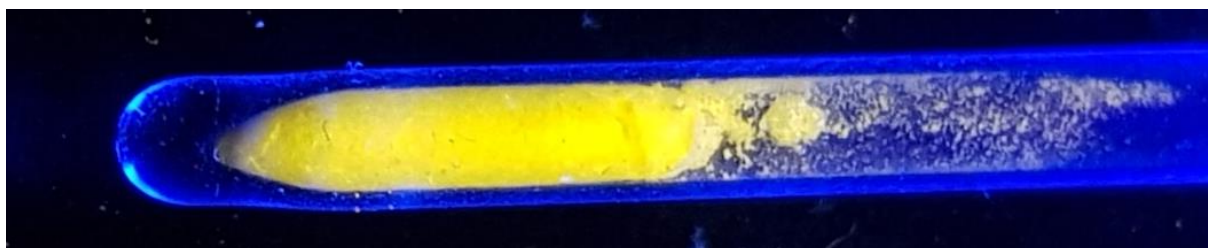
**Abbildung 3.3-13** Koordination des  $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4-}$ -Komplexanions durch die umliegenden HDabcoPr-Kationen. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet, nicht beteiligte Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Um auf Phasenreinheit zu prüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert. Demnach kristallisiert **11** in einer monoklinen Zelle. Folgende Zellparameter wurden bestimmt und verfeinert:  $a = 9.521(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.029(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.390(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 126.95(2)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 1823(1) \text{ \AA}^3$ . Das Pulverdiffraktogramm zeigt keine Fremdreflexe und die verfeinerten Zellparameter stimmen sehr gut mit den aus der Einkristallmessung erhaltenen Zellparametern überein.

Bei Anregung mit UV-Licht zeigt die Verbindung eine gelbe Lumineszenz. Bei Raumtemperatur liegt das Emissionsmaximum bei 575 nm mit einer Halbwertsbreite von 60 nm. Das Abkühlen auf 77 K zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf die Position des Maximums, jedoch halbiert es die Halbwertsbreite auf 30 nm, siehe **Abbildung 3.3-14**.

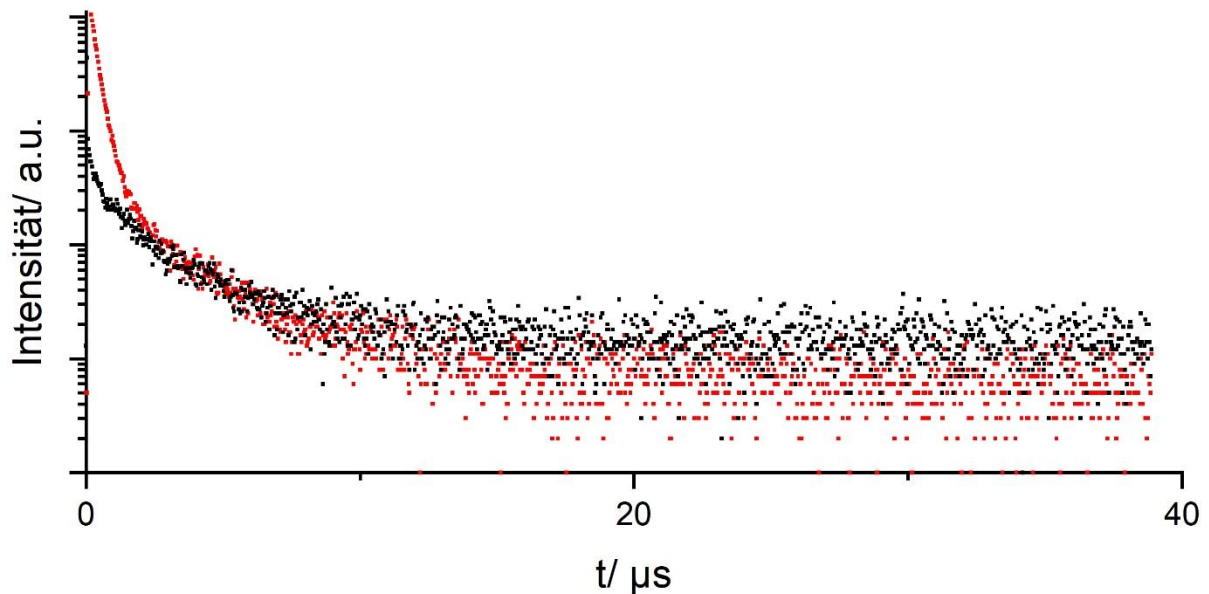


**Abbildung 3.3-14** Anregungs- und Emissionsspektrum von **11** bei Raumtemperatur (rot) und 77 K (schwarz).



**Abbildung 3.3-15** Gelbe Lumineszenz bei Raumtemperatur von **11** durch Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.

**Abbildung 3.3-16** zeigt die logarithmische Auftragung der Abklingzeit. Es fällt auf, dass diese Auftragung nicht wie erwartet in einer linearen Kurve resultiert. Es handelt sich somit nicht um einen einfachen Zerfall erster Ordnung, weshalb die berechneten Werte der Lebensdauer nur grobe Anhaltspunkte darstellen. Für Raumtemperatur ergibt sich ein Wert von ca.  $0.5 \mu\text{s}$ . Bei  $77 \text{ K}$  kann die typische Verlängerung beobachtet werden, der Wert beträgt ca.  $2.5 \mu\text{s}$ . Der Tieftemperaturwert muss jedoch sehr kritisch betrachtet werden, da die Anregungskurve in **Abbildung 3.3-14** zeigt, dass sich die Verbindung bei  $77 \text{ K}$  kaum mehr mit dem verwendeten  $378 \text{ nm}$  Laser anregen lässt.



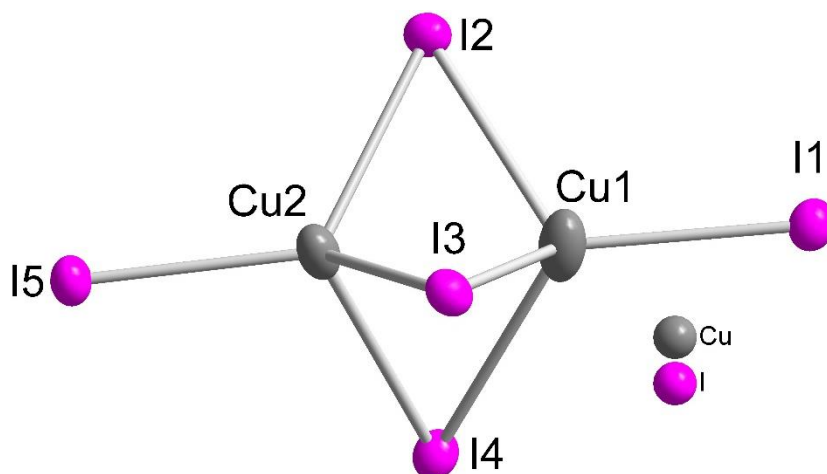
**Abbildung 3.3-16** Abklingkurven von **11** bei Raumtemperatur (rot) und  $77 \text{ K}$  (schwarz).

### 3.3.3 [HDabcoBu]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]

Bis-(H-Dabcobutyl)tri- $\mu$ -iodo-diiido-dicuprat(I)-Iodid [HDabcoBu]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>] (**12**) konnte durch eine Solvothermalsynthese in Acetonitril über drei Tage bei 115 °C synthetisiert werden. Der Ansatz enthielt das protonierte und butylierte Dabco-Diiodid Salz HDabcoBu-2I (1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.). **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub> mit *Z* = 4. Die kristallographischen Daten von **12** bei 123 K können **Tabelle 3.3-6** entnommen werden.

**Tabelle 3.3-6** Kristallographische Daten von **12** bei 123 K.

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ( <b>12</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	1229.07
Messtemperatur/ K	123.0(1)
Kristallsystem	orthorhombisch (Nr. 29)
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 14.280(1) <i>b</i> = 9.112(1) <i>c</i> = 25.884(1)
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	3368.1(1)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.424
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	6.778
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
F(000)	2272.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.122 × 0.114 × 0.044
2 $\theta$ Messbereich/ °	7.102 bis 56.564
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	19672
Unabhängige Reflexe	8138
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>sigma</sub>	0.0323; 0.0413
Daten/Restraints/Parameter	8138/1/291
GooF	1.030
Gütefaktoren [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0326, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0694
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0723
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	1.70/-1.41
Flack Parameter	-0.01(2)



**Abbildung 3.3-17**  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Komplexanion in **12** bestehend aus zwei flächenverknüpften Tetraedern. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Iodocuprat(I) in Verbindung **12** besteht aus zwei flächenverknüpften  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern. Die Bindungslängen  $d(\text{Cu-I})$  innerhalb des Komplexanions liegen für beide Kupferlagen in einem sehr ähnlichen Bereich. Auffällig ist, dass beide Kupferatome aus der Tetraedermittelpunkt hin zu den terminalen Iodoliganden verschoben sind, was ihren Abstand zueinander etwas vergrößert, vgl. **Tabelle 3.3-7**. Durch die Flächenverknüpfung beträgt der Abstand der beiden Kupferlagen  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  lediglich 2.470(2) Å und ist somit kürzer als im elementaren Kupfer (2.556 Å)<sup>[162]</sup>.

**Tabelle 3.3-7** Abstände  $d(\text{Cu-I})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  innerhalb des Komplexanions von Verbindung **12**.

Atom	Atom	Bindungslänge/ Å	Atom	Atom	Bindungslänge/ Å
Cu1	I1	2.540(2)	Cu2	I5	2.524(1)
Cu1	$\mu$ -I2	2.716(2)	Cu2	$\mu$ -I2	2.658(1)
Cu1	$\mu$ -I3	2.681(2)	Cu2	$\mu$ -I3	2.734(2)
Cu1	$\mu$ -I4	2.853(2)	Cu2	$\mu$ -I4	2.773(1)
Cu1	Cu2	2.470(2)			

Die Tetraederwinkel weichen zum Teil deutlicher vom idealen 109.5° Winkel ab und liegen im Bereich von 96.64(5) - 121.69(5)°, vgl. **Tabelle 3.3-8**.

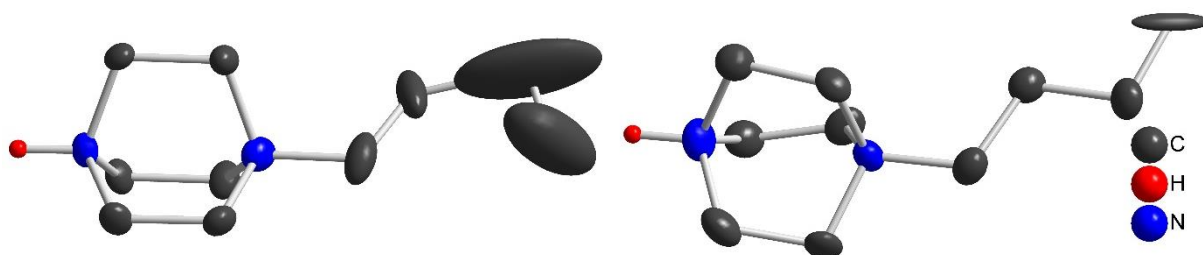
**Tabelle 3.3-8** Bindungswinkel innerhalb des Komplexanions von Verbindung **12**.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
I1	Cu1	I2	114.42(6)	I5	Cu2	I2	121.69(5)
I1	Cu1	I3	119.57(6)	I5	Cu2	I3	115.08(5)
I1	Cu1	I4	118.55(6)	I5	Cu2	I4	111.23(5)
I2	Cu1	I3	104.30(6)	I2	Cu2	I3	104.48(5)
I2	Cu1	I4	100.18(6)	I2	Cu2	I4	103.78(5)
I3	Cu1	I4	96.64(5)	I3	Cu2	I4	97.36(5)

Für  $[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) der hier beschriebenen Verknüpfung sind in der Literatur lediglich drei Beispiele für Iodocuprate(I) bekannt.<sup>[26,29,163]</sup> Des Weiteren gibt es zwei Vertreter mit  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Anionen, bei denen zwei  $\text{CuI}_3$ -Einheiten eckenverknüpft über ein gemeinsames Iodidion vorliegen. Jedoch sind bei diesen beiden Verbindungen die Kationen

nicht organisch, sondern octakis(DMSO)-Terbium(III)- bzw. Yttrium(III)-Komplexe.<sup>[17,32]</sup> Für die beiden anderen Halogene ist lediglich ein Bromkomplex, aufgebaut aus flächenverknüpften Tetraedern, bekannt. In diesem  $[\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$ -Anion liegen die Kupferatome gemischt valent vor und somit handelt es sich nicht mehr um ein reines Halogenocuprat(I).<sup>[164]</sup>

Das Kation dieser Verbindung ist das butylierte und protonierte HDabcoBu-Dikation. Von diesem Kation liegen zwei nicht symmetrieäquivalent vor, die teilweise sehr große Ellipsoide in der Butylkette aufweisen, siehe **Abbildung 3.3-18**. Ein Kation liegt ekliptisch mit N-C-C-N-Diederwinkeln um  $0^\circ$  vor, während das andere deutlich gestaffelt mit Diederwinkeln um  $21^\circ$  vorliegt. Die Kationen bilden über ihre C-H...I-Wechselwirkungen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Iodidionen aus.



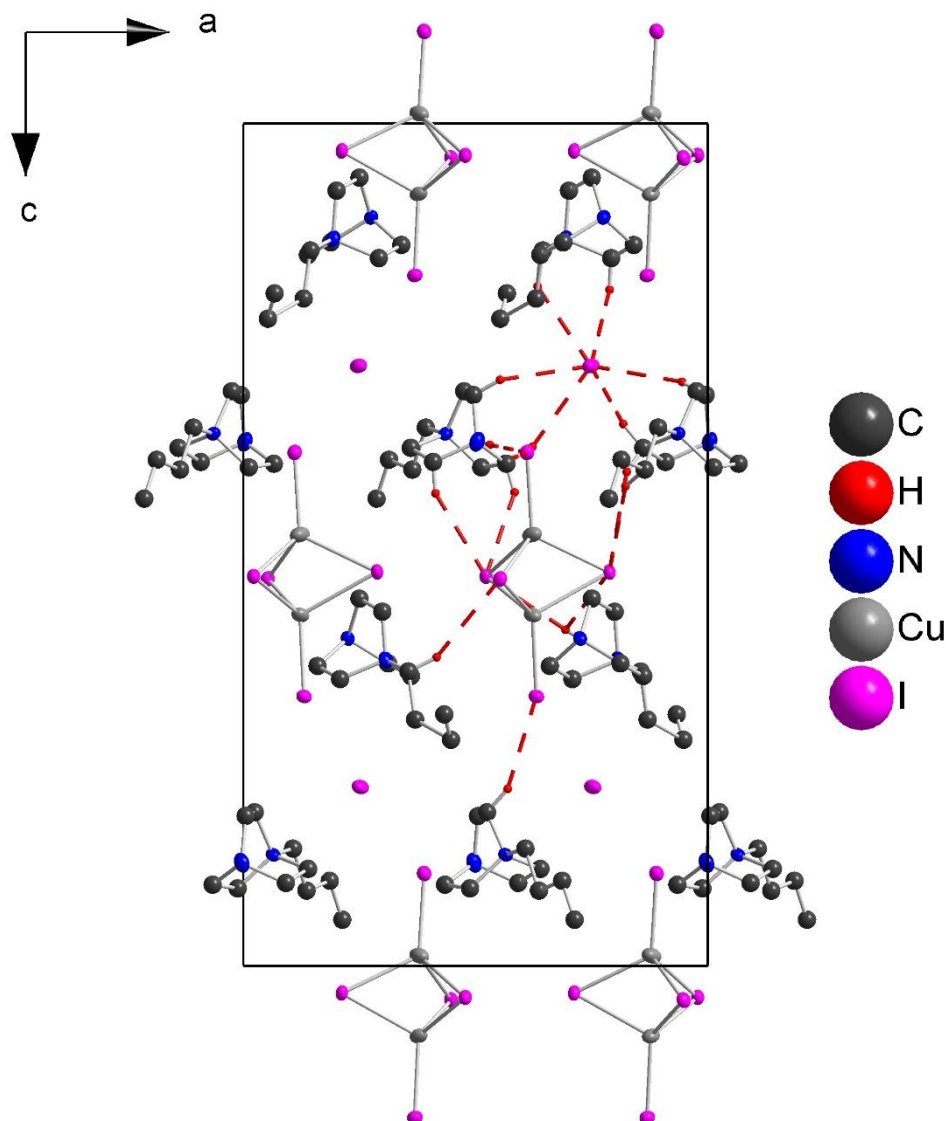
**Abbildung 3.3-18** Zwei nicht symmetrieäquivalente HDabcoBu-Kationen innerhalb der Struktur von **12**. Links: ekliptische Konformation; rechts: gestaffelte Konformation. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine Besonderheit der Verbindung **12** ist, dass neben den im  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Komplexanion gebundenen Iodidionen noch ein weiteres, isoliertes Iodidion (I6) vorliegt, welches durch sechs Wasserstoffbrücken von den umgebenden HDabcoBu-Kationen koordiniert ist.

**Abbildung 3.3-19** zeigt für ein  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Komplexanion und ein isoliertes Iodidanion alle Wasserstoffbrückenbindungen bis zu einer Länge von  $3.18 \text{ \AA}$ , was der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Iod entspricht.<sup>[51]</sup> Die kürzeste Bindungslänge  $d(\text{H1}\cdots\text{I1})$  beträgt  $2.406(1) \text{ \AA}$  mit einem nahezu idealen Winkel von  $174.8(5)^\circ$ . Diese verbindet I1 mit dem am Stickstoff gebundenen Ammoniumproton H1 eines umliegenden HDabcoBu-Kations. Des Weiteren liegen zwei weitere Abstände  $d(\text{NH}\cdots\text{I})$  ausgehend von Ammoniumprotonen mit Bindungslängen von  $2.986(1) \text{ \AA}$  bzw.  $3.094(1) \text{ \AA}$  und N-H...I-Bindungswinkeln von  $131.9(4)^\circ$  bzw.  $122.9(4)^\circ$  vor. Zusätzlich liegen 13 Abstände  $d(\text{CH}\cdots\text{I})$  ausgehend von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen im Bereich von  $2.937(1) - 3.176(1) \text{ \AA}$  mit Bindungswinkeln zwischen  $136.8(6) - 158.4(6)^\circ$  vor.

Bei Betrachtung der Elementarzelle fällt auf, dass sowohl die  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Komplexanionen als auch die isolierten Iodidionen in Schichten in der *ab*-Ebene angeordnet sind, welche abwechselnd entlang der *c*-Achse gestapelt vorliegen. Separiert werden diese Schichten von den Kationen, welche ihrerseits ebenso innerhalb der *ab*-Ebene in Schichten vorliegen. Dabei sind die Kationen so angeordnet, dass innerhalb einer *ab*-Ebene jeweils nur das ekliptische

oder gestaffelte Kation vorliegt. Entlang der *c*-Achse sind also vier unterscheidbare Schichten der *ab*-Ebene gestapelt, zwei der Kationen sowie zwei der Anionen, vgl. **Abbildung 3.3-19**.



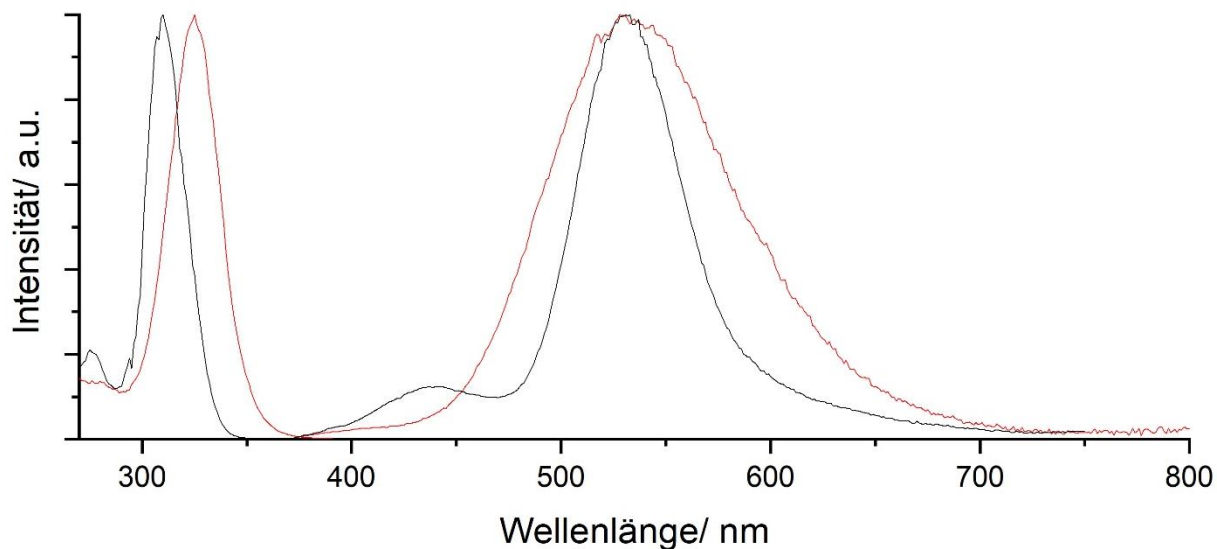
**Abbildung 3.3-19** Elementarzelle von **12** entlang der *b*-Achse mit teilweiser Einzeichnung der Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien. Alle nicht an den eingezeichneten Bindungen beteiligten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt und die Kationen sind zur besseren Übersicht als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zur Bestimmung der Phasenreinheit wurde ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen und mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert. Demnach kristallisiert **12** in einer orthorhombischen Zelle mit folgenden verfeinerten Zellparametern:  $a = 14.535(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.122(2) \text{ \AA}$  und  $c = 26.225(4) \text{ \AA}$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 3477(2) \text{ \AA}^3$ . Das Pulver konnte bis auf zwei kleine Fremdreﬂexe bei  $8.90$  und  $10.94 \text{ } 2\theta$  indiziert werden und die Zellparameter stimmen unter Berücksichtigung des Temperaturunterschieds sehr gut mit den Daten der Einkristallmessung überein.

Bei Anregung mit UV-Licht kann eine grüne Lumineszenz beobachtet werden, vgl. **Abbildung 3.3-21**. Bei Raumtemperatur liegt das Emissionsmaximum bei  $530 \text{ nm}$  mit einer



Halbwertsbreite von 105 nm. Das Abkühlen auf 77 K verursachte keinen nennenswerten Einfluss auf die Position des Maximums, jedoch verkleinerte es die Halbwertsbreite deutlich auf 60 nm, siehe **Abbildung 3.3-20**. Das Anregungsspektrum zeigt eine Anregungsgrenze von etwas unter 350 nm (77 K) bzw. 375 nm (300 K), weshalb von dieser Verbindung keine Abklingzeiten mit dem 378 nm Laser bestimmt werden konnten.



**Abbildung 3.3-20** Anregungs- und Emissionsspektrum von **12** bei 300 K (rot) und 77 K (schwarz).



**Abbildung 3.3-21** Grüne Lumineszenz bei Raumtemperatur von **12** durch Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

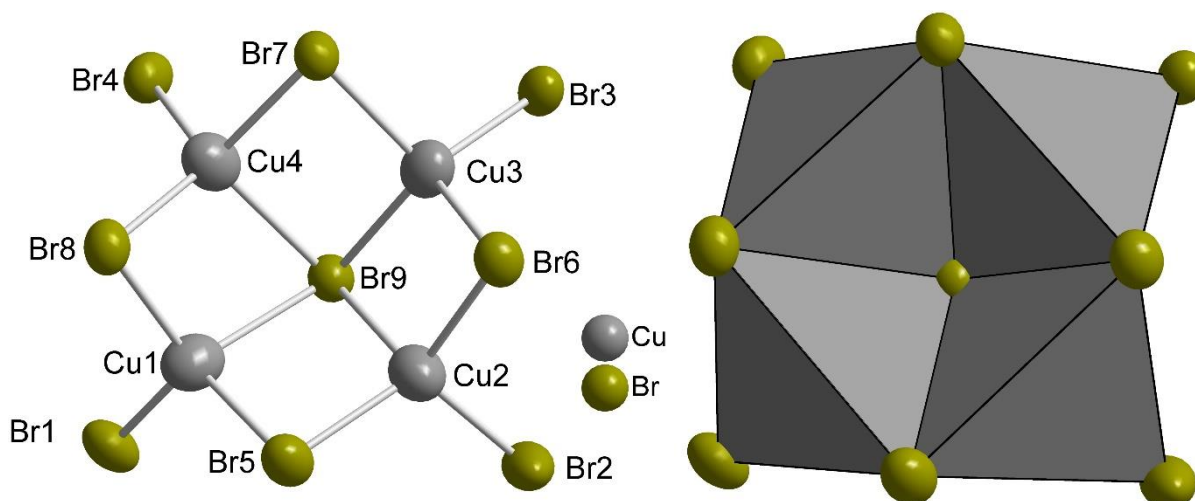
### 3.3.4 [HPip]<sub>5</sub>[Cu<sub>4</sub>Br<sub>9</sub>]

Die Verbindung Pentakis-(Piperidinium)- $\mu_4$ -bromo-tetra- $\mu$ -bromo-tetrabromo-tetracuprat(I) [HPip]<sub>5</sub>[Cu<sub>4</sub>Br<sub>9</sub>] (**13**) wurde solvothermal bei 115 °C für drei Tage in Aceton synthetisiert. Eingewogen wurden das protonierte Piperidinium-Bromid Salz HPip-Br (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) in äquimolaren Mengen was dem im Produkt entstandenen 5:4 Verhältnis sehr nahekommt. **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Die kristallographischen Daten bei 295 K sind in **Tabelle 3.3-9** wiedergegeben.

**Tabelle 3.3-9** Kristallographische Daten von **13** bei 295 K.

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>60</sub> N <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>9</sub> ( <b>13</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	1404.13
Messtemperatur/ K	295.0(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 13.411(1)$ $b = 21.197(1)$ $c = 22.175(2)$
Winkel/ °	$\beta = 134.36(1)$
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	4506.8(9)
Z	4
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.069
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	9.864
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
F(000)	2704.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.408 × 0.265 × 0.201
2 $\theta$ Messbereich/ °	5.948 bis 52.744
Indexbereich	-16 ≤ $h$ ≤ 16, -26 ≤ $k$ ≤ 26, -27 ≤ $l$ ≤ 27
Gemessene Reflexe	36409
Unabhängige Reflexe	9152
$R_{\text{int}}$ , $R_{\text{sigma}}$	0.0511; 0.0400
Daten/Restraints/Parameter	9152/0/388
GooF	1.023
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0389$ , $wR_2 = 0.0874$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0622$ , $wR_2 = 0.0997$
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	0.57/-0.61

Verbindung **13** besteht aus einem neuartigen [Cu<sub>4</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>-Komplexanion, das von protonierten Piperidinium-Kationen umgeben ist. Die vier Kupferatome des Anions sind jeweils tetraedrisch koordiniert und an zwei Kanten mit benachbarten Tetraedern verknüpft. Von den neun Bromatomen liegen somit vier terminal (Br1 - Br4) und vier  $\mu$ -verbrückend (Br5 - Br8) vor, während das neunte Bromatom (Br9)  $\mu_4$ -verbrückend ist und von allen vier Tetraedern geteilt wird, vgl. **Abbildung 3.3-22**. In der Literatur findet sich kein Eintrag für ein [Cu<sub>4</sub>X<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>-Komplexanion (X = Cl, Br, I). **13** stellt somit den ersten Vertreter dieses Komplexanions dar.



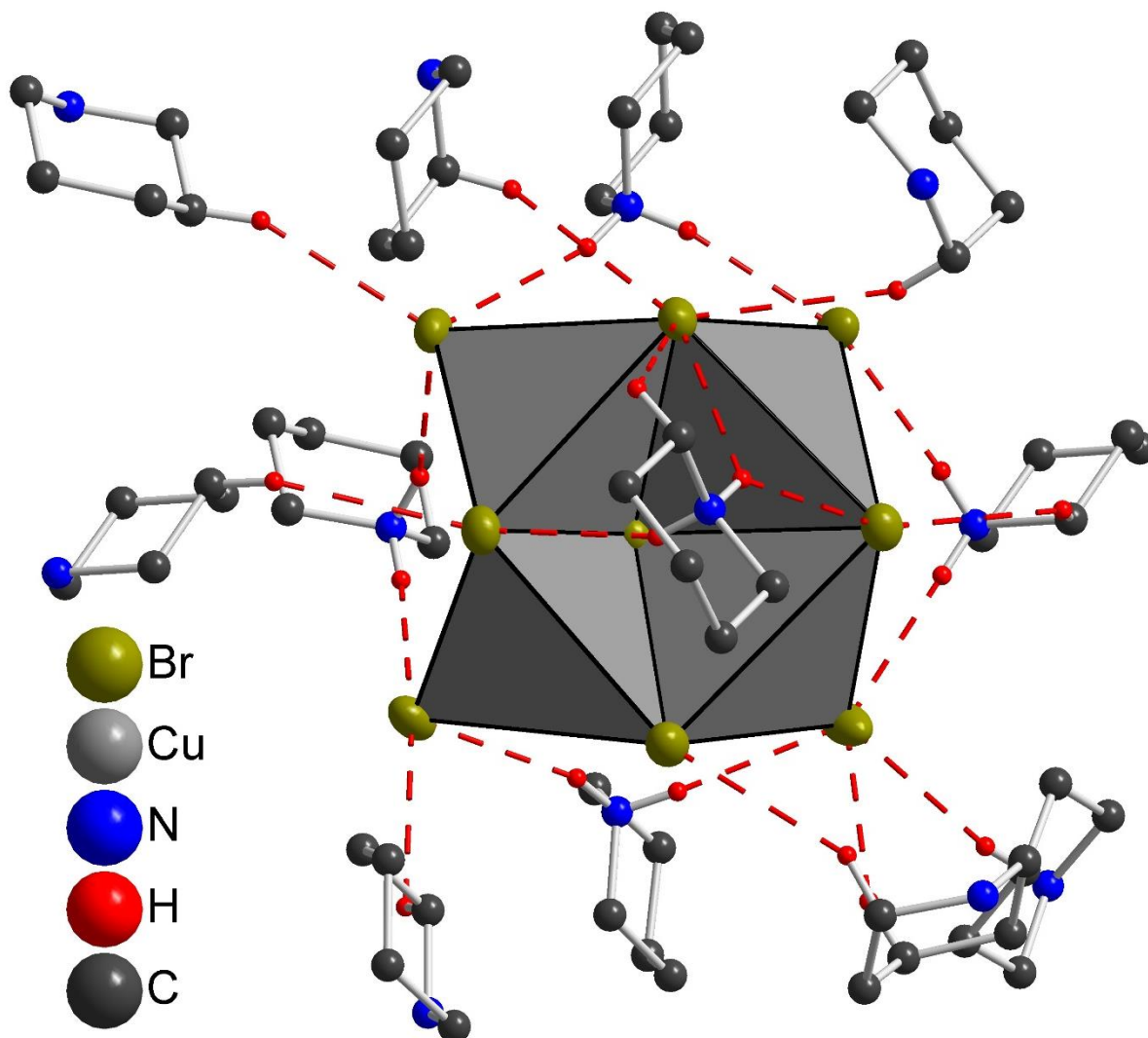
**Abbildung 3.3-22** Struktur des  $[\text{Cu}_4\text{Br}_9]^{5-}$ -Komplexanions in **13**. Links: Atombezeichnungen; rechts: Tetraederdarstellung. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Bindungen  $d(\text{Cu}-\text{Br})$  innerhalb des Komplexanions zeigen für jede der vier Kupferlagen das gleiche Muster. Die Bindungen zum terminalen und den beiden  $\mu$ -verbrückenden Liganden sind annähernd gleich lang, wohingegen die Bindung zum  $\mu_4$ -verbrückenden Br9 verlängert ist, woraus leicht verzerrte Tetraeder resultieren, vgl. **Tabelle 3.3-10**. Die Abstände  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  der Kupfer(I)atome liegen im Bereich von 2.902(1) - 3.265(9) Å.

**Tabelle 3.3-10** Abstände  $d(\text{Cu}-\text{I})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  innerhalb des Komplexanions in **13**.

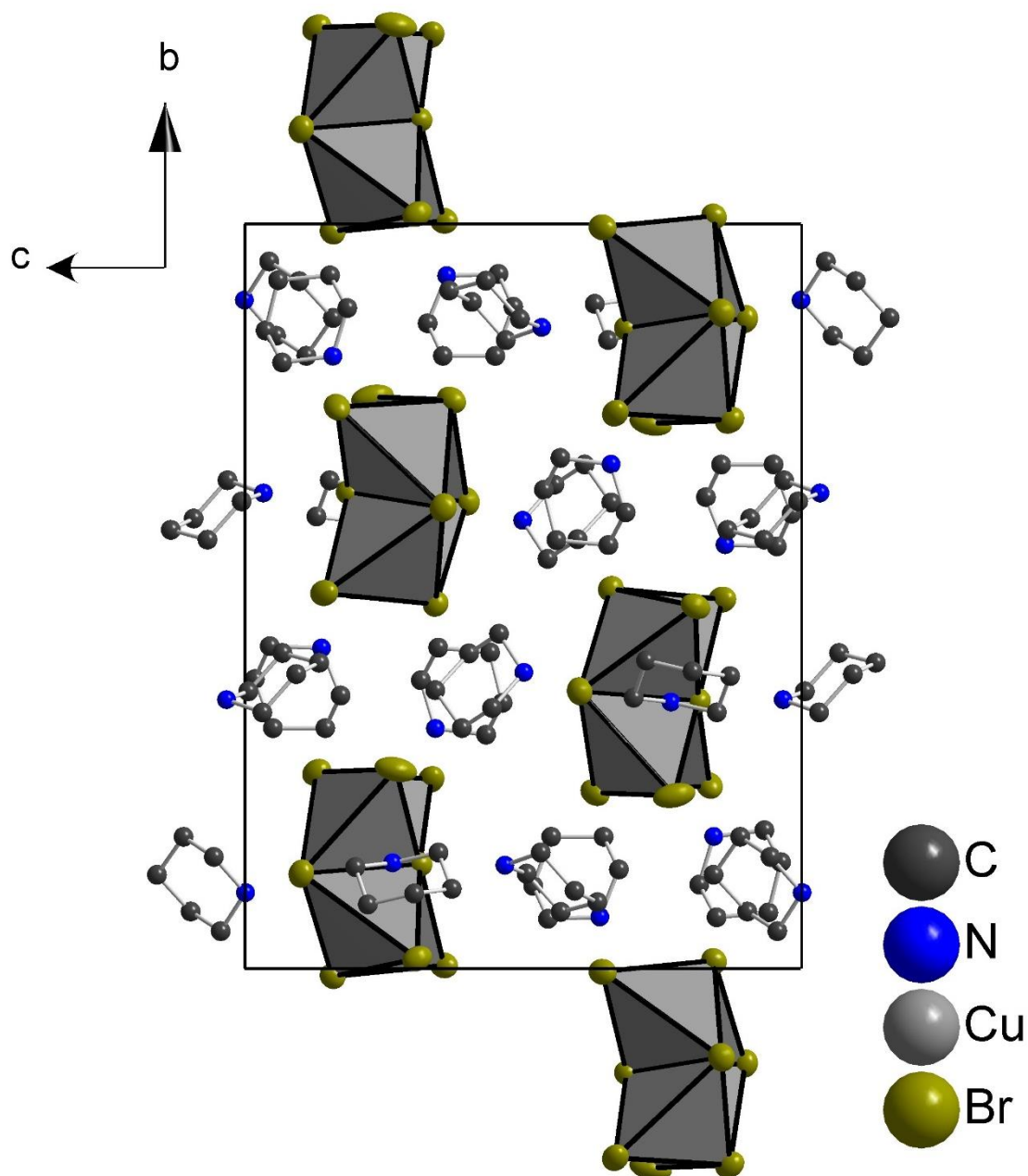
Atom	Atom	Bindungslänge/ Å	Atom	Atom	Bindungslänge/ Å
Cu1	Br1	2.42(3)	Cu3	Br3	2.456(2)
Cu1	$\mu$ -Br5	2.47(2)	Cu3	$\mu$ -Br6	2.47(3)
Cu1	$\mu$ -Br8	2.425(1)	Cu3	$\mu$ -Br7	2.463(4)
Cu1	$\mu_4$ -Br9	2.724(5)	Cu3	$\mu_4$ -Br9	2.60(2)
Cu2	Br2	2.447(3)	Cu4	Br4	2.43(3)
Cu2	$\mu$ -Br5	2.435(5)	Cu4	$\mu$ -Br7	2.49(2)
Cu2	$\mu$ -Br6	2.45(2)	Cu4	$\mu$ -Br8	2.435(1)
Cu2	$\mu_4$ -Br9	2.70(3)	Cu4	$\mu_4$ -Br9	2.685(4)
Cu1	Cu2	3.265(9)	Cu3	Cu4	3.117(5)
Cu2	Cu3	2.969(1)	Cu4	Cu1	2.902(1)

Als Kation liegt in **13** das einfach protonierte Piperidiniumion vor, welches durch eine Säure-Base-Reaktion von Piperidin mit HBr synthetisiert wurde. In der Struktur liegen fünf kristallographisch unterscheidbare Kationen vor, die sich etwas in ihren anisotropen Auslenkungsparametern unterscheiden, ansonsten jedoch sehr ähnlich in Sesselkonformation vorliegen. Diese bilden über ihre Wasserstoffatome Brückenbindungen zu den umliegenden  $[\text{Cu}_4\text{Br}_9]^{5-}$ -Anionen aus. Bis zu einer Bindungslänge  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  von 3.05 Å, was der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Brom entspricht,<sup>[51]</sup> können 21 Bindungen bestimmt werden, vgl. **Abbildung 3.3-23**. Elf dieser Bindungen  $d(\text{NH}\cdots\text{Br})$  gehen von Ammoniumprotonen aus und liegen im Bereich von 2.415(7) - 2.85(2) Å mit N-H $\cdots$ Br-Bindungswinkeln im Bereich von 128.0(2) - 167.5(3)°. Die anderen zehn gehen von Methylengruppen aus und liegen im Bereich  $d(\text{CH}\cdots\text{Br})$  von 2.82(1) - 3.05(2) Å mit N-H $\cdots$ Br-Bindungswinkeln zwischen 120.4(3) - 159.6(6)°.



**Abbildung 3.3-23** Koordination des Komplexanions in **13** an die umliegenden Piperidiniumkationen über Wasserstoffbrückenbindungen. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Piperidinium ist als Kugel-Stab-Modell dargestellt.

**Abbildung 3.3-24** zeigt die Gesamtansicht der Elementarzelle. Bei Betrachtung entlang der *a*-Achse liegen die Anionen in hexagonal gepackten Kolonnen vor. Die Kationen sind ebenfalls in hexagonalen Kolonnen um die Anionen angeordnet. Zusätzlich dazu liegt innerhalb der Anionenkolonnen entlang der *a*-Achse zwischen zwei Anionen jeweils ein Kation vor.



**Abbildung 3.3-24** Elementarzelle von **13** entlang der *a*-Achse. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Piperidiniumkationen sind ohne Wasserstoffatome als Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Von Verbindung **13** wurde ein Pulverdiffraktogramm gemessen, um auf Phasenreinheit zu prüfen. Das Pulverdiffraktogramm zeigt viele und zum Teil sehr intensive Fremdreflexe, die der bekannten Verbindung *catena*-[HPip][Cu<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>[165]</sup> zugeordnet werden können. Bislang konnte keine phasenreine Probe erhalten werden. Die Substanz zeigt bei Raumtemperatur keine Lumineszenz, weshalb davon auszugehen ist, dass **13** nicht luminesziert.

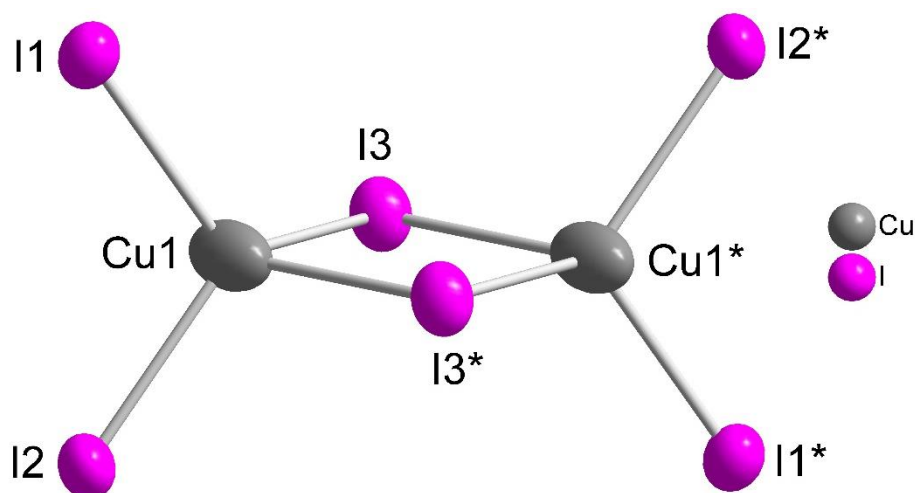
### 3.3.5 [HPip]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]

Die Verbindung Tetrakis(Piperidinium)-bis- $\mu$ -iodo-tetraiodo-dicuprat(I) [HPip]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**14**) wurde aus Piperidinium-Iodid (2 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) in Acetonitril solvothermal synthetisiert. Die Reaktionszeit betrug drei Tage bei 115 °C. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 3.3-11** aufgelistet.

**Tabelle 3.3-11** Kristallographische Daten von **14** bei 293 K.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> CuI <sub>3</sub> ( <b>14</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	616.55
Messtemperatur/ K	293(2)
Kristallsystem	triklin (Nr. 2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten/ Å	$a = 9.277(1)$ $b = 10.446(1)$ $c = 10.731(1)$
Winkel/ °	$\alpha = 109.74(1)$ $\beta = 96.09(1)$ $\gamma = 106.45(1)$
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	915.0(1)
Z	2
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.238
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	6.238
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
F(000)	572.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.13 × 0.094 × 0.033
2 $\theta$ Messbereich/ °	5.524 bis 52.734
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	18720
Unabhängige Reflexe	3736
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0285; 0.0225
Daten/Restraints/Parameter	3736/0/241
GooF	1.032
Gütefaktoren [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0321, wR_2 = 0.0639$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0404, wR_2 = 0.0687$
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	2.32/-2.13

Beim Anion in Verbindung **14** handelt es sich um ein zentrosymmetrisches [Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Komplexanion, welches aus zwei Tetraedern besteht, die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind, siehe **Abbildung 3.3-25**. Die Kupfer(I)atome liegen gemeinsam mit den  $\mu$ -verbrückenden Iodidionen (I3/I3\*) in einer Ebene vor.



**Abbildung 3.3-25** Zentrosymmetrisches Komplexanion in **14** bestehend aus zwei kantenverknüpften Tetraedern. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Betrachtet man die Bindungslängen ausgehend von der Kupferlage Cu1 fällt auf, dass der Tetraeder leicht verzerrt ist, da im Vergleich zu den drei nahezu gleichlangen Bindungen der Abstand  $d(\text{Cu}-\text{I}3^*)$  verlängert ist. Die Tetraederwinkel variieren im Bereich von  $96.53(4) - 118.60(4)^\circ$  und tragen somit auch zur Verzerrung bei, siehe **Tabelle 3.3-12**. Der Abstand  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  der beiden Kupfer(I)atome zueinander ist mit  $3.696(4) \text{ \AA}$  deutlich größer als der entsprechende Abstand von  $2.80(2) \text{ \AA}$  des vergleichbaren  $[\text{Cu}_2\text{I}_4\text{N}_2]$ -Komplexanions (**10**) in **Kapitel 3.3.1**. Diese Vergrößerung ist durch die verlängerte Bindung  $d(\text{Cu}1-\text{I}3^*)$  und die deutliche Abweichung des  $\text{I}3-\text{Cu}1-\text{I}3^*$  Winkel mit  $96.53(4)^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) zu erklären. Die Verkleinerung dieses Winkels vergrößert den Abstand der beiden Kupfer(I)atome zueinander, was elektrostatisch bevorzugt ist.

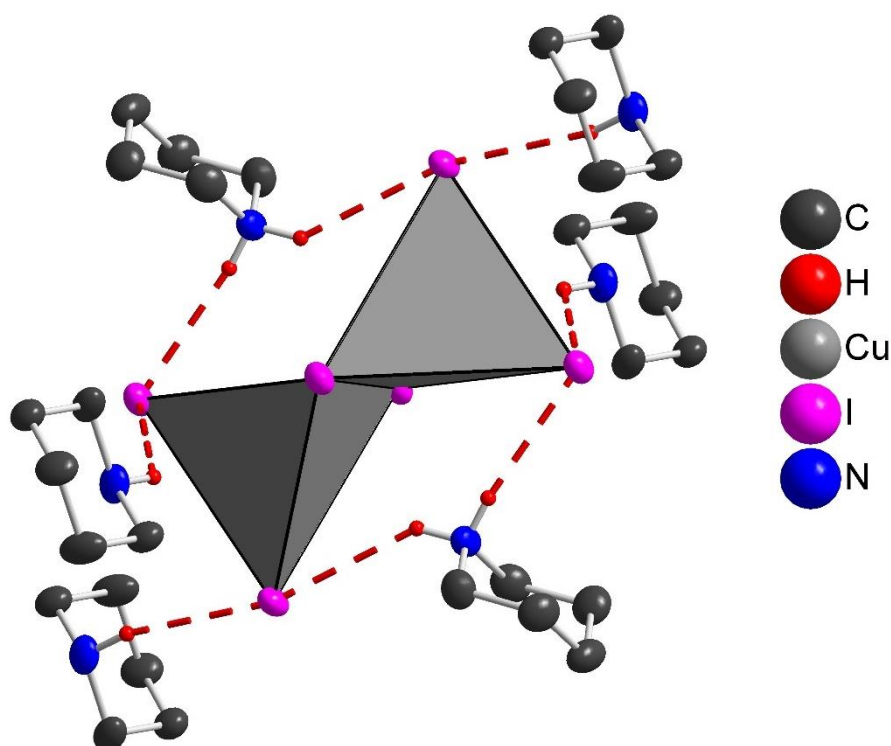
**Tabelle 3.3-12** Abstände  $d(\text{Cu}-\text{I})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  und Bindungswinkel innerhalb des Komplexanions in **14**.

Atom	Atom	$d/\text{ \AA}$	Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$
Cu1	I1	2.605(8)	I1	Cu1	I2	109.23(4)
Cu1	I2	2.614(4)	I1	Cu1	I3	114.42(4)
Cu1	$\mu$ -I3	2.631(3)	I1	Cu1	I3*	110.79(4)
Cu1	$\mu$ -I3*	2.912(5)	I2	Cu1	I3	118.60(4)
			I2	Cu1	I3*	106.10(4)
Cu1	Cu1*	3.696(4)	I3	Cu1	I3*	96.53(4)

In der Literatur sind für das Komplexanion  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$  bereits sieben Beispiele beschrieben.<sup>[38,152,166-170]</sup> In allen diesen Verbindungen liegen N-heterozyklische Kationen vor. Für das analoge  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{4-}$ -Komplexanion sind lediglich zwei Einträge gelistet. Bei den Kationen dieser Verbindungen handelt es sich zum einen um 1,4,8,11-Tetraazoniumcyclotetradecan, einen 14-gliedrigen Ring mit vier protonierten  $\text{NH}_2^+$ -Gruppen im Ringsystem und zum anderen um tris(t-Butylamido)hydroxyphosphonium, ein vierbindiges Phosphoniumion. Für die Kupfer(II)verbindung  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  sind hingegen über 70 Beispiele beschrieben. Für das Iodidsystem ist bislang keine Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{2-}$  mit Kupfer(II)atomen literaturbekannt. Bei den analogen Bromidverbindungen sind

sechs Verbindungen für  $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$  [171-175] und 30 Verbindungen mit  $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanionen literaturbekannt.

Beim Kation in **14** handelt es sich um das protonierte Piperidiniumion, wovon zwei kristallographisch unterscheidbare Kationen in der Kristallstruktur vorliegen. Von diesen gehen Wasserstoffbrückenbindungen aus, die das Komplexanion koordinieren. Die vier stärksten werden wie üblich von den Ammoniumprotonen ausgebildet, vgl. **Abbildung 3.3-26**. Zusätzlich zu diesen treten sehr viele, etwas schwächere Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen mit Abständen  $d(\text{CH}\cdots\text{I})$  zwischen 3.2 und 3.5 Å auf.



**Abbildung 3.3-26** Koordinationssphäre des Komplexanions in **14** durch die umliegenden Piperidinium-Kationen über gestrichelt eingezeichnete Wasserstoffbrückenbindungen. Alle nicht an den eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide auf 30 % reduziert.

Die vorliegenden Abstände  $d(\text{NH}\cdots\text{I})$  folgen dem Trend, dass sie umso kürzer sind, je näher ihr N-H $\cdots$ I-Bindungswinkel an 180° liegt, vgl. **Tabelle 3.3-13**.

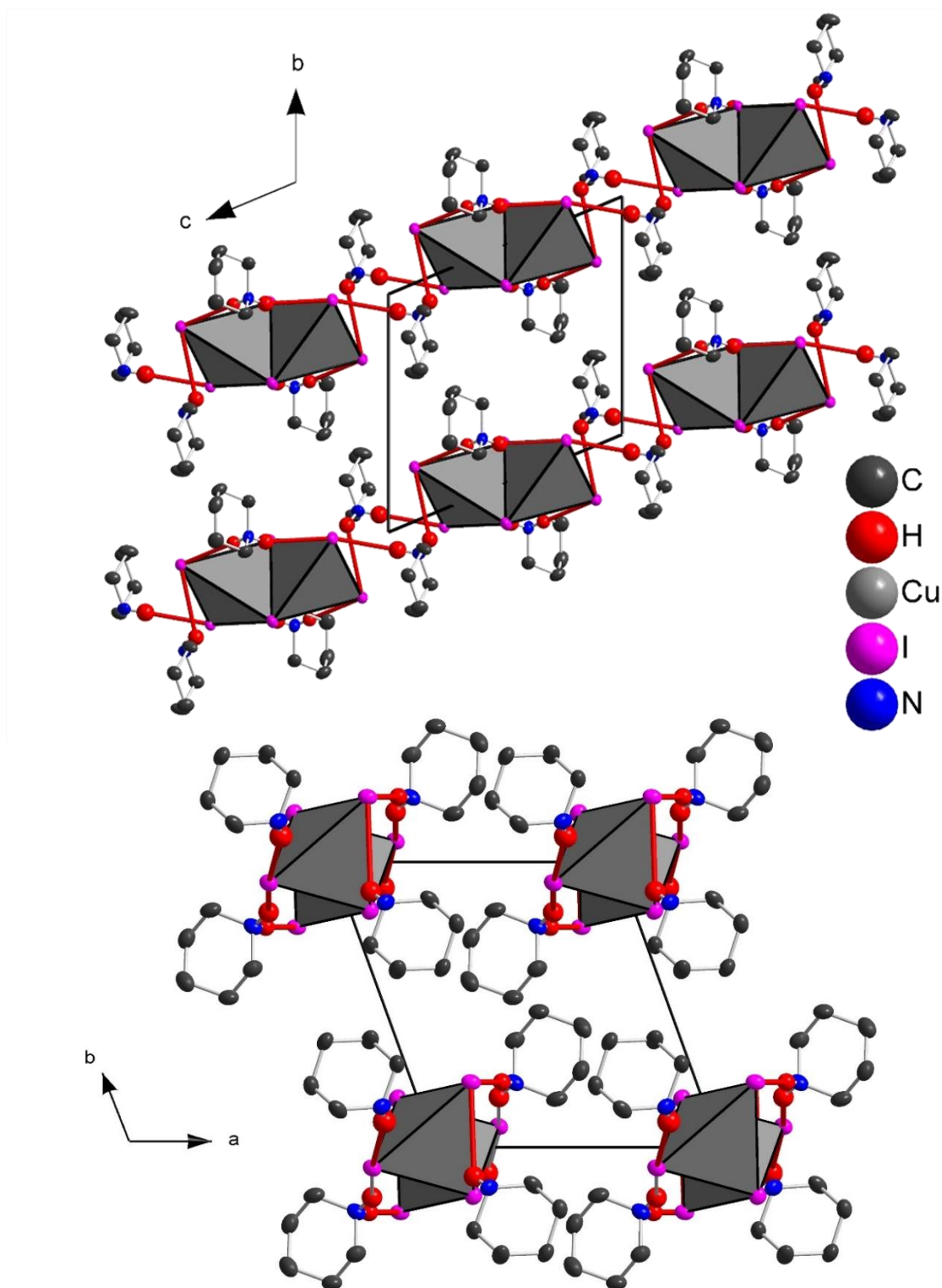
**Tabelle 3.3-13** Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Winkel	Winkel/ °
I1 $\cdots$ H1B	2.71(8)	N1-H1B $\cdots$ I1	172(6)
I1 $\cdots$ H2C	3.12(8)	N2-H2C $\cdots$ I1	124(6)
I2 $\cdots$ H1A	2.84(8)	N1-H1A $\cdots$ I2	139(6)
I2 $\cdots$ H2D	2.78(8)	N2-H2D $\cdots$ I2	167(7)

**Abbildung 3.3-27** zeigt eine Gesamtansicht der Elementarzelle. Es ist zu erkennen, dass sich durch die Verknüpfung der Wasserstoffbrückenbindungen Stränge entlang der *c*-Achse bilden.



Betrachtet man diese Stränge entlang der *c*-Achse, ergibt sich für diese eine verzerrt tetragonale Stabpackung, bei der die Stränge durch die koordinierten Kationen separiert werden.



**Abbildung 3.3-27** Ansicht der Elementarzelle von **14** und Packung der Stränge entlang der *a*-Achse (oben) und entlang der *c*-Achse (unten). Wasserstoffbrückenbindungen als rote Bindungen eingezeichnet. Relevante Wasserstoffatome vergrößert dargestellt, andere nicht dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide auf 30 % reduziert.

Von Verbindung **14** wurde ein Pulverdiffraktogramm gemessen, um auf Phasenreinheit zu prüfen. Die gemessene Probe zeigte keine Fremdreflexe und konnte mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert werden. **14** kristallisiert in einer triklinen Zelle mit folgenden verfeinerten Zellparametern:  $a = 9.289(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.451(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.740(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109.72(1)^\circ$ ,  $\beta = 96.09(1)^\circ$  und  $\gamma = 106.46(1)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 917.4(2) \text{ \AA}^3$ . Die Zellparameter stimmen sehr gut mit den Einkristalldaten überein.

Bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm zeigt die Verbindung bei Raumtemperatur eine schwache gelbliche Lumineszenz bei. Mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm konnte keine Lumineszenz beobachtet werden.



**Abbildung 3.3-28** Schwach gelbe Lumineszenz bei Raumtemperatur von **14** durch Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

### 3.3.6 [RNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] (R = But, Pent; X = Br, I)

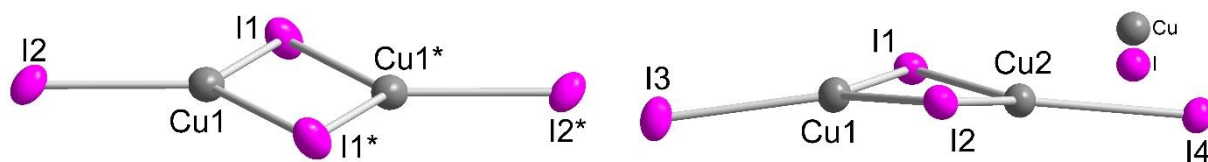
In diesem System konnten drei neue Verbindungen des allgemeinen Typs Bis(Alkyl-*N*-Methylpiperidinium)-di- $\mu$ -halogeno-dihalogeno-dicuprat(I) solvothermal in Aceton bei 115 °C für drei Tage synthetisiert werden. Dabei handelt es sich um [ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**15**), [ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] (**16**) und [PentNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] (**17**). Als Edukte wurde jeweils ein alkyliertes *N*-Methylpiperidinium-Halogenid Salz (1 eq.) und das entsprechende Kupfer(I)halogenid (1 eq.) verwendet. Die Verbindungen kristallisieren allesamt in orthorhombischen Raumgruppen. **15** und **17** kristallisieren isotyp und zentrosymmetrisch in der Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 8, wohingegen **16** in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* mit *Z* = 4 kristallisiert. Die kristallographischen Daten bei 123 K sind in **Tabelle 3.3-14** gegeben.

**Tabelle 3.3-14** Kristallographische Daten von **15**, **16** und **17** bei 123 K.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> NCuBr <sub>2</sub> ( <b>15</b> )	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ( <b>16</b> )	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> NCuI <sub>2</sub> ( <b>17</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	379.64	947.25	487.65
Messtemperatur/ K	123.0(1)	123.0(1)	123.0(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> (Nr. 19)	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 13.726(1) <i>b</i> = 11.889(1) <i>c</i> = 16.891(1)	<i>a</i> = 12.685(1) <i>b</i> = 14.479(1) <i>c</i> = 16.413(1)	<i>a</i> = 13.289(1) <i>b</i> = 14.285(1) <i>c</i> = 17.309(1)
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	2756.5(2)	3014.4(1)	3285.9(1)
<i>Z</i>	8	4	8
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	1.830	2.087	1.971
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7.351	5.517	5.064
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
F(000)	1504.0	1792.0	1856.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.248 × 0.166 × 0.118	0.152 × 0.118 × 0.1	0.117 × 0.113 × 0.09
2 $\theta$ Messbereich/ °	6.62 bis 52.73	5.706 bis 56.564	6.132 bis 56.558
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	12442	16981	18856
Unabhängige Reflexe	2807	7430	4063
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>sigma</sub>	0.0323; 0.0261	0.0275; 0.0416	0.0296; 0.0254
Daten/Restraints/Parameter	2807/0/215	7430/0/410	4063/0/232
Goof	1.057	1.003	1.046
Gütefaktoren [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0224, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0489	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0269, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0422	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0223, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0419
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0312, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0527	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0313, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0437	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0302, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0447
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	0.58/-0.49	0.50/-0.41	0.99/-0.78
Flack Parameter	0	0.20(2)	0

Die Verbindungen bestehen aus [Cu<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanionen (X = Br, I), die jeweils aus zwei kantenverknüpften CuX<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut sind. Die Anionen in **15** und **17** werden im Folgenden zusammengefasst, da sie beide isotyp sind. Dem Anion in **16** fehlt die

Zentrosymmetrie, weshalb die Kupfer- und Halogenidlagen nicht kristallographisch äquivalent sind. Des Weiteren ist es nicht planar, die beiden  $\text{CuX}_3$ -Einheiten sind an der Kantenverknüpfung um ca.  $15^\circ$  zueinander verkippt. **Abbildung 3.3-29** zeigt stellvertretend für **15** und **17** das Anion von **17**, sowie das Anion von **16**.



**Abbildung 3.3-29** Links: zentrosymmetrisches  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Komplexanion in Verbindung **17**. Rechts: nicht-zentrosymmetrisches Komplexanion in **16**. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In **Tabelle 3.3-15** sind die Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) und Winkel innerhalb der Komplexanionen dargestellt. Bei den zentrosymmetrischen Verbindungen beobachtet man, wie zu erwarten, dass die  $\text{Cu}-\text{X}$ -Bindungen im Allgemeinen für Brom kürzer als für Iod sind und dass die Abstände innerhalb der Verbindung zum verbrückenden Halogenid etwas länger als die zum terminalen sind. Auch im Anion in **16** sind die verbrückenden Bindungen länger als die terminalen, welche gleich lang sind, obwohl sie nicht kristallographisch identisch sind. Die verbrückenden Bindungen liegen im Bereich von  $2.553(1) - 2.596(1)$  Å und damit in der gleichen Größenordnung wie im Anion von **17**. Bei Betrachtung der Abstände  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  zeigt sich, dass der Abstand in der Iodidverbindung **17** etwa gleich groß wie in der isostrukturellen Bromidverbindung **15** ist. Der Abstand  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  in der Iodidverbindung **16** ist minimal verkürzt im Vergleich zu **17**, was unter anderem an der Abwinklung an der Kantenverknüpfung der  $\text{CuI}_3$ -Einheiten liegt.

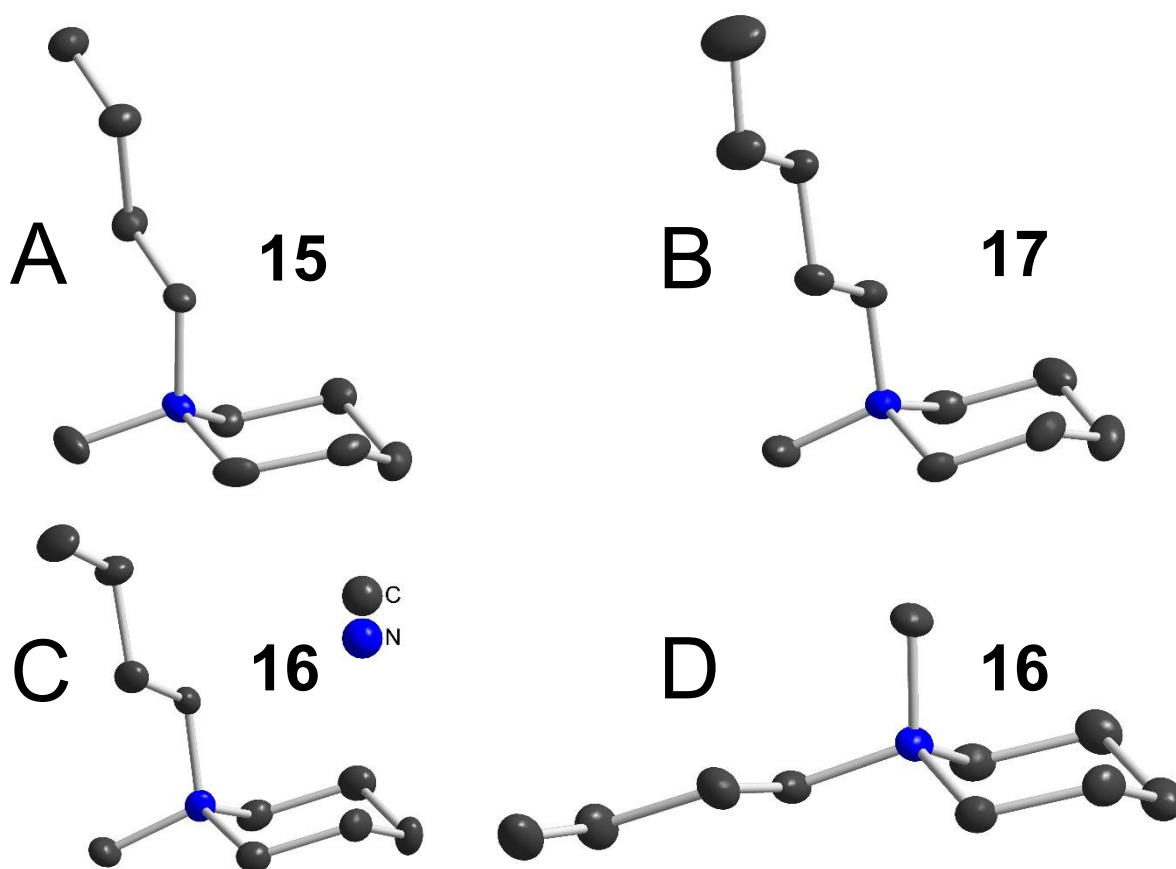
**Tabelle 3.3-15** Abstände  $d(\text{Cu}-\text{X})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) und Bindungswinkel innerhalb der Komplexanionen der Verbindungen **15**, **16** und **17**.

Verbindung	Atom	Atom	Bindungslänge/ Å	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
<b>15</b>	Cu1	Br1	2.418(1)	Br1	Cu1	Br1*	115.18(1)
	Cu1	Br1*	2.429(1)	Br1	Cu1	Br2	123.30(2)
	Cu1	Br2	2.319(1)	Br1*	Cu1	Br2	121.51(1)
	Cu1	Cu1	2.598(1)				
<b>17</b>	Cu1	I1	2.583(1)	I1	Cu1	I1*	119.67(1)
	Cu1	I1*	2.584(1)	I1	Cu1	I2	121.14(2)
	Cu1	I2	2.517(1)	I1*	Cu1	I2	119.13(2)
	Cu1	Cu1	2.596(1)				
<b>16</b>	Cu1	I1	2.580(1)	I1	Cu1	I2	120.27(3)
	Cu1	I2	2.553(1)	I2	Cu1	I3	121.53(3)
	Cu1	I3	2.498(1)	I3	Cu1	I1	118.16(3)
	Cu2	I1	2.596(1)	I1	Cu2	I2	118.39(3)
	Cu2	I2	2.588(1)	I2	Cu2	I4	121.08(3)
	Cu2	I4	2.498(1)	I4	Cu2	I1	120.33(3)
	Cu1	Cu2	2.583(1)				

In der Literatur sind für alle drei Halogenide in Summe über 70 Beispiele für derartige isolierte  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Anionen bekannt. Diese folgen dem Trend, dass für Chlor die wenigsten und für Iod

die meisten Beispiele beschrieben sind. Des Weiteren sind in der Literatur gemischte Halogenide beschrieben, bei denen die terminale Position durch ein anderes Halogen als die verbrückende Position besetzt ist.

Bei den Kationen der Verbindungen handelt es sich um das ButNMePip-Kation in **15** und **16** sowie das PentNMePip-Kation in **17**. In **16** liegen aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie zwei kristallographisch unterscheidbare Moleküle des ButNMePip-Kations vor, die sich in der Stellung der Alkylkette am Stickstoff relativ zum Ring unterscheiden. In einem der Moleküle (C) ist die äquatoriale Position wie in **15** (A) und **17** (B) durch die Methylgruppe besetzt, im anderen durch die Butylgruppe (D), vgl. **Abbildung 3.3-30 A) - D)**.

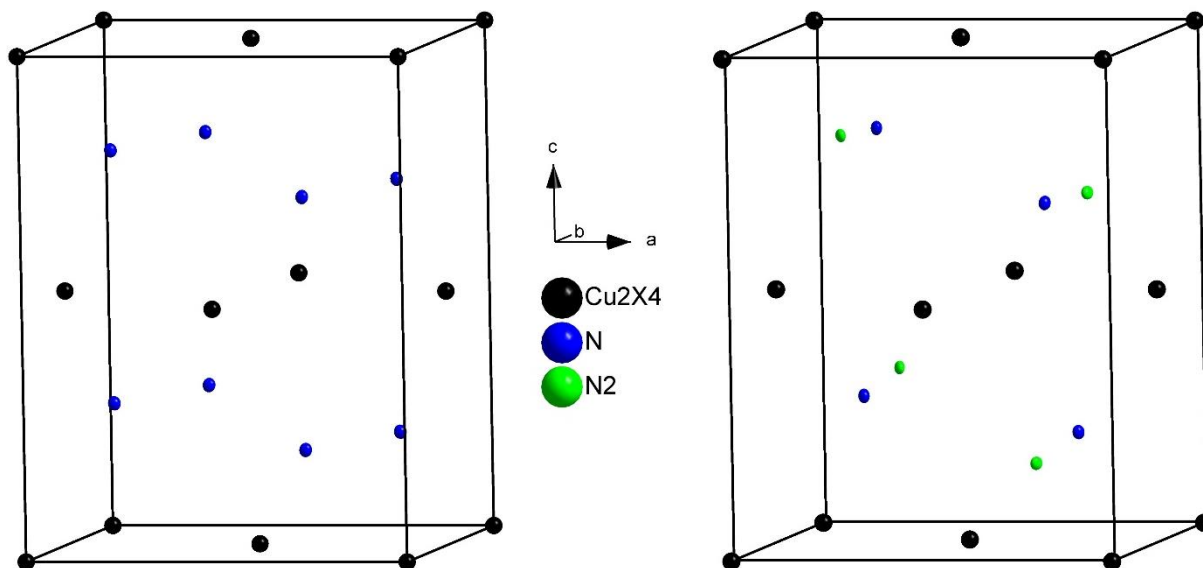


**Abbildung 3.3-30** Übersicht der Kationen: **A** Kation der Verbindung **15** mit äquatorialer Methyl-Gruppe; **B** Kation der Verbindung **17** mit äquatorialer Methyl-Gruppe; **C** Kation der Verbindung **16** mit äquatorialer Methyl-Gruppe; **D** Kation der Verbindung **16** mit axialer Methylgruppe. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Jedes dieser Kationen koordiniert über C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen an die  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ). Betrachtet werden alle Bindungen  $d(\text{H}\cdots\text{X})$  deren Längen im Bereich der Summe der entsprechenden van der Waals Radien von  $3.05 \text{ \AA}$   $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  oder  $3.18 \text{ \AA}$   $d(\text{H}\cdots\text{I})$  liegen.<sup>[51]</sup> In Verbindung **15** treten zahlreiche dieser Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{Br})$  im Bereich um  $2.9 - 3.1 \text{ \AA}$  zu acht umgebenden Kationen auf. In Verbindung **16** beginnen die Wasserstoffbrückenbindungen ab einer Länge  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von  $2.95 \text{ \AA}$ . Ab  $3.3 \text{ \AA}$  werden ebenfalls acht Kationen um ein Komplexanion koordiniert. In Verbindung **17** tritt die kürzeste

Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 3.08 Å auf. Ab einer Länge von 3.3 Å werden acht Kationen koordiniert.

Betrachtet man die Packung mehrerer Anionen und Kationen, so ergibt sich für die Elementarzelle eine flächenzentrierte Anordnung der Anionen, deren Schwerpunkt in **15** und **17** im Ursprung sitzt. Bei **16** rückt dieser Schwerpunkt leicht aus dem Ursprung heraus, was zur Symmetrierniedrigung führt. Die Kationen besetzen in allen drei Verbindungen jeweils alle acht Tetraederlücken, vgl. **Abbildung 3.3-31**. Somit ergibt sich eine Koordination, die dem verzerrten Anti-Fluorit-Typ entspricht.



**Abbildung 3.3-31** Elementarzelle in **15/17** (links) und **16** (rechts) in reduzierter Darstellung. Das Kation ist auf das quartäre Ammoniumion und das Anion auf den Schwerpunkt reduziert. In der nicht zentrosymmetrischen Verbindung **16** (rechts) liegen zwei verschiedene Kationen vor was durch die unterschiedlichen Farben gezeigt wird. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zur Überprüfung auf Phasenreinheit wurden von allen drei Substanzen jeweils Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

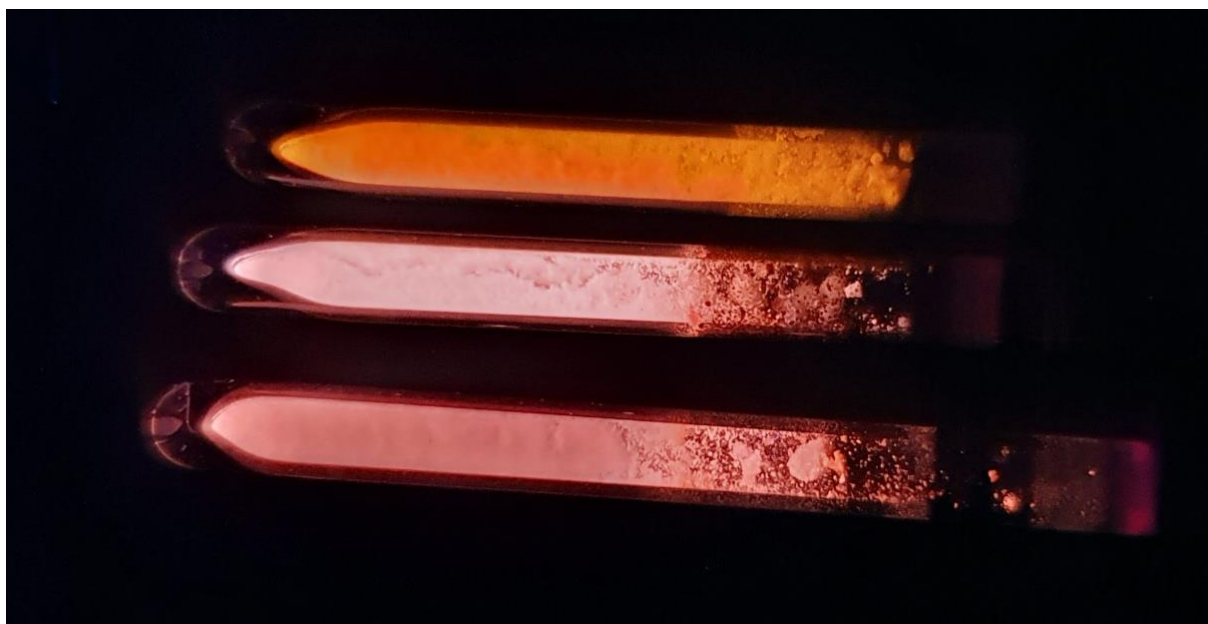
Das Pulverdiffraktogramm von **15** konnte mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert werden. Demnach kristallisiert **15** bei Raumtemperatur in einer orthorhombischen Zelle mit den verfeinerten Zellparametern  $a = 13.828(2)$  Å,  $b = 12.054(2)$  Å und  $c = 17.080(2)$  Å. Das Zellvolumen beträgt  $V = 2846.9(8)$  Å<sup>3</sup>. Die erhaltenen Parameter passen unter Berücksichtigung des Temperaturunterschieds gut zum Ergebnis der Einkristallmessung. Das Pulverdiffraktogramm zeigt drei Fremdreﬂexe im Bereich von 7.6 - 8.7° 2 $\theta$ , die der Verbindung **20** aus **Kapitel 3.4.2** zugeordnet werden können, welche aus den gleichen Edukten synthetisiert wurde (s. **Anhang 6.2**).

Die Messung von **16** wurde ebenfalls mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert. Als Zellparameter für **16** wurden bei Raumtemperatur folgende Werte verfeinert:  $a = 12.927(1)$  Å,  $b = 14.579(2)$  Å und  $c = 16.719(2)$  Å. Das Zellvolumen beträgt  $V = 3150.9(9)$  Å<sup>3</sup>. Das Pulverdiffraktogramm ist bis auf einen sehr kleinen Fremdreﬂex bei 7.4° 2 $\theta$  phasenrein. Die

Zellparameter zeigen die erwartete vergrößerte Zelle aufgrund des Temperaturunterschieds der beiden Messungen.

Das Ergebnis des mit Hilfe des Visser-Algorithmus indizierten und anschließend verfeinerten Pulverdiffraktogramms von **17** bei Raumtemperatur waren folgende Zellparameter:  $a = 13.359(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.550(1) \text{ \AA}$  und  $c = 17.322(1) \text{ \AA}$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 3366.6(5) \text{ \AA}^3$ . Die Zelle ist ebenfalls aufgrund des Temperaturunterschieds etwas vergrößert und die Substanz phasenrein.

Bei Anregung mit UV-Licht bei Raumtemperatur zeigen alle drei Verbindungen, sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 366 nm als auch 254 nm, eine intensive Lumineszenz. Die Lumineszenzfarbe unterscheidet sich für die drei Verbindungen. Die Bromidverbindung **15** zeigt eine orangene Lumineszenz, während die beiden Iodidverbindungen **16** und **17** zwei verschiedene rosafarbene Lumineszenzen aufweisen, vgl. **Abbildung 3.3-32**.



**Abbildung 3.3-32** Lumineszenz der Verbindungen **15** (oben), **16** (mitte) und **17** (unten) bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm bei Raumtemperatur.

### 3.3.7 [HNMePip]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>]

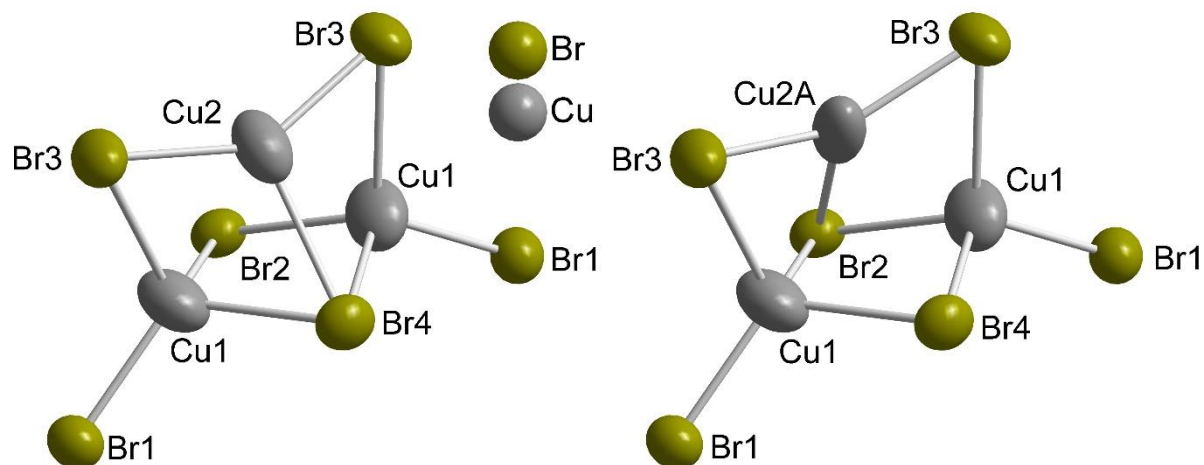
Das Tris(*N*-Methylpiperidinium)- $\mu_3$ -iodo-tri- $\mu$ -iodo-diiodo-tricuprat(I) [HNMePip]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>] (**18**) wurde solvothermal in Aceton in einem Ansatz aus protoniertem *N*-Methylpiperidinium-Bromid (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) synthetisiert. Die Reaktionszeit betrug drei Tage bei einer Reaktionstemperatur von 115 °C. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* mit *Z* = 4. Die kristallographischen Daten bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 3.3-16** gelistet.

**Tabelle 3.3-16** Kristallographische Daten von **18** bei 293 K.

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> ( <b>18</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	970.62
Messtemperatur/ K	293.0(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 20.843(1) <i>b</i> = 10.597(1) <i>c</i> = 14.640(1)
Winkel/ °	$\beta$ = 103.38(1)
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	3145.5(1)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.050
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	11.365
Strahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
F(000)	1872.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.12 × 0.102 × 0.043
2 $\theta$ Messbereich/ °	8.722 bis 140.146
Indexbereich	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	14658
Unabhängige Reflexe	3151
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>sigma</sub>	0.0220; 0.0125
Daten/Restraints/Parameter	3151/0/182
GooF	1.095
Gütefaktoren [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0972
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0402, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1000
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	0.72/-1.23

Verbindung **18** besteht aus einem [Cu<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Anion und drei kristallographisch unterscheidbaren HNMePip-Kationen. Das Anion ist spiegelsymmetrisch aus zwei kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut, die zusätzlich von einer trigonal koordinierten, splitbesetzten Kupferlage (Cu<sub>2</sub>) überdacht sind. Die Besetzungsfaktoren sind 83 % für die Cu<sub>2</sub>-Lage und 17 % für die Cu<sub>2A</sub>-Lage, vgl. **Abbildung 3.3-33**.





**Abbildung 3.3-33** Spiegelsymmetrisches  $[\text{Cu}_3\text{Br}_6]^{3-}$ -Komplexanion in **18**. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Cu2, Br2 und Br4. Links: Hauptbesetzung der Cu2-Lage (83 %); Rechts: Unterbesetzte Cu2A-Lage (17 %). Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

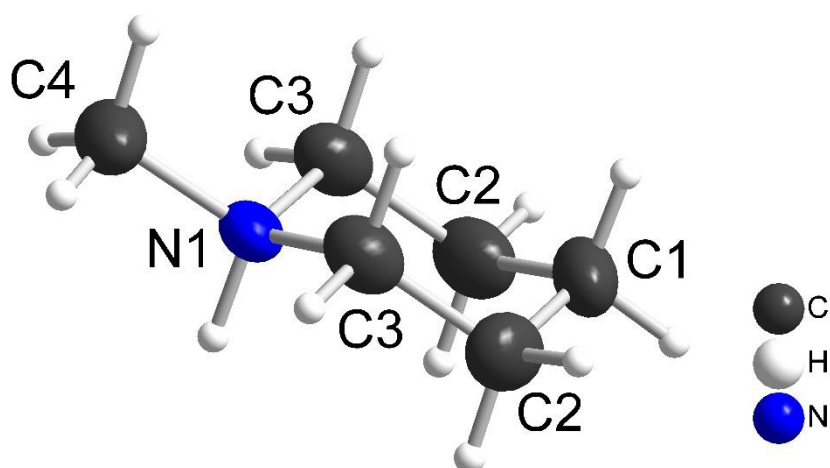
Betrachtet man die Bindungslängen und Winkel in **Tabelle 3.3-17** um das Kupferzentralatom (Cu1) des Tetraeders, so ergibt sich ein leicht verzerrter Tetraeder mit einer verkürzten Bindung zur terminalen Bromposition (Br1) und Tetraederwinkeln im Bereich von  $99.97(4) - 115.90(4)^\circ$ . Für die Br3-Lage liegt unabhängig von der Besetzung der Cu2-Lage eine  $\mu$ -Verbrückung vor. Für die zwei anderen Bromlagen (Br2, Br4) liegt eine gemischte Verbrückung vor, die je nach Besetzung der Cu2-Lage entweder  $\mu$ - oder  $\mu_3$ -verbrückend ist. Bei Betrachtung der Bindungslängen um die Cu2-Lage fällt auf, dass sich für die Cu2-Besetzung eine größere Ähnlichkeit der Bindungslängen als für die Cu2A-besetzte Version ergibt, was für die Bevorzugung der Cu2-Position spricht. Betrachtet man die Abstände  $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}/\text{Cu2A})$  zwischen Tetraederzentrum und überdachender Kupferlage, zeigt sich, dass die Cu2A-Lage energetisch ungünstiger ist, da sich hierbei die beiden Kupfer(I)atome näher kommen als bei Besetzung der Cu2-Lage. Der Abstand  $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu2A})$  ist mit  $2.51(2) \text{ \AA}$  sogar kürzer als der Abstand im elementaren Kupfer ( $2.556 \text{ \AA}$ )<sup>[162]</sup>. Für den Abstand der Tetraederzentren  $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu1})$  zueinander ergibt sich ein Wert von  $3.143(1) \text{ \AA}$ , welcher deutlich kleiner ist als der Abstand der Kupfer(I)zentren in den ebenfalls kantenverknüpften Tetraedern von  $3.696(4) \text{ \AA}$  in der bereits in **Kapitel 3.3.5** beschriebenen Verbindung  $[\text{HPip}]_4[\text{Cu}_2\text{I}_6]$  (**14**), was durch die Kupferüberdachung verursacht wird. Diese zusätzliche Verknüpfung führt dazu, dass die terminalen Bromatome (Br3) aufeinander zu bewegt werden. Dadurch wird der Abstand  $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu1})$  der Kupfer(I)atome zueinander verkürzt.

**Tabelle 3.3-17** Abstände  $d(\text{Cu}-\text{I})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  und Bindungswinkel innerhalb des Komplexanions in **18**.

Atom	Atom	$d/\text{Å}$	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
Cu1	Br1	2.348(1)	Br1	Cu1	Br2	112.35(4)
Cu1	Br2	2.545(1)	Br1	Cu1	Br3	114.71(4)
Cu1	Br3	2.621(1)	Br1	Cu1	Br4	115.90(4)
Cu1	Br4	2.631(1)	Br2	Cu1	Br3	109.00(4)
Cu2	Br3	2.296(2)	Br2	Cu1	Br4	103.69(4)
Cu2	Br4	2.661(5)	Br3	Cu1	Br4	99.97(4)
Cu2A	Br3	2.28(1)	Br3	Cu2	Br3	143.42(2)
Cu2A	Br2	2.95(3)	Br3	Cu2	Br4	108.28(1)
Cu1	Cu1	3.143(1)	Br3	Cu2A	Br3	146.28(2)
Cu1	Cu2	2.563(4)	Br3	Cu2A	Br2	106.46(1)
Cu1	Cu2A	2.51(2)				

In der Literatur ist die Verbindung  $[\text{DabcoBu}_2]_{1.5}[\text{Cu}_3\text{I}_6]$  mit einem isostrukturellen Komplexanion beschrieben. In dieser Verbindung liegt ein Dabcodikation vor, welches an beiden Stickstoffatomen butyliert ist. Bemerkenswert ist, dass bei dieser Verbindung ebenfalls die überdachende Kupferlage splitbesetzt auf zwei Positionen vorliegt. In der Publikation wird unter anderem die splitbesetzte Position auf Temperaturabhängigkeit untersucht. Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass zwischen 100 K und 393 K das überdachende Kupferatom auf zwei Positionen aufspaltet. Bei 403 K durchläuft diese Verbindung eine Phasenumwandlung und ab dieser Temperatur ist das überdachende Kupferatom nicht mehr splitbesetzt, sondern verzerrt tetraedrisch koordiniert.<sup>[176]</sup>

Das Kation dieser Verbindung ist ein protoniertes und methyliertes Piperidiniumion. Von diesem Kation liegen in **18** drei kristallographisch unterscheidbare Moleküle vor, die jeweils spiegelsymmetrisch aufgebaut sind und sich nicht signifikant unterscheiden, weshalb in **Abbildung 3.3-34** lediglich eines der drei gezeigt wird.



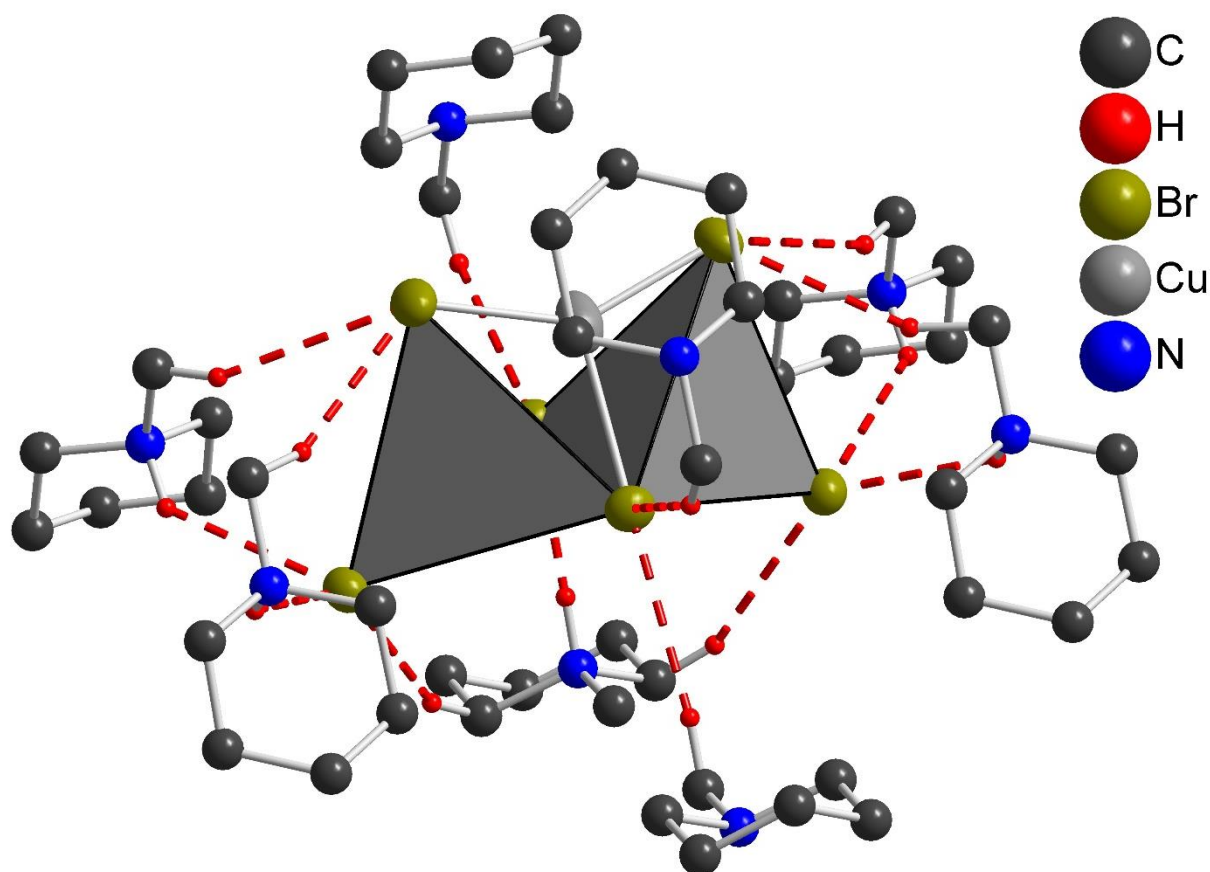
**Abbildung 3.3-34** Darstellung eines der drei kristallographisch unterscheidbaren HNMePip-Kationen der Verbindung **18**. C4, N1 und C1 liegen auf der Spiegelebene. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide ist auf 30 % reduziert.

Die Kationen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den umliegenden Bromoliganden der Komplexanionen aus, vgl. **Abbildung 3.3-35**. Die Wasserstoffbrückenbindungen die kürzer

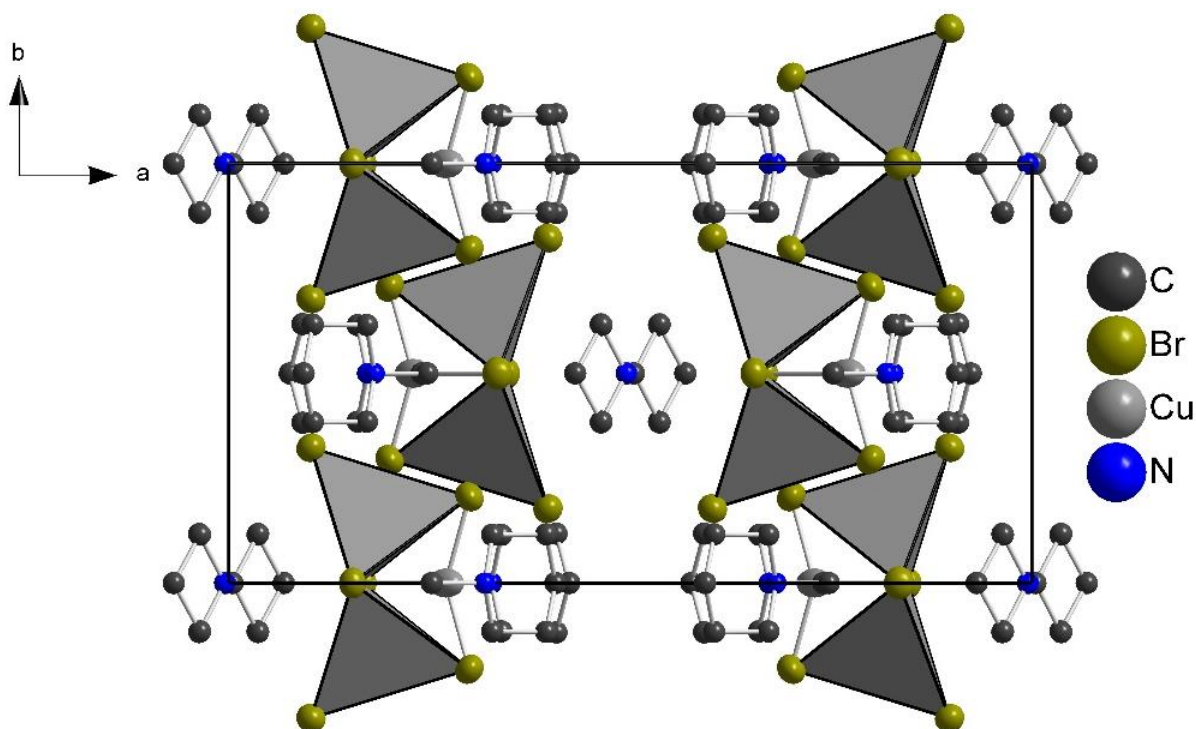
als die Summe der van der Waals Radien von  $3.05 \text{ \AA}^{[51]}$  sind, werden in **Tabelle 3.3-18** gelistet. Wie bereits mehrfach innerhalb dieser Arbeit beobachtet, bilden die Ammoniumprotonen die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen aus. In dieser Verbindung tritt die kürzeste Bindung mit einem Abstand  $d(\text{Br}\cdots\text{H})$  von  $2.439(1) \text{ \AA}$  und einem beinahe linearen  $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ -Winkel von  $177.5(3)^\circ$  auf.

**Tabelle 3.3-18** Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **18**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ $\text{\AA}$	Winkel	Winkel/ $^\circ$
Br1 $\cdots$ H2	2.750(1)	N2-H2 $\cdots$ Br1	134.47(1)
Br1 $\cdots$ H3	2.743(1)	N3-H3 $\cdots$ Br1	134.14(1)
Br1 $\cdots$ H3B	2.916(1)	C3-H3B $\cdots$ Br1	153.8(3)
Br2 $\cdots$ H1	2.439(1)	N1-H1 $\cdots$ Br2	177.5(3)
Br2 $\cdots$ H8A	3.01(8)	C8-H8A $\cdots$ Br2	154(7)
Br3 $\cdots$ H8B	2.95(7)	C8-H8B $\cdots$ Br3	152(5)
Br3 $\cdots$ H12B	2.83(7)	C12-H12B $\cdots$ Br3	153(5)
Br4 $\cdots$ H4B	3.03(8)	C4-H4B $\cdots$ Br4	161(7)
Br3 $\cdots$ H12A	2.95(9)	C12-H12B $\cdots$ Br2	148(6)



**Abbildung 3.3-35** Koordination des Komplexanions in **18** durch die umliegenden HNMePip-Kationen über gestrichelt eingezeichnete Wasserstoffbrückenbindungen. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt und Kationen zur besseren Übersicht als Kugel-Stab-Modell dargestellt.



**Abbildung 3.3-36** Ansicht der Elementarzelle von **18** entlang der  $c$ -Achse. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt und Kationen sind als Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Zur Untersuchung auf Phasenreinheit wurde ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen und mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert. Die verfeinerten Zellparameter von **18** aus Röntgenpulverdaten lauten wie folgt:  $a = 20.860(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.607(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.649(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 103.37(1)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 3153.5(5) \text{ \AA}^3$ . Das Pulverdiffraktogramm zeigt keinerlei Fremdreflexe und die verfeinerten Zellparameter passen sehr gut zu den aus Einkristalldaten erhaltenen Zellparameter.

Bei Raumtemperatur zeigt die Substanz bei Anregung mit UV-Licht, sowohl bei 366 nm als auch bei 254nm Anregungswellenlänge, eine orangene Lumineszenz.



**Abbildung 3.3-37** Orange Lumineszenz bei Raumtemperatur von **18** durch Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm.

### 3.4 *catena*-Halogenocuprate(I)

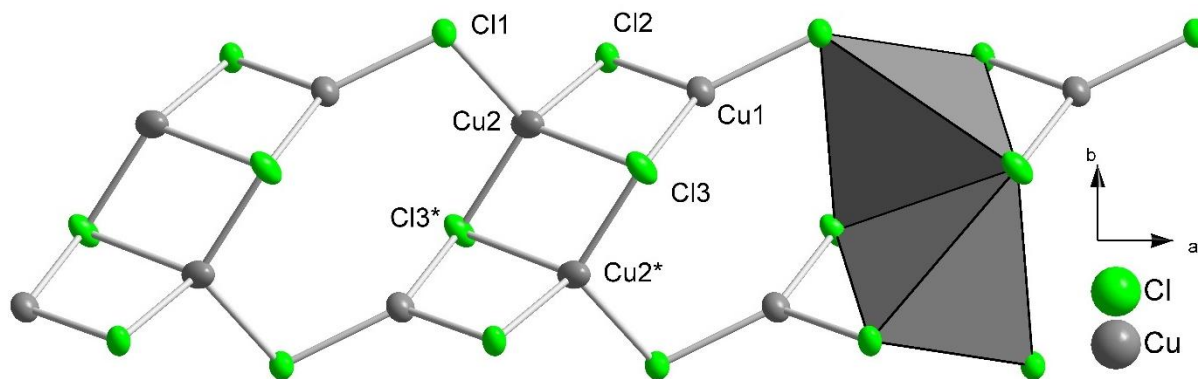
#### 3.4.1 *catena*-[HNMePip][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]

Die Verbindung *catena*-[HNMePip][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (**19**) wurde solvothermal aus Kupfer(I)chlorid (2 eq.) und protoniertem *N*-Methylpiperidinium-Chlorid (1 eq.) hergestellt. Die Reaktion lief über drei Tage in Aceton bei 115 °C ab. **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 4. Die kristallographischen Daten bei 123 K sind in **Tabelle 3.4-1** gelistet.

**Tabelle 3.4-1** Kristallographische Daten von **19** bei 123 K.

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> N ( <b>19</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	333.61
Messtemperatur/ K	123.0(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 6.350(1) <i>b</i> = 11.819(1) <i>c</i> = 14.641(1)
Winkel/ °	$\beta$ = 98.51(1)
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	1086.6(1)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.039
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.598
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
F(000)	664.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.181 × 0.112 × 0.092
2 $\theta$ Messbereich/ °	6.488 bis 56.558
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	13073
Unabhängige Reflexe	2697
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>sigma</sub>	0.0304; 0.0254
Daten/Restraints/Parameter	2697/0/165
GooF	1.049
Gütefaktoren [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0278, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0550
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0354, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0580
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	0.89/-0.88

**19** enthält eindimensionale Polyanionen entlang der kristallographischen *a*-Achse, die aus kantenverknüpften CuCl<sub>4</sub>-Doppeltetraedern bestehen, welche über trigonale CuCl<sub>3</sub>-Einheiten miteinander verknüpft werden, vgl. **Abbildung 3.4-1**.



**Abbildung 3.4-1** Polyanion in **19**, bestehend aus kantenverknüpften Doppeltetraedern, die über trigonal koordinierte Kupfereinheiten verknüpft sind. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

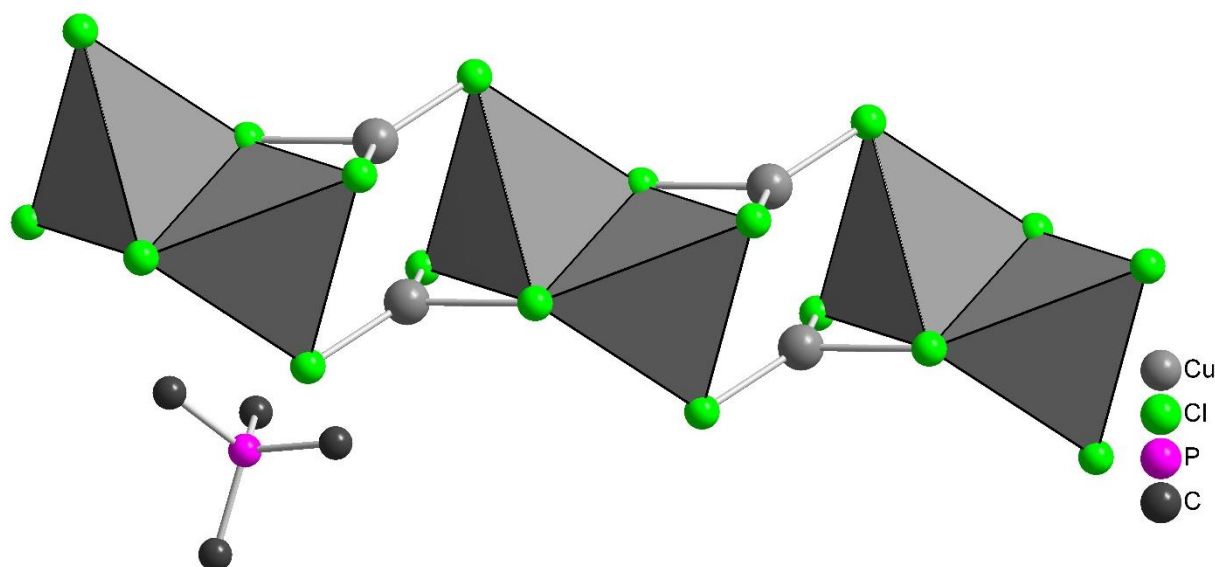
In **Tabelle 3.4-2** sind die Bindungslängen und Winkel innerhalb des Polyanions beschrieben. Die Koordination der Kupferlage Cu1 ist leicht verzerrt trigonal, aber annähernd planar, mit einer Cl-Cu-Cl-Winkelsumme von  $358.6(8)^\circ$ . Die zweite Kupferlage Cu2 ist verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Bindungslängen  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  im Bereich von  $2.297(1) - 2.585(3) \text{ \AA}$  und Tetraederwinkeln im Bereich von  $97.39(2) - 113.25(2)^\circ$ . Zwei der Chloridlagen (Cl1, Cl2) sind  $\mu$ -verbrückend, während die dritte (Cl3)  $\mu_3$ -verbrückend koordiniert ist. Durch die Verknüpfung eines Tetraeders mit einem weiteren Tetraeder und einer  $\text{CuCl}_3$ -Einheit treten zwei beachtenswerte Kupfer-Kupfer-Abstände  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  auf. Einer mit  $2.708(1) \text{ \AA}$  zwischen den zwei kantenverknüpften Tetraedern und der andere mit  $2.950(1) \text{ \AA}$  bei der Verknüpfung des Tetraeders mit der trigonalen Einheit. Der deutliche Unterschied der beiden Abstände ist durch die Kombination der Bindungslängen und Winkel zu erklären. Für den längeren Abstand  $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu2})$  sind die beiden Winkel kombiniert, die jeweils am stärksten von ihren Standardwerten abweichen. Der trigonale Winkel beträgt  $108.79(2)^\circ$  und der Tetraederwinkel beträgt  $97.39(2)^\circ$ . Die Kombination dieser beiden verkleinerten Winkel vergrößert die zugehörigen Cu1-Cl2/3-Cu2-Winkel und dadurch den Abstand der beiden Kupfer(I)atome zueinander.

**Tabelle 3.4-2** Abstände  $d(\text{Cu}-\text{Cl})$  und  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  und Bindungswinkel innerhalb des Polyanions in **19**.

Atom	Atom	Bindungslänge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$
Cu1	Cl1	2.216(1)	Cl1	Cu1	Cl2	122.41(3)
Cu1	Cl2	2.282(3)	Cl2	Cu1	Cl3	108.79(2)
Cu1	Cl3	2.281(1)	Cl3	Cu1	Cl1	127.40(3)
Cu2	Cl1	2.297(1)	Cl1	Cu2	Cl2	109.14(2)
Cu2	Cl2	2.349(2)	Cl1	Cu2	Cl3	111.55(2)
Cu2	Cl3	2.585(3)	Cl1	Cu2	Cl3*	113.23(3)
Cu2	Cl3*	2.322(1)	Cl2	Cu2	Cl3	97.39(2)
Cu1	Cu2	2.950(1)	Cl2	Cu2	Cl3*	111.15(3)
Cu2	Cu2*	2.708(1)	Cl3	Cu2	Cl3*	113.25(2)

In der Literatur ist bisher für keines der drei Halogene eine Kette in exakt dieser Verknüpfung beschrieben. Jedoch ist eine Verbindung von Andersson und Jagner publiziert, bei der in leicht anderer Verknüpfung auch Stränge vorliegen, in denen jeweils Doppeltetraeder über zwei trigonale Einheiten mit den nächsten verknüpft sind, vgl. **Abbildung 3.4-2**. Hierbei handelt es

sich um das Chlorocuprat(I) *catena*-[P(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] in dem ein tetramethyliertes Phosphoniumion als Kation vorliegt und das ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* kristallisiert.<sup>[177]</sup>



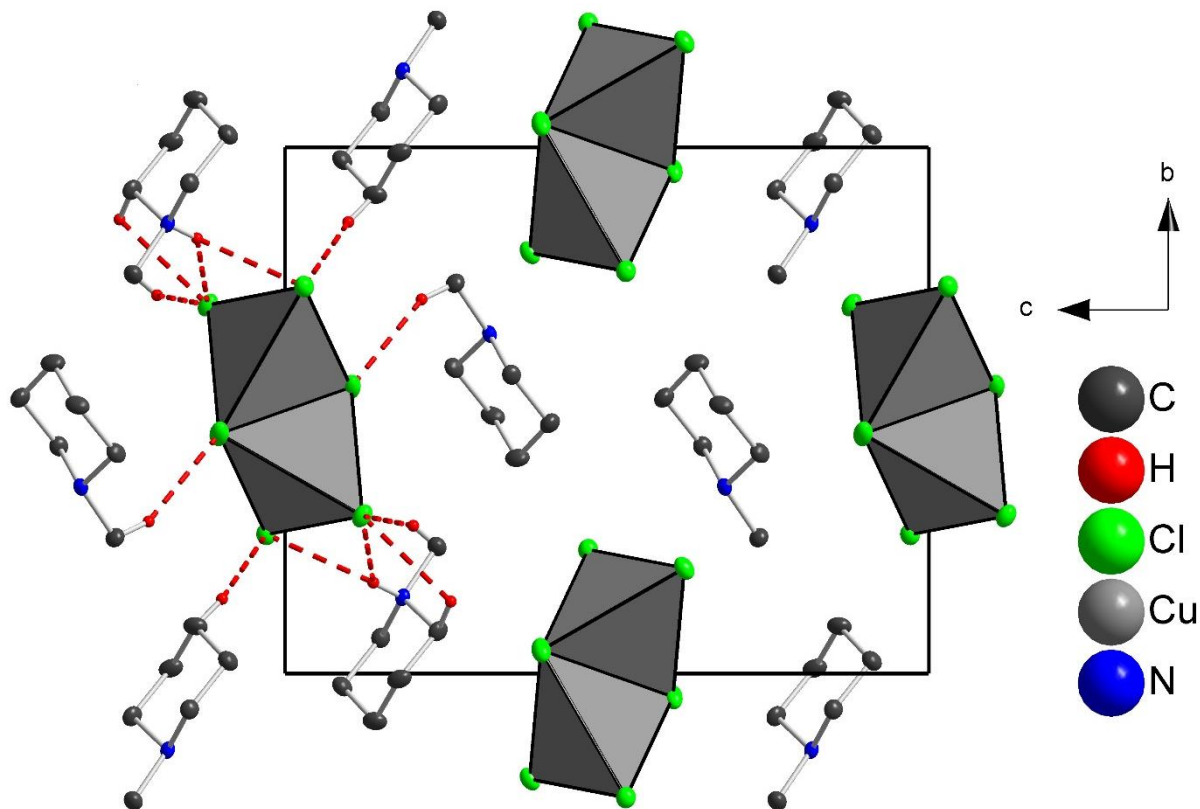
**Abbildung 3.4-2** Ausschnitt der Kette mit einem Kation der Verbindung *catena*-[P(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]. Die Quelle enthielt keine Wasserstofflagen.<sup>[177]</sup>

Als Kation in **19** wurde das protonierte und methylierte HNMePip-Kation verwendet. Dieses liegt, wie bereits in der Verbindung **18** ([HNMePip]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>], **Kapitel 3.3.7**) beschrieben, als Sesselkonformation mit der am Stickstoff gebundenen Methylgruppe in äquatorialer Position vor. Das Kation bildet sechs symmetrieunabhängige Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridionen der Polyanionenkette aus, die kürzer als die Summe der van der Waals Radien von 2.95 Å sind.<sup>[51]</sup> Betrachtet man die Bindungslängen und Winkel, so fällt insgesamt auf, dass diese Bindungen schwach sind, da die Winkel zum Teil deutlich von den idealen 180° abweichen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die geringe Ladungsdichte des Polyanions, da pro drei Chloridionen lediglich eine negative Ladung auftritt, welche zusätzlich über die Kette delokalisiert ist. Die kürzesten Bindungen treten wie gewohnt zu den Ammoniumprotonen auf, siehe **Tabelle 3.4-3**.

**Tabelle 3.4-3** Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **19**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Winkel	Winkel/ °
Cl1...H1	2.79(3)	N1-H1...Cl1	132(2)
Cl1...H3A	2.87(3)	C3-H3A...Cl1	150(2)
Cl2...H1	2.65(3)	N1-H1...Cl2	134(2)
Cl2...H1B	2.91(3)	C1-H1B...Cl2	117(2)
Cl2...H6B	2.89(3)	C6-H6B...Cl2	147(2)
Cl3...H6C	2.94(3)	C6-H6C...Cl3	158(2)

Betrachtet man die Packung der einzelnen Stränge entlang der  $a$ -Achse, so ergibt sich eine verzerrt tetragonale Anordnung für die Polyanionen. Die Stränge verlaufen parallel zur  $a$ -Achse und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den umliegenden HNMePip-Kationen aus. Diese Kationen liegen ebenso in Kolonnen entlang der  $a$ -Achse vor. Jeweils sechs dieser Kolonnen umgeben einen Polyanionenstrang, vgl. **Abbildung 3.4-3**.



**Abbildung 3.4-3** Ansicht der verzerrten tetragonalen Stabpackung entlang der  $a$ -Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen um einen Strang sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Alle nicht daran beteiligten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Substanz konnte nahezu phasenrein dargestellt werden, was durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt wurde. Demnach kristallisiert die Verbindung bei Raumtemperatur in einer etwa doppelt so großen Zelle mit den verfeinerten Zellparametern:  $a = 12.905(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.679(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.018(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90.10(2)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 2264(1) \text{ \AA}^3$ . Es konnten lediglich sechs Reflexe nicht indiziert werden, die jeweils sehr schwache Intensitäten hatten. Beim Vergleich der Röntgenpulverdaten mit den Einkristalldaten, die bei 123 K gemessen wurden, fällt die Verdopplung der  $a$ -Achse auf, welche auf einen Symmetrieabbau innerhalb der Polyanionenkette, die entlang der  $a$ -Achse verläuft, hinweist. Diese Beobachtung wurde ebenfalls in einer Raumtemperatur Einkristallmessung gemacht, welche jedoch aufgrund der deutlich schlechteren R-Werte, im Vergleich zu der hier beschriebenen Tieftemperaturmessung, nicht aufgeführt ist.

Die Verbindung zeigt bei Raumtemperatur keine Lumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht.



### 3.4.2 *catena*-[ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>5</sub>X<sub>7</sub>] (X = Br, I)

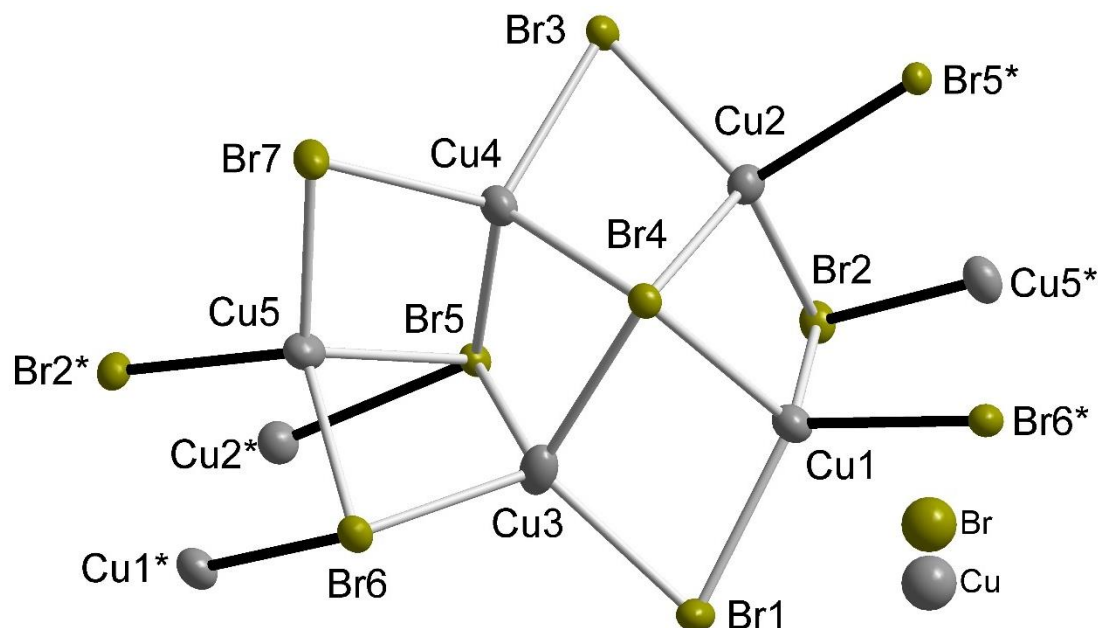
Die Verbindungen *catena*-[ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>5</sub>Br<sub>7</sub>] (**20**) und *catena*-[ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>] (**21**) wurden jeweils aus dem entsprechenden butylierten und methylierten Piperidinium-Halogenid Salz und Kupfer(I)halogenid hergestellt. **20** wurde bislang lediglich als vereinzelt Kristalle in einem 1:1-Ansatz der Edukte als Nebenphase zu Verbindung **15** ([ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]) beobachtet. **21** wurde deutlich reiner in einem der Produktstöchiometrie nahen 1:2-Ansatz synthetisiert. Die Reaktionsparameter waren für beide Solvothermalsynthesen gleich mit einer Reaktionsdauer von drei Tagen bei 115 °C in Aceton. Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit *Z* = 8. Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 3.4-4** gelistet.

**Tabelle 3.4-4** Kristallographische Daten von **20** bei 123 K und **21** bei 293 K.

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>7</sub> Cu <sub>5</sub> N <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> Cu <sub>5</sub> I <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ( <b>21</b> )
Molare Masse/ g·mol <sup>-1</sup>	1190.65	1516.55
Messtemperatur/ K	123.0(1)	293(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 22.819(1) <i>b</i> = 12.910(1) <i>c</i> = 22.343(1)	<i>a</i> = 24.004(1) <i>b</i> = 13.554(1) <i>c</i> = 23.338(1)
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	6582.2(2)	7592.6(3)
<i>Z</i>	8	8
Berechnete Dichte/ g·cm <sup>-3</sup>	2.403	2.653
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	11.692	8.461
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
F(000)	4552.0	5536.0
Kristallgröße/ mm <sup>3</sup>	0.44 × 0.145 × 0.076	0.14 × 0.049 × 0.033
2 $\theta$ Messbereich/ °	6 bis 52.744	5.722 bis 52.74
Indexbereich	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	31611	24895
Unabhängige Reflexe	6720	7700
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>sigma</sub>	0.0289; 0.0219	0.0238; 0.0258
Daten/Restraints/Parameter	6720/0/483	7700/0/311
GooF	1.047	1.042
Gütefaktoren [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0202, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0410	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0308, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0589
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0271, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0431	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0464, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0648
Restelektronendichte/ e · Å <sup>-3</sup>	0.70/-0.88	1.13/-0.90

Die Verbindungen **20** und **21** sind isotyp und bestehen jeweils aus einer Polyanionenkette, die von ButNMePip-Kationen umgeben ist. Das Polyanion ist aus [Cu<sub>5</sub>X<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten (X = Br, I) aufgebaut, die sich aus kantenverknüpften Tetraedern zu einer Kette zusammensetzen. Alle Kupferatome sind tetraedrisch koordiniert. Drei Bromatome sind  $\mu$ -verbrückend (Br1, Br3, Br7),

zwei  $\mu_3$ -verbrückend (Br2, Br6) und zwei weitere sind  $\mu_4$ -verbückend (Br4, Br5) koordiniert, vgl. **Abbildung 3.4-4**.



**Abbildung 3.4-4** Asymmetrische Einheit als Ausschnitt des Polyanions von **20**. Schwarze Bindungen zu den mit Stern markierten Atomen zeigen die Verknüpfung zu benachbarten asymmetrischen Einheiten. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

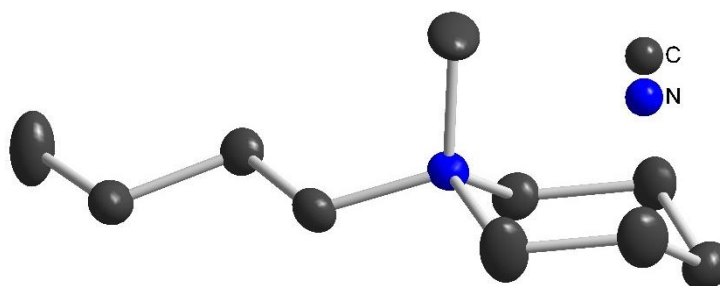
Die Anionenketten in **20** und **21** sind ausschließlich aus Tetraedern aufgebaut. Sämtliche Bindungslängen der Iodidverbindung **21** sind, wie zu erwarten länger als die entsprechenden der Bromidverbindung **20**, wobei man beachten muss, dass der Messtemperaturunterschied diesen Effekt zusätzlich verstärkt. Beim Vergleich der einzelnen Bindungslängen in **Tabelle 3.4-5** zeigt sich, dass innerhalb jedes Tetraeders ausnahmslos die Bindungen mit zunehmender  $\mu$ -Verbrückung länger werden. In **20** treten Verbrückungen  $d(\text{Cu}-\mu\text{Br})$  im Bereich von 2.408(1) - 2.459(1) Å,  $d(\text{Cu}-\mu_3\text{Br})$  zwischen 2.463(1) - 2.529(1) Å und  $d(\text{Cu}-\mu_4\text{Br})$  zwischen 2.481(1) - 2.698(1) Å auf. In der Iodidverbindung **21** liegen diese Verbrückungen jeweils zwischen  $d(\text{Cu}-\mu\text{I})$  2.606(1) - 2.631(1) Å,  $d(\text{Cu}-\mu_2\text{I})$  zwischen 2.628(1) - 2.691(1) Å und  $d(\text{Cu}-\mu_4\text{I})$  zwischen 2.651(1) - 2.781(1) Å. Auffällig ist vor allem die deutlich vergrößerte Streuung der Werte der  $\mu_4$ -Verbrückungen. Diese wird in zwei unterschiedlichen Geometrien realisiert. Die X4-Lage (X = Br, I) steht an der Spitze einer quadratischen Pyramide, deren Grundfläche von Cu1 - Cu4 aufgespannt wird. Die X5-Lage ist von einer deutlich anderen Koordinationsgeometrie umgeben, vgl. **Abbildung 3.4-4**.

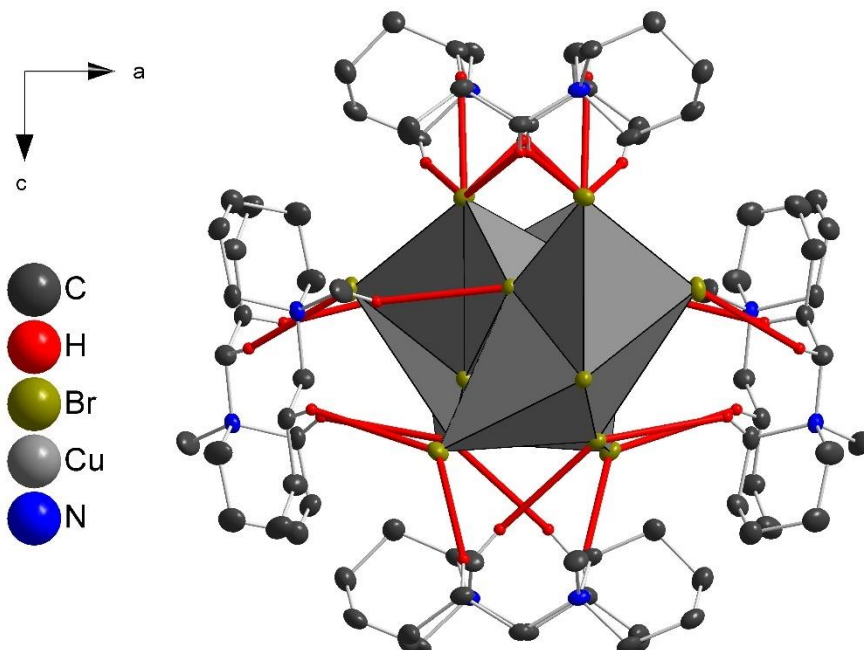
**Tabelle 3.4-5** Bindungslängen der Komplexanionen in **20** und **21**.

Atom	Atom	Bindungslänge/ Å	Atom	Atom	Bindungslänge/ Å
Cu1	$\mu$ -Br1	2.427(1)	Cu1	$\mu$ -I1	2.624(1)
Cu1	$\mu_3$ -Br2	2.529(1)	Cu1	$\mu_3$ -I2	2.677(1)
Cu1	$\mu_4$ -Br4	2.577(1)	Cu1	$\mu_4$ -I4	2.740(1)
Cu1	$\mu_3$ -Br6*	2.515(1)	Cu1	$\mu_3$ -I6*	2.691(1)
Cu2	$\mu_3$ -Br2	2.463(1)	Cu2	$\mu_3$ -I2	2.628(1)
Cu2	$\mu$ -Br3	2.444(1)	Cu2	$\mu$ -I3	2.624(1)
Cu2	$\mu_4$ -Br4	2.585(1)	Cu2	$\mu_4$ -I4	2.716(1)
Cu2	$\mu_4$ -Br5*	2.520(1)	Cu2	$\mu_4$ -I5*	2.688(1)
Cu3	$\mu$ -Br1	2.415(1)	Cu3	$\mu$ -I1	2.617(1)
Cu3	$\mu_4$ -Br4	2.690(1)	Cu3	$\mu_4$ -I4	2.776(1)
Cu3	$\mu_4$ -Br5	2.481(1)	Cu3	$\mu_4$ -I5	2.651(1)
Cu3	$\mu_3$ -Br6	2.469(1)	Cu3	$\mu_3$ -I6	2.649(1)
Cu4	$\mu$ -Br3	2.459(1)	Cu4	$\mu$ -I3	2.631(1)
Cu4	$\mu_4$ -Br4	2.565(1)	Cu4	$\mu_4$ -I4	2.753(1)
Cu4	$\mu_4$ -Br5	2.561(1)	Cu4	$\mu_4$ -I5	2.713(1)
Cu4	$\mu$ -Br7	2.433(1)	Cu4	$\mu$ -I7	2.591(1)
Cu5	$\mu_3$ -Br2*	2.481(1)	Cu5	$\mu_3$ -I2*	2.666(1)
Cu5	$\mu_4$ -Br5	2.698(1)	Cu5	$\mu_4$ -I5	2.781(1)
Cu5	$\mu_3$ -Br6	2.488(1)	Cu5	$\mu_3$ -I6	2.688(1)
Cu5	$\mu$ -Br7	2.408(1)	Cu5	$\mu$ -I7	2.606(1)

Der Literaturvergleich zeigt, dass bisher keine isostrukturellen Polyanionen publiziert wurden. Jedoch sind sieben Verbindungen von R.D. Pike et al. beschrieben, die sehr große Ähnlichkeiten zeigen.<sup>[178]</sup> Diese sieben Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen von Kationen einteilen. Die erste Gruppe umfasst drei am Stickstoffatom unterschiedlich alkylierte Pyrridiniumionen. Für C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylketten wurden stets Polyanionen aus [Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten erhalten. Von diesem Ergebnis ausgehend wurde eine zweite Kationengruppe verwendet. Deren Grundlage war ein butyliertes Pyrridiniumion, welches in meta-Position vier verschiedene Substituenten aufwies. Namentlich handelte es sich um Cyano-, Chloro-, Bromo- bzw. Methoxy-Substituenten. Die ringsubstituierten Kationen hatten gemeinsam, dass sie alle mit Acetonitril als Solvat kristallisierten.

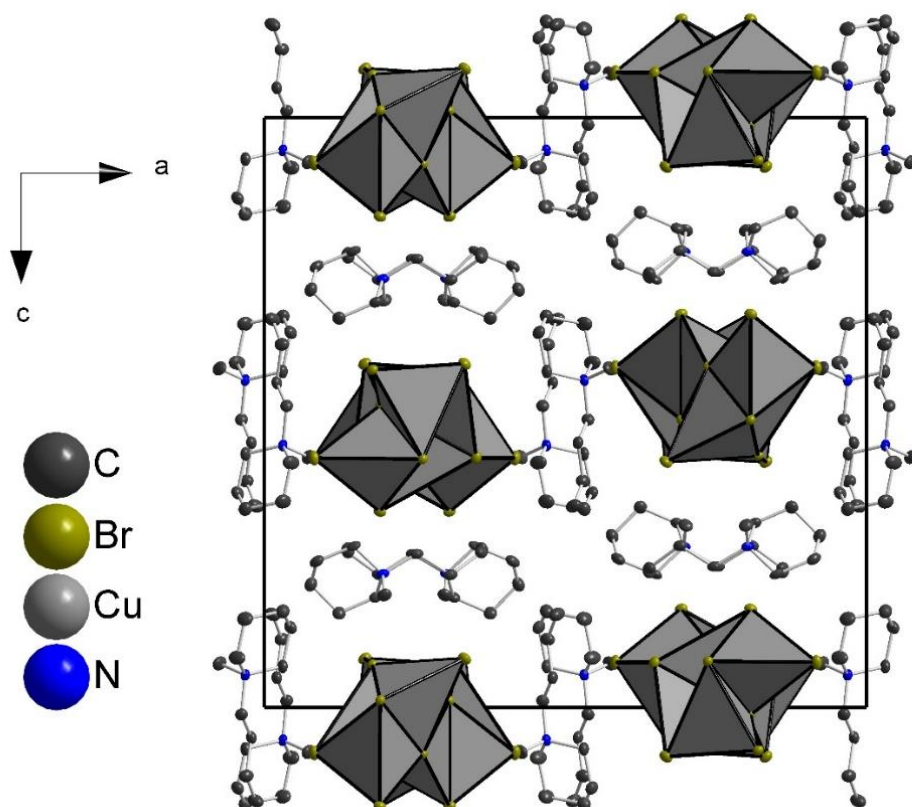
Bei den Kationen der Verbindungen **20** und **21** handelt es sich um das butylierte und methylierte Piperidinium Kation, vgl. **Kapitel 3.3.6**. In beiden Verbindungen liegen je zwei kristallographisch unterscheidbare Kationen vor. In diesen Verbindungen handelt es sich ausschließlich um die Konformation des Kations mit der längeren Butylkette in äquatorialer Stellung am Piperidiniumringsystem, vgl. **Abbildung 3.4-5**.


**Abbildung 3.4-5** Beispielkation der Verbindung **20** mit äquatorialer Stellung des Butylrests. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 3.4-6** Polyanionenstrang parallel zur *b*-Achse umgeben von Kolonnen von abwechselnd ausgerichteten ButNMePip-Kationen in **20**. Wasserstoffbrückenbindungen sind rot eingezeichnet und alle nicht relevanten Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In den Verbindungen **20** und **21** liegen einige C-H...X-Wechselwirkungen ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) vor, welche kürzer als die Summe der jeweiligen van der Waals Radien sind. Bei Verbindung **20** liegen elf Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungslängen im Bereich von 2.87(3) - 3.05(3) Å und Winkeln von 129.1(1) - 166.9(1)° vor, vgl. **Abbildung 3.4-6**. In Verbindung **21** liegen fünf Wasserstoffbrücken im Bereich von 3.04(1) - 3.17(1) Å mit Winkeln von 139.0(7) - 175.3(6)° vor. Für beide Verbindungen liegen zusätzlich zahlreiche schwächere Wasserstoffbrückenbindungen mit etwas größeren Abständen als die Summe der entsprechenden van der Waals Radien vor. **Abbildung 3.4-7** zeigt die Gesamtansicht der Elementarzelle ohne Wasserstoffatome. Die Polyanionenstränge verlaufen allesamt entlang der *b*-Achse und nehmen die Form einer verzerrten hexagonalen Stabpackung ein. Die Stränge sind jeweils von Kationen umgeben, welche ebenfalls in Kolonnen entlang der *b*-Achse angeordnet sind. Die Kationen innerhalb der Kolonnen sind so angeordnet, dass hintereinander immer abwechselnd ein Piperidiniumring und eine Butyl-Seitenkette gestapelt sind.



**Abbildung 3.4-7** Polyanionenstränge parallel zur *b*-Achse umgeben von Kolonnen von abwechselnd ausgerichteten ButNMePip-Kationen in **20**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt wurde **20** lediglich vereinzelt als Nebenphase zu **15** erhalten und konnte bisher nicht in größeren Mengen synthetisiert werden. Deshalb kann keine Aussage über die Lumineszenzeigenschaften getroffen werden.

Von Verbindung **21** konnte deutlich mehr Substanz synthetisiert werden. Um auf Phasenreinheit zu prüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mit Hilfe des Visser-Algorithmus indiziert. Demnach kristallisiert **21** in einer orthorhombischen Zelle. Folgende Zellparameter wurden bestimmt und verfeinert:  $a = 23.80(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.31(3) \text{ \AA}$  und  $c = 13.87(1) \text{ \AA}$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 7692(9) \text{ \AA}^3$ . Das Pulverdiffraktogramm zeigt jedoch einige Fremdreﬂexe mit einer relativen Intensität von bis zu 10 %, was zeigt, dass auch **21** nicht phasenrein dargestellt wurde. Bei dieser Verbindung kann jedoch eine Aussage über die Lumineszenz getroffen werden. Da die leicht verunreinigte Probe der Verbindung **21** keine Lumineszenz bei Raumtemperatur zeigte, kann davon ausgegangen werden, dass **21** bei Raumtemperatur nicht luminesziert.

### 3.5 Zweidimensionale Halogenocuprate(I)

#### 3.5.1 ${}^2_{\infty}[\text{HNMePip}]_4[\text{Cu}_{11}\text{I}_{15}]$

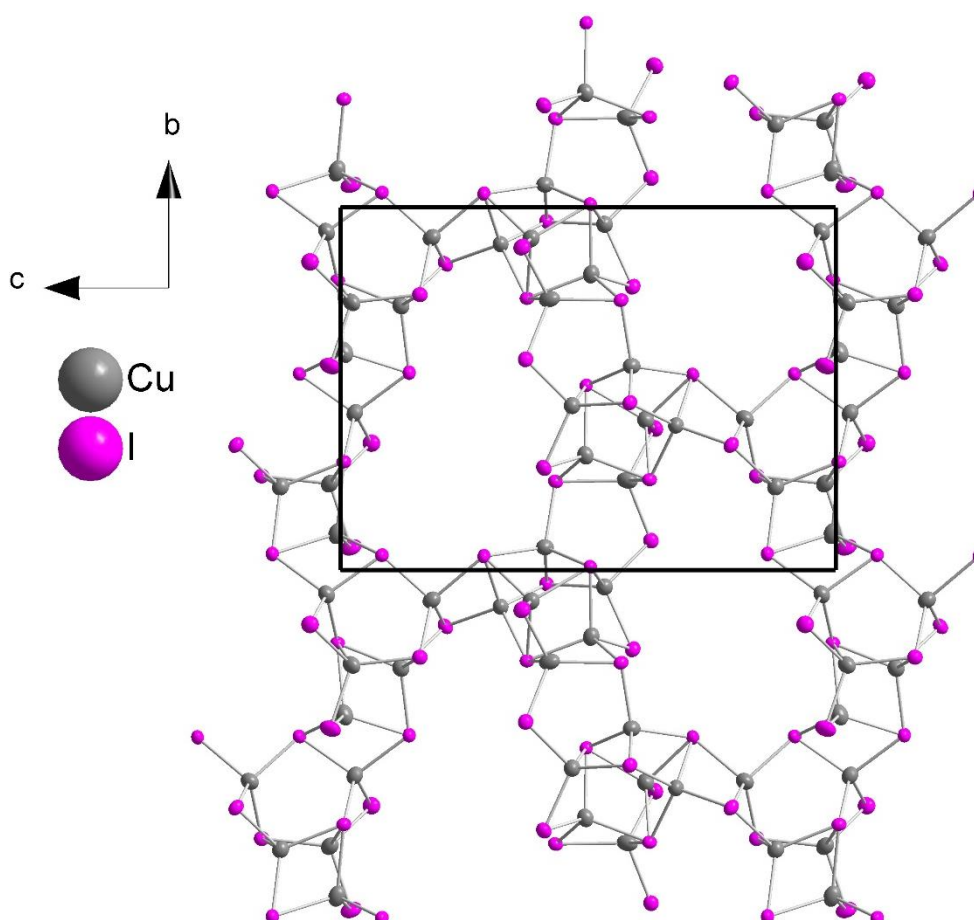
Die Verbindung  ${}^2_{\infty}[\text{HNMePip}]_4[\text{Cu}_{11}\text{I}_{15}]$  (**22**) nimmt eine gesonderte Stellung innerhalb dieser Arbeit ein, da sie der einzige Vertreter der Gruppe der zweidimensionalen Halogenocuprate(I) ist. Sie wurde solvothermal bei 115 °C für 3 Tage in Aceton synthetisiert. Als Edukte wurde das protonierte *N*-Methylpiperidinium-Iodid (1 eq.) und Kupfer(I)iodid (2 eq.) verwendet. **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit  $Z = 2$ . Die kristallographischen Daten bei 291 K sind in **Tabelle 3.5-1** gelistet.

**Tabelle 3.5-1** Kristallographische Daten von **22** bei 291 K.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cu}_{11}\text{I}_{15}\text{N}_4$ ( <b>22</b> )
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3003.16
Messtemperatur/ K	291.0(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 11.615(1)$ $b = 13.817(1)$ $c = 19.310(1)$
Winkel/ °	$\beta = 102.41(1)$
Zellvolumen/ Å <sup>3</sup>	3026.5(1)
$Z$	2
Berechnete Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.296
Absorptionskoeffizient/ $\text{mm}^{-1}$	11.454
F(000)	2684.0
Kristallgröße/ $\text{mm}^3$	$0.283 \times 0.097 \times 0.068$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
$2\theta$ Messbereich/ °	5.796 bis 52.742
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 17, -24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	27522
Unabhängige Reflexe	12318
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0307; 0.0460
Daten/Restraints/Parameter	12318/1/491
GooF	1.030
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0338, wR_2 = 0.0683$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0380, wR_2 = 0.0708$
Restelektronendichte/ $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.02/-0.92
Flack Parameter	0.02(2)

Verbindung **22** ist aus einem zweidimensionalen Anionengerüst aufgebaut, welches sich aus asymmetrischen  $[\text{Cu}_{11}\text{I}_{15}]^{4-}$ -Einheiten zusammensetzt. Dieses zweidimensionale Gerüst bildet Schichten, die in der *bc*-Ebene liegen und entlang der *a*-Achse gestapelt werden. Alle Kupferatome sind tetraedrisch koordiniert. Diese Tetraeder sind durch Kanten- und

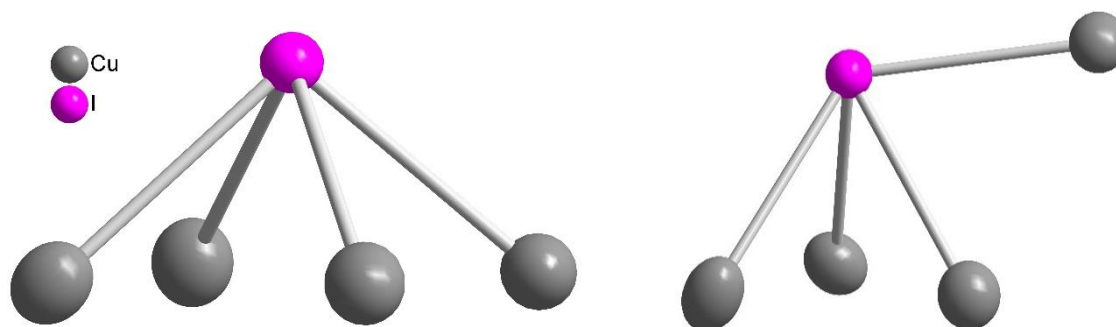
Eckenverknüpfungen miteinander verbunden. Für die Iodoliganden tritt eine  $\mu$ - bis  $\mu_4$ -Verbrückung auf. Von den 15 unterscheidbaren Iodoliganden sind fünf  $\mu$ -verbrückend, sechs  $\mu_3$ -verbrückend und vier  $\mu_4$ -verbrückend koordiniert.



**Abbildung 3.5-1** Verknüpfte Tetraeder, die eine Cuprat(I)schicht in der  $bc$ -Ebene ausbilden. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aufgrund der großen asymmetrischen Einheit tritt eine große Anzahl an individuellen Bindungslängen  $d(\text{Cu-I})$  auf. Zusammengefasst liegen die Bindungslängen im Bereich von 2.579(3) - 2.658(3) Å für  $d(\text{Cu-}\mu\text{I})$ , 2.596(2) - 2.730(3) für  $d(\text{Cu-}\mu_3\text{I})$  und 2.647(3) - 2.835(3) für  $d(\text{Cu-}\mu_4\text{I})$ . Die I-Cu-I-Bindungswinkel liegen im Bereich von 93.53(6) - 125.46(8)° mit den beiden am stärksten vom idealen Tetraederwinkel abweichenden Winkeln am Cu4-Atom. Der Durchschnitt aller 66 Tetraederwinkel beträgt 109.4(1)° und liegt damit, im Rahmen des Fehlers, beim idealen Tetraederwinkel. Es kann der normale Trend beobachtet werden, dass die Bindungen, mit zunehmender Verbrückung am Halogenoliganden, länger werden. Die auffallend größte Varianz der Bindungslängen tritt, wie bereits bei den beiden *catena*-Verbindungen im vorherigen **Kapitel 3.4.2**, bei der  $\mu_4$ -Verbrückung auf. Auch in diesem Kapitel unterscheiden sich die Koordinationspolyeder um den  $\mu_4$ -Liganden zum Teil sehr deutlich. Von den hier vorliegenden vier  $\mu_4$ -verbrückenden Iodoliganden nimmt lediglich einer die Form einer quadratischen Pyramide an, bei welcher der Iodoligand an der Spitze steht. Die anderen drei zeigen jeweils eine ähnliche Koordinationsgeometrie, die sich jedoch deutlich von der

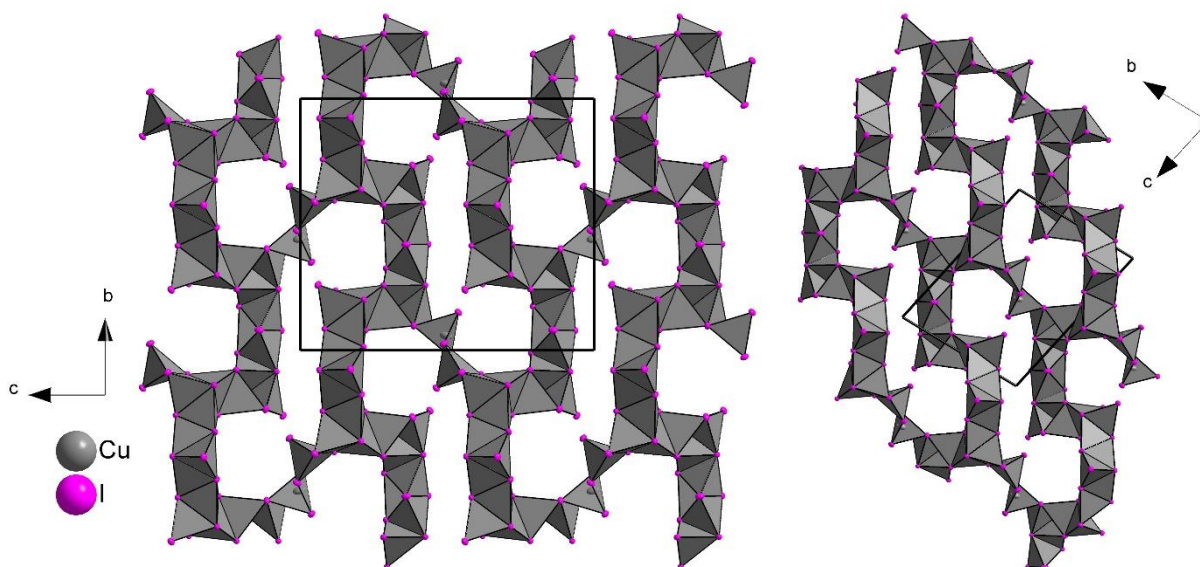
quadratischen Pyramide unterscheidet. Diese lässt sich als eine Art trigonale Pyramide beschreiben, bei der die Bindung zum vierten Kupferatom parallel zur Grundfläche der Pyramide ist, vgl. **Abbildung 3.5-2**.



**Abbildung 3.5-2** Darstellung der beiden verschiedenen  $\mu_4$ -Verbrückungen innerhalb der Verbindung **22**. Links: Iodoligand an der Spitze einer quadratischen Pyramide. Rechts: Iodoligand an der Spitze einer trigonalen Pyramide mit einer, zur Grundfläche parallelen, vierten Bindung zum vierten Kupferatom. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Literatur sind bisher einige Vertreter für zweidimensionale Schichtcuprate(I) bekannt.<sup>[29-35]</sup> Besonders interessant im Zusammenhang mit diesem Kapitel ist die Publikation von Li und Zhang.<sup>[33]</sup> Sie beschreiben zwei verschiedene Polymorphe eines zweidimensionalen  $[\text{Cu}_{11}\text{I}_{17}]^{6-}$ -Netzwerks mit zweifach alkylierten Dabco-Kationen. Bei den Kationen handelt es sich um ein methyliertes und ethyliertes Dabco ( $[\text{meDabco}]^{2+}$ ) sowie ein an beiden Stickstoffatomen ethyliertes Dabco ( $[\text{deDabco}]^{2+}$ ), welches zweimal in der Verbindung vorliegt. Daraus ergibt sich die Summenformel  $[\text{deDabco}]_2[\text{meDabco}][\text{Cu}_{11}\text{I}_{17}]$ . In beiden Polymorphen ist je eines der Kupferatome trigonal planar koordiniert, während alle anderen zehn Kupferatome, wie in **22**, tetraedrisch koordiniert sind. Die Schichten liegen jeweils in der *bc*-Ebene und sind entlang der *a*-Achse gestapelt. Der Unterschied der beiden Polymorphe liegt darin, wie die Hohlräume, die durch die Stapelung entlang der *a*-Achse Kanäle ausbilden, angeordnet sind und in der räumlichen Verteilung der Kationen, vgl. **Abbildung 3.5-3**.





**Abbildung 3.5-3** Tetraedernetzwerke der beiden Polymorphe von  $[\text{deDabco}]_2[\text{meDabco}][\text{Cu}_{11}\text{I}_{17}]$ . Links: Polymorph 1; rechts: Polymorph 2. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

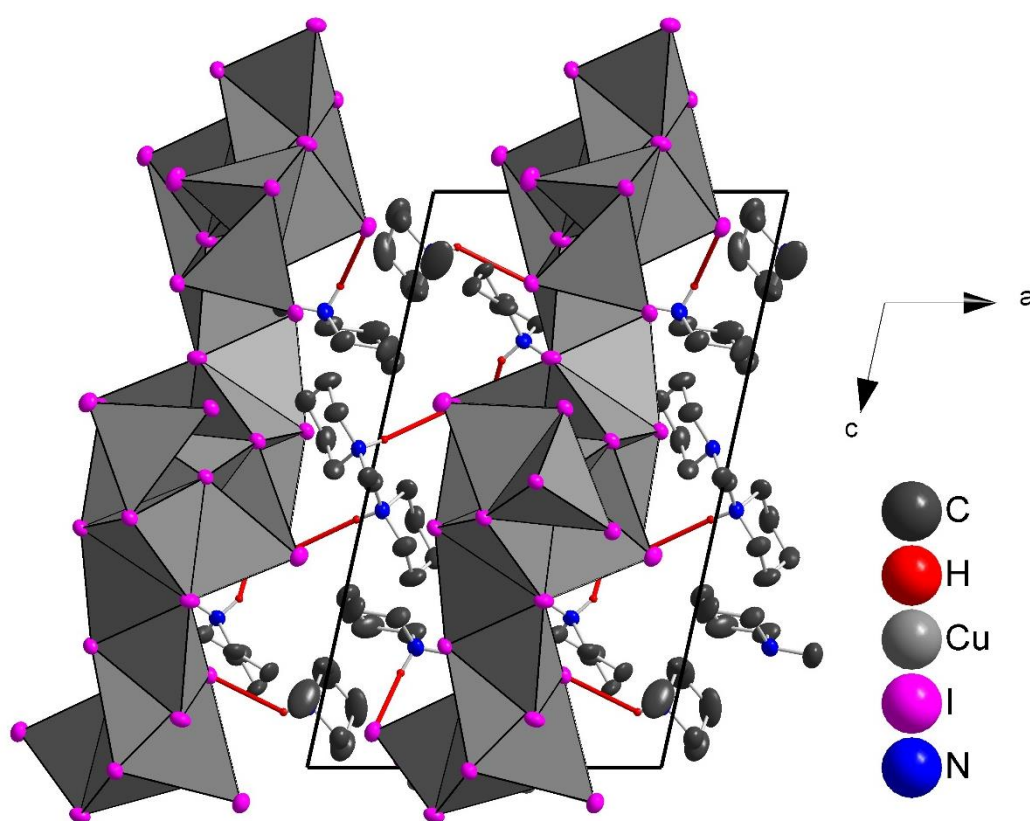
Die Kationen der Literaturverbindung liegen bei beiden Polymorphen sowohl zwischen den Schichten als auch in den Kanälen, die von den Hohlräumen gebildet werden, vor. Es kann jedoch eine unterschiedliche Aufteilung beobachtet werden. In Polymorph 1 liegen alle deDabco-Kationen zwischen den Schichten vor, wohingegen die meDabco-Kationen ausschließlich in den Hohlräumen liegen. In Polymorph 2 verändert sich die Anordnung, sodass in den Hohlräumen ein deDabco-Kation vorliegt und zwischen den Schichten sowohl ein meDabco- als auch ein deDabco-Kation angeordnet ist. Die Hohlräume dieser Verbindung sind deutlich größer als die Hohlräume in **22** was den Kationen die Koordination innerhalb dieser Kanäle ermöglicht.

Bei den Kationen der Verbindung **22** handelt es sich um das protonierte und methylierte HNMePip-Kation, welches bereits in Verbindung **18** und **19** verwendet wurde. Von diesem Kation treten in Verbindung **22** vier kristallographisch unterscheidbare Einheiten auf, die sich jedoch nicht signifikant unterscheiden. Jedes Kation liegt, wie in den beiden vorherigen Verbindungen (**18**, **19**) in der typischen Sesselkonformation mit dem Methylrest in äquatorialer Position vor. Die Kationen sind ausschließlich zwischen den Schichten angeordnet und bilden über ihre Wasserstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu Iodatomen der Cuprat(I)-schichten aus, vgl. **Abbildung 3.5-4**. Die vier unterscheidbaren Ammoniumprotonen bilden die vier kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen mit Längen  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  von 2.595(2) - 2.863(1) Å und N-H $\cdots$ I-Bindungswinkel von 137.5(7) - 166.8(7)° aus, vgl. **Tabelle 3.5-2**.

**Tabelle 3.5-2** Bindungslängen und Winkel der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen in **22**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Winkel	Winkel/ °
I12...H1	2.863(1)	N1-H1...I12	140.1(6)
I13...H2	2.595(2)	N2-H2...I13	166.8(7)
I3...H3	2.768(2)	N3-H1...I3	137.5(7)
I2...H4	2.812(1)	N4-H2...I2	143.3(7)

Zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen der Ammoniumprotonen werden sehr viele Wasserstoffbrückenbindungen von den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausgebildet. Diese liegen im Bindungslängenbereich  $d(\text{H}\cdots\text{I})$  3.05 - 3.60 Å. Jedoch sind von diesen lediglich drei kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Iod und Wasserstoff (3.18 Å<sup>[51]</sup>).



**Abbildung 3.5-4** Ansicht entlang der Schichten. Wasserstoffbrückenbindungen sind rot eingezeichnet. Alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zur Überprüfung auf Phasenreinheit wurde von Verbindung **22** ein Röntgenpulverdiffraktogramm vermessen. Die Verfeinerung ergab folgende Zellparameter bei Raumtemperatur:  $a = 11.596(4)$  Å,  $b = 13.802(6)$  Å,  $c = 19.266(6)$  Å und  $\beta = 102.56(2)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 3010(2)$  Å<sup>3</sup>. Die Zellparameter stimmen sehr gut mit den Einkristalldaten überein. Das Pulverdiffraktogramm zeigt jedoch einige Fremdreﬂexe, von denen der intensivste eine relative Intensität von 9 % aufweist. Eine phasenreine Herstellung der Verbindung **22** war bisher nicht möglich.

Bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm zeigte die Substanz eine homogene hellgrüne Lumineszenz. Diese stammt vermutlich von der Verbindung **22**, was jedoch aufgrund der fehlenden Phasenreinheit nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnte.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind die Synthese, Strukturchemie und Lumineszenzmessungen neuer Halogenocuprate(I) beschrieben. Es konnten 22 neue Halogenocuprate(I) synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei handelte es sich um ein gemischtes Bromo-Iodocuprat(I), zwei Chlorocuprate(I), neun Bromocuprate(I) und zehn Iodocuprate(I) von denen die Mehrzahl (18) den Inselhalogenocupraten(I), drei Verbindungen den catena-Halogenocupraten(I) und eine Verbindung den zweidimensionalen Halogenocupraten(I) zuzuordnen ist. Des Weiteren wurden stellvertretend für die zwei verwendeten Eduktsysteme die Verbindung Dabcobutyl-Iodid (**E1**) als Vertreter der Dabco-basierten Edukte und *HN*-Methylpiperidinium-Iodid (**E2**) als Vertreter der Piperidinium-basierten Systeme genauer betrachtet und charakterisiert. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag sowohl auf dem strukturchemischen Aufbau als auch auf den Lumineszenzeigenschaften der neu synthetisierten Verbindungen und dem Versuch einen Zusammenhang zwischen Strukturen und Lumineszenzen zu erkennen. Deshalb werden diese zwei Aspekte im Rahmen dieses Kapitels noch einmal zusammengefasst und übersichtlich dargestellt.

### 4.1 Übersicht der N-H...X- und C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I)

Zentraler Aspekt der strukturchemischen Beschreibung der neu synthetisierten Verbindungen innerhalb dieser Arbeit sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die bei jeder aufgeführten Verbindung vorliegen. Genauer gesagt treten je nach Art des verwendeten Kations zwei verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen auf, die jeweils entweder von stickstoff- oder kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatomen ausgebildet werden. In dieser Zusammenfassung sollen die Wasserstoffbrückenbindungslängen nach Halogenen sortiert gegenübergestellt werden. Die gemischt halogenierte Verbindung **9** wird in dieser Aufstellung nicht aufgeführt, da durch die Mischbesetzung der Halogenlagen lediglich gemittelte Werte vorliegen. In den folgenden Tabellen wird von jeder Verbindung jeweils die kürzeste Wasserstoffbrücke der an stickstoff- bzw. kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome mit zugehörigem *R*-H...X-Bindungswinkel (*R* = C, N; X = Cl, Br, I.) aufgelistet.

**Tabelle 4.1-1** Jeweils kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der neu synthetisierten Chlorocuprate(I).

Verbindung	N-H...Cl/ Å; $\angle$ / °	C-H...Cl/ Å; $\angle$ / °	Anion	Kation	T/ K
<b>R1</b>	2.593(1); 130.5(1)	2.842(1); 137.5(2)	CuCl <sub>3</sub>	DabcoH <sub>2</sub>	293
<b>3</b>	/	2.682(4); 163.8(1)	CuCl <sub>3</sub>	DabcoBu	293
<b>19</b>	2.65(3); 134(2)	2.87(3); 150(2)	${}_{\infty}^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$	HNMePip	123
EKEHEJ <sup>[179]</sup>	2.24(8); 167(3)	2.81(7); 150(3)	CuCl <sub>3</sub>	NMe <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	190
BICPAG <sup>[180]</sup>	2.37(3); 159(2)	2.847(5); 132.6(1)	CuCl <sub>3</sub>	Piperazindium	100

**Tabelle 4.1-1** umfasst die Daten der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen der Chlorocuprate(I) **R1**, **3** und **19**. Für eine bessere Einordnung der Werte wurden noch die beiden literaturbekannten Verbindungen  $[\text{NMe}_2\text{H}_2]_2[\text{CuCl}_3]$  mit dem Dimethylammoniumkation (CCDC: EKEHEJ)<sup>[179]</sup> und  $[\text{PiperazinH}_2][\text{CuCl}_3]$  mit dem zweifach protonierten Piperazindium Dikation (CCDC: BICPAG)<sup>[180]</sup> ergänzt. Der Vergleich zeigt den klassischen Trend, dass die N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen kürzer als die C-H...Cl-Brücken sind.

**Tabelle 4.1-2** Jeweils kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der neu synthetisierten Bromocuprate(I).

Verbindung	N-H...Br/ Å; $\alpha/^\circ$	C-H...Br/ Å; $\alpha/^\circ$	Anion	Kation	T/ K
<b>1</b>	2.73(1); 130.65(8)	2.891(1); 136.3(1)	CuBr <sub>3</sub>	DabcoH <sub>2</sub>	123
<b>4</b>	/	2.822(3); 147.8(2)	CuBr <sub>3</sub>	DabcoBu	293
<b>5</b>	/	2.818(1); 159.5(4)	CuBr <sub>3</sub>	DabcoPent	123
<b>7</b>	/	2.682(1); 153.3(7)	CuBr <sub>4</sub>	DabcoEt <sub>2</sub>	123
<b>8</b>	/	2.851(1); 153.2(3)	Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	DabcoBu	293
<b>13</b>	2.415(7); 162.6(3)	2.82(1); 155.1(8)	Cu <sub>4</sub> Br <sub>9</sub>	HPip	295
<b>15</b>	/	2.85(2); 157(2)	Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	ButNMePip	123
<b>18</b>	2.439(1); 177.5(3)	2.83(7); 153(5)	Cu <sub>3</sub> Br <sub>6</sub>	HNMePip	293
<b>20</b>	/	2.87(3); 150(2)	${}_{\infty}^1[\text{Cu}_5\text{Br}_7]$	ButNMePip	123

**Tabelle 4.1-2** listet die Daten der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen der neun in dieser Arbeit neu vorgestellten Bromocuprate(I) auf. Betrachtet man die Bindungslängen und Bindungswinkel ausgehend von den Ammoniumprotonen so fällt auf, dass sich die Bindung bei **1** deutlich von **13** bzw. **18** unterscheidet. Die Bindung ist deutlich länger mit einem ungünstigeren Winkel. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Ammoniumproton in **1** zwei Wasserstoffbrücken zu zwei verschiedenen Bromoliganden ausbildet, wohingegen die Ammoniumprotonen in **13** und **18** nur an jeweils einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. Die Varianz der Bindungslängen der C-H...Br-Wasserstoffbrückenbindungen ist deutlich geringer. Ein Ausreißer in dieser Reihe stellt die Verbindung **7** dar, welche mit ihrem selten auftretenden  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ -Komplexanion über ein Anion mit sehr hoher Ladungsdichte verfügt. Das Zusammenspiel zwischen Bindungslänge und Winkel ist auch bei den übrigen Wasserstoffbrückenbindungen gut sichtbar. Bei Verbindung **5** liegt die, nach **7**, kürzeste Bindung gepaart mit dem größten Winkel und umgekehrt bei **1** die längste Bindung zusammen mit dem kleinsten Winkel vor. Der Einfluss der Temperatur ist aus dieser Aufstellung nicht ersichtlich und scheint eine untergeordnete Rolle zu spielen, da sowohl die kürzeste als auch die längste der hier aufgelisteten Bindungen bei 123 K beobachtet wurde.

**Tabelle 4.1-3** Jeweils kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der neu synthetisierten Iodocuprate(I).

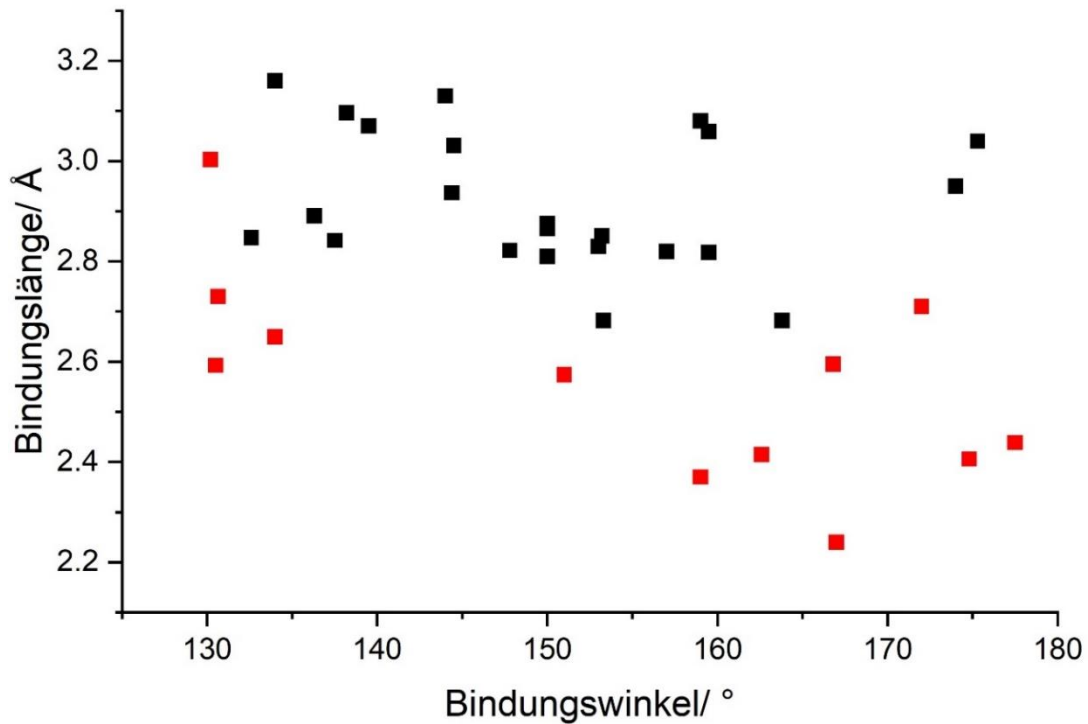
Verbindung	N-H...I/ Å; $\angle$ / °	C-H...I/ Å; $\angle$ / °	Anion	Kation	T/ K
<b>2</b>	3.003(1); 130.2(3)	3.096(1); 138.2(4)	CuI <sub>3</sub>	DabcoH <sub>2</sub>	293
<b>6</b>	/	3.031(1); 144.5(5)	CuI <sub>3</sub>	DabcoHex	123
<b>10</b>	/	3.13(6); 144(5)	Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	DabcoBu	295
<b>11</b>	2.574(1); 151.0(2)	3.07(1); 139.5(3)	Cu <sub>4</sub> I <sub>8</sub>	HDabcoPr	295
<b>12</b>	2.406(1); 174.8(5)	2.937(1); 144.4(7)	Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	HDabcoBu	123
<b>14</b>	2.71(8); 172(6)	3.16(9); 134(5)	Cu <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	HPip	293
<b>16</b>	/	2.95(5); 174(4)	Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	ButNMePip	123
<b>17</b>	/	3.08(3); 159(2)	Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	PentNMepip	123
<b>21</b>	/	3.04(1); 175.3(6)	<sup>1</sup> <sub>∞</sub> [Cu <sub>5</sub> I <sub>7</sub> ]	ButNMePip	293
<b>22</b>	2.595(2); 166.8(7)	3.059(2); 159.5(9)	<sup>1</sup> <sub>∞</sub> [Cu <sub>11</sub> I <sub>15</sub> ]	HNMePip	291

In **Tabelle 4.1-3** sind die entsprechenden Daten der zehn neuen Iodocuprate(I) dieser Arbeit aufgelistet. Die N-H...I-Bindungslängen zeigen insgesamt eine deutlich größere Streuung als bei den zuvor betrachteten Bromocupraten(I). Das Zusammenspiel aus Bindungslänge und Bindungswinkel ist bei den Iodocupraten(I) nicht mehr so ausgeprägt zu beobachten wie bei den vorherigen Cupraten(I), jedoch hat die kürzeste Bindung in **12** mit einem 174.8(5)° Winkel den günstigsten Winkel, während die deutlich längere Bindung in **1** mit einem deutlich davon abweichenden 130.2(3)° Winkel vorliegt. Die Längen der C-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen liegen insgesamt in einem Bereich von 2.95(5) - 3.16(9) Å mit Bindungswinkeln zwischen 134(5) - 175.3(6)°. Die C-H...I-Wasserstoffbrückenbindung von **14** liegt genau im Trend und kombiniert die längste Bindung mit dem kleinsten Winkel, wohingegen die kürzeste Bindung in **16** mit dem zweitgrößten Winkel der Reihe auftritt, welcher jedoch durch den deutlich größeren Fehlerbereich auch der größte sein könnte und somit ebenfalls zum Trend passt.

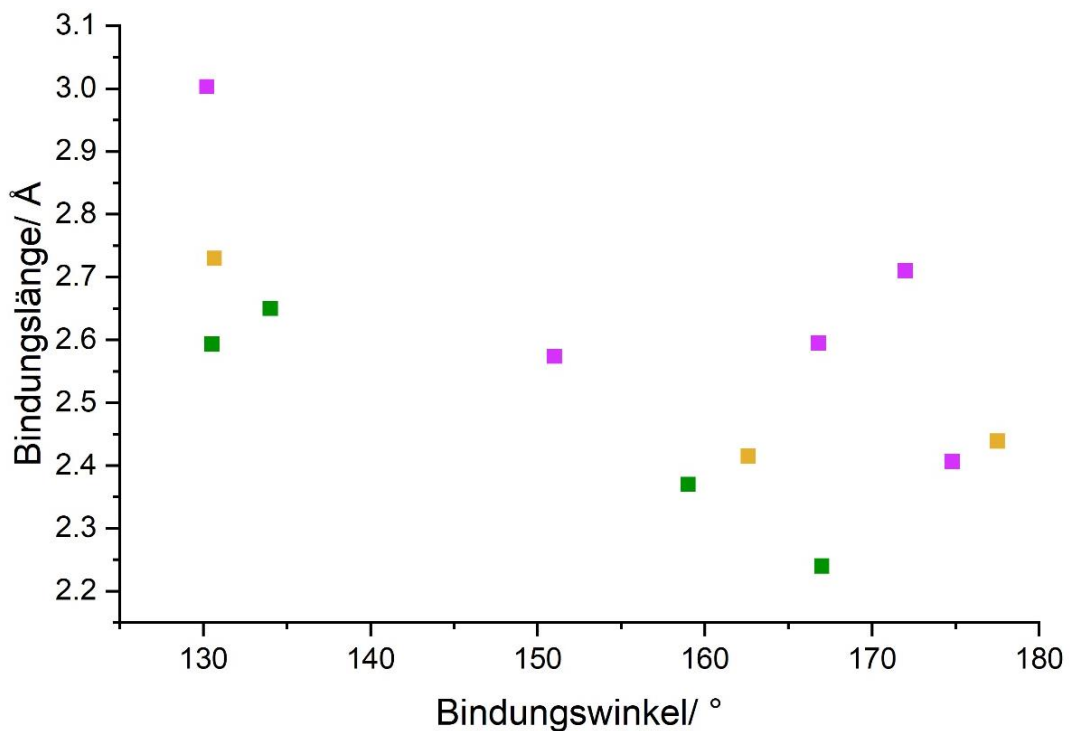
Insgesamt lässt sich aus diesen vergleichenden Gegenüberstellungen ableiten, dass die Wasserstoffbrückenbindungssituation der Halogenocuprate(I) sehr gut zu den bekannten Trends passt. Zum einen sind die beobachteten N-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen zum Teil deutlich kürzer als die ebenso vorliegenden C-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen und zum anderen gibt es einen deutlichen Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Winkel.

Die **Abbildungen 4.1-1** bis **4.1-3** zeigen die grafischen Auftragungen der Wasserstoffbrückenbindungslängen in Abhängigkeit der Bindungswinkel. Ohne Berücksichtigung der Temperatur ist die Tendenz zu erkennen, dass die Bindungslängen kürzer werden, je näher ihr Bindungswinkel an den idealen 180° liegt. Des Weiteren bestätigen

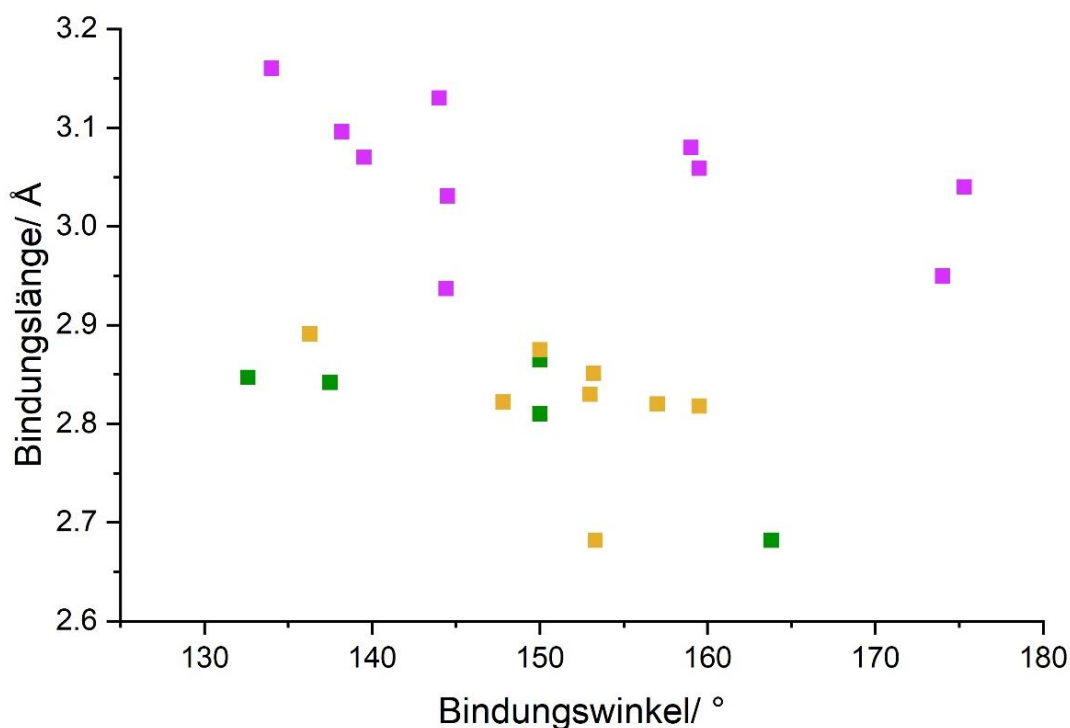
folgende Auftrugungen die Erwartung, dass die Bindungslängen von Chlor nach Iod zunehmen.



**Abbildung 4.1-1** Grafische Auftragung der Wasserstoffbrückenbindungsängen der hier aufgeführten Cuprate(I) in Abhängigkeit der Bindungswinkel unterschieden nach N-H...X-Brücken (rot) und C-H...X-Brücken (schwarz) ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturen (X = Cl, Br, I).



**Abbildung 4.1-2** Grafische Auftragung der N-H...X-Wasserstoffbrückenbindungsängen (X = Cl, Br, I) der hier aufgeführten Cuprate(I) in Abhängigkeit der Bindungswinkel unterschieden nach N-H...Cl-Brücken (grün), N-H...Br-Brücken (orange) und N-H...I-Brücken (rosa) ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturen.



**Abbildung 4.1-3** Grafische Auftragung der C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungsängen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) der hier aufgeführten Cuprate(I) in Abhängigkeit der Bindungswinkel unterschieden nach N-H...Cl-Brücken (grün), N-H...Br-Brücken (orange) und N-H...I-Brücken (rosa) ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturen.

## 4.2 Übersicht der Lumineszenzen

Die aussagekräftigsten und am besten belegten Zusammenhänge im Rahmen dieser Arbeit bezüglich der Lumineszenz und ihrer Prognosen konnten in **Kapitel 3.2** gewonnen werden. Durch die Untersuchung und den Literaturvergleich von 20 Halogenocupraten(I) der allgemeinen Summenformel  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$  ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) konnten Trends bezüglich der Lumineszenzeigenschaften erkannt werden. Ergebnis dieser Untersuchung war, dass alle Verbindungen mit rein aliphatischen Kationen bei der Anregung mit UV-Licht blaues Licht emittierten, welches wahrscheinlich durch Halogen-Metall-Charge-Transfers (XMCT) entsteht. Im Gegensatz dazu zeigten alle Verbindungen, die aromatische Systeme in ihren Kationen aufwiesen, Lumineszenzeigenschaften, welche ihren Edukten sehr ähnelten. Des Weiteren zeigten diese keine Anzeichen der charakteristischen XMCT-Bande im blauen Teil des Spektrums. Daraus wurde gefolgert, dass in Gegenwart der aromatischen Systeme die XMCT-Bande gequencht wird. Um genaueres über die zugrunde liegenden photophysikalischen Prozesse zu erfahren sind weitere Untersuchungen und insbesondere DFT-Rechnungen nötig, was Anknüpfungspunkt für folgende Arbeiten sein kann.

In **Tabelle 4.2-1** sind die Lumineszenzdaten der in dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen aufgelistet. Von den 22 Verbindungen zeigen 18 eine eindeutige Lumineszenz. Bei der Verbindung **20** konnte die Lumineszenz aufgrund der geringen Probenmenge nicht



bestimmt werden. Die Verbindungen **13**, **19** und **21** zeigen keine Lumineszenz. Es ist eine eindeutige Tendenz zu erkennen, dass vor allem die Inselhalogenocuprate(I) photoaktiv sind, da die 18 in dieser Arbeit vorgestellten Inselhalogenocuprate(I) mit Ausnahme der Verbindung **13** lumineszieren. Von Verbindung **13** konnte die Lumineszenz nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden, da keine phasenreine Probe erhalten wurde. Jedoch zeigt die nicht phasenreine Substanz keine Lumineszenz bei Raumtemperatur, weshalb davon auszugehen ist, dass **13** nicht luminesziert. Von den vier höher kondensierten Verbindungen **19** - **22** konnte lediglich bei der nicht ganz phasenreinen Probe von **22** eine eindeutige Lumineszenz bei Raumtemperatur beobachtet werden, welche jedoch wahrscheinlich von **22** verursacht wird. Obwohl hier lediglich vier höher kondensierte Verbindungen untersucht wurden, was selbstverständlich eine zu geringe Anzahl für allgemeine Aussagen ist, zeichnet sich eine leichte Tendenz ab, dass die ein- und zweidimensionalen Halogenocuprate(I) bei Raumtemperatur seltener lumineszieren als die Inselhalogenocuprate(I).

Da von den meisten der nicht blau lumineszierenden Halogenocuprate(I) lediglich Bilder und keine Spektren aufgenommen werden konnten, können keine Zahlenwerte, sondern nur Farbbereiche verglichen werden. Eine erste Erkenntnis ist, dass außer den  $[\text{CuX}_{4-N}]^{(3-N)-}$ -Verbindungen ( $N = 0, 1, 2$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) keine weiteren blauen Lumineszenzen beobachtet werden konnten. Die Verbindungen **8** - **10** zeigen einen strukturell ähnlichen Datensatz, der einen Einblick in den Einfluss des Halogens geben kann. Es fällt auf, dass entlang der Reihe von Brom nach Iod über die gemischt halogenierte Verbindung (**9**) das Emissionsmaximum blau verschoben wird entlang des Farbverlaufs der Emission der Verbindungen von gelb nach grün. Ein hierzu konträres Verhalten kann in der Dreiergruppe **15** - **17** beobachtet werden. Bei diesen wird das Emissionsmaximum beim Übergang von Brom zu Iod rotverschoben von orange nach rosa. Zum Vergleich für Verbindung **11** ist lediglich für zwei der sieben in **Kapitel 3.3.2** zitierten Verbindungen eine Lumineszenz untersucht worden. Für die Verbindung  $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2]_2[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{[158]}$  mit zwei 1,6-Bis(pyridinium)hexan-Dikationen liegt das Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$  und die Verbindung  $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}]_4[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{[159]}$  mit vier *N*-(*n*-butyl)-chinolinium-Kationen zeigt ein Emissionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$ . Diese beiden Verbindungen, die zwar nicht genau isostrukturell sind, aber ebenfalls zwei trigonal und zwei tetraedrisch koordinierte Kupfer(I)atome aufweisen, emittieren somit beide leicht blau verschoben gegenüber dem Emissionsmaximum  $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$  von **11**.

Das Emissionsmaximum der Verbindung **12** liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$  und ähnelt damit stark den zwei der drei weiteren literaturbekannten Verbindungen mit einem  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Komplexanion, die ebenfalls mit aliphatischen Kationen gebildet wurden. Das Emissionsmaximum der Verbindung  $[\text{HNMePip}]_3[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{[26]}$  liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$  und bei der Verbindung  $[\text{H}_2\text{bpp}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[29]}$  mit zweifach protonierten 1,3-Bis(4-piperidyl)propan-Dikationen liegt

es bei  $\lambda_{\max} = 539$  nm. Im Gegensatz dazu zeigt die dritte Verbindung  $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_6]_2[\text{Cu}_2\text{I}_5]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>[163]</sup> mit einem großen käfigartigen, dreifach positivgeladenen Kation, ein stark abweichendes Lumineszenzverhalten mit einem Emissionsmaximum von  $\lambda_{\max} = 456$  nm. Diese Verbindung unterscheidet sich jedoch sehr deutlich durch das Kation in dem zwei aromatische Ringsysteme vorliegen, was auch die abweichende Lumineszenz erklärt. Die Autoren zeigen den Zusammenhang zwischen der Lumineszenz der Verbindung sowie des reinen aromatischen Käfigkations, welches selbst mit einem ähnlichen Emissionsmaximum von  $\lambda_{\max} = 439$  nm luminesziert. In der Publikation wird die Lumineszenz einem  $\pi^*\text{-}\pi$  Übergang im Kation zugeschrieben und unterscheidet sich somit deutlich von den Lumineszenzen der anderen  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Komplexanionen mit aliphatischen Kationen.<sup>[163]</sup>

Für das  $[\text{Cu}_2\text{X}_6]^{4-}$ -Komplexanion ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) der Verbindung **14** sind einige Verbindungen literaturbekannt, jedoch sind nur wenige Lumineszenzen explizit beschrieben. Von den beiden  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{4-}$ - und sechs literaturbekannten  $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanionen ist lediglich für die Verbindung  $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]_3[\text{Cu}_2\text{Br}_6][\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ <sup>[173]</sup> mit drei 1,4-Dimethylpiperazinium-Dikationen ein Emissionsmaximum von  $\lambda_{\max} = 650$  nm bei Raumtemperatur angegeben, welches die Autoren jedoch größtenteils dem  $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanion zuschreiben. Von den sieben Beispielen für  $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$ -Komplexanionen ist für vier eine Lumineszenz angegeben. Drei davon zeigen gelbgrüne Emissionsmaxima  $\lambda_{\max}$  mit  $547$  nm<sup>[170]</sup>,  $546$  nm<sup>[167]</sup> bzw.  $551$  nm<sup>[168]</sup>. Die vierte publizierte Lumineszenz der Verbindung  $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_6]$  mit zweifach protonierten 4,4'-Bipiperidinium-Dikationen zeigt hingegen blaue Lumineszenz mit einem Emissionsmaximum von  $\lambda_{\max} = 458$  nm.<sup>[152]</sup> Diese um ca. 100 nm blau verschobene Lumineszenz ist bemerkenswert, da das Kation wie in Verbindung **14** aliphatisch und piperidinbasiert ist.

Verbindung **18** ist im Rahmen dieser Arbeit das einzige isolierte dreikernige Cuprat(I)anion, jedoch kann die Lumineszenz mit der Verbindung  $[\text{DabcoBu}_2]_{1.5}[\text{Cu}_3\text{I}_6]$  von Li et al. verglichen werden. Für diese Verbindung ist bei Raumtemperatur ein Emissionsmaximum von  $\lambda_{\max} = 548$  nm mit einer Abklingzeit von  $\tau = 15.8$   $\mu\text{s}$  bei einer Quantenausbeute von 12 % publiziert.<sup>[176]</sup> Die Emissionsfarbe liegt somit im gelblich grünen Bereich des sichtbaren Lichts und ist blau verschoben gegenüber der orangen Emission des  $[\text{Cu}_3\text{Br}_6]^{3-}$ -Komplexanions in Verbindung **18**.

## Zusammenfassung

**Tabelle 4.2-1** Übersicht aller Verbindungen dieser Arbeit bezüglich ihrer Lumineszenzdaten.

Verb; Anion	Emissions- farbe RT	Emissionswellenlänge/ nm		FWHM/ nm		IQY RT/ %
		$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda^a)$	RT	77 K	
1; CuBr <sub>3</sub>	blau	398	-4	54	28	15
2; CuI <sub>3</sub>	blau	406	-13	63	27	1
3; CuCl <sub>3</sub>	blau	453	-14	71	39	46
4; CuBr <sub>3</sub>	blau	424	-3	61	34	80
5; CuBr <sub>3</sub>	blau	439	-8	64	43	77
6; CuI <sub>3</sub>	blau	437	-16	68	37	23
7; CuBr <sub>4</sub>	blau					
8; Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	gelb <sup>b)</sup>					
9; Cu <sub>2</sub> Br <sub>1.64</sub> I <sub>2.36</sub>	gelbgrün	540	+10	127	87	
10; Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	grün	530	-5	102	56	
11; Cu <sub>4</sub> I <sub>8</sub>	gelb	575	0	60	30	
12; Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	grün	530	0	105	60	
13; Cu <sub>4</sub> Br <sub>9</sub>	nicht aktiv <sup>b)</sup>					
14; Cu <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	gelb					
15; Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	orange					
16; Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	rosa					
17; Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	rosa					
18; Cu <sub>3</sub> Br <sub>6</sub>	orange					
19; $\frac{1}{\infty}$ [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	nicht aktiv <sup>b)</sup>					
20; $\frac{1}{\infty}$ [Cu <sub>5</sub> Br <sub>7</sub> ]	/c)					
21; $\frac{1}{\infty}$ [Cu <sub>5</sub> I <sub>7</sub> ]	nicht aktiv <sup>b)</sup>					
22; $\frac{2}{\infty}$ [Cu <sub>11</sub> I <sub>15</sub> ]	hellgrün <sup>b)</sup>					

a) Verschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen auf 77 K. b) Begründete Annahme.

c) keine Aussage über Lumineszenz möglich.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chem Scand A* **1983**, 37, 57-62.
- [2] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew Chem Int Edit* **1986**, 25, 569-570.
- [3] C. H. Arnby, S. Jagner, I. Dance, *Crystengcomm* **2004**, 6, 257-275.
- [4] J. E. Kuperstock, A. N. Ley, R. D. Pike, *J Chem Crystallogr* **2009**, 39, 131-137.
- [5] E. Redel, C. Rohr, C. Janiak, *Chem Commun* **2009**, 2103-2105.
- [6] E. Redel, M. Fiederle, C. Janiak, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2009**, 635, 1139-1147.
- [7] K. P. Bigalke, A. Hans, H. Hartl, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1988**, 563, 96-104.
- [8] A. K. Nurtaeva, E. M. Holt, *Acta Crystallogr C* **1998**, 54, 594-597.
- [9] M. Hoyer, H. Hartl, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1991**, 598, 151-162.
- [10] J. A. Baglio, H. A. Weakliem, F. Demelio, P. A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 795-801.
- [11] R. P. Hammond, D. J. Chesnut, J. A. Zubieta, *J Solid State Chem* **2001**, 158, 55-60.
- [12] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv Inorg Chem Rad* **1991**, 37, 1-45.
- [13] L. Subramanian, R. Hoffmann, *Inorg Chem* **1992**, 31, 1021-1029.
- [14] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coordination Chemistry Review* **2010**, 254, 1-18.
- [15] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1987**, 41, 230-236.
- [16] S. H. Liu, J. D. Chen, L. S. Liou, J. C. Wang, *Inorg Chem* **2001**, 40, 6499-6501.
- [17] S. Mishra, E. Jeanneau, H. Chermette, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Dalton T* **2008**, 620-630.
- [18] G. Z. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1994**, 50, 1576-1578.
- [19] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1984**, 38, 129-134.
- [20] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1984**, 38, 807-811.
- [21] A. K. Nurtaeva, G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1998**, 54, 597-600.
- [22] R. Frydrych, T. Muschter, I. Brudgam, H. Hartl, *Z Naturforsch B* **1990**, 45, 679-688.
- [23] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1986**, 40, 177-181.
- [24] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem Scand* **1989**, 43, 39-43.
- [25] J. Song, Y. J. Hou, L. F. Zhang, Y. L. Fu, *Crystengcomm* **2011**, 13, 3750-3755.
- [26] S. Maderlehner, *Dissertation* **2015**.
- [27] N. P. Rath, E. M. Holt, *J Chem Soc Chem Comm* **1985**, 665-667.
- [28] Z. H. Wei, C. Y. Ni, H. X. Li, Z. G. Ren, Z. R. Sun, J. P. Lang, *Chem Commun* **2013**, 49, 4836-4838.
- [29] Q. Hou, J. J. Zhao, T. Q. Zhao, J. Jin, J. H. Yu, J. Q. Xu, *J Solid State Chem* **2011**, 184, 1756-1760.
- [30] E. Jalilian, S. Lidin, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **2010**, 66, m227-m230.
- [31] H. Hartl, I. Brudgam, *Z Naturforsch B* **1989**, 44, 936-941.
- [32] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *Crystengcomm* **2012**, 14, 3894-3901.
- [33] S. L. Li, X. M. Zhang, *Inorg Chem* **2014**, 53, 8376-8383.
- [34] P. F. Hao, Y. R. Qiao, T. L. Yu, J. J. Shen, F. Liu, Y. L. Fu, *Rsc Adv* **2016**, 6, 53566-53572.
- [35] J. J. Hou, S. L. Li, C. R. Li, X. M. Zhang, *Dalton T* **2010**, 39, 2701-2707.
- [36] H. Chan, Y. Chen, M. Dai, C. N. Lu, H. F. Wang, Z. G. Ren, Z. J. Huang, C. Y. Ni, J. P. Lang, *Crystengcomm* **2012**, 14, 466-473.
- [37] A. Pfitzner, D. Schmitz, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1997**, 623, 1555-1560.
- [38] H. Hartl, I. Brudgam, F. Mahdjourhassanabadi, *Z Naturforsch B* **1985**, 40, 1032-1039.

- [39] A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, L. Y. Ukhin, N. A. Dolgoplova, *Inorg Chim a-Article* **1982**, 63, 17-22.
- [40] M. Hoyer, H. Hartl, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1992**, 612, 45-50.
- [41] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1985**, 39, 297-305.
- [42] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1985**, 39, 181-186.
- [43] K. L. Stevenson, R. S. Dhawale, A. Horvath, O. Horvath, *J Phys Chem A* **1997**, 101, 3670-3676.
- [44] S. Ahrland, P. Blauenstein, B. Tagesson, D. Tuhtar, *Acta Chem Scand A* **1980**, 34, 265-272.
- [45] S. Ahrland, B. Tagesson, *Acta Chem Scand A* **1977**, 31, 615-624.
- [46] S. Ahrland, K. Nilsson, B. Tagesson, *Acta Chem Scand A* **1983**, 37, 193-201.
- [47] R. Taylor, O. Kennard, *J Am Chem Soc* **1982**, 104, 5063-5070.
- [48] J. A. van den Berg, K. R. Seddon, *Cryst Growth Des* **2003**, 3, 643-661.
- [49] E. Jalilian, R. Z. Liao, F. Himo, H. Brismar, F. Laurell, S. Lidin, *Crystengcomm* **2011**, 13, 4729-4734.
- [50] E. J. Little, M. M. Jones, *J. Chem. Educ.* **1960**, 37, 231.
- [51] A. Bondi, *The Journal of physical chemistry* **1964**, 68, 11.
- [52] T. Steiner, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 48-76.
- [53] I. Dance, M. Scudder, *Chem-Eur J* **1996**, 2, 481-486.
- [54] I. Dance, M. Scudder, *J Chem Soc Dalton* **1996**, 3755-3769.
- [55] P. A. W. Dean, I. G. Dance, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Acta Crystallogr C* **2001**, 57, 1030-1031.
- [56] I. Boldog, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, K. V. Domasevitch, *Acta Crystallogr C* **2009**, 65, O248-O252.
- [57] J. J. Perry, G. J. McManus, M. J. Zaworotko, *Chem Commun* **2004**, 2534-2535.
- [58] I. Dance, M. Scudder, *J Chem Soc Dalton* **2000**, 1587-1594.
- [59] E. D'Oria, D. Braga, J. J. Novoa, *Crystengcomm* **2012**, 14, 792-798.
- [60] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem Rev* **1999**, 99, 3625-3647.
- [61] D. M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Brase, *Inorg Chem* **2013**, 52, 13509-13520.
- [62] D. M. Zink, M. Bachle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kuhn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Brase, *Inorg Chem* **2013**, 52, 2292-2305.
- [63] V. Pawlowski, G. Knor, C. Lennartz, A. Vogler, *Eur J Inorg Chem* **2005**, 3167-3171.
- [64] Q. Hou, X. J. Qu, J. Jin, J. J. Zhao, J. H. Yu, J. Q. Xu, *J Clust Sci* **2011**, 22, 715-722.
- [65] D. W. Wen, J. X. Shi, *Dalton T* **2013**, 42, 16621-16629.
- [66] M. Vitale, C. K. Rye, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorg Chem* **1994**, 33, 561-566.
- [67] K. R. Kyle, J. Dibenedetto, P. C. Ford, *J Chem Soc Chem Comm* **1989**, 714-715.
- [68] K. R. Kyle, P. C. Ford, *J Am Chem Soc* **1989**, 111, 5005-5006.
- [69] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg Chem* **2006**, 45, 10576-10584.
- [70] E. Cariati, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem Commun* **1998**, 1623-1624.
- [71] M. Vitale, P. C. Ford, *Coordin Chem Rev* **2001**, 219, 3-16.
- [72] M. Vitale, W. E. Palke, P. C. Ford, *J Phys Chem-Us* **1992**, 96, 8329-8336.
- [73] P. C. Ford, A. Vogler, *Accounts Chem Res* **1993**, 26, 220-226.
- [74] C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg Chem* **1993**, 32, 869-874.
- [75] E. Cariati, X. H. Bu, P. C. Ford, *Chem Mater* **2000**, 12, 3385-3391.
- [76] N. P. Rath, E. M. Holt, K. Tanimura, *Inorg Chem* **1985**, 24, 3934-3938.
- [77] X. Liu, G. C. Guo, A. Q. Wu, L. Z. Cai, J. S. Huang, *Inorg Chem* **2005**, 44, 4282-4286.
- [78] A. Vogler, H. Kunkely, *J Am Chem Soc* **1986**, 108, 7211-7212.
- [79] C. L. Raston, A. H. White, *J Chem Soc Dalton* **1976**, 2153-2156.
- [80] D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flugge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Brase, *Chem Mater* **2013**, 25, 4471-4486.
- [81] M. J. Leitl, F. R. Kuchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J Phys Chem A* **2013**, 117, 11823-11836.

- 
- [82] R. Czerwieńec, J. B. Yu, H. Yersin, *Inorg Chem* **2011**, *50*, 8293-8301.
- [83] R. Czerwieńec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton T* **2013**, *42*, 9826-9830.
- [84] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coordin Chem Rev* **2011**, *255*, 2622-2652.
- [85] M. Vilsmeier, *Dissertation* **2018**.
- [86] A. Budzianowski, A. Katrusiak, M. Szafranski, *J Phys Chem B* **2008**, *112*, 16619-16625.
- [87] W. Zhang, H. Y. Ye, H. L. Cai, J. Z. Ge, R. G. Xiong, S. P. D. Huang, *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 7300-+.
- [88] T. Akutagawa, S. Takeda, T. Hasegawa, T. Nakamura, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 291-294.
- [89] M. Sanchez-Andujar, S. Yanez-Vilar, B. Pato-Doldan, C. Gomez-Aguirre, S. Castro-Garcia, M. A. Senaris-Rodriguez, *J Phys Chem C* **2012**, *116*, 13026-13032.
- [90] N. Shakya, N. C. Srivastav, S. Bhavanam, C. Tse, N. Desroches, B. Agrawal, D. Y. Kunitomo, R. Kumar, *Bioorgan Med Chem* **2012**, *20*, 4088-4097.
- [91] X. H. Wu, Y. Chen, H. Aloysius, L. Q. Hu, *Beilstein J Org Chem* **2011**, *7*.
- [92] A. K. Ghosh, G. Gong, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 3704-3705.
- [93] J. Reiter, M. Nadherná, *Electrochim Acta* **2012**, *71*, 22-26.
- [94] Y. R. Zhao, X. Yue, X. D. Wang, X. Chen, *J Colloid Interf Sci* **2013**, *389*, 199-205.
- [95] Y. R. Zhao, X. Yue, X. D. Wang, D. D. Huang, X. Chen, *Colloid Surface A* **2012**, *412*, 90-95.
- [96] J. Y. Kazock, M. Taggougui, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant, *Synthesis-Stuttgart* **2007**, 3776-3778.
- [97] D. Ambrose, I. J. Lawrenson, *J Chem Thermodyn* **1972**, *4*, 755-+.
- [98] A. H. N. Mousa, *J Chem Thermodyn* **1981**, *13*, 201-202.
- [99] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend, *J Chem Thermodyn* **1974**, *6*, 693-700.
- [100] V. STOE WinXPow, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [101] B. ConQuest, **2002**.
- [102] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr B* **2016**, *72*, 171-179.
- [103] A. T. "CrysAlisPro, Version 171.39.37b", **2017**.
- [104] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339-341.
- [105] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* **2008**, *64*, 112-122.
- [106] V. g. Endeavour, Crystal Impact GbR, Bonn, , **2010**.
- [107] Y. Lauw, T. Ruther, M. D. Horne, K. S. Wallwork, B. W. Skelton, I. C. Madsen, T. Rodopoulos, *Cryst Growth Des* **2012**, *12*, 2803-2813.
- [108] S. Moaven, D. K. Unruh, A. F. Cozzolino, *CSD Private Communication* **2017**.
- [109] E. Boess, D. Sureshkumar, A. Sud, C. Wirtz, C. Fares, M. Klusmann, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 8106-8109.
- [110] R. Y. Wang, X. Zhang, J. H. Yu, J. Q. Xu, *J Solid State Chem* **2019**, *269*, 239-245.
- [111] D. D. Davis, K. L. Stevenson, C. R. Davis, *J Am Chem Soc* **1978**, *100*, 5344-5349.
- [112] O. Horvath, *Coordin Chem Rev* **1994**, *135*, 303-324.
- [113] O. Horvath, J. H. Fendler, K. L. Stevenson, *Inorg Chem* **1993**, *32*, 227-230.
- [114] Y. L. Zhang, R. Ding, S. N. Li, Y. C. Jiang, M. C. Hu, Q. G. Zhai, *Inorg Chem* **2017**, *56*, 7161-7174.
- [115] J. X. Chen, Y. Zhang, Z. G. Ren, J. P. Lang, *J Mol Struct* **2006**, *784*, 24-31.
- [116] W. Wu, X. L. Lin, Q. Liu, Y. He, Y. R. Huang, B. Chen, H. H. Li, Z. R. Chen, *Inorg Chem Front* **2020**, *7*, 1451-1466.
- [117] S. Q. Chen, J. M. Gao, J. Y. Chang, Y. Q. Li, C. X. Huangfu, H. Meng, Y. Wang, G. J. Xia, L. Feng, *Acs Appl Mater Inter* **2019**, *11*, 17513-17520.
- [118] E. Goreshnik, *J Coord Chem* **2017**, *70*, 859-870.
- [119] G. A. Bowmaker, A. Camus, B. W. Skelton, A. H. White, *J Chem Soc Dalton* **1990**, 727-731.
- [120] S. Haddad, R. D. Willett, *J Chem Crystallogr* **2001**, *31*, 37-43.
-

- 
- [121] S. Maderlehner, A. Pfitzner, *Z Krist-Cryst Mater* **2012**, 227, 569-574.
- [122] S. C. G. "X-Area Software Package, Darmstadt, 2004.
- [123] S. C. G. "X-RED, Darmstadt, 2004.
- [124] S. C. G. "X-SHAPE, Darmstadt, 2004.
- [125] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J Phys Chem-Us* **1986**, 90, 3722-3734.
- [126] Y. Thefioux, M. Cordier, F. Massuyeau, C. Latouche, C. Martineau-Corcoss, S. Perruchas, *Inorg Chem* **2020**, 59, 5768-5780.
- [127] W. T. Zhang, J. Z. Liu, J. B. Liu, K. Y. Song, Y. Li, Z. R. Chen, H. H. Li, R. Jiang, *Eur J Inorg Chem* **2018**, 4234-4244.
- [128] J. A. Xu, X. Q. Yao, L. F. Huang, Y. Z. Li, H. G. Zheng, *Crystengcomm* **2011**, 13, 857-865.
- [129] M. Parthasarathy, R. Gopalakrishnan, *Opt Mater* **2013**, 35, 2056-2061.
- [130] G. L. Chen, J. Zhou, H. Feng, F. F. Feng, P. F. Xu, S. F. Pan, J. Xu, Z. S. Qian, *J Mater Chem C* **2019**, 7, 43-47.
- [131] M. Papke, L. Dettling, J. A. W. Sklorz, D. Szieberth, L. Nyulaszi, C. Muller, *Angewandte Chemie-International Edition* **2017**, 56, 16484-16489.
- [132] A. M. Kirillov, P. Smolenski, M. Haukka, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Organometallics* **2009**, 28, 1683-1687.
- [133] W. Liu, K. Zhu, S. J. Teat, G. Dey, Z. Q. Shen, L. Wang, D. M. O'Carroll, J. Li, *J Am Chem Soc* **2017**, 139, 9281-9290.
- [134] E. W. Ainscough, E. N. Baker, A. M. Brodie, N. G. Larsen, K. L. Brown, *J Chem Soc Dalton* **1981**, 1746-1752.
- [135] S. Le Moustarder, N. Mercier, P. Hudhomme, N. Gallego-Planas, A. Gorgues, A. Riou, *Synthetic Met* **2002**, 130, 129-134.
- [136] R. Kanehama, M. Umemiya, F. Iwahori, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, Y. Yokochi, H. Ito, S. Kuroda, H. Kishida, H. Okamoto, *Inorg Chem* **2003**, 42, 7173-7181.
- [137] T. KurodaSowa, A. Hirota, M. Munakata, M. Maekawa, *Mol Cryst Liq Cryst A* **1996**, 285, 69-74.
- [138] J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, R. C. M. Mboweni, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1991**, 47, 186-188.
- [139] S. Y. Kwon, J. H. Cho, H. I. Lee, U. Lee, D. Y. Noh, *Inorg Chem Commun* **2005**, 8, 510-512.
- [140] S. Ichikawa, K. Takahashi, M. Matsuda, H. Tajima, H. Mori, *J Mater Chem* **2010**, 20, 10130-10134.
- [141] F. R. Wang, C. H. Wang, B. L. Wu, Z. N. Yan, Y. Y. Niu, H. W. Hou, *Main Group Chem* **2018**, 17, 211-218.
- [142] E. Dubler, E. Gyr, *Inorg Chem* **1988**, 27, 1466-1473.
- [143] D. L. Dunning, B. L. Kindberg, C. F. Plese, E. H. Griffith, E. L. Amma, *J Chem Soc Chem Comm* **1975**, 550-551.
- [144] B. Gustafsson, M. Hakansson, S. Jagner, *Inorg Chim Acta* **2005**, 358, 1309-1312.
- [145] V. V. Oliinik, M. G. Myskiv, M. D. Mazus, P. Y. Zavalii, P. S. Bon, *J Struct Chem+* **1992**, 33, 103-107.
- [146] V. V. Oliinik, D. Schollmeyer, Y. E. Filinchuk, M. G. Mys'kiv, *Russ J Coord Chem+* **1998**, 24, 47-51.
- [147] E. A. Goreschnik, M. G. Mys'kiv, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 1723-1726.
- [148] E. A. Goreschnik, D. Schollmeyer, M. G. Mys'kiv, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2003**, 629, 2040-2045.
- [149] Y. E. Filinchuk, M. G. Mys'kiv, *Russ J Coord Chem+* **1999**, 25, 50-54.
- [150] Y. E. Filinchuk, M. G. Mys'kiv, *Russ J Coord Chem+* **1999**, 25, 438-444.
- [151] B. Xin, Y. Li, G. Zeng, Y. Peng, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2013**, 639, 611-617.
- [152] J. J. Zhao, X. Zhang, Y. N. Wang, H. L. Jia, J. H. Yu, J. Q. Xu, *J Solid State Chem* **2013**, 207, 152-157.
-

- 
- [153] M. M. Xu, Y. Li, L. J. Zheng, Y. Y. Niu, H. W. Hou, *New J Chem* **2016**, *40*, 6086-6092.
- [154] N. Salah, B. Hamdi, A. Ben Salah, *J Clust Sci* **2016**, *27*, 1777-1795.
- [155] J.-P. Lang, H.-Z. Zhu, X.-Q. Xin, M.-Q. Chen, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1992**, *13*, 18.
- [156] M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem* **2010**, *12*, 1589-1598.
- [157] H. Hartl, *Angew Chem Int Edit* **1987**, *26*, 927-928.
- [158] W. L. Dong, J. M. Yue, Y. Z. Qiao, L. S. Song, Y. Y. Niu, S. W. Ng, *Synth React Inorg M* **2011**, *41*, 598-602.
- [159] H. H. Li, Z. R. Chen, Y. Liu, K. N. Ding, J. Q. Li, C. C. Huang, L. Q. Guo, *J Clust Sci* **2007**, *18*, 817-829.
- [160] C. H. Wang, L. S. Song, Y. Y. Niu, Y. Liang, *Main Group Chem* **2015**, *14*, 71-78.
- [161] L. S. Song, H. M. Wang, Y. Y. Niu, H. W. Hou, Y. Zhu, *Crystengcomm* **2012**, *14*, 4927-4938.
- [162] M. E. Straumanis, L. S. Yu, *Acta Crystall a-Crys* **1969**, *A 25*, 676-+.
- [163] F.-R. Wang, Z.-Y. Li, D.-H. Wei, Y.-Y. Niu, H.-W. Hou, B.-L. Wu, *Crystengcomm* **2018**, *20*, 7184.
- [164] C. Horn, I. Dance, D. Craig, M. Scudder, G. Bowmaker, *J Am Chem Soc* **1998**, *120*, 10549-10550.
- [165] T. Komm, D. Biner, A. Neels, K. W. Kramer, *Crystals* **2012**, *2*, 1434.
- [166] A. B. Corradi, M. R. Cramarossa, T. Manfredini, L. P. Battaglia, G. Pelosi, A. Sacconi, F. Sandrolini, *J Chem Soc Dalton* **1993**, 3587-3591.
- [167] H. H. Li, Z. R. Chen, Y. Liu, J. B. Liu, L. Q. Guo, J. Q. Li, *J Mol Struct* **2009**, *934*, 112-116.
- [168] G. N. Liu, R. Y. Zhao, H. Xu, Z. H. Wang, Q. S. Liu, M. Z. Shahid, J. L. Miao, G. Z. Chen, C. C. Li, *Dalton T* **2018**, *47*, 2306-2317.
- [169] C. Y. Yue, H. F. Zhao, H. Jiang, Y. H. Guo, H. X. Che, J. Z. Li, W. X. Chu, Y. Yuan, Z. H. Jing, X. W. Lei, *Cryst Growth Des* **2019**, *19*, 4564-4570.
- [170] Z. H. Zhang, Y. Y. Niu, S. Ng, B. L. Wu, H. W. Hou, *J Coord Chem* **2011**, *64*, 1683-1694.
- [171] R. D. Willett, *Inorg Chim Acta* **2004**, *357*, 1579-1582.
- [172] J. L. Wikaira, R. J. Butcher, U. Kersen, M. M. Turnbull, *J Coord Chem* **2016**, *69*, 57-71.
- [173] R. Gautier, C. Latouche, M. Paris, F. Massuyeau, *Sci Rep-Uk* **2017**, *7*.
- [174] S. Haddad, R. D. Willett, *Inorg Chem* **2001**, *40*, 809-811.
- [175] R. D. Willett, *Inorg Chem* **2001**, *40*, 966-971.
- [176] S.-L. Li, F.-Q. Zhang, X.-M. Zhang, *Chem Commun* **2015**, *51*, 8062-8065.
- [177] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem Scand A* **1988**, *42*, 691-697.
- [178] A. M. Wheaton, M. E. Streep, C. M. Ohlhaber, A. D. Nicholas, F. H. Barnes, H. H. Patterson, R. D. Pike, *Acs Omega* **2018**, *3*, 15281-15292.
- [179] S. Becker, M. Durr, A. Miska, J. Becker, C. Gawlig, U. Behrens, I. Ivanovic-Burmazovic, S. Schindler, *Inorg Chem* **2016**, *55*, 3759.
- [180] M. Tuikka, U. Kersen, M. Haukka, *Crystengcomm* **2013**, *15*, 6177.



## 6 Anhang

### 6.1 Verwendete Chemikalien und Synthesevorschriften der Edukte

**Tabelle 6.1-1** Liste der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Aggregatzustand	Hersteller
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	98%	fest	Sigma-Aldrich
1-Brombutan	99 %	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Bromethan	≥ 99 %	flüssig	Merck
1-Brompentan	98 %	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Chlorbutan	99 %	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Iodbutan	99 %	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Iodhexan	≥ 98 %	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Iodpentan	98 %	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Iodpropan	99 %	flüssig	Sigma-Aldrich
Aceton	p.a.	flüssig	Sigma-Aldrich
Acetonitril	p.a.	flüssig	Sigma-Aldrich
Bromwasserstoffsäure	47 %	flüssig	Merck
Chlorwasserstoffsäure	37 %	flüssig	Merck
Dimethylaminopyridin	≥ 98.5 %	fest	Fisher Scientific
Ethanol	p.a.	flüssig	Sigma-Aldrich
Ethylacetat	p.a.	flüssig	Acros Organics
Iodwasserstoffsäure	57 %	flüssig	Merck
Kupfer(I)-Chlorid	97%	fest	Alfa Aesar
Kupfer(I)-Bromid	99%	fest	Riedel de Haën
Kupfer(I)-Iodid	≥ 99.8%	fest	Fluka
Methyltriphenylphosphoniumbromid	98 %	fest	Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Methylpiperidin	99 %	flüssig	Acros Organics
Piperidin	99 %	flüssig	Sigma-Aldrich

#### Synthese von 1-Propyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan-iodid

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (3.5 g, 31 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Iodpropan wurde tropfenweise zugegeben und 1 h mit Eiskühlung gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

#### Synthese von 1-Propyl-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2.]octan-iodid

1-Propyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan-iodid (1.4 g, 5 mmol) wurde unter Luftausschluss in Acetonitril (30 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an Iodwasserstoffsäure wurde tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-chlorid**

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (6.5 g, 58 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (70 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Chlorbutan wurde tropfenweise zugegeben und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-bromid**

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (7 g, 62 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (70 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Brombutan wurde tropfenweise zugegeben und 2 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von 1-Butyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-iodid**

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (5.1 g, 45 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Iodbutan wurde tropfenweise zugegeben und 2 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von 1-Pentyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-bromid**

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (5 g, 45 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Brompentan wurde tropfenweise zugegeben und 3 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von 1-Pentyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-iodid**

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (5.2 g, 46 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Iodpentan wurde tropfenweise zugegeben und 3 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von 1-Hexyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan-iodid**

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (5.3 g, 48 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Eine äquimolare Menge an 1-Iodhexan wurde tropfenweise zugegeben und 4 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von Piperidinium-bromid**

Piperidin (2.6 g, 30 mmol) wurde unter Luftausschluss in Aceton (40 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an Bromwasserstoffsäure wurde tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von Piperidinium-iodid**

Piperidin (2.6 g, 30 mmol) wurde unter Luftausschluss in Aceton (40 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an Iodwasserstoffsäure wurde tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von *N*-Methylpiperidinium-chlorid**

*N*-Methylpiperidin (3.3 g, 33 mmol) wurde unter Luftausschluss in Aceton (50 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an Chlorwasserstoffsäure wurde tropfenweise zugegeben und über Nacht gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von *N*-Methylpiperidinium-bromid**

*N*-Methylpiperidin (2.5 g, 25 mmol) wurde unter Luftausschluss in Aceton (50 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an Bromwasserstoffsäure wurde tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von *N*-Methylpiperidinium-iodid**

*N*-Methylpiperidin (2.5 g, 25 mmol) wurde unter Luftausschluss in Aceton (50 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an Iodwasserstoffsäure wurde tropfenweise zugegeben und 1 h gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von Butyl-*N*-Methylpiperidinium-bromid**

*N*-Methylpiperidin (2.5 g, 25 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an 1-Brombutan wurde tropfenweise zugegeben und über Nacht gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von Butyl-*N*-Methylpiperidinium-iodid**

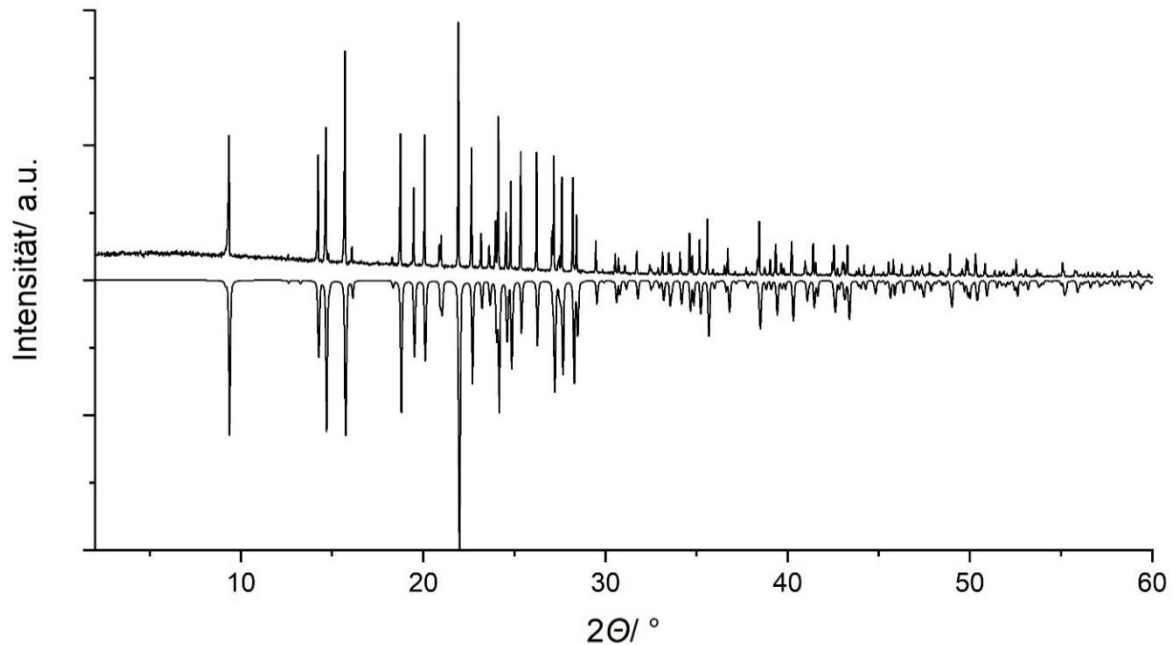
*N*-Methylpiperidin (3.3 g, 33 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (50 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an 1-Iodbutan wurde tropfenweise zugegeben und über Nacht gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

### **Synthese von Pentyl-*N*-Methylpiperidinium-iodid**

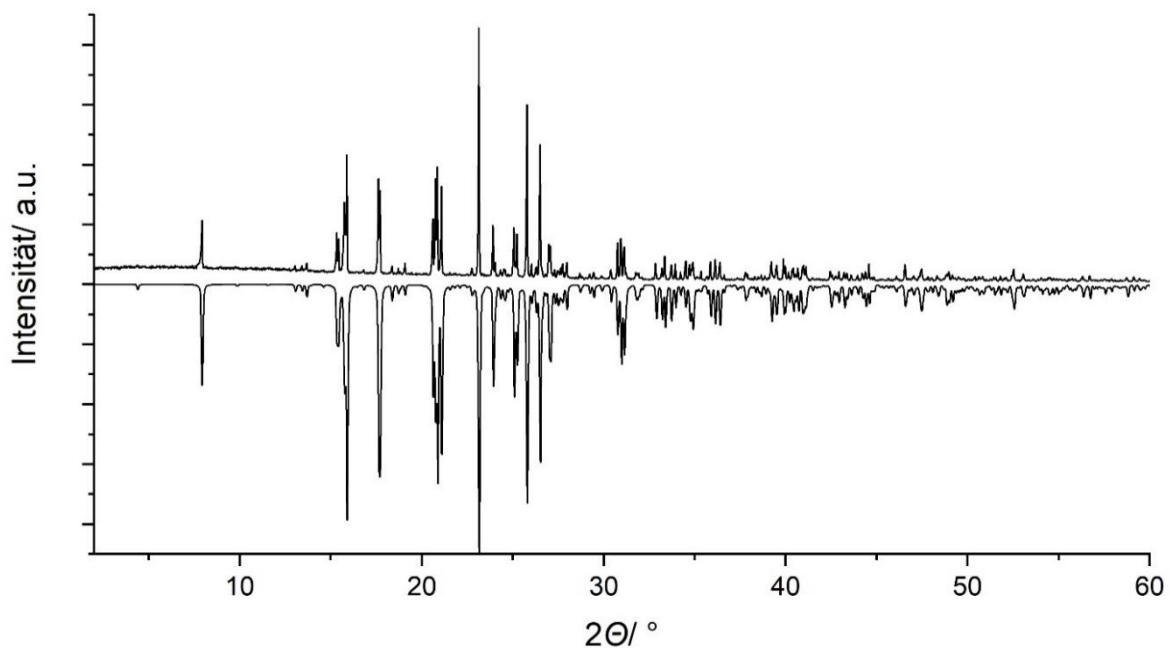
*N*-Methylpiperidin (3.3 g, 33 mmol) wurde unter Luftausschluss in Ethylacetat (60 mL) verdünnt. Eine äquimolare Menge an 1-Iodpentan wurde tropfenweise zugegeben und über Nacht gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und ihm Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten.

## 6.2 Pulverdiffraktogramme

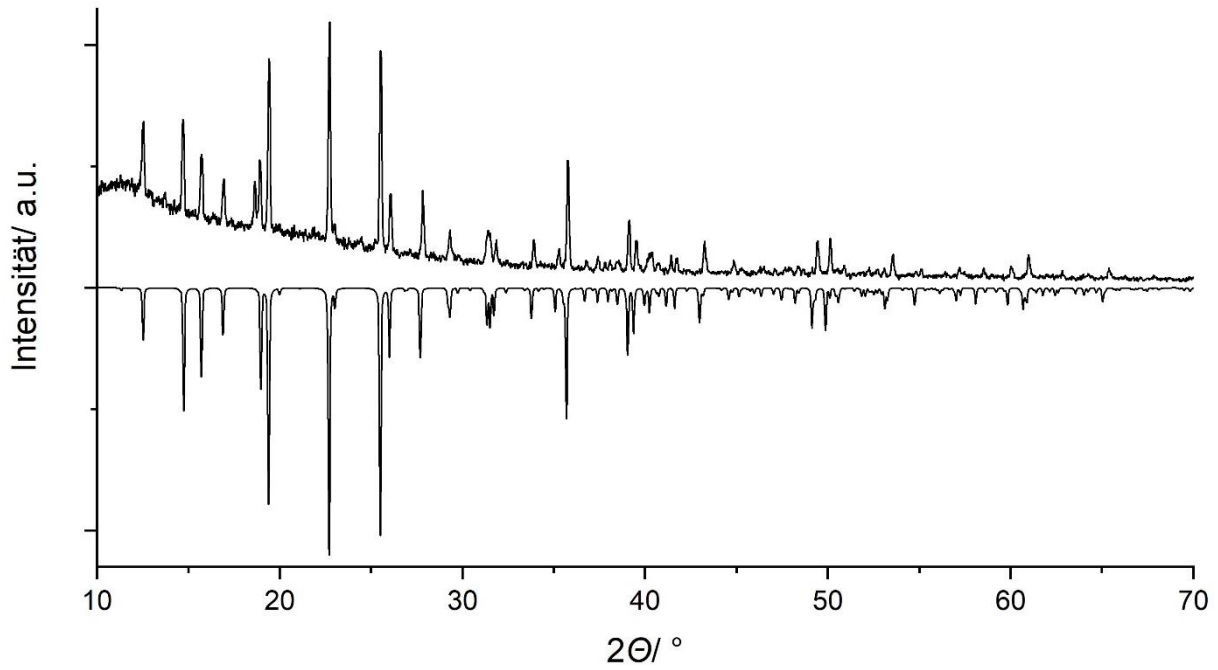
In diesem Kapitel sind die Pulverdiffraktogramme der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen gezeigt. Die selbst gemessenen Pulverdiffraktogramme sind stets mit positiven Werten und die aus Einkristallmessungen berechneten Daten sind mit negativen Intensitäten aufgetragen.



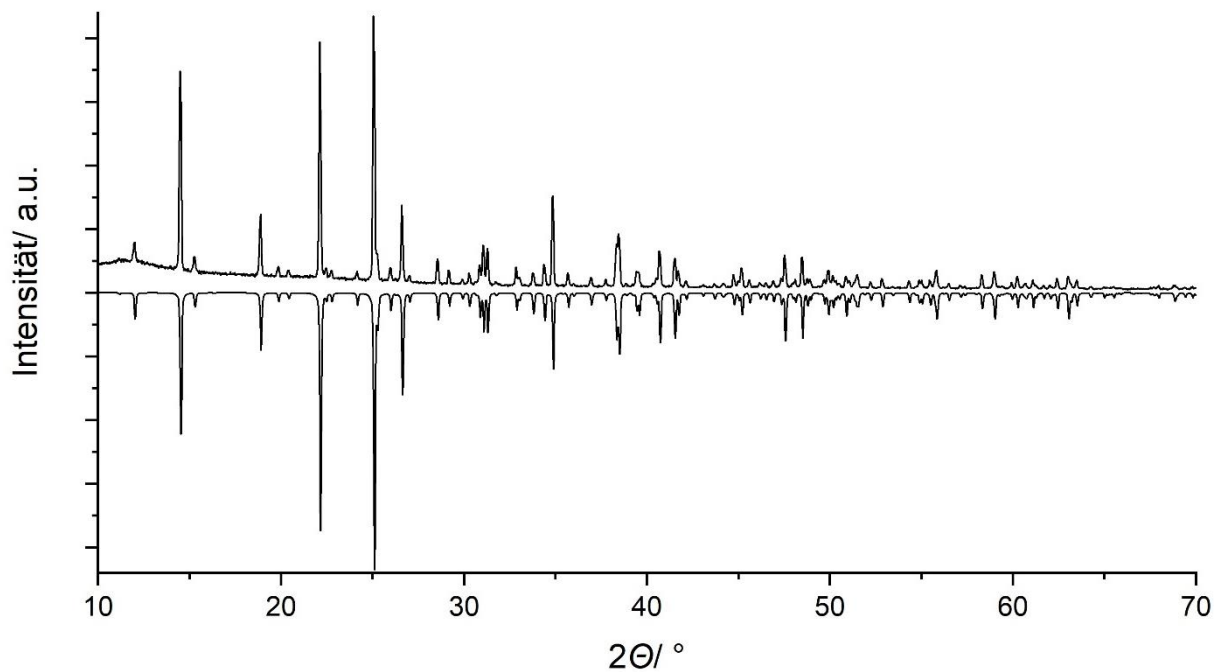
**Abbildung 6.2-1** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von Dabcobutyl-Iodid (E1). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 295 K.



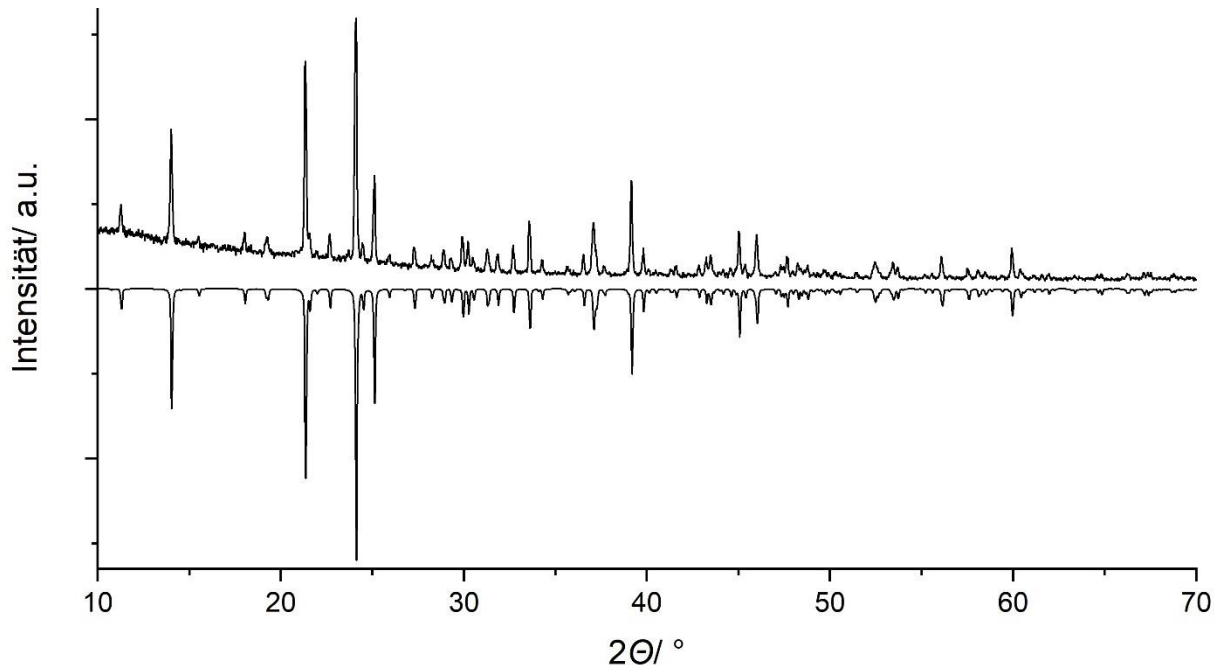
**Abbildung 6.2-2** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von HN-Methylpiperidinium-Iodid (E2). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



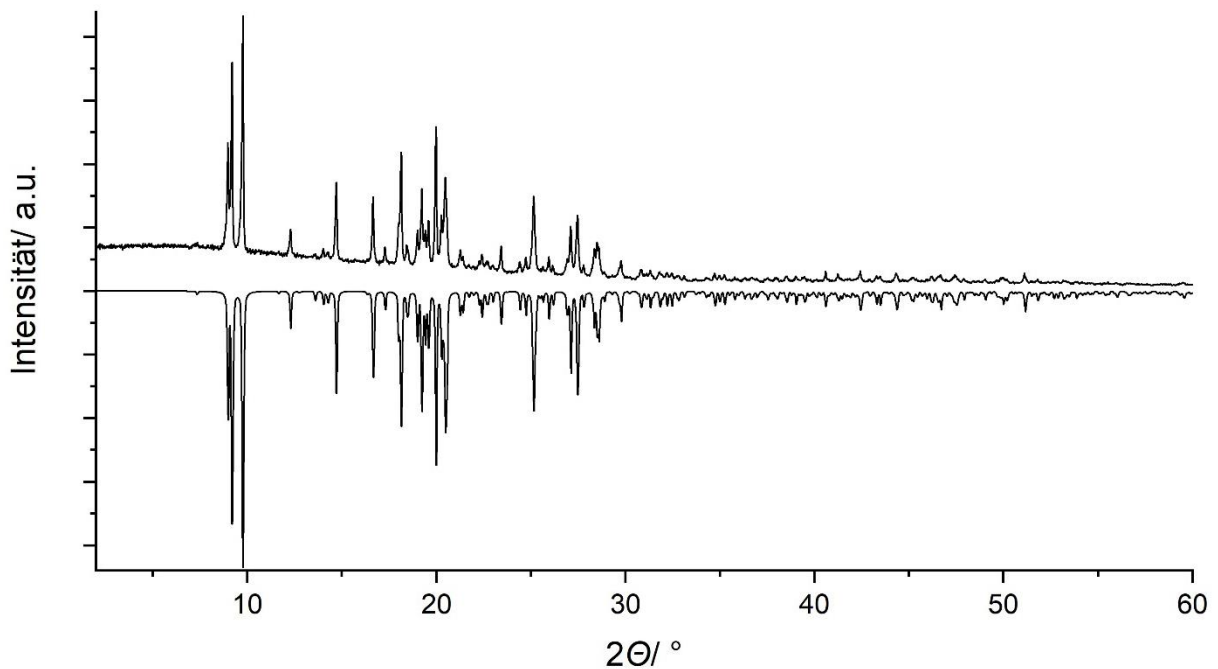
**Abbildung 6.2-3** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuCl}_3]$  (**R1**).<sup>[26]</sup> Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



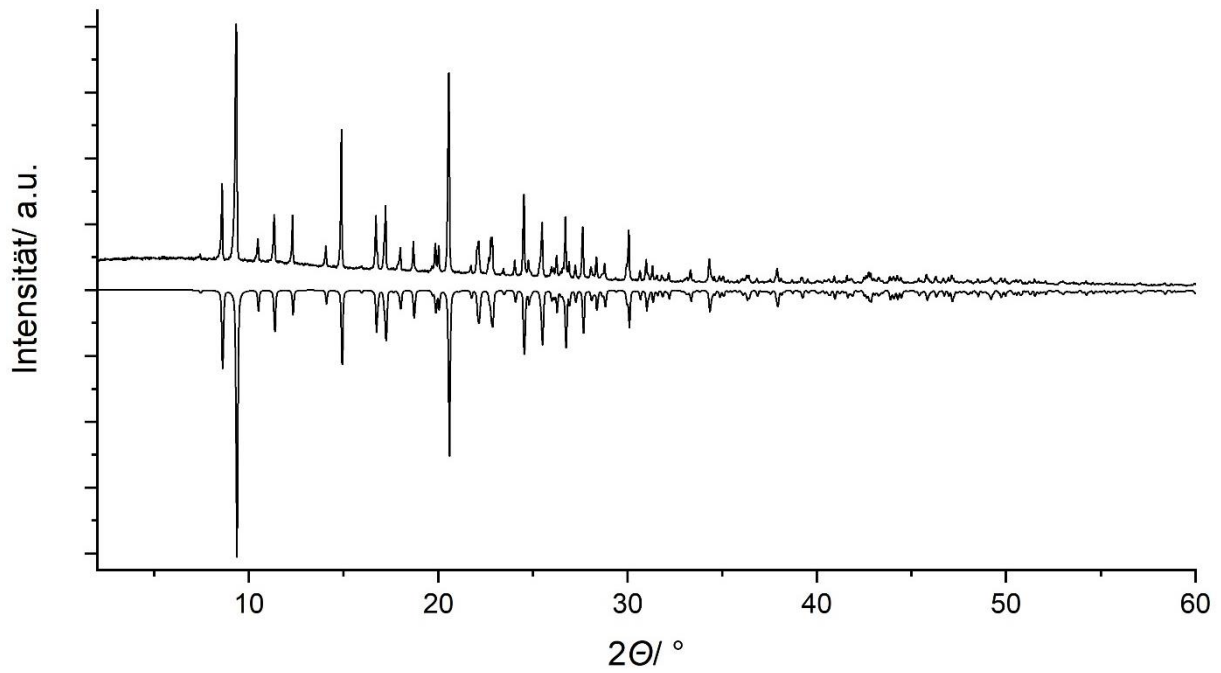
**Abbildung 6.2-4** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von  $[\text{DabcoH}_2][\text{CuBr}_3]$  (**1**).<sup>[26]</sup> Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.



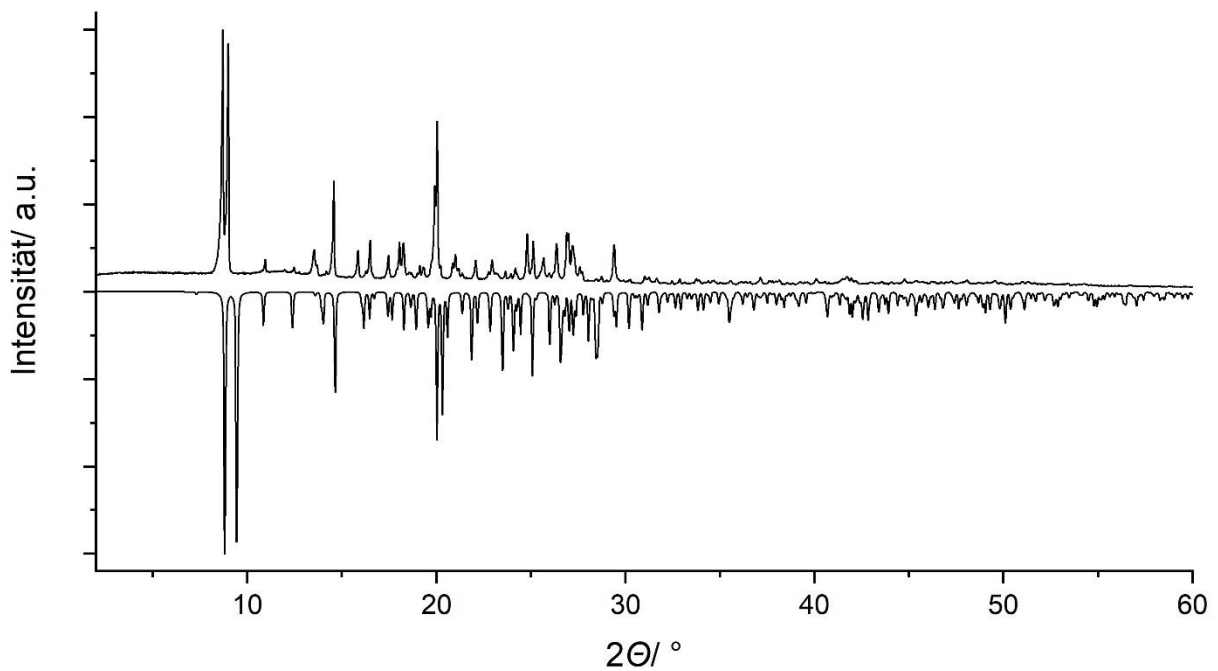
**Abbildung 6.2-5** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [DabcoH<sub>2</sub>][CuI<sub>3</sub>] (2).<sup>[26]</sup> Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



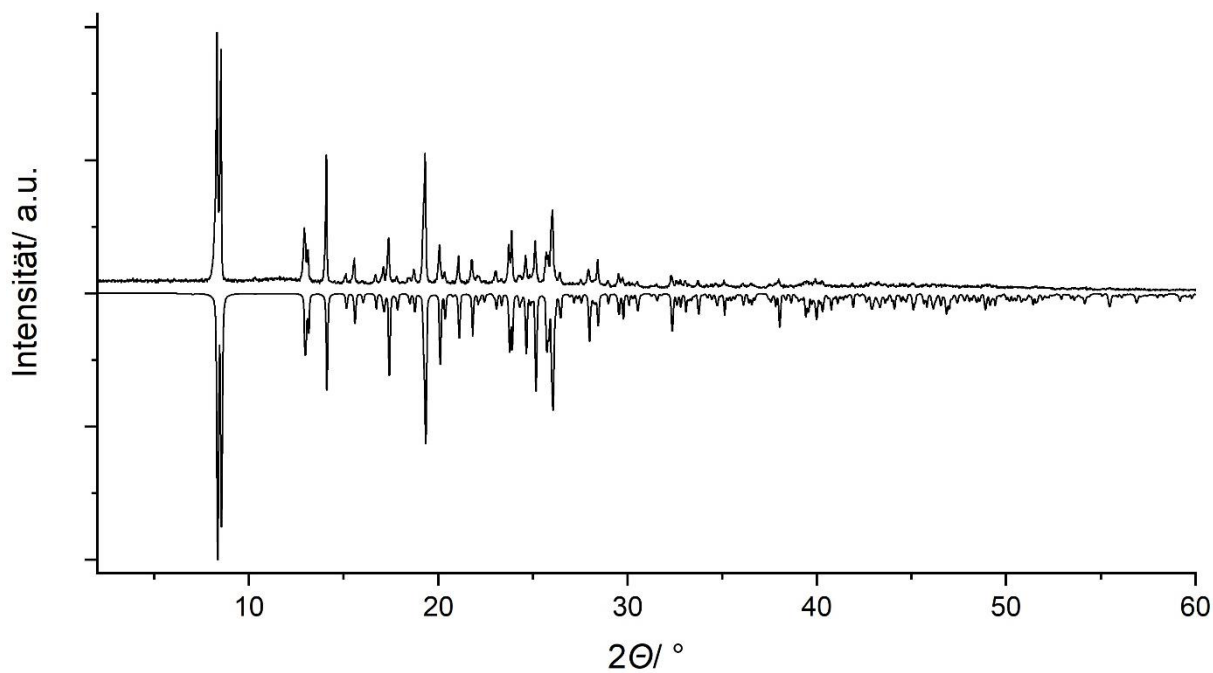
**Abbildung 6.2-6** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [DabcoBu]<sub>2</sub>[CuCl<sub>3</sub>] (3). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



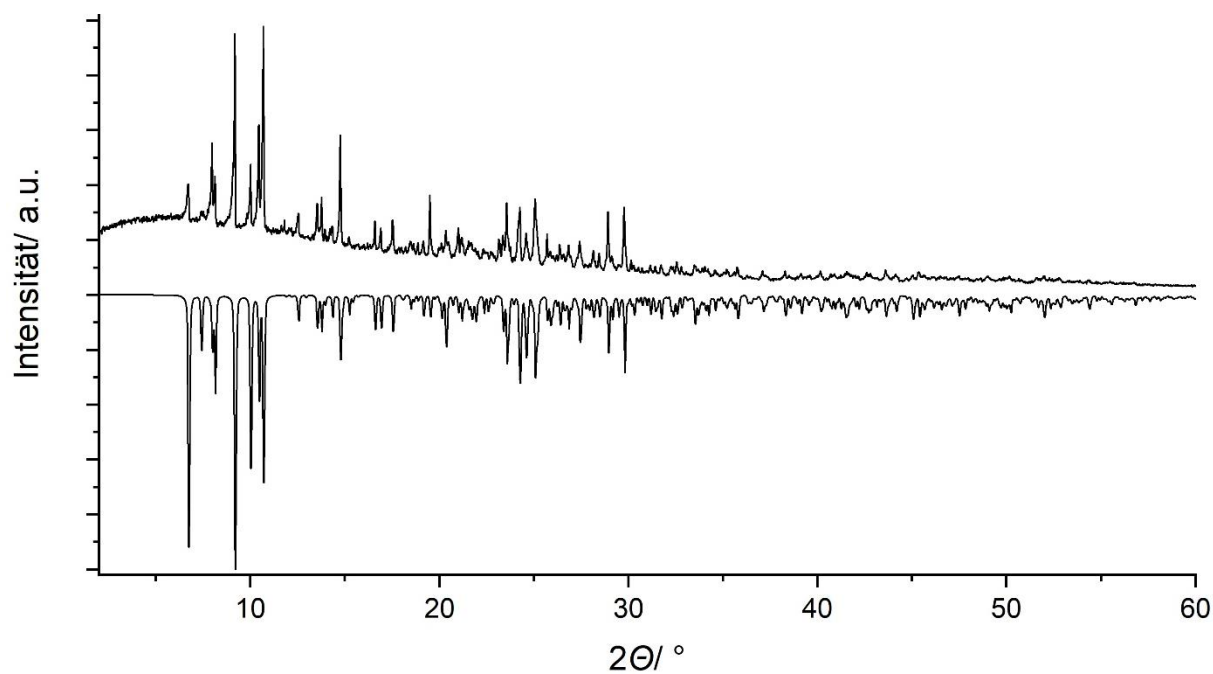
**Abbildung 6.2-7** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [DabcoBu]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (4). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



**Abbildung 6.2-8** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [DabcoPent]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (5). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.

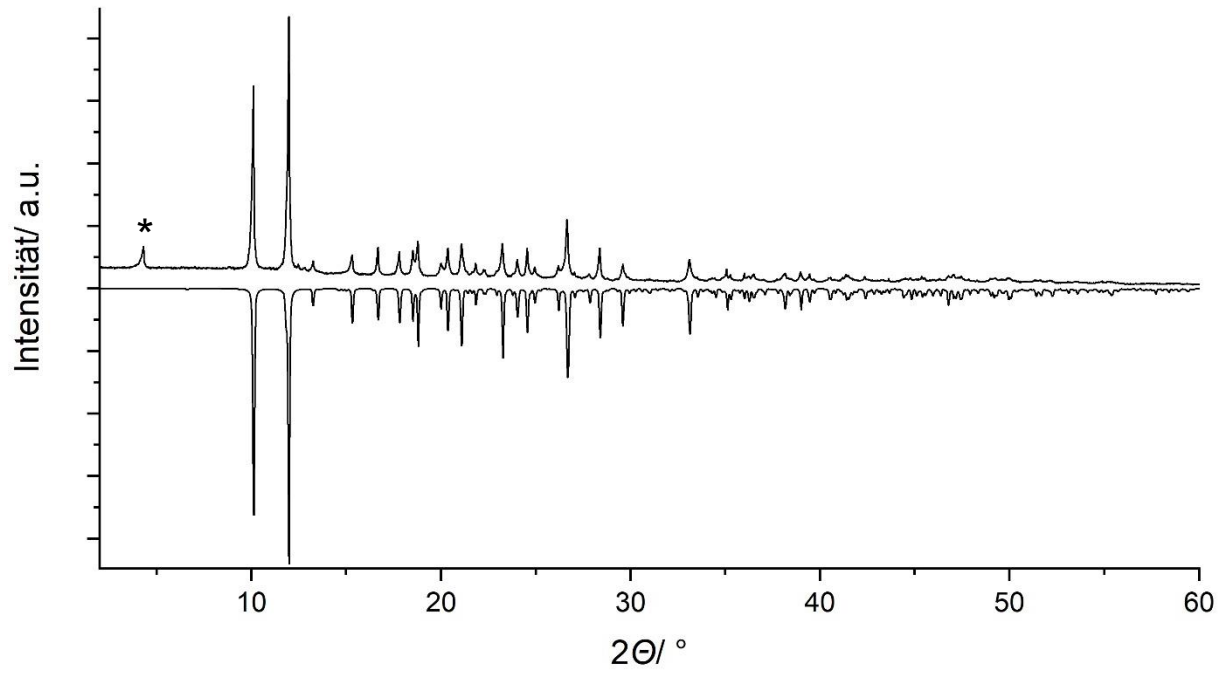


**Abbildung 6.2-9** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [DabcoHex]<sub>2</sub>[CuI<sub>3</sub>] (6). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.

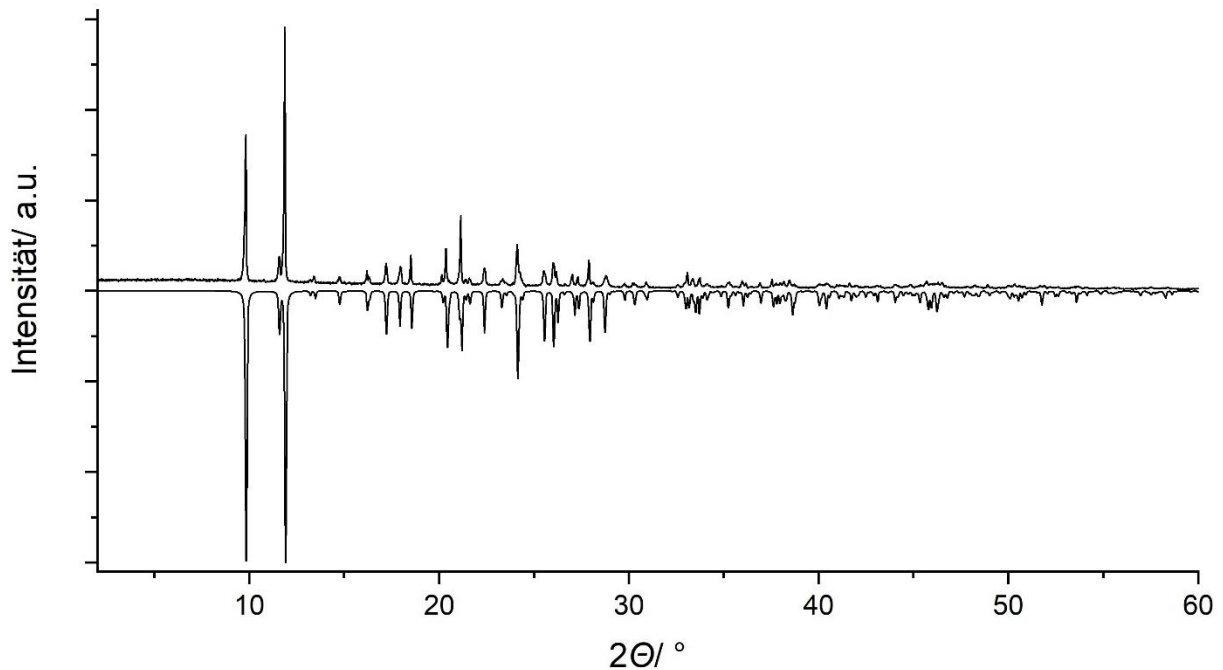


**Abbildung 6.2-10** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [DabcoEt<sub>2</sub>]<sub>5</sub>[CuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · Br + MeCN (7). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.

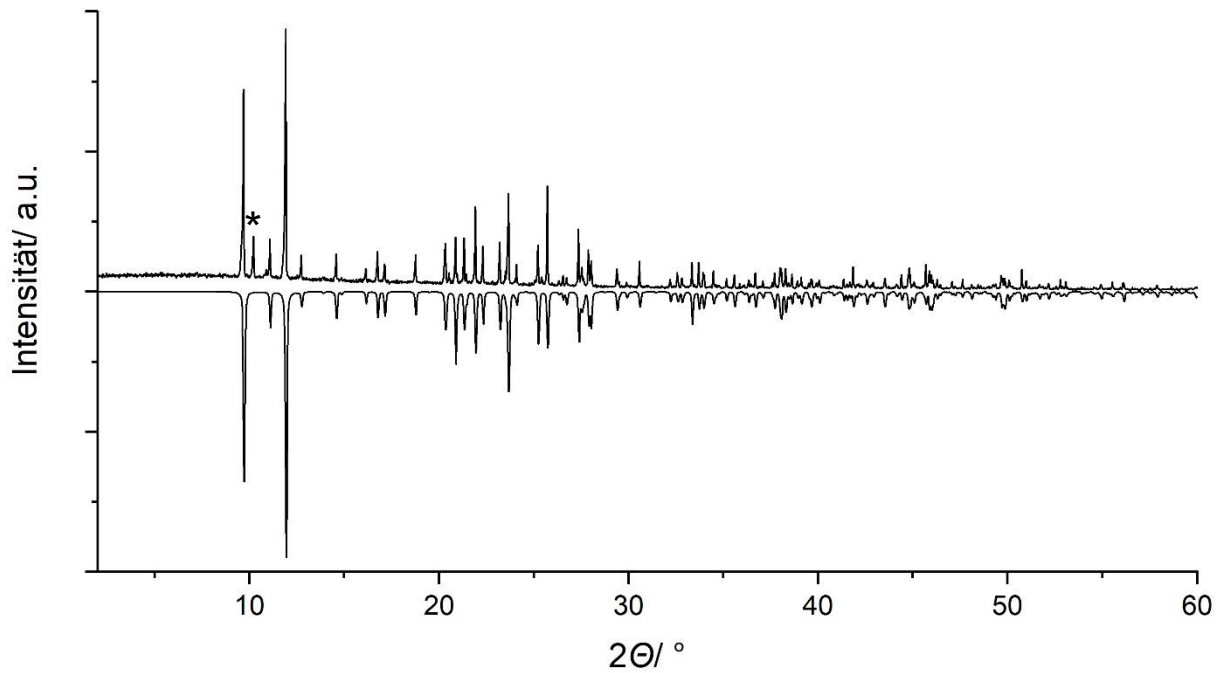




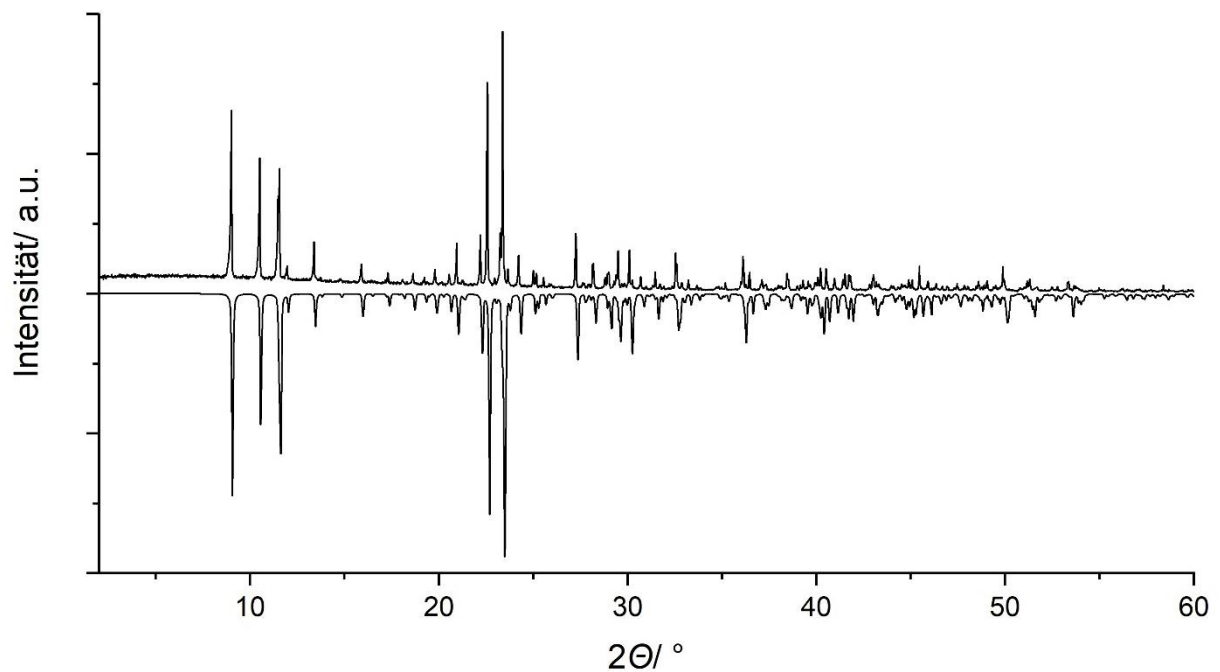
**Abbildung 6.2-11** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  (8). Markanter Fremdreflex mit Stern gekennzeichnet. Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



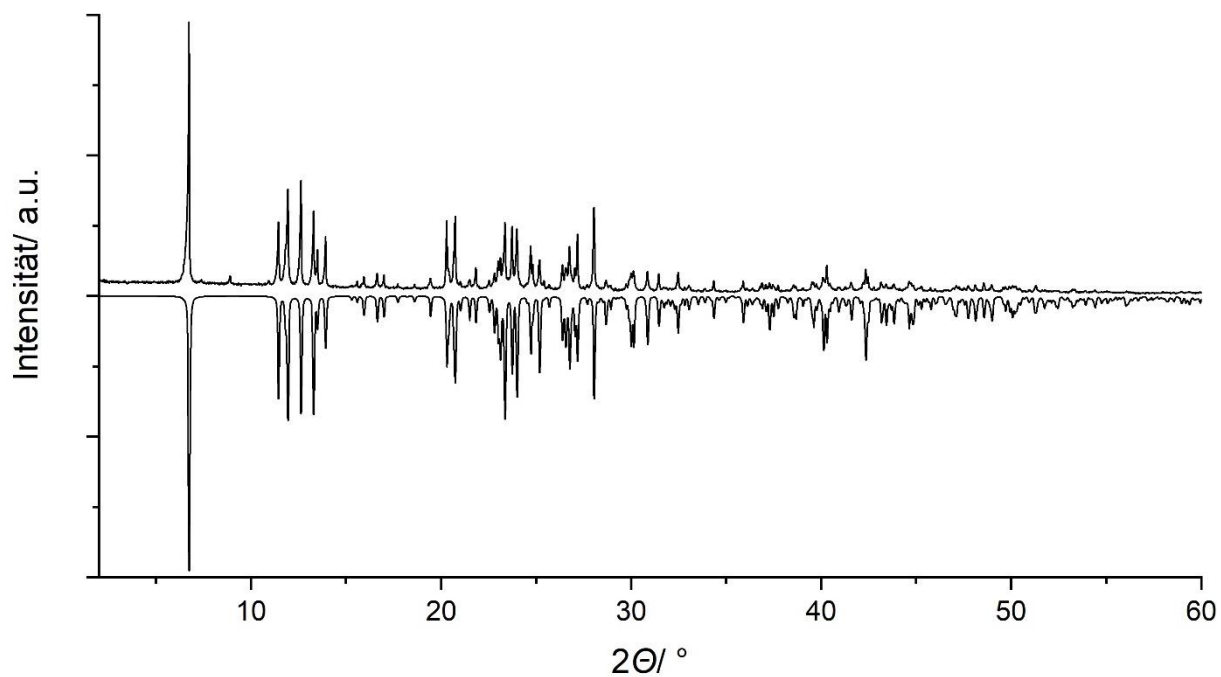
**Abbildung 6.2-12** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{Br}_{1.64}\text{I}_{2.36}]$  (9). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 295 K.



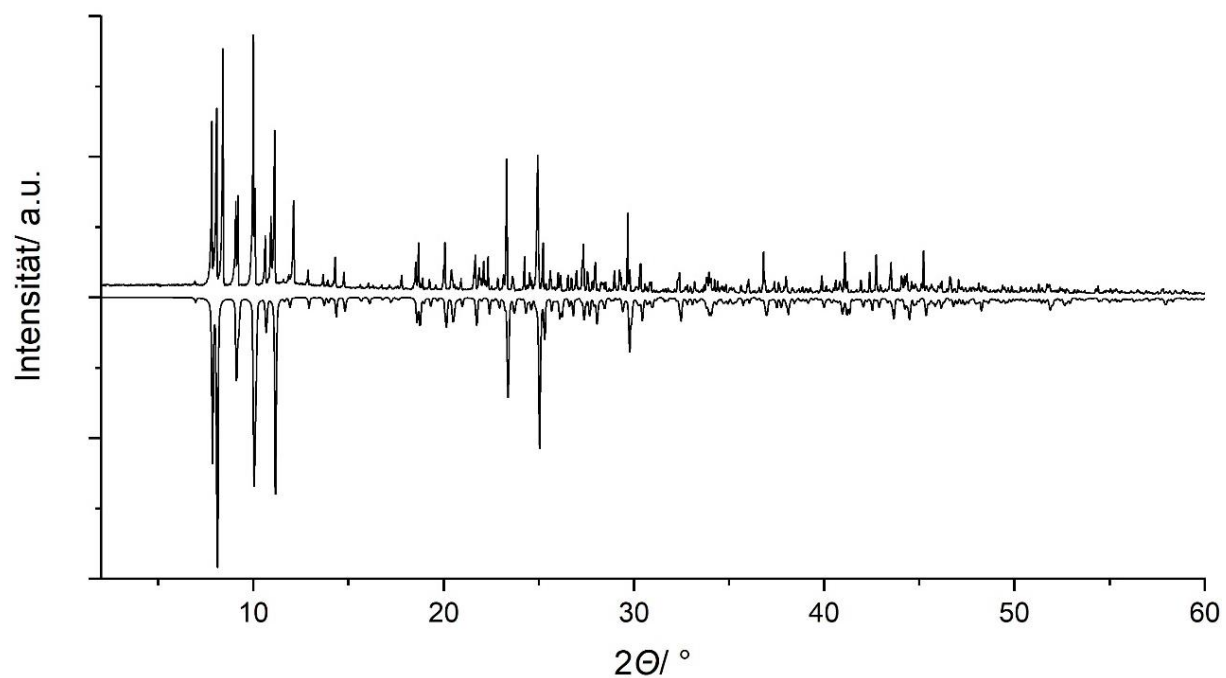
**Abbildung 6.2-13** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von  $[(\text{DabcoBu})_2\text{Cu}_2\text{I}_4]$  (10). Markanter Fremdreflex ist mit Stern gekennzeichnet. Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 295 K.



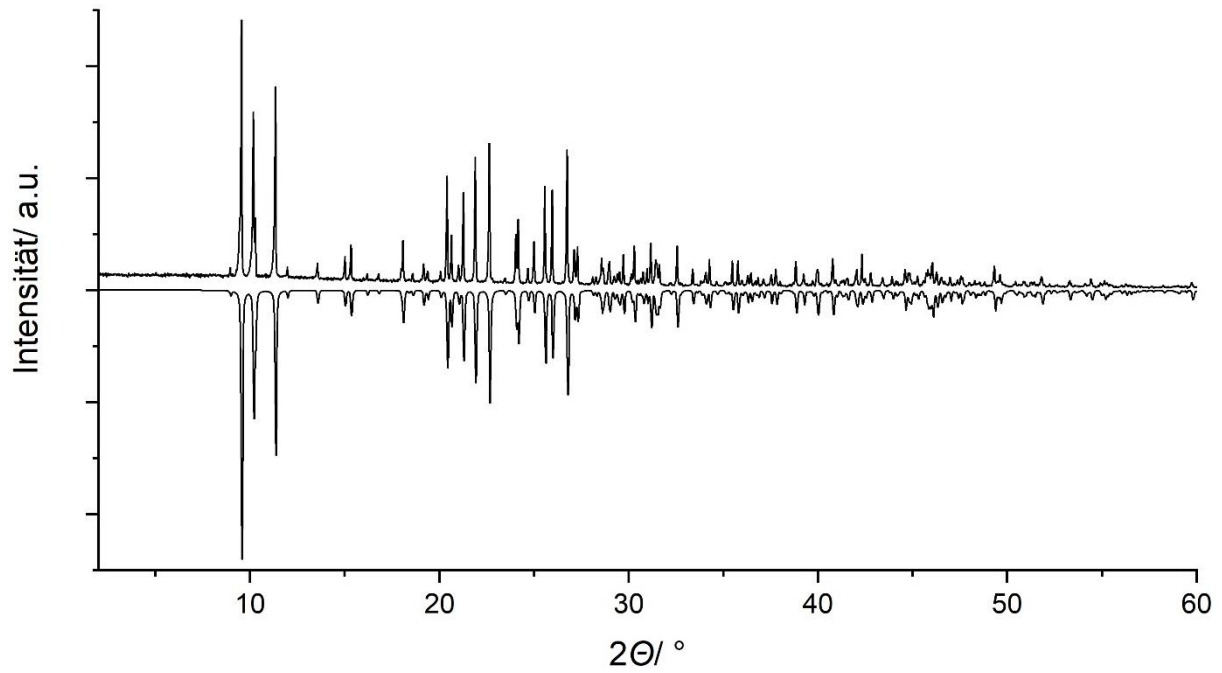
**Abbildung 6.2-14** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von  $[\text{HDabcoPr}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_8]$  (11). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 295 K.



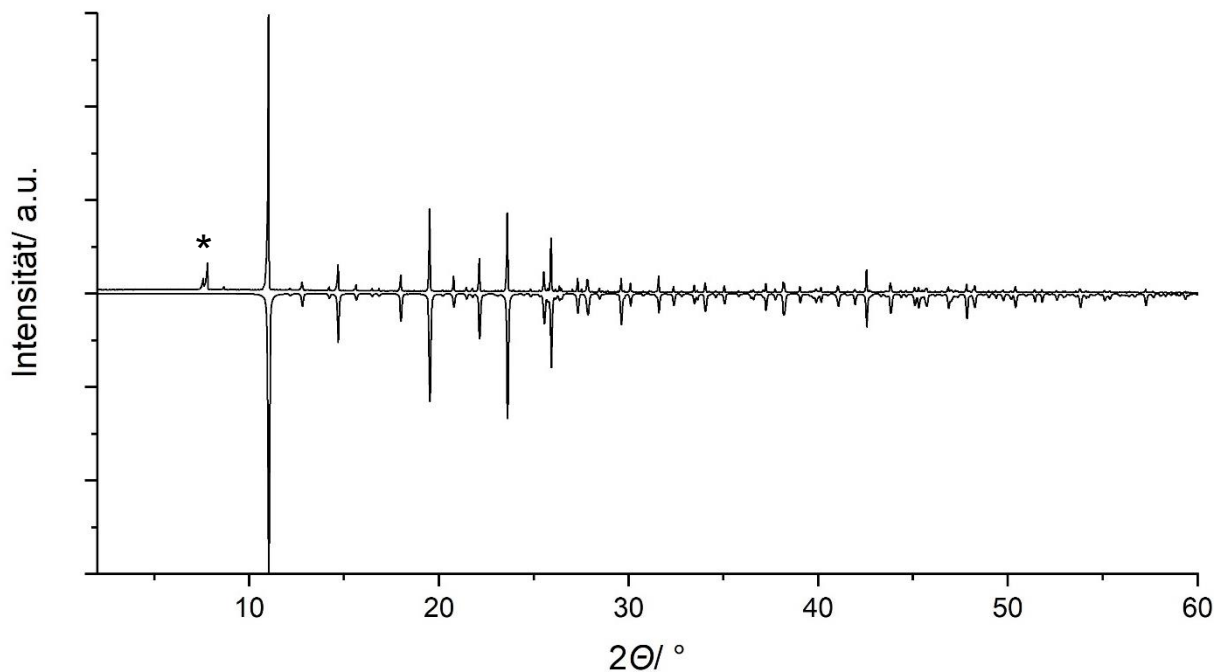
**Abbildung 6.2-15** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HDabcoBu]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>] (12). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.



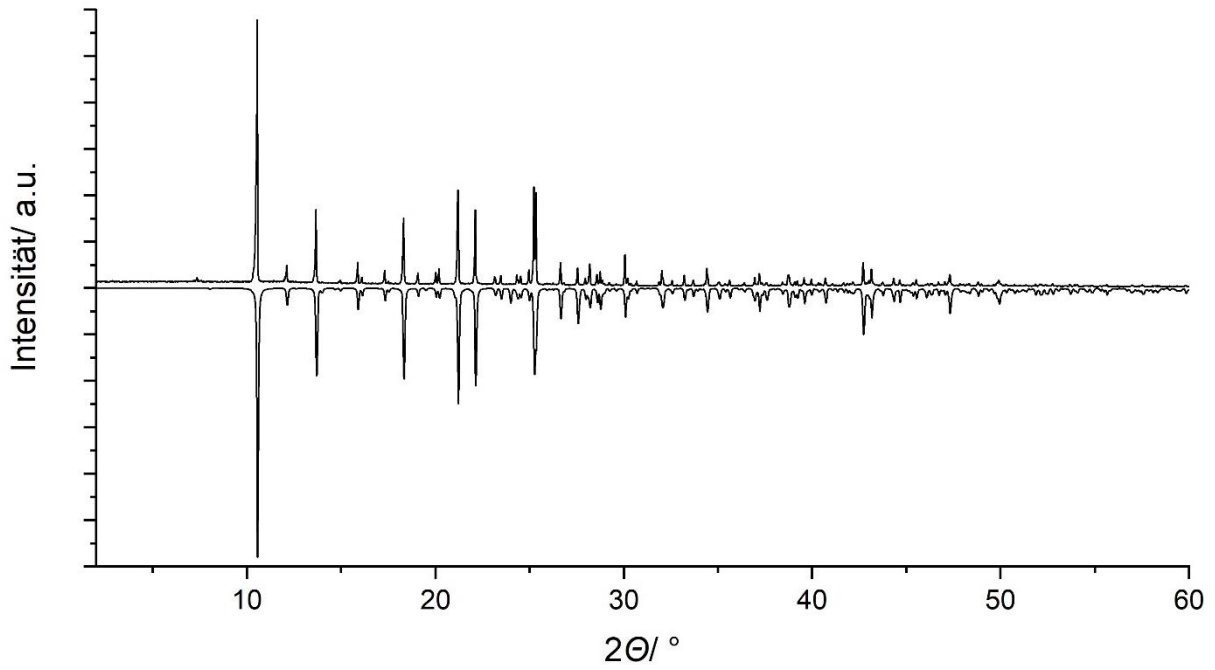
**Abbildung 6.2-16** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HPip]<sub>5</sub>[Cu<sub>4</sub>Br<sub>9</sub>] (13). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 295 K.



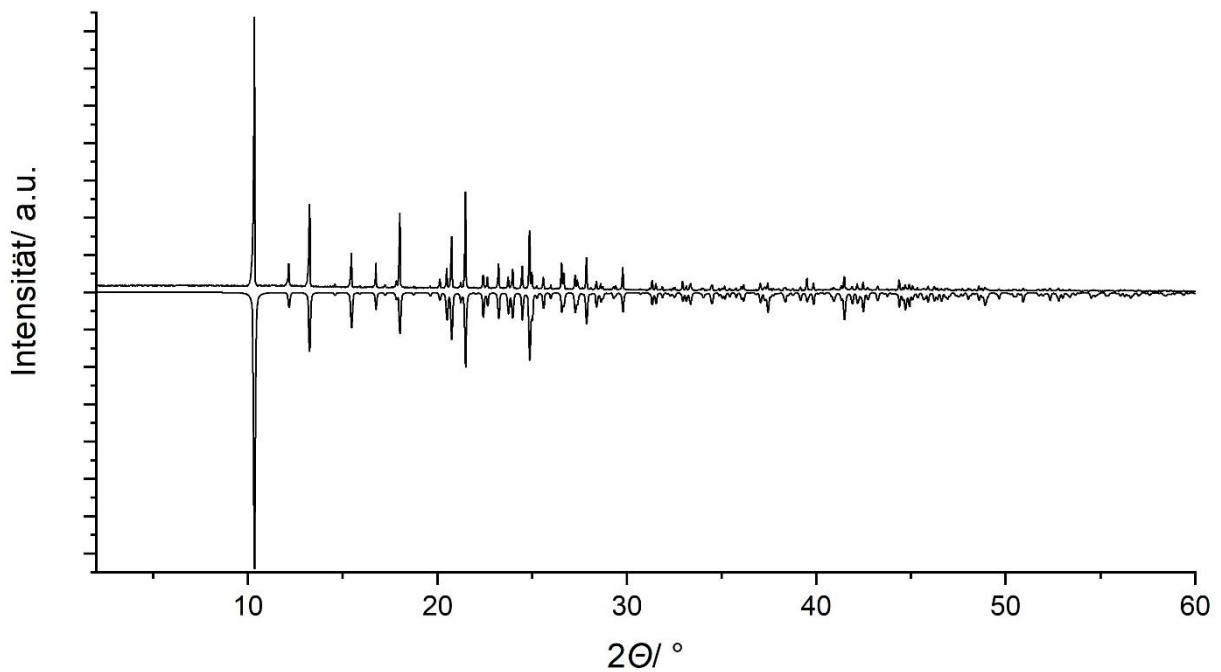
**Abbildung 6.2-17** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HPip]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] (**14**). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



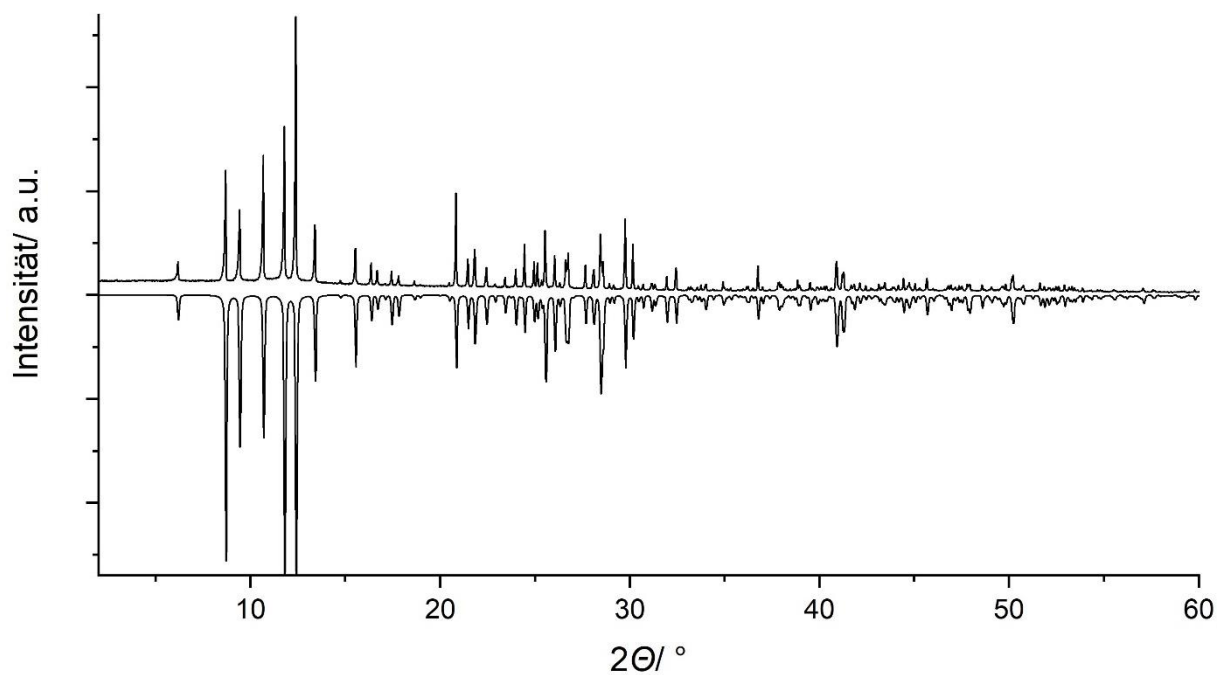
**Abbildung 6.2-18** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**15**). Markante Fremdreflexe sind mit Stern gekennzeichnet. Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.



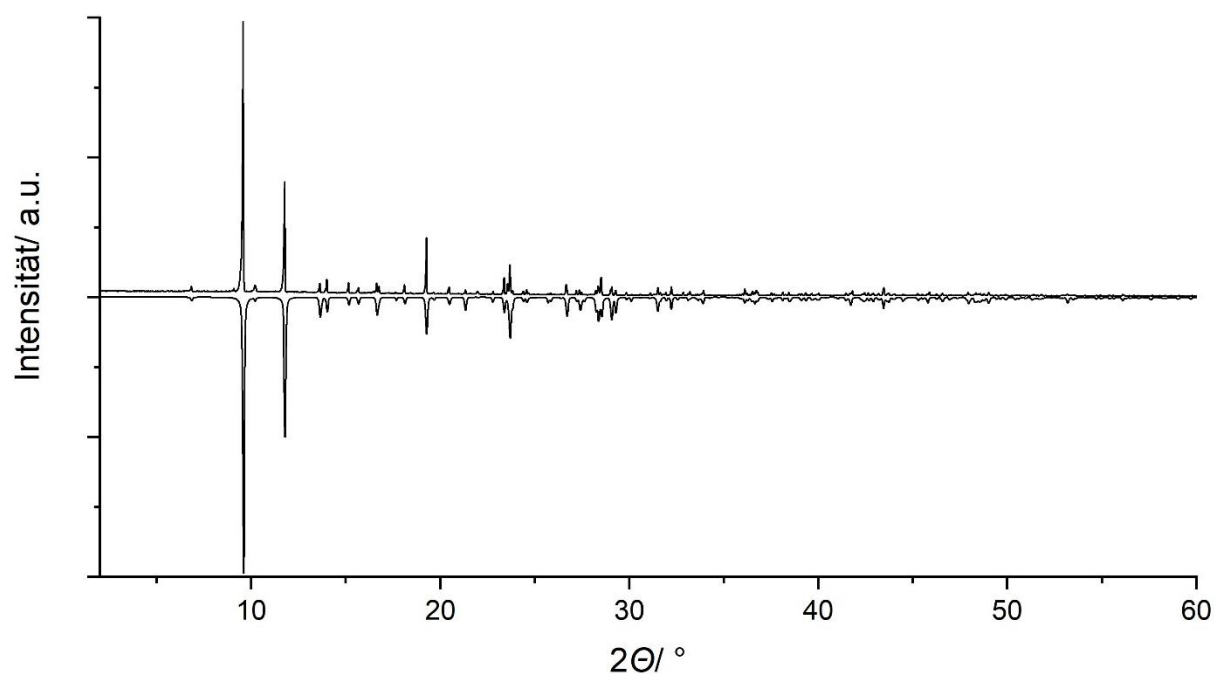
**Abbildung 6.2-19** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] (16). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.



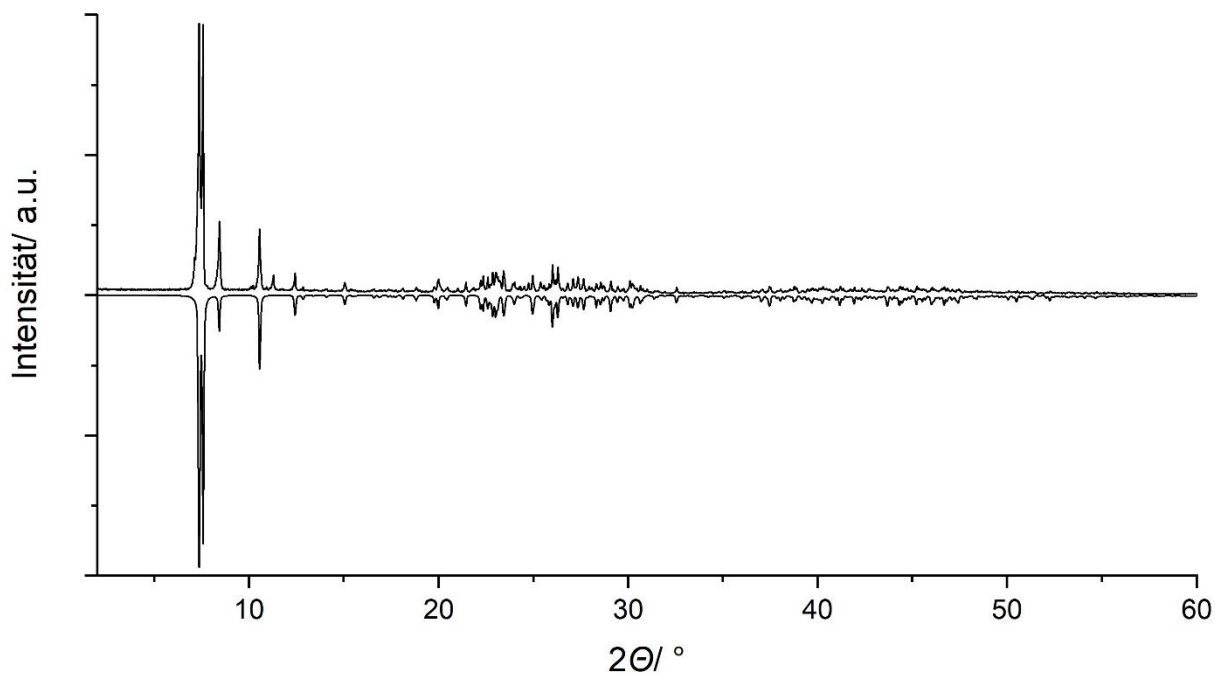
**Abbildung 6.2-20** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [PentNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] (17). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 123 K.



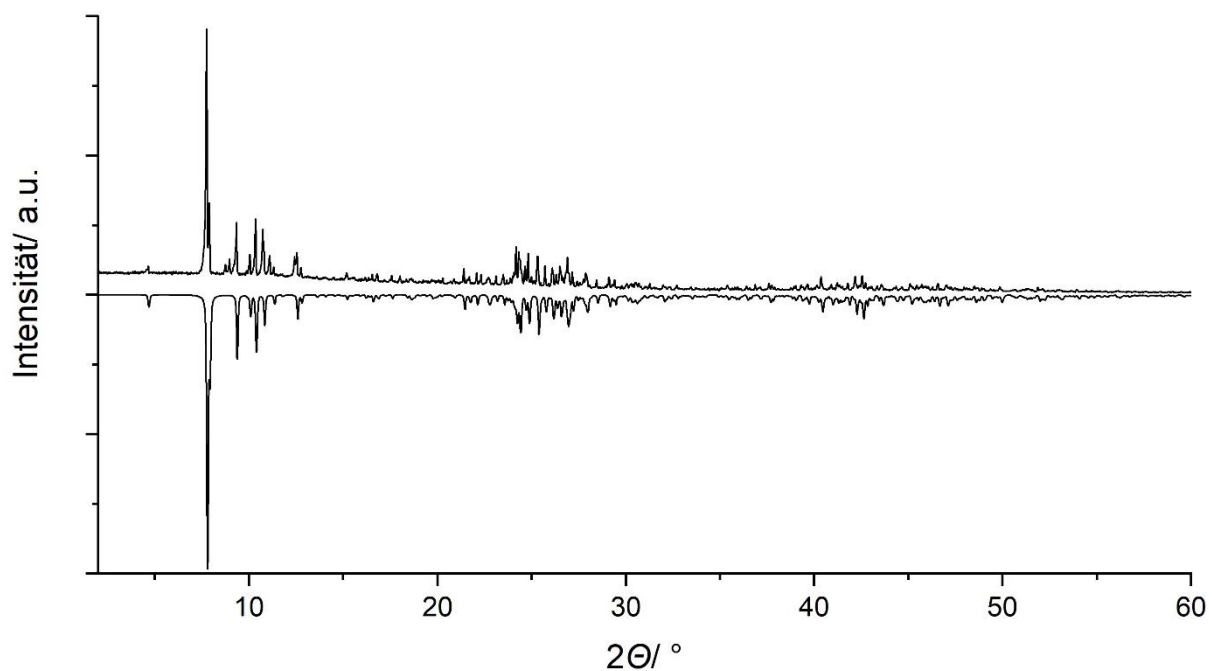
**Abbildung 6.2-21** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HNMePip]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>] (**18**). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



**Abbildung 6.2-22** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von *catena*-[HNMePip][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (**19**). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 295 K.



**Abbildung 6.2-23** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von *catena*-[ButNMePip][Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>] (**21**). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 293 K.



**Abbildung 6.2-24** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HNMePip]<sub>4</sub>[Cu<sub>11</sub>I<sub>15</sub>] (**22**). Das berechnete Pulverdiffraktogramm stammt aus einer Einkristallmessung bei 291 K.

### 6.3 Daten aus Röntgeneinkristalldrifraktometrie

#### Dabcobutyl-Iodid (E1)

**Tabelle 6.3-1** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **E1**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	10570.6(2)	6727.9(3)	8466.4(3)	61.87(12)
N2	8540(2)	6790(3)	5713(2)	39.9(8)
N1	10107(3)	7836(3)	5356(3)	53.5(10)
C7	7600(4)	6179(4)	5861(4)	50.3(12)
C4	8633(4)	7631(3)	6417(4)	46.2(11)
C6	9475(4)	6157(4)	5765(4)	50.7(12)
C2	8497(4)	7234(4)	4721(4)	50.8(12)
C5	10384(4)	6833(5)	5676(4)	55.4(13)
C3	9503(4)	8313(4)	6101(4)	57.0(12)
C1	9487(5)	7741(5)	4502(4)	56.8(13)
C9	6541(5)	5082(5)	6871(4)	79.0(18)
C8	7460(5)	5760(5)	6857(4)	68.8(17)
C10	6661(6)	4132(5)	6360(6)	116(3)

**Tabelle 6.3-2** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **E1**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I1	53.37(18)	81.8(2)	50.46(18)	10.9(2)	-4.13(18)	0.52(17)
N2	40.2(19)	39.2(19)	40.4(19)	-1.7(17)	-1.5(15)	4.9(17)
N1	50(2)	61(3)	50(2)	1(2)	5(2)	-7(2)
C7	53(3)	55(3)	43(3)	-6(3)	2(2)	-8(3)
C4	42(2)	45(3)	51(3)	-13(2)	3(2)	3.0(19)
C6	53(3)	50(3)	50(3)	2(3)	-2(3)	18(3)
C2	64(3)	47(3)	41(3)	4(2)	-10(2)	-1(3)
C5	44(3)	76(4)	47(3)	-6(3)	4(2)	11(3)
C3	58(3)	49(3)	64(3)	-9(3)	1(3)	-1(3)
C1	64(3)	64(3)	42(3)	5(3)	1(3)	-2(3)
C9	87(4)	89(4)	61(3)	2(3)	15(3)	-31(4)
C8	74(4)	83(4)	50(3)	0(3)	3(3)	-24(3)
C10	158(7)	80(4)	111(7)	-19(4)	51(6)	-52(5)

**Tabelle 6.3-3** Bindungslängen von Verbindung **E1**.

Atom	Atom	Länge/ \AA	Atom	Atom	Länge/ \AA
N2	C7	1.510(6)	C7	C8	1.517(7)
N2	C4	1.500(6)	C4	C3	1.541(7)
N2	C6	1.510(6)	C6	C5	1.518(8)
N2	C2	1.513(6)	C2	C1	1.516(7)
N1	C5	1.459(7)	C9	C8	1.525(8)
N1	C3	1.465(7)	C9	C10	1.466(9)
N1	C1	1.462(2)			



Tabelle 6.3-4 Bindungswinkel von Verbindung E1.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
C7	N2	C2	107.8(4)	N2	C7	C8	115.3(4)
C4	N2	C7	112.5(3)	N2	C4	C3	108.3(4)
C4	N2	C6	108.6(3)	N2	C6	C5	108.9(4)
C4	N2	C2	108.4(4)	N2	C2	C1	109.2(4)
C6	N2	C7	112.2(4)	N1	C5	C6	111.6(4)
C6	N2	C2	107.2(4)	N1	C3	C4	111.3(4)
C5	N1	C3	108.6(4)	N1	C1	C2	111.5(4)
C5	N1	C1	108.4(4)	C10	C9	C8	114.7(6)
C1	N1	C3	108.0(4)	C7	C8	C9	109.3(4)

HN-Methylpiperidinium-Iodid (E2)Tabelle 6.3-5 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung E2.

Atom	x	y	z	U(eq)
I2	13882.8(4)	2067.6(3)	5804.0(2)	54.41(11)
I3	-456.6(4)	1767.1(4)	3482.6(2)	61.37(12)
I1	18812.6(4)	1867.8(4)	8254.7(2)	68.46(13)
I4	-5476.4(5)	1725.2(4)	887.1(2)	73.64(14)
N2	9481(5)	2217(4)	5725.0(18)	45.4(9)
N3	3965(5)	1884(4)	3532(2)	49.8(10)
N1	14453(5)	1957(4)	8219(2)	52.0(10)
N4	-1081(5)	1780(4)	888(2)	57.6(11)
C7	9304(6)	2384(5)	6436(2)	51.8(13)
C11	8852(6)	3189(5)	5419(2)	56.2(14)
C17	4249(6)	2044(5)	2863(2)	52.3(13)
C8	10222(7)	3599(5)	6824(2)	55.8(13)
C16	3965(7)	3281(5)	2776(2)	59.2(14)
C10	9764(7)	4417(5)	5805(3)	58.7(14)
C13	5091(6)	2848(5)	4077(2)	60.0(15)
C9	9561(7)	4585(5)	6527(2)	62.5(14)
C1	14169(7)	2193(5)	8914(2)	64.4(15)
C14	4826(8)	4072(5)	3983(3)	67.3(16)
C12	8588(7)	1017(5)	5338(3)	68.2(16)
C5	13794(7)	2837(5)	7856(3)	67.0(16)
C23	-595(7)	2194(5)	309(2)	64.3(15)
C15	5131(8)	4250(5)	3309(3)	69.8(16)
C19	-45(8)	2514(6)	1519(3)	77.2(19)
C4	14549(8)	4105(5)	8209(3)	77.1(18)
C18	4180(8)	668(5)	3632(3)	83.9(19)
C6	13668(9)	712(6)	7865(4)	99(2)
C20	-75(9)	3837(6)	1565(3)	95(2)
C2	14961(10)	3444(6)	9263(3)	94(2)
C3	14250(10)	4339(6)	8910(4)	91(2)
C21	426(10)	4220(6)	968(4)	104(2)

Anhang

C22	-679(10)	3493(6)	353(3)	98(2)
C24	-991(9)	481(5)	829(4)	106(3)

**Tabelle 6.3-6** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **E2**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	36.82(18)	68.4(2)	60.8(2)	13.50(18)	13.15(14)	14.48(16)
I3	35.29(18)	78.0(3)	70.7(2)	12.7(2)	13.60(15)	9.29(16)
I1	42.4(2)	97.1(3)	77.2(3)	33.4(2)	17.88(17)	22.24(19)
I4	44.7(2)	104.9(3)	79.3(3)	25.8(2)	18.68(18)	23.6(2)
N2	30(2)	55(3)	52(2)	10(2)	8.7(16)	10.2(18)
N3	34(2)	62(3)	62(2)	28(2)	13.3(18)	15.4(19)
N1	35(2)	56(3)	62(3)	5(2)	9.6(18)	10.8(19)
N4	41(2)	58(3)	79(3)	21(3)	17(2)	12(2)
C7	52(3)	62(3)	51(3)	24(3)	11(2)	23(3)
C11	42(3)	85(4)	48(3)	23(3)	10(2)	18(3)
C17	46(3)	63(4)	47(3)	9(3)	5(2)	11(2)
C8	53(3)	68(4)	46(3)	15(3)	2(2)	13(3)
C16	63(3)	69(4)	48(3)	19(3)	7(2)	16(3)
C10	65(3)	56(3)	62(3)	24(3)	13(3)	15(3)
C13	44(3)	97(5)	43(3)	21(3)	7(2)	18(3)
C9	74(4)	61(4)	56(3)	12(3)	14(3)	21(3)
C1	63(4)	84(4)	53(3)	25(3)	9(3)	20(3)
C14	66(4)	71(4)	56(3)	1(3)	6(3)	7(3)
C12	60(4)	57(4)	78(4)	-8(3)	19(3)	1(3)
C5	53(3)	98(5)	52(3)	26(3)	1(2)	14(3)
C23	64(4)	83(4)	48(3)	17(3)	8(2)	21(3)
C15	70(4)	61(4)	76(4)	13(3)	16(3)	1(3)
C19	70(4)	117(6)	52(3)	21(4)	8(3)	40(4)
C4	74(4)	70(4)	92(5)	41(4)	5(3)	6(3)
C18	83(5)	79(5)	117(5)	56(4)	38(4)	37(4)
C6	85(5)	68(5)	129(6)	-18(4)	28(4)	7(4)
C20	94(5)	95(6)	72(4)	-30(4)	-19(4)	43(4)
C2	108(6)	105(6)	50(3)	-2(4)	-3(3)	-3(5)
C3	105(6)	57(4)	104(5)	-5(4)	22(4)	11(4)
C21	101(6)	60(4)	142(7)	16(5)	7(5)	10(4)
C22	107(6)	104(6)	100(5)	62(5)	7(4)	33(5)
C24	92(5)	61(4)	180(8)	43(5)	43(5)	35(4)

**Tabelle 6.3-7** Bindungslängen von Verbindung **E2**.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
N2	C7	1.487(5)	C17	C16	1.512(7)
N2	C11	1.494(6)	C8	C9	1.509(7)
N2	C12	1.481(6)	C16	C15	1.504(7)
N3	C17	1.485(6)	C10	C9	1.514(7)
N3	C13	1.501(6)	C13	C14	1.498(8)
N3	C18	1.484(6)	C1	C2	1.487(8)
N1	C1	1.477(6)	C14	C15	1.506(7)

Anhang

N1	C5	1.478(6)	C5	C4	1.499(8)
N1	C6	1.483(7)	C23	C22	1.494(8)
N4	C23	1.461(6)	C19	C20	1.512(9)
N4	C19	1.473(7)	C4	C3	1.494(8)
N4	C24	1.490(7)	C20	C21	1.485(9)
C7	C8	1.499(7)	C2	C3	1.496(9)
C11	C10	1.509(7)	C21	C22	1.469(9)

Tabelle 6.3-8 Bindungswinkel von Verbindung E2.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
C7	N2	C11	111.6(4)	C15	C16	C17	111.6(4)
C12	N2	C7	111.6(4)	C11	C10	C9	110.5(4)
C12	N2	C11	111.1(4)	C14	C13	N3	111.3(4)
C17	N3	C13	111.9(4)	C8	C9	C10	110.1(4)
C18	N3	C17	111.8(4)	N1	C1	C2	110.8(5)
C18	N3	C13	111.7(4)	C13	C14	C15	111.3(5)
C1	N1	C5	111.5(4)	N1	C5	C4	112.1(4)
C1	N1	C6	111.3(5)	N4	C23	C22	112.1(5)
C5	N1	C6	111.0(5)	C16	C15	C14	109.7(5)
C23	N4	C19	112.4(4)	N4	C19	C20	111.7(5)
C23	N4	C24	110.9(5)	C3	C4	C5	111.0(5)
C19	N4	C24	111.7(5)	C21	C20	C19	110.9(5)
N2	C7	C8	111.1(4)	C1	C2	C3	111.5(5)
N2	C11	C10	111.6(4)	C4	C3	C2	109.8(6)
N3	C17	C16	110.0(4)	C22	C21	C20	111.6(6)
C7	C8	C9	111.3(4)	C21	C22	C23	110.3(5)

[DabcoH<sub>2</sub>][CuCl<sub>3</sub>] (R1)

Tabelle 6.3-9 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung R1.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu	5196.5(4)	7500	2776.7(9)	54.1(3)
Cl2	4313.1(8)	7500	648.3(13)	39.6(3)
Cl3	4017.1(8)	7500	4453.3(13)	39.7(3)
Cl1	6742.1(8)	7500	2940.7(14)	46.8(3)
N	3460.0(18)	4101(3)	2320(3)	33.5(6)
C2	3296(3)	3471(4)	844(3)	41.4(8)
C1	4397(3)	3467(4)	2844(5)	53.1(10)
C3	2688(3)	3471(5)	3274(5)	60.7(12)

**Tabelle 6.3-10** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **R1**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu	35.1(4)	33.3(4)	94.0(6)	0	2.5(3)	0
Cl2	39.0(6)	35.7(6)	44.1(6)	0	0.9(5)	0
Cl3	32.8(6)	41.6(7)	44.7(6)	0	0.4(5)	0
Cl1	32.7(6)	56.5(8)	51.2(7)	0	-1.8(5)	0
N	41.5(15)	21.7(12)	37.3(14)	0.3(11)	-3.8(11)	1.3(10)
C2	55(2)	34.9(19)	34.4(17)	4.5(14)	-8.5(15)	-3.7(15)
C1	55(2)	31.9(19)	72(3)	-0.7(17)	-31(2)	-2.2(16)
C3	77(3)	42(2)	63(3)	1.4(19)	36(2)	12(2)

**Tabelle 6.3-11** Bindungslängen von Verbindung **R1**.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
Cu	Cl2	2.3500(16)	N	C3	1.493(4)
Cu	Cl3	2.2885(15)	C2	C2 <sup>1</sup>	1.520(7)
Cu	Cl1	2.1896(16)	C1	C1 <sup>1</sup>	1.514(7)
N	C2	1.485(4)	C3	C3 <sup>1</sup>	1.520(8)
N	C1	1.497(4)			

<sup>1</sup><sub>+X,1/2-Y,+Z</sub>**Tabelle 6.3-12** Bindungswinkel von Verbindung **R1**.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$	Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$
Cl3	Cu	Cl2	101.17(6)	C3	N	C1	110.0(3)
Cl1	Cu	Cl2	126.11(6)	N	C2	C2 <sup>1</sup>	109.41(16)
Cl1	Cu	Cl3	132.72(6)	N	C1	C1 <sup>1</sup>	109.37(17)
C2	N	C1	109.4(3)	N	C3	C3 <sup>1</sup>	109.29(18)
C2	N	C3	109.3(3)				

<sup>1</sup><sub>+X,1/2-Y,+Z</sub>**[DabcoH<sub>2</sub>][CuBr<sub>3</sub>] (1)****Tabelle 6.3-13** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **1**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	6683.6(2)	7500	8014.5(3)	17.83(6)
Br3	3957.9(2)	7500	9604.0(3)	16.83(6)
Br2	4272.4(2)	7500	5488.7(2)	16.10(6)
Cu	5108.6(2)	7500	7751.8(4)	18.97(7)
N	3437.0(9)	4059.1(18)	7298.2(14)	13.3(3)
C2	3365.7(11)	3453(2)	5764.0(17)	15.9(3)
C3	2639.6(13)	3452(2)	8162.2(19)	20.6(3)
C1	4307.1(12)	3452(2)	7972.1(19)	18.9(3)

**Tabelle 6.3-14** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 1.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	14.48(11)	23.40(13)	15.62(10)	0	-0.07(8)	0
Br3	13.26(11)	18.76(12)	18.47(11)	0	0.81(8)	0
Br2	14.88(11)	15.75(11)	17.66(11)	0	-0.09(8)	0
Cu	14.86(14)	16.41(15)	25.64(16)	0	0.35(11)	0
N	16.2(6)	10.2(6)	13.5(5)	0.4(5)	-0.7(5)	0.9(5)
C2	22.0(8)	14.6(7)	11.0(6)	1.3(6)	-1.6(6)	-1.0(6)
C3	22.3(8)	17.0(8)	22.4(8)	2.4(7)	9.0(7)	5.2(7)
C1	19.2(8)	13.5(7)	23.9(8)	-1.4(7)	-8.6(6)	-0.5(6)

**Tabelle 6.3-15** Bindungslängen von Verbindung 1.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
Br1	Cu	2.3236(4)	N	C1	1.501(2)
Br3	Cu	2.4012(4)	C2	C2 <sup>1</sup>	1.528(4)
Br2	Cu	2.4204(4)	C3	C3 <sup>1</sup>	1.527(4)
N	C2	1.499(2)	C1	C1 <sup>1</sup>	1.526(4)
N	C3	1.497(2)			

<sup>1</sup><sub>+X,1/2-Y,+Z</sub>**Tabelle 6.3-16** Bindungswinkel von Verbindung 1.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$	Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$
Br1	Cu	Br3	128.694(16)	C3	N	C1	109.82(13)
Br1	Cu	Br2	126.440(16)	N	C2	C2 <sup>1</sup>	108.92(9)
Br3	Cu	Br2	104.865(14)	N	C3	C3 <sup>1</sup>	108.98(9)
C2	N	C1	110.16(13)	N	C1	C1 <sup>1</sup>	108.94(9)
C3	N	C2	110.00(13)				

<sup>1</sup><sub>+X,1/2-Y,+Z</sub>**[DabcoH<sub>2</sub>][Cu<sub>3</sub>] (2)****Tabelle 6.3-17** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 2.

Atom	x	y	z	U(eq)
I3	3983.6(4)	7500	9702.6(6)	42.2(2)
I1	6658.8(4)	7500	7965.8(6)	43.12(19)
I2	4275.2(4)	7500	5394.1(6)	41.0(2)
Cu	5065.3(8)	7500	7721.2(13)	48.1(3)
N	3411(3)	3998(5)	7321(5)	32.0(10)
C3	2664(5)	3417(7)	8160(7)	43.6(15)
C1	4236(4)	3419(7)	7943(7)	39.2(14)
C2	3332(4)	3416(7)	5878(7)	40.2(14)

Tabelle 6.3-18 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 2.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I3	33.5(3)	47.8(4)	45.2(4)	0	2.5(2)	0
I1	36.0(3)	55.6(4)	37.8(3)	0	0.7(3)	0
I2	35.7(4)	42.5(3)	44.9(4)	0	0.5(2)	0
Cu	38.4(7)	46.5(6)	59.4(7)	0	1.2(6)	0
N	38(3)	26(2)	32(2)	-0.6(18)	-1(2)	1(2)
C3	46(4)	41(4)	44(3)	5(3)	15(3)	13(3)
C1	37(3)	34(3)	47(3)	-4(3)	-8(3)	0(3)
C2	46(4)	39(3)	35(3)	8(3)	-3(3)	-6(3)

Tabelle 6.3-19 Bindungslängen von Verbindung 2.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
I3	Cu	2.5571(14)	N	C2	1.482(8)
I1	Cu	2.5065(14)	C3	C3 <sup>1</sup>	1.524(12)
I2	Cu	2.5676(14)	C1	C1 <sup>1</sup>	1.529(12)
N	C3	1.503(8)	C2	C2 <sup>1</sup>	1.523(12)
N	C1	1.505(8)			

<sup>1</sup><sub>+X,1/2-Y,+Z</sub>

Tabelle 6.3-20 Bindungswinkel von Verbindung 2.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
I3	Cu	I2	109.71(5)	C2	N	C1	110.1(5)
I1	Cu	I3	126.07(5)	N	C3	C3 <sup>1</sup>	108.8(3)
I1	Cu	I2	124.22(5)	N	C1	C1 <sup>1</sup>	108.6(3)
C3	N	C1	110.4(5)	N	C2	C2 <sup>1</sup>	109.1(3)
C2	N	C3	109.8(5)				

<sup>1</sup><sub>+X,1/2-Y,+Z</sub>**[DabcoBu][CuCl<sub>3</sub>] (3)**Tabelle 6.3-21 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 3.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	5479.8(3)	5011.0(3)	3672.3(2)	63.66(12)
Cl3	5376.9(8)	6983.1(7)	4093.9(3)	69.62(19)
Cl2	7504.7(6)	4331.0(8)	3688.7(3)	72.5(2)
Cl1	3499.7(7)	3841.5(8)	3255.8(3)	75.4(2)
N2	11749.5(17)	4990.3(16)	4324.7(7)	40.0(4)
N4	5709.5(18)	10112.1(17)	3133.9(7)	43.9(4)
N1	12144(2)	7458(2)	4680.9(8)	57.2(5)
N3	8323(2)	9615(2)	3652.8(10)	69.4(6)
C2	10987(2)	5262(2)	4676.9(10)	46.8(5)
C16	6024(2)	8671(2)	3030.3(10)	48.4(5)
C4	11254(3)	5983(3)	3850.8(9)	54.1(6)

Anhang

C7	11460(3)	3541(3)	4084.0(10)	54.7(6)
C6	13262(2)	5238(2)	4666.8(11)	49.6(5)
C12	6196(3)	10321(3)	3749.1(10)	55.8(6)
C5	13425(2)	6621(3)	4936.8(11)	59.0(6)
C1	11067(3)	6793(3)	4801.4(12)	59.6(6)
C17	4183(2)	10441(3)	2816.0(11)	56.3(6)
C3	11676(3)	7424(3)	4078.9(11)	59.9(6)
C8	11614(3)	2428(3)	4497.4(13)	64.1(7)
C14	6533(3)	11058(3)	2940.6(12)	60.5(6)
C18	3196(3)	9501(4)	2913.7(13)	65.4(7)
C9	11904(3)	1047(3)	4300.1(16)	70.5(7)
C15	7587(3)	8432(3)	3330.9(17)	72.1(8)
C11	7744(3)	9970(5)	4037.4(14)	84.7(10)
C13	8076(3)	10743(4)	3262.0(18)	81.9(9)
C10	13373(4)	900(4)	4379(2)	90.5(11)
C19	1716(3)	9966(5)	2590.2(16)	94.4(13)
C20	666(4)	8985(8)	2623(2)	123(2)

Tabelle 6.3-22 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 3.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu1	64.7(2)	77.5(3)	50.13(18)	10.34(15)	25.89(15)	0.55(15)
Cl3	91.6(5)	62.1(4)	65.4(4)	3.2(3)	43.3(4)	-8.5(3)
Cl2	49.7(3)	93.7(5)	69.2(4)	-7.2(4)	20.8(3)	-0.2(3)
Cl1	68.7(4)	95.5(5)	76.5(4)	-25.7(4)	45.0(3)	-20.0(4)
N2	40.6(8)	41.3(10)	43.9(9)	1.0(7)	23.5(7)	1.3(7)
N4	45.0(9)	41.6(10)	42.2(9)	-2.5(7)	15.8(7)	1.8(7)
N1	73.9(13)	43.5(11)	57.1(11)	-2.7(9)	30.9(10)	-5.4(10)
N3	43.9(10)	69.6(14)	84.1(16)	1.2(12)	17.4(11)	-4.1(10)
C2	42.8(11)	55.9(14)	49.2(12)	-9.2(11)	26.9(10)	-6.3(10)
C16	52.2(12)	43.5(13)	52.9(13)	-6.6(11)	25.7(11)	-2.3(10)
C4	60.4(14)	57.5(15)	41.2(12)	4.5(11)	18.8(11)	4.6(11)
C7	55.9(14)	56.0(15)	56.9(14)	-8.4(12)	28.7(12)	-3.3(11)
C6	34.1(10)	53.8(14)	58.1(13)	11.4(11)	17.1(10)	-0.2(9)
C12	59.5(14)	56.7(16)	44.7(12)	-9.9(11)	16.1(11)	1.7(12)
C5	46.1(12)	70.6(17)	51.5(14)	2.8(12)	12.5(11)	-16.0(12)
C1	65.4(16)	58.2(15)	63.4(16)	-10.5(13)	35.2(13)	4.4(13)
C17	50.2(13)	64.4(17)	48.0(13)	2.9(12)	14.8(10)	11.2(11)
C3	70.1(16)	48.0(14)	59.3(14)	11.3(12)	25.5(13)	6.5(13)
C8	72.2(16)	46.3(14)	82.5(18)	-5.1(13)	41.4(15)	-10.4(12)
C14	68.0(16)	48.2(15)	66.7(17)	4.5(13)	30.3(14)	-5.9(12)
C18	45.0(13)	85(2)	60.7(17)	1.4(16)	17.8(12)	5.7(13)
C9	67.9(17)	48.1(15)	94(2)	-13.0(16)	33.5(16)	-9.9(13)
C15	53.5(15)	59.1(18)	99(2)	1.8(17)	28.7(15)	8.4(13)
C11	56.9(16)	114(3)	61.9(18)	-13(2)	5.0(14)	-8.2(17)
C13	58.4(16)	72(2)	119(3)	9(2)	41.9(18)	-7.7(15)
C10	77(2)	63(2)	128(3)	-12(2)	41(2)	3.2(16)
C19	46.7(14)	164(4)	67.2(19)	18(2)	19.5(14)	18.3(19)
C20	47.6(18)	237(7)	80(3)	15(4)	22.6(17)	-3(3)

Tabelle 6.3-23 Bindungslängen von Verbindung 3.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Cu1	Cl3	2.2535(8)	N3	C11	1.445(4)
Cu1	Cl2	2.2366(7)	N3	C13	1.459(4)
Cu1	Cl1	2.2294(7)	C2	C1	1.524(3)
N2	C2	1.503(3)	C16	C15	1.523(4)
N2	C4	1.496(3)	C4	C3	1.521(4)
N2	C7	1.529(3)	C7	C8	1.504(4)
N2	C6	1.491(3)	C6	C5	1.503(4)
N4	C16	1.498(3)	C12	C11	1.529(4)
N4	C12	1.505(3)	C17	C18	1.498(4)
N4	C17	1.510(3)	C8	C9	1.525(4)
N4	C14	1.507(3)	C14	C13	1.523(4)
N1	C5	1.481(3)	C18	C19	1.505(4)
N1	C1	1.466(3)	C9	C10	1.492(4)
N1	C3	1.460(3)	C19	C20	1.502(6)
N3	C15	1.451(4)			

Tabelle 6.3-24 Bindungswinkel von Verbindung 3.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cl2	Cu1	Cl3	119.68(3)	C11	N3	C13	108.8(3)
Cl1	Cu1	Cl3	116.60(3)	N2	C2	C1	108.27(18)
Cl1	Cu1	Cl2	123.72(3)	N4	C16	C15	109.1(2)
C2	N2	C7	111.02(16)	N2	C4	C3	108.94(18)
C4	N2	C2	108.82(17)	C8	C7	N2	114.9(2)
C4	N2	C7	108.08(17)	N2	C6	C5	108.13(18)
C6	N2	C2	108.67(17)	N4	C12	C11	108.1(2)
C6	N2	C4	107.97(17)	N1	C5	C6	112.30(19)
C6	N2	C7	112.18(17)	N1	C1	C2	111.24(19)
C16	N4	C12	109.13(18)	C18	C17	N4	116.0(2)
C16	N4	C17	111.56(18)	N1	C3	C4	111.3(2)
C16	N4	C14	107.68(18)	C7	C8	C9	111.1(3)
C12	N4	C17	111.54(18)	N4	C14	C13	109.2(2)
C12	N4	C14	108.0(2)	C17	C18	C19	110.8(3)
C14	N4	C17	108.79(18)	C10	C9	C8	113.0(3)
C1	N1	C5	107.9(2)	N3	C15	C16	112.4(2)
C3	N1	C5	107.9(2)	N3	C11	C12	113.1(2)
C3	N1	C1	107.4(2)	N3	C13	C14	112.0(2)
C15	N3	C13	107.0(3)	C20	C19	C18	113.3(4)
C11	N3	C15	108.8(3)				



[DabcoBu]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (4)Tabelle 6.3-25 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 4.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	9510.9(4)	6336.8(2)	4075.0(3)	58.53(12)
Cu1	8365.6(5)	6252.1(2)	5585.5(5)	68.50(15)
Br2	9816.2(5)	6131.5(2)	7702.1(4)	92.65(17)
Br3	6103.0(5)	6351.9(2)	4837.5(6)	102.91(19)
N4	3055(2)	5489.1(10)	6318(2)	46.7(6)
N2	8458(2)	6987.0(10)	10406(2)	45.5(6)
N3	3450(3)	5049.2(13)	8556(3)	65.8(8)
N1	6211(3)	6577.0(14)	9137(3)	65.7(8)
C4	8529(3)	6353.1(13)	10349(3)	47.7(7)
C2	7967(4)	7213.2(16)	9045(3)	52.2(8)
C17	2847(4)	5770.2(16)	5031(4)	56.1(9)
C16	1902(4)	5139.8(17)	6309(4)	57.6(9)
C7	9756(4)	7239.6(16)	11202(4)	61.6(9)
C3	7204(4)	6136.7(17)	9459(4)	63.8(10)
C6	7485(4)	7133.0(18)	11049(4)	61.9(9)
C14	4252(4)	5123(2)	6710(4)	68.9(11)
C12	3254(5)	5937.6(16)	7345(4)	65.0(10)
C8	10822(4)	7177(2)	10662(5)	72.3(11)
C11	3560(5)	5656.6(18)	8666(4)	72.1(11)
C18	2434(5)	5392.4(18)	3865(4)	68.6(10)
C1	6572(4)	7012(2)	8387(4)	71.6(11)
C15	2144(5)	4919(2)	7674(4)	76.3(12)
C19	2240(6)	5732(2)	2650(4)	83.1(13)
C13	4410(6)	4848(2)	8015(5)	88.7(14)
C5	6214(5)	6833(3)	10336(5)	83.9(13)
C9	12068(5)	7440(2)	11538(6)	117.4(19)
C20	1762(8)	5384(3)	1431(5)	104.8(19)
C10	13151(6)	7394(4)	11001(9)	197(4)

Tabelle 6.3-26 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 4.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	67.8(2)	61.3(2)	49.01(18)	5.39(15)	23.47(16)	8.27(16)
Cu1	76.0(3)	56.7(3)	79.1(3)	-8.2(2)	34.9(3)	-6.8(2)
Br2	99.7(4)	130.9(4)	60.0(2)	5.9(2)	43.8(2)	26.6(3)
Br3	64.5(3)	95.0(3)	154.0(5)	-33.6(3)	43.9(3)	-18.1(2)
N4	40.3(15)	43.3(13)	56.3(15)	4.9(12)	16.5(12)	-0.2(11)
N2	53.5(16)	43.9(14)	38.8(12)	3.0(10)	15.6(12)	-1.8(11)
N3	71(2)	66.1(19)	53.0(16)	8.1(14)	12.2(15)	-4.4(16)
N1	52.3(18)	80(2)	66.5(18)	4.2(16)	22.4(15)	-10.9(15)
C4	61(2)	41.5(17)	44.7(17)	2.0(13)	23.1(16)	-2.4(15)
C2	61(2)	53(2)	42.3(17)	10.7(15)	16.8(16)	-4.3(16)
C17	48(2)	57(2)	67(2)	16.3(17)	24.1(18)	6.1(18)
C16	54(2)	61(2)	56(2)	6.0(18)	15.9(17)	-16.0(19)

## Anhang

C7	73(3)	48(2)	52(2)	-2.3(17)	6.4(18)	-9.4(18)
C3	64(2)	59(2)	69(2)	-3.1(19)	24(2)	-16.9(19)
C6	83(3)	59(2)	50(2)	-3.0(17)	31.0(19)	14(2)
C14	60(3)	77(3)	69(2)	15(2)	20(2)	23(2)
C12	70(3)	50(2)	72(2)	-5.3(18)	21(2)	-15(2)
C8	59(3)	70(3)	79(3)	0(2)	12(2)	-13(2)
C11	78(3)	74(3)	59(2)	-6(2)	18(2)	-18(2)
C18	80(3)	69(3)	58(2)	10.3(19)	25(2)	15(2)
C1	62(3)	87(3)	56(2)	12(2)	8.8(19)	-7(2)
C15	86(3)	75(3)	63(2)	10(2)	20(2)	-31(2)
C19	98(4)	93(3)	69(3)	19(2)	42(3)	17(3)
C13	96(4)	91(4)	70(3)	19(3)	18(3)	33(3)
C5	79(3)	96(3)	94(3)	5(3)	53(3)	5(3)
C9	70(3)	112(4)	144(5)	-17(3)	4(3)	-21(3)
C20	128(6)	127(5)	63(3)	12(3)	38(3)	31(4)
C10	69(4)	247(9)	263(10)	-51(8)	43(5)	-59(5)

**Tabelle 6.3-27** Bindungslängen von Verbindung 4.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Br1	Cu1	2.4084(6)	N1	C1	1.456(5)
Cu1	Br2	2.3343(7)	N1	C5	1.448(5)
Cu1	Br3	2.3341(7)	C4	C3	1.529(5)
N4	C17	1.506(4)	C2	C1	1.521(5)
N4	C16	1.505(4)	C17	C18	1.497(6)
N4	C14	1.504(4)	C16	C15	1.522(5)
N4	C12	1.508(4)	C7	C8	1.488(6)
N2	C4	1.504(4)	C6	C5	1.515(6)
N2	C2	1.501(4)	C14	C13	1.528(6)
N2	C7	1.509(4)	C12	C11	1.524(6)
N2	C6	1.507(4)	C8	C9	1.505(6)
N3	C11	1.444(5)	C18	C19	1.508(6)
N3	C15	1.454(5)	C19	C20	1.504(8)
N3	C13	1.456(6)	C9	C10	1.500(9)
N1	C3	1.457(5)			

**Tabelle 6.3-28** Bindungswinkel von Verbindung 4.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Br2	Cu1	Br1	111.09(2)	C5	N1	C1	107.6(4)
Br3	Cu1	Br1	119.35(3)	N2	C4	C3	108.0(3)
Br3	Cu1	Br2	129.44(3)	N2	C2	C1	108.4(3)
C17	N4	C12	109.1(3)	C18	C17	N4	116.2(3)
C16	N4	C17	112.5(3)	N4	C16	C15	108.8(3)
C16	N4	C12	107.2(3)	C8	C7	N2	116.1(3)
C14	N4	C17	110.9(3)	N1	C3	C4	112.2(3)
C14	N4	C16	109.3(3)	N2	C6	C5	108.7(3)

## Anhang

C14	N4	C12	107.8(3)	N4	C14	C13	108.6(3)
C4	N2	C7	111.6(3)	N4	C12	C11	109.4(3)
C4	N2	C6	107.7(3)	C7	C8	C9	111.4(4)
C2	N2	C4	108.6(2)	N3	C11	C12	111.7(3)
C2	N2	C7	112.1(3)	C17	C18	C19	110.3(4)
C2	N2	C6	108.5(3)	N1	C1	C2	112.1(3)
C6	N2	C7	108.3(3)	N3	C15	C16	112.3(3)
C11	N3	C15	107.5(4)	C20	C19	C18	113.3(5)
C11	N3	C13	108.0(4)	N3	C13	C14	112.4(3)
C15	N3	C13	109.8(4)	N1	C5	C6	112.3(3)
C1	N1	C3	108.5(3)	C10	C9	C8	112.4(5)
C5	N1	C3	108.1(4)				

[DabcoPent]<sub>2</sub>[CuBr<sub>3</sub>] (5)Tabelle 6.3-29 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 5.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	6200.7(5)	6318.4(2)	3853.3(6)	31.26(16)
Br2	3638.1(6)	6363.4(2)	870.1(6)	34.52(17)
Br3	2592.7(5)	5951.4(3)	4526.4(8)	40.33(18)
Cu1	4181.3(7)	6223.9(3)	3109.8(9)	29.19(18)
N2	5214(4)	5489.0(17)	7679(4)	18.2(9)
N4	4910(4)	8049(2)	2894(6)	35.1(13)
C8	2928(5)	5355(2)	8030(7)	25.5(11)
N1	7205(5)	5965(2)	8319(6)	32.3(12)
C9	1861(5)	5014(2)	7517(7)	29.5(13)
C17	5912(5)	7789(3)	2124(7)	31.8(14)
N3	4524(6)	8163(3)	434(7)	49.8(16)
C2	5543(5)	5355(2)	9068(5)	23.8(12)
C7	4063(5)	5195(2)	7273(6)	19.8(11)
C4	6224(5)	5301(2)	6785(6)	25.1(12)
C1	6688(6)	5681(3)	9445(7)	37.6(15)
C10	682(5)	5146(3)	8214(7)	35.1(14)
C12	3477(6)	7930(3)	1135(9)	48(2)
C3	7420(6)	5564(3)	7275(8)	39.7(16)
C6	5090(5)	6106(2)	7538(6)	22.4(11)
C13	3744(5)	7776(3)	2511(8)	39.8(17)
C11	674(7)	4985(4)	9631(8)	51.8(19)
C16	5561(7)	7778(3)	648(8)	44.5(17)
C19	4408(7)	8255(3)	5315(8)	44.9(18)
C22	3084(10)	7326(4)	7030(16)	97(4)
C20	4606(9)	8059(4)	6685(9)	66(3)
C15	4861(7)	8650(2)	2564(10)	51(2)
C18	5194(6)	7945(3)	4359(8)	40.5(16)
C5	6332(6)	6368(2)	7827(8)	33.9(16)
C14	4846(7)	8696(3)	1071(11)	60(3)
C21	4364(11)	7478(4)	7101(10)	74(3)

## Anhang

**Tabelle 6.3-30** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 5.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	27.9(3)	28.3(3)	37.6(4)	7.1(3)	-0.7(3)	-5.0(2)
Br2	46.6(4)	31.1(3)	25.9(3)	-6.9(3)	-0.4(3)	8.8(3)
Br3	28.1(3)	48.2(4)	44.6(4)	19.1(3)	3.8(3)	13.3(3)
Cu1	32.6(4)	20.7(3)	34.3(4)	-1.7(3)	-1.0(3)	3.5(3)
N2	22(2)	16(2)	16(2)	1.1(16)	2.6(17)	0.2(17)
N4	18(2)	23(2)	64(4)	-9(2)	1(2)	-0.9(19)
C8	24(3)	25(3)	28(3)	-7(3)	2(2)	-4(2)
N1	25(3)	32(3)	40(3)	-1(2)	-1(2)	-6(2)
C9	23(3)	30(3)	36(3)	-4(3)	-1(3)	-3(2)
C17	21(3)	26(3)	49(4)	7(3)	3(3)	3(2)
N3	40(3)	46(4)	63(4)	10(3)	-10(3)	8(3)
C2	27(3)	23(3)	21(3)	6(2)	-3(2)	1(2)
C7	25(3)	16(2)	18(3)	-1(2)	-1(2)	-2(2)
C4	25(3)	28(3)	22(3)	-2(2)	8(2)	2(2)
C1	33(3)	48(4)	32(3)	6(3)	-10(3)	-11(3)
C10	22(3)	33(3)	50(4)	4(3)	5(3)	-1(2)
C12	27(3)	32(3)	86(6)	-9(4)	1(4)	-1(3)
C3	24(3)	45(4)	50(4)	-3(3)	8(3)	-4(3)
C6	28(3)	16(2)	23(3)	3(2)	4(2)	-2(2)
C13	19(3)	29(3)	71(5)	-16(3)	1(3)	2(2)
C11	48(4)	49(4)	58(5)	-7(4)	15(4)	-7(4)
C16	42(4)	43(4)	49(5)	6(3)	4(3)	-2(3)
C19	41(4)	35(4)	59(5)	-14(3)	-14(3)	10(3)
C22	59(6)	43(5)	189(14)	-9(7)	-6(7)	23(5)
C20	71(6)	54(5)	72(6)	3(5)	19(5)	28(5)
C15	36(4)	22(3)	95(7)	1(3)	-20(4)	0(3)
C18	28(3)	30(3)	63(5)	-1(3)	-11(3)	3(3)
C5	34(4)	21(3)	46(5)	0(3)	-2(3)	-9(2)
C14	39(4)	29(4)	110(8)	20(4)	-15(5)	4(3)
C21	100(8)	59(6)	63(6)	-8(5)	-3(5)	19(5)

**Tabelle 6.3-31** Bindungslängen von Verbindung 5.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
Br1	Cu1	2.3651(10)	C9	C10	1.516(9)
Br2	Cu1	2.3783(12)	C17	C16	1.550(11)
Br3	Cu1	2.3630(10)	N3	C12	1.470(10)
N2	C2	1.493(7)	N3	C16	1.491(9)
N2	C7	1.513(7)	N3	C14	1.487(10)
N2	C4	1.508(7)	C2	C1	1.539(8)
N2	C6	1.506(6)	C4	C3	1.548(9)
N4	C17	1.494(8)	C10	C11	1.492(11)
N4	C13	1.498(8)	C12	C13	1.477(12)
N4	C15	1.493(8)	C6	C5	1.538(8)
N4	C18	1.542(10)	C19	C20	1.487(12)
C8	C9	1.530(8)	C19	C18	1.504(10)

Anhang

C8	C7	1.521(8)	C22	C21	1.462(15)
N1	C1	1.452(8)	C20	C21	1.494(13)
N1	C3	1.456(9)	C15	C14	1.522(15)
N1	C5	1.460(8)			

Tabelle 6.3-32 Bindungswinkel von Verbindung 5.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Br1	Cu1	Br2	121.99(4)	C12	N3	C16	107.1(6)
Br3	Cu1	Br1	122.13(4)	C12	N3	C14	108.0(7)
Br3	Cu1	Br2	115.83(4)	C14	N3	C16	107.1(6)
C2	N2	C7	111.1(4)	N2	C2	C1	108.9(5)
C2	N2	C4	108.9(4)	N2	C7	C8	115.7(4)
C2	N2	C6	109.1(4)	N2	C4	C3	108.2(5)
C4	N2	C7	108.4(4)	N1	C1	C2	111.6(5)
C6	N2	C7	111.3(4)	C11	C10	C9	113.7(6)
C6	N2	C4	108.0(4)	N3	C12	C13	113.4(6)
C17	N4	C13	108.3(5)	N1	C3	C4	111.6(5)
C17	N4	C18	106.7(5)	N2	C6	C5	108.0(4)
C13	N4	C18	110.7(6)	C12	C13	N4	107.9(6)
C15	N4	C17	108.6(6)	N3	C16	C17	108.8(6)
C15	N4	C13	109.8(5)	C20	C19	C18	111.2(6)
C15	N4	C18	112.5(6)	C19	C20	C21	122.6(9)
C7	C8	C9	108.9(5)	N4	C15	C14	107.2(6)
C1	N1	C3	108.9(5)	C19	C18	N4	115.2(5)
C1	N1	C5	109.1(5)	N1	C5	C6	112.2(5)
C3	N1	C5	107.7(6)	N3	C14	C15	111.9(6)
C10	C9	C8	112.9(5)	C22	C21	C20	113.3(9)
N4	C17	C16	109.2(5)				

[DabcoHex]<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>] (6)

Tabelle 6.3-33 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 6.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	3203.7(4)	8897.0(2)	3607.1(6)	40.56(17)
I2	6828.3(5)	8717.3(2)	3202.5(6)	42.06(17)
I3	5332.4(9)	8536.4(3)	6818.4(8)	67.7(3)
Cu1	5119.8(9)	8712.2(4)	4619.4(12)	37.6(3)
N2	4975(5)	6991(3)	4548(8)	33.4(17)
N4	-353(7)	5411(3)	10111(8)	40.5(19)
C2	6125(8)	7198(4)	4985(10)	40(2)
C19	862(8)	5273(4)	10511(9)	40(2)
C7	4640(7)	7251(4)	3359(10)	41(2)
C16	-582(10)	5237(4)	8844(9)	47(3)
N1	5453(9)	6586(3)	6580(9)	53(2)

Anhang

C9	4993(9)	7447(6)	1252(12)	60(3)
C20	1855(9)	5567(4)	9875(10)	50(3)
C18	-1173(8)	5104(4)	10919(10)	42(2)
C4	5017(7)	6380(3)	4464(10)	36(2)
N3	-2463(8)	5604(4)	9547(10)	58(2)
C24	4719(10)	5039(5)	8320(13)	66(3)
C8	5455(9)	7152(5)	2341(10)	49(3)
C21	2979(9)	5380(5)	10380(12)	59(3)
C6	4050(8)	7144(4)	5435(10)	43(2)
C14	-614(10)	6014(4)	10216(10)	50(3)
C23	4329(11)	5621(5)	8635(13)	69(3)
C15	-1822(10)	5392(4)	8524(11)	58(3)
C12	7524(11)	7650(6)	-913(12)	75(4)
C17	-2411(10)	5195(5)	10492(11)	59(3)
C10	5714(10)	7373(6)	123(12)	66(4)
C1	6377(10)	6937(5)	6167(11)	54(3)
C5	4371(10)	6896(5)	6637(11)	58(3)
C11	6885(10)	7602(6)	232(12)	68(3)
C3	5262(11)	6142(5)	5671(12)	59(3)
C13	-1896(12)	6109(5)	9955(13)	72(4)
C22	4036(11)	5694(6)	9922(13)	71(4)

Tabelle 6.3-34 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 6.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I1	31.5(3)	40.9(3)	49.2(4)	8.1(3)	6.7(3)	-2.9(2)
I2	34.3(3)	42.0(3)	49.9(4)	5.4(3)	-2.7(3)	8.8(2)
I3	141.5(8)	30.3(3)	31.4(4)	-3.9(3)	-11.4(5)	13.6(4)
Cu1	50.9(7)	27.3(5)	34.5(7)	-0.2(5)	-3.3(5)	3.1(4)
N2	30(4)	27(3)	43(5)	-7(3)	-2(3)	0(3)
N4	60(5)	26(4)	35(5)	-3(3)	0(4)	-2(3)
C2	34(5)	32(4)	55(7)	-8(4)	-6(4)	-1(3)
C19	57(6)	35(5)	27(6)	-4(4)	2(4)	-2(4)
C7	33(4)	34(4)	55(7)	2(4)	-6(5)	1(3)
C16	81(7)	30(4)	29(6)	-4(4)	-4(5)	-2(4)
N1	72(6)	41(4)	46(7)	3(4)	11(5)	11(4)
C9	52(7)	70(8)	59(8)	25(6)	-12(6)	5(5)
C20	70(7)	41(5)	40(7)	1(4)	7(5)	-15(5)
C18	62(6)	29(5)	36(6)	0(4)	-1(5)	5(5)
C4	42(5)	20(4)	46(6)	-9(4)	-2(4)	-7(3)
N3	70(6)	57(5)	48(6)	3(5)	-12(5)	17(5)
C24	68(7)	71(8)	60(9)	8(7)	10(7)	-6(6)
C8	51(6)	50(6)	47(7)	4(5)	-10(5)	7(5)
C21	56(7)	68(8)	53(8)	-14(6)	13(5)	-7(5)
C6	36(5)	35(5)	59(7)	-10(5)	16(5)	4(4)
C14	92(8)	19(4)	40(6)	-2(4)	-5(6)	5(4)
C23	77(8)	68(8)	63(9)	20(7)	11(7)	-15(6)
C15	87(8)	43(5)	43(7)	2(5)	-14(6)	1(5)
C12	70(8)	107(11)	47(8)	8(7)	-8(6)	9(7)
C17	60(7)	66(7)	52(8)	3(6)	6(6)	3(6)

## Anhang

C10	62(7)	91(10)	44(8)	16(6)	-13(6)	-3(6)
C1	60(7)	55(7)	46(7)	2(5)	3(6)	4(5)
C5	65(7)	64(7)	44(8)	-6(5)	21(6)	9(6)
C11	67(8)	86(9)	51(9)	-3(7)	-1(6)	-1(6)
C3	78(8)	48(7)	52(7)	-1(5)	21(6)	-15(6)
C13	110(11)	47(6)	58(9)	-15(6)	-20(7)	25(6)
C22	74(8)	67(8)	72(10)	2(7)	5(7)	-15(6)

Tabelle 6.3-35 Bindungslängen von Verbindung 6.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
I1	Cu1	2.5269(13)	N1	C3	1.505(16)
I2	Cu1	2.5328(13)	C9	C8	1.513(15)
I3	Cu1	2.5148(15)	C9	C10	1.526(18)
N2	C2	1.502(11)	C20	C21	1.488(16)
N2	C7	1.527(13)	C18	C17	1.524(15)
N2	C4	1.496(10)	C4	C3	1.499(18)
N2	C6	1.506(11)	N3	C15	1.460(16)
N4	C19	1.510(13)	N3	C17	1.458(15)
N4	C16	1.506(12)	N3	C13	1.469(15)
N4	C18	1.509(13)	C24	C23	1.532(18)
N4	C14	1.507(11)	C21	C22	1.530(16)
C2	C1	1.499(15)	C6	C5	1.524(16)
C19	C20	1.529(13)	C14	C13	1.526(16)
C7	C8	1.499(15)	C23	C22	1.493(19)
C16	C15	1.524(15)	C12	C11	1.485(18)
N1	C1	1.446(14)	C10	C11	1.469(15)
N1	C5	1.462(14)			

Tabelle 6.3-36 Bindungswinkel von Verbindung 6.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
I1	Cu1	I2	113.53(5)	C8	C9	C10	114.9(9)
I3	Cu1	I1	123.80(6)	C21	C20	C19	109.5(9)
I3	Cu1	I2	122.67(5)	N4	C18	C17	109.1(9)
C2	N2	C7	111.7(7)	N2	C4	C3	109.7(8)
C2	N2	C6	109.2(8)	C15	N3	C13	108.5(10)
C4	N2	C2	109.1(6)	C17	N3	C15	107.9(8)
C4	N2	C7	111.6(7)	C17	N3	C13	109.3(10)
C4	N2	C6	108.1(7)	C7	C8	C9	108.4(9)
C6	N2	C7	107.1(7)	C20	C21	C22	114.5(11)
C16	N4	C19	112.4(8)	N2	C6	C5	108.3(8)
C16	N4	C18	108.4(8)	N4	C14	C13	109.2(9)
C16	N4	C14	108.3(8)	C22	C23	C24	113.5(11)
C18	N4	C19	107.1(7)	N3	C15	C16	112.3(10)
C14	N4	C19	112.4(8)	N3	C17	C18	111.5(9)
C14	N4	C18	108.3(8)	C11	C10	C9	112.8(11)

## Anhang

C1	C2	N2	108.5(9)	N1	C1	C2	113.1(9)
N4	C19	C20	117.0(8)	N1	C5	C6	112.0(9)
C8	C7	N2	116.0(7)	C10	C11	C12	114.5(12)
N4	C16	C15	108.5(9)	C4	C3	N1	111.1(9)
C1	N1	C5	109.7(9)	N3	C13	C14	111.3(9)
C1	N1	C3	108.6(9)	C23	C22	C21	116.5(11)
C5	N1	C3	106.1(10)				

[DabcoEt<sub>2</sub>]<sub>5</sub>[CuBr<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · Br<sup>-</sup> + MeCN (7)Tabelle 6.3-37 Atomlagen (×10<sup>4</sup>) und isotroper Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) von Verbindung 7.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br12	6244.3(3)	1041.0(6)	6003.2(4)	23.98(17)
Br11	6199.3(3)	3917.5(5)	5484.7(4)	24.80(17)
Br7	5433.7(3)	6222.9(6)	7845.5(4)	27.61(18)
Br5	4676.9(3)	4889.8(6)	6427.2(4)	26.64(18)
Br3	4650.9(3)	9864.3(6)	5333.6(4)	26.76(18)
Br4	3974.2(3)	7567.8(6)	4566.1(5)	28.25(18)
Br6	4045.3(3)	7202.0(6)	7179.9(5)	28.06(18)
Br2	5215.9(3)	8939.2(6)	3724.5(4)	28.39(18)
Br8	4131.4(4)	4758.7(6)	8238.9(4)	30.19(19)
Br9	7324.4(4)	2143.3(6)	4820.8(4)	30.7(2)
Br1	3772.0(4)	10145.5(7)	3707.9(5)	34.7(2)
Br10	7285.7(4)	2875.1(7)	6647.4(5)	35.4(2)
Cu3	6749.3(4)	2507.0(8)	5715.0(6)	28.3(2)
Cu2	4546.9(4)	5723.5(8)	7425.5(6)	29.6(2)
Cu1	4384.7(4)	9144.3(8)	4308.3(6)	30.7(2)
N4	5479(3)	7048(5)	5327(4)	23.9(15)
N10	5949(3)	1699(5)	3877(4)	29.0(16)
N3	5703(3)	7892(5)	6346(4)	27.6(16)
N5	5978(3)	3534(5)	7849(4)	31.5(17)
C25	5948(4)	3869(6)	7193(4)	29.0(19)
N6	5380(3)	2445(5)	7232(3)	26.1(15)
C48	6002(4)	2751(6)	3922(4)	29.3(19)
C26	5673(4)	3094(6)	6811(4)	25.7(18)
C27	5439(4)	3517(7)	8119(4)	31(2)
N8	7732(3)	5059(6)	5234(4)	34.9(18)
N9	5133(3)	2447(5)	4370(4)	28.6(16)
C44	5465(3)	1497(7)	3501(5)	30(2)
C28	5063(4)	3050(7)	7663(4)	30(2)
C46	5851(4)	1319(6)	4510(4)	28.7(19)
C15	5835(4)	8501(6)	5802(4)	28.9(19)
C24	5767(3)	1875(6)	7589(4)	24.8(18)
N7	8228(3)	5302(6)	6239(5)	43(2)
C47	5480(4)	3196(6)	4086(5)	30(2)
C18	4993(3)	7252(6)	5693(5)	29.3(19)
C8	3279(4)	5743(7)	6229(6)	42(3)



## Anhang

C16	5752(4)	7974(7)	5209(5)	38(2)
C45	5445(3)	1928(6)	4852(4)	28.1(19)
C39	7458(4)	4853(8)	4629(5)	42(2)
C13	5996(4)	6966(7)	6293(5)	41(2)
C12	5855(4)	8360(7)	6949(5)	37(2)
C43	4979(4)	1768(6)	3868(5)	33(2)
C36	7365(4)	5245(9)	5749(5)	44(3)
C23	6194(4)	2542(6)	7851(5)	33(2)
C49	6423(4)	1311(7)	3583(5)	37(2)
C29	5036(4)	1767(6)	6875(5)	32(2)
C17	5130(3)	7675(7)	6306(5)	33(2)
C19	5362(4)	6577(6)	4704(4)	33(2)
C33	8372(4)	4381(7)	5945(5)	38(2)
C22	6309(4)	4191(7)	8251(5)	37(2)
C34	8042(5)	4193(8)	5401(6)	51(3)
C37	8352(4)	6082(7)	5786(6)	44(3)
C41	4232(4)	2306(6)	4835(5)	37(2)
C14	5830(5)	6445(7)	5715(5)	46(3)
C30	4602(5)	2192(7)	6547(6)	49(3)
C35	7645(4)	5320(8)	6358(5)	40(2)
C42	4667(4)	2958(7)	4653(6)	40(3)
C50	6501(4)	239(8)	3663(6)	47(3)
C5	2307(3)	4761(9)	6660(6)	46(3)
C38	8095(4)	5884(8)	5163(5)	44(3)
C11	5565(5)	9251(7)	7098(5)	45(3)
C40	7074(5)	5596(10)	4468(7)	62(3)
C4B	3298(7)	4177(14)	6610(14)	36(5)
C20	5072(4)	5662(6)	4759(5)	36(2)
C21	6874(4)	4237(10)	8061(7)	64(4)
C32	8477(5)	5460(10)	6882(6)	56(3)
N1B	2685(6)	5325(15)	7080(8)	39(4)
C31	9034(5)	5273(10)	6922(7)	62(3)
N1A	2795(8)	4763(18)	7076(10)	38(5)
C3A	3178(10)	3991(19)	6930(15)	32(6)
C7B	2916(10)	6119(18)	6736(12)	57(7)
C4A	3279(10)	3938(17)	6205(16)	43(7)
C2B	2419(6)	5624(14)	7673(7)	39(4)
C1B	2769(7)	6122(15)	8124(9)	48(5)
C2A	2627(8)	4736(18)	7741(10)	45(7)
C1A	2348(10)	3868(19)	7977(14)	55(8)
C3B	3109(11)	4630(20)	7199(11)	70(8)
C7A	3057(10)	5730(20)	6963(14)	36(6)
C9B	3397(7)	4447(14)	5471(10)	42(5)
C10B	3245(12)	5014(18)	4919(12)	65(8)
C9A	3220(15)	4890(19)	5287(16)	56(9)
C10A	3116(10)	4038(17)	4900(12)	45
N2B	3095(3)	4794(6)	6017(5)	48(3)
C6B	2509(4)	4733(8)	6013(5)	40(3)

Anhang

**Tabelle 6.3-38** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 7.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br12	22.5(4)	21.0(4)	28.4(4)	5.4(3)	0.5(3)	1.1(3)
Br11	24.6(4)	18.4(4)	31.4(5)	1.9(3)	1.4(3)	0.5(3)
Br7	23.8(4)	24.1(4)	35.0(5)	-4.6(3)	0.6(4)	-0.3(3)
Br5	28.4(4)	26.8(4)	24.8(4)	1.6(3)	2.8(3)	5.5(3)
Br3	27.5(4)	23.1(4)	29.7(5)	-3.6(3)	-1.2(3)	1.8(3)
Br4	27.0(4)	23.2(4)	34.5(5)	-5.6(3)	-0.2(4)	0.9(3)
Br6	21.0(4)	25.4(4)	37.7(5)	-4.4(3)	-0.3(4)	0.1(3)
Br2	25.7(4)	28.2(4)	31.3(5)	-4.5(4)	2.4(4)	-3.0(3)
Br8	33.9(4)	25.8(4)	30.8(5)	-3.0(3)	8.7(4)	-6.3(4)
Br9	30.8(4)	31.2(4)	30.0(5)	-2.2(4)	5.2(4)	3.5(4)
Br1	31.5(4)	39.6(5)	33.1(5)	7.7(4)	-1.2(4)	2.8(4)
Br10	42.7(5)	36.4(5)	27.0(5)	-2.2(4)	1.9(4)	-5.7(4)
Cu3	30.1(5)	22.5(5)	32.2(6)	2.8(4)	4.4(5)	1.7(5)
Cu2	29.0(5)	28.1(5)	31.6(6)	-1.8(5)	3.6(5)	-1.6(4)
Cu1	28.8(5)	30.5(6)	32.9(6)	-2.7(5)	0.7(5)	1.2(4)
N4	22(3)	22(3)	28(4)	1(3)	-1(3)	0(3)
N10	35(4)	28(4)	24(4)	0(3)	3(3)	-1(3)
N3	32(4)	24(4)	27(4)	0(3)	-8(3)	-1(3)
N5	39(4)	26(4)	30(4)	-1(3)	2(4)	1(3)
C25	35(5)	27(4)	25(5)	-3(4)	3(4)	-4(4)
N6	26(4)	32(4)	20(4)	2(3)	-2(3)	0(3)
C48	37(5)	26(4)	25(5)	0(3)	-1(4)	-5(4)
C26	34(5)	22(4)	22(5)	4(3)	10(4)	-1(4)
C27	39(5)	34(5)	19(4)	0(4)	8(4)	10(4)
N8	27(4)	46(5)	32(5)	-5(4)	-5(3)	-3(3)
N9	28(4)	22(3)	36(5)	6(3)	-1(3)	-2(3)
C44	29(4)	28(5)	33(5)	-2(4)	-5(4)	-12(4)
C28	28(4)	35(5)	28(5)	7(4)	11(4)	-2(4)
C46	37(5)	21(4)	27(5)	10(3)	7(4)	1(4)
C15	31(4)	23(4)	33(5)	0(4)	-5(4)	-1(4)
C24	32(4)	24(4)	18(4)	7(3)	4(3)	10(3)
N7	33(4)	27(4)	68(7)	2(4)	-15(4)	-1(3)
C47	36(5)	22(4)	30(5)	7(3)	0(4)	-13(4)
C18	21(4)	32(5)	35(5)	-2(4)	5(4)	-5(3)
C8	28(5)	38(5)	61(8)	-13(5)	-1(5)	-12(4)
C16	44(6)	40(5)	29(5)	2(4)	13(4)	-17(4)
C45	30(4)	33(5)	21(4)	2(4)	-10(4)	0(4)
C39	44(6)	44(6)	39(6)	-6(5)	-2(5)	-10(5)
C13	54(6)	31(5)	37(6)	4(4)	-9(5)	19(5)
C12	56(6)	33(5)	24(5)	1(4)	-17(5)	-5(5)
C43	34(5)	28(4)	37(6)	2(4)	-13(4)	-11(4)
C36	31(5)	58(7)	43(6)	-5(5)	9(5)	-17(5)
C23	33(5)	32(5)	34(5)	5(4)	5(4)	9(4)
C49	30(5)	44(6)	37(6)	-6(4)	-1(4)	-3(4)
C29	46(6)	20(4)	30(5)	-3(3)	2(4)	-6(4)
C17	22(4)	40(5)	37(6)	-7(4)	10(4)	-8(4)
C19	56(6)	24(4)	19(5)	0(3)	2(4)	2(4)
C33	29(5)	28(5)	57(7)	-1(5)	5(5)	-6(4)

## Anhang

C22	50(6)	35(5)	26(5)	-7(4)	-3(4)	9(4)
C34	54(7)	36(5)	62(8)	-16(5)	-29(6)	10(5)
C37	43(6)	27(5)	62(8)	-3(5)	3(5)	-9(4)
C41	37(5)	23(4)	50(6)	6(4)	10(5)	2(4)
C14	59(7)	32(5)	45(7)	-2(5)	-22(6)	21(5)
C30	55(7)	30(5)	61(8)	-8(5)	-20(6)	-3(5)
C35	35(5)	38(5)	48(7)	-3(5)	6(5)	5(4)
C42	29(5)	29(5)	62(8)	8(5)	-1(5)	4(4)
C50	41(6)	46(6)	56(8)	-11(5)	5(6)	-2(5)
C5	14(4)	78(8)	46(7)	-8(6)	-7(4)	-16(5)
C38	45(6)	46(6)	39(6)	1(5)	13(5)	-17(5)
C11	64(7)	39(6)	34(6)	-8(5)	-4(5)	-5(5)
C40	56(7)	70(9)	61(9)	-2(7)	-9(7)	-1(7)
C4B	15(8)	24(10)	70(19)	-15(12)	0(10)	8(7)
C20	54(6)	27(4)	26(5)	-7(4)	-12(4)	-1(4)
C21	37(6)	81(9)	75(10)	-48(8)	1(6)	-8(6)
C32	62(8)	65(8)	42(7)	-11(6)	-18(6)	-7(6)
N1B	19(7)	50(11)	48(10)	-5(8)	-3(7)	-5(8)
C31	67(8)	60(8)	58(9)	-11(6)	-8(7)	-4(7)
N1A	15(9)	36(12)	64(16)	-17(11)	-23(9)	2(9)
C3A	20(12)	31(14)	43(17)	-17(13)	-11(11)	3(10)
C7B	61(15)	52(15)	57(16)	-27(12)	2(12)	-36(13)
C4A	32(13)	28(12)	70(20)	-23(13)	16(13)	3(10)
C2B	32(9)	53(11)	30(10)	-11(8)	1(7)	11(8)
C1B	44(11)	73(14)	29(10)	0(9)	-10(8)	14(10)
C2A	17(10)	90(20)	32(14)	-23(13)	-2(9)	6(11)
C1A	38(14)	68(19)	60(20)	-26(15)	-3(13)	-11(13)
C3B	61(16)	110(20)	39(13)	0(14)	-4(12)	53(15)
C7A	25(12)	39(14)	44(16)	16(11)	-10(11)	-3(10)
C9B	30(9)	29(10)	66(15)	-21(10)	15(9)	-1(8)
C10B	85(19)	62(16)	48(16)	-11(13)	22(15)	-17(14)
C9A	70(20)	30(15)	60(20)	16(17)	-10(20)	-28(15)
N2B	32(4)	33(5)	78(8)	-23(5)	19(5)	-12(4)
C6B	26(5)	40(6)	55(7)	-18(5)	-8(5)	-11(4)

**Tabelle 6.3-39** Bindungslängen von Verbindung 7.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Br12	Cu3	2.5154(14)	C46	C45	1.538(13)
Br11	Cu3	2.4870(13)	C15	C16	1.497(13)
Br7	Cu2	2.5516(14)	C24	C23	1.551(13)
Br5	Cu2	2.4795(15)	N7	C33	1.489(13)
Br3	Cu1	2.5315(15)	N7	C37	1.504(15)
Br4	Cu1	2.5188(14)	N7	C35	1.521(13)
Br6	Cu2	2.5043(14)	N7	C32	1.547(15)
Br2	Cu1	2.4977(14)	C18	C17	1.496(13)
Br8	Cu2	2.4649(15)	C8	C7B	1.54(3)
Br9	Cu3	2.4867(15)	C8	C7A	1.69(3)

Anhang

Br1	Cu1	2.4798(15)	C8	N2B	1.489(12)
Br10	Cu3	2.4965(16)	C39	C40	1.478(17)
N4	C18	1.507(11)	C13	C14	1.510(15)
N4	C16	1.502(11)	C12	C11	1.494(15)
N4	C19	1.531(12)	C36	C35	1.505(16)
N4	C14	1.497(12)	C49	C50	1.530(15)
N10	C48	1.489(11)	C29	C30	1.449(15)
N10	C44	1.514(11)	C19	C20	1.493(13)
N10	C46	1.490(11)	C33	C34	1.474(15)
N10	C49	1.479(12)	C22	C21	1.510(15)
N3	C15	1.495(12)	C37	C38	1.527(16)
N3	C13	1.510(12)	C41	C42	1.499(13)
N3	C12	1.512(12)	C5	N1B	1.548(18)
N3	C17	1.508(11)	C5	N1A	1.54(2)
N5	C25	1.498(12)	C5	C6B	1.492(16)
N5	C27	1.504(12)	C4B	C3B	1.51(3)
N5	C23	1.502(11)	C4B	N2B	1.64(3)
N5	C22	1.528(13)	C32	C31	1.458(18)
C25	C26	1.540(12)	N1B	C7B	1.47(3)
N6	C26	1.494(11)	N1B	C2B	1.512(18)
N6	C28	1.502(12)	N1B	C3B	1.48(3)
N6	C24	1.493(11)	N1A	C3A	1.50(3)
N6	C29	1.513(12)	N1A	C2A	1.50(2)
C48	C47	1.521(13)	N1A	C7A	1.54(3)
C27	C28	1.527(14)	C3A	C4A	1.59(4)
N8	C39	1.512(14)	C4A	N2B	1.36(3)
N8	C36	1.484(13)	C2B	C1B	1.500(19)
N8	C34	1.501(13)	C2A	C1A	1.51(2)
N8	C38	1.497(13)	C9B	C10B	1.49(2)
N9	C47	1.510(11)	C9B	N2B	1.494(16)
N9	C45	1.505(11)	C9A	C10A	1.49(2)
N9	C43	1.498(12)	C9A	N2B	1.62(4)
N9	C42	1.524(12)	N2B	C6B	1.510(12)
C44	C43	1.527(14)			

Tabelle 6.3-40 Bindungswinkel von Verbindung 7.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Br11	Cu3	Br12	114.26(5)	N6	C24	C23	109.6(7)
Br11	Cu3	Br10	108.05(5)	C33	N7	C37	107.7(9)
Br9	Cu3	Br12	109.29(5)	C33	N7	C35	109.4(7)
Br9	Cu3	Br11	110.25(5)	C33	N7	C32	113.9(9)
Br9	Cu3	Br10	110.04(5)	C37	N7	C35	107.9(8)
Br10	Cu3	Br12	104.77(5)	C37	N7	C32	113.0(9)
Br5	Cu2	Br7	108.65(5)	C35	N7	C32	104.6(10)
Br5	Cu2	Br6	106.13(5)	N9	C47	C48	109.1(7)
Br6	Cu2	Br7	107.83(5)	C17	C18	N4	110.2(7)
Br8	Cu2	Br7	106.53(5)	N2B	C8	C7B	109.6(10)

Anhang

Br8	Cu2	Br5	114.77(5)	N2B	C8	C7A	99.9(12)
Br8	Cu2	Br6	112.71(5)	C15	C16	N4	110.6(7)
Br4	Cu1	Br3	105.77(5)	N9	C45	C46	107.4(7)
Br2	Cu1	Br3	104.95(5)	C40	C39	N8	112.3(10)
Br2	Cu1	Br4	111.60(5)	N3	C13	C14	110.0(8)
Br1	Cu1	Br3	113.74(5)	C11	C12	N3	114.9(8)
Br1	Cu1	Br4	110.50(5)	N9	C43	C44	108.7(7)
Br1	Cu1	Br2	110.12(6)	N8	C36	C35	111.4(8)
C18	N4	C19	112.4(7)	N5	C23	C24	107.5(7)
C16	N4	C18	108.2(7)	N10	C49	C50	115.1(9)
C16	N4	C19	108.6(7)	C30	C29	N6	116.0(8)
C14	N4	C18	108.3(8)	C18	C17	N3	111.2(7)
C14	N4	C16	107.8(8)	C20	C19	N4	113.7(7)
C14	N4	C19	111.5(7)	C34	C33	N7	110.7(8)
C48	N10	C44	107.3(7)	C21	C22	N5	114.0(8)
C48	N10	C46	108.2(7)	C33	C34	N8	110.6(8)
C46	N10	C44	106.7(7)	N7	C37	C38	110.4(8)
C49	N10	C48	108.7(7)	N4	C14	C13	111.1(8)
C49	N10	C44	112.1(7)	C36	C35	N7	108.7(9)
C49	N10	C46	113.7(7)	C41	C42	N9	113.8(8)
C15	N3	C13	108.8(7)	C6B	C5	N1B	110.1(9)
C15	N3	C12	111.8(7)	C6B	C5	N1A	105.3(10)
C15	N3	C17	107.0(7)	N8	C38	C37	108.7(9)
C13	N3	C12	108.2(7)	C3B	C4B	N2B	109.5(14)
C17	N3	C13	107.9(7)	C31	C32	N7	115.7(11)
C17	N3	C12	112.9(8)	C7B	N1B	C5	110.3(15)
C25	N5	C27	109.0(7)	C7B	N1B	C2B	113.5(17)
C25	N5	C23	108.3(7)	C7B	N1B	C3B	107.0(19)
C25	N5	C22	112.1(7)	C2B	N1B	C5	110.8(11)
C27	N5	C22	107.6(7)	C3B	N1B	C5	103.1(18)
C23	N5	C27	109.0(7)	C3B	N1B	C2B	111.5(16)
C23	N5	C22	110.8(8)	C3A	N1A	C5	114.2(17)
N5	C25	C26	108.0(7)	C3A	N1A	C2A	112(2)
C26	N6	C28	107.8(7)	C3A	N1A	C7A	109(2)
C26	N6	C29	111.6(7)	C2A	N1A	C5	108.9(16)
C28	N6	C29	111.0(7)	C2A	N1A	C7A	108(2)
C24	N6	C26	107.9(7)	C7A	N1A	C5	105.3(19)
C24	N6	C28	110.2(7)	N1A	C3A	C4A	110(2)
C24	N6	C29	108.3(7)	N1B	C7B	C8	110.2(18)
N10	C48	C47	110.1(7)	N2B	C4A	C3A	101.4(19)
N6	C26	C25	109.7(7)	C1B	C2B	N1B	114.3(14)
N5	C27	C28	109.8(7)	N1A	C2A	C1A	119(2)
C36	N8	C39	112.7(8)	N1B	C3B	C4B	111.7(19)
C36	N8	C34	107.5(9)	N1A	C7A	C8	107.9(19)
C36	N8	C38	109.7(8)	C10B	C9B	N2B	108.8(16)
C34	N8	C39	107.5(8)	C10A	C9A	N2B	116(2)
C38	N8	C39	110.5(8)	C8	N2B	C4B	97.6(11)
C38	N8	C34	108.9(8)	C8	N2B	C9B	111.8(10)
C47	N9	C42	107.4(7)	C8	N2B	C9A	99.3(11)
C45	N9	C47	107.8(7)	C8	N2B	C6B	111.6(8)

## Anhang

C45	N9	C42	111.6(8)	C4A	N2B	C8	126.4(16)
C43	N9	C47	107.8(7)	C4A	N2B	C9A	107.4(19)
C43	N9	C45	109.4(7)	C4A	N2B	C6B	107.4(13)
C43	N9	C42	112.6(7)	C9B	N2B	C4B	106.3(14)
N10	C44	C43	110.2(7)	C9B	N2B	C6B	119.8(11)
N6	C28	C27	107.6(7)	C6B	N2B	C4B	107.0(10)
N10	C46	C45	110.9(7)	C6B	N2B	C9A	101.5(16)
N3	C15	C16	111.0(7)	C5	C6B	N2B	110.0(8)

**Tabelle 6.3-41** Besetzungszahlen der unterbesetzten Lagen von Verbindung 7.

<b>Atom</b>	<b>Besetzung</b>	<b>Atom</b>	<b>Besetzung</b>	<b>Atom</b>	<b>Besetzung</b>
H8BC	0.570(11)	H8BD	0.570(11)	H8AA	0.430(11)
H8AB	0.430(11)	H5BC	0.570(11)	H5BD	0.570(11)
H5AA	0.430(11)	H5AB	0.430(11)	C4B	0.570(11)
H4BA	0.570(11)	H4BB	0.570(11)	N1B	0.570(11)
N1A	0.430(11)	C3A	0.430(11)	H3AA	0.430(11)
H3AB	0.430(11)	C7B	0.570(11)	H7BA	0.570(11)
H7BB	0.570(11)	C4A	0.430(11)	H4AA	0.430(11)
H4AB	0.430(11)	C2B	0.570(11)	H2BA	0.570(11)
H2BB	0.570(11)	C1B	0.570(11)	H1BA	0.570(11)
H1BB	0.570(11)	H1BC	0.570(11)	C2A	0.430(11)
H2AA	0.430(11)	H2AB	0.430(11)	C1A	0.430(11)
H1AA	0.430(11)	H1AB	0.430(11)	H1AC	0.430(11)
C3B	0.570(11)	H3BA	0.570(11)	H3BB	0.570(11)
C7A	0.430(11)	H7AA	0.430(11)	H7AB	0.430(11)
C9B	0.570(11)	H9BA	0.570(11)	H9BB	0.570(11)
C10B	0.570(11)	H10A	0.570(11)	H10B	0.570(11)
H10C	0.570(11)	C9A	0.430(11)	H9AA	0.430(11)
H9AB	0.430(11)	C10A	0.430(11)	H10D	0.430(11)
H10E	0.430(11)	H10F	0.430(11)		

**Tabelle 6.3-42** Daten der Solvensmaske von Verbindung 7.

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Volumen</b>	<b>Elektronenzahl</b>	<b>Inhalt</b>
1	0.192	0.740	0.554	263.8	82.1	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br
2	0.308	0.240	0.054	263.8	85.3	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br
3	0.692	0.760	0.554	263.8	83.4	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br
4	0.808	0.260	0.054	263.8	86.6	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br

**[(DabcoBu)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (8)****Tabelle 6.3-43** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **8**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	3545.7(3)	6243.8(3)	7500.4(3)	51.00(12)
Br2	1360.8(3)	4008.4(3)	7176.8(3)	51.04(12)
Br4	1671.5(4)	6041.4(4)	9218.0(3)	63.26(14)
Br3	3435.3(4)	3828.5(4)	5714.8(3)	64.36(15)
Cu1	3061.5(4)	4468.3(4)	7030.5(3)	56.88(16)
Cu2	1911.1(4)	5784.1(5)	7760.7(3)	58.99(16)
N1	4064(2)	3662(2)	8165.3(19)	40.9(7)
N3	826(2)	6659(2)	6757.1(19)	41.2(7)
N2	5221(2)	2749(2)	9494.5(19)	39.9(7)
N4	-530(3)	7616(3)	5598(2)	52.4(9)
C6	4608(3)	2005(3)	8849(2)	43.1(9)
C2	5820(3)	3355(3)	9001(3)	48.7(10)
C3	3810(3)	3925(3)	8997(3)	54.7(11)
C7	5873(3)	2244(3)	10315(3)	55.9(11)
C12	227(3)	8326(3)	6138(3)	50.8(10)
C1	5106(3)	3933(4)	8248(3)	53.6(11)
C4	4520(3)	3440(3)	9804(3)	51.6(10)
C5	3962(3)	2580(3)	8047(3)	54.0(11)
C8	6682(4)	1608(4)	10168(3)	67.2(13)
C16	14(4)	6900(4)	5147(3)	68.5(14)
C11	1000(4)	7736(4)	6827(3)	68.9(13)
C14	-979(3)	7034(4)	6227(3)	64.1(13)
C13	-156(3)	6478(4)	6896(4)	73.5(15)
C15	818(4)	6356(4)	5856(3)	77.5(17)
C17	-1380(4)	8153(4)	4935(4)	87.1(18)
C9	7203(4)	1088(5)	11072(4)	94(2)
C18	-1111(6)	8784(5)	4287(4)	112(3)
C10	8164(5)	688(5)	11074(4)	111(2)
C20	-2777(10)	9450(12)	3560(10)	78(4)
C19	-1801(7)	9047(8)	3424(6)	61(3)
C19A	-2443(17)	9114(13)	3836(13)	96(8)
C20A	-2367(19)	9625(16)	3048(17)	138(10)

**Tabelle 6.3-44** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **8**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	52.6(2)	49.7(3)	53.9(2)	-3.51(19)	19.7(2)	-7.11(19)
Br2	46.0(2)	50.3(3)	55.5(3)	-1.93(19)	10.88(19)	-4.33(18)
Br4	66.9(3)	83.2(4)	40.2(2)	0.4(2)	14.9(2)	-3.1(2)
Br3	76.4(3)	70.0(3)	51.2(3)	-10.2(2)	24.7(2)	4.7(2)
Cu1	57.1(3)	65.4(4)	46.3(3)	-2.3(3)	10.1(2)	8.1(3)
Cu2	56.4(3)	72.3(4)	46.4(3)	7.9(3)	10.1(3)	7.6(3)
N1	38.1(17)	47.8(19)	34.7(16)	-2.3(14)	5.7(13)	-0.1(14)
N3	41.0(17)	48(2)	32.8(16)	1.0(14)	7.2(14)	3.1(14)
N2	41.8(17)	41.1(18)	32.9(16)	-0.8(13)	2.6(13)	-2.1(14)

## Anhang

N4	55(2)	45(2)	47.1(19)	-0.6(16)	-5.9(16)	2.5(16)
C6	46(2)	41(2)	40(2)	-5.0(17)	7.6(17)	-4.8(17)
C2	36(2)	58(3)	47(2)	5.2(19)	2.4(18)	-8.0(18)
C3	58(3)	64(3)	44(2)	-4(2)	17(2)	10(2)
C7	64(3)	57(3)	38(2)	1.6(19)	-4(2)	4(2)
C12	51(2)	47(2)	52(2)	-1.5(19)	8(2)	-4.4(19)
C1	42(2)	67(3)	51(2)	14(2)	10.5(19)	0(2)
C4	66(3)	52(3)	37(2)	-10.0(19)	16(2)	4(2)
C5	57(3)	48(3)	46(2)	-6.0(19)	-6(2)	-5(2)
C8	73(3)	69(3)	53(3)	9(2)	4(2)	14(3)
C16	99(4)	59(3)	36(2)	-4(2)	-1(2)	14(3)
C11	67(3)	57(3)	66(3)	1(2)	-11(2)	-12(2)
C14	40(2)	62(3)	87(3)	11(3)	10(2)	-5(2)
C13	50(3)	85(4)	86(4)	36(3)	19(3)	4(2)
C15	111(4)	81(4)	37(2)	-1(2)	14(3)	44(3)
C17	72(3)	70(4)	92(4)	17(3)	-28(3)	3(3)
C9	84(4)	85(4)	84(4)	-4(3)	-30(3)	31(3)
C18	152(6)	99(5)	72(4)	18(4)	6(4)	62(5)
C10	124(6)	107(5)	86(4)	-1(4)	0(4)	36(4)
C20	63(8)	86(10)	76(9)	4(7)	3(6)	35(7)
C19	47(5)	76(7)	53(5)	9(4)	3(4)	26(5)
C19A	111(18)	65(10)	84(12)	-5(9)	-27(12)	37(10)
C20A	140(20)	101(15)	150(20)	26(15)	-1(16)	-11(14)

Tabelle 6.3-45 Bindungslängen von Verbindung 8.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Br1	Cu1	2.5147(7)	N4	C12	1.495(5)
Br1	Cu2	2.4761(7)	N4	C16	1.496(6)
Br2	Cu1	2.4989(7)	N4	C14	1.501(6)
Br2	Cu2	2.5767(8)	N4	C17	1.523(6)
Br4	Cu2	2.3912(7)	C6	C5	1.532(5)
Br3	Cu1	2.3880(7)	C2	C1	1.526(5)
Cu1	Cu2	2.7987(8)	C3	C4	1.518(6)
Cu1	N1	2.212(3)	C7	C8	1.470(6)
Cu2	N3	2.193(3)	C12	C11	1.519(6)
N1	C3	1.463(5)	C8	C9	1.560(7)
N1	C1	1.459(5)	C16	C15	1.527(6)
N1	C5	1.457(5)	C14	C13	1.518(6)
N3	C11	1.455(6)	C17	C18	1.432(8)
N3	C13	1.449(5)	C9	C10	1.432(8)
N3	C15	1.451(5)	C18	C19	1.468(10)
N2	C6	1.503(5)	C18	C19A	1.85(2)
N2	C2	1.502(5)	C20	C19	1.518(17)
N2	C7	1.511(5)	C19A	C20A	1.43(3)
N2	C4	1.505(5)			



Tabelle 6.3-46 Bindungswinkel von Verbindung 8.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu2	Br1	Cu1	68.21(2)	C6	N2	C4	108.5(3)
Cu1	Br2	Cu2	66.91(2)	C2	N2	C6	107.9(3)
Br1	Cu1	Cu2	55.239(19)	C2	N2	C7	112.4(3)
Br2	Cu1	Br1	112.98(2)	C2	N2	C4	108.7(3)
Br2	Cu1	Cu2	57.88(2)	C4	N2	C7	107.3(3)
Br3	Cu1	Br1	118.84(3)	C12	N4	C16	107.5(4)
Br3	Cu1	Br2	114.17(3)	C12	N4	C14	108.2(3)
Br3	Cu1	Cu2	147.36(3)	C12	N4	C17	112.6(4)
N1	Cu1	Br1	99.37(8)	C16	N4	C14	108.5(4)
N1	Cu1	Br2	102.59(8)	C16	N4	C17	112.2(4)
N1	Cu1	Br3	105.93(8)	C14	N4	C17	107.7(4)
N1	Cu1	Cu2	106.71(8)	N2	C6	C5	108.6(3)
Br1	Cu2	Br2	111.63(3)	N2	C2	C1	109.1(3)
Br4	Cu2	Br1	118.47(3)	N1	C3	C4	111.8(3)
Br4	Cu2	Br2	111.22(3)	C8	C7	N2	115.9(3)
N3	Cu2	Br1	103.78(8)	N4	C12	C11	109.1(3)
N3	Cu2	Br2	98.91(9)	N1	C1	C2	111.7(3)
N3	Cu2	Br4	110.78(8)	N2	C4	C3	109.3(3)
C3	N1	Cu1	109.8(2)	N1	C5	C6	112.1(3)
C1	N1	Cu1	110.4(2)	C7	C8	C9	108.0(4)
C1	N1	C3	108.8(3)	N4	C16	C15	109.2(3)
C5	N1	Cu1	111.2(2)	N3	C11	C12	112.7(4)
C5	N1	C3	108.1(3)	N4	C14	C13	109.4(3)
C5	N1	C1	108.4(3)	N3	C13	C14	112.5(4)
C11	N3	Cu2	113.7(2)	N3	C15	C16	112.3(4)
C13	N3	Cu2	107.5(2)	C18	C17	N4	116.9(5)
C13	N3	C11	107.3(4)	C10	C9	C8	112.2(6)
C13	N3	C15	109.0(4)	C17	C18	C19	123.5(7)
C15	N3	Cu2	111.4(3)	C17	C18	C19A	89.3(9)
C15	N3	C11	107.8(4)	C18	C19	C20	110.4(10)
C6	N2	C7	112.0(3)	C20A	C19A	C18	98(2)

Tabelle 6.3-47 Besetzungszahlen der unterbesetzten Lagen von Verbindung 8.

Atom	Besetzung	Atom	Besetzung	Atom	Besetzung
H18A	0.566(18)	H18B	0.566(18)	H18C	0.434(18)
H18D	0.434(18)	C20	0.566(18)	H20A	0.566(18)
H20B	0.566(18)	H20C	0.566(18)	C19	0.566(18)
H19A	0.566(18)	H19B	0.566(18)	C19A	0.434(18)
H19C	0.434(18)	H19D	0.434(18)	C20A	0.434(18)
H20D	0.434(18)	H20E	0.434(18)	H20F	0.434(18)

[(DabcoBu)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>1.64</sub>I<sub>2.36</sub>] (9)**Tabelle 6.3-48** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **9**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	-2350(20)	4000(11)	4108(9)	47.6(14)
Br2	1625(8)	3703(6)	7442(5)	67.4(8)
Cu1	1108.5(8)	4327.2(4)	5835.4(5)	60.1(2)
N1	3140(5)	3499(2)	5782(3)	49.0(8)
N2	5490(6)	2577(3)	5673(4)	67.4(10)
C5	2902(9)	3833(4)	4827(5)	77.2(14)
C6	4290(9)	3309(4)	4747(5)	82.0(16)
C2	4050(7)	1893(3)	5570(4)	62.6(12)
C3	5254(7)	3632(4)	6824(4)	69.4(13)
C1	2689(7)	2476(3)	5644(5)	67.0(12)
C4	6696(7)	3070(4)	6796(5)	74.2(14)
C7	6788(10)	2070(4)	5525(6)	95.0(19)
C9	9107(16)	867(7)	5857(12)	223(7)
C8	8064(11)	1350(5)	6301(7)	131(3)
C10	10639(19)	463(9)	6533(13)	253(7)
I1	-2536(3)	3906.4(17)	3834.6(15)	54.8(3)
I2	1818(10)	3835(7)	7575(7)	79.1(16)

**Tabelle 6.3-49** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **9**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br1	51(3)	49(3)	46(4)	-8(3)	34(3)	-5.8(19)
Br2	65.5(9)	92(2)	58.2(12)	12.1(16)	47.3(8)	-0.5(11)
Cu1	59.9(3)	64.7(4)	62.3(4)	6.0(3)	43.9(3)	4.7(3)
N1	51.1(19)	53.6(19)	55(2)	0.5(16)	40.7(17)	-0.3(15)
N2	76(2)	60(2)	103(3)	-16(2)	75(3)	-8.2(19)
C5	109(4)	80(3)	85(4)	8(3)	82(3)	7(3)
C6	127(5)	65(3)	113(4)	2(3)	105(4)	-4(3)
C2	75(3)	52(2)	89(3)	-10(2)	67(3)	-11(2)
C3	55(3)	80(3)	69(3)	-14(3)	40(2)	2(2)
C1	75(3)	60(3)	98(4)	-1(2)	71(3)	-4(2)
C4	54(3)	78(3)	102(4)	-17(3)	57(3)	-8(2)
C7	120(5)	67(3)	168(6)	-8(4)	126(5)	0(3)
C9	201(10)	124(7)	470(20)	82(9)	280(14)	78(7)
C8	116(5)	120(6)	192(8)	39(5)	118(6)	43(4)
C10	266(14)	210(12)	450(20)	81(14)	310(17)	67(11)
I1	54.4(4)	55.3(5)	51.7(7)	-7.1(5)	34.6(5)	-8.3(3)
I2	98(3)	91(2)	67.1(19)	1.3(13)	63(2)	-2.6(15)

Tabelle 6.3-50 Bindungslängen von Verbindung 9.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Br1	Cu1	2.413(12)	N2	C6	1.494(6)
Br1	Cu1 <sup>1</sup>	2.555(15)	N2	C2	1.513(5)
Br2	Cu1	2.438(5)	N2	C4	1.497(6)
Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	2.7231(12)	N2	C7	1.501(5)
Cu1	N1	2.193(3)	C5	C6	1.511(6)
Cu1	I1 <sup>1</sup>	2.654(2)	C2	C1	1.526(6)
Cu1	I1	2.660(2)	C3	C4	1.529(6)
Cu1	I2	2.491(7)	C7	C8	1.389(8)
N1	C5	1.464(5)	C9	C8	1.643(11)
N1	C3	1.454(5)	C9	C10	1.164(14)
N1	C1	1.457(5)			

<sup>1</sup>-X,1-Y,1-Z

Tabelle 6.3-51 Bindungswinkel von Verbindung 9.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu1	Br1	Cu1 <sup>1</sup>	66.4(3)	C3	N1	Cu1	110.6(2)
Br1	Cu1	Br1 <sup>1</sup>	113.6(3)	C3	N1	C5	108.5(4)
Br1	Cu1	Br2	108.9(4)	C3	N1	C1	108.0(4)
Br1	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	59.3(4)	C1	N1	Cu1	111.8(2)
Br1 <sup>1</sup>	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	54.3(3)	C1	N1	C5	108.8(4)
Br1	Cu1	I1 <sup>1</sup>	118.2(4)	C6	N2	C2	109.5(4)
Br1 <sup>1</sup>	Cu1	I1 <sup>1</sup>	7.8(2)	C6	N2	C4	109.0(4)
Br2	Cu1	Br1 <sup>1</sup>	121.2(3)	C6	N2	C7	106.2(4)
Br2	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	140.61(15)	C4	N2	C2	106.9(3)
Br2	Cu1	I1 <sup>1</sup>	113.4(2)	C4	N2	C7	113.5(4)
N1	Cu1	Br1	107.7(3)	C7	N2	C2	111.7(3)
N1	Cu1	Br1 <sup>1</sup>	97.7(3)	N1	C5	C6	112.3(4)
N1	Cu1	Br2	106.07(17)	N2	C6	C5	109.1(4)
N1	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	113.32(9)	N2	C2	C1	108.3(3)
N1	Cu1	I1	101.90(10)	N1	C3	C4	111.3(4)
N1	Cu1	I1 <sup>1</sup>	101.50(10)	N1	C1	C2	112.4(3)
N1	Cu1	I2	107.6(2)	N2	C4	C3	109.4(4)
I1 <sup>1</sup>	Cu1	I1	118.35(5)	C8	C7	N2	116.9(5)
I2	Cu1	I1	117.6(2)	C10	C9	C8	116.6(13)
I2	Cu1	I1 <sup>1</sup>	107.9(3)	C7	C8	C9	105.8(7)
C5	N1	Cu1	109.1(3)	Cu1 <sup>1</sup>	I1	Cu1	61.65(5)

<sup>1</sup>-X,1-Y,1-Z

Tabelle 6.3-52 Besetzungszahlen der unterbesetzten Lagen von Verbindung 9.

Atom	Besetzung	Atom	Besetzung	Atom	Besetzung
Br1	0.189(5)	Br2	0.635(6)	I1	0.811(5)
I2	0.365(6)				

**[(DabcoBu)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] (10)****Tabelle 6.3-53** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **10**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	-2437.5(4)	1160.9(2)	3991.5(2)	45.79(9)
I2	2345.1(5)	1117.6(2)	7734.9(2)	58.20(10)
Cu1	1316.9(8)	623.0(4)	5909.9(4)	50.46(13)
N1	3460(5)	1443(2)	5940(2)	40.8(7)
N2	5971(5)	2365(2)	5963(2)	43.6(7)
C2	4432(7)	3030(3)	5781(4)	50.4(9)
C6	7167(7)	1856(3)	7061(3)	52.5(10)
C4	4746(8)	1646(3)	5037(4)	56.7(11)
C5	5658(7)	1283(4)	6997(4)	54.6(10)
C3	3207(9)	1147(4)	5015(4)	59.6(12)
C1	3066(8)	2465(3)	5843(5)	55.5(10)
C7	7409(7)	2872(3)	5913(4)	56.9(10)
C8	8857(11)	3564(5)	6830(5)	82.8(16)
C9	10389(10)	4008(4)	6801(6)	98.2(18)
C10	9464(13)	4514(7)	5810(6)	155(4)

**Tabelle 6.3-54** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **10**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I1	45.52(15)	47.36(15)	44.93(13)	3.70(10)	31.98(12)	5.61(11)
I2	68.4(2)	70.1(2)	51.42(15)	-2.12(12)	47.68(15)	3.19(14)
Cu1	51.6(3)	57.6(3)	49.5(2)	-1.1(2)	38.2(2)	-1.5(2)
N1	41.4(17)	45.7(17)	41.5(14)	-0.1(13)	31.4(14)	0.6(14)
N2	45.9(17)	48.7(18)	49.9(16)	3.7(13)	38.6(15)	2.7(15)
C2	55(3)	44(2)	60(2)	4(2)	44(2)	4(2)
C6	43(2)	64(3)	52(2)	8(2)	34(2)	3(2)
C4	75(3)	57(3)	63(2)	-10(2)	58(3)	-7(2)
C5	45(2)	71(3)	50(2)	13(2)	34(2)	2(2)
C3	74(3)	73(3)	58(2)	-15(2)	56(3)	-17(3)
C1	53(3)	51(2)	76(3)	3(2)	50(3)	6(2)
C7	68(3)	58(3)	72(3)	-1(2)	59(3)	-4(2)
C8	98(4)	88(4)	96(4)	-24(3)	80(4)	-32(4)
C9	95(4)	93(4)	119(5)	-20(4)	80(4)	-33(4)
C10	183(8)	174(8)	125(6)	-11(5)	115(6)	-75(7)

**Tabelle 6.3-55** Bindungslängen von Verbindung **10**.

Atom	Atom	Länge/ \AA	Atom	Atom	Länge/ \AA
I1	Cu1	2.6451(8)	N2	C6	1.507(5)
I1	Cu1 <sup>1</sup>	2.6694(6)	N2	C4	1.498(5)
I2	Cu1	2.5925(5)	N2	C7	1.525(5)
Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	2.7970(10)	C2	C1	1.523(6)

Anhang

Cu1	N1	2.210(3)	C6	C5	1.512(6)
N1	C5	1.468(5)	C4	C3	1.524(6)
N1	C3	1.460(4)	C7	C8	1.480(7)
N1	C1	1.465(5)	C8	C9	1.539(8)
N2	C2	1.509(5)	C9	C10	1.420(8)

<sup>1</sup>-X,-Y,1-Z

**Tabelle 6.3-56** Bindungswinkel von Verbindung **10**.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu1	I1	Cu1 <sup>1</sup>	63.509(18)	C1	N1	C5	107.4(4)
I1	Cu1	I1 <sup>1</sup>	116.491(18)	C2	N2	C7	112.6(3)
I1 <sup>1</sup>	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	57.82(2)	C6	N2	C2	107.8(3)
I1	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	58.67(2)	C6	N2	C7	112.8(3)
I2	Cu1	I1	116.68(2)	C4	N2	C2	108.2(3)
I2	Cu1	I1 <sup>1</sup>	111.98(2)	C4	N2	C6	108.4(3)
I2	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	141.43(3)	C4	N2	C7	106.9(3)
N1	Cu1	I1	102.57(8)	N2	C2	C1	108.9(3)
N1	Cu1	I1 <sup>1</sup>	102.08(8)	N2	C6	C5	109.6(3)
N1	Cu1	I2	104.51(7)	N2	C4	C3	109.1(3)
N1	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	113.93(8)	N1	C5	C6	112.0(3)
C5	N1	Cu1	110.6(2)	N1	C3	C4	112.4(3)
C3	N1	Cu1	110.0(2)	N1	C1	C2	112.2(3)
C3	N1	C5	108.2(4)	C8	C7	N2	114.1(3)
C3	N1	C1	108.6(3)	C7	C8	C9	112.5(4)
C1	N1	Cu1	112.0(2)	C10	C9	C8	116.2(6)

<sup>1</sup>-X,-Y,1-Z

**[(HDabcoPr)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>] (11)**

**Tabelle 6.3-57** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **11**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	2843.2(4)	1168.9(3)	4541.2(2)	35.86(10)
I2	6494.3(5)	1346.5(3)	3829.7(2)	38.40(11)
I4	6799.5(5)	3662.4(3)	5635.5(2)	45.64(12)
I3	7644.1(5)	991.7(3)	7334.7(2)	47.51(12)
Cu1	4689.6(10)	176.1(7)	4113.3(5)	57.5(2)
Cu2	5880.1(10)	1915.5(6)	5817.3(5)	56.2(2)
N1	6971(5)	5624(3)	6951(2)	32.4(9)
N2	8187(5)	6776(3)	8304(2)	27.2(8)
C4	6355(6)	6462(4)	7920(3)	31.9(10)
C1	8533(7)	5112(4)	7768(3)	40.1(12)
C7	8955(6)	7432(4)	9143(3)	35.3(11)
C5	7493(7)	6630(4)	6785(3)	36.5(11)
C6	8211(6)	7325(4)	7593(3)	34.1(11)
C3	5584(6)	5799(4)	7078(3)	37.0(11)
C2	9301(7)	5819(4)	8585(3)	38.3(12)
C8	8034(10)	8408(5)	9024(4)	61.8(18)
C9	8749(12)	8891(5)	9921(5)	77(2)

## Anhang

**Tabelle 6.3-58** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 11.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I1	37.17(19)	35.9(2)	35.91(17)	0.87(13)	22.69(15)	0.13(14)
I2	35.94(19)	34.7(2)	39.58(18)	-0.09(13)	20.07(15)	1.91(14)
I4	48.9(2)	37.1(2)	42.5(2)	-8.86(14)	22.94(18)	-0.62(16)
I3	30.53(19)	66.8(3)	42.2(2)	-4.16(17)	20.18(16)	-1.55(17)
Cu1	57.1(5)	55.6(5)	69.0(5)	3.4(4)	42.8(4)	2.8(4)
Cu2	46.1(4)	53.4(5)	61.6(4)	1.1(4)	28.4(4)	0.2(4)
N1	30(2)	36(2)	30.7(19)	-1.6(17)	17.8(17)	-1.0(18)
N2	23.8(18)	31(2)	27.2(17)	4.0(15)	15.3(15)	0.8(17)
C4	25(2)	39(3)	36(2)	0(2)	20(2)	-5(2)
C1	40(3)	39(3)	41(3)	7(2)	24(2)	8(2)
C7	33(3)	40(3)	27(2)	-3(2)	15(2)	-3(2)
C5	42(3)	43(3)	28(2)	6(2)	23(2)	-2(2)
C6	32(2)	42(3)	31(2)	6(2)	20(2)	-6(2)
C3	27(2)	44(3)	35(2)	-5(2)	15(2)	-4(2)
C2	35(3)	39(3)	32(2)	7(2)	15(2)	15(2)
C8	72(4)	44(4)	50(3)	-6(3)	27(3)	12(3)
C9	115(7)	52(4)	78(5)	-24(4)	66(5)	-15(4)

**Tabelle 6.3-59** Bindungslängen von Verbindung 11.

Atom	Atom	Länge / $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge / $\text{\AA}$
I1	Cu1 <sup>1</sup>	2.7866(9)	N1	C3	1.494(6)
I1	Cu1	2.6603(9)	N2	C4	1.495(6)
I1	Cu2	2.5871(9)	N2	C7	1.517(6)
I2	Cu1	2.5795(9)	N2	C6	1.509(5)
I4	Cu2	2.5364(9)	N2	C2	1.515(6)
I3	Cu1 <sup>1</sup>	2.6966(9)	C4	C3	1.526(7)
I3	Cu2	2.5425(9)	C1	C2	1.527(7)
Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	2.9901(15)	C7	C8	1.487(8)
Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	2.8011(12)	C5	C6	1.513(7)
N1	C1	1.497(6)	C8	C9	1.497(9)
N1	C5	1.499(7)			

<sup>1</sup>1-X,-Y,1-Z

**Tabelle 6.3-60** Bindungswinkel von Verbindung 11.

Atom	Atom	Atom	Winkel / °	Atom	Atom	Atom	Winkel / °
Cu1	I1	Cu1 <sup>1</sup>	66.54(3)	I4	Cu2	I3	121.27(3)
Cu2	I1	Cu1 <sup>1</sup>	62.70(3)	I4	Cu2	Cu1 <sup>1</sup>	166.90(4)
Cu2	I1	Cu1	82.77(3)	I3	Cu2	I1	117.54(3)
Cu2	I3	Cu1 <sup>1</sup>	64.56(3)	I3	Cu2	Cu1 <sup>1</sup>	60.39(3)
I1	Cu1	I1 <sup>1</sup>	113.46(3)	C1	N1	C5	110.2(4)
I1	Cu1	I3 <sup>1</sup>	105.62(3)	C3	N1	C1	110.5(4)
I1 <sup>1</sup>	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	54.70(3)	C3	N1	C5	109.5(4)
I1	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	58.75(3)	C4	N2	C7	110.5(4)
I1 <sup>1</sup>	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	55.16(2)	C4	N2	C6	110.0(3)

Anhang

I1	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	106.24(3)	C4	N2	C2	108.5(4)
I2	Cu1	I1	114.43(3)	C6	N2	C7	111.6(4)
I2	Cu1	I1 <sup>1</sup>	104.12(3)	C6	N2	C2	108.3(4)
I2	Cu1	I3 <sup>1</sup>	112.85(3)	C2	N2	C7	107.9(3)
I2	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	126.54(5)	N2	C4	C3	110.5(4)
I2	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	139.27(4)	N1	C1	C2	108.7(4)
I3 <sup>1</sup>	Cu1	I1 <sup>1</sup>	106.24(3)	C8	C7	N2	117.0(4)
I3 <sup>1</sup>	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	120.01(4)	N1	C5	C6	109.4(3)
I3 <sup>1</sup>	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	55.05(2)	N2	C6	C5	109.7(4)
Cu2 <sup>1</sup>	Cu1	Cu1 <sup>1</sup>	73.53(4)	N1	C3	C4	108.3(4)
I1	Cu2	Cu1 <sup>1</sup>	62.14(3)	N2	C2	C1	109.8(4)
I4	Cu2	I1	120.36(3)	C7	C8	C9	111.2(6)

<sup>1</sup>1-X,-Y,1-Z

**[(HDabcoBu)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]I (12)**

**Tabelle 6.3-61** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **12**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I2	5524.1(4)	10300.2(6)	5408.6(3)	22.41(12)
I4	5222.3(4)	5636.6(6)	5376.8(3)	23.15(12)
I3	7879.3(4)	7436.2(6)	5324.4(3)	21.80(13)
I5	6307.4(4)	7567.8(7)	6802.8(2)	24.06(13)
I1	6106.7(4)	8189.7(7)	3905.3(3)	25.52(13)
I6	7479.9(6)	3886.7(8)	2877.7(3)	35.65(16)
Cu2	6228.4(10)	7888.9(15)	5835.3(5)	29.5(3)
Cu1	6214.4(11)	7961.2(19)	4881.5(6)	41.1(4)
N4	3069(6)	-1814(9)	6368(3)	25.9(19)
N2	4357(6)	2377(9)	3683(3)	22.0(17)
N3	2248(5)	-4174(8)	6114(3)	20.7(16)
N1	5033(6)	4900(10)	3778(3)	32(2)
C7	3928(8)	876(12)	3610(4)	32(2)
C11	2500(7)	-3327(11)	5641(3)	23(2)
C15	1598(7)	-3294(10)	6441(4)	23(2)
C13	3116(7)	-4552(10)	6410(4)	22.3(19)
C6	4754(8)	2878(12)	3178(3)	28(2)
C16	2083(6)	-1852(10)	6597(4)	25(2)
C9	3138(8)	-1323(11)	3992(4)	33(2)
C3	4084(7)	4862(12)	4018(4)	31(2)
C10	2869(7)	-1880(20)	4454(4)	58(5)
C17	3553(9)	-408(12)	6506(5)	42(3)
C2	5120(7)	2368(12)	4082(4)	29(2)
C18	3699(10)	-125(15)	7077(6)	57(4)
C8	3638(8)	109(12)	4109(4)	30(2)
C4	3605(6)	3436(11)	3851(4)	24.2(19)
C1	5659(7)	3779(12)	4039(4)	31(2)

## Anhang

C12	2992(7)	-1918(11)	5796(4)	27(2)
C5	4949(8)	4524(13)	3223(4)	35(3)
C14	3609(7)	-3116(10)	6560(4)	25(2)
C20	4326(19)	2040(40)	7016(10)	150(14)
C19	4470(30)	1200(50)	7317(13)	240(30)

**Tabelle 6.3-62** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 12.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	20.4(3)	21.7(3)	25.2(3)	0.6(3)	-1.9(3)	2.6(2)
I4	17.9(2)	28.2(3)	23.4(3)	-2.8(3)	0.0(3)	-1.1(2)
I3	15.7(2)	24.8(3)	24.9(3)	3.8(3)	1.3(3)	0.5(2)
I5	24.8(3)	28.5(3)	18.9(3)	0.6(3)	1.4(3)	1.8(3)
I1	21.8(3)	30.3(3)	24.4(3)	-2.4(3)	-1.1(3)	-0.2(3)
I6	30.3(3)	55.1(4)	21.6(3)	0.2(4)	-2.5(2)	-9.7(4)
Cu2	32.4(7)	34.5(7)	21.7(6)	5.9(5)	2.9(5)	6.3(6)
Cu1	39.6(9)	58.7(10)	25.0(7)	-3.4(7)	-4.1(6)	14.1(8)
N4	22(4)	27(4)	29(4)	5(4)	4(4)	-3(4)
N2	22(4)	25(4)	19(4)	4(3)	-2(3)	-3(3)
N3	20(4)	20(4)	22(4)	-6(3)	2(3)	-2(3)
N1	25(4)	30(4)	40(5)	1(4)	-6(4)	-5(4)
C7	40(6)	27(5)	29(5)	-3(4)	-4(5)	0(5)
C11	26(5)	30(5)	15(4)	3(4)	2(4)	-5(4)
C15	16(4)	27(5)	25(5)	-2(4)	2(4)	-6(4)
C13	26(5)	16(4)	24(5)	1(4)	-3(4)	4(4)
C6	33(6)	38(6)	12(4)	1(4)	0(4)	-4(5)
C16	18(4)	22(5)	36(5)	-4(4)	7(4)	0(4)
C9	36(6)	23(5)	39(6)	3(4)	-2(5)	0(4)
C3	25(5)	36(6)	32(6)	0(5)	-2(4)	1(4)
C10	8(4)	150(15)	15(5)	-27(7)	0(4)	11(7)
C17	36(6)	24(5)	68(9)	-8(6)	12(6)	-6(5)
C2	28(5)	35(6)	25(5)	-1(4)	-13(4)	6(4)
C18	45(8)	32(7)	95(11)	-24(7)	-32(8)	4(6)
C8	27(5)	33(6)	29(5)	-3(5)	-3(4)	0(5)
C4	13(4)	31(5)	29(5)	7(4)	-1(4)	2(4)
C1	20(5)	41(6)	31(5)	-2(5)	-5(4)	-1(4)
C12	30(5)	22(5)	29(5)	8(4)	-2(4)	-2(4)
C5	27(5)	44(6)	34(6)	10(5)	3(5)	-6(5)
C14	23(5)	22(5)	30(5)	4(4)	-6(4)	-4(4)
C20	110(20)	260(40)	81(16)	50(20)	-17(15)	-50(20)
C19	270(50)	320(50)	130(30)	160(30)	70(30)	140(40)

**Tabelle 6.3-63** Bindungslängen von Verbindung 12.

Atom	Atom	Länge / $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge / $\text{\AA}$
I2	Cu2	2.6570(14)	N3	C15	1.492(12)
I2	Cu1	2.7158(17)	N3	C13	1.498(12)



Anhang

I4	Cu2	2.7723(16)	N1	C3	1.492(13)
I4	Cu1	2.8526(19)	N1	C1	1.516(13)
I3	Cu2	2.7344(15)	N1	C5	1.481(14)
I3	Cu1	2.6824(16)	C7	C8	1.525(15)
I5	Cu2	2.5238(15)	C11	C12	1.518(14)
I1	Cu1	2.5402(16)	C15	C16	1.539(13)
Cu2	Cu1	2.4696(16)	C13	C14	1.536(13)
N4	C16	1.528(12)	C6	C5	1.530(15)
N4	C17	1.499(14)	C9	C10	1.354(17)
N4	C12	1.487(13)	C9	C8	1.518(14)
N4	C14	1.500(13)	C3	C4	1.531(14)
N2	C7	1.510(13)	C17	C18	1.516(19)
N2	C6	1.497(12)	C2	C1	1.502(15)
N2	C2	1.501(12)	C18	C19	1.75(5)
N2	C4	1.508(13)	C20	C19	1.11(3)
N3	C11	1.491(11)			

Tabelle 6.3-64 Bindungswinkel von Verbindung 12.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu2	I2	Cu1	54.72(4)	C6	N2	C2	109.1(8)
Cu2	I4	Cu1	52.06(4)	C6	N2	C4	109.0(8)
Cu1	I3	Cu2	54.24(4)	C2	N2	C7	112.0(8)
I2	Cu2	I4	103.77(5)	C2	N2	C4	108.8(8)
I2	Cu2	I3	104.48(5)	C4	N2	C7	109.0(8)
I3	Cu2	I4	97.36(5)	C11	N3	C15	109.8(7)
I5	Cu2	I2	121.69(6)	C11	N3	C13	109.9(7)
I5	Cu2	I4	111.23(5)	C15	N3	C13	110.3(7)
I5	Cu2	I3	115.08(5)	C3	N1	C1	109.5(8)
Cu1	Cu2	I2	63.85(5)	C5	N1	C3	108.9(8)
Cu1	Cu2	I4	65.64(6)	C5	N1	C1	109.0(9)
Cu1	Cu2	I3	61.81(5)	N2	C7	C8	114.8(8)
Cu1	Cu2	I5	174.45(7)	N3	C11	C12	109.4(7)
I2	Cu1	I4	100.18(5)	N3	C15	C16	109.1(7)
I3	Cu1	I2	104.30(6)	N3	C13	C14	108.2(7)
I3	Cu1	I4	96.65(5)	N2	C6	C5	107.5(8)
I1	Cu1	I2	114.41(6)	N4	C16	C15	109.4(8)
I1	Cu1	I4	118.54(6)	C10	C9	C8	106.3(11)
I1	Cu1	I3	119.57(6)	N1	C3	C4	108.0(8)
Cu2	Cu1	I2	61.43(5)	N4	C17	C18	116.1(11)
Cu2	Cu1	I4	62.29(5)	N2	C2	C1	108.5(8)
Cu2	Cu1	I3	63.95(5)	C17	C18	C19	123.5(16)
Cu2	Cu1	I1	175.62(8)	C9	C8	C7	110.7(8)
C17	N4	C16	110.6(8)	N2	C4	C3	107.8(7)
C17	N4	C14	111.1(8)	C2	C1	N1	107.9(8)
C12	N4	C16	108.5(8)	N4	C12	C11	110.6(8)
C12	N4	C17	108.9(8)	N1	C5	C6	108.4(8)
C12	N4	C14	108.5(8)	N4	C14	C13	110.7(8)

## Anhang

C14	N4	C16	109.1(8)	C20	C19	C18	96(4)
C6	N2	C7	108.7(8)				

**[HPip]<sub>5</sub>[Cu<sub>4</sub>Br<sub>9</sub>] (13)**Tabelle 6.3-65 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 13.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br7	7355.3(5)	5104.3(2)	3427.5(3)	52.53(13)
Br9	5697.1(5)	3598.0(2)	1860.0(3)	51.67(13)
Br3	7993.9(5)	4866.0(2)	1906.2(3)	59.85(15)
Br8	5272.6(5)	3808.0(3)	3561.9(3)	60.73(15)
Br4	3242.5(5)	4955.4(2)	1424.8(3)	60.08(15)
Br6	9948.6(5)	3724.4(3)	3986.0(3)	60.37(15)
Br1	3106.0(5)	2459.5(3)	1654.6(3)	65.12(16)
Br5	7372.0(5)	2363.7(3)	3710.9(3)	65.44(15)
Br2	8295.6(8)	2325.0(3)	2289.0(5)	90.5(2)
Cu3	7845.3(7)	4337.9(3)	2827.1(4)	72.2(2)
Cu4	5300.5(7)	4386.0(4)	2624.4(4)	75.4(2)
Cu2	8057.5(8)	2954.5(4)	3106.8(5)	83.9(2)
Cu1	5256.1(7)	3026.3(4)	2757.2(4)	80.8(2)
N4	5347(4)	5693.6(19)	1376(2)	56.5(10)
N1	1963(5)	3612(2)	331(3)	69.5(12)
N3	9774(4)	3579.7(19)	2347(3)	62.6(11)
N5	8804(4)	3979(2)	4990(2)	60.9(11)
N2	5271(4)	1775(2)	1578(3)	68.1(12)
C25	8802(6)	4497(3)	5436(3)	77.0(16)
C13	11306(6)	3992(4)	1959(4)	100(2)
C20	5574(7)	6332(3)	1718(4)	75.4(17)
C21	9881(6)	3500(3)	5559(3)	72.6(15)
C5	1946(7)	3441(4)	-314(4)	100(2)
C16	4390(6)	5670(3)	446(3)	78.4(17)
C14	11776(6)	4138(4)	2793(4)	100(2)
C19	6077(7)	6770(3)	1444(4)	89.8(19)
C15	11309(6)	3637(3)	3017(4)	97(2)
C24	8596(7)	4233(4)	5975(4)	108(3)
C10	5360(8)	1128(3)	1839(4)	91(2)
C17	4911(7)	6111(3)	179(3)	85.3(18)
C6	4372(7)	1859(3)	668(4)	99(2)
C18	5120(7)	6771(3)	503(4)	97(2)
C12	9724(7)	3928(4)	1284(4)	98(2)
C11	9256(7)	3442(3)	1523(4)	89.9(19)
C23	9693(9)	3740(4)	6581(4)	120(3)
C9	5787(9)	689(3)	1528(5)	113(3)
C22	9706(7)	3230(3)	6103(4)	106(2)
C7	4854(8)	1430(4)	371(4)	114(3)
C4	1343(9)	3955(5)	-922(5)	150(4)
C8	4866(9)	754(4)	596(6)	127(3)

Anhang

C3	-116(9)	4108(4)	-1332(5)	164(5)
C1	557(9)	3725(5)	-60(6)	147(4)
C2	-72(8)	4239(6)	-673(7)	219(8)

Tabelle 6.3-66 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 13.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br7	48.3(3)	55.4(3)	56.7(3)	-4.8(2)	37.8(2)	-4.8(2)
Br9	49.2(2)	51.5(3)	55.2(3)	-1.7(2)	36.9(2)	-2.7(2)
Br3	69.5(3)	56.8(3)	75.6(3)	11.4(3)	58.9(3)	10.8(3)
Br8	50.6(3)	70.8(4)	63.7(3)	-3.5(3)	41.1(2)	-2.4(2)
Br4	42.4(2)	58.5(3)	68.1(3)	-2.3(2)	34.6(2)	2.2(2)
Br6	50.4(3)	68.5(4)	57.1(3)	3.6(2)	35.8(2)	-0.3(2)
Br1	59.4(3)	61.5(3)	61.7(3)	5.5(2)	37.7(2)	-12.5(3)
Br5	56.5(3)	62.2(3)	72.7(3)	11.0(3)	43.3(3)	3.2(3)
Br2	122.2(5)	54.7(4)	154.8(6)	-22.2(4)	118.8(5)	-17.3(4)
Cu3	78.5(4)	76.0(5)	74.6(4)	6.3(4)	58.1(4)	7.8(4)
Cu4	59.2(4)	77.1(5)	71.2(4)	5.9(4)	38.8(3)	-2.6(3)
Cu2	92.5(5)	73.1(5)	104.3(5)	-11.7(4)	75.5(5)	-14.3(4)
Cu1	68.6(4)	74.3(5)	77.4(5)	-11.2(4)	42.9(4)	-2.3(4)
N4	53(2)	64(3)	59(2)	5(2)	42(2)	8(2)
N1	73(3)	74(3)	57(2)	14(2)	44(2)	1(2)
N3	62(3)	55(3)	82(3)	10(2)	54(2)	5(2)
N5	51(2)	81(3)	50(2)	10(2)	35.2(19)	-1(2)
N2	80(3)	60(3)	74(3)	-1(2)	57(3)	-2(2)
C25	64(3)	80(4)	69(3)	2(3)	40(3)	4(3)
C13	82(4)	143(6)	111(5)	12(5)	81(4)	1(4)
C20	101(4)	65(4)	76(4)	-5(3)	67(4)	8(3)
C21	66(3)	59(3)	62(3)	7(3)	33(3)	0(3)
C5	78(4)	145(7)	71(4)	1(4)	50(3)	27(4)
C16	68(3)	101(5)	51(3)	-16(3)	35(3)	-16(3)
C14	69(4)	138(7)	112(5)	-24(5)	71(4)	-18(4)
C19	124(5)	72(4)	86(4)	-6(3)	78(4)	-17(4)
C15	63(4)	150(7)	87(4)	24(4)	55(3)	22(4)
C24	85(4)	176(8)	74(4)	-36(5)	60(4)	-22(5)
C10	127(6)	58(4)	110(5)	5(4)	90(5)	-8(4)
C17	94(4)	112(5)	59(3)	-4(3)	57(3)	-12(4)
C6	102(5)	103(5)	81(4)	22(4)	60(4)	22(4)
C18	112(5)	102(6)	79(4)	20(4)	67(4)	-3(4)
C12	94(5)	151(7)	77(4)	14(4)	69(4)	13(5)
C11	84(4)	97(5)	92(4)	-19(4)	63(4)	-10(4)
C23	144(7)	156(8)	71(4)	-14(5)	80(5)	-54(6)
C9	165(8)	47(4)	154(7)	2(4)	121(7)	3(4)
C22	114(5)	93(5)	80(4)	19(4)	56(4)	-23(4)
C7	120(6)	140(7)	65(4)	-13(4)	60(4)	2(5)
C4	145(8)	211(10)	79(5)	32(6)	73(5)	-34(7)
C8	137(7)	112(7)	140(7)	-75(6)	99(6)	-40(6)
C3	119(7)	79(6)	91(6)	25(5)	-1(5)	22(5)

## Anhang

C1	99(6)	270(13)	129(7)	-75(7)	100(6)	-71(7)
C2	74(5)	245(14)	140(9)	-91(9)	2(5)	73(7)

Tabelle 6.3-67 Bindungslängen von Verbindung 13.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Br7	Cu3	2.4631(8)	N5	C21	1.470(6)
Br7	Cu4	2.4943(9)	N2	C10	1.459(7)
Br9	Cu3	2.5921(10)	N2	C6	1.468(7)
Br9	Cu4	2.6846(9)	C25	C24	1.511(8)
Br9	Cu2	2.6994(11)	C13	C14	1.512(8)
Br9	Cu1	2.7243(9)	C13	C12	1.524(8)
Br3	Cu3	2.4561(8)	C20	C19	1.504(7)
Br8	Cu4	2.4358(9)	C21	C22	1.495(8)
Br8	Cu1	2.4240(9)	C5	C4	1.458(10)
Br4	Cu4	2.4257(10)	C16	C17	1.512(7)
Br6	Cu3	2.4729(10)	C14	C15	1.485(9)
Br6	Cu2	2.4458(10)	C19	C18	1.501(7)
Br1	Cu1	2.4243(10)	C24	C23	1.515(10)
Br5	Cu2	2.4351(9)	C10	C9	1.490(9)
Br5	Cu1	2.4709(10)	C17	C18	1.507(8)
Br2	Cu2	2.4457(10)	C6	C7	1.507(9)
N4	C20	1.475(6)	C12	C11	1.484(8)
N4	C16	1.485(6)	C23	C22	1.523(9)
N1	C5	1.461(7)	C9	C8	1.499(10)
N1	C1	1.441(9)	C7	C8	1.512(10)
N3	C15	1.478(7)	C4	C3	1.507(12)
N3	C11	1.461(7)	C3	C2	1.447(13)
N5	C25	1.478(7)	C1	C2	1.464(14)

Tabelle 6.3-68 Bindungswinkel von Verbindung 13.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu3	Br7	Cu4	77.91(3)	Br1	Cu1	Br5	115.21(4)
Cu3	Br9	Cu4	72.38(2)	Br5	Cu1	Br9	99.92(3)
Cu3	Br9	Cu2	68.24(3)	C20	N4	C16	114.3(4)
Cu3	Br9	Cu1	110.37(3)	C1	N1	C5	109.5(5)
Cu4	Br9	Cu2	106.01(3)	C11	N3	C15	112.6(4)
Cu4	Br9	Cu1	64.89(3)	C21	N5	C25	113.5(4)
Cu2	Br9	Cu1	74.04(3)	C10	N2	C6	114.8(5)
Cu1	Br8	Cu4	73.33(3)	N5	C25	C24	109.9(5)
Cu2	Br6	Cu3	74.27(3)	C14	C13	C12	108.8(5)
Cu2	Br5	Cu1	83.46(3)	N4	C20	C19	110.4(4)
Br7	Cu3	Br9	106.51(3)	N5	C21	C22	110.0(5)
Br7	Cu3	Br6	109.07(3)	C4	C5	N1	109.7(6)
Br3	Cu3	Br7	110.87(3)	N4	C16	C17	109.6(4)
Br3	Cu3	Br9	106.09(3)	C15	C14	C13	110.6(6)

Anhang

Br3	Cu3	Br6	114.01(3)	C18	C19	C20	111.8(5)
Br6	Cu3	Br9	110.00(3)	N3	C15	C14	109.9(5)
Br7	Cu4	Br9	102.88(3)	C25	C24	C23	110.9(5)
Br8	Cu4	Br7	111.49(3)	N2	C10	C9	110.7(5)
Br8	Cu4	Br9	110.73(3)	C18	C17	C16	111.7(5)
Br4	Cu4	Br7	108.73(4)	N2	C6	C7	109.6(5)
Br4	Cu4	Br9	101.13(3)	C19	C18	C17	110.8(5)
Br4	Cu4	Br8	120.11(3)	C11	C12	C13	111.0(5)
Br6	Cu2	Br9	107.40(4)	N3	C11	C12	111.0(5)
Br5	Cu2	Br9	101.53(3)	C24	C23	C22	110.4(5)
Br5	Cu2	Br6	118.99(4)	C10	C9	C8	111.6(6)
Br5	Cu2	Br2	115.00(4)	C21	C22	C23	112.1(5)
Br2	Cu2	Br9	100.59(4)	C6	C7	C8	109.7(6)
Br2	Cu2	Br6	110.78(3)	C5	C4	C3	111.5(7)
Br8	Cu1	Br9	109.80(3)	C9	C8	C7	110.5(6)
Br8	Cu1	Br1	118.26(4)	C2	C3	C4	108.2(6)
Br8	Cu1	Br5	110.15(3)	N1	C1	C2	110.1(7)
Br1	Cu1	Br9	101.32(3)	C3	C2	C1	112.6(8)

**[HPip]<sub>4</sub>[Cu<sub>2</sub>]<sub>6</sub> (14)**

**Tabelle 6.3-69** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 14.

Atom	x	y	z	U(eq)
I3	-718.8(5)	1711.1(5)	5025.9(4)	51.18(11)
I1	2080.0(5)	2283.2(4)	8880.2(4)	52.30(12)
I2	-2496.0(5)	-733.5(4)	7614.9(4)	51.39(12)
Cu1	-175.2(11)	568.3(12)	6788.8(9)	78.5(3)
N1	3606(7)	2266(6)	5987(6)	54.4(13)
N2	11368(7)	8578(6)	8699(6)	57.4(14)
C6	10293(8)	7085(8)	8212(8)	59.6(17)
C9	13586(8)	7838(8)	9146(8)	61.0(17)
C10	12954(8)	8679(9)	8485(9)	65.9(19)
C5	4152(10)	3745(8)	5985(8)	64.5(18)
C4	5365(10)	4753(8)	7233(9)	71(2)
C8	12533(9)	6291(8)	8667(10)	68.4(19)
C1	4880(10)	1689(8)	6112(8)	69(2)
C3	6689(9)	4193(9)	7382(9)	77(2)
C2	6088(9)	2684(9)	7374(9)	75(2)
C7	10927(9)	6229(9)	8887(11)	77(2)

**Tabelle 6.3-70** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 14.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I3	60.6(2)	59.1(3)	44.1(2)	27.17(19)	13.55(17)	25.89(19)
I1	64.1(3)	45.7(2)	39.9(2)	15.00(17)	8.94(17)	10.93(18)
I2	56.9(2)	53.7(2)	40.5(2)	18.84(18)	16.60(17)	11.41(18)
Cu1	65.0(5)	99.8(7)	66.6(6)	52.5(5)	1.8(4)	1.8(5)

Anhang

N1	55(3)	53(3)	41(3)	12(3)	9(3)	5(3)
N2	66(4)	51(3)	58(4)	25(3)	-1(3)	25(3)
C6	45(4)	62(4)	80(5)	34(4)	16(3)	20(3)
C9	46(4)	72(5)	71(5)	33(4)	13(3)	22(3)
C10	54(4)	62(5)	78(5)	42(4)	-1(4)	2(3)
C5	79(5)	55(4)	63(4)	23(3)	11(4)	30(4)
C4	77(5)	44(4)	80(5)	11(4)	18(4)	17(4)
C8	63(4)	64(5)	95(6)	35(4)	30(4)	37(4)
C1	88(6)	45(4)	74(5)	18(4)	25(4)	26(4)
C3	54(4)	81(6)	70(5)	9(4)	15(4)	9(4)
C2	68(5)	80(6)	84(6)	30(4)	16(4)	41(4)
C7	63(5)	69(5)	127(7)	63(5)	36(5)	29(4)

Tabelle 6.3-71 Bindungslängen von Verbindung 14.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
I3	Cu1	2.6309(9)	C6	C7	1.521(10)
I3	Cu1 <sup>1</sup>	2.9118(13)	C9	C10	1.497(9)
I1	Cu1	2.6056(10)	C9	C8	1.506(10)
I2	Cu1	2.6136(10)	C5	C4	1.492(11)
N1	C5	1.483(9)	C4	C3	1.519(11)
N1	C1	1.484(9)	C8	C7	1.520(10)
N2	C6	1.470(9)	C1	C2	1.497(11)
N2	C10	1.493(9)	C3	C2	1.512(12)

<sup>1</sup>-X,-Y,1-Z

Tabelle 6.3-72 Bindungswinkel von Verbindung 14.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu1	I3	Cu1 <sup>1</sup>	83.47(3)	C10	C9	C8	112.1(6)
I3	Cu1	I3 <sup>1</sup>	96.53(3)	N2	C10	C9	110.0(6)
I1	Cu1	I3	114.42(4)	N1	C5	C4	110.7(6)
I1	Cu1	I3 <sup>1</sup>	110.79(4)	C5	C4	C3	111.1(7)
I1	Cu1	I2	109.23(3)	C9	C8	C7	110.4(6)
I2	Cu1	I3 <sup>1</sup>	106.10(4)	N1	C1	C2	110.2(6)
I2	Cu1	I3	118.60(4)	C2	C3	C4	110.0(7)
C5	N1	C1	112.5(6)	C1	C2	C3	110.8(7)
C6	N2	C10	113.6(6)	C8	C7	C6	111.0(6)
N2	C6	C7	110.1(6)				

<sup>1</sup>-X,-Y,1-Z

**[ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (15)****Tabelle 6.3-73** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 15.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br2	5277.2(2)	4841.4(2)	7126.8(2)	20.54(8)
Br1	6474.9(2)	4850.0(2)	4858.6(2)	25.46(8)
Cu1	5111.8(2)	4950.6(2)	5762.9(2)	26.56(10)
N1	2666.3(13)	7517.0(15)	7056.7(12)	18.2(4)
C8	1222(2)	7180(2)	6137.0(16)	23.1(6)
C7	1962.3(18)	6679.9(19)	6694.8(15)	18.5(5)
C1	3330.5(18)	6913(2)	7637.2(16)	24.0(6)
C4	1597.3(19)	8049(2)	8206.1(15)	23.3(6)
C5	2156.0(19)	8465.7(19)	7488.2(15)	19.1(5)
C9	663(2)	6259(2)	5711.4(17)	27.1(6)
C3	2268(2)	7449(2)	8777.9(17)	28.1(6)
C6	3292(2)	8016(2)	6418.5(17)	28.2(6)
C2	2797(2)	6494(2)	8364.4(16)	26.1(6)
C10	-82(2)	6738(3)	5136.0(17)	30.7(6)

**Tabelle 6.3-74** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 15.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br2	17.98(14)	23.36(14)	20.28(14)	-0.85(9)	-1.17(10)	0.52(10)
Br1	26.19(16)	26.21(14)	23.97(14)	0.12(10)	2.69(11)	4.68(10)
Cu1	37.7(2)	21.45(17)	20.53(18)	-0.31(12)	1.52(15)	0.93(13)
N1	17.0(11)	14.6(10)	23.0(11)	-2.8(8)	3.0(9)	-1.3(8)
C8	28.8(15)	18.3(12)	22.3(13)	-1.0(10)	-2.0(12)	-1.4(11)
C7	20.0(13)	14.6(11)	20.9(12)	-3.6(10)	1.3(11)	-4.0(10)
C1	15.4(13)	20.4(13)	36.3(15)	-6.1(11)	-7.1(12)	5.2(11)
C4	24.0(14)	21.3(13)	24.5(13)	-6.5(10)	3.9(12)	1.9(11)
C5	22.2(13)	12.2(11)	22.9(13)	-3.0(10)	0.2(11)	0.9(10)
C9	27.7(15)	23.1(13)	30.3(15)	-2.2(11)	-6.0(13)	-2.1(12)
C3	36.9(17)	26.4(14)	21.0(13)	-1.7(11)	1.2(13)	-4.8(12)
C6	25.3(15)	28.4(15)	30.9(15)	-6.1(12)	11.4(13)	-7.4(12)
C2	28.8(15)	20.0(13)	29.6(15)	0.9(11)	-12.0(13)	-0.1(11)
C10	31.5(16)	33.7(16)	26.7(15)	-0.5(12)	-6.6(14)	-5.4(13)

**Tabelle 6.3-75** Bindungslängen von Verbindung 15.

Atom	Atom	Länge/ \AA	Atom	Atom	Länge/ \AA
Br2	Cu1	2.3185(4)	C8	C7	1.508(4)
Br1	Cu1 <sup>1</sup>	2.4293(4)	C8	C9	1.518(3)
Br1	Cu1	2.4184(4)	C1	C2	1.515(4)
N1	C7	1.516(3)	C4	C5	1.518(3)
N1	C1	1.519(3)	C4	C3	1.513(4)
N1	C5	1.515(3)	C9	C10	1.521(4)
N1	C6	1.501(3)	C3	C2	1.518(4)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z

Tabelle 6.3-76 Bindungswinkel von Verbindung 15.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu1	Br1	Cu1 <sup>1</sup>	64.821(14)	C6	N1	C5	108.42(18)
Br2	Cu1	Br1 <sup>1</sup>	121.510(16)	C7	C8	C9	110.6(2)
Br2	Cu1	Br1	123.305(17)	C8	C7	N1	115.00(19)
Br1	Cu1	Br1 <sup>1</sup>	115.180(14)	C2	C1	N1	112.9(2)
C7	N1	C1	109.43(17)	C3	C4	C5	110.9(2)
C5	N1	C7	112.84(18)	N1	C5	C4	112.03(18)
C5	N1	C1	108.59(19)	C8	C9	C10	111.8(2)
C6	N1	C7	109.6(2)	C4	C3	C2	110.5(2)
C6	N1	C1	107.9(2)	C1	C2	C3	111.0(2)

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z**[ButNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] (16)**Tabelle 6.3-77 Atomlagen (×10<sup>4</sup>) und isotroper Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) von Verbindung 16.

Atom	x	y	z	U(eq)
I4	4542.2(3)	5161.0(2)	2753.8(2)	22.07(8)
I1	5393.1(3)	6385.4(2)	5130.5(2)	22.46(9)
I2	5014.0(3)	3340.2(2)	4891.4(2)	23.66(9)
I3	5172.9(3)	4669.9(2)	7304.8(2)	26.55(9)
Cu2	4922.8(5)	4964.9(5)	4237.1(4)	24.25(16)
Cu1	5213.7(5)	4773.1(5)	5785.8(4)	25.03(16)
N2	2617(3)	7527(3)	6739(3)	18.7(11)
N1	7200(4)	7167(3)	8054(3)	19.3(11)
C20	1911(6)	4823(5)	4820(5)	35.6(16)
C18	2334(5)	6123(5)	5797(4)	23.6(14)
C5	8092(4)	6572(4)	7730(3)	21.3(12)
C15	1996(5)	8172(4)	7292(4)	22.2(13)
C17	1858(5)	6816(4)	6385(4)	19.1(13)
C11	3500(4)	7086(4)	7220(4)	21.4(13)
C13	2508(5)	7273(5)	8529(4)	25.2(14)
C6	7607(5)	7978(4)	8514(4)	24.6(14)
C1	6509(5)	7472(4)	7341(4)	23.5(13)
C9	6202(5)	5642(5)	9851(5)	29.3(15)
C7	6494(5)	6595(4)	8612(4)	23.1(14)
C10	6690(5)	5114(5)	10553(4)	36.7(16)
C14	1608(5)	7700(5)	8056(4)	28.3(15)
C12	3116(5)	6620(4)	7987(4)	23.9(14)
C16	3084(5)	8096(4)	6065(4)	23.1(14)
C8	7020(5)	6136(5)	9328(4)	28.1(15)
C2	7116(5)	7991(5)	6694(4)	26.9(15)
C4	8726(5)	7077(4)	7076(4)	24.7(14)
C3	8035(6)	7418(5)	6378(4)	29.2(15)
C19	1482(5)	5520(5)	5417(4)	28.8(15)



## Anhang

**Tabelle 6.3-78** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **16**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I4	25.70(19)	18.59(16)	21.92(18)	-0.96(15)	-3.33(16)	-0.68(15)
I1	21.99(19)	21.89(17)	23.50(18)	0.14(15)	1.93(17)	-3.59(14)
I2	25.3(2)	21.32(16)	24.35(18)	0.33(15)	2.03(18)	-3.41(15)
I3	39.6(2)	17.78(16)	22.32(18)	0.09(15)	-6.15(18)	-1.56(16)
Cu2	24.2(4)	27.0(4)	21.6(3)	1.0(3)	-0.3(3)	-1.3(3)
Cu1	25.8(4)	26.3(4)	23.0(4)	0.3(3)	-1.7(3)	-1.8(3)
N2	14(3)	22(3)	21(3)	2(2)	-1(2)	5(2)
N1	16(3)	19(2)	24(3)	-2(2)	1(2)	-2(2)
C20	35(4)	40(4)	32(4)	-16(4)	2(4)	-3(3)
C18	17(3)	29(3)	25(3)	-2(3)	2(3)	1(3)
C5	19(3)	18(3)	27(3)	-1(3)	0(3)	4(2)
C15	21(3)	20(3)	26(3)	-3(3)	-5(3)	4(2)
C17	18(3)	23(3)	17(3)	3(3)	0(3)	-4(2)
C11	18(3)	19(3)	26(3)	0(3)	-1(3)	3(2)
C13	23(4)	36(4)	17(3)	2(3)	2(3)	4(3)
C6	22(4)	20(3)	31(4)	-5(3)	2(3)	-5(3)
C1	16(3)	22(3)	32(4)	-4(3)	-2(3)	2(2)
C9	21(3)	28(3)	39(4)	0(3)	8(3)	2(3)
C7	20(3)	19(3)	29(4)	-6(3)	6(3)	-3(2)
C10	41(4)	24(3)	46(4)	1(3)	15(3)	3(3)
C14	21(4)	33(4)	30(4)	-4(3)	2(3)	2(3)
C12	24(3)	25(3)	24(3)	6(3)	-6(3)	0(3)
C16	25(4)	20(3)	25(3)	4(3)	-1(3)	-5(3)
C8	30(4)	24(3)	30(4)	3(3)	-1(3)	-4(3)
C2	22(4)	26(3)	33(4)	4(3)	-6(3)	2(3)
C4	16(3)	27(3)	31(4)	-3(3)	2(3)	2(3)
C3	31(4)	31(4)	26(4)	0(3)	-3(3)	-7(3)
C19	26(4)	31(4)	29(4)	-6(3)	-3(3)	-6(3)

**Tabelle 6.3-79** Bindungslängen von Verbindung **16**.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
I4	Cu2	2.4981(7)	C20	C19	1.508(9)
I1	Cu2	2.5953(8)	C18	C17	1.517(8)
I1	Cu1	2.5803(8)	C18	C19	1.523(9)
I2	Cu2	2.5885(8)	C5	C4	1.528(8)
I2	Cu1	2.5540(8)	C15	C14	1.511(9)
I3	Cu1	2.4982(7)	C11	C12	1.509(8)
N2	C15	1.522(7)	C13	C14	1.512(9)
N2	C17	1.524(7)	C13	C12	1.511(9)
N2	C11	1.512(7)	C1	C2	1.512(9)
N2	C16	1.501(7)	C9	C10	1.514(9)
N1	C5	1.517(7)	C9	C8	1.526(9)
N1	C6	1.489(8)	C7	C8	1.506(9)
N1	C1	1.527(8)	C2	C3	1.523(10)
N1	C7	1.525(8)	C4	C3	1.525(9)

Tabelle 6.3-80 Bindungswinkel von Verbindung 16.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu1	I1	Cu2	59.89(2)	C6	N1	C7	109.1(5)
Cu1	I2	Cu2	60.31(2)	C7	N1	C1	106.3(4)
I4	Cu2	I1	120.33(3)	C17	C18	C19	110.9(5)
I4	Cu2	I2	121.08(3)	N1	C5	C4	111.6(5)
I2	Cu2	I1	118.39(3)	C14	C15	N2	112.7(5)
I2	Cu1	I1	120.27(3)	C18	C17	N2	116.0(5)
I3	Cu1	I1	118.16(3)	C12	C11	N2	112.7(5)
I3	Cu1	I2	121.53(3)	C12	C13	C14	109.8(5)
C15	N2	C17	108.4(4)	C2	C1	N1	112.9(5)
C11	N2	C15	109.3(4)	C10	C9	C8	112.8(5)
C11	N2	C17	112.5(4)	C8	C7	N1	116.6(5)
C16	N2	C15	107.9(5)	C15	C14	C13	111.4(5)
C16	N2	C17	109.8(4)	C11	C12	C13	112.1(5)
C16	N2	C11	108.9(4)	C7	C8	C9	110.2(5)
C5	N1	C1	108.9(4)	C1	C2	C3	111.0(5)
C5	N1	C7	109.9(4)	C3	C4	C5	112.3(5)
C6	N1	C5	111.5(5)	C2	C3	C4	111.1(5)
C6	N1	C1	111.0(5)	C20	C19	C18	113.2(6)

**[PentNMePip]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (17)**Tabelle 6.3-81 Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 17.

Atom	x	y	z	U(eq)
I2	4425.2(2)	4670.1(2)	2858.3(2)	26.48(5)
I1	4693.9(2)	3486.4(2)	5222.4(2)	31.26(6)
Cu1	4777.6(2)	4882.5(2)	4276.2(2)	27.05(8)
N1	6738.0(15)	2433.1(13)	2947.6(12)	20.8(4)
C7	7114(2)	3395.7(15)	3186.5(16)	20.7(5)
C1	7523(2)	1678.2(16)	3082.1(17)	23.5(6)
C8	7483(2)	3469.6(16)	4008.7(16)	25.4(6)
C9	7786(2)	4477.6(17)	4191.7(16)	27.3(6)
C5	6447(2)	2442.5(18)	2098.1(17)	26.4(6)
C4	7344(2)	2531(2)	1558.9(17)	31.1(6)
C2	8438(2)	1811.9(19)	2574.6(17)	28.2(6)
C3	8135(2)	1793(2)	1727.1(18)	33.6(7)
C6	5820(2)	2190.1(18)	3404.8(19)	28.7(6)
C10	8126(3)	4583(2)	5027.4(18)	37.6(7)
C11	8525(4)	5553(3)	5210(3)	55.6(10)

Anhang

**Tabelle 6.3-82** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 17.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	29.72(10)	16.53(8)	33.21(11)	0.61(7)	-11.11(8)	0.13(6)
I1	43.08(12)	20.92(8)	29.77(11)	-1.45(7)	9.27(8)	-5.44(7)
Cu1	26.66(18)	25.07(15)	29.43(19)	-1.17(14)	1.42(15)	-0.35(13)
N1	20.4(11)	16.5(9)	25.6(12)	0.5(8)	-0.8(9)	-0.1(8)
C7	21.7(13)	14.3(10)	26.1(14)	1.0(10)	-1.4(11)	-0.6(10)
C1	23.9(14)	14.8(11)	31.6(15)	1.0(10)	-3.0(12)	2.5(10)
C8	30.6(15)	18.4(11)	27.1(15)	4.4(11)	0.4(13)	-0.3(11)
C9	38.9(17)	20.7(12)	22.2(14)	-1.1(11)	1.8(13)	-0.4(11)
C5	26.3(14)	21.6(12)	31.3(16)	1.7(11)	-9.2(12)	-0.1(11)
C4	39.8(17)	32.0(14)	21.6(14)	-1.0(12)	-3.0(13)	-12.6(12)
C2	22.8(15)	27.1(13)	34.6(16)	-8.8(12)	-3.9(12)	4.7(11)
C3	28.8(16)	41.7(16)	30.4(16)	-12.1(13)	2.1(13)	-3.5(13)
C6	22.1(14)	21.1(12)	42.7(19)	-1.2(12)	5.6(13)	-4.3(11)
C10	57(2)	30.4(15)	25.5(16)	-0.6(12)	-4.6(16)	-3.1(14)
C11	84(3)	39.9(19)	43(2)	-9.4(17)	-17(2)	-6.0(19)

**Tabelle 6.3-83** Bindungslängen von Verbindung 17.

Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Länge/ $\text{\AA}$
I2	Cu1	2.5168(4)	C1	C2	1.513(4)
I1	Cu1	2.5830(4)	C8	C9	1.528(3)
I1	Cu1 <sup>1</sup>	2.5837(4)	C9	C10	1.523(4)
N1	C7	1.521(3)	C5	C4	1.519(4)
N1	C1	1.518(3)	C4	C3	1.516(4)
N1	C5	1.521(3)	C2	C3	1.522(4)
N1	C6	1.495(3)	C10	C11	1.518(5)
C7	C8	1.509(4)			

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z

**Tabelle 6.3-84** Bindungswinkel von Verbindung 17.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$	Atom	Atom	Atom	Winkel/ $^\circ$
Cu1	I1	Cu1 <sup>1</sup>	60.330(14)	C8	C7	N1	115.3(2)
I2	Cu1	I1	121.148(13)	C2	C1	N1	111.9(2)
I2	Cu1	I1 <sup>1</sup>	119.129(14)	C7	C8	C9	110.3(2)
I1	Cu1	I1 <sup>1</sup>	119.671(14)	C10	C9	C8	111.6(2)
C7	N1	C5	109.81(18)	C4	C5	N1	113.3(2)
C1	N1	C7	112.01(18)	C3	C4	C5	111.6(2)
C1	N1	C5	109.24(19)	C1	C2	C3	110.2(2)
C6	N1	C7	109.5(2)	C4	C3	C2	110.9(2)
C6	N1	C1	108.32(19)	C11	C10	C9	113.0(3)
C6	N1	C5	107.8(2)				

<sup>1</sup>1-X,1-Y,1-Z

**[HNMePip]<sub>3</sub>[Cu<sub>3</sub>Br]<sub>6</sub> (18)****Tabelle 6.3-85** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **18**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br2	3458.8(3)	5000	1435.0(4)	55.83(17)
Br4	3346.8(3)	5000	4174.3(4)	63.80(19)
Br1	3976.0(2)	8225.3(4)	2928.4(3)	64.17(16)
Br3	2004.3(2)	2942.6(5)	2362.2(4)	75.62(18)
Cu1	3260.8(5)	6482.9(9)	2709.1(8)	97.7(3)
Cu2	2295(2)	5000	2741(5)	86.9(13)
N3	3273(2)	10000	4459(3)	54.6(11)
N2	3187(2)	10000	967(3)	56.2(11)
N1	5049(2)	5000	2734(3)	59.8(12)
C12	2596(4)	10000	3845(6)	88(3)
C1	5685(4)	5000	1187(6)	94(3)
C4	5045(5)	5000	3746(6)	97(3)
C2	5358(3)	6152(6)	1434(4)	85.4(16)
C8	2527(4)	10000	1185(6)	80(2)
C3	5366(2)	6170(5)	2464(4)	73.9(13)
C11	3395(3)	11149(5)	5044(4)	85.2(16)
C7	3282(3)	8849(6)	433(4)	92.6(18)
C9	4240(5)	10000	6209(7)	147(6)
C10	4080(4)	11176(10)	5614(5)	139(4)
C6	3955(4)	8836(12)	238(5)	171(5)
C5	4068(5)	10000	-276(8)	195(10)
Cu2A	2300(15)	5000	2270(20)	108(7)

**Tabelle 6.3-86** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **18**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br2	49.2(3)	64.9(4)	50.9(3)	0	6.6(2)	0
Br4	62.9(4)	74.7(4)	53.5(3)	0	13.0(3)	0
Br1	59.2(3)	56.9(3)	76.0(3)	-3.2(2)	14.7(2)	-3.41(19)
Br3	56.1(3)	59.4(3)	108.8(4)	-6.0(3)	13.9(3)	-8.3(2)
Cu1	78.8(5)	78.4(5)	139.4(8)	-12.6(5)	32.4(5)	-17.6(4)
Cu2	89.7(19)	57.7(8)	127(3)	0	53.5(18)	0
N3	55(3)	58(3)	52(2)	0	15(2)	0
N2	49(2)	68(3)	50(2)	0	7(2)	0
N1	40(2)	80(3)	58(3)	0	8(2)	0
C12	65(4)	133(8)	66(4)	0	15(3)	0
C1	62(4)	151(9)	73(5)	0	26(4)	0
C4	66(5)	162(11)	64(4)	0	14(4)	0
C2	76(3)	90(4)	90(4)	20(3)	19(3)	-10(3)
C8	60(4)	120(7)	63(4)	0	17(3)	0
C3	62(3)	63(3)	96(4)	-11(3)	17(2)	-3(2)
C11	123(5)	63(3)	74(3)	-15(2)	32(3)	-16(3)
C7	125(5)	83(4)	70(3)	-1(3)	22(3)	38(4)
C9	66(5)	300(20)	69(5)	0	1(4)	0
C10	132(6)	193(10)	93(5)	-44(6)	28(4)	-88(7)
C6	136(7)	295(14)	81(4)	5(6)	24(4)	137(9)

## Anhang

C5	58(5)	460(30)	74(6)	0	22(5)	0
Cu2A	148(11)	53(4)	93(11)	0	-31(8)	0

Tabelle 6.3-87 Bindungslängen von Verbindung 18.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Br2	Cu1	2.5445(11)	N2	C7 <sup>2</sup>	1.487(6)
Br2	Cu1 <sup>1</sup>	2.5445(11)	N2	C7	1.487(6)
Br4	Cu1	2.6313(12)	N1	C4	1.482(10)
Br4	Cu1 <sup>1</sup>	2.6313(12)	N1	C3	1.501(6)
Br4	Cu2	2.661(7)	N1	C3 <sup>1</sup>	1.501(6)
Br1	Cu1	2.3480(10)	C1	C2 <sup>1</sup>	1.482(7)
Br3	Cu1 <sup>1</sup>	2.6213(11)	C1	C2	1.482(7)
Br3	Cu2	2.296(2)	C2	C3	1.504(8)
Br3	Cu2A	2.278(12)	C11	C10	1.478(9)
Cu1	Cu2A	2.51(2)	C7	C6	1.495(11)
N3	C12	1.487(9)	C9	C10	1.513(10)
N3	C11	1.477(6)	C9	C10 <sup>2</sup>	1.513(10)
N3	C11 <sup>2</sup>	1.477(6)	C6	C5	1.492(12)
N2	C8	1.483(9)			

<sup>1</sup>+X,1-Y,+Z; <sup>2</sup>+X,2-Y,+Z

Tabelle 6.3-88 Bindungswinkel von Verbindung 18.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu1	Br2	Cu1 <sup>1</sup>	76.27(5)	C11	N3	C11 <sup>2</sup>	111.0(5)
Cu1 <sup>1</sup>	Br4	Cu1	73.33(5)	C8	N2	C7 <sup>2</sup>	110.9(4)
Cu1 <sup>1</sup>	Br4	Cu2	57.94(5)	C8	N2	C7	110.9(4)
Cu1	Br4	Cu2	57.94(5)	C7 <sup>2</sup>	N2	C7	110.2(6)
Cu2	Br3	Cu1 <sup>1</sup>	62.42(9)	C4	N1	C3 <sup>1</sup>	111.6(3)
Br2	Cu1	Br4	103.69(4)	C4	N1	C3	111.6(3)
Br2	Cu1	Br3 <sup>1</sup>	109.01(4)	C3 <sup>1</sup>	N1	C3	111.3(5)
Br1	Cu1	Br2	112.35(4)	C2 <sup>1</sup>	C1	C2	110.8(6)
Br1	Cu1	Br4	115.90(4)	C1	C2	C3	110.8(5)
Br1	Cu1	Br3 <sup>1</sup>	114.71(4)	N1	C3	C2	110.5(4)
Br1	Cu1	Cu2A	166.2(2)	N3	C11	C10	111.0(6)
Br3 <sup>1</sup>	Cu1	Br4	99.97(4)	N2	C7	C6	110.7(7)
Cu2A	Cu1	Br2	71.3(9)	C10	C9	C10 <sup>2</sup>	110.9(8)
Cu2A	Cu1	Br4	74.6(5)	C11	C10	C9	111.4(7)
Br3	Cu2	Br4	108.28(17)	C5	C6	C7	110.6(7)
Br3 <sup>1</sup>	Cu2	Br4	108.28(17)	C6	C5	C6 <sup>2</sup>	111.5(9)
Br3	Cu2	Br3 <sup>1</sup>	143.4(3)	Br3	Cu2A	Br3 <sup>1</sup>	146.2(19)
C11	N3	C12	111.3(4)	Br3	Cu2A	Cu1	142.6(7)
C11 <sup>2</sup>	N3	C12	111.3(4)	Br3 <sup>1</sup>	Cu2A	Cu1	66.2(2)

<sup>1</sup>+X,1-Y,+Z; <sup>2</sup>+X,2-Y,+Z

catena-[HNMePip][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (19)**Tabelle 6.3-89** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 19.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	8999.6(5)	1528.8(3)	5027.5(2)	26.85(9)
Cu2	14383.9(5)	1065.9(3)	4747.5(2)	32.75(10)
Cl1	12164.3(9)	2354.0(5)	5293.8(4)	21.34(12)
Cl2	6505.6(9)	2003.5(5)	3800.6(4)	22.29(13)
Cl3	7421.9(10)	444.5(6)	6023.4(4)	27.87(14)
N1	2224(3)	3548.2(16)	3174.8(12)	13.6(4)
C5	634(4)	4321(2)	3516.2(16)	18.5(5)
C1	3655(4)	4192(2)	2626.3(16)	19.8(5)
C6	1156(4)	2584(2)	2641.6(17)	20.7(5)
C4	1757(4)	5243(2)	4113.3(17)	23.4(5)
C3	3296(4)	5902(2)	3606.9(19)	24.6(5)
C2	4823(4)	5102(2)	3225.7(19)	22.9(5)

**Tabelle 6.3-90** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 19.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu1	24.65(16)	28.25(18)	27.22(17)	-3.27(13)	2.39(12)	-3.33(13)
Cu2	33.43(19)	24.04(18)	44.1(2)	2.45(15)	16.79(15)	-0.28(14)
Cl1	18.4(3)	25.0(3)	21.1(3)	-0.6(2)	4.5(2)	-0.8(2)
Cl2	17.5(3)	27.7(3)	22.0(3)	7.0(2)	3.8(2)	-1.4(2)
Cl3	29.6(3)	32.7(3)	20.2(3)	2.3(2)	0.1(2)	-13.7(3)
N1	11.9(8)	16.8(9)	11.7(9)	1.8(7)	0.0(7)	0.4(7)
C5	15.4(10)	21.8(12)	19.3(11)	0.6(9)	6.0(9)	1.6(9)
C1	19.0(11)	21.9(12)	20.4(11)	3.7(9)	9.4(9)	-0.5(9)
C6	21.9(11)	20.2(12)	19.7(11)	-2.4(9)	2.7(9)	-3.0(10)
C4	27.8(12)	21.4(12)	21.7(12)	-4.7(10)	6.3(10)	1.1(10)
C3	23.0(12)	17.7(12)	32.5(14)	-1.7(10)	1.6(10)	-3.4(10)
C2	16.6(11)	19.2(12)	32.2(13)	4.2(10)	1.9(10)	-2.8(10)

**Tabelle 6.3-91** Bindungslängen von Verbindung 19.

Atom	Atom	Länge/ \AA	Atom	Atom	Länge/ \AA
Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	2.9498(5)	N1	C5	1.501(3)
Cu1	Cl1	2.2156(6)	N1	C1	1.506(3)
Cu1	Cl2	2.2820(6)	N1	C6	1.487(3)
Cu1	Cl3	2.2812(7)	C5	C4	1.508(3)
Cu2	Cl1	2.2972(6)	C1	C2	1.511(3)
Cu2	Cl2 <sup>2</sup>	2.3490(6)	C4	C3	1.525(4)
Cu2	Cl3 <sup>2</sup>	2.5853(7)	C3	C2	1.518(4)
Cu2	Cl3 <sup>3</sup>	2.3221(7)			

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>3</sup>2-X,-Y,1-Z

Tabelle 6.3-92 Bindungswinkel von Verbindung 19.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cl1	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	164.29(2)	Cu1	Cl2	Cu2 <sup>1</sup>	79.12(2)
Cl1	Cu1	Cl2	122.41(3)	Cu1	Cl3	Cu2 <sup>1</sup>	74.33(2)
Cl1	Cu1	Cl3	127.40(3)	Cu1	Cl3	Cu2 <sup>3</sup>	110.68(3)
Cl2	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	51.443(16)	Cu2 <sup>3</sup>	Cl3	Cu2 <sup>1</sup>	66.75(2)
Cl3	Cu1	Cu2 <sup>1</sup>	57.550(18)	C5	N1	C1	111.02(18)
Cl3	Cu1	Cl2	108.79(2)	C6	N1	C5	111.38(17)
Cl1	Cu2	Cl2 <sup>2</sup>	109.14(2)	C6	N1	C1	111.84(18)
Cl1	Cu2	Cl3 <sup>3</sup>	113.23(3)	N1	C5	C4	110.42(18)
Cl1	Cu2	Cl3 <sup>2</sup>	111.55(2)	N1	C1	C2	109.46(19)
Cl2 <sup>2</sup>	Cu2	Cl3 <sup>2</sup>	97.40(2)	C5	C4	C3	111.7(2)
Cl3 <sup>3</sup>	Cu2	Cl2 <sup>2</sup>	111.15(3)	C2	C3	C4	110.5(2)
Cl3 <sup>3</sup>	Cu2	Cl3 <sup>2</sup>	113.25(2)	C1	C2	C3	111.8(2)
Cu1	Cl1	Cu2	103.54(3)				

<sup>1</sup>-1+X,+Y,+Z; <sup>2</sup>1+X,+Y,+Z; <sup>3</sup>2-X,-Y,1-Z

### catena-[ButNMePip][Cu<sub>5</sub>Br<sub>7</sub>] (20)

Tabelle 6.3-93 Atomlagen (×10<sup>4</sup>) und isotroper Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) von Verbindung 20.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br5	7633.3(2)	3691.9(2)	4213.6(2)	14.50(6)
Br4	6926.8(2)	6114.1(2)	5122.4(2)	15.64(6)
Br6	6799.0(2)	3047.6(2)	5726.8(2)	17.35(6)
Br2	8521.5(2)	6248.2(2)	4234.7(2)	19.57(6)
Br3	6922.1(2)	6116.6(2)	3325.8(2)	18.55(6)
Br1	8330.7(2)	4790.7(2)	5832.8(2)	21.28(7)
Br7	5828.3(2)	4118.1(2)	4231.9(2)	22.36(7)
Cu4	6777.5(2)	4974.7(3)	4194.3(2)	22.96(8)
Cu2	7481.6(2)	6751.5(3)	4183.4(2)	22.34(8)
Cu1	8043.7(2)	6300.5(3)	5255.6(2)	23.98(8)
Cu5	6589.8(2)	3030.7(3)	4634.1(2)	25.28(9)
Cu3	7481.1(2)	4289.9(3)	5257.3(2)	28.92(9)
N2	5312.1(9)	7762.9(17)	4448.9(10)	18.0(5)
N1	6969.1(10)	3394.8(16)	2268.8(10)	18.4(5)
C7	7535.3(12)	3540(2)	2609.1(13)	21.0(6)
C14	4560.6(14)	8046(3)	3637.7(14)	27.8(7)
C1	6854.1(13)	4325(2)	1872.5(13)	21.6(6)
C8	8096.4(13)	3466(3)	2251.6(14)	25.3(7)
C2	6245.0(13)	4321(3)	1602.8(14)	26.8(7)
C6	6997.2(15)	2416(2)	1907.9(15)	26.6(7)
C5	6487.7(13)	3316(2)	2737.5(13)	22.9(6)
C13	4688.5(14)	6997(3)	3368.1(16)	29.2(7)
C15	4690.5(13)	8072(3)	4300.9(14)	24.1(7)
C18	5210.7(13)	8504(2)	5507.1(14)	23.7(6)
C17	5376.0(14)	7599(2)	5116.2(13)	24.4(7)
C3	5778.0(14)	4274(3)	2088.4(15)	31.0(7)

Anhang

C16	5738.6(17)	8571(3)	4249.2(18)	38.9(9)
C19	5295.5(15)	8200(3)	6158.2(14)	29.6(7)
C10	8608.8(16)	5049(3)	2673.1(19)	41.5(9)
C12	5315.8(16)	6702(3)	3493.4(15)	34.1(8)
C11	5447.8(17)	6729(3)	4154.2(16)	35.2(8)
C4	5874.8(14)	3335(3)	2479.6(15)	28.6(7)
C9	8602.6(14)	3880(3)	2630.0(15)	30.9(7)
C20	5140.9(18)	9062(3)	6580.4(17)	42.3(9)

Tabelle 6.3-94 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 20.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br5	15.58(13)	12.12(13)	15.79(13)	-0.25(10)	1.06(10)	0.80(9)
Br4	15.49(13)	15.13(13)	16.31(13)	0.12(10)	1.54(10)	0.01(10)
Br6	19.89(13)	15.86(13)	16.32(14)	0.47(11)	2.33(10)	-0.35(10)
Br2	17.62(13)	17.17(14)	23.92(15)	-2.06(12)	3.65(11)	0.57(10)
Br3	24.61(15)	13.82(13)	17.23(14)	0.51(11)	-2.67(11)	-1.93(11)
Br1	24.33(15)	17.85(14)	21.66(15)	1.67(12)	-6.29(11)	1.63(11)
Br7	15.91(13)	17.91(14)	33.27(17)	2.62(12)	-2.38(12)	0.02(11)
Cu4	22.42(19)	20.28(18)	26.2(2)	3.77(15)	0.16(15)	-2.53(14)
Cu2	22.81(18)	20.91(19)	23.29(19)	-1.65(15)	-2.74(15)	-1.44(14)
Cu1	26.83(19)	19.60(18)	25.5(2)	3.86(15)	-2.08(15)	0.20(15)
Cu5	28.9(2)	19.52(18)	27.4(2)	1.52(16)	-5.62(16)	2.84(15)
Cu3	31.6(2)	32.5(2)	22.7(2)	-2.95(17)	0.98(16)	-11.79(17)
N2	13.5(11)	19.0(12)	21.5(12)	1.5(10)	1.8(9)	2.8(9)
N1	26.6(13)	14.7(11)	13.8(12)	-0.2(9)	2.1(10)	-0.4(10)
C7	27.7(16)	20.0(15)	15.3(14)	0.7(13)	0.2(12)	3.5(12)
C14	24.7(16)	31.2(18)	27.3(18)	-0.2(14)	-4.8(13)	6.4(14)
C1	26.9(16)	20.1(15)	17.9(15)	3.9(13)	3.7(13)	1.0(12)
C8	30.2(17)	27.5(17)	18.1(16)	0.7(14)	2.9(13)	3.8(13)
C2	27.1(17)	27.3(17)	25.9(17)	6.7(15)	-0.3(13)	2.4(14)
C6	32.8(18)	22.3(16)	24.6(17)	-9.6(14)	3.9(15)	-1.3(14)
C5	31.7(17)	20.7(15)	16.3(15)	2.5(13)	8.2(12)	-3.1(13)
C13	28.0(17)	29.9(18)	29.6(19)	-5.4(15)	1.6(14)	-1.7(14)
C15	15.9(14)	27.2(17)	29.2(17)	-1.7(14)	0.4(12)	4.1(13)
C18	17.2(15)	28.2(17)	25.8(17)	0.0(13)	-1.5(12)	3.4(13)
C17	25.3(17)	24.9(17)	23.0(16)	4.3(13)	1.0(13)	1.9(14)
C3	24.8(17)	36.4(19)	31.8(19)	0.2(16)	4.9(14)	1.5(15)
C16	29(2)	56(3)	31(2)	5.2(19)	6.4(16)	-19.8(18)
C19	32.9(18)	31.1(18)	24.9(17)	0.8(14)	1.5(14)	-6.4(15)
C10	27(2)	58(2)	39(2)	-17(2)	-2.0(16)	-7.8(18)
C12	39(2)	33(2)	30.9(19)	-7.3(16)	2.4(15)	12.2(16)
C11	43(2)	32.8(19)	30.2(19)	-6.2(16)	-0.8(16)	19.0(17)
C4	30.6(18)	33.0(18)	22.2(17)	-2.4(14)	9.0(14)	-6.9(14)
C9	22.4(17)	48(2)	21.9(17)	-0.3(16)	-1.4(13)	8.6(15)
C20	39(2)	60(3)	28(2)	-8.6(19)	-6.1(17)	16(2)



Tabelle 6.3-95 Bindungslängen von Verbindung 20.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
Br5	Cu4	2.5610(4)	N2	C17	1.513(4)
Br5	Cu2 <sup>1</sup>	2.5198(4)	N2	C16	1.495(4)
Br5	Cu5	2.6984(4)	N2	C11	1.520(4)
Br5	Cu3	2.4808(4)	N1	C7	1.511(4)
Br4	Cu4	2.5652(4)	N1	C1	1.515(3)
Br4	Cu2	2.5849(4)	N1	C6	1.500(4)
Br4	Cu1	2.5772(4)	N1	C5	1.521(3)
Br4	Cu3	2.6902(5)	C7	C8	1.512(4)
Br6	Cu1 <sup>1</sup>	2.5149(4)	C14	C13	1.512(4)
Br6	Cu5	2.4878(5)	C14	C15	1.512(4)
Br6	Cu3	2.4689(4)	C1	C2	1.515(4)
Br2	Cu2	2.4630(4)	C8	C9	1.528(4)
Br2	Cu1	2.5290(5)	C2	C3	1.522(4)
Br2	Cu5 <sup>2</sup>	2.4812(4)	C5	C4	1.513(4)
Br3	Cu4	2.4591(4)	C13	C12	1.507(5)
Br3	Cu2	2.4439(4)	C18	C17	1.507(4)
Br1	Cu1	2.4271(4)	C18	C19	1.519(4)
Br1	Cu3	2.4145(5)	C3	C4	1.512(5)
Br7	Cu4	2.4334(4)	C19	C20	1.500(5)
Br7	Cu5	2.4079(4)	C10	C9	1.513(5)
N2	C15	1.510(3)	C12	C11	1.507(5)

<sup>1</sup><sub>3/2-X,-1/2+Y,+Z</sub>; <sup>2</sup><sub>3/2-X,1/2+Y,+Z</sub>

Tabelle 6.3-96 Bindungswinkel von Verbindung 20.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu4	Br5	Cu5	62.453(12)	Br2 <sup>1</sup>	Cu5	Br5	104.983(15)
Cu2 <sup>1</sup>	Br5	Cu4	124.273(15)	Br2 <sup>1</sup>	Cu5	Br6	112.375(16)
Cu2 <sup>1</sup>	Br5	Cu5	66.608(12)	Br7	Cu5	Br5	108.813(16)
Cu3	Br5	Cu4	73.014(14)	Br7	Cu5	Br6	119.972(17)
Cu3	Br5	Cu2 <sup>1</sup>	108.664(15)	Br7	Cu5	Br2 <sup>1</sup>	109.432(16)
Cu3	Br5	Cu5	69.369(13)	Br5	Cu3	Br4	103.472(15)
Cu4	Br4	Cu2	65.884(13)	Br6	Cu3	Br5	106.588(16)
Cu4	Br4	Cu1	106.160(14)	Br6	Cu3	Br4	108.654(16)
Cu4	Br4	Cu3	69.576(12)	Br1	Cu3	Br5	118.131(18)
Cu2	Br4	Cu3	98.011(14)	Br1	Cu3	Br4	101.697(15)
Cu1	Br4	Cu2	65.150(13)	Br1	Cu3	Br6	116.995(18)
Cu1	Br4	Cu3	66.663(12)	C15	N2	C17	110.1(2)
Cu5	Br6	Cu1 <sup>1</sup>	66.966(13)	C15	N2	C11	109.2(2)
Cu3	Br6	Cu1 <sup>1</sup>	108.348(15)	C17	N2	C11	106.5(2)
Cu3	Br6	Cu5	73.124(14)	C16	N2	C15	111.2(3)
Cu2	Br2	Cu1	67.648(13)	C16	N2	C17	109.2(2)
Cu2	Br2	Cu5 <sup>2</sup>	70.943(14)	C16	N2	C11	110.5(3)
Cu5 <sup>2</sup>	Br2	Cu1	66.846(13)	C7	N1	C1	110.1(2)
Cu2	Br3	Cu4	69.667(14)	C7	N1	C5	106.2(2)
Cu3	Br1	Cu1	73.470(15)	C1	N1	C5	109.3(2)

Anhang

Cu5	Br7	Cu4	68.625(14)	C6	N1	C7	109.8(2)
Br5	Cu4	Br4	104.824(15)	C6	N1	C1	111.2(2)
Br3	Cu4	Br5	107.378(15)	C6	N1	C5	110.2(2)
Br3	Cu4	Br4	106.040(15)	N1	C7	C8	116.8(2)
Br7	Cu4	Br5	112.597(16)	C15	C14	C13	111.9(3)
Br7	Cu4	Br4	110.545(16)	C2	C1	N1	112.8(2)
Br7	Cu4	Br3	114.781(17)	C7	C8	C9	109.0(3)
Br5 <sup>2</sup>	Cu2	Br4	104.112(15)	C1	C2	C3	111.0(3)
Br2	Cu2	Br5 <sup>2</sup>	111.177(15)	C4	C5	N1	113.8(2)
Br2	Cu2	Br4	110.487(15)	C12	C13	C14	109.6(3)
Br3	Cu2	Br5 <sup>2</sup>	107.462(15)	N2	C15	C14	113.1(2)
Br3	Cu2	Br4	105.890(15)	C17	C18	C19	108.9(3)
Br3	Cu2	Br2	116.832(16)	C18	C17	N2	116.0(2)
Br6 <sup>2</sup>	Cu1	Br4	105.857(15)	C4	C3	C2	110.0(3)
Br6 <sup>2</sup>	Cu1	Br2	109.872(15)	C20	C19	C18	112.4(3)
Br2	Cu1	Br4	108.639(16)	C11	C12	C13	111.4(3)
Br1	Cu1	Br4	104.667(15)	C12	C11	N2	113.9(3)
Br1	Cu1	Br6 <sup>2</sup>	117.351(17)	C3	C4	C5	111.6(3)
Br1	Cu1	Br2	109.963(16)	C10	C9	C8	113.0(3)
Br6	Cu5	Br5	99.764(15)				

<sup>1</sup><sub>3/2</sub>-X, -1/2+Y, +Z; <sup>2</sup><sub>3/2</sub>-X, 1/2+Y, +Z

**catena-[ButNMePip][Cu<sub>5</sub>l<sub>7</sub>] (21)**

**Tabelle 6.3-97** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **21**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I5	7647.3(2)	3841.8(2)	4219.7(2)	40.55(9)
I4	6913.0(2)	6286.3(2)	5188.5(2)	41.37(9)
I3	6905.8(2)	6265.5(3)	3335.4(2)	52.96(11)
I2	8532.7(2)	6410.9(3)	4231.1(2)	50.50(10)
I6	6767.8(2)	3182.3(3)	5797.1(2)	51.09(10)
I1	8345.1(2)	4869.2(3)	5834.6(2)	57.75(11)
I7	5798.5(2)	4322.6(3)	4330.6(2)	67.46(13)
Cu2	7468.9(3)	6869.0(5)	4233.1(3)	56.45(19)
Cu4	6776.0(3)	5116.9(6)	4234.3(3)	60.5(2)
Cu1	8048.1(3)	6452.6(6)	5263.9(3)	62.1(2)
Cu5	6628.2(3)	3215.5(5)	4654.3(4)	63.6(2)
Cu3	7429.9(3)	4460.2(6)	5273.8(3)	64.2(2)
N1	7998(3)	1591(4)	7196(2)	73.4(16)
N2	5292(2)	7906(4)	4469(3)	72.3(16)
C1	8195(3)	684(5)	6892(3)	70.2(19)
C6	8091(4)	2497(5)	6849(3)	100(3)
C2	8801(4)	689(6)	6802(4)	104(3)
C9	6454(4)	933(7)	7537(4)	113(3)
C5	8292(5)	1698(6)	7755(3)	108(3)
C7	7360(5)	1544(7)	7278(6)	186(7)
C8	7070(4)	803(8)	7440(4)	124(3)
C4	8910(5)	1733(9)	7683(5)	146(5)

Anhang

C3	9114(5)	807(9)	7360(6)	163(5)
C18	5206(3)	8382(6)	5527(4)	94(3)
C13	4747(4)	7392(8)	3378(4)	130(4)
C17	5354(4)	7615(7)	5113(5)	123(3)
C15	4736(3)	8244(8)	4351(4)	118(3)
C16	5724(5)	8618(10)	4342(5)	190(7)
C14	4646(5)	8343(9)	3694(5)	159(5)
C19	5284(4)	7999(8)	6142(5)	136(4)
C11	5392(6)	6951(8)	4145(5)	179(6)
C12	5312(5)	7072(9)	3488(5)	164(5)
C10	6171(5)	80(9)	7714(5)	172(5)
C20	5141(5)	8696(9)	6586(5)	161(5)

Tabelle 6.3-98 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung 21.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I5	45.4(2)	31.29(17)	44.94(19)	-0.16(15)	3.15(15)	0.49(14)
I4	43.6(2)	37.54(18)	42.92(19)	0.28(15)	3.23(15)	2.20(15)
I3	71.3(3)	39.9(2)	47.7(2)	1.80(17)	-7.94(19)	-5.65(18)
I2	45.2(2)	43.2(2)	63.1(2)	-2.21(18)	9.53(18)	0.89(16)
I6	62.3(3)	41.9(2)	49.1(2)	1.79(17)	8.58(18)	-0.11(17)
I1	61.1(3)	50.1(2)	62.1(2)	5.42(19)	-15.8(2)	2.61(19)
I7	46.7(2)	50.5(2)	105.1(4)	9.7(2)	-5.4(2)	-0.75(19)
Cu2	57.7(5)	52.5(4)	59.2(5)	-2.8(4)	-2.5(4)	0.5(4)
Cu4	59.4(5)	53.8(4)	68.3(5)	7.7(4)	0.9(4)	-3.3(4)
Cu1	65.2(5)	56.2(5)	65.0(5)	5.8(4)	-1.8(4)	5.0(4)
Cu5	67.3(5)	50.9(4)	72.8(5)	2.7(4)	-6.2(4)	2.8(4)
Cu3	68.0(5)	65.0(5)	59.6(5)	-5.3(4)	1.4(4)	-7.2(4)
N1	88(5)	63(4)	70(4)	-16(3)	14(3)	-9(3)
N2	43(3)	67(4)	107(5)	24(3)	13(3)	11(3)
C1	88(6)	61(4)	62(4)	-3(3)	6(4)	-4(4)
C6	143(8)	56(4)	102(6)	7(4)	-16(6)	11(5)
C2	96(7)	85(6)	132(8)	1(5)	30(6)	6(5)
C9	92(7)	131(8)	116(8)	-19(6)	7(6)	-2(6)
C5	203(12)	82(6)	40(4)	-1(4)	-6(5)	-26(7)
C7	152(11)	96(7)	311(18)	-98(9)	129(12)	-43(7)
C8	99(8)	159(10)	114(8)	-47(7)	2(6)	-18(7)
C4	158(12)	158(10)	121(9)	25(8)	-87(8)	-48(10)
C3	96(9)	161(11)	230(15)	52(11)	-43(9)	1(8)
C18	46(4)	103(6)	133(8)	14(6)	-10(5)	0(4)
C13	87(7)	180(10)	123(8)	-37(8)	15(6)	20(7)
C17	100(8)	100(7)	170(10)	35(7)	21(7)	23(6)
C15	58(5)	149(9)	146(9)	-5(7)	2(5)	39(5)
C16	121(9)	309(18)	140(10)	52(10)	20(7)	-125(11)
C14	144(10)	197(12)	136(10)	9(9)	-12(8)	106(9)
C19	109(9)	143(10)	157(11)	19(9)	-29(8)	-17(7)
C11	265(18)	114(9)	158(12)	-6(8)	20(11)	91(10)
C12	156(12)	202(13)	135(10)	-30(9)	16(9)	86(10)
C10	210(14)	173(11)	132(10)	12(9)	-3(9)	-46(11)
C20	117(10)	229(14)	138(10)	-34(10)	-21(8)	8(9)

Tabelle 6.3-99 Bindungslängen von Verbindung 21.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
I5	Cu2 <sup>1</sup>	2.6886(8)	N1	C6	1.488(8)
I5	Cu4	2.7133(9)	N1	C5	1.491(9)
I5	Cu5	2.7810(9)	N1	C7	1.545(12)
I5	Cu3	2.6507(8)	N2	C17	1.559(10)
I4	Cu2	2.7158(8)	N2	C15	1.439(8)
I4	Cu4	2.7532(8)	N2	C16	1.447(10)
I4	Cu1	2.7395(9)	N2	C11	1.519(11)
I4	Cu3	2.7758(9)	C1	C2	1.470(10)
I3	Cu2	2.6239(8)	C2	C3	1.513(13)
I3	Cu4	2.6310(8)	C9	C8	1.506(12)
I2	Cu2	2.6280(9)	C9	C10	1.403(12)
I2	Cu1	2.6769(9)	C5	C4	1.493(13)
I2	Cu5 <sup>2</sup>	2.6659(8)	C7	C8	1.280(12)
I6	Cu1 <sup>1</sup>	2.6907(9)	C4	C3	1.545(14)
I6	Cu5	2.6883(9)	C18	C17	1.463(11)
I6	Cu3	2.6490(9)	C18	C19	1.538(12)
I1	Cu1	2.6245(8)	C13	C14	1.505(13)
I1	Cu3	2.6166(9)	C13	C12	1.449(12)
I7	Cu4	2.5913(9)	C15	C14	1.554(12)
I7	Cu5	2.6055(9)	C19	C20	1.444(12)
Cu5	Cu3	2.9392(11)	C11	C12	1.552(13)
N1	C1	1.495(8)			

<sup>1</sup><sub>3/2-X,-1/2+Y,+Z</sub>; <sup>2</sup><sub>3/2-X,1/2+Y,+Z</sub>

Tabelle 6.3-100 Bindungswinkel von Verbindung 21.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu2 <sup>1</sup>	I5	Cu4	123.60(3)	I6	Cu5	Cu1 <sup>1</sup>	57.58(2)
Cu2 <sup>1</sup>	I5	Cu5	66.48(2)	I6	Cu5	Cu3	55.95(2)
Cu4	I5	Cu5	60.78(2)	I7	Cu5	I5	113.00(3)
Cu3	I5	Cu2 <sup>1</sup>	106.45(3)	I7	Cu5	I2 <sup>1</sup>	108.07(3)
Cu3	I5	Cu4	68.60(3)	I7	Cu5	I6	113.12(3)
Cu3	I5	Cu5	65.47(3)	I7	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	143.88(4)
Cu2	I4	Cu4	64.02(2)	I7	Cu5	Cu4	57.41(2)
Cu2	I4	Cu1	62.62(2)	I7	Cu5	Cu1 <sup>1</sup>	145.61(4)
Cu2	I4	Cu3	95.65(2)	I7	Cu5	Cu3	108.21(3)
Cu4	I4	Cu3	66.30(2)	Cu4	Cu5	I5	58.41(2)
Cu1	I4	Cu4	102.59(3)	Cu4	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	110.87(4)
Cu1	I4	Cu3	67.92(2)	Cu4	Cu5	Cu1 <sup>1</sup>	155.03(4)
Cu2	I3	Cu4	66.97(3)	Cu4	Cu5	Cu3	63.76(3)
Cu2	I2	Cu1	64.61(2)	Cu1 <sup>1</sup>	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	57.55(3)
Cu2	I2	Cu5 <sup>2</sup>	69.01(3)	Cu1 <sup>1</sup>	Cu5	Cu3	93.24(3)
Cu5 <sup>2</sup>	I2	Cu1	65.42(2)	Cu3	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	92.14(3)
Cu5	I6	Cu1 <sup>1</sup>	64.93(2)	I5	Cu3	I4	107.66(3)
Cu3	I6	Cu1 <sup>1</sup>	104.94(3)	I6	Cu3	I5	109.83(3)
Cu3	I6	Cu5	66.82(3)	I6	Cu3	I4	110.36(3)

Anhang

Cu3	I1	Cu1	72.02(3)	I1	Cu3	I5	111.46(3)
Cu4	I7	Cu5	64.68(3)	I1	Cu3	I4	102.84(3)
I5 <sup>2</sup>	Cu2	I4	104.34(3)	I1	Cu3	I6	114.31(3)
I3	Cu2	I5 <sup>2</sup>	104.31(3)	C1	N1	C7	109.7(5)
I3	Cu2	I4	108.17(3)	C6	N1	C1	111.9(5)
I3	Cu2	I2	115.18(3)	C6	N1	C5	109.0(6)
I2	Cu2	I5 <sup>2</sup>	109.62(3)	C6	N1	C7	104.5(7)
I2	Cu2	I4	114.21(3)	C5	N1	C1	110.3(6)
I5	Cu4	I4	106.55(3)	C5	N1	C7	111.4(8)
I3	Cu4	I5	106.00(3)	C15	N2	C17	110.6(7)
I3	Cu4	I4	106.87(3)	C15	N2	C16	114.4(8)
I7	Cu4	I5	115.75(3)	C15	N2	C11	108.8(8)
I7	Cu4	I4	106.09(3)	C16	N2	C17	107.4(7)
I7	Cu4	I3	114.97(3)	C16	N2	C11	110.6(8)
I2	Cu1	I4	111.88(3)	C11	N2	C17	104.5(7)
I2	Cu1	I6 <sup>2</sup>	111.31(3)	C2	C1	N1	112.1(6)
I6 <sup>2</sup>	Cu1	I4	105.35(3)	C1	C2	C3	111.7(8)
I1	Cu1	I4	103.63(3)	C10	C9	C8	115.1(10)
I1	Cu1	I2	108.76(3)	N1	C5	C4	112.0(7)
I1	Cu1	I6 <sup>2</sup>	115.66(3)	C8	C7	N1	127.5(11)
I5	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	55.28(2)	C7	C8	C9	119.2(11)
I5	Cu5	Cu1 <sup>1</sup>	101.28(3)	C5	C4	C3	110.2(9)
I5	Cu5	Cu3	55.13(2)	C2	C3	C4	110.4(8)
I2 <sup>1</sup>	Cu5	I5	105.81(3)	C17	C18	C19	110.3(8)
I2 <sup>1</sup>	Cu5	I6	111.73(3)	C12	C13	C14	108.7(9)
I2 <sup>1</sup>	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	54.90(2)	C18	C17	N2	115.7(7)
I2 <sup>1</sup>	Cu5	Cu4	137.59(4)	N2	C15	C14	110.2(7)
I2 <sup>1</sup>	Cu5	Cu1 <sup>1</sup>	57.47(2)	C13	C14	C15	112.7(9)
I2 <sup>1</sup>	Cu5	Cu3	143.48(4)	C20	C19	C18	114.8(9)
I6	Cu5	I5	104.91(3)	N2	C11	C12	112.5(9)
I6	Cu5	Cu2 <sup>1</sup>	103.00(3)	C13	C12	C11	108.8(10)
I6	Cu5	Cu4	110.45(3)				

<sup>1</sup><sub>3/2-X,-1/2+Y,+Z</sub>; <sup>2</sup><sub>3/2-X,1/2+Y,+Z</sub>

**[HNMePip]<sub>4</sub>[Cu<sub>11</sub>I<sub>14</sub>] (22)****Tabelle 6.3-101** Atomlagen ( $\times 10^4$ ) und isotroper Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **22**.

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
I10	5322.0(7)	92.7(5)	4958.7(4)	28.77(18)
I8	5045.9(7)	2493.3(5)	3762.8(4)	31.23(18)
I4	5408.0(7)	2984.5(5)	-62.1(4)	31.49(19)
I9	3431.1(7)	2443.2(6)	5661.2(4)	31.98(18)
I11	2120.5(8)	-386.5(6)	5838.3(4)	33.43(19)
I3	3332.9(7)	2595.3(6)	1598.1(4)	33.42(19)
I6	6004.4(8)	444.4(6)	1381.8(4)	34.17(19)
I15	5649.4(8)	10384.7(6)	7109.4(4)	36.0(2)
I7	6849.8(8)	3448.5(6)	2112.5(5)	35.0(2)
I5	3877.9(9)	5409.8(6)	833.1(4)	36.5(2)
I13	8078.3(8)	5812.0(6)	6265.9(5)	34.6(2)
I12	7153.1(8)	2814.9(6)	5898.9(5)	37.0(2)
I14	8457.5(8)	8907.0(7)	6339.6(5)	43.3(2)
I2	1645.9(8)	3499.8(7)	-619.6(5)	43.8(2)
I1	2637.1(9)	624.8(7)	-211.3(6)	52.6(3)
Cu7	5100.6(17)	3164.1(13)	5058.4(10)	45.8(4)
Cu6	5988.3(17)	3988.1(12)	3228.7(9)	43.7(4)
Cu8	4046.3(17)	629.8(12)	5875.4(10)	45.7(4)
Cu9	7011.5(18)	4535.9(13)	5327.3(10)	48.1(5)
Cu11	6199.1(17)	9141.7(14)	6157.8(10)	49.3(5)
Cu5	5384.7(16)	2292.7(13)	1213.8(10)	45.2(4)
Cu2	3721.9(17)	4333.1(13)	-285.0(10)	48.0(5)
Cu4	4704.1(18)	4172.6(13)	1837.7(10)	49.4(5)
Cu10	7112.4(18)	7472.5(14)	5786.0(11)	55.3(5)
Cu3	4861.3(19)	1008.7(16)	74.2(10)	55.3(5)
Cu1	3219.4(18)	2384.9(14)	219.4(10)	52.5(5)
N2	10526(10)	6476(8)	5534(6)	38(3)
N1	6531(10)	4178(8)	7408(5)	35(3)
N3	320(10)	3280(8)	1100(7)	46(3)
C9	12320(14)	5216(11)	6361(9)	56(4)
N4	2320(10)	2108(8)	-2086(6)	42(3)
C4	8335(13)	4298(12)	8350(8)	53(4)
C2	7368(15)	2712(11)	8049(8)	58(4)
C12	10088(14)	7276(11)	5043(8)	53(4)
C7	11092(13)	5710(10)	5175(8)	47(4)
C11	11381(15)	6852(11)	6165(8)	55(4)
C5	7216(14)	4810(10)	7988(7)	44(4)
C23	2131(16)	1114(11)	-2335(9)	62(5)
C3	8089(14)	3314(13)	8620(8)	62(5)
C19	1638(15)	2810(11)	-2603(9)	58(4)
C13	-722(15)	3102(13)	512(10)	64(5)
C22	835(19)	864(13)	-2446(10)	85(7)
C20	328(16)	2549(14)	-2733(11)	76(6)
C6	5453(14)	4677(12)	7018(8)	55(4)
C17	153(18)	2770(20)	1756(9)	95(8)
C16	40(20)	1740(20)	1639(14)	116(10)

Anhang

C10	11808(17)	6072(12)	6703(8)	63(5)
C1	6250(13)	3229(11)	7693(8)	53(4)
C24	3581(16)	2345(17)	-1947(10)	85(6)
C21	93(18)	1534(15)	-2973(10)	80(6)
C15	-1012(19)	1511(14)	1041(15)	99(8)
C8	11504(15)	4883(11)	5694(10)	63(5)
C18	520(20)	4354(14)	1195(14)	120(10)
C14	-868(19)	2027(15)	378(12)	90(7)

**Tabelle 6.3-102** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **22**.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I10	30.8(4)	28.6(4)	28.0(4)	1.7(3)	8.5(3)	0.6(3)
I8	35.2(5)	26.6(4)	34.2(4)	0.1(3)	12.6(4)	-0.4(3)
I4	34.1(5)	27.2(4)	34.7(5)	-1.2(4)	10.8(4)	0.2(4)
I9	34.2(5)	28.9(4)	34.8(4)	2.8(4)	11.9(4)	0.6(4)
I11	33.2(5)	34.9(4)	33.7(5)	3.4(4)	10.6(4)	-0.3(4)
I3	29.5(5)	35.2(4)	36.9(5)	0.0(4)	9.9(4)	-2.9(4)
I6	42.9(5)	33.3(4)	27.3(4)	0.1(4)	9.9(4)	1.0(4)
I15	49.3(5)	32.4(4)	26.2(4)	-1.7(4)	7.8(4)	-6.6(4)
I7	32.0(5)	38.4(4)	35.5(5)	-9.1(4)	9.4(4)	-2.2(4)
I5	54.3(6)	29.2(4)	28.4(4)	1.6(4)	14.0(4)	1.9(4)
I13	28.8(5)	38.4(4)	36.8(5)	-0.9(4)	7.5(4)	-3.2(4)
I12	34.8(5)	39.2(5)	36.6(5)	4.7(4)	6.8(4)	6.1(4)
I14	37.2(5)	43.7(5)	45.2(6)	-4.6(4)	0.1(4)	-7.0(4)
I2	33.7(5)	47.1(5)	47.7(6)	0.3(4)	2.2(4)	0.2(4)
I1	42.5(6)	41.6(5)	68.6(7)	-12.3(5)	0.6(5)	-9.6(4)
Cu7	41.3(10)	53.7(11)	42.5(10)	4.1(8)	9.3(8)	0.6(8)
Cu6	50.9(11)	42.1(9)	39.0(10)	-1.2(8)	11.5(8)	-2.4(9)
Cu8	50.9(11)	40.3(10)	48.7(11)	0.4(8)	16.9(9)	0.4(8)
Cu9	55.0(12)	46.7(10)	43.3(11)	-0.3(8)	12.3(9)	-2.7(9)
Cu11	50.3(12)	49.6(10)	46.8(11)	-3.2(9)	7.6(9)	2.2(9)
Cu5	43.9(11)	46.6(10)	45.4(10)	-3.5(8)	10.0(9)	-1.6(8)
Cu2	52.2(12)	49.7(10)	42.6(11)	-6.6(8)	11.1(9)	-2.0(9)
Cu4	51.1(12)	45.1(10)	50.4(12)	6.6(9)	7.5(9)	2.1(9)
Cu10	51.0(12)	42.1(10)	68.5(13)	-6.1(10)	3.1(10)	-1.3(9)
Cu3	48.2(12)	70.1(13)	47.7(12)	-9.2(10)	10.3(9)	5.2(10)
Cu1	55.0(13)	48.8(10)	49.3(11)	-7.0(9)	1.0(9)	3.7(10)
N2	28(6)	49(7)	38(7)	1(5)	8(5)	0(5)
N1	33(6)	43(6)	30(6)	-8(5)	8(5)	2(5)
N3	26(6)	50(7)	60(8)	-9(6)	8(6)	11(5)
C9	50(10)	55(9)	60(11)	23(8)	9(8)	9(8)
N4	35(7)	53(7)	39(7)	-10(6)	11(6)	2(6)
C4	39(9)	68(10)	46(9)	-14(8)	-3(7)	-22(8)
C2	71(12)	46(9)	52(10)	19(8)	0(9)	0(8)
C12	47(9)	62(10)	48(9)	14(8)	7(8)	19(8)
C7	53(10)	40(8)	49(9)	-20(7)	11(8)	3(7)
C11	64(11)	46(9)	49(10)	-5(7)	-1(8)	-7(8)
C5	56(10)	42(8)	33(8)	-12(6)	7(7)	-9(7)

## Anhang

C23	86(14)	41(8)	50(10)	7(8)	-6(10)	13(9)
C3	42(9)	99(14)	36(9)	16(9)	-9(7)	-2(9)
C19	65(12)	48(9)	55(10)	8(8)	-2(8)	4(9)
C13	46(11)	82(13)	64(12)	7(10)	9(9)	4(9)
C22	119(19)	63(12)	64(13)	4(10)	1(12)	-46(12)
C20	52(11)	82(13)	83(13)	-13(11)	-11(10)	32(10)
C6	56(10)	78(11)	33(8)	5(8)	12(7)	24(9)
C17	55(12)	190(30)	38(10)	11(14)	12(9)	31(15)
C16	100(20)	140(20)	120(20)	80(20)	35(18)	29(18)
C10	78(13)	59(10)	42(9)	1(8)	-6(9)	10(9)
C1	47(10)	69(11)	39(9)	2(7)	2(7)	-23(8)
C24	47(12)	126(18)	79(14)	-16(13)	9(10)	1(12)
C21	60(13)	107(16)	68(13)	-23(12)	0(10)	-15(12)
C15	68(15)	54(11)	180(30)	24(14)	44(17)	-9(11)
C8	48(10)	52(10)	89(14)	-11(9)	14(10)	5(8)
C18	110(20)	58(12)	180(30)	-59(15)	-1(18)	14(13)
C14	66(14)	85(14)	112(19)	-31(14)	3(13)	-17(12)

Tabelle 6.3-103 Bindungslängen von Verbindung 22.

Atom	Atom	Länge/ Å	Atom	Atom	Länge/ Å
I10	Cu7 <sup>1</sup>	2.708(2)	I14	Cu10	2.607(2)
I10	Cu8	2.6470(19)	I2	Cu2	2.624(2)
I10	Cu9 <sup>1</sup>	2.757(2)	I2	Cu1	2.658(2)
I10	Cu11 <sup>2</sup>	2.667(2)	I1	Cu3	2.578(2)
I8	Cu7	2.656(2)	I1	Cu1	2.612(2)
I8	Cu6	2.6480(19)	Cu8	Cu9 <sup>1</sup>	2.822(3)
I8	Cu11 <sup>1</sup>	2.720(2)	Cu11	Cu10	2.700(3)
I8	Cu10 <sup>1</sup>	2.825(2)	Cu2	Cu3 <sup>6</sup>	2.819(3)
I4	Cu5	2.648(2)	Cu2	Cu1	2.963(3)
I4	Cu2	2.670(2)	Cu3	Cu1	2.750(3)
I4	Cu3	2.828(2)	N2	C12	1.474(17)
I4	Cu1	2.835(2)	N2	C7	1.494(16)
I9	Cu7	2.660(2)	N2	C11	1.489(18)
I9	Cu8	2.6138(19)	N1	C5	1.505(16)
I9	Cu10 <sup>1</sup>	2.730(2)	N1	C6	1.485(18)
I11	Cu6 <sup>1</sup>	2.668(2)	N1	C1	1.486(17)
I11	Cu8	2.629(2)	N3	C13	1.49(2)
I11	Cu9 <sup>1</sup>	2.659(2)	N3	C17	1.50(2)
I3	Cu5	2.677(2)	N3	C18	1.51(2)
I3	Cu4	2.680(2)	C9	C10	1.53(2)
I3	Cu1	2.653(2)	C9	C8	1.50(2)
I6	Cu5	2.654(2)	N4	C23	1.456(18)
I6	Cu2 <sup>3</sup>	2.689(2)	N4	C19	1.492(19)
I6	Cu3	2.703(2)	N4	C24	1.47(2)
I15	Cu6 <sup>4</sup>	2.690(2)	C4	C5	1.51(2)
I15	Cu8 <sup>5</sup>	2.712(2)	C4	C3	1.50(2)
I15	Cu11	2.690(2)	C2	C3	1.49(2)
I15	Cu4 <sup>4</sup>	2.732(2)	C2	C1	1.51(2)



Anhang

I7	Cu6	2.6700(18)	C7	C8	1.53(2)
I7	Cu5	2.681(2)	C11	C10	1.51(2)
I7	Cu4	2.632(2)	C23	C22	1.51(3)
I5	Cu2	2.5961(19)	C19	C20	1.53(2)
I5	Cu4	2.609(2)	C13	C14	1.51(3)
I5	Cu3 <sup>6</sup>	2.646(2)	C22	C21	1.50(3)
I13	Cu9	2.639(2)	C20	C21	1.48(2)
I13	Cu10	2.633(2)	C17	C16	1.45(3)
I12	Cu7	2.624(2)	C16	C15	1.52(3)
I12	Cu9	2.612(2)	C15	C14	1.51(3)
I14	Cu11	2.591(2)			

<sup>1</sup>1-X,-1/2+Y,1-Z; <sup>2</sup>+X,-1+Y,+Z; <sup>3</sup>1-X,-1/2+Y,-Z; <sup>4</sup>1-X,1/2+Y,1-Z; <sup>5</sup>+X,1+Y,+Z; <sup>6</sup>1-X,1/2+Y,-Z

Tabelle 6.3-104 Bindungswinkel von Verbindung 22.

Atom	Atom	Atom	Winkel/ °	Atom	Atom	Atom	Winkel/ °
Cu7 <sup>1</sup>	I10	Cu9 <sup>1</sup>	63.59(6)	I10 <sup>5</sup>	Cu11	I15	100.14(7)
Cu8	I10	Cu7 <sup>1</sup>	99.09(6)	I10 <sup>5</sup>	Cu11	Cu10	106.78(8)
Cu8	I10	Cu9 <sup>1</sup>	62.92(6)	I15	Cu11	Cu10	153.07(9)
Cu8	I10	Cu11 <sup>2</sup>	73.85(6)	I14	Cu11	I10 <sup>5</sup>	111.47(7)
Cu11 <sup>2</sup>	I10	Cu7 <sup>1</sup>	63.91(6)	I14	Cu11	I15	111.67(8)
Cu11 <sup>2</sup>	I10	Cu9 <sup>1</sup>	102.25(6)	I14	Cu11	Cu10	58.99(6)
Cu7	I8	Cu11 <sup>1</sup>	63.90(6)	I4	Cu5	I3	112.90(7)
Cu7	I8	Cu10 <sup>1</sup>	63.66(6)	I4	Cu5	I6	113.85(7)
Cu6	I8	Cu7	99.58(6)	I4	Cu5	I7	104.79(7)
Cu6	I8	Cu11 <sup>1</sup>	68.78(6)	I3	Cu5	I7	101.92(6)
Cu6	I8	Cu10 <sup>1</sup>	126.61(6)	I6	Cu5	I3	110.53(7)
Cu11 <sup>1</sup>	I8	Cu10 <sup>1</sup>	58.23(6)	I6	Cu5	I7	112.10(7)
Cu5	I4	Cu2	104.37(6)	I4	Cu2	I6 <sup>6</sup>	108.58(7)
Cu5	I4	Cu3	61.16(6)	I4	Cu2	Cu3 <sup>6</sup>	99.48(8)
Cu5	I4	Cu1	61.79(6)	I4	Cu2	Cu1	60.16(6)
Cu2	I4	Cu3	121.14(7)	I6 <sup>6</sup>	Cu2	Cu3 <sup>6</sup>	58.72(6)
Cu2	I4	Cu1	65.04(6)	I6 <sup>6</sup>	Cu2	Cu1	147.40(8)
Cu3	I4	Cu1	58.10(6)	I5	Cu2	I4	110.37(7)
Cu7	I9	Cu10 <sup>1</sup>	64.94(6)	I5	Cu2	I6 <sup>6</sup>	109.20(7)
Cu8	I9	Cu7	103.18(6)	I5	Cu2	I2	110.64(7)
Cu8	I9	Cu10 <sup>1</sup>	99.87(6)	I5	Cu2	Cu3 <sup>6</sup>	58.33(6)
Cu8	I11	Cu6 <sup>1</sup>	65.31(6)	I5	Cu2	Cu1	103.34(7)
Cu8	I11	Cu9 <sup>1</sup>	64.50(6)	I2	Cu2	I4	109.68(7)
Cu9 <sup>1</sup>	I11	Cu6 <sup>1</sup>	98.72(6)	I2	Cu2	I6 <sup>6</sup>	108.32(7)
Cu5	I3	Cu4	69.11(6)	I2	Cu2	Cu3 <sup>6</sup>	150.79(9)
Cu1	I3	Cu5	63.89(6)	I2	Cu2	Cu1	56.42(6)
Cu1	I3	Cu4	99.32(6)	Cu3 <sup>6</sup>	Cu2	Cu1	148.08(10)
Cu5	I6	Cu2 <sup>3</sup>	121.86(6)	I3	Cu4	I15 <sup>1</sup>	116.62(7)
Cu5	I6	Cu3	62.76(6)	I3	Cu4	Cu6	105.48(7)
Cu2 <sup>3</sup>	I6	Cu3	63.03(6)	I3	Cu4	Cu5	55.39(5)
Cu6 <sup>4</sup>	I15	Cu8 <sup>5</sup>	63.90(6)	I15 <sup>1</sup>	Cu4	Cu6	58.29(6)
Cu6 <sup>4</sup>	I15	Cu11	68.62(6)	I15 <sup>1</sup>	Cu4	Cu5	155.85(8)
Cu6 <sup>4</sup>	I15	Cu4 <sup>4</sup>	61.92(6)	I7	Cu4	I3	103.15(7)

Anhang

Cu8 <sup>5</sup>	I15	Cu4 <sup>4</sup>	123.08(7)	I7	Cu4	I15 <sup>1</sup>	111.73(8)
Cu11	I15	Cu8 <sup>5</sup>	72.45(6)	I7	Cu4	Cu6	58.93(6)
Cu11	I15	Cu4 <sup>4</sup>	102.27(6)	I7	Cu4	Cu5	55.89(5)
Cu6	I7	Cu5	113.14(6)	I5	Cu4	I3	107.12(7)
Cu4	I7	Cu6	63.49(6)	I5	Cu4	I15 <sup>1</sup>	93.53(6)
Cu4	I7	Cu5	69.76(6)	I5	Cu4	I7	125.46(8)
Cu2	I5	Cu4	101.05(7)	I5	Cu4	Cu6	144.19(8)
Cu2	I5	Cu3 <sup>6</sup>	65.05(6)	I5	Cu4	Cu5	110.53(8)
Cu4	I5	Cu3 <sup>6</sup>	121.99(7)	Cu6	Cu4	Cu5	99.95(8)
Cu10	I13	Cu9	103.81(7)	I13	Cu10	I9 <sup>4</sup>	109.56(7)
Cu9	I12	Cu7	66.73(6)	I13	Cu10	Cu11	144.37(10)
Cu11	I14	Cu10	62.58(7)	I14	Cu10	I9 <sup>4</sup>	114.68(8)
Cu2	I2	Cu1	68.23(6)	I14	Cu10	I13	110.22(8)
Cu3	I1	Cu1	63.98(7)	I14	Cu10	Cu11	58.43(6)
I8	Cu7	I10 <sup>4</sup>	111.36(7)	Cu11	Cu10	I9 <sup>4</sup>	105.50(8)
I8	Cu7	I9	114.16(7)	I6	Cu3	Cu1	108.45(8)
I9	Cu7	I10 <sup>4</sup>	103.09(7)	I5 <sup>3</sup>	Cu3	I6	107.32(8)
I12	Cu7	I10 <sup>4</sup>	109.06(7)	I5 <sup>3</sup>	Cu3	Cu1	141.12(10)
I12	Cu7	I8	110.68(7)	I1	Cu3	I6	114.13(8)
I12	Cu7	I9	108.13(7)	I1	Cu3	I5 <sup>3</sup>	117.76(8)
I8	Cu6	I11 <sup>4</sup>	109.81(7)	I1	Cu3	Cu1	58.61(6)
I8	Cu6	I15 <sup>1</sup>	108.91(7)	I3	Cu1	I2	115.31(8)
I8	Cu6	I7	110.77(7)	I1	Cu1	I3	112.03(8)
I11 <sup>4</sup>	Cu6	I15 <sup>1</sup>	111.61(7)	I1	Cu1	I2	104.39(7)
I11 <sup>4</sup>	Cu6	I7	103.80(7)	C12	N2	C7	111.0(11)
I7	Cu6	I15 <sup>1</sup>	111.87(7)	C12	N2	C11	110.0(12)
I10	Cu8	I15 <sup>2</sup>	100.09(7)	C11	N2	C7	110.1(11)
I10	Cu8	Cu6 <sup>1</sup>	105.36(7)	C6	N1	C5	111.2(11)
I10	Cu8	Cu9 <sup>1</sup>	60.44(6)	C6	N1	C1	111.6(11)
I9	Cu8	I10	109.65(7)	C1	N1	C5	111.0(10)
I9	Cu8	I11	107.80(7)	C13	N3	C17	109.7(13)
I9	Cu8	I15 <sup>2</sup>	111.81(7)	C13	N3	C18	109.5(14)
I9	Cu8	Cu6 <sup>1</sup>	144.84(8)	C17	N3	C18	113.8(17)
I9	Cu8	Cu9 <sup>1</sup>	109.11(8)	C8	C9	C10	112.0(13)
I11	Cu8	I10	115.29(7)	C23	N4	C19	111.8(12)
I11	Cu8	I15 <sup>2</sup>	112.14(7)	C23	N4	C24	110.2(14)
I11	Cu8	Cu6 <sup>1</sup>	58.00(5)	C24	N4	C19	110.0(13)
I11	Cu8	Cu9 <sup>1</sup>	58.26(6)	C3	C4	C5	111.9(13)
I15 <sup>2</sup>	Cu8	Cu6 <sup>1</sup>	57.68(6)	C3	C2	C1	111.3(14)
I15 <sup>2</sup>	Cu8	Cu9 <sup>1</sup>	138.74(8)	N2	C7	C8	109.5(12)
Cu9 <sup>1</sup>	Cu8	Cu6 <sup>1</sup>	90.73(7)	N2	C11	C10	112.2(13)
I10 <sup>4</sup>	Cu9	Cu7	57.39(6)	N1	C5	C4	109.7(11)
I10 <sup>4</sup>	Cu9	Cu8 <sup>4</sup>	56.64(5)	N4	C23	C22	109.7(14)
I11 <sup>4</sup>	Cu9	I10 <sup>4</sup>	110.76(7)	C2	C3	C4	111.5(12)
I11 <sup>4</sup>	Cu9	Cu7	106.96(7)	N4	C19	C20	108.8(13)
I11 <sup>4</sup>	Cu9	Cu8 <sup>4</sup>	57.24(5)	N3	C13	C14	109.5(15)
I13	Cu9	I10 <sup>4</sup>	104.33(7)	C21	C22	C23	111.4(15)
I13	Cu9	I11 <sup>4</sup>	110.30(7)	C21	C20	C19	112.6(15)
I13	Cu9	Cu7	142.52(8)	C16	C17	N3	110.7(18)
I13	Cu9	Cu8 <sup>4</sup>	105.34(7)	C17	C16	C15	110.7(19)

## Anhang

I12	Cu9	I10 <sup>4</sup>	107.98(7)	C11	C10	C9	110.9(13)
I12	Cu9	I11 <sup>4</sup>	113.18(7)	N1	C1	C2	110.5(12)
I12	Cu9	I13	109.90(7)	C20	C21	C22	109.3(15)
I12	Cu9	Cu7	56.84(6)	C14	C15	C16	109.2(17)
I12	Cu9	Cu8 <sup>4</sup>	144.32(9)	C9	C8	C7	112.7(13)
Cu8 <sup>4</sup>	Cu9	Cu7	91.24(8)	C15	C14	C13	110.4(18)

<sup>1</sup>1-X,-1/2+Y,1-Z; <sup>2</sup>+X,-1+Y,+Z; <sup>3</sup>1-X,-1/2+Y,-Z; <sup>4</sup>1-X,1/2+Y,1-Z; <sup>5</sup>+X,1+Y,+Z; <sup>6</sup>1-X,1/2+Y,-Z