

"Halogenocuprate(I) basierend auf Piperidin-Derivaten"



DISSERTATION

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

DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Susan Jiaqi Heckl

aus

Ingolstadt

2025

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2021 bis November 2024 im Fach anorganische Chemie an der Universität Regensburg unter der Leitung von Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 23.09.2025

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2025

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. A. Slenczka

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

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

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

Eidesstattliche Erklärung

Ich bestätige, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Arbeit nicht bereits an einer anderen Hochschule zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe.

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

Susan Jiaqi Heckl

Ingolstadt, 08.09.2025

Für meine Eltern und Großeltern

Danksagung

Ich möchte mich an erster Stelle besonders bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Vergabe dieses Forschungsthemas, die konstruktive Kritik zur Arbeit und die fachlichen Ratschläge bedanken.

Herrn Dr. Marc Schlosser möchte ich für die Hilfe und Unterstützung bei der Durchführung der Tieftemperaturpulverdiffraktogramm-Messungen und die guten fachlichen Ratschläge danken.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner und allen Mitarbeitern der ZA-X-Ray der Universität Regensburg für die gute Zusammenarbeit bei der Organisation am Einkristalldiffraktometer.

Herrn Florian Truksa für seine große Hilfsbereitschaft und die Beantwortung vieler praktischer Fragen.

Frau Ulrike Schießl danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen.

Thomas Rittner, Dr. Sebastian Bergwinkl und Christina Graf danke ich für die Unterstützung bei der Messung der Lumineszenz- und Abklingzeitmessungen.

Dr. Martin Schmid danke ich für die großartige Gemeinschaft im Büro und der tollen Freundschaft.

Sven Schedlowski danke ich für den fachlichen Austausch bei der Bearbeitung des Forschungsgebiets der Halogenocuprate(I).

Frau Bianca Heiligttag, Frau Katharina Trögl und Frau Steffi Meinel danke ich für die Organisation und Unterstützung aus dem Sekretariat.

Ich danke allen Forschungspraktikanten (Aykut Ovalioglu, Martin Schmauser, Lena-Marie Lipka), die durch ihre präparative Unterstützung im Rahmen der von mir betreuten Arbeiten, zu dieser Dissertation beigetragen haben.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhl Pfitzners für die angenehme Atmosphäre und für die fachlichen sowie unterhaltsamen Gespräche bedanken: Dr. Florian Pielhofer, Dr. Florian Wisser, Ferdinand Gigl, Elisabeth Sturm, Heidi Kastl, Daniela Garcia, Jasmin Hüller, Dr. Philipp Schmid, Dr. Maximilian Sehr, Dr. Salil Bal, Dr. Florian Wegner, Dr. Franziska Kamm, Rafal Samp, Elisabeth Huf, Julian Schiller, Martin Rosenhammer.

Größter Dank gilt meinen Eltern und Großeltern für die Unterstützung im Studium und in allen Lebenslagen. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gilt meinem Mann Johannes und meinen Pips (Lea, Andrea, Aykut, Martin, Eder, Serkan).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Halogenocuprate(I).....	1
1.1.1	Aufbau und Bildungsmechanismen	1
1.1.2	Intermolekulare Wechselwirkungen.....	9
1.1.3	Photophysikalische Eigenschaften	11
1.2	Ziel der Arbeit.....	15
2	Experimentelle Methoden	16
2.1	Synthesemethoden	16
2.1.1	Reinigung der Kupfer(I)halogenide	16
2.1.2	Synthese der organischen Kationen.....	16
2.1.3	Solvothermalsynthese	18
2.1.4	Solvens-gesteuerte Reaktionen	20
2.1.5	Reaktionen im wässrigen Medium.....	20
2.2	Analysemethoden	21
2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	21
2.2.2	Röntgeneinkristalldiffraktometrie	21
2.3	Spektroskopische Methoden	23
2.3.1	Infrarotspektroskopie.....	23
2.3.2	Lumineszenzspektroskopie	23
2.4	Thermoanalytische Methode	24
3	Experimentelle Ergebnisse.....	25
3.1	Synthetisierte organische Kationen	25
3.1.1	<i>N</i> -Methylpiperidiniumhalogenide (<i>Hal</i> = Br, I)	26
3.1.2	<i>N</i> -Ethylpiperidiniumhalogenide (<i>Hal</i> = Br, I).....	30
3.1.3	<i>n</i> -Methylpiperidiniumhalogenide (<i>n</i> = 3, 4, <i>Hal</i> = Cl, Br).....	39
3.1.4	2,6-Dimethylpiperidiniumhalogenide (<i>Hal</i> = Cl, Br)	46
3.1.5	<i>N,N</i> -Diethyl-3,5-dimethylpiperidiniumbromid.....	49
3.2	Insel-Halogenocuprate(I)	52
3.2.1	Das System der $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen (<i>X</i> = Br, I).....	53
3.2.2	Das System der $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanionen.....	64
3.2.3	Das System der $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanionen.....	76
3.2.4	$[\text{HNEtPip}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$	85
3.2.5	$[\text{PropNMePip}]_6[\text{Cu}_2\text{Br}_4][\text{Cu}_4\text{Br}_6]$	93

Inhaltsverzeichnis

3.2.6	[NEtPip][HNEtPip] ₂ [Cu ₃ I ₅]	99
3.2.7	[2,6-DiMePip] ₂ [Cu ₂ I ₂]	105
3.3	<i>catena</i> -Halogenocuprate(I)	110
3.3.1	[HPip] ₂ <i>catena</i> -[Cu ₂ Br ₄]	111
3.3.2	[PropNMePip] <i>catena</i> -[Cu ₂ I ₃]	117
3.3.3	[HNEtPip] ₂ <i>catena</i> -[Cu ₅ Br ₇]	122
3.3.4	[EtNEtPip] ₂ <i>catena</i> -[Cu ₄ I ₆]	128
3.3.5	[3-Methylpiperidinium] ₃ <i>catena</i> -[Cu ₃ X ₆] (X = Cl, Br)	133
3.3.6	[2,6-Dimethylpiperidinium] <i>catena</i> -[Cu ₃ Br ₄]	141
3.3.7	[3,5-Dimethylpiperidinium] ₆ [CuCl ₂] ₂ <i>catena</i> -[Cu ₄ Cl ₈]	147
4	Zusammenfassung	152
4.1	Übersicht der Piperidin-Konstitutionsisomere	157
4.2	Übersicht der N-H···X- und C-H···X-Wasserstoffbrückenbindungen für X = Cl, Br, I 159	
4.3	Übersicht der physikalischen Eigenschaften	162
5	Literaturverzeichnis	165
6	Anhang	176
6.1	Verwendete Chemikalien	176
6.2	Pulverdiffraktogramme	177
6.2.1	Piperidinkationen	177
6.2.2	Halogenocuprate(I)	182
6.3	DSC	193
6.4	Daten aus Röntgeneinkristalldiffraktometrie	196
6.4.1	Piperidinkationen	196
6.4.2	Halogenocuprate(I)	199

Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 1: Liste der verwendeten Abkürzungen.

2-MePipH	2-Methylpiperidinium
3-MePipH	3-Methylpiperidinium
4-MePipH	4-Methylpiperidinium
2,6-DiMePipH	2,6-Dimethylpiperidinium
3,5-DiMePipH	3,5-Dimethylpiperdinium
BuNEtPip	Buthyl- <i>N</i> -Ethylpiperidinium
Dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EtNEtPip	Ethyl- <i>N</i> -Ethylpiperidinium
IR	Infrarot
HNEtPip	<i>N</i> -Ethylpiperidinium
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPip	Piperidiniumion
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
NEtPip	<i>N</i> -Ethylpiperidin
NMePip	<i>N</i> -Methylpiperidin
N,N-DiEt-3,5-DiMePip	N,N-Diethyl-3,5-dimethylpiperidinium
p.a.	pro analysi (analysenrein)
PentNMePip	Pentyl- <i>N</i> -Methylpiperidinium
PropNEtPip	Propyl- <i>N</i> -Ethylpiperidinium
PropNMePip	Propyl- <i>N</i> -Methylpiperidinium
XLCT	Halogen-Ligand-Charge-Transfer
XMCT	Halogen-Metall-Charge-Transfer

1 Einleitung

1.1 Halogenocuprate(I)

1.1.1 Aufbau und Bildungsmechanismen

In dieser Arbeit werden Halogenocuprate(I) basierend auf Piperidin-Derivaten charakterisiert. Dabei handelt es sich bei diesen Verbindungen, wie der Name „Halogenocuprate(I)“ bereits beinhaltet, um anionische Kupfer(I)halogenidcluster mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Cu}_n\text{X}_m]^{(m-n)-}$ (mit $m > n$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Dabei kann die negative Ladung des Anionclusters durch ein Gegenkation ausgeglichen werden. Bekannte Beispiele von Kationen in der Literatur sind quartäre Ammoniumverbindungen (z.B. Dabco), Phosphorverbindungen^[1] oder Alkalimetallkationen,^[2] wobei diese seltener zu finden sind und häufig als Hydrate,^[3] Kronenetherkomplexe^[4] oder Kupfer(II)komplexen^[5,6] vorliegen. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit alkylierten und protonierten Piperidin-Derivaten. Hinsichtlich der strukturellen Vielfalt und ihrer photophysikalischen Eigenschaften sind diese Verbindungen sehr interessant. Prof. Dr. Hans Hartl und Prof. Dr. Susan Jagner forschten in den späten 70er bis in die frühen 90er Jahren intensiv auf dem Gebiet der Halogenocuprate(I). Dabei legten sie den Fokus hauptsächlich auf die Strukturaufklärung und das Verständnis des Bildungsmechanismus.^[1,7]

Die Halogenocuprate(I) sind Verbindungsklassen mit einer großen strukturellen Vielfalt, da sowohl die Koordination am Kupfer(I)atom als auch am Halogenidliganden variabel sind. Das Kupfer(I)atom kann angesichts der vollbesetzten d^{10} -Schale Verknüpfungen von zwei, drei oder vier Halogenoliganden ausbilden. Dabei bilden lineare CuX_2 -Hanteln, trigonal planare CuX_3 -Einheiten oder CuX_4 -Tetraeder ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die kleinsten Baueinheiten der Halogenocuprate(I)^[8-10] (**Abbildung 1.1.1-1**). Am häufigsten treten CuX_4 -Tetraeder auf, die über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen miteinander verknüpft werden können. Dabei lassen sich bei der Flächenverknüpfung sehr kurze Abstände $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ beobachten.^[4]

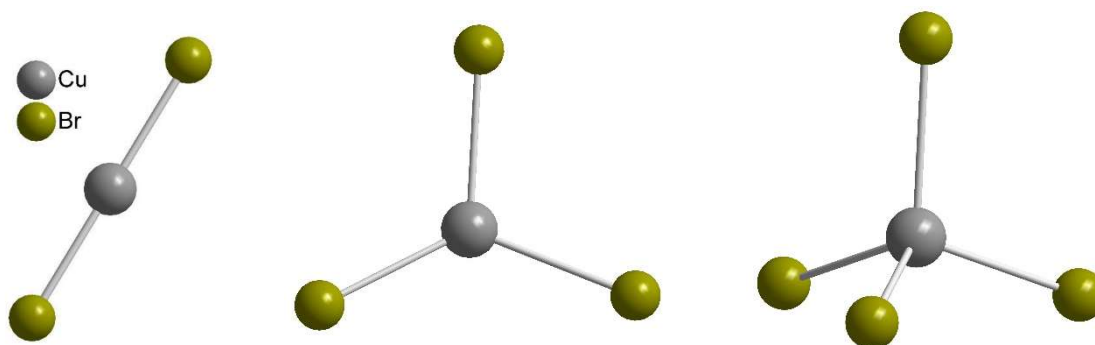


Abbildung 1.1.1-1 lineare CuBr_2^- Hanteln (links); trigonal planar koordinierte CuBr_3^{2-} Anionen (mitte); tetraedrisch koordinierte CuBr_4^{3-} Anionen (rechts).^[8-10]

Neben der Koordination am Kupfer soll auch die Koordination der Halogenoliganden betrachtet werden, denn diese bringen eine noch größere Vielfalt an Verknüpfungsmöglichkeiten mit sich. Während in mehrkernigen anionischen Clustern häufig zweifach oder auch dreifach verbrückende μ_3 -Liganden vorkommen,^[11–13] treten bei isolierten Clustern und Monomeren terminale Liganden auf.^[14,15] Vierfach verbrückende μ_4 -Liganden werden wiederholt in Doppel- und Dreifachstränge festgestellt.^[16,17] In der Literatur sind μ_5 - und μ_6 -Verbrückungen ebenfalls vertreten, jedoch nur bei wenigen Iodocuprat(I) Gerüststrukturen.^[18,19] Wobei die dabei vorkommenden Kupferatome eine starke Fehlordnung besitzen. Der Grund für eine höhere Koordination bei Iodoliganden in Halogenocuprate(I) liegt an den längeren Abständen $d(\text{Cu-I})$ gegenüber den $d(\text{Cu-X})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Ebenfalls bekannt ist die μ_8 -Verbrückung. Das Komplexanion $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5-}$ umfasst ein kuboktaedrisches Cluster mit einem zentralen μ_8 -Iodoliganden, welches von acht Kupferatomen umgeben ist.^[20] Die höchste bekannte Koordination dieser Art kommt bei zwölfmal verbrückenden zentralen μ_{12} -Iodatomen vor.^[21] Chloro- und Bromoliganden gehen solche hohen Verbrückungen nicht ein, da aufgrund der kürzeren Bindung die Kupferatome sich zu nahekommen würden und ihre elektrostatische und sterische Abstoßung somit stark zunehmen würde.

Je nach Zusammensetzung der kleinsten Bausteine entstehen unterschiedliche Anionencluster. Zusammenfassend können die Strukturen der Halogenocuprate(I) in drei große Klassen gegliedert werden: Insel-Halogenocuprate(I)^[22–28], *catena*-Halogenocuprate(I)^[29–38] und mehrdimensionale-Halogenocuprate(I).^[18,33,39–44]

Die nulldimensionalen Monomere und Cluster, die in Analogie zu den Inselsilikaten, als Insel-Halogenocuprate(I) charakterisiert werden, umfassen sowohl nulldimensionale Monomere wie beispielsweise das $[\text{CuBr}_2]^-$ Komplexanion^[8] als auch mehrkernige Cluster $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ Komplexanion.^[45] Für diese Gruppe existiert eine Vielzahl an Vertretern in der Literatur^[46–50] und ist ebenfalls ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Dabei entstehen die Komplexanionen, wie alle Halogenocuprate(I) durch die Kombination der Monomeren aus **Abbildung 1.1.1-1**, mit den verbrückenden Halogenoliganden. Wobei die Kupferatome bei den Insel-Halogenocuprate(I) häufiger in trigonaler und linearer Koordination auftreten, als im Vergleich zu den stärker kondensierten Halogenocupraten(I). Die einfachste Zusammenstellung ist ein Dimer, wie beispielsweise das $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Anion, welches über μ -verbrückende Halogenoliganden aus zwei kantenverknüpften CuX_2 -Einheiten gebildet wird ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die literaturbekannte Verbindung 2-Phenyl-3,4-dihydroisoquinolinium hemikis(bis(μ_2 -bromo)-bromo)-dicuprat(I)^[51] zeigt ein planares Konformer der $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Einheit, welches aus der Verknüpfung zweier trigonal koordiniertes Kupfer(I)atom entsteht, vgl. **Abbildung 1.1.1-2**.

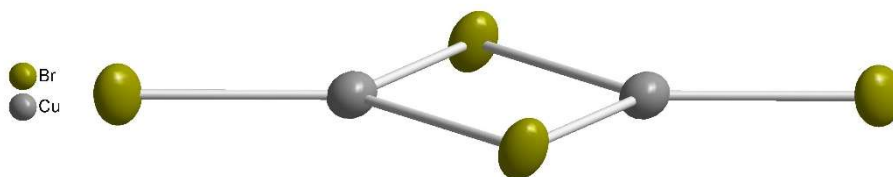


Abbildung 1.1.1-3 Planare Konformer des $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Komplexanion.^[51]

Ebenfalls literaturbekannt ist ein Dimer, welches aus zwei verknüpften Tetraedern gebildet wird. **Abbildung 1.1.1-3** zeigt das Dimer $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ aus der Verbindung sesquikis(1,4-dibutyl-1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane)tetrakis(μ -iodo)-diiodo-tri-Kupfer, welches aus zwei kantenverknüpften Tetraedern und einem trigonal koordinierten Cu-Atom besteht.^[52] Die Brückenatome zwischen den Zentralatomen M von verknüpften Tetraedern streben einen bestimmten Bindungswinkel an und gestatten nur Bindungswinkel in einem bestimmten Bereich. Diese liegen in der Regel für verknüpfte Tetraeder ohne Verzerrung zwischen $66 - 70.5^\circ$.^[53] Dabei kann der Bindungswinkel durch gegenseitiges Verdrehen der Polyeder innerhalb gewisser Grenze variiert werden. Verzerrungen treten hierbei häufig auf, dadurch bietet es zusätzliche Variationsbreiten für den Bindungswinkel der Brückenatome. Somit sind die Tetraeder-Einheiten im literaturbekannten $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Anion in **Abbildung 1.1.1-3** mit den Bindungswinkeln von 61.78° bzw. 64.17° leicht verzerrt.

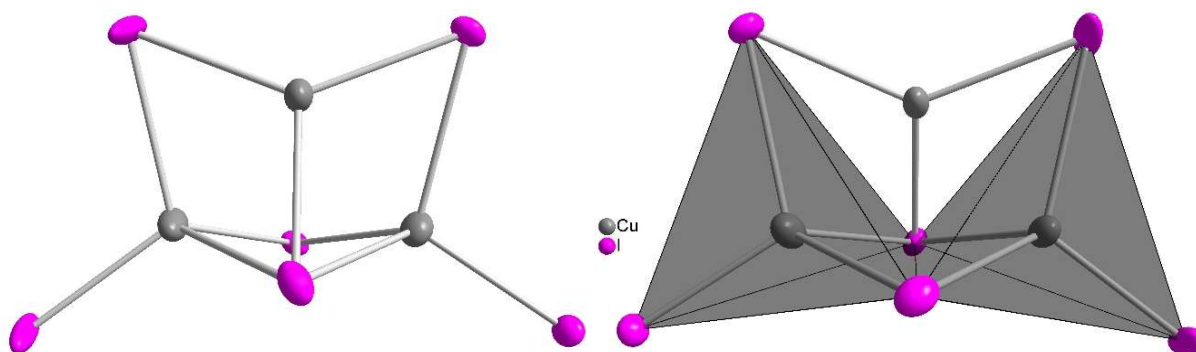


Abbildung 1.1.1-2 Kantenverknüpfte Tetraeder mit trigonal koordiniertem Cu-Atom im $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Komplexanion.^[52]

Die literaturbekannte Verbindung tris(tetra-n-butylammonium)(μ_6 -iodo)-bis(μ_3 -iodo)-hexakis(μ_2 -iodo)-hexa-Kupfer(I)^[32] verdeutlicht die mögliche höhere Koordination bei Iodoliganden in Halogenocuprate(I) (**Abbildung 1.1.1-4**). Das Komplexanion $[\text{Cu}_6\text{I}_9]^{3-}$ in diesem Beispiel setzt sich aus flächen- und kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern zusammen, die über einen μ_6 -verbrückenden Iodoliganden verknüpft sind.

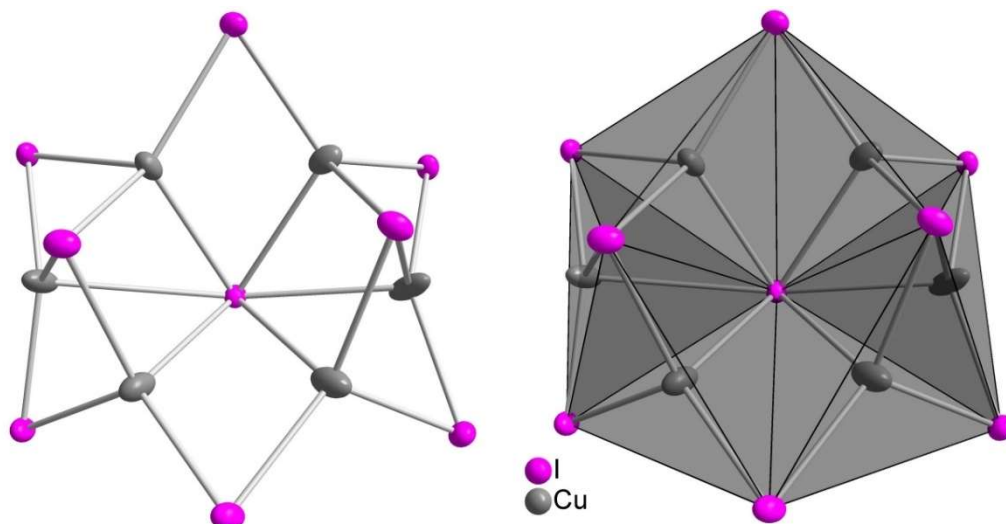


Abbildung 1.1.1-4 Flächen- und eckenverknüpfte Tetraeder koordiniert über μ_6 -verbrückender Iodoligand.^[32]

Neben monomeren, dimeren und oligomeren Strukturen können Halogenocuprate(I) auch eindimensionale Polymere ausbilden. Die Gruppe der kettenförmigen Verbindungen, die sogenannte *catena*-Strukturen (*catena*: lat. Kette), werden überwiegend aus CuX_4 -Tetraedern gebildet ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Trotz der weitergehenden Beschränkung auf diese Baugruppe wird eine große strukturelle Vielfalt durch die Variabilität möglicher Verknüpfungsmuster der Baueinheiten ermöglicht. Dabei kommen Verknüpfungsmöglichkeiten wie Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung vor, wobei innerhalb einer Verknüpfungsart noch unterschiedliche Verknüpfungswinkel bestehen können.^[3,13,54] Jedoch sind Verbindungen in der Literatur vertreten, die keine CuX_4 -Tetraeder aufweisen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Verbindung tris(Tetraethylammonium) *catena*-[(μ -chloro)-nonakis(μ -chloro-)hepta-Kupfer(I)]^[12] in **Abbildung 1.1.1-5** zeigt lediglich μ -Chloroliganden bzw. trigonale und lineare Kupferkoordination.

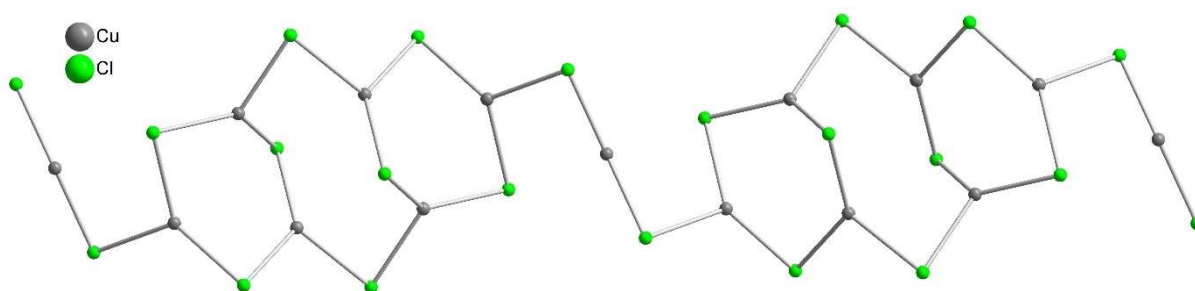


Abbildung 1.1.1-5 *catena*-Halogenocuprat(I) gebildet aus linear und trigonal koordinierten Kupferatome.^[12]

Folgende Literaturbeispiele in **Abbildung 1.1.1-6** sollen die Vielfalt dieser Gruppe veranschaulichen.^[11,38,55,56]

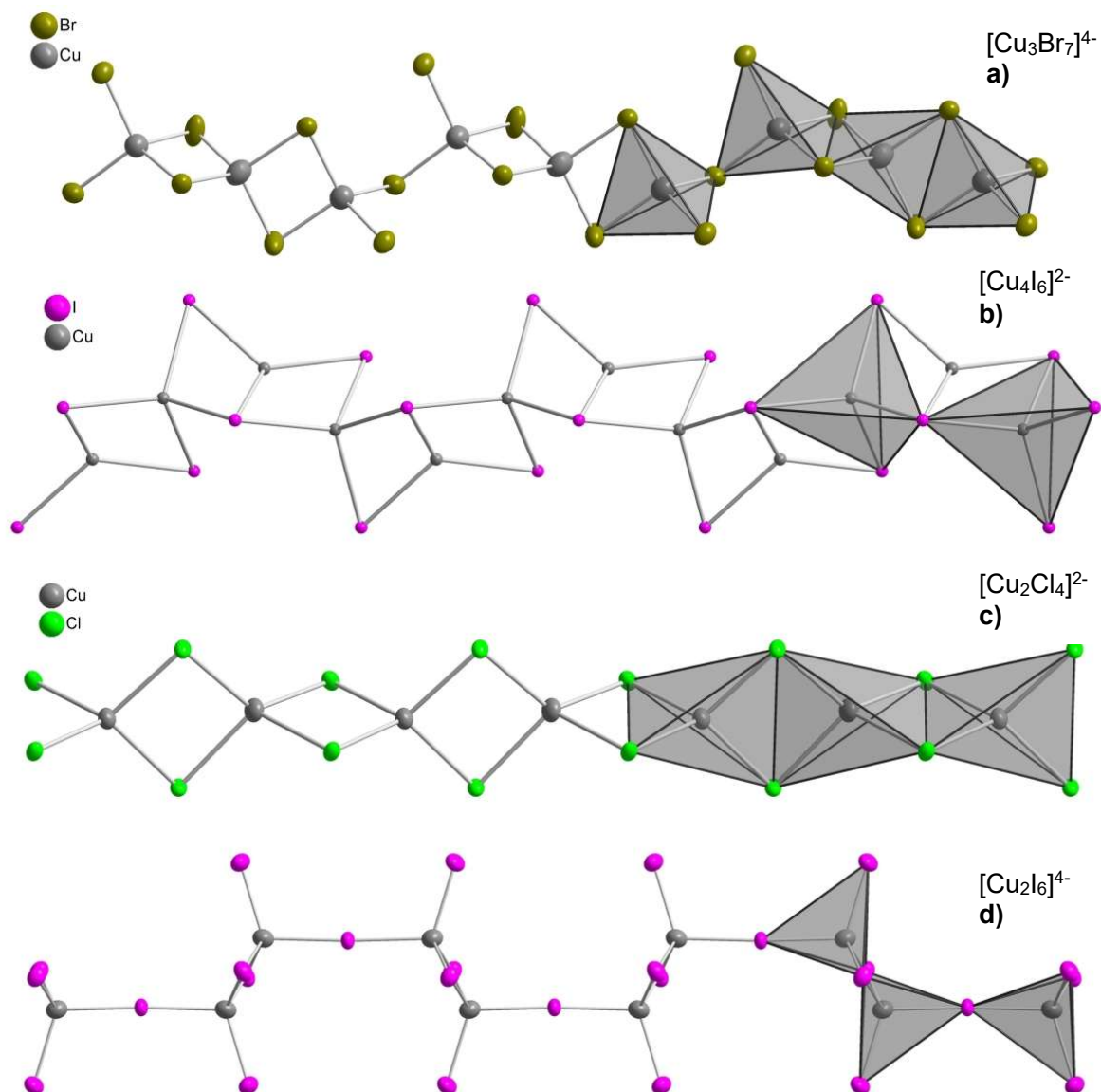


Abbildung 1.1.1-6 Literaturbeispiele für unterschiedliche Verknüpfungskombination der CuX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[11,38,55,56]

Catena-Halogenocuprate(I) mit Doppel- bzw. Dreifachstränge aus kantenverknüpften CuX_4 -Tetraedern sind ebenfalls in der Literatur bekannt, wobei hier zwischen diagonal benachbarten CuX_4 -Tetraedern auch Eckenverknüpfungen auftreten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). **Abbildung 1.1.1-7** zeigt einen Doppelstrang aus $[\text{Cu}_4\text{Br}_4]^{2-}$ -Einheiten und einen Cu_3I_4 -Dreifachstrang.^[16,57]

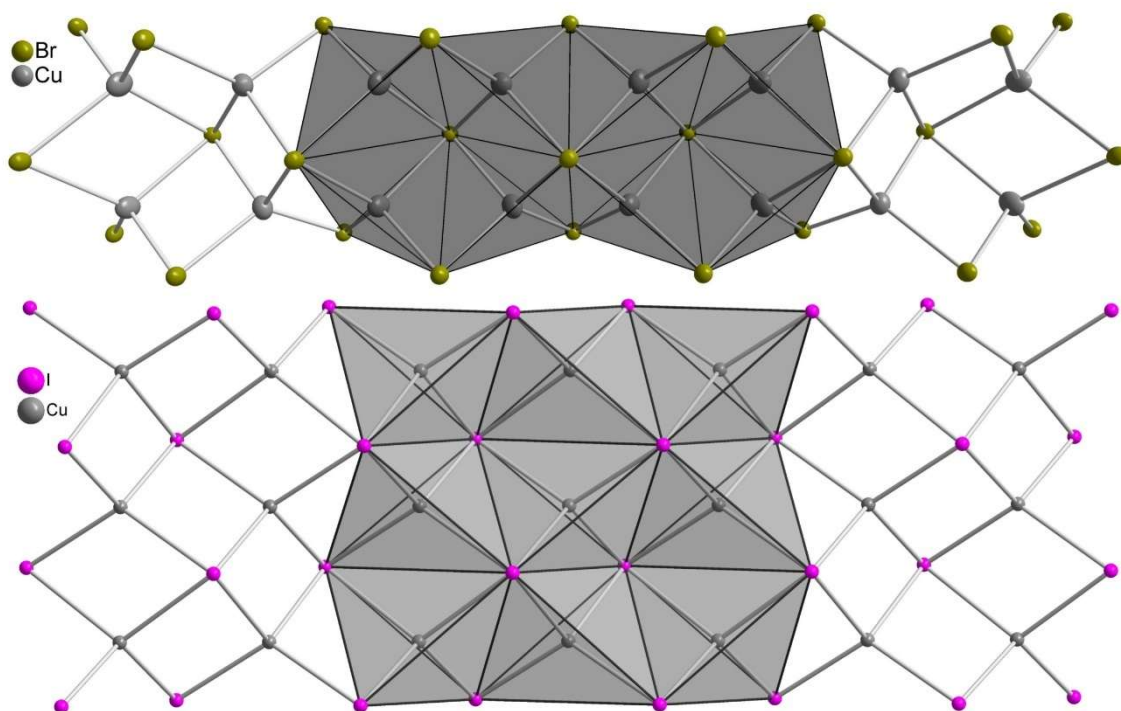


Abbildung 1.1.1-7 oben: Cu_4Br_6 -Doppelstrang; unten: Cu_3I_4 -Dreifachstrang.^[16,57]

Für das Polyanion mit der Summenformel $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$, welches sich abwechselnd aus flächen- und kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern zusammensetzt, existieren sogar drei unterschiedliche Konformere. Wobei solche Polyanionen fast ausschließlich in Iodocupraten(I) vorkommen. Zur Differenzierung der drei Konformere müssen die Polyanionen als Kette von kantenverknüpften Cu_2I_2 -Rhomben betrachtet werden. Die Unterschiede der Konformere ergibt sich aus dem dritten Iodatome, welches μ -verbrückend ist. Dabei ergibt sich die Möglichkeit für die Iodoliganden, oberhalb oder unterhalb des Rhombenstrangs zu verbrücken. Daraus ergibt sich nach Nurtaeva und Holt^[4] die Konformation: *up down up down*, *up up down down* und *up up up up*, siehe **Abbildung 1.1.1-8**. Am häufigsten ist es jedoch der Fall, dass die Iodoliganden abwechselnd ober- und unterhalb der Rhombenkette positioniert sind (*up down up down*), beispielsweise mit $[\text{K}(15\text{-Krone-5})]^{[4]}$ oder Tetraethylammonium.^[13] Der zweite Fall, der ebenfalls häufig anzutreffen ist, bezieht sich auf die Andornung von jeweils zwei Iodoliganden, die ober- und unterhalb der Stränge liegen (*up up down down*) mit Rubidium- und Cäsium(15-Krone-5) Komplexen.^[4] Bei der *up up up up* Abfolge mit 2,4,6-Triphenylthiopyrilium^[58] befinden sich alle μ -Iodoliganden auf derselben Seite der Rhombenkette, dabei ergibt sich für das Polyanion eine helixförmige Struktur.

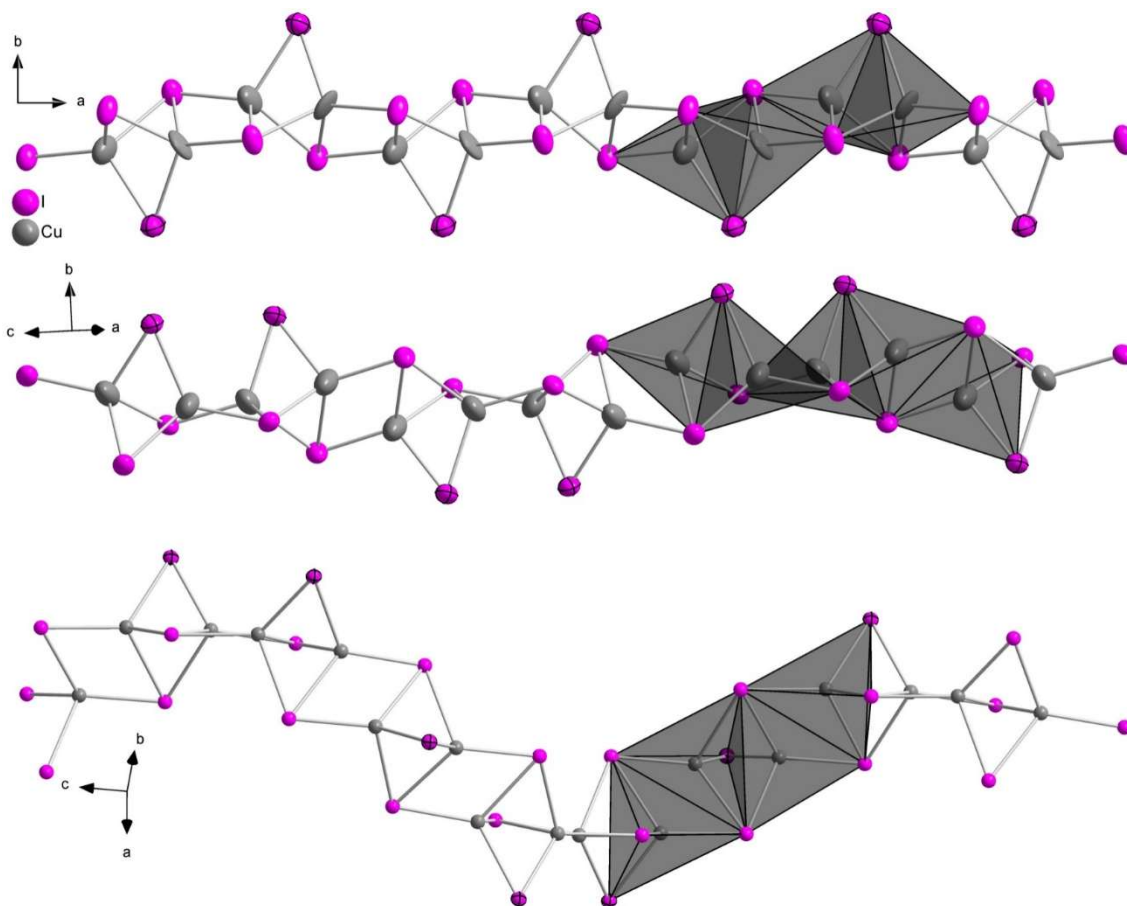


Abbildung 1.1.1-8 oben: *up down up down*; mitte: *up up down down*; unten: *up up up up*.^[4,13,58]

Eine weitere Gruppe der Halogenocuprate(I), deutlich seltener als die Insel- und *catena*-Halogenocuprate(I), sind die mehrdimensionalen Gerüstcuprate(I). Eine derartige Verbindung zeigt die **Abbildung 1.1.1-9**. Das Anioncluster der Verbindung *catena*-[bis(1,1',1''-(benzen-1,3,5-triyl)tris(3-methyl-1H-imidazol-3-ium)) henxisakis(μ -iodo)-pen-tadeca-Kupfer(I)]^[43] besteht aus $[\text{Cu}_{15}\text{I}_{21}]^{6-}$ -Einheiten, die sich zu einer Kette verbinden, wobei diese sich wiederum über μ -verbrückende Iodoliganden mit weiteren Ketten zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur verknüpfen.

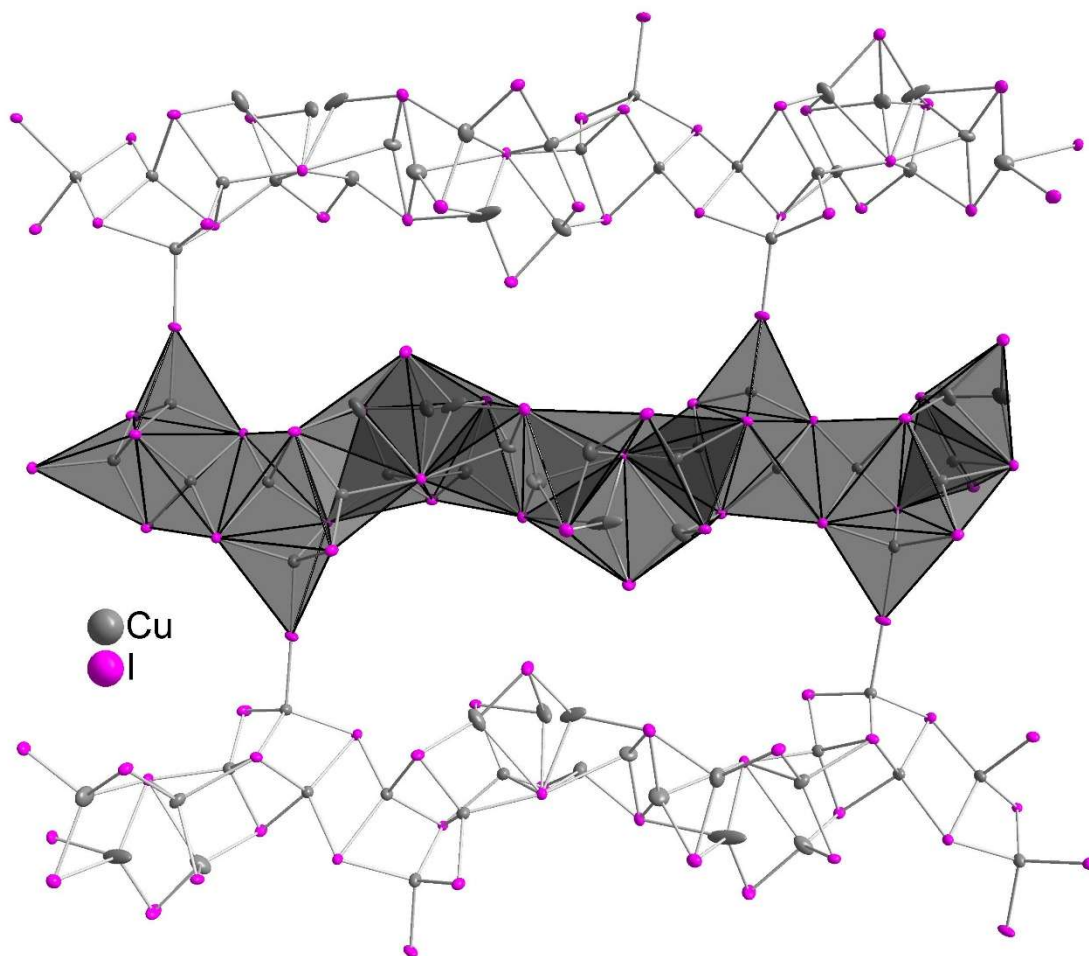


Abbildung 1.1.1-9 Mehrdimensionale Schichtstruktur des Komplexanions der Verbindung $2[\text{Cu}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_6][\text{Cu}_5\text{I}_{21}]$.^[43]

Die Größe des gebildeten Komplexanions in Halogenocuprate(I) und die Art der auftretenden Bausteine hängen stark von dem eingesetzten Kation ab. Dabei ist die Größe und Ladungsdichte des Kations entscheidend. Durch große Kationen und damit geringere Ladungsdichte, wird die Bildung kleiner, monomerer Komplexanionen mit niedriger Koordinationszahl der Kupferatome bevorzugt. Wohingegen kleine Kationen mit hoher Ladungsdichte die Bildung von polymeren Komplexanionen (*catena*-Halogenocuprate(I)) aus CuX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) fördern. Dieses Phänomen wurde von Jagner et al. untersucht und durch Beispiele aus einigen Dissertationen zusätzlich bestätigt.^[1,7,19,59–61] Beispielsweise werden durch die Verwendung von Tetraphenylphosphonium $[\text{PPh}_4]^+$ die Bildung von $[\text{CuCl}_2]^-$ und $[\text{CuBr}_2]^-$ realisiert^[62]. Im Gegensatz dazu wird bei wesentlich kleineren tetramethylierten Ammoniumion $[\text{NMe}_4]^+$ in *catena*-Cupraten(I) wie ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ und ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ erwartet.^[17,31] Im Vergleich dazu zeigen die Zintl-Ionen ein umgekehrtes Phänomen. Hier ist die Größe der Anionen und Kationen proportional zueinander. Vergleichsweise tendieren Alkalimetallkationen zu kleinen Zintl-Cluster und Kryptand- und Kronenetherkomplexe zeigen eine Tendenz zur Bildung großen Zintl-Cluster.^[63–65]

Nicht vollständig erforscht ist jedoch der Bildungsmechanismus der Halogenocuprate(I). Bei der Solvothermalsynthese oder durch den Reflux im Rundkolben oder die Überschichtung zweier Lösungen, findet die Synthese ausschließlich in Lösungen statt. Mithilfe von spektroskopischen Untersuchungen^[1,66] und Leitfähigkeitsmessungen^[67–69] der Lösung wurden die sich darin befindende Kupfer(I)spezies im Detail analysiert. Dabei ergaben sich bei den Untersuchungen, dass in der Reaktionslösung vor allem anionische Komplexe mit ein bis zwei Kupferatome vorliegen und in organischen Lösemitteln auch neutrale und kationische Cluster entstehen.^[1,67–69] Massenspektrometrische Untersuchungen mit Elektronensprayionisation bestätigt zusätzlich das Auftreten von Clustern mit bis zu sechs Kupferatomen.^[1] Die Forschungen zeigen, dass die strukturelle Vielfalt der Halogenocuprate(I) erst bei der Kristallisation aus der Reaktionslösung festgelegt wird und nahezu vollkommen kinetischer Kontrolle unterliegt.^[1]

1.1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Halogenocuprate(I) werden den ionischen Festkörpern zugeordnet. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Ionen üben den größten Einfluss auf die Stabilität der kristallinen Produkte aus, da deren Gesamtenergie größtenteils aus dieser Art der Wechselwirkung besteht. Zusätzlich spielen die schwächeren gerichteten Wechselwirkungen, beispielsweise Wasserbrückenbindungen, neben den ungerichteten Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.^[1] Die Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen den C-H- bzw. N-H-Gruppen der organischen Kationen und den Halogenoliganden des Komplexanions ausgebildet.^[1,70,71] Die Bildung der C-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindung ($X = \text{Cl, Br, I}$) ist der Grund dafür, dass 98% der bekannten Halogenocuprate(I) lösungsmittelfrei auskristallisieren.^[1] In der Literatur sind dennoch wenige Hydrate bzw. Solvate vertreten.^[58,72] Der absolute Energiebetrag solcher Bindungen ist mit ca. 1-2 kcal/mol eher gering, jedoch ist die Summe der Energiebeträge nicht zu vernachlässigen, da eine große Zahl solcher Bindungen ausgebildet werden können und somit große Auswirkungen auf die Struktur der kristallinen Produkte aufweisen.^[1] In den Halogenocuprate(I) mit organischen Kationen treten Wasserstoffbrückenbindungen auf, deren Abstände $d(\text{H}\cdots\text{X})$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) kürzer sind, als die Summe ihrer van der Waals Radien, vgl. **Tabelle 1.1.2-1**.^[73] Zwischen den Ammonium N-H-Gruppen und den Halogenoliganden der Komplexanionen kann eine wesentlich stärkere Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden. Aufgrund der größeren Polarität der N-H- bzw. O-H-Bindung, im Vergleich zur C-H-Bindung, sind diese bessere H-Brückendonoren.^[70] Damit sind die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{X})$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) zu den Ammoniumgruppen oder Wassermolekülen aufgrund der größeren Bindungsstärke meistens kürzer als die Abstände zu den Wasserstoffatomen der Alkyl- oder Arylgruppen der Kationen. Es ist zusätzlich wichtig

bei der Stärkenanalyse der Wasserstoffbrückenbindungen in Halogenocuprate(I) die Bindungswinkel $R-H\cdots X$ ($R = C, N$; $X = Cl, Br, I$) zu überprüfen, denn je näher der Bindungswinkel an 180° ist, desto stärker ist eine Wasserstoffbrückenbindung.^[74]

Tabelle 1.1.2-1 Van der Waals Radien der Halogen- und Wasserstoffatome.^[73]

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

Weitere stabilisierende Wechselwirkungen in Halogenocuprate(I) können neben Kationen und Anionen auch durch verschiedene Kationen...Kationen-Wechselwirkungen vorkommen. Diese Art von Wechselwirkungen (Aryl-Aryl-Wechselwirkungen) sind jedoch nur auf organischen Kationen mit aromatischen Resten begrenzt.^[1] Dabei lassen sich die Aryl-Aryl-Wechselwirkungen in OFF-Wechselwirkung (offset face to face) und EF-Wechselwirkungen (edge to face) unterteilen.^[1,75] OFF-Wechselwirkungen treten zwischen zwei benachbarten parallelen, aber gegeneinander versetzten Phenylringen und EF-Wechselwirkungen zwischen der Fläche eines aromatischen Rings und der Kante eines benachbarten Ringes auf. Falls lediglich eine Ecke auf einen passenden aromatischen Ring ausgerichtet ist, wird von VF-Wechselwirkung (vertex-to-face) gesprochen, dabei ist diese Art von Wechselwirkung ein Sonderfall der EF-Wechselwirkung.^[76] Die sich hieraus etablierte Schreibweise mit einem Index, zum Beispiel $(EF)_6$ veranschaulicht die Anzahl der Interaktion, falls mehr als zwei aromatische Ringe beteiligt sind. In diesem Beispiel sind sechs Ringe an der EF-Wechselwirkung involviert. Während die OFF-Wechselwirkung ausschließlich zwischen zwei Phenylringen passieren kann, finden je nachdem wie viele Phenylringe an einem Kation vorliegen auch mehr als zwei Ringe an einer EF-Wechselwirkung statt.^[75] In den meisten Fällen liegen mehrere solcher Aryl-Aryl-Wechselwirkungen gleichzeitig vor, indem zwei oder drei nebeneinander vorliegenden Wechselwirkungen kombiniert werden.^[75] Dabei führt es zum Teil zu einer starken Vernetzung der Kationen.^[77–80] Wobei neuere Forschungen aus dem Jahr 2012 beweisen, dass solche Wechselwirkungen destabilisierend sind. Es kann nur in ionischen Festkörpern existieren, da die attraktive Aryl-Aryl-Wechselwirkung von der Kation-Kation-Abstoßung übertroffen wird.^[81]

1.1.3 Photophysikalische Eigenschaften

Halogenocuprate(I) zeigen neben ihrer strukturellen Vielfalt ebenfalls interessante photophysikalische Eigenschaften. Die genaue Untersuchung diesen Eigenschaften spielt in dieser Arbeit ebenfalls eine große Rolle. Es wurde für die synthetisierten Halogenocuprate(I) jeweils die Lage des Emissionsmaximums und die Abklingzeiten der Emission bei Raumtemperatur und Tieftemperatur (77 K) untersucht. Anregungsspektren wurden ebenfalls aufgenommen. Viele Halogenocuprate(I)^[42,82–86] und auch neutrale Kupfer(I)halogenid-Cluster^[87–99] zeigen sichtbare Lichtemission bei Anregung mit UV-Licht. Eine sehr breitbandige Emission charakterisiert diese Art der Emission im Vergleich zur Linienemission von Seltenerdphophoren. Dabei kann die Emission eine Halbwertsbreite von zum Teil größer als 100 nm aufweisen, siehe **Abbildung 1.1.3-1**.

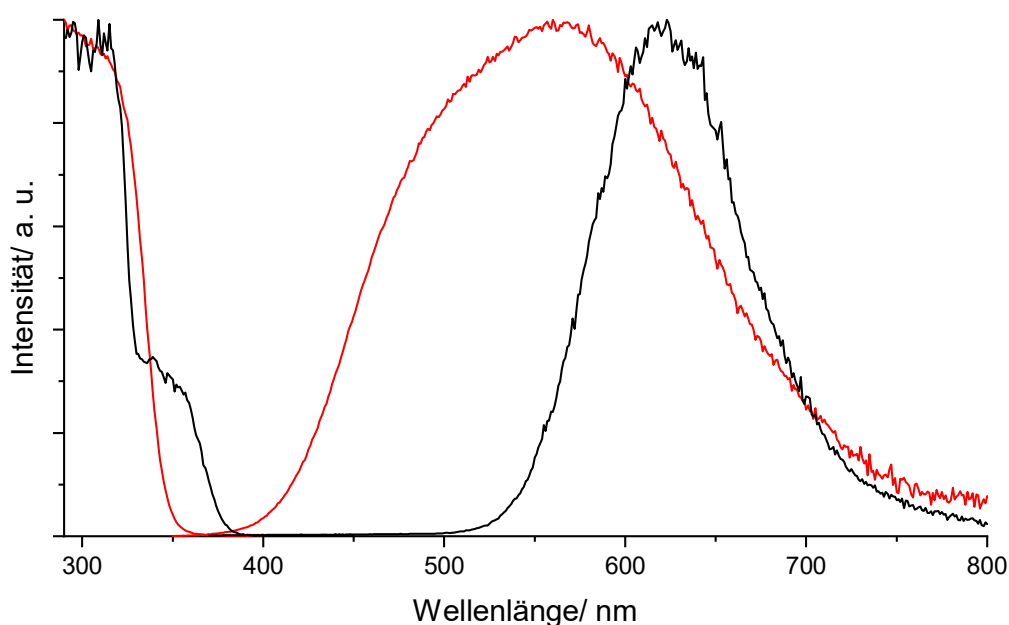


Abbildung 1.1.3-1 Anregungs- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur (rot) und Tieftemperatur (schwarz) von [PentNMePip]₂[Cu₂Br₄] (**1**), siehe **Kapitel 3.2.1**.

Wie zuvor erwähnt, weisen neutrale Kupfer(I)halogenid-Cluster Lichtemission bei Anregung mit UV-Licht auf. Dabei gelten die Verbindungen der Zusammensetzung [Cu₄I₄L₄] (L = organischer, aromatischer Ligand) als die bisher am genauesten verstandenen und untersuchten Systeme.^[87,92–97,100–107] Im Jahre 2022 erforschte ShuXin Wang et al. ebenfalls neue Verbindungen der Zusammensetzung [Cu₄I₄L₄], wobei Piperidin-Derivate als Liganden fungieren.^[89] Diese Art der Halogenocuprate(I) bestehen aus einem [Cu₄I₄]-Heterocuban, das aus durchdringenden Cu₄- und I₄-Tetraedern gebildet wird, siehe **Abbildung 1.1.3-2**. Dabei binden die organischen Liganden über eine koordinative Bindung terminal an allen vier Kupferatomen des Heterocubans.

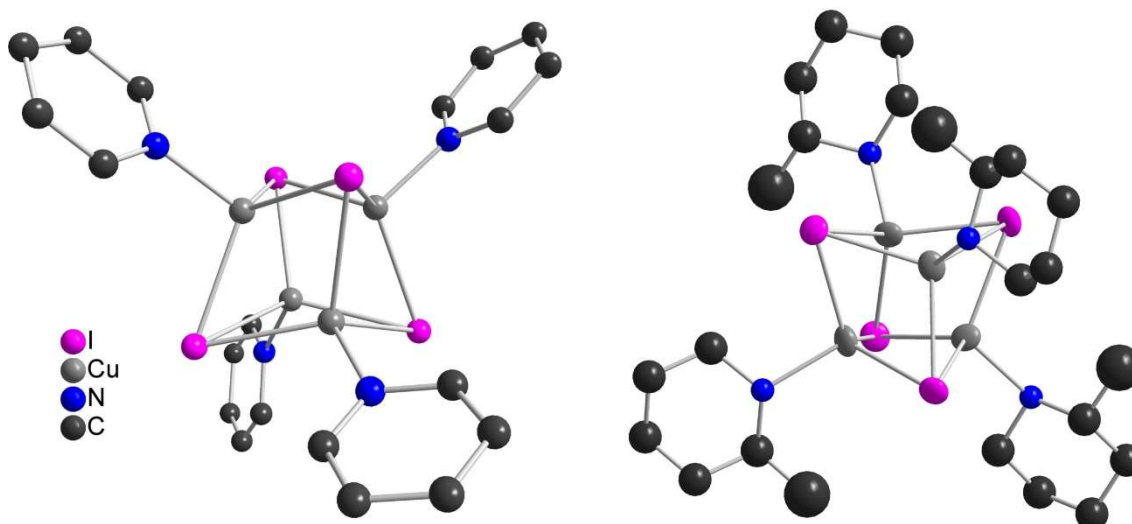


Abbildung 1.1.3-2 Cu₄I₄L₄-Heterocuban (links: L = Pyridin; rechts L = 2-Methylpiperidin).^[89,100]

Anhand der bisherigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die beobachteten Emissionen auf verschiedene elektronische Übergänge zurückzuführen sind. Bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen innerhalb der Cluster werden durch die d - s -Übergänge an den Kupfer(I)atomen ermöglicht. Dabei ändert sich die Elektronenkonfiguration von $3d^{10} 4s^0$ auf $3d^9 4s^1$. Außerdem können Charge-Transfer-Prozesse in Form von Halogen-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (XMCT) oder Halogen-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge (XLCT) zwischen den Halogenid-Liganden und den π^* -Orbitalen der organischen, aromatischen Liganden auftreten. Des Weiteren ist die Kombination von Übergängen am Kupfer und Charge-Transfer-Prozessen ebenfalls möglich. Vorausgesetzt das Anioncluster enthält mehrere Kupferatome, wird der angeregte Zustand meistens über diese delocalisiert. Darüber hinaus sind auch Übergänge möglich, welche vollständig ligandzentriert sind.^[87,92–97,101–107] Bei der Emission ist der HOMO-LUMO-Abstand von wesentlicher Bedeutung, dabei ist das HOMO unabhängig von der Art der Liganden. Das HOMO von Kupfer(I)halogenid-Clustern besteht hauptsächlich aus den d -Orbitalen der Kupferatome und nur zu einem geringen Teil aus den p -Orbitalen.^[87,92–97,101–107] Veranlasst durch die bindende Wechselwirkung führt dies bei allen diesen Verbindungen zu einem sehr großen Stoke-Shift, welches zusätzlich durch die Delokalisierung des angeregten Zustandes über dem gesamten Cluster verstärkt wird. Die bindenden Wechselwirkungen erscheinen durch die Änderung der Elektronenkonfiguration am Kupfer und führen im angeregten Zustand zu einem kürzeren Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ in den Clustern.^[87,92–97,101–107] Das LUMO der Halogenocuprate(I) wird fast überwiegend durch den unbesetzten $4d$ und $4p$ -Orbitale vom Kupferatom gebildet. In Cluster mit organischen Liganden an denen Kupferatome koordinieren, können tiefliegende π^* -Akzeptorniveaus auch zum LUMO mitwirken. Demnach können die HOMO-LUMO Übergänge als kupferzentrierte d - s -Anregung beschrieben werden. Vorausgesetzt die Liganden weisen tiefliegende π^* -

Akzeptorniveaus auf, so kann die kupferzentrierte *d-s*-Anregung mit XMCT- oder XLCT-Prozessen integriert werden. Infolgedessen treten die beschriebenen *d-s*-Übergänge, sowie XMCT-Übergänge nicht nur bei neutralen Kupfer(I)halogenid-Cluster mit organischen Liganden, sondern auch bei Halogenocuprate(I) auf. Bei isostrukturellen Komplexen mit unterschiedlichen Halogenatomen ist das Emissionsverhalten in beiden Fällen identisch. Die Kupfer *d*-Orbitale werden durch das stärkere Ligandenfeld stärker aufgespalten, womit das HOMO angehoben und der HOMO-LUMO-Abstand gesenkt wird. Dadurch wird die Lage des Emissionsmaximums mit zunehmender Elektronegativität bzw. Ligandenfeld des Halogenoliganden in der Reihe von $I < Br < Cl$ immer weiter ins Rote verschoben.^[88,95,98,102,108]

Ein weiteres bekanntes Phänomen, welches ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Temperaturabhängigkeit der Position des Emissionsmaximums der Kupfer(I)halogenidverbindungen und anderen Kupfer(I)komplexen. Hierbei wurde beobachtet, dass beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff auf ca. 77 K das Emissionsmaximum teilweise eine Rotverschiebung aufweist. Der mögliche Grund dafür ist der sogenannte Singlett-Harvesting-Prozess (siehe **Abbildung 1.1.3-3**).^[88,98,109–111] Dabei ist die Separation zwischen angeregtem Triplett-Zustand T_1 und dem angeregtem Singulett-Zustand S_1 so gering, dass bereits bei Raumtemperatur durch die vorhandene thermische Energie eine Anregung vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand beobachtet werden kann. Da bei niedriger Temperatur die Anregung vom T_1 - in den S_1 -Zustand erschwert wird und somit deutlich mehr Elektronen aus dem T_1 -Zustand abklingen, die langlebiger und energieärmer sind. Dazu würde zusätzlich die Beobachtung zutreffen, dass die Lumineszenzlebensdauer beim Abkühlen deutlich verlängert wird.

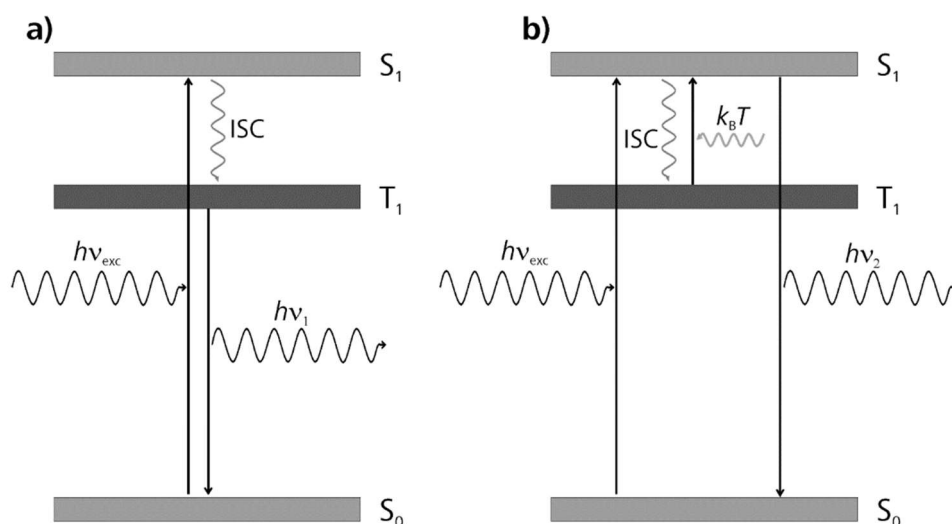


Abbildung 1.1.3-3 Schematische Darstellung der Anregung und Emission a) ohne Singlett-Harvesting und b) mit Singlett-Harvesting. ($\nu_{exc} > \nu_2 > \nu_1$)^[19]

Bei der Anregung mit einem UV-Photon wird das Cluster aus dem Grundzustand S_0 in den S_1 -Singulett-Zustand angeregt, der durch interne Prozesse in den T_1 -Triplett-Zustand übergeht, welches als inter-system-crossing (ISC) definiert wird. Normalerweise erfolgt in diesem Fall die Emission aus dem Triplett-Zustand. Durch Singlett-Harving wird eine Anregung vom T_1 - in den S_1 -Zustand gestattet, wodurch ein Gleichgewicht zwischen ISC und thermischer Anregung eingestellt wird. Die Lebensdauer der beiden Zustände ist sehr unterschiedlich. Da die Lebensdauer von S_1 deutlich kürzer ist, sind die auftretende Lumineszenz größtenteils Emissionen aus dem S_1 -Zustand, welche im Vergleich zur Emission aus T_1 -Zustand durch eine sehr kurze Abklingzeit und eine höhere Quantenausbeute spezifiziert ist.^[88,98,109–111] Somit handelt sich um eine Fluoreszenz und nicht um eine Phosphoreszenz. Nachdem die Emission zwar grundsätzlich kürzere Abklingzeiten aufweist als die Phosphoreszenz aber deutlich längere Abklingzeiten als eine echte Fluoreszenz zeigt, wird dieser Prozess auch thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence – TADF) genannt.^[88,98,109–111] Zusätzlich wurde bei den meisten lumineszierenden Halogenocuprate(I) beim Abkühlen eine deutlich geringere Halbwertsbreite der Emissionsbande erfasst.^[19,59–61] Zahlreiche Studien haben das Emissionsverhalten von Halogenocuprate(I) und ladungsneutralen Kupfer(I)halogenid-Clustern untersucht und ihr Potenzial als kostengünstige Emitttermaterialien für OLEDs untersucht.^[88,98,99,109–115]

1.2 Ziel der Arbeit

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, an die Dissertation von Christoph Meier-Rümmele und Sebastian Fäth anzuknüpfen. Ihnen ist es gelungen, neue Halogenocuprate(I) mit interessanten physikalischen Eigenschaften, basierend auf Basis von Dabco, *N*-Methylpiperidin und Piperazin-Derivaten zu erarbeiten.^[60,61] Dabei konnten sie die Strukturen von Insel- und *catena*-Halogenocuprate(I), sowie von zweidimensionalen Netzwerken aufklären.

Der zentrale Punkt dieser Arbeit besteht darin, neuartige Halogenocuprate(I) zu synthetisieren. Dabei soll der Fokus auf die Aufklärung der Kristallstruktur und der physikalischen Eigenschaften liegen. Um die Zusammenhänge der Kristallstruktur und Lumineszenzeigenschaften zu verstehen und genauer zu analysieren, wurde gezielt an den verwendeten Piperidin-Derivaten (*N*-Methylpiperidin und *N*-Ethylpiperidin) unterschiedlich alkyliert bzw. protoniert. Es wurde ebenfalls gezielt Konstitutionsisomer der Piperidin-Derivate verwendet, wie beispielsweise *n*-Methylpiperidine ($n = 2, 3, 4$) und *n*-Dimethylpiperidin ($n = 2,6; 3,5$), um aus denen hergestellten Halogenocuprate(I) gegenüberzustellen. Obwohl diese Isomere die gleiche Summenformel aufweisen, besitzen sie unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften. Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Einfluss durch die Variation der drei Halogenoliganden bei gleichem Amin.

Die als Edukte verwendeten organischen Amine basieren hauptsächlich auf Piperidin-Derivate und die dadurch erhaltenen organischen Salze sind im **Kapitel 3.1** näher beschrieben.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Synthesemethoden

2.1.1 Reinigung der Kupfer(I)halogenide

Die bei der Synthese von Halogenocuprate(I) benötigten Kupfer(I)halogenide CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden vor der Verwendung aufgereinigt. Kupfer(I)halogenide sind im Wasser schwerlösliche, farblose Feststoffe, die durch feuchten Luftsauerstoff zu Kupfer(II)halogenide oder Kupfer(II)hydroxidhalogenide oxidieren können. Dadurch waren die käuflich erworbenen Kupfer(I)halogenide leicht grünlich (CuCl), blaugrünlich (CuBr) oder violett (CuI) verfärbt. Bei der Reinigung wurden die erworbenen Kupfer(I)halogenide heiß in der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure gelöst, somit gehen diese als Halogenokomplexe $[\text{CuX}_2]^-$ und $[\text{CuX}_3]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Lösung. Durch die Verdünnung mit Wasser fällt das gewünschte, farblose Kupfer(I)halogenid aus, wobei das unerwünschte Produkt Kupfer(II)halogenid in der Lösung bleibt. Anschließend wurden das erhaltene Kupfer(I)halogenid mehrmals mit Wasser gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. Um die Oxidation zu vermeiden, wurden diese unter Argon gelagert.^[116]

2.1.2 Synthese der organischen Kationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Synthese der Halogenocuprate(I) Kupfer(I)halogenide und organische Kationen verwendet. Die Amine sind ausschließlich Piperidin-Derivate (**Abbildung 2.1.2-1**). Dabei handelt es sich um *N*-Methylpiperidin, *N*-Ethylpiperidin, *n*-Methylpiperidin ($n = 2, 3, 4$) und *n*-Dimethylpiperidin ($n = 2,6; 3,5$).

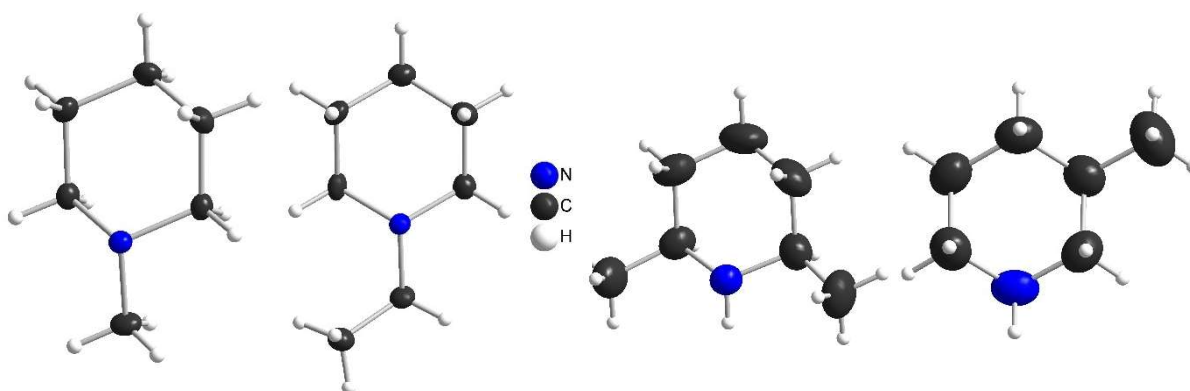


Abbildung 2.1.2-1 Zur Synthese verwendete Piperidin-Derivate; a) *N*-Methylpiperidin; b) *N*-Ethylpiperidin; c) 2,6-Dimethylpiperidin; d) 3-Methylpiperidin.

N-Methylpiperidin ist eine farblose Flüssigkeit und wird häufig zur Lösungsmittel verarbeitet. Es wird unter anderem auch als Zwischenprodukt für die Produktion des Mepiquatchlorid und zur Synthese anderer komplexer Naturstoffe oder in ionischen Flüssigkeiten verwendet.^[117–121]

Sowohl *N*-Methylpiperidin als auch *N*-Ethylpiperidin gehören zur Stoffklasse der cyclischen, tertiären Amine und können somit am Stickstoffatom, sowohl Säure-Base Reaktionen als auch Alkylierungsreaktionen eingehen. Im Vergleich dazu gehören die *n*-Methylpiperidine ($n = 2, 3, 4$) und *n*-Dimethylpiperidine ($n = 2,6; 3,5$) zu den sekundären Aminen, welche ebenfalls in flüssiger Form vorkommen. Diese dienen in der Komplexchemie oft als Liganden, unter anderem auch im lumineszierenden $[\text{Cu}_4\text{L}_4]$ -Cluster ($\text{L} = 2\text{-Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, 3,5-Dimethylpiperidin}$).^[89] Des Weiteren finden die Konstitutionsisomer *n*-Methylpiperidine ($n = 2, 3, 4$) bzw. *n*-Dimethylpiperidin ($n = 2,6; 3,5$) beispielsweise Anwendung im Bereich der Pharmazie bzw. Medizin und Biologie.^[122–126] 3-Methylpiperidin wird, wie *N*-Methylpiperidin, ebenfalls zur Synthes von ionischen Flüssigkeiten verwendet.^[127]

Als Edukt verwendete Piperidin-Derivate wurden nach einer literaturbekannten Vorgehensweise synthetisiert.^[128] Hierbei wurden im Allgemeinen Piperidin-Derivate (1 eq.) in ca. 50 mL Aceton in einem Schlenkcolben gelöst. Darauffolgend wurde die entsprechende Halogenwasserstoffsäure HX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) (1 eq.) oder ein Halogenalkan (1 eq.) langsam unter Rühren zugetropft. Durch die Zugabe von einer KOH-Ethanol Lösung wurde das Reaktionsmedium basisch eingestellt, um somit die Alkylierungsreaktion bei langkettigen Alkanen zu begünstigen.^[129] Das Reaktionsgemisch wurde für ca. eine bis drei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, bis die Alkylierung- bzw. Protonierungsreaktion vollständig abgelaufen ist. Wobei sich die Reaktionszeit mit zunehmender Alkankettenlänge erhöht und bei gleicher Kettenlänge von Iod nach Chlor zunimmt. Der Grund dafür ist, dass die ablaufende $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion durch die bessere Abgangsgruppe bei Iodidion deutlich begünstigt ist. Das dabei entstandene Piperidiniumhalogenid wurde als weißer Feststoff erhalten. Diese wurde zur Reinigung mit *n*-Pentan gewaschen und abschließend im Vakuum unter Schutzgasatmosphäre getrocknet. Die hier ablaufende Säure-Base- bzw. $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist in **Abbildung 2.1.2-2** beschrieben.

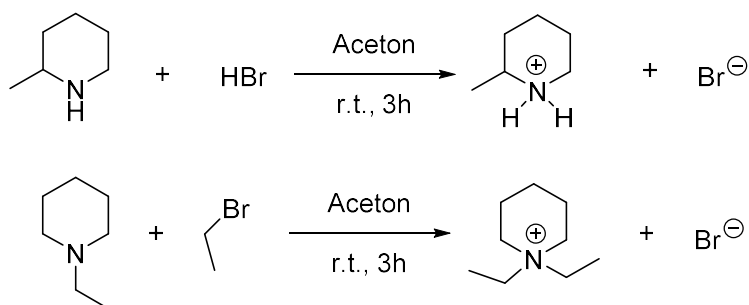


Abbildung 2.1.2-2 Reaktionsschema der Kationensynthese. oben: Säure-Base-Reaktion von 2-Methylpiperidin mit Bromwasserstoffsäure; unten: Alkylierung von *N*-Ethylpiperidin mit 1-Bromethan.

2.1.3 Solvothermalsynthese

Alle in dieser Arbeit erhaltenen Halogenocuprate(I) wurden durch Synthesen in Lösung hergestellt. Durch die begrenzte Löslichkeit des Kupfer(I)halogenids wurde auf die Solvothermalsynthese zurückgegriffen. Bei dieser Art der Synthese kann eine gute Löslichkeit der Edukte erreicht werden, da bei steigender Temperatur und Druck sich die Löseeigenschaften verschiedener Lösungsmittel drastisch verändern können, im Vergleich zu Normalbedingungen. Infolgedessen sind Reaktionen möglich, die sonst nicht ablaufen können.

Anfangs wurden bei der Solvothermalsynthese die Ausgangsstoffe in einem verschlossenen, druckfesten Gefäß mit Wasser als Lösungsmittel erhitzt, auch Hydrothermalsynthese genannt. In einem geschlossenen System bleibt das Wasser unter entsprechender Temperatur und Druck auch oberhalb seines normalen Siedepunktes flüssig. Heutzutage werden neben Wasser zahlreiche verschiedene Lösungsmittel verwendet, wie beispielsweise Ethanol, Aceton oder Ammoniak (Ammonothermalsynthese).^[130] Diese Synthesemethode bringt im Vergleich zu den konventionellen Methoden viele Vorteile. Zum Beispiel lassen sich Verbindungen mit Elementen in schwer zugänglichen Oxidationsstufen synthetisieren, was vor allem für Übergangsmetallverbindungen eine wichtige Rolle spielt.^[131] Auch für metastabile Verbindungen, wie Tellursubiodide ist die Hydrothermalsynthese von großer Bedeutung.^[132]

Zur Durchführung der Solvothermalsynthese im Rahmen dieser Arbeit wurden Autoklaven aus Stahl mit Teflon-Inlay verwendet (siehe **Abbildung 2.1.3-1**). Dabei wird der Deckel mit einem Stahlgewinde direkt auf das Stahlgehäuse geschraubt. Durch das Gewinde ist der Deckel empfindlicher und muss vor Verschmutzung geschützt werden. Die Edukte, Kupfer(I)halogenide und synthetisierte Piperidiniumionen wurden in eine ca. 8 cm lange Duranglas-Ampulle zusammen eingewogen und in ca. 0.3 mL Lösungsmittel gelöst. Da die meisten organischen Edukte hygroskopisch sind wurden alle Vorbereitungsschritte unter N₂-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dadurch wird auch die Oxidation der Kupfer(I)halogenide durch Luftsauerstoff verhindert. Die mit den Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel befüllten Glasampullen wurden unter Verwendung eines Adapters vorsichtig evakuiert. Dabei wurde das Lösungsmittel nach dem Entgasen mit flüssigem Stickstoff eingefroren, um das Entweichen des Lösungsmittels zu vermeiden. Anschließend wurde die evakuierte Ampulle an einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen und in Autoklaven gegeben. Im Inneren der Teflonhülse wurde ca. die Hälfte mit Gegendruckmedium befüllt. Beispielsweise wurde bei Aceton als Lösungsmittel Aceton als Gegendruckmedium verwendet. Es ist dabei zu beachten, dass die Teflonhülse nur etwa zur Hälfte mit Gegendruckmedium befüllt werden, da sich auch atmosphärische Luft im Stahlautoklaven befinden. Dabei übt die atmosphärische Luft beim Erhitzen ebenfalls einen Gegendruck auf die Ampulle aus. Die befüllten Autoklaven wurden

fest verschlossen und in einem Ofen mit Temperaturregler bei einer Aufheizrate von 3 °C pro Minute auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach Vollenden der isothermen Reaktion wurde der Ofen mit einer Abkühlrate von 0.04 °C pro Minute abgekühlt, um die Qualität der gebildeten Kristalle zu erhöhen. Abschließend wurden die Ampullen geöffnet und die gebildeten Halogenocuprate(I) abfiltriert und gewaschen.



Abbildung 2.1.3-1 Für Solvothermalsynthese verwendeten Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung.

Tabelle 2.1.3-1 zeigt die Drucksituation innerhalb der Ampulle bei einer Solvothermalsynthese. Es wird dabei deutlich, dass wenn Aceton als Lösungsmittel verwendet wird Wasser als Gegendruckerzeuger nicht mehr ausreichend ist, da beispielsweise bei 130 °C der Dampfdruckunterschied bereits 4.7 bar beträgt.

Tabelle 2.1.3-1 Dampfdrücke bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur/ °C	Druck/ bar Aceton ^[133]	Druck/ bar Acetonitril ^[134]	Druck/ bar Wasser ^[135]
120	6.0	2.7	2.0
130	7.4	3.5	2.7
140	9.2	4.4	3.6
155	12.3	6.2	5.4
170	16.2	8.6	7.8
180	19.2	10.5	10.0

2.1.4 Solvens-gesteuerte Reaktionen

Bei den Solvens-gesteuerten Reaktionen wurden die Synthese, im Vergleich zu Solvothermal-synthese, bei Raumtemperatur durchgeführt. Somit konnte der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionen untersucht werden. Die Probenvorbereitung ist identisch wie bei der Solvothermal-synthese und verläuft unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre. Die evakuierte und abgeschmolzene Ampulle wurde anschließend bei Raumtemperatur stehen lassen, bis eine vollständige Umsetzung der Edukte und die Bildung einer kristallinen Phase zu beobachten war. Die Reaktionszeit hierbei variiert zwischen einem Tag und mehreren Monaten.

2.1.5 Reaktionen im wässrigen Medium

Neben den zuvor erwähnten zwei Synthesemethoden wurden auch Reaktionen im wässrigen Medium durchgeführt, die nach einer literaturbekannten Vorgehensweise umgesetzt wurde.^[136] Diese Art der Synthese wurde überwiegend für die Herstellung der $Cu_2I_2L_2$ (L = 2,6-Dimethylpiperidin) Halogenocuprate(I) angewendet. Dabei wurde CuI (1 mmol) in einer gesättigten Kaliumiodid Lösung (ca. 2 mL) in einem Schnappdeckelglas gelöst. Die Zugabe von KI soll für eine höhere Halogenidkonzentration sorgen, somit die Löslichkeit des CuI im wässrigen Medium erhöhen. Dies erleichtert zusätzlich die Bildung von Halogenocuprate(I)-Komplexanionen. Anschließend wurde unter Rühren bei Raumtemperatur Piperidin-Derivate (1.2 mmol) zugetropft. Dabei fällt das erwünschte Produkt als weißer Feststoff aus. Dies wurde abfiltriert, einmal mit der gesättigten KI -Lösung und mehrmals mit Wasser gewaschen. Um das Trocknen am Vakuum zu beschleunigen, wurde noch einmal mit Ethanol gewaschen. Alle Syntheseschritten fanden unter Argon-Schutzgasatmosphäre statt.

2.2 Analysemethoden

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie ist es möglich die synthetisierten Halogenocuprate(I) und organische Kationen zu identifizieren und auf die Phasenreinheit zu untersuchen. Sämtliche aufgenommenen pulverdiffraktometrische Messungen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur, wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1.50598 \text{ \AA}$) durchgeführt. Für die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung wird ein Germaniumkristall verwendet und als Detektor wurde ein DECTRIS MYTHEN 1K in Debye-Scherrer-Geometrie in einem Winkelbereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ angewendet. Dabei wurde die Belichtungszeit probenspezifisch angepasst. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Halogenocuprate(I) und der organischen Kationen wurden diese unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines Achatmörsers zu feinen Pulvern zerkleinert und in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) eingefüllt. Die Glaskapillaren wurden mit Silikonfett luftdicht abgedichtet und anschließend am Nadelbrenner abgeschmolzen.

Mithilfe der STOE Software WinXPow^[137] wurden die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme identifiziert und die Gitterparameter verfeinert. Die erhaltenen Daten wurde mit Origin 2020^[138] abgebildet.

2.2.2 Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Für die Charakterisierung der Festkörperstruktur der synthetisierten Halogenocuprate(I) und der organischen Kationen spielt die Röntgeneinkristalldiffraktometrie im Rahmen dieser Arbeit eine wichtige Rolle. Durch die Solvothermalsynthese und Solvenz-gesteuerter Reaktionen wurden gleichmäßig und meist fehlerfrei gewachsene Kristalle erhalten, die für Röntgeneinkristalldiffraktometrie geeignet waren. Es wurden sowohl Messungen bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur unter Stickstoffkühlung (123 K) durchgeführt, dabei wurde der Kristall in 2 K/min Schritten langsam heruntergekühlt. Zur Messung standen zwei Einkristalldiffraktometer zur Verfügung. Zum einen ein SuperNova Vier-Kreis-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.70172 \text{ \AA}$) mit einem Atlas CCD-Detektor. Des Weiteren wurde ein XtaLAB Synergy-R Diffraktometer mit einem Hybrid Photon Counting (HPC) Detektor verwendet, der zwei verschiedene Röntgenquellen besitzt, vgl. **Abbildung 2.2.2-1**. So standen sowohl kurzwellige $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0.70172 \text{ \AA}$), als auch langwellige $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.50598 \text{ \AA}$) zur Verfügung.

Die Auswahl und Probenpräparation des geeigneten Einkristalls erfolgten ebenfalls unter N_2 -Schutzgasatmosphäre. Die Kristalle wurden im Fomblin-Öl unter Mikroskop separiert. Anschließend wurden diese mit möglichst wenig Öl auf einem Mylar-Loop aufgebracht und auf dem Goniometerkopf mithilfe einer Kameraoptik im Röntgenstrahl zentriert. Die Steuerung der Diffraktometer, zugleich die Einstellung der Messparameter wurde mit dem Software-Paket CrysAlisPro der Firma Rigaku Oxford Diffraction^[139] durchgeführt. Aus den reduzierten und analytisch absorptionskorrigierten Daten wurden die genaue Kristallstruktur, mithilfe von Olex2^[140] ermittelt. Zur Strukturaufklärung diente SHELXT^[141] und anschließend wurde eine full matrix least-square Verfeinerung durchgeführt. Für die Darstellung der Strukturbilder wurde das Programm Diamond 4^[142] verwendet. Zur Struktur-Literaturrecherche wurde ConQuest^[143] innerhalb der CCDC^[144] (Cambridge Crystallographic Data Centre) eingesetzt.



Abbildung 2.2.2-1 Aufbau eines Rigaku XtaLAB Synergy-R Diffraktometers.

2.3 Spektroskopische Methoden

2.3.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie liefert Schwingungsinformationen im Infrarotbereich und kann zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen verwendet werden. In Rahmen dieser Arbeit wurde die Infrarotspektroskopie zur Überprüfung des Vorhandenseins bestimmter funktioneller Gruppen angewendet. Dabei wurde ein Varian 670 IR-Fouriertransformspektrometer mit einer Gladi ATR Optic Assembly Einheit eingesetzt. Dazu wurde eine kleine Probenmenge auf ein Diamantfenster ($2.2 \times 3.0 \text{ mm}^2$) gelegt und mit einem Stempel festgedrückt. Der Messbereich liegt im Bereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (MIR). Die aufgenommenen Spektren wurden mithilfe der Resolution Pro Software von Varian Inc. Version 4.1^[145] analysiert. Die erhaltenen Daten wurden mit Origin 2020^[138] abgebildet.

2.3.2 Lumineszenzspektroskopie

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der neu synthetisierten Halogenocuprate(I) ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Dafür wurde ein Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 verwendet. Für die Probenvorbereitung wurde die zu messende Substanz zunächst fein gemörst und anschließend in eine kleine, dünne Quarzkapillare ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) gefüllt. Unter Verwendung eines Adapters wurde diese vorsichtig evakuiert und anschließend unter Vakuum abgeschmolzen. Es ist dabei wichtig, dass die Proben fein gemörst sind, denn die Lumineszenz ist ein größenabhängiges Phänomen. Die Erklärung dafür ist, dass die Intensität der Fluoreszenz mit zunehmender Kristallgröße abnimmt.^[146] Theoretische Berechnungen legen nahe, dass die Lebensdauer der angeregten Zustände mit zunehmender Kristallgröße ansteigt.^[147] Jedoch konnte manche Proben aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht fein gemörst werden. Für die meisten Verbindungen wurden jeweils eine Raumtemperatur- und eine Tieftemperaturmessung (77 K) umgesetzt. Jedoch fluoreszieren einige Verbindungen nur bei tiefen Temperaturen. Für die Tieftemperaturmessung wurden die Quarzkapillare mit flüssigem Stickstoff in einem Quarzglasdewar auf ca. 77 K gekühlt. Die Spektren wurden in nichtlinearer Messgeometrie aufgenommen. Bei den Emissionsmessungen liegen die Eintritts- und Austrittsspaltbreiten zwischen 0.6 – 4.0 nm, die je nach Intensität variiert werden können. Allgemein wurde die Emission orthogonal zur Anregung detektiert. Die zeitkorrelierte Einzelphotonzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) wurde als Technik für die Untersuchung der Lebensdauer verwendet. Dazu diente eine gepulstete Lichtquelle (Laser bzw. LED) mit passender Anregungswellenlänge.

Zusätzlich wurde eine schwache, bläuliche Lumineszenz bei der verwendeten Quarzkapillare für die Probenvorbereitung beobachtet. Zur genaueren Bestimmung der blauen Lumineszenz wurden Emissions- und Anregungsspektren bei Raum- und Tieftemperatur aufgenommen, siehe **Abbildung 2.3.2-1**. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Emissionsmaxima bei Raumtemperatur bei 285 nm und 390 nm liegen. Bei Tieftemperatur ist das Maximum bei 280 nm. Unter Verwendung von Origin 2020^[138] wurden die erhaltenen Messdaten ausgewertet und dargestellt.

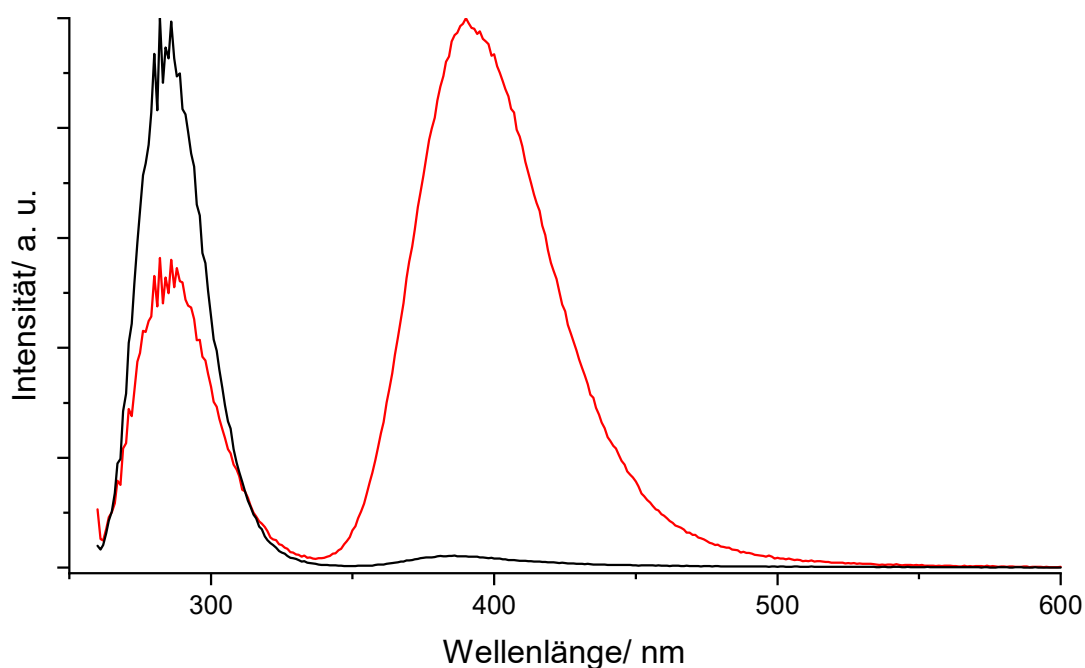


Abbildung 2.3.2-1 Emissionsspektren bei 77 K (schwarz) und Raumtemperatur (rot) einer Quarzkapillare.

2.4 Thermoanalytische Methode

Die thermoanalytische Methode dient zur Überprüfung auf Phasenumwandlung der synthetisierten Verbindungen bei Tieftemperaturen (110 K – 296 K). Mithilfe der Differential-Thermo-Analyse (DSC) wurden die zuvor fein gemörserten Substanzen vermessen. Dies erfolgt mit einer DSC 30 der Firma Mettler Toledo. Hierbei wurde eine kleine Menge der Proben in einem Aluminiumtiegel luftdicht verschlossen und in zwei Zyklen jeweils mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 10 K pro Minute vermessen. Die erhaltenen Daten wurden ebenfalls mit Origin 2020^[138] dargestellt.

3 Experimentelle Ergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen aufgeführt. Die Halogenocuprate(I) sind nach den im **Kapitel 1.1.1** aufgelisteten Kategorien Insel-Halogenocuprate(I), *catena*-Halogenocuprate(I) und mehrdimensionale Gerüstcuprate(I). Wobei mehrdimensionale Gerüstcuprate(I) im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet wurde.

Sofern nicht anders angegeben wurden Wasserstoffatome nach Möglichkeit isotrop verfeinert und sind nicht als Ellipsoide dargestellt. Die Einkristallstrukturanalysen wurden für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop berechnet und sofern nicht anders dokumentiert, als Ellipsoiden in Strukturbildern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% repräsentiert. Alle in Abbildungen vorgelegten Bindungslängen besitzen die Einheit Å. Die vollständige Auflistung der Lage- und Auslenkungsparametern finden sich im Anhang. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme bei Raum- bzw. Tieftemperatur sind ebenfalls im Anhang dargestellt. Für alle Verbindungen, sofern diese bei Anregung mit UV-Licht Photolumineszenz zeigen, wurden jeweils bei Raumtemperatur und Tieftemperatur (77 K) Emissions- und Anregungsspektren und Abklingzeiten vermessen. Wenn nicht anders erfasst, wurden die synthetisierten Halogenocuprate(I) ausschließlich als farblose, kristalline Produkte erhalten.

3.1 Synthetisierte organische Kationen

Die in dieser Arbeit synthetisierten organischen Kationen basieren ausschließlich aus Piperidin-Derivaten und wurden wie im **Kapitel 2.1.2** lediglich mithilfe von Säure-Base- und S_N2-Reaktionen hergestellt. Durch die Alkylierungsreaktion lässt sich die Größe der Kationen, somit ihre Ladungsdichte variabel einstellen. Alle organischen Kationen wurden als farbloser Feststoff erhalten. Die dazu gehörige Pulverdiffraktogramme sind im Anhang dargestellt. In diesem Unterkapitel sollen ein paar Vertreter der organischen Kationen, deren Einkristalldaten nicht literaturbekannt sind genauer beschrieben werden.

3.1.1 *N*-Methylpiperidiniumhalogenide (*Hal* = Br, I)

Die Verbindung *N*-Propyl-*N*-Methylpiperidiniumiodid (PropNMePipI) (**E1**) wurde durch die im **Kapitel 2.1.2** beschriebene, literaturbekannte S_N2-Reaktion in einem basischen Medium durch Zugabe von KOH synthetisiert.^[128,129] Dazu wurde *N*-Methylpiperidin in ca. 50 mL Aceton gelöst und anschließend im Verhältnis von 1:1 mit 1-Iodpropan versetzt. Nach ca. 3 h Reaktionszeit wurden die ausgefallenen, farblosen Feststoffe abfiltriert und mehrfach mit Aceton und *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Um für Einkristalldiffraktometrie geeignete Kristalle zu gewinnen, wurde das Rohprodukt mit Ethanol umkristallisiert. Dabei wurde **E1** als farblose, block-förmige Kristalle erhalten und kristallisiert isotyp zu der bereits literaturbekannten Bromid-Verbindung^[148] orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Zellkonstanten $a = 12.341(1)$ Å, $b = 12.140(1)$ Å, $c = 14.011(1)$ Å, $V = 2233.9(1)$ Å³ und $Z = 8$. Weitere struktur- und kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.1.1-1** aufgelistet.

Tabelle 3.1.1-1 Kristallographische Daten der Verbindung **E1** und PropNMePipBr.^[148]

Summenformel	C ₉ H ₂₀ NI (E1)	C ₉ H ₂₀ NBr ^[148]
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	269.17	222.17
Messtemperatur/ K	123	190
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 12.341(1)$ $b = 12.140(1)$ $c = 14.011(1)$	$a = 12.5448(17)$ $b = 11.9377(14)$ $c = 13.934(2)$
Zellvolumen/ Å ³	2233.9(1)	2086.7(5)
Z	8	8
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	-
Kristallgröße/ m ³	0.15 × 0.09 × 0.08	0.2 × 0.2 × 0.2
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.601	1.414
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	2.817	3.886
$F(000)$	1069.3	928
Strahlung, λ / Å	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Messbereich/ °	5.44 bis 104.22	2.77 bis 18.22
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 24$, $-23 \leq k \leq 19$, $-33 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 14$, $-13 \leq k \leq 11$, $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	32045	12597
Unabhängige Reflexe	9307	
R_{int} , R_{sigma}	0.0228; 0.0307	
Data/Restraints/Parameter	9307/0/103	
Goodness-of-fit on F^2	0.972	
Gütefaktoren [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0298$, $wR_2 = 0.0489$	
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.0560$	
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.45/-1.83	

In **Abbildung 3.1.1-1** ist die asymmetrische Einheit von **E1** mit Atombezeichnung (links) und in Sesselkonformation dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Propylgruppe in der sterisch ungünstigeren axialen Position ausgerichtet ist, wie die literaturbekannte, analoge Bromverbindung. Das negativ geladene Iodidion wird durch das positiv geladene propylierte *N*-Methylpiperidinium-Kation als Gegenion neutralisiert.

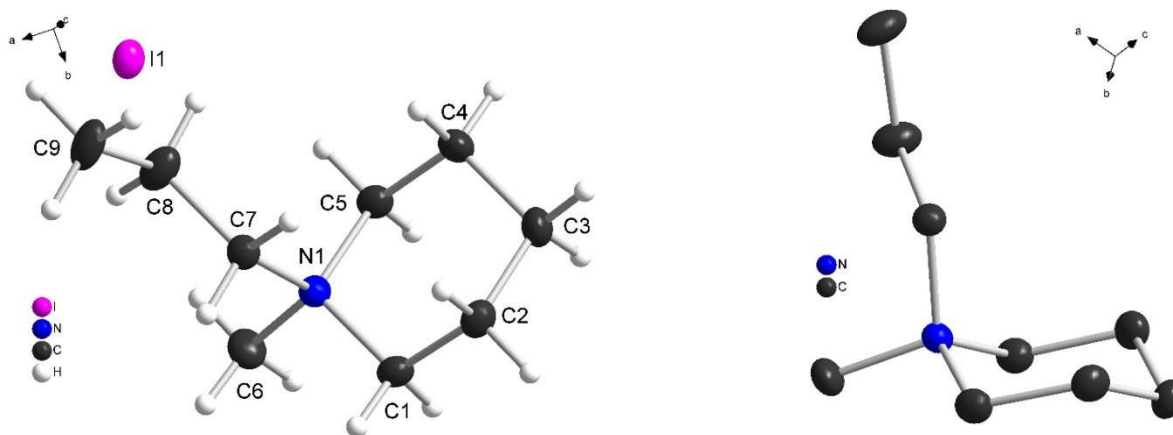


Abbildung 3.1.1-1 links: Asymmetrische Einheit der Verbindung **E1** mit Atombezeichnung; rechts: **E1** mit axiale Propylgruppe.

Das propylierte *N*-Methylpiperidinium-Kation ist über C-H...I Wasserstoffbrückenbindungen an den entsprechenden Iodidionen koordiniert. Bei der Betrachtung von **Abbildung 3.1.1-2** fällt auf, dass das Iodidion von drei umliegenden Kationen umgeben ist. Die darin abgebildete Abstände $d(\text{H}\cdots\text{I})$ sind in **Tabelle 3.1.1-2** aufgelistet und liegen im Bereich von 3.038(1) – 3.121(1) Å, damit kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Iod (3.18 Å).^[73] Die großen Abstände deuten darauf hin, dass es sich hier nur um sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen handelt. Jedoch wird zusätzlich den Bindungswinkel C-H...I analysiert, denn je näher der Bindungswinkel an den idealen 180° liegt, desto stärker ist diese Wasserstoffbrückenbindung.^[74] Die Bindungswinkel liegen hier bei 160.1(1)° und 162.3(1)°.

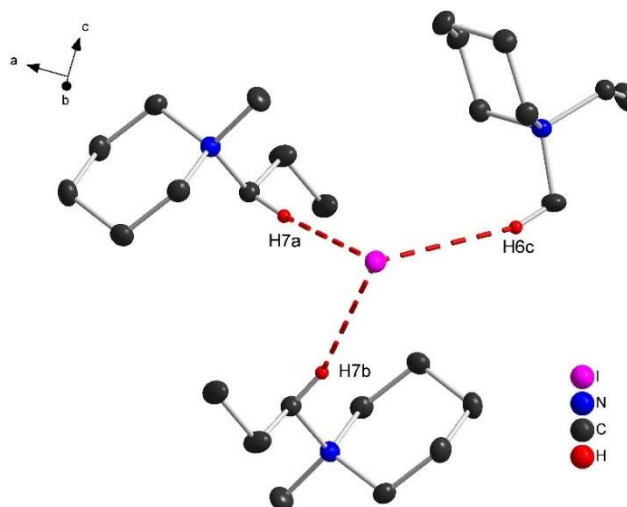


Abbildung 3.1.1-2 Koordination des Iodidions an die umliegenden Kationen, dargestellt durch gestrichelt eingezeichnete Wasserstoffbrückenbindungen. Nicht involvierte H-Atome sind nicht dargestellt.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.1.1-2 Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **E1**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Winkel/ °
I...H6c	3.038(1)	C6-H6c...I	162.3(1)
I...H7a	3.137(1)	C7-H7c...I	160.1(1)
I...H7b	3.126(1)	C7-H7b...I	162.3(1)

Die Bindungen mit einer Länge bis zur Summe der van der Waals Radien^[73] führen zur Vernetzung der Kationen und Anionen, dabei entsteht ein Netzwerk aus schichtartigen Faltblattstrukturen innerhalb der *ac*-Ebene, vgl. **Abbildung 3.1.1-3**. Die Schichtstrukturen sind parallel entlang der *b*-Achse gestapelt. Zudem sind innerhalb der Schichtstruktur zahlreiche Rauten zu erkennen. Hierbei bilden die Iodidionen und die Wasserstoffe der Piperidiniumionen die Ecken der Rauten.

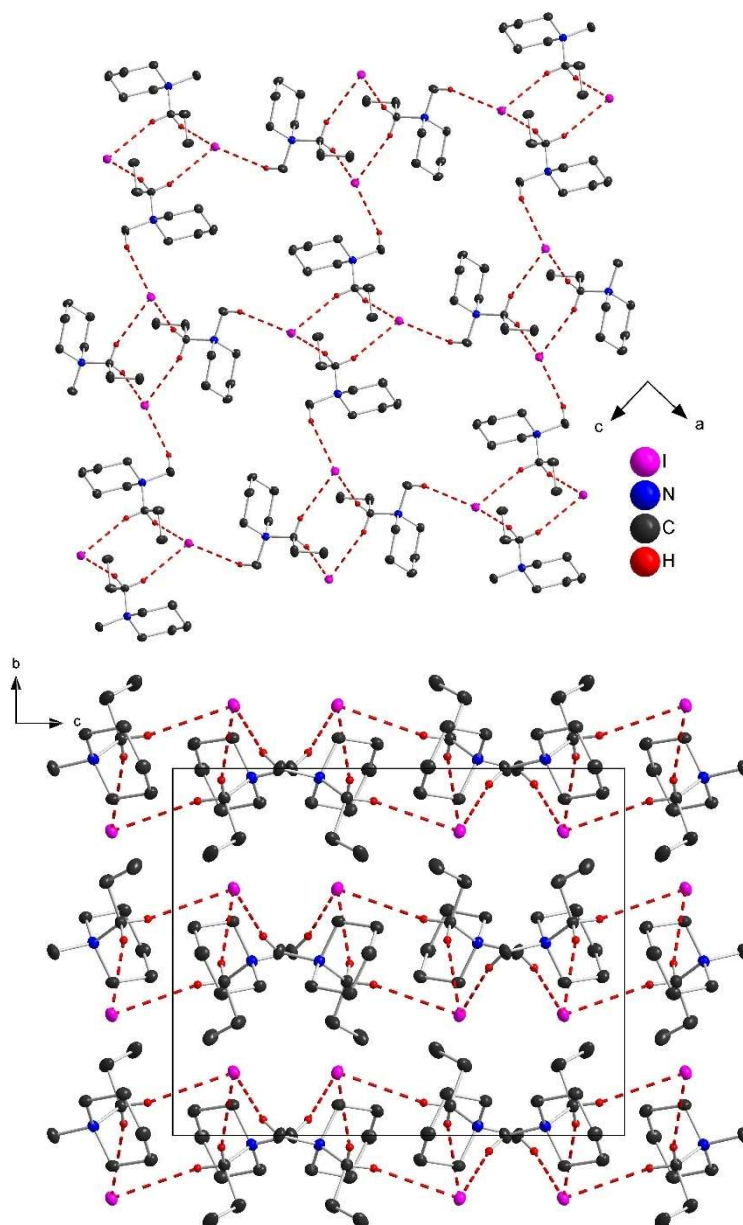


Abbildung 3.1.1-3 oben: Schichtstruktur gebildet aus Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der *ac*-Ebene; unten: Elementarzelle von **E1** entlang der *a*-Achse.

Die Verbindung **E1** wurde mithilfe der Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft und das erhaltene Pulverdiffraktogramm (siehe **Kapitel 6.2**) wurde indiziert und verfeinert. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Reflexe zeigen, dass neben der Hauptphase noch Nebenphasen zuerkennen ist. Aufgrund des geringen Anteils der Nebenphase wurde **E1** dennoch für die Synthese der Halogenocuprate(I) verwendet.

3.1.2 *N*-Ethylpiperidiniumhalogenide (*Hal* = Br, I)

3.1.2.1 *N*-Ethylpiperidiniumhalogenide (*Hal* = Br, I)

Die Piperidiniumsalze *N*-Ethylpiperidiniumbromid (HNEtPipBr) (**E2**) und *N*-Ethylpiperidiniumiodid (HNEtPipI) (**E3**) wurden in einer einfachen Säure-Base Reaktion in Aceton hergestellt. Dabei wurde *N*-Ethylpiperidin (1 eq.) jeweils langsam mit Bromwasserstoffsäure (1 eq.) bzw. Iodwasserstoffsäure (1 eq.) versetzt. Die dabei erhaltenen farblosen Salze wurden anschließend abfiltriert und mehrfach mit Aceton und *n*-Pentan gewaschen und zuletzt unter Vakuum getrocknet. Um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden die Kristalle aus einer gesättigten Lösung in Ethanol gezüchtet. Innerhalb kurzer Zeit kristallisieren **E2** und **E3** in Form von farblosen Plättchen aus. Die Bromid-Verbindung (**E2**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29). **E3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Kristallographischen Daten sind in **Tabelle 3.1.2-1** aufgelistet.

Tabelle 3.1.2-1 Kristallographische Daten der Verbindung **E2** und **E3**.

	C ₇ H ₁₆ NBr (E2)	C ₇ H ₁₆ NI (E3)
Summenformel	C ₇ H ₁₆ NBr (E2)	C ₇ H ₁₆ NI (E3)
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	194.12	241.11
Messtemperatur/ K	123	293
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pca2_1$ (Nr. 29)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 7.364(1)$ $b = 12.296(1)$ $c = 9.890(1)$	$a = 5.971(1)$ $b = 24.644(1)$ $c = 7.047(1)$
Winkel	-	$\beta = 105.76(1)^\circ$
Zellvolumen/ Å ³	895.5(1)	998.0(1)
Z	4	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.14 × 0.109 × 0.046	0.052 × 0.032 × 0.021
Berechnete Dichte $\rho_{\text{cal}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.440	1.605
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)/ \text{mm}^{-1}$	5.634	24.654
F (000)	398.1	472.0
Strahlung, $\lambda/ \text{Å}$	CuK α ($\lambda = 1.54184$)	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ Messbereich/ °	7.18 bis 148.92	7.1174 bis 145.722
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 7, -15 \leq k \leq 15,$ $-12 \leq l \leq 12$	$-7 \leq h \leq 7, -25 \leq k \leq 30,$ $-8 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	8448	10363
Unabhängige Reflexe	1696	1945
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0226; 0.0167	0.0248; 0.0143
Data/Restraints/Parameter	1696/1/84	1945/0/88
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.091
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0201, wR_2 = 0.0596$	$R_1 = 0.0227, wR_2 = 0.0583$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0205, wR_2 = 0.0599$	$R_1 = 0.0254, wR_2 = 0.0595$
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.41/-0.30	0.69/-0.64
Flack Parameter	-0.23(1)	-

Abbildung 3.1.2-1 zeigt die asymmetrische Einheit von **E2** und **E3** und die jeweilige Verbindung in Sesselkonformation. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ethylgruppe die äquatoriale Position einnimmt.

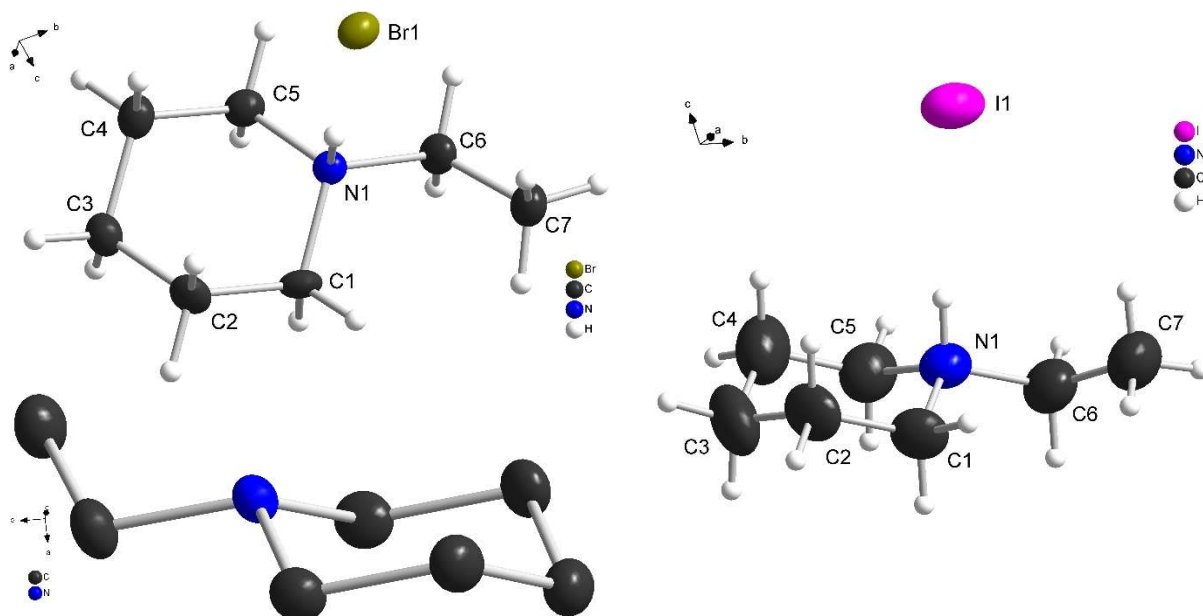


Abbildung 3.1.2-1 Asymmetrische Einheit von **E2** (linksoben) und **E3** (rechts) mit Atombezeichnung und **E2** (linksunten) in Sesselkonformation.

Das Bromidion wird über Wasserstoffbrückenbindung von drei umliegenden Kationen koordiniert, vgl. **Abbildung 3.1.2-2**. Die bei **E2** dargestellten Bindungslängen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ liegen im Bereich von 2.295(1) Å und 3.027(1) Å. Die Bindungswinkel liegen jeweils im Bereich von 148.2(1)° bis 168.6(1)°. Dabei bildet das Ammoniumproton die stärkste Wasserstoffbrückenbindung mit einer Bindungslänge $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.295(1) Å und einen Bindungswinkel $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ von 168.6(1)°. Durch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ bzw. $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ entstehen die Wechselwirkungen eines Bromidions zu weiteren *N*-Ethylpiperidiniumionen. Dabei bildet sich eine nahezu planare zweidimensionale Schichtstruktur, welche in der *ac*-Ebene liegt und sich entlang der *b*-Achse parallel stapelt, vgl. **Abbildung 3.1.2-2**.

Das Iodidion hingegen ist nur durch ein umliegendes Kation über eine Wasserstoffbrückenbindung, ausgehend von einem Ammoniumproton koordiniert, welches eine Bindungslänge von 2.570(1) Å und einen Bindungswinkel von 171.5(1)° besitzt, vgl. **Abbildung 3.1.2-3**. Dabei liegt der Winkel nahe an den idealen 180°.

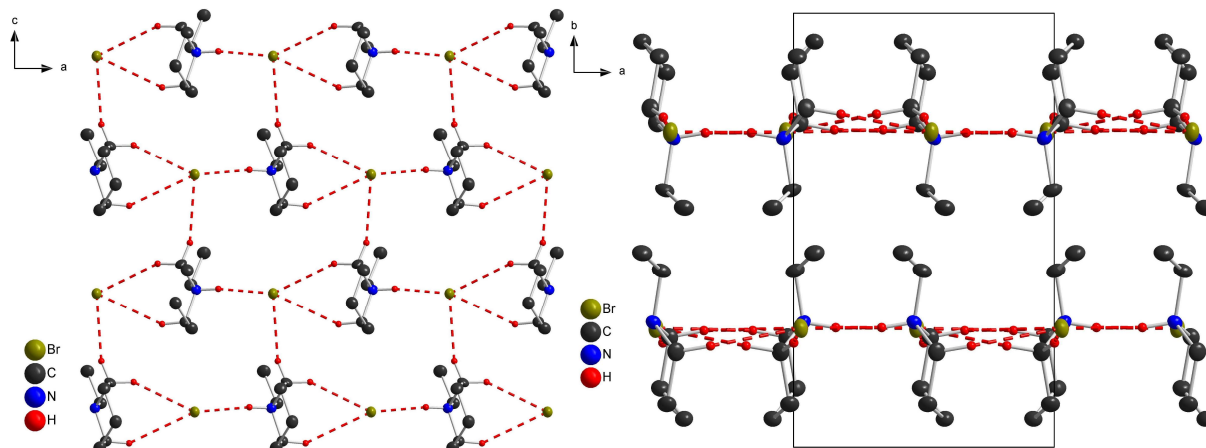


Abbildung 3.1.2-2. links: zweidimensionale Schichtstruktur. rechts: Ansicht der Elementarzelle entlang der c-Achse von **E2**.

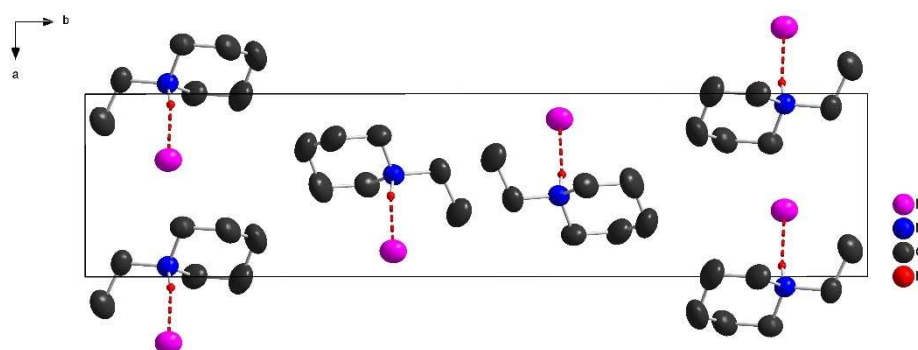


Abbildung 3.1.2-3 Ansicht der Elementarzelle von **E3** entlang der c-Achse. Wasserstoffbrückenbindungen sind rot eingezeichnet.

E2 und **E3** konnte im Rahmen dieser Arbeit phasenrein in größeren Mengen für die Synthese der Halogenocuprate(I) hergestellt werden. Um die Phasenreinheit zu untersuchen, wurden jeweils Pulverdiffraktogramme von **E2** und **E3** bei Tieftemperatur bzw. Raumtemperatur aufgenommen. Somit kristallisiert **E2** in einer orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) und **E3** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die verfeinerten Zellparameter von **E2** und **E3** aus den Pulverdiffraktogrammen sind in **Tabelle 3.1.2-2** aufgelistet, welches mit den aus den Einkristalldaten berechneten Gitterkonstanten jeweils gut übereinstimmt.

Tabelle 3.1.2-2 Vergleich der Zellkonstanten von Pulverdiffraktogramm und Einkristallmessung von **E2** und **E3**.

	Pulver	Einkristallmessung	Pulver	Einkristallmessung
	E2 (TT)	E2 (TT)	E3 (RT)	E3 (RT)
<i>a</i> / Å	7.359(1)	7.364(1)	5.969(1)	5.971(1)
<i>b</i> / Å	12.291(1)	12.296(1)	24.643(1)	24.644(1)
<i>c</i> / Å	9.884(1)	9.890(1)	7.050(1)	7.047(1)
β /°	-	-	105.84(1)	105.76(1)
<i>V</i> / Å ³	894.0(1)	895.5(1)	997.6(1)	998.0(1)

3.1.2.2 *N,N*-Diethylpiperidiniumiodid

Die Verbindung *N,N*-Diethylpiperidiniumiodid (**E4**) wurde angelehnt an eine allgemeine Vorschrift^[128], vgl. **Kapitel 2.1.2**, durch eine S_N2-Reaktion von *N*-Ethylpiperidin (1 eq.) und 1-Iodethan (1 eq.) mit Aceton als Lösungsmittel synthetisiert. Um geeignete Kristalle für die Strukturanalyse zu erhalten, wurden die Kristalle mithilfe der Solvothermalsynthese mit Aceton als Lösungsmittel gezüchtet. **E4** wurden als nadelförmige Kristalle erhalten. Dabei kristallisiert *N,N*-Diethylpiperidiniumiodid als farbloses Pulver in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ (Nr. 19). Weitere kristallographische Daten sind in der **Tabelle 3.1.2-3** aufgelistet.

Die analoge Bromverbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung der Halogenocuprate(I) synthetisiert, welches ebenfalls als weißer Feststoff erhalten wurde. Es wurden jedoch keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Tabelle 3.1.2-3 Kristallographische Daten der Verbindung **E4** bei 293 K.

Summenformel	C ₉ H ₂₀ NI (E4)
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	269.16
Messtemperatur/ K	293
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 7.376(1) <i>b</i> = 11.586(1) <i>c</i> = 13.183(1)
Zellvolumen/ Å ³	1126.5(1)
Z	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.28 × 0.14 × 0.12
Berechnete Dichte ρ _{cal} / g·cm ⁻³	1.587
Absorptionskoeffizient μ(λ)/ mm ⁻¹	2.793
F (000)	536.0
Strahlung, λ/ Å	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Messbereich/ °	4.68 bis 140.686
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Gemessene Reflexe	60567
Unabhängige Reflexe	19980
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0210; 0.0285
Data/Restraints/Parameter	19980/0/102
Goodness-of-fit on F ²	0.952
Gütefaktoren [<i>I</i> >= 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0372, <i>wR</i> ₂ = 0.0804
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1324, <i>wR</i> ₂ = 0.1074
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.19/-0.36
Flack Parameter	-0.009(1)

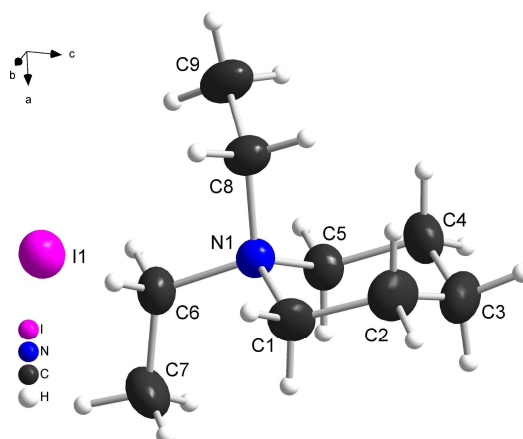


Abbildung 3.1.2-4 Asymmetrische Einheit von **E4** mit Atombezeichnung in der Sesselkonformation.

Abbildung 3.1.2-4 zeigt die asymmetrische Einheit von **E4** in der Sesselkonformation. Darin ist zu erkennen, dass die zwei Ethylgruppen jeweils die axiale und äquatoriale Position in der Sesselform einnehmen.

Das *N,N*-Diethylpiperidinium-Kation ist über zwei C-H...I Wasserstoffbrückenbindungen an das Iodidion koordiniert, welche ausschließlich aus den Wasserstoffen der Ethylgruppe ausgebildet werden. Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{I})$ betragen jeweils 3.161(1) Å und 3.178(1) Å und die Bindungswinkel liegen bei 160.9(1)° und 153.6(1)°. Somit handelt sich hier um sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen. **Abbildung 3.1.2-5** zeigt deutlich, dass ein Iodidion über Wasserstoffbrückenbindungen von zwei Kationen umgeben ist. Da ein Kation an zwei Iodidionen koordiniert ist, bildet sich dadurch eine Zick-Zack-Kette aus, welche sich entlang der *a*-Achse ausbildet. Die Ketten sind entlang der *c*-Achse gestapelt. Die einzelnen Ketten sind zueinander um 180° gedreht und zusätzlich um eine halbe Elementarzelle in *a*-Richtung verschoben.

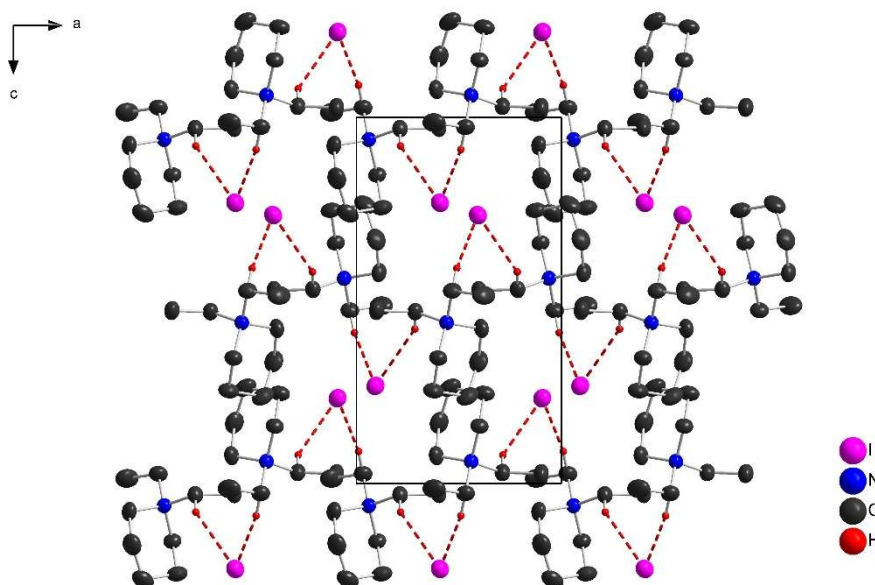


Abbildung 3.1.2-5 Elementarzelle von **E4** mit rotgestrichelt dargestellten Wasserstoffbrückenbindungen entlang der *b*-Achse.

Die Verbindung **E4** wurde mithilfe von Pulverdiffraktometrie auf die Phasenreinheit überprüft und das erhaltene Pulverdiffraktogramm (siehe **Kapitel 6.2**) wurde indiziert und verfeinert. Neben dem Hauptprodukt (**E4**) ist noch eine kleine Nebenphase zu erkennen, die nicht eindeutig zuzuordnen ist. Aufgrund des geringen Anteils der Nebenphase wurde **E4** dennoch für die Synthese der Halogenocuprate(I) verwendet. Aus dem verfeinerten Pulverdiffraktogramm wurden folgende Zellparameter erhalten: $a = 7.377(1) \text{ \AA}$, $b = 11.591(1) \text{ \AA}$, $c = 13.177(1) \text{ \AA}$, und $V = 1126.7(1) \text{ \AA}^3$.

3.1.2.3 *N*-Propyl-*N*-Ethylpiperidiniumiodid

Die Verbindung *N*-Propyl-*N*-Ethylpiperidiniumiodid [PropNEtPipI] (**E5**) wurde ebenfalls nach der im **Kapitel 2.1.2** beschriebenen, literaturbekannten S_N2-Reaktion synthetisiert. Hierbei wurde *N*-Ethylpiperidin (1 eq.) in ca. 50 mL Aceton gelöst und anschließend ca. 2 mL KOH-Ethanol-Lösung zugetropft, um die Reaktionsmischung basisch zu halten. Das basische Milieu begünstigt die Alkylierungsreaktion. Daraufhin wurde 1-Iodpropan (1 eq.) langsam zugegeben. **E5** wurde als farbloses Pulver erhalten und für die Züchtung der Kristalle, die für die Einkristallanalyse benötigt werden, mit Ethanol umkristallisiert. Dabei kristallisiert **E5** in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ (Nr. 4) mit folgenden Zellparametern: *a* = 6.829(1) Å, *b* = 12.299(1) Å, *c* = 7.834(1) Å, β = 114.73°, *V* = 597.62(1) Å³ und *Z* = 2. Weitere Kristallographische Daten sind in der **Tabelle 3.1.2-4** aufgeführt.

Tabelle 3.1.2-4 Kristallographische Daten der Verbindung **E5** 123 K.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ NI (E5)
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	283.20
Messtemperatur/ K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (Nr. 4)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 6.829(1) <i>b</i> = 12.299(1) <i>c</i> = 7.834(1)
Winkel/ °	β = 114.73
Zellvolumen/ Å ³	597.6(1)
<i>Z</i>	2
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.23 × 0.12 × 0.08
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.574
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	2.636
<i>F</i> (000)	283.3
Strahlung, λ / Å	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Messbereich/ °	5.72 bis 104.2
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	15303
Unabhängige Reflexe	8572
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0210; 0.0441
Data/Restraints/Parameter	8572/1/112
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.902
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0304, <i>wR</i> ₂ = 0.0520
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0457, <i>wR</i> ₂ = 0.0562
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.02/-0.91
Flack Parameter	-0.020(1)

Abbildung 3.1.2-6 zeigt **E5** in der Sesselkonformation, hierbei ist zu sehen, dass die Propylkette die sterisch günstigere äquatoriale und die Ethylkette die axiale Position einnimmt.

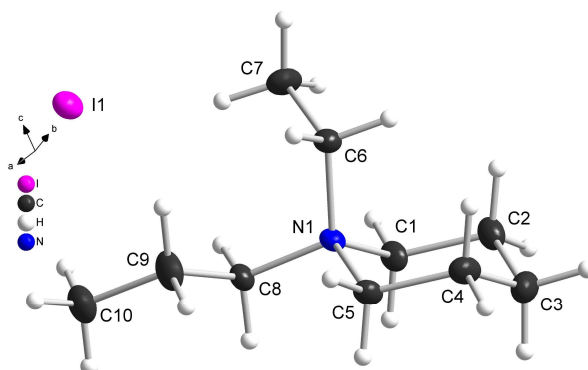


Abbildung 3.1.2-6 Asymmetrische Einheit von **E5** (rechts) mit Atombezeichnung in Sesselkonformation.

In **Abbildung 3.1.2-7** ist deutlich zu erkennen, dass ein Iodidion nur von einem Kation über Wasserstoffbrückenbindung koordiniert ist, mit dem Abstand von 3.109(1) Å, welches kürzer ist als die Summe der van der Waals Radien.^[73] Der Bindungswinkel C-H...I beträgt 152.6(1)°, somit handelt es sich hier um eine relativ schwache Wasserstoffbrückenbindung. Die Kationen sind um 180° zueinander gedreht und zusätzlich eine halbe Elementarzelle in *a*-Richtung verschoben.

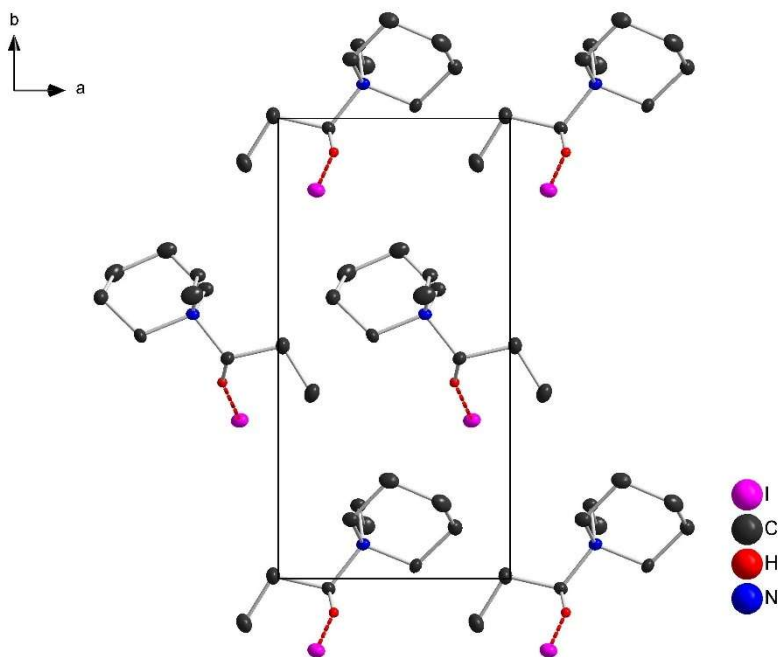


Abbildung 3.1.2-7 Elementarzelle von **E5** entlang der *c*-Achse.

Die Verbindung **E5** wurde mithilfe der Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft und das erhaltene Pulverdiffraktogramm (siehe **Kapitel 6.2**) wurde indiziert und verfeinert. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Reflexe zeigen keine Nebenphase, daher wurde die phasenreine Verbindung **E5** für die Synthese der Halogenocuprate verwendet. **E5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit folgenden verfeinerten Zellparametern: $a = 6.892(1) \text{ \AA}$, $b = 12.457(1) \text{ \AA}$, $c = 7.900(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114.91(1)^\circ$ und $V = 615.14(1) \text{ \AA}^3$. Die aus dem Pulverdiffraktogramm verfeinerten Zellparameter stimmen mit dem aus Einkristalldaten erhaltenen Zellparametern gut überein, wobei die Temperaturunterschiede berücksichtigt werden.

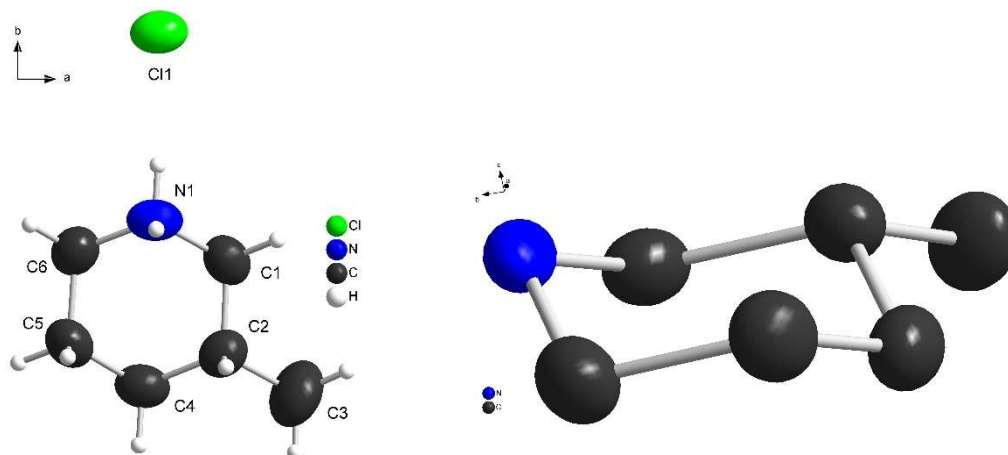
3.1.3 *n*-Methylpiperidiniumhalogenide (*n* = 3, 4, *Hal* = Cl, Br)

3.1.3.1 3-Methylpiperidiniumchlorid

Die Verbindung 3-Methylpiperidiniumchlorid (**E6**) wurde nach der im **Kapitel 2.1.2** beschriebenen Säure-Base-Reaktion erhalten. Dabei wurde 3-Methylpiperidin (1 eq.) mit Chlorwasserstoffsäure (1 eq.) versetzt. Das daraus erhaltene farblose Pulver wurde für die Einkristallanalyse erforderlichen Kristalle, mit Ethanol umkristallisiert. **E6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) als stäbchenförmige Kristalle mit folgenden Zellkonstanten: $a = 22.354(1) \text{ \AA}$, $b = 9.852(1) \text{ \AA}$, $c = 7.381(1) \text{ \AA}$, $V = 1625.6(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$. In der Literatur ist die analoge Bromverbindung bekannt, welche aber nicht isotyp zu der Chlorverbindung ist.^[149] Weitere kristallographische Daten sind in der **Tabelle 3.1.3-1** aufgelistet.

Tabelle 3.1.3-1 Kristallographische Daten von 3-Methylpiperidiniumhalogenide (*Hal* = Cl, Br).

Summenformel	C ₆ H ₁₄ NCl (E6)	C ₆ H ₁₄ NBr ^[149]
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	135.64	180.09
Messtemperatur/ K	293	293
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 22.354(1)$ $b = 9.852(1)$ $c = 7.381(1)$	$a = 23.134(5)$ $b = 9.997(2)$ $c = 7.7214(15)$
Winkel	-	$\beta = 107.9(3)^\circ$
Zellvolumen/ Å ³	1625.6(1)	1699.3(6)
Z	8	8
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	
Kristallgröße/ m ³	0.29 × 0.09 × 0.08	
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.108	
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	3.426	
F (000)	596.2	
Strahlung, λ / Å	CuK α ($\lambda = 1.54184$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Messbereich/ °	7.92 bis 146.56	
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 25$, $-12 \leq k \leq 11$, $-5 \leq l \leq 8$	
Gemessene Reflexe	8569	
Unabhängige Reflexe	1580	
R_{int} , R_{sigma}	0.0275; 0.0208	
Data/Restrains/Parameter	1580/0/75	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.1203$	
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1243$	
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.42/-0.18	



In Verbindung **E6** liegen einige N-H...Cl und C-H...Cl-Wechselwirkungen vor, die kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Chlor sind. Hierbei liegen die drei Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungslängen $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ im Bereich von 2.198(1) Å bis 2.949(1) Å und Bindungswinkel von 152.4(1)° bis 177.6(1)°. Die stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen werden ausgehend von den Ammoniumprotonen ausgebildet, diese besitzen eine kürzere Bindungslänge und die Bindungswinkel liegen nahe bei den idealen 180°. Durch die vorhandenen Wechselwirkungen zwischen dem 3-Methylpiperidiniumkation und dem Chloridion bildet sich eine eindimensionale Kettenstruktur, welche entlang der c-Achse verläuft, vgl. **Abbildung 3.1.3-2**.

Das IR-Spektrum im **Abbildung 3.1.3-3** zeigt aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen, die von den Ammoniumprotonen ausgehen, ausgeprägte N-H-Schwingungen mit einer Rotverschiebung.

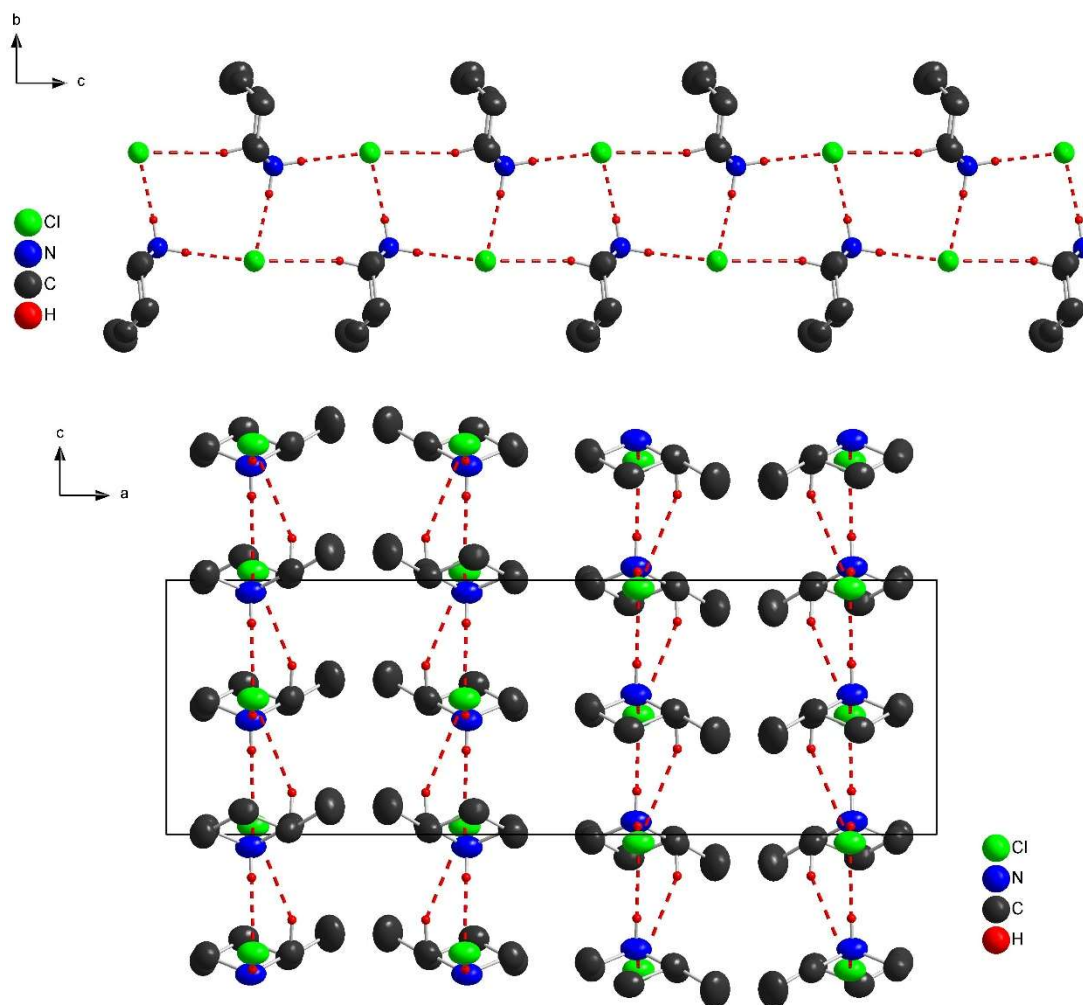


Abbildung 3.1.3-2 oben: Ausschnitt aus der mit Wasserstoffbrückenbindung (rot gestrichelt) gebildeten Kettenstruktur in **E6** entlang der *a*-Achse. unten: Elementarzelle von **E6** entlang der *b*-Achse.

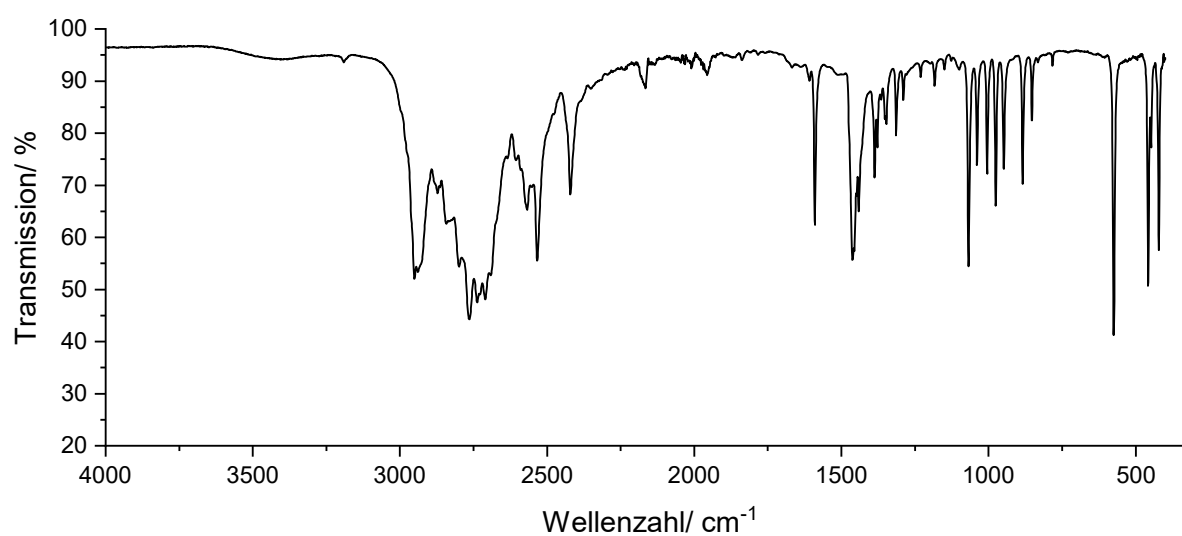


Abbildung 3.1.3-3 IR-Spektrum von **E6**.

3.1.3.2 4-Methylpiperidiniumbromid

Die Verbindung 4-Methylpiperidiniumbromid (**E7**) wurde durch die im **Kapitel 2.1.2.** beschriebenen Vorgang synthetisiert. Für die ablaufende Säure-Base Reaktion wurde 4-Methylpiperidin (1 eq.) in ca. 50 mL Aceton vorgelegt und anschließend Bromwasserstoffsäure (1 eq.) langsam zugegeben. Der durch die Reaktion erhaltene weiße Feststoff wurde mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Durch die Umkristallisation mit Ethanol wurden geeignete, nadelförmige Kristalle für die Strukturanalyse erhalten. Somit kristallisiert **E7** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57). Die kristallographischen Daten von **E7** bei Raumtemperatur sind in **Tabelle 3.1.3-2** angegeben. Die analoge Chlor- bzw. Iodverbindung ist bisher in der Literatur nicht bekannt.

Tabelle 3.1.3-2 Kristallographische Daten von **E7** bei 293 K.

Summenformel	C ₆ H ₁₄ NBr (E7)
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	180.09
Messtemperatur/ K	293
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 11.471(1) <i>b</i> = 7.755(1) <i>c</i> = 9.877(1)
Zellvolumen/ Å ³	878.6(1)
Z	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.07 × 0.02 × 0.02
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.362
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	5.701
F (000)	368.0
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	7.708 bis 147.486
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	4930
Unabhängige Reflexe	921
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0220; 0.0164
Data/Restrains/Parameter	921/0/45
Goodness-of-fit on F ²	0.990
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0254 <i>wR</i> ₂ = 0.0728
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0285, <i>wR</i> ₂ = 0.0754
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.26/-0.20

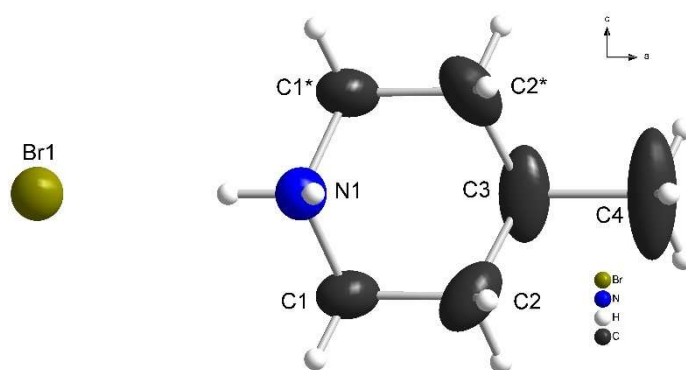


Abbildung 3.1.3-4 Asymmetrische Einheit mit Atombeschriftung von **E7**. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide ist auf 30% reduziert.

Die asymmetrische Einheit von **E7**, die aus einem einfach positiv geladenen 4-Methylpiperidinkation, sowie einem Bromidanion besteht, ist in **Abbildung 3.1.3-4** wiedergegeben. Das 4-Methylpiperidinkation zeigt eine Spiegelsymmetrie, die durch die Atome N1, C3 und C4 verläuft.

Das Bromidion in **E7** wird über Wasserstoffbrückenbindungen durch ein aliphatisches Wasserstoffatom und zwei Ammoniumprotonen von vier angrenzenden Kationen koordiniert. In **Abbildung 3.1.3-5** sind diese Wasserstoffbrückenbindungen durch rot gestrichelt eingezeichnete Bindungen veranschaulicht. Dabei liegen die Bindungslängen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ in **E7** im Bereich von 2.360(1) Å bis 2.965(1) Å und sind damit kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Brom, welches 3.05 Å beträgt.^[73] Die Bindungswinkeln C-H $\cdots$ Br bzw. N-H $\cdots$ Br liegen im Bereich von 144.8(1)° bis 175.9(1)°. Die stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen werden durch die Ammoniumprotonen gebildet, da diese eine kürzere Bindungslänge besitzen und der Bindungswinkel näher an den idealen 180° ist.

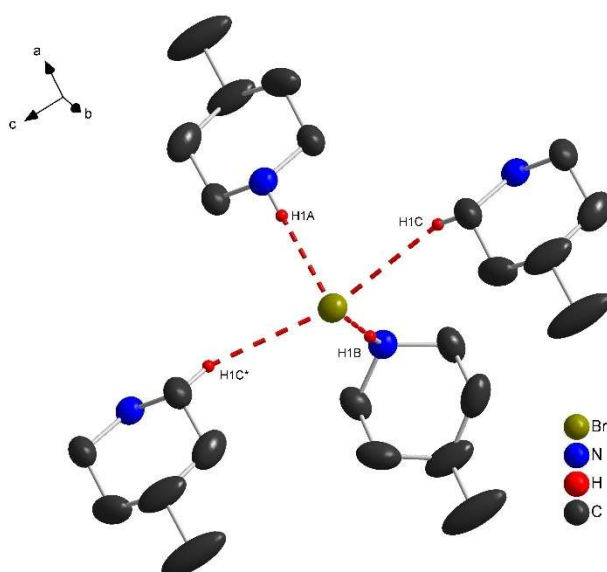


Abbildung 3.1.3-5 Koordination des Bromidions durch die umliegende 4-Methylpiperidinkation. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide ist auf 30% reduziert.

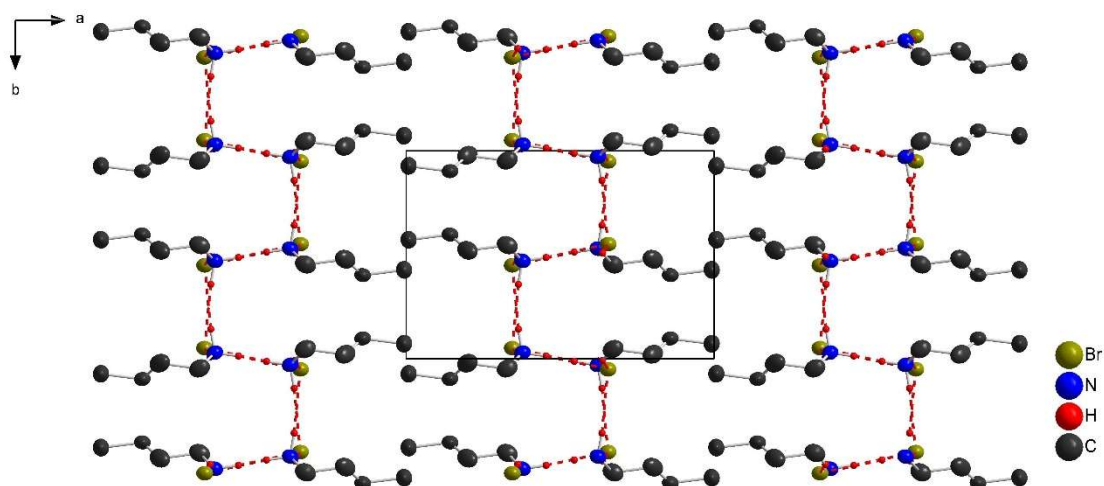


Abbildung 3.1.3-6 Elementarzelle von **E7** entlang der *c*-Achse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf 30% reduziert.

Durch die Koordination der 4-Methylpiperidinkationen und Bromidanion über die Wasserstoffbrückenbindungen wird ein zweidimensionales Netzwerk aufgespannt, welches sich innerhalb der *bc*-Ebene befindet und entlang der *a*-Achse stufenartig gestapelt sind, siehe **Abbildung 3.1.3-6**. Die einzelnen Netzwerke sind um eine Elementarzelle in *a*-Richtung verschoben.

Die Substanz konnte phasenrein für die Synthese der Halogenocuprate(I) hergestellt werden, welches durch Pulverdiffraktometrie geprüft wurde und durch ein Pulverdiffraktogramm ohne Fremdreﬂexe bestätigt wurde. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm wurde indiziert und verfeinert. Folglich kristallisiert **E7** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* mit folgenden verfeinerten Zellparametern: $a = 11.465(1) \text{ \AA}$, $b = 7.754(1) \text{ \AA}$, $c = 9.876(1) \text{ \AA}$, und $V = 877.9(1) \text{ \AA}^3$.

Im IR-Spektrum der **Abbildung 3.1.3-7** sind deutliche N-H-Schwingungen aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen, die von den Ammoniumprotonen ausgehen, mit einer Rotverschiebung zu erkennen.

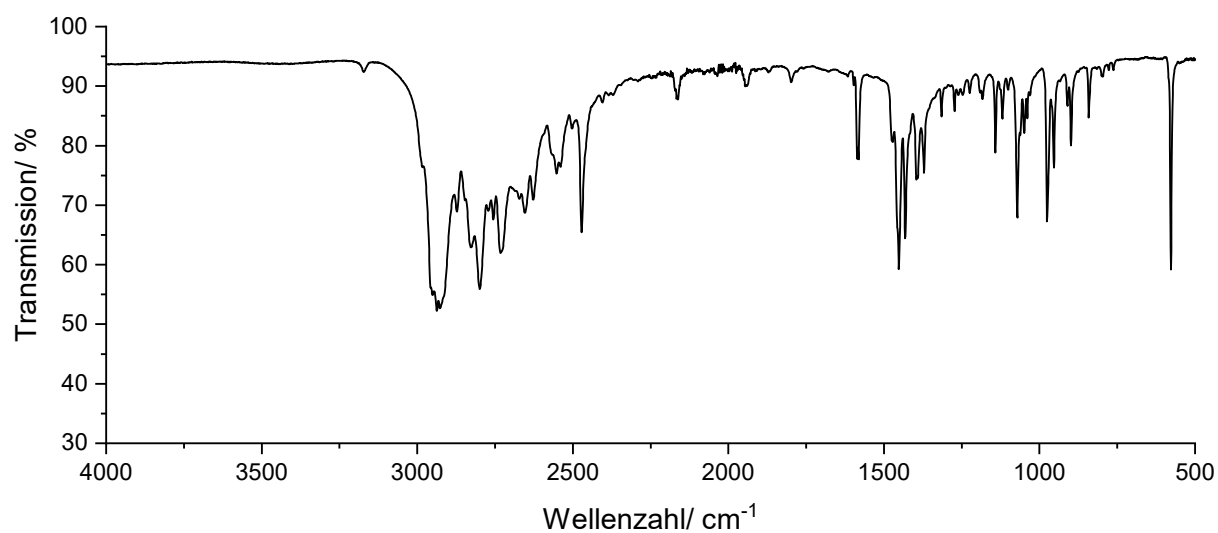


Abbildung 3.1.3-7 IR-Spektrum von E7.

3.1.4 2,6-Dimethylpiperidiniumhalogenide (*Hal* = Cl, Br)

Die Piperidiniumsalze 2,6-Dimethylpiperidiniumchlorid (**E8**) und 2,6-Dimethylpiperidiniumbromid (**E9**) wurden in einer einfachen Säure-Base-Reaktion in Aceton synthetisiert. Dazu wurde 2,6-Dimethylpiperidin (1 eq.) in Aceton gelöst und anschließend langsam die entsprechende Halogenwasserstoffsäure (1 eq.) zugetropft. Die ausgefallenen farblosen Feststoffe wurden anschließend mit Aceton und *n*-Pentan mehrmals gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Für die Kristallzucht wurden die Feststoffe mit Ethanol als Lösungsmittel umkristallisiert. Dabei wurden **E8** und **E9** als nadelförmige, farblose Kristalle erhalten. **E8** und **E9** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Aus **E8** konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Halogenocuprate(I) erfolgreich synthetisiert werden. Zum Vergleichen der Kristallstruktur mit **E9** wurde jedoch eine Röntgenstrukturanalyse von **E8** durchgeführt. Weitere kristallographischen Daten sind in der **Tabelle 3.1.4-1** aufgelistet.

Tabelle 3.1.4-1 Kristallographische Daten von **E8**, und **E9** bei 293 K.

Summenformel	C ₇ H ₁₆ NCl (E8)	C ₇ H ₁₆ NBr (E9)
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	149.66	194.12
Messtemperatur/ K	293	293
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 7.387(1)$ $b = 7.896(1)$ $c = 15.223(1)$	$a = 7.725(1)$ $b = 7.892(1)$ $c = 15.254(1)$
Zellvolumen/ Å ³	887.9(1)	936.0(1)
Z	4	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.08 × 0.03 × 0.02	0.22 × 0.11 × 0.09
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.120	1.377
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	3.177	5.390
F (000)	328.0	398.1
Strahlung, λ / Å	CuK α ($\lambda = 1.54184$)	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ Messbereich/ °	11.626 bis 149.95	11.52 bis 146.38
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-6 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9,$ $-18 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	5869	5724
Unabhängige Reflexe	1695	1791
$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$	0.0219; 0.0197	0.0147; 0.0120
Data/Restraints/Parameter	1695/0/85	1791/0/84
Goodness-of-fit on F ²	1.083	1.056
Gütefaktoren [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0253, wR_2 = 0.0683$	$R_1 = 0.0236, wR_2 = 0.0635$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0266, wR_2 = 0.0690$	$R_1 = 0.0239, wR_2 = 0.0637$
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.15/-0.13	0.48/-0.51
Flack Parameter	-0.009(9)	0.211(1)

Abbildung 3.1.4-1 zeigt die asymmetrische Einheit von **E8** und **E9** mit Atombeschriftungen. Die heterocyclischen Einheiten nehmen die Sesselkonformation ein.

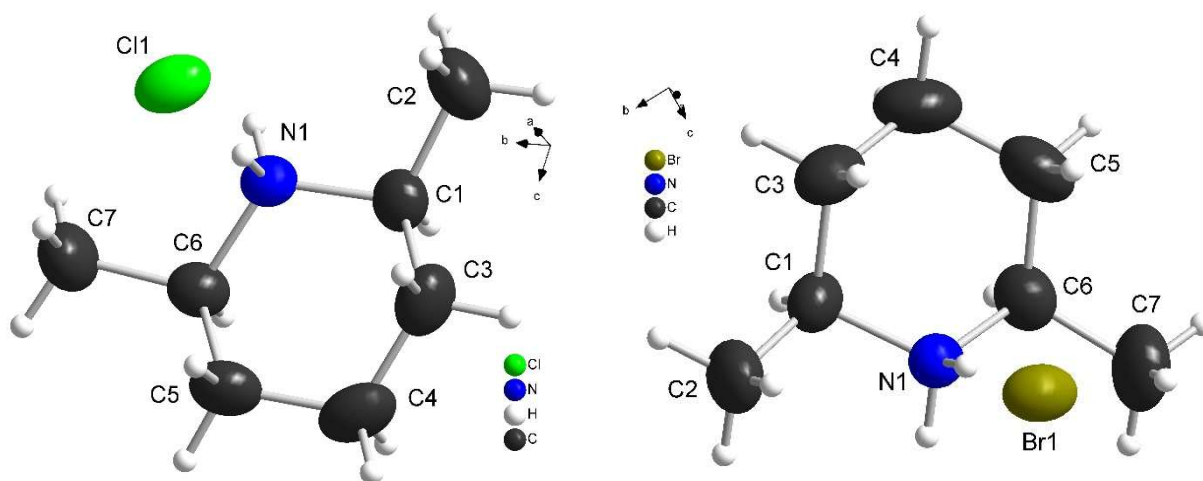


Abbildung 3.1.4-1 Asymmetrische Einheit mit Atombeschriftung von **E8** (links) und **E9** (rechts).

Intermolekular treten sowohl bei 2,6-Dimethylpiperidiniumchlorid als auch bei 2,6-Dimethylpiperidiniumbromid drei Wasserstoffbrückenbindungen auf, wodurch die Piperidinkationen an den jeweiligen Halogenanionen koordinieren können, vgl. **Abbildung 3.1.4-2**. Zwei der drei umliegenden Kationen sind nahezu deckungsgleich entlang der *a*-Achse aufgestellt. Die Ammonium-Wasserstoffe bilden bei **E8** mit einem Abstand $d(\text{H1B} \cdots \text{Br}) = 2.254(1) \text{ \AA}$ bei einem Winkel $\angle (\text{C1-H1B} \cdots \text{Br}) = 174.2(1)^\circ$ und $d(\text{H1A} \cdots \text{Br}) = 2.263(1) \text{ \AA}$ bei einem Winkel $\angle (\text{C1-H1A} \cdots \text{Br}) = 174.2(1)^\circ$ beide eine starke, nahezu lineare Wasserstoffbrückenbindung. Die Bindung des aliphatischen Wasserstoffatoms H1 ist mit einem Abstand $d(\text{H1} \cdots \text{Br}) = 2.898(1) \text{ \AA}$ und einem Winkel $\angle (\text{C-H1} \cdots \text{Br}) = 153.8(1)^\circ$, welcher recht stark gewinkelt ist, als relativ schwach einzustufen.

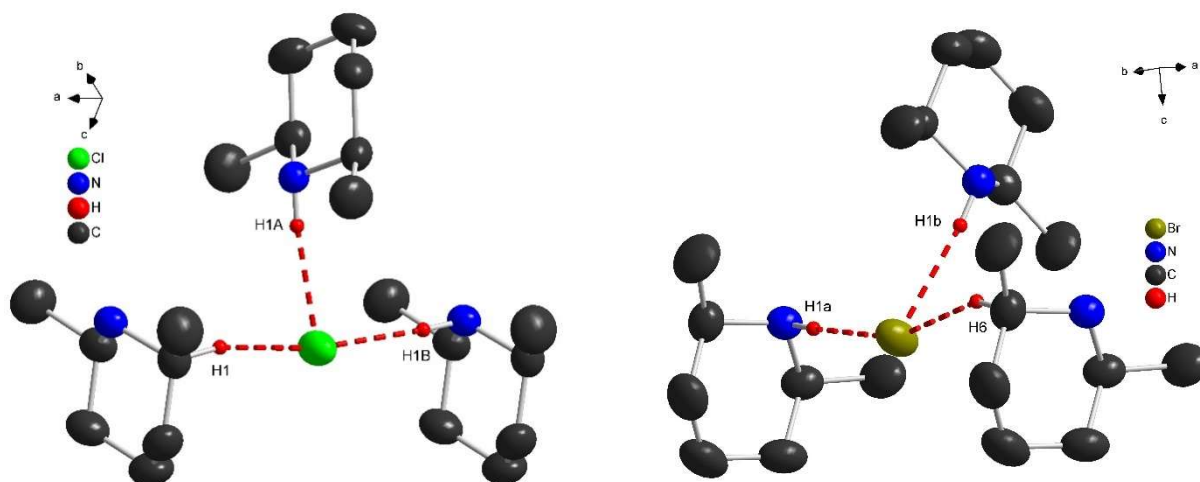


Abbildung 3.1.4-2 Koordination des Halogenanionen von umliegenden 2,6-Dimethylpiperidinkation von **E8** (links) und **E9** (rechts).

Das gleiche Phänomen ist ebenfalls in **E9** aufzufinden. In **E9** bilden die zwei Ammoniumprotonen ebenfalls stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit deutlich geringere Bindungslängen und Bindungswinkeln, die nahezu linear sind.

Durch weiterführende Koordination der Halogenidanionen und 2,6-Dimethylpiperidinkationen durch Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich eindimensionale Stränge, die sowohl bei **E8** als auch bei **E9** längs der *a*-Achse verlaufen, vgl. **Abbildung 3.1.4-3**. Die einzelnen Stränge sind um eine Elementarzelle in *b*-Richtung zueinander verschoben.

Die zwei Verbindungen **E8** und **E9** sind bei einer genaueren Betrachtung nicht isotyp. Die Projektion der Stränge entlang der *a*-Achse verdeutlicht, dass die zwei Stränge zueinander um 180° verdreht sind, siehe **Abbildung 3.1.4-3**.

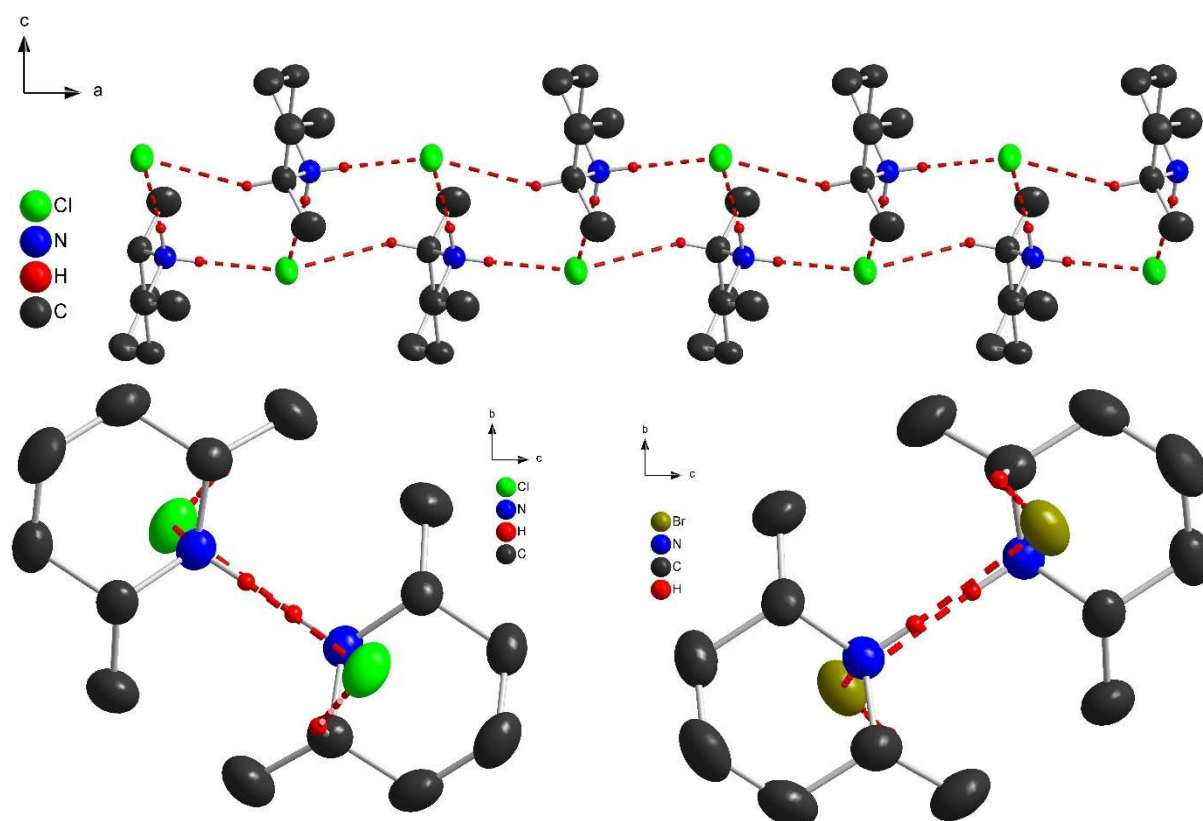


Abbildung 3.1.4-3 oben: Ausschnitt aus der über H-Brücken gebildete Kette in **E8**. unten: Projektion der über H-Brücken gebildete Kette entlang der *a*-Achse von **E8** (links) und **E9** (rechts).

Für die Verbindung 2,6-Dimethylpiperidiniumchlorid (**E8**) wurde aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft kein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. 2,6-Dimethylpiperidiniumbromid (**E9**) konnte phasenrein für die Synthese der Halogenocuprate(I) hergestellt werden. Dabei ergaben sich aus dem Pulverdiffraktogramm folgende verfeinerte Zellparameter: $a = 7.722(1) \text{ \AA}$, $b = 7.892(1) \text{ \AA}$, $c = 15.352(1) \text{ \AA}$, und $V = 935.5(1) \text{ \AA}^3$.

3.1.5 *N,N*-Diethyl-3,5-dimethylpiperidiniumbromid

Das Piperidiniumsalz *N,N*-Diethyl-3,5-dimethylpiperidiniumbromid (**E10**) wurde aus der im **Kapitel 2.1.2** beschriebene S_N2-Reaktion synthetisiert. Bei der Synthese wurde 3,5-Dimethylpiperidin (1 eq) in Aceton gelöst und anschließend mit 1-Bromethan (2 eq.) versetzt. Dabei wurde das 3,5-Dimethylpiperidin zweifach alkyliert. Um Verunreinigungen in der Reaktionslösung, wie beispielsweise das einfach alkylierte Produkt zu vermeiden, wurde das farblose Salz mehrmals mit Aceton und *n*-Pentan gewaschen. Zuletzt wurde das erhaltene Produkt am Vakuum getrocknet. Durch eine Umkristallisation mit Ethanol wurden farblose, blockförmige Kristalle erhalten. Dabei kristallisiert es in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14) mit folgenden Zellkonstanten: *a* = 8.378(1) Å, *b* = 15.291(1) Å, *c* = 9.707(1) Å, β = 90.39°, *V* = 1243,4(1) Å³ und *Z* = 4. Die weiteren struktur- und kristallographischen Daten sind in der **Tabelle 3.1.5-1** aufgeführt.

Tabelle 3.1.5-1 Kristallographische Daten von **E10** bei 123 K.

Summenformel	C ₁₁ H ₂₄ NBr (E10)
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	250.23
Messtemperatur/ K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 8.378(1) <i>b</i> = 15.291(1) <i>c</i> = 9.707(1)
Winkel/ °	β = 90.39
Zellvolumen/ Å ³	1243.4(1)
<i>Z</i>	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.24 × 0.08 × 0.06
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.337
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	4.175
<i>F</i> (000)	526.4
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	10.8 bis 149.48
Indexbereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	6982
Unabhängige Reflexe	2259
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0519; 0.0348
Data/Restraints/Parameter	2259/0/123
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.030
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0634 <i>wR</i> ₂ = 0.1964
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0691, <i>wR</i> ₂ = 0.1988
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.89/-1.07

Abbildung 3.1.5-1 zeigt die asymmetrische Einheit von **E10** in der Sesselkonformation mit jeweils eine Ethylgruppe in der axialen und äquatorialen Position. Das einfach negativ geladene Bromidion wird durch das einfach positiv geladene, zweifach-ethylierte 3,5-Dimethylpiperidinium-Kation neutralisiert.

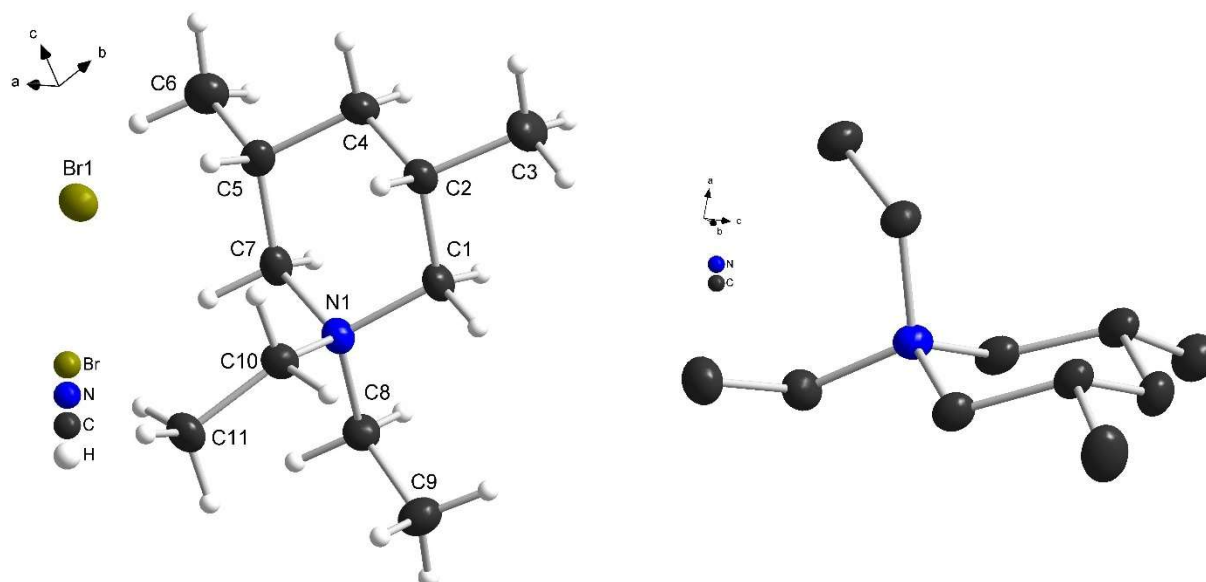


Abbildung 3.1.5-1 links: Asymmetrische Einheit von **E10**; rechts: **E10** in Sesselkonformation.

E10 weist ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen auf, die die Kationen und das entsprechende Bromidion zusammen koordinieren. Solche C-H...Br Wasserstoffbrückenbindungen sind in der **Abbildung 3.1.5-2** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein Bromidion von vier umliegenden Piperidinium-Kationen umgeben ist. Dabei liegen die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ im Bereich von 2.820(1) Å – 2.919(1) Å. Die Bindungswinkel C-H...Br befinden sich zwischen 141.9(1)° und 166.6(1)°, vgl. **Tabelle 3.1.5-2**. Werden beide Aspekte betrachtet, die einen Einfluss auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ausüben, also die Bindungslänge und die Bindungswinkel, so fällt auf, dass Br...H1a die stärkste Bindung in diesem Fall ist. Dabei bilden die Wasserstoffbrückenbindungen ein schichtartiges Netzwerk aus, welches sich innerhalb der *ac*-Ebene befindet und sich entlang der *b*-Achse stapelt. Die einzelnen Schichten sind um 180° zueinander gedreht und zusätzlich um eine halbe Elementarzelle in *b*-Richtung verschoben.

Tabelle 3.1.5-2 Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen von **E10**.

Wasserstoffbrückenbindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Winkel/ °
Br...H1a	2.820(1)	C1-H1a...Br	166.6(1)
Br...H1b	2.889(1)	C1-H1b...Br	152.6(1)
Br...H7a	2.904(1)	C7-H7a...Br	150.2(1)
Br...H10b	2.919(1)	C10-H10b...Br	141.9(1)

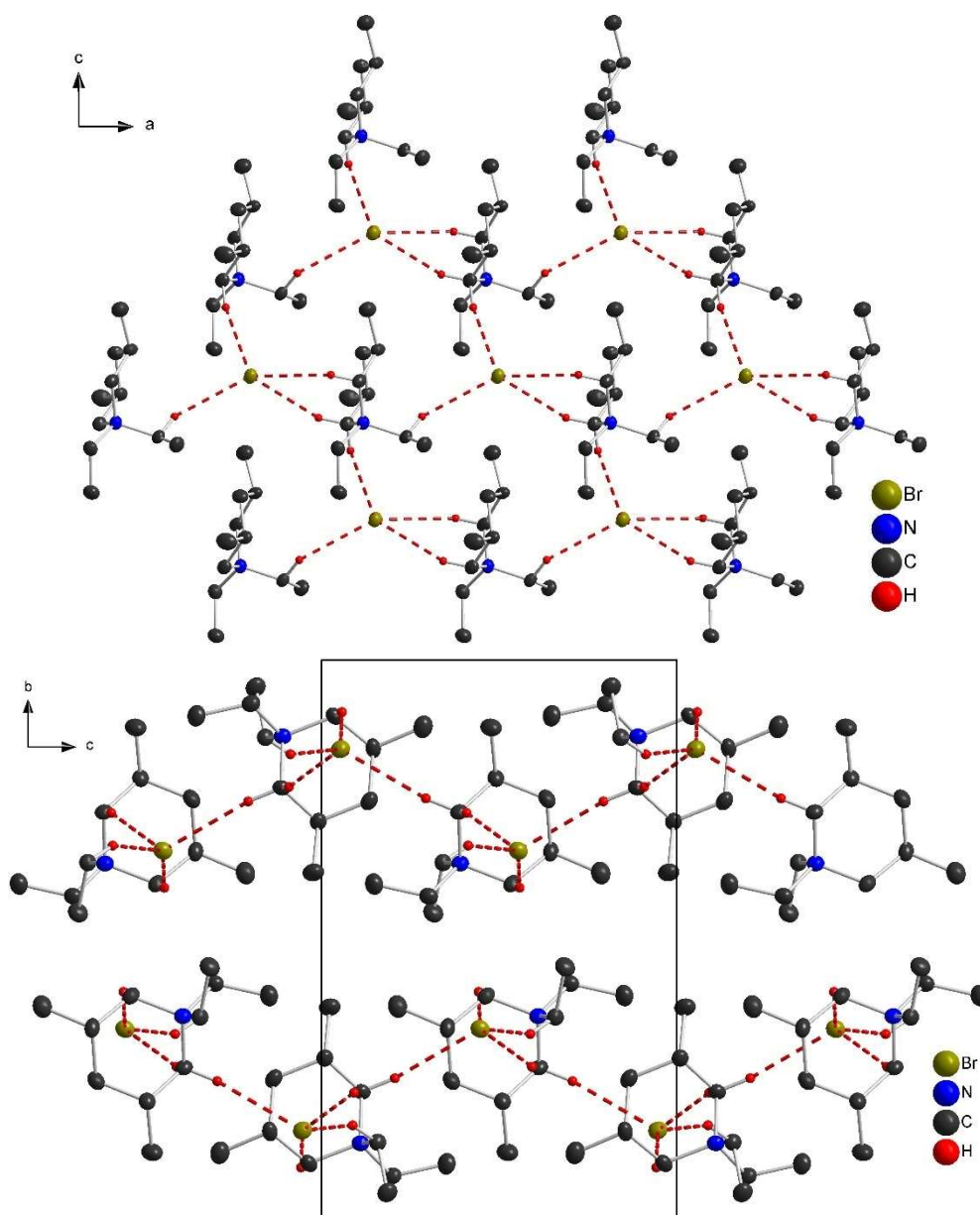


Abbildung 3.1.5-2 oben: Schichtstruktur stabilisiert aus Wasserstoffbrückenbindungen; unten: Elementarzelle von E10 entlang der *a*-Achse. Nicht involvierte Wasserstoffatome nicht dargestellt.

3.2 Insel-Halogenocuprate(I)

Wie im **Kapitel 1.1.1** erwähnt wurde, bilden Halogenocuprate eine Vielzahl an verschiedenen isolierten Clustern, mit einer Variation an Gegenkationen. Dabei können die einfachsten einkernigen Bausteine, wie lineare CuX_2 -Hanteln, trigonal planare CuX_3 -Einheiten oder CuX_4 -Tetraeder existieren.^[1,7,10,150–154] Eine Vielzahl an isolierten, mehrkernigen Clustern ist ebenfalls bekannt, siehe **Abbildung 3.2-1**. Diese können kleine $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Cluster^[22–24,27,85,150,155–160] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Cu}_6\text{I}_{10}]^{4-}$ -Cluster^[161] oder auch $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster^[162] sein. Am häufigsten wurden bisher die $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ -Cluster^[28,49,163–179] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beobachtet.

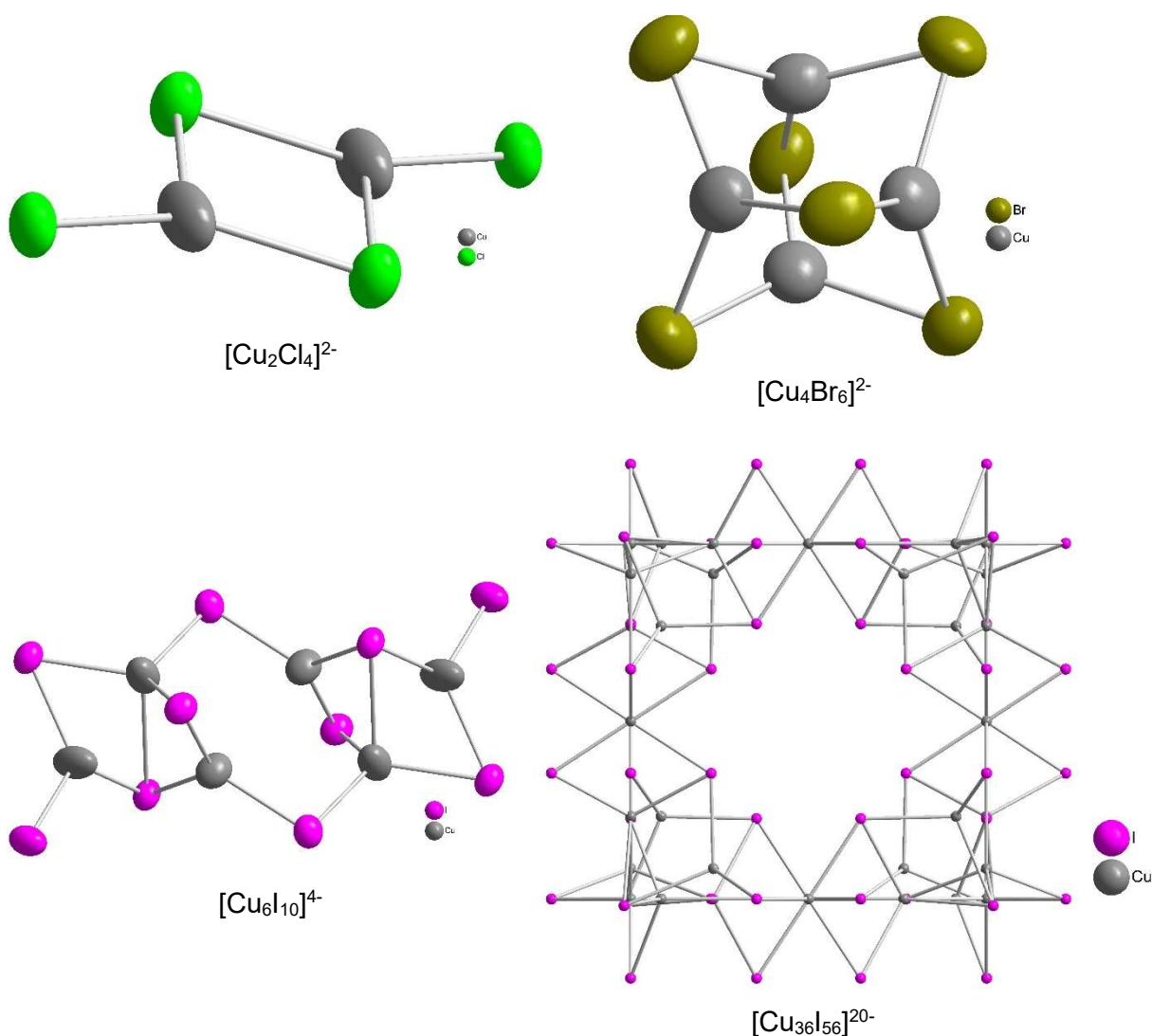


Abbildung 3.1.5 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Cluster (linksoben), $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Cluster (rechtsoben), $[\text{Cu}_6\text{I}_{10}]^{4-}$ -Cluster (linksunten) und $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster (rechtsunten).^[155,161,162,171]

3.2.1 Das System der $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)

In dem System der planaren $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) konnten vier neue Verbindungen solvothermal, bzw. durch eine Solvens-gesteuerte Reaktion, synthetisiert werden. Dabei soll in diesem Kapitel die Struktur- und Lumineszenzeigenschaften der Verbindung **1 – 4** in diesem System charakterisiert werden. In der Literatur sind für alle drei Halogenide zahlreiche Beispiele für derartig isolierte $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen aufzufinden.^[22–27,59,60,85,150,156–160,180,181] Hierbei sind Chlorverbindungen am wenigsten untersucht. Ebenfalls literaturbekannt sind gemischte Halogenide, bei denen die terminale Position durch ein anderes Halogen als die verbrückende Position besetzt ist. Gewinkelte $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sind gleichfalls bekannt.^[182,183] Die Literaturbekannten Verbindungen kristallisieren meist mit alkylierten Ammonium- und Phosphoniumkationen oder mit aromatischen Heterozyklen, die mindestens zwei Ringe oder weitere konjugierte Reste enthalten. Solche Anionencluster mit unterschiedlichen Piperidin-Derivaten, wie *N*-Butyl-*N*-Methylpiperidiniumhalogenide (*Hal* = Br, I) oder *N*-Pentyl-*N*-Methylpiperidiniumiodid als Gegenkation, sind ebenfalls bekannt.^[60]

3.2.1.1 Synthese der Verbindungen

3.2.1.1.1 Synthese von $[\text{PentNMePip}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**1**)

Die Verbindung Bis(*N*-Pentyl-*N*-Methylpiperidinium)-di- μ -bromo-dibromo-dicuprat(I) $[\text{PentNMePip}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**1**) wurde aus den Ausgangsstoffen *N*-Pentyl-*N*-Methylpiperidiniumbromid und Kupfer(I)bromid im Verhältnis von 1:1 synthetisiert. Die Solvens-gesteuerte Reaktion mit Aceton als Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur für drei Tage durchgeführt. Demnach kristallisiert die Verbindung **1** als farblose, nadel-förmige Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 8.807(1) \text{ \AA}$, $b = 9.907(1) \text{ \AA}$, $c = 10.177(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 64.44(1)^\circ$, $\beta = 66.65(1)^\circ$, $\gamma = 81.48(1)^\circ$ und $V = 735.1(1) \text{ \AA}^3$.

3.2.1.1.2 Synthese von $[\text{N,N-Diethyl-3,5-Dimethylpiperidinium}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**2**)

Die Verbindung $[\text{N,N-Diethyl-3,5-Dimethylpiperidinium}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**2**) wurde über eine Solvens-gesteuerte Reaktion, mit Aceton als Lösungsmittel aus *N,N*-Diethyl-3,5-dimethylpiperidiniumbromid (**E10**) und Kupfer(I)bromid im Verhältnis von 1:1 synthetisiert. Die Reaktionszeit beträgt drei Tage bei Raumtemperatur. Das Produkt kristallisiert als farblose Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 14.519(1) \text{ \AA}$, $b = 12.464(1) \text{ \AA}$, $c = 16.970(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94.51(1)^\circ$ und $V = 3061.3(1) \text{ \AA}^3$. Der hier für die Strukturanalyse gemessene Kristall wurde mit einem Zwillingsanteil von 50% gerechnet. Synthese von $[\text{PropNEtPip}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**3**)

Die Synthese von Verbindung $[\text{PropNEtPip}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**3**) erfolgt durch eine Solvenz-gesteuerte Reaktion bei Raumtemperatur mit den Ausgangsstoffen *N*-Propyl-*N*-Ethylpiperidiniumiodid (**E5**) und Kupfer(I)iodid im Verhältnis von 1:1. Die zehntätige Synthese ergab farblose, blockförmige Kristalle, die in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Gitterparametern $a = 15.611(1) \text{ \AA}$, $b = 11.270(1) \text{ \AA}$, $c = 16.780(1) \text{ \AA}$ und $V = 2952.1(1) \text{ \AA}^3$ zentrosymmetrisch kristallisierten.

3.2.1.1.3 Synthese von $[\text{BuNEtPip}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**4**)

Die Verbindung $[\text{BuNEtPip}]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**4**) wurde aus den Ausgangsstoffen *N*-Butyl-*N*-Ethylpiperidiniumiodid und Kupfer(I)iodid im Verhältnis von 1:1 über einen solvothermalen Ansatz mit einer Reaktionszeit von 8h bei 35 °C synthetisiert. Dabei wurde Acton als Lösungsmittel verwendet. Demnach kristallisiert die Verbindung **4** als farblose, plättchenförmige Kristalle in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 9.149(1) \text{ \AA}$, $b = 9.658(1) \text{ \AA}$, $c = 18.640(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.10(1)^\circ$ und $V = 1646.8(1) \text{ \AA}^3$.

3.2.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Die Strukturen von **1 – 4** wurden mithilfe der Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt. Angaben zu kristallographischen Daten von **1 – 4** sind in **Tabelle 3.2.1-1** aufgelistet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Die Komplexanionen $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) bestehen jeweils aus zwei kantenverknüpften trigonal planaren CuX_3 -Einheiten, die über eine gemeinsame Kante zu $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ verknüpft sind. In allen vier Verbindungen ist die Zentrosymmetrie aufzufinden. **Abbildung 3.2.1-1** zeigt stellvertretend die Komplexanionen in Verbindung **1 – 4**.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.2.1-1 Kristallographische Daten der Verbindung **1 – 4**.

Verbindung	[PentNMePip] ₂ [Cu ₂ Br ₄] (1)	[N,N-DiEt-3,5-DiMePip] ₂ [Cu ₂ Br ₄] (2)
Summenformel	C ₁₁ H ₂₄ NCuBr ₂	C ₁₁ H ₂₄ NCuBr ₂
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	393.67	393.67
Messtemperatur/ K	123	293
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 8.807(1) <i>b</i> = 9.907(1) <i>c</i> = 10.177(1)	<i>a</i> = 14.519(1) <i>b</i> = 12.464(1) <i>c</i> = 16.970(1)
Winkel/ °	α = 64.44(1)° β = 66.65(1)° γ = 81.48(1)°	β = 94.51(1)°
Zellvolumen/ Å ³	735.1(1)	3061.3(1)
Z	2	8
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.17 × 0.12 × 0.1	0.241 × 0.156 × 0.083
Berechnete Dichte/ g·cm ⁻³	1.779	1.708
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	6.895	7.904
F (000)	392.0	1543.0
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	4.56 bis 66.196	9.36 bis 146.38
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	26943	8497
Unabhängige Reflexe	5162	8497
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma}	0.0287; 0.0208	-; 0.0576
Data/Restraints/Parameter	5162/0/138	8497/0/142
Goodness-of-fit on F ²	1.031	0.993
Gütefaktoren [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0196, <i>wR</i> ₂ = 0.0407	<i>R</i> ₁ = 0.0521, <i>wR</i> ₂ = 0.1892
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0271, <i>wR</i> ₂ = 0.0423	<i>R</i> ₁ = 0.0562, <i>wR</i> ₂ = 0.1944
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.60/-0.37	0.87/-0.48
Verbindung	[PropNEtPip] ₂ [Cu ₂ I ₄] (3)	[BuNEtPip] ₂ [Cu ₂ I ₄] (4)
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ NCuI ₂	C ₁₁ H ₂₄ NCuI ₂
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	473.62	487.65
Messtemperatur/ K	210	296
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr.61)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 15.611(1) <i>b</i> = 11.270(1) <i>c</i> = 16.780(1)	<i>a</i> = 9.149(1) <i>b</i> = 9.658(1) <i>c</i> = 18.640(1)
Winkel/ °	-	β = 91.10(1)°
Zellvolumen/ Å ³	2952.1(1)	1646.81(1)
Z	8	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.17 × 0.15 × 0.1	0.21 × 0.16 × 0.1
Berechnete Dichte/ g·cm ⁻³	2.131	1.967
Absorptionskoeffizient/ mm ⁻¹	5.634	5.052
F (000)	1792.0	928.0
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Messbereich/ °	4.856 bis 75.664	4.372 bis 87.036
Indexbereich	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Gemessene Reflexe	47409	43793
Unabhängige Reflexe	7566	9530
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma}	0.0267; 0.0168	0.0225; 0.0226
Data/Restraints/Parameter	7566/0/129	9630/0/138
Goodness-of-fit on F ²	1.030	1.004
Gütefaktoren [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0246, <i>wR</i> ₂ = 0.0530	<i>R</i> ₁ = 0.0347, <i>wR</i> ₂ = 0.0791
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0393, <i>wR</i> ₂ = 0.0569	<i>R</i> ₁ = 0.0826, <i>wR</i> ₂ = 0.0921
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.34/-0.82	1.11/-0.84

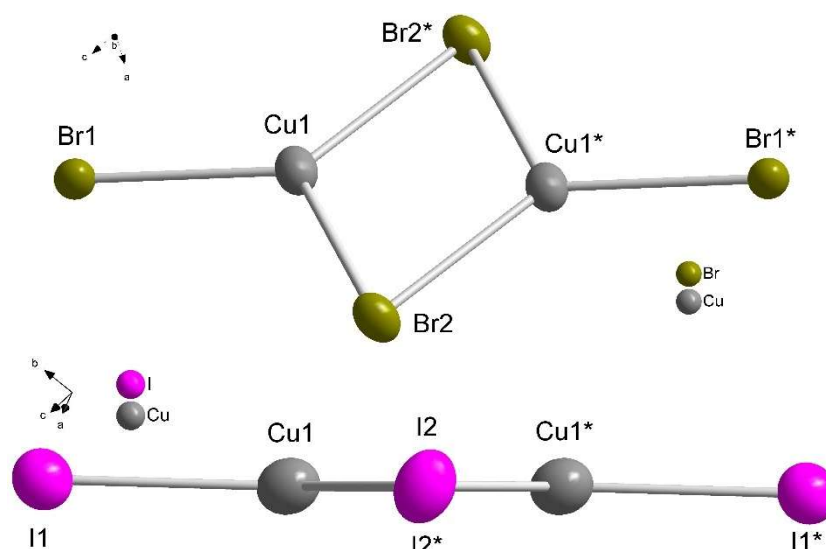


Abbildung 3.2.1-1 oben: $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Komplexanion in Verbindung **1**. unten: planares $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Komplexanion in Verbindung **3**.

In **Tabelle 3.2.1-2** sind die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel innerhalb der Komplexanionen $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ aufgelistet. Im Allgemeinen sind die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) für Brom kürzer als für Iod. Für Brom liegen diese im Bereich von 2.311(1) Å bis 2.452(1) Å und für Iod zwischen 2.506(1) Å und 2.587(1) Å. Innerhalb einer Verbindung sind die Abstände zu den terminalen Halogeniden kürzer als die zu den verbrückenden Halogeniden. Dabei sind die zwei verbrückenden Bindungen nahezu identisch lang. Der längste Abstand $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ zeigt Verbindung **3** mit 2.783(1) Å. Im Vergleich zu einem $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanion, welches eine Abwinklung an der Kantenverknüpfung der CuX_3 -Einheit zeigt, sind die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **1 – 4** mit 2.600(1) Å bis 2.783(1) Å etwas länger.^[60] Die Komplexanionen sind mit einer Innenwinkelsumme am Kupfer im Bereich von 359.95° bis 360.00° alle nahezu planar gebaut.

Abbildung 3.2.1-2 zeigt die Kationen in Verbindung **1 – 4**. Dabei handelt sich bei **1** um *N*-Pentyl-*N*-Methylpiperidiniumbromid, bei **2** um *N,N*-Diethyl-3,5-dimethylpiperidiniumbromid (**E10**), bei **3** um *N*-Propyl-*N*-Methylpiperidiniumiodid (**E5**) und bei **4** um *N*-Butyl-*N*-Ethylpiperidiniumiodid. Dabei nehmen alle Piperidinkationen die Sesselkonformationen ein, die in der Stellung der Alkylkette am Stickstoff variieren. Die längere Alkylkette der Kationen in **2**, **3** und **4** nehmen, im Vergleich zum Kation in **1**, die sterisch begünstigtere äquatoriale Position im Ring ein. Die Kationen von **3** und **4** besitzen entsprechend eine Ethyl- und Propylkette bzw. Butylkette, bei der die Propylkette bzw. Butylkette jeweils die äquatoriale Position einnimmt. Jedoch ist die Orientierung der Alkylkette bei **3** und **4** unterschiedlich.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.2.1-2 Bindungsabstände $d(\text{Cu}-\text{X})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel der Verbindungen **1** – **4** innerhalb der Komplexanionen $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

Verbindung	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
1	Cu1	Br1	2.325(1)	Br1	Cu1	Br2	118.04(1)
		$\mu\text{-Br2}$	2.452(1)	Br1	Cu1	Br2*	128.55(1)
		$\mu\text{-Br2}^*$	2.407(1)	Br2	Cu1	Br2*	113.37(1)
	Cu1	Cu1*	2.669(1)	Σ 359.95(1)			
2	Cu1	Br1	2.311(1)	Br1	Cu1	Br2	128.18(4)
		$\mu\text{-Br2}$	2.413(1)	Br1	Cu1	Br2	121.45(3)
		$\mu\text{-Br2}^*$	2.443(1)	Br2	Cu1	Br2*	110.34(1)
	Cu1	Cu1*	2.737(1)	Σ 359.97(1)			
3	Cu1	I1	2.506(1)	I1	Cu1	I2	122.95(1)
		$\mu\text{-I2}$	2.575(1)	I1	Cu1	I2*	122.48(1)
		$\mu\text{-I2}^*$	2.573(1)	I2	Cu1	I2*	114.54(1)
	Cu1	Cu1*	2.783(1)	Σ 359.97(1)			
4	Cu1	I1	2.518(1)	I1	Cu1	I2	119.74(4)
		$\mu\text{-I2}$	2.587(1)	I1	Cu1	I2*	120.58(4)
		$\mu\text{-I2}^*$	2.587(1)	I2	Cu1	I2*	119.68(4)
	Cu1	Cu1*	2.600(1)	Σ 360.0(1)			

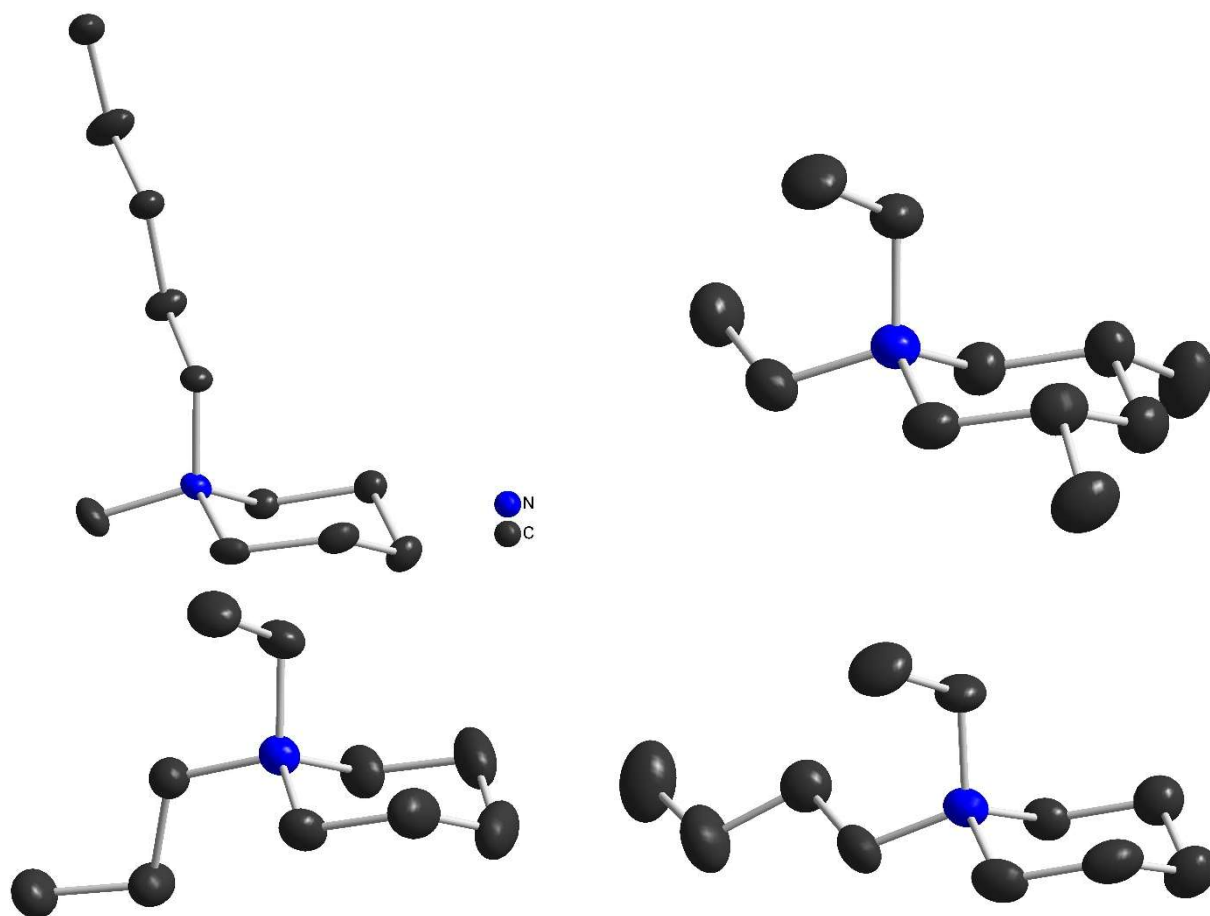


Abbildung 3.2.1-2 Piperidinkationen der Verbindung **1** (linksoben), **2** (rechtsoben), **3** (linksunten) und **4** (rechtsunten). Ellipsoide bei **2** und **4** repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Alle der oben erwähnten Piperidinkationen koordinieren über C-H...X ($X = \text{Br}, \text{I}$) Wasserstoffbrückenbindungen an den $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ($X = \text{Br}, \text{I}$), welche eine Bindungslänge im Bereich der Summe der van der Waals Radien liegen. In Verbindung **1** und **4** bilden die terminalen Bromo- bzw. Iodoliganden Wasserstoffbrücken zu den jeweiligen Kationen aus. Hingegen bilden in Verbindung **2** und **3** sowohl die terminalen als auch die verbrückenden Bromo- bzw. Iodoliganden solche Bindungen aus. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen wird in **1** ein Strang entlang der *b*-Achse gebildet, welche durch die $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Komplexanionen miteinander verbunden sind und letztendlich eine 2D-Netzebene entsteht, siehe **Abbildung 3.1.2-3**. Die Bindungen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ liegen im Bereich von 2.828(1) Å bis 3.001(1) Å. In **2** sind alle Bromoliganden an der Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt und spannen somit ein zweidimensionales Netzwerk aus. Der Bereich für die Bindungen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ liegen zwischen 2.862(1) Å und 3.036 (1) Å. Das Komplexanion in **3** ist durch die Wasserstoffbrückenbindungen, welche sowohl durch die terminalen als auch verbrückenden Iodoliganden ausgebildet werden, von zwei *N*-Propyl-*N*-Methylpiperidiniumiodid umgeben. Die Bindungslänge beträgt hierbei 3.108(1) Å und 3.164(1) Å, somit handelt es sich hier aufgrund der langen Bindungen um relativ schwache Bindungen. Die beiden terminalen Iodoliganden I1 in **4** bilden Wasserstoffbrücken zu den *N*-Butyl-*N*-Ethylpiperidiniumiodid, mit einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{I})$ zwischen 3.057(1) Å und 3.180(1) Å. Dabei bildet sich entlang der *b*-Achse ein Strang, der durch das $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Komplexanion mit einem weiteren Strang verbunden ist, vgl. **Abbildung 3.1.2-3**.

Um alle vier Substanzen auf Phasenreinheit zu überprüfen, wurden jeweils Pulverdiffraktogramme aufgenommen, siehe **Kapitel 6.2**. Verbindung **2** und **4** konnte phasenrein synthetisiert werden. Das Pulverdiffraktogramm bei Tieftemperatur von **1** konnte mit zwei Fremdreflexe (7.6°, 10.5°) indiziert und verfeinert werden. Verbindung **3** konnte mit einer geringen Nebenphase verfeinert werden. Die aus dem Pulverdiffraktogramm verfeinerten Zellparameter von **3** stimmen jedoch mit dem aus Einkristalldaten erhaltenen Zellparametern gut überein, wobei die Temperaturunterschiede der Messungen berücksichtigt werden. Die Messungen von **2** und **4** bei Raumtemperatur wurden ohne Fremdreflexe indiziert und verfeinert.

Um die Verbindungen auf Phasenumwandlung bei Tieftemperatur zu überprüfen, wurde von Verbindung **1**, **3** und **4** jeweils eine DSC-Messung durchgeführt, siehe **Kapitel 6.3**. Es wurde keine Phasenumwandlung beobachtet.

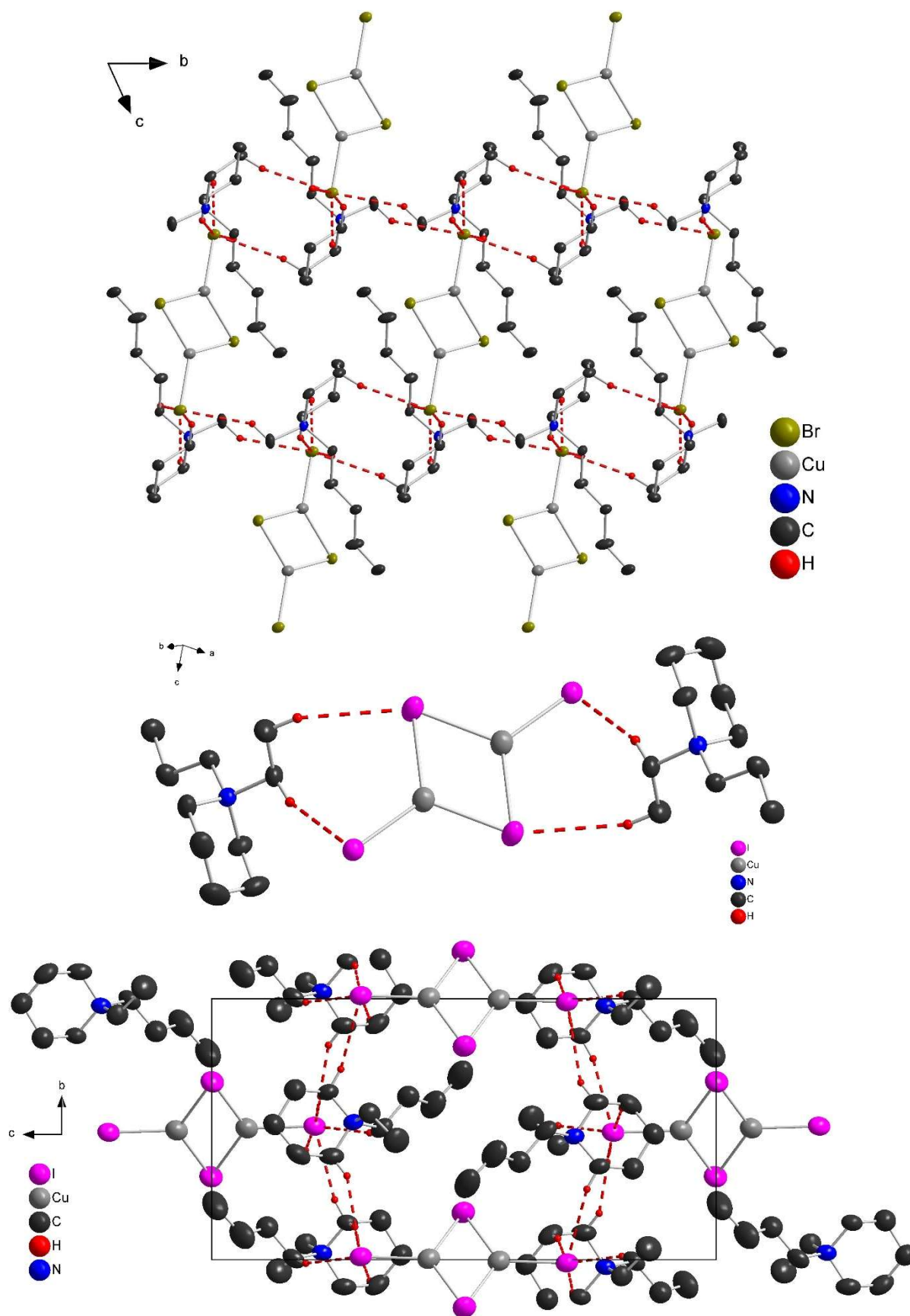


Abbildung 3.2.1-3 Koordination der Wasserstoffbrückenbindungen von Komplexanion $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}$, I) und Piperidinkationen von **1** (oben), **3** (Mitte) und **4** (unten).

Alle vier Verbindungen zeigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur (77 K), bei einer Anregung mit UV-Licht eine intensive Lumineszenz, siehe **Abbildung 3.2.1-4**. Diese sind sowohl bei 254 nm als auch bei 365 nm detektierbar. Die Lumineszenzfarbe unterscheidet sich für die vier Verbindungen und zeigt eine temperaturabhängige Veränderung. Die Verbindung **1** zeigt bei Raumtemperatur eine intensiv hellgelbe Lumineszenz, welche bei sinkender Temperatur ins intensiv orange übergeht. **2** hingegen zeigt eine grünliche Farbe bei Raumtemperatur, wobei sich die Lumineszenz bei Tieftemperatur kaum verändert und keine große Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Lage des Emissionsmaximums von **2** zeigt ersichtlich keine Temperaturabhängigkeit. **3** luminesziert bei Raumtemperatur intensiv blau. Bei Raumtemperatur erscheint **4** orangerötlich, dabei ändert sich die Lumineszenz bei 77 K zu einer intensiv rötlichen Farbe. Hierbei wird der Einfluss der Piperidinkationen auf die Lumineszenz deutlich, da es sich bei allen vier Verbindungen um das $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexanion ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) handelt, aber mit unterschiedlichen Gegenkationen.

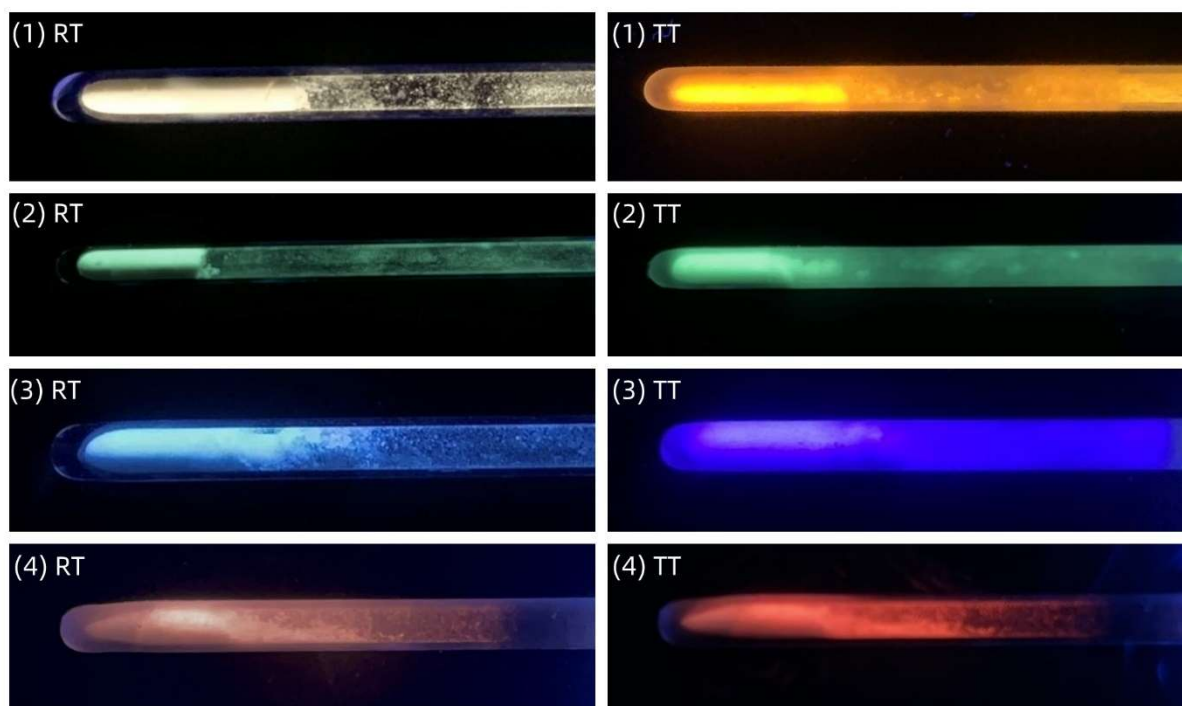


Abbildung 3.2.1-4 Lumineszenz der Verbindung **1 - 4** bei Raum- und Tieftemperatur (77 K) bei Anregung mit UV-Licht.

Detaillierte Lumineszenzspektren sind in **Abbildung 3.2.1-5** aufzufinden. Dabei wurde von allen vier Verbindungen bei Raum- und Tieftemperatur Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Das Maximum der hellgelblichen Emission von **1** liegt bei Raumtemperatur bei 560 nm mit einer Halbwertsbreite von 198 nm bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm. Mit sinkender Temperatur auf 77 K zeigt das Maximum eine Rotverschiebung zu 620 nm mit einer Halbwertsbreite von 94 nm.

2 besitzt bei Raumtemperatur ein Emissionsmaximum bei 510 nm mit einer Halbwertsbreite von 113 nm, bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm. Bei Tieftemperatur liegt das Emissionsmaximum bei 515 nm, mit einer Halbwertsbreite von 77 nm, somit hat das Abkühlen keinen nennenswerten Einfluss auf die Position des Maximums. Eine Schulter bei 425 nm ist ebenfalls zu beobachten, welche eine optische Verunreinigung aufweisen kann. Wobei diese Verunreinigung röntgenographisch nicht zu beobachten war.

Wie oben erwähnt konnte **3** in Rahmen dieser Arbeit nicht phasenrein synthetisiert werden, es wurde jedoch auf Grund der starken Lumineszenz und des geringen Anteils an Nebenphase die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die Messungen zeigen keine optisch verunreinigte Substanz. Das Maximum der bläulichen Emission von **3** liegt bei Raumtemperatur bei 455 nm, mit einer Halbwertsbreite von 83 nm, bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm. Durch das Abkühlen auf 77 K verschiebt sich das Emissionsmaximum auf 430 nm und eine Verkleinerung der Halbwertsbreite auf 36 nm, somit findet hier eine Blauverschiebung statt.

Die orangerote Lumineszenz von **4** hat bei Raumtemperatur bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm zwei Emissionsbanden, mit den Emissionsmaxima bei 470 nm und 620 nm. Das Abkühlen auf 77 K führt zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums auf 645 nm, wobei das Emissionsmaximum bei 470 nm eine deutlich geringere Intensität aufweist als bei Raumtemperatur.

Die Abklingkurven von **1 – 4** bei Raum- und Tieftemperatur sind in **Abbildung 3.2.1-6** abgebildet. Die Abklingzeiten von **1** wurden mit dem 310 nm gepulstem LED bestimmt und liegen bei Raumtemperatur bei 270 μ s und 683 μ s bei 77 K. Die Abklingkurven von **2** zeigen, dass es sich hier nicht um einen einfachen Zerfall erster Ordnung handelt. Somit konnten keine genauen Werte für die Lebensdauer bestimmt werden. Für **3** liegen die Abklingzeiten bei Raumtemperatur bei 1.60 μ s und 1.77 μ s bei 77 K, wobei hier keine große Temperaturabhängigkeit beobachtet werden konnte. Für **4** wurden die Abklingzeiten jeweils bei 620 nm und 645 nm untersucht. Somit beträgt die Lebensdauer bei Raumtemperatur

Experimentelle Ergebnisse

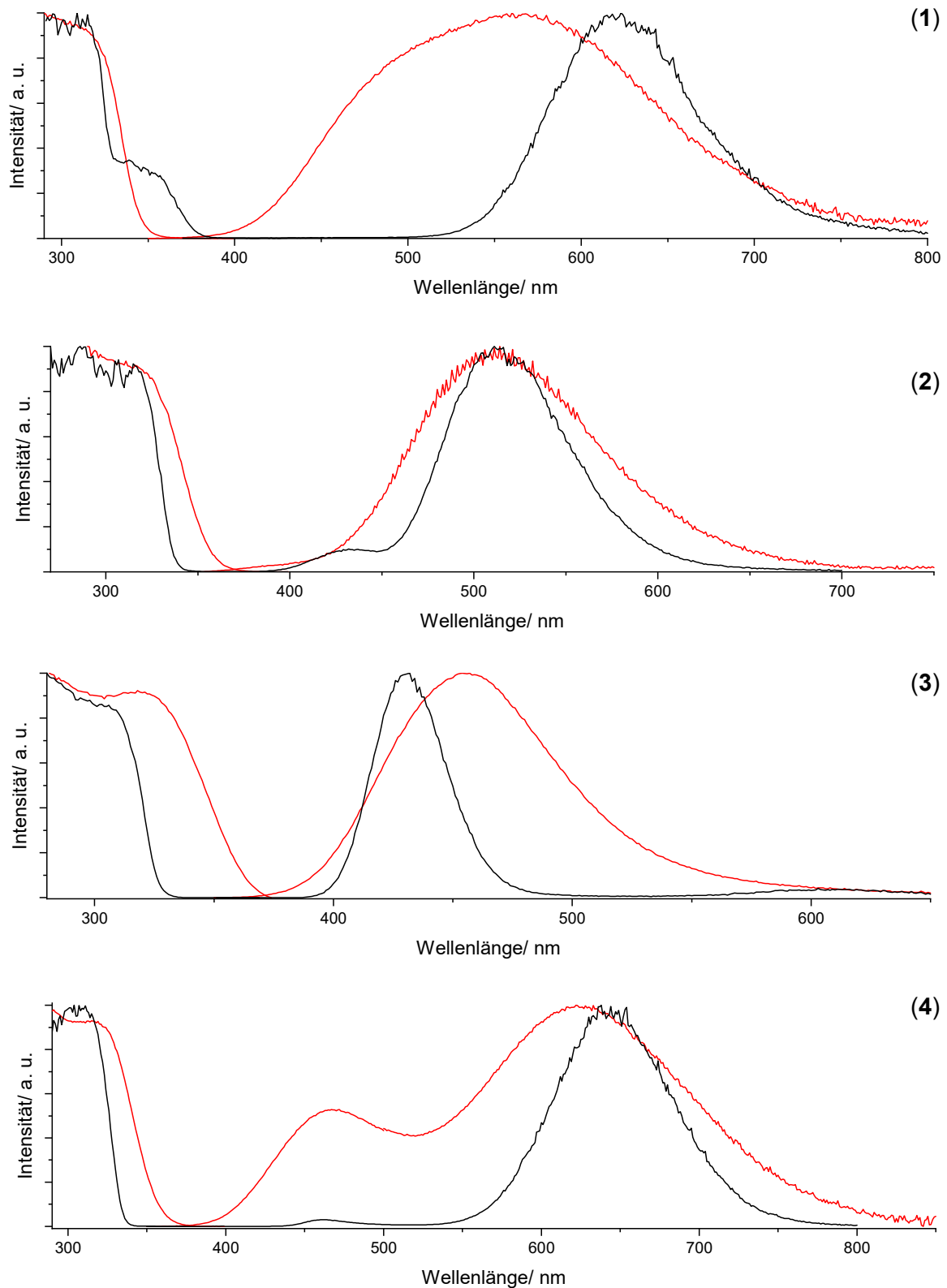


Abbildung 3.2.1-5 Anregungs- und Emissionsspektren von **1 - 4** bei Raumtemperatur (rot) und Tieftemperatur (77 K) (schwarz).

6.34 μs und 17.28 μs bei 77 K. Es konnte keine aussagekräftige Abklingzeit bei 470 nm bestimmt werden, da die Zeit hier zu kurz ist.

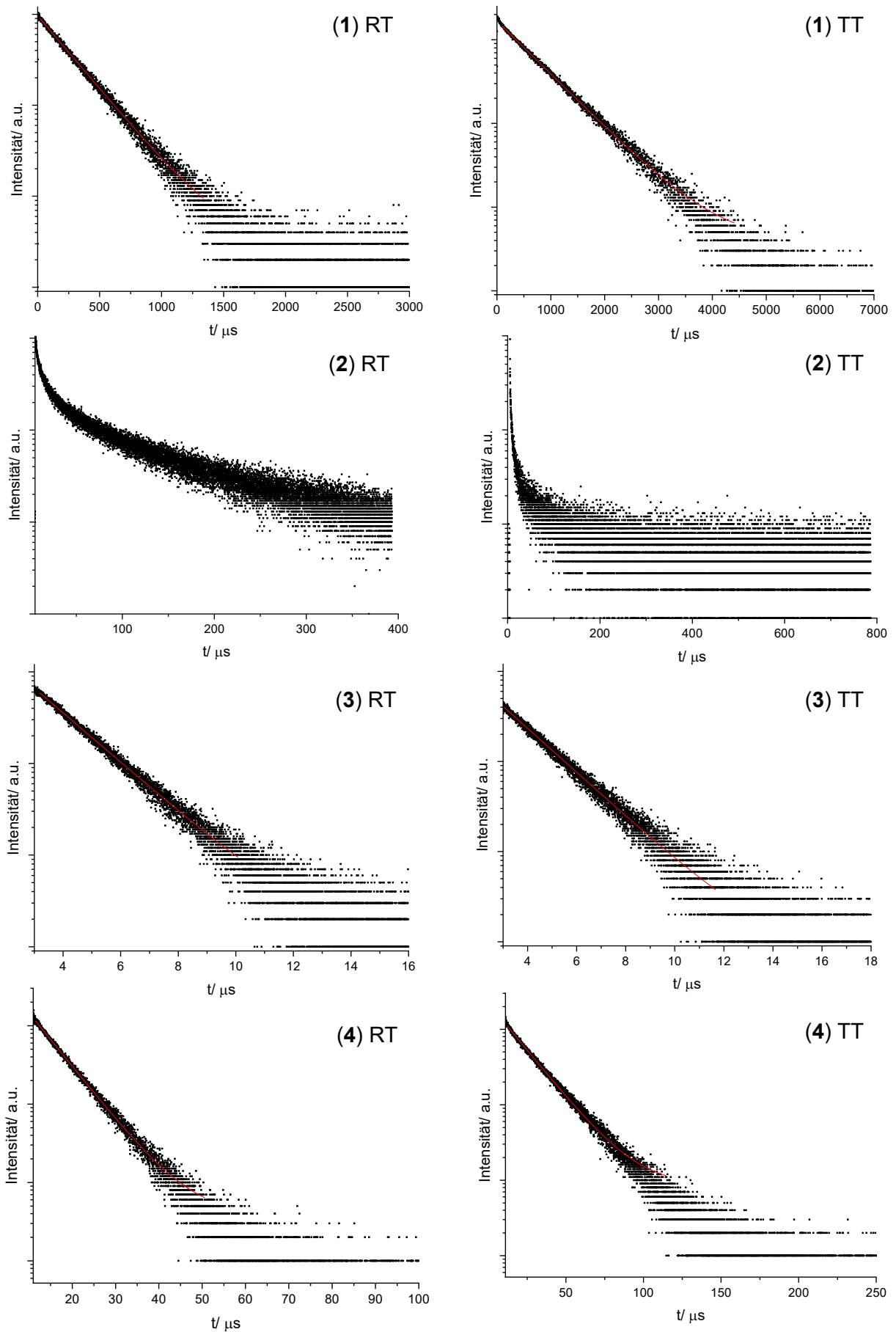


Abbildung 3.2.1-6 Abklingkurven von 1 - 4 bei Raum-(links) und Tieftemperatur (rechts). Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.2.2 Das System der $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanionen

In dem System der $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanionen konnten im Rahmen dieser Arbeit drei neue Insel-Halogenocuprate(I) durch Solvens-gesteuerte Reaktionen erforscht werden. In diesem Kapitel sollen die strukturellen- und photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung **5 – 7** veranschaulicht werden. $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanionen sind in der Literatur in einigen Verbindungen wiederzufinden.^[184–188] Zahlreiche Vertreter der analogen Chlor- und Bromverbindungen existieren ebenfalls in der Literatur.^[48,189–194] Dabei kann der Trend beobachtet werden, dass Iodverbindungen am meisten repräsentativ sind, Chlorverbindungen am wenigsten. Für die Kupfer(II)verbindungen $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ sind jedoch über 70 Beispiele beschrieben. Die literaturbekannten Verbindungen kristallisieren meist mit alkylierten Ammoniumkationen, wie beispielsweise *N*-Methylethylendiammonium, 4,4'-Bipiperdinium oder aromatischen Heterozyklen, z.B. *m*-Xylenediammonium. $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$ -Komplexanion mit einem einfach protonierten Piperidiniumkation als Gegenkation wurde in der Dissertation von C. Meier-Rümmele genauer beschrieben.^[60] Dabei soll der Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften, wie Emissionsmaximum oder Dauer der Abklingzeiten bei unterschiedlichen Piperidinkationen, welche zueinander Konstitutionsisomerie aufweisen im Fokus liegen. Solche Konstitutionsisomere besitzen die gleiche Summenformel, jedoch unterschiedliche chemischen und physikalischen Eigenschaften, beispielsweise 2-Methylpiperidin und 4-Methylpiperidin.

3.2.2.1 Synthese der Halogenocuprate(I)

3.2.2.1.1 Synthese von $[\text{2-Methylpiperidinium}]_4[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ (**5**)

Die Verbindung tetrakis(2-Methylpiperidinium) bis(μ -bromo)-tetrabromo-dicuprat(I) $[\text{2-Methylpiperidinium}]_4[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ (**5**) wurde aus den Ausgangsstoffen 2-Methylpiperidiniumbromid und Kupfer(I)bromid im Verhältnis von 2:1 synthetisiert. Die Solvens-gesteuerte Reaktion mit Ethanol als Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur für 14 Tage durchgeführt. Demzufolge kristallisiert die Verbindung **5** als farblose, stäbchenförmige Kristalle, in der monoklinen Raumgruppe *I*2/a (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 22.051(1) \text{ \AA}$, $b = 7.668(1) \text{ \AA}$, $c = 24.249(1) \text{ \AA}$, $\beta = 117.96(1)^\circ$ und $V = 3631.4(1) \text{ \AA}^3$.

3.2.2.1.2 Synthese von [4-Methylpiperidinium]₈[Cu₄Br₁₂] (**6**)

Die Verbindung tetrakis(4-Methylpiperidinium) bis(μ_2 -bromo)-tetrabromo-dicuprat(I) [4-Methylpiperidinium]₈[Cu₄Br₁₂] (**6**) wurde über eine Solvens-gesteuerte Reaktion mit Ethanol als Lösungsmittel, aus 4-Methylpiperidiniumbromid (**E7**) und Kupfer(I)bromid im Verhältnis von 2:1 erhalten. Die Reaktionszeit beträgt 10 Tage bei Raumtemperatur. Das Produkt kristallisiert als farblose, stäbchenförmige Kristalle, welche zentimetergroß sind, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 10.232(1)$ Å, $b = 25.422(1)$ Å, $c = 22.066(1)$ Å, $\beta = 103.36(1)^\circ$ und $V = 5584.6(1)$ Å³.

3.2.2.1.3 Synthese von [3,5-Dimethylpiperidinium]₄[Cu₂Br₆] (**7**)

Die Verbindung tetrakis(3,5-Dimethylpiperidinium) bis(μ -bromo)-tetrabromo-dicuprat(I) [3,5-Dimethylpiperidinium]₄[Cu₂Br₆] (**7**) wurde aus den Edukten 3,5-Dimethylpiperidiniumbromid (**E10**) und Kupfer(I)bromid im Verhältnis von 2:1 synthetisiert. Die Solvens-gesteuerte Reaktion mit Aceton als Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur für 10 Tage durchgeführt. Demnach kristallisiert die Verbindung **7** als farblose, nadelförmige Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 7.642(1)$ Å, $b = 13.186(1)$ Å, $c = 13.206(1)$ Å, $\alpha = 65.74(1)^\circ$, $\beta = 84.88(1)^\circ$, $\gamma = 78.12(1)^\circ$ und $V = 1187.2(1)$ Å³.

3.2.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Die Strukturen von **5** – **7** wurden mithilfe der im **Kapitel 2.2.1** beschriebenen Röntgeneinkristalldiffraktometrie identifiziert. Angaben zu kristallographischen Daten von **5** – **7** sind in **Tabelle 3.2.2-1** aufgelistet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. **5** und **7** kristallisieren zentrosymmetrisch, wohingegen **6** ein nicht zentrosymmetrisches Verhalten zeigt.

Die Komplexanionen [Cu₂Br₆]⁴⁻ bestehen jeweils aus zwei Tetraedern, die über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind, siehe **Abbildung 3.2.2-1**. Für **5** und **7** liegt ein zentrosymmetrisches [Cu₂Br₆]⁴⁻-Komplexanion vor. Bei **6** liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Komplexanionen in der Kristallstruktur vor, die sich von der Zentrosymmetrie unterscheiden. Hierbei liegen die Kupfer(I)atome gemeinsam mit den μ -verbrückenden Bromidionen in einer Ebene.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.2.2-1 Kristallographischen Daten der Verbindung **5 – 7**.

Verbindung	[2-Methylpiperidinium] ₄ [Cu ₂ Br ₆] (5)	[4-Methylpiperidinium] ₈ [Cu ₄ Br ₁₂] (6)	[3,5-Dimethylpiperidinium] ₄ [Cu ₂ Br ₆] (7)
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ CuBr ₃	C ₃₆ H ₈₄ N ₆ Cu ₃ Br ₉	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ CuBr ₃
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	501.61	1510.878	531.68
Messtemperatur/ K	123	293	293
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2 <i>a</i> (Nr. 15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 22.051(1) <i>b</i> = 7.668(1) <i>c</i> = 24.249(1)	<i>a</i> = 10.232(1) <i>b</i> = 25.422(1) <i>c</i> = 22.066(1)	<i>a</i> = 7.642(1) <i>b</i> = 13.186(1) <i>c</i> = 13.206(1)
Winkel	β = 117.96(1)°	β = 103.36(1)°	α = 65.74(1)° β = 84.88(1)° γ = 78.12(1)°
Zellvolumen/ Å ³	3621.4(1)	5584.6(1)	1187.2(1)
Z	8	4	2
Diffraktometer	Rigaku SuperNova	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.32 × 0.16 × 0.13	0.18 × 0.1 × 0.07	0.27 × 0.08 × 0.07
Berechnete Dichte $\rho_{\text{cal}}/ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.840	1.797	1.487
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)/ \text{mm}^{-1}$	7.814	9.092	7.159
F (000)	1966.8	2932.7	528.0
Strahlung, $\lambda/ \text{\AA}$	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54184)	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	5.64 bis 61.96	5.38 bis 150.42	7.342 bis 150.056
Indexbereich	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	23653	42453	24697
Unabhängige Reflexe	5235	10064	4783
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0716; 0.0530	0.0302; 0.0202	0.0290; 0.0143
Data/Restraints/ Parameter	5235/0/169	10064/0/494	4783/0/185
Goodness-of-fit on F ²	1.015	1.034	1.205
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0529, <i>wR</i> ₂ = 0.1372	<i>R</i> ₁ = 0.0307, <i>wR</i> ₂ = 0.0774	<i>R</i> ₁ = 0.0382, <i>wR</i> ₂ = 0.1463
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0769, <i>wR</i> ₂ = 0.1608	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0799	<i>R</i> ₁ = 0.0416, <i>wR</i> ₂ = 0.1518
Restelektronendichte / e·Å ⁻³	3.12/-2.58	1.09/-1.33	1.15/-0.81

Experimentelle Ergebnisse

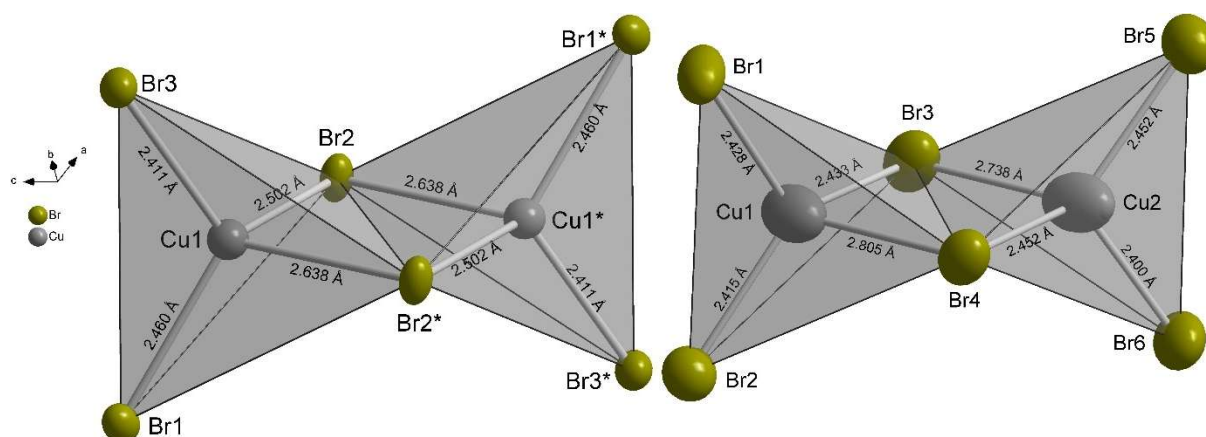


Abbildung 3.2.2-1 Komplexanion $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ mit Atombeschriftung und Bindungslängen. links: zentrosymmetrisches Komplexanion in **5**. rechts: nicht-zentrosymmetrisches Komplexanion in **6**.

Tabelle 3.2.2-2 Bindungsabstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel der Verbindungen **5 – 7** innerhalb der Komplexanionen $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$.

Verbindung	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
5	Cu1	Br1	2.460(1)	Br1	Cu1	Br2	110.11(1)
		μ -Br2	2.502(1)	Br1	Cu1	Br2*	110.33(1)
		μ -Br2*	2.638(1)	Br1	Cu1	Br3	115.73(1)
		Br3	2.411(1)	Br2	Cu1	Br3	116.05(1)
	Cu1	Cu1*	3.438(1)	Br2*	Cu1	Br3	106.58(1)
				Br2	Cu1	Br2*	96.08(1)
6	Cu1	Br1	2.428(1)	Br1	Cu1	Br2	110.72(3)
		Br2	2.415(1)	Br1	Cu1	Br3	118.03(3)
		μ -Br3	2.433(1)	Br1	Cu1	Br4	101.66(3)
		μ -Br4	2.805(1)	Br2	Cu1	Br3	122.78(3)
	Cu2	μ -Br3	2.738(1)	Br2	Cu1	Br4	105.53(3)
		μ -Br4	2.452(1)	Br3	Cu1	Br4	92.53(3)
		Br5	2.452(1)	Br3	Cu2	Br5	110.85(3)
		Br6	2.400(1)	Br3	Cu2	Br6	106.16(3)
	Cu1	Cu2	3.592(1)	Br5	Cu2	Br6	110.11(3)
				Br4	Cu2	Br5	118.01(3)
				Br4	Cu2	Br6	116.06(3)
				Br3	Cu2	Br4	93.77(3)
				Br8	Cu3	Br7	103.37(3)
				Br8	Cu3	Br7*	117.20(3)
	Cu3	Br8	2.429(1)	Br8	Cu3	Br9	111.07(3)
		μ -Br7	2.822(1)	Br7	Cu3	Br9	106.63(3)
		μ -Br7*	2.409(1)	Br7*	Cu3	Br9	121.69(3)
		Br9	2.412(1)	Br7	Cu3	Br7*	92.37(3)
7	Cu1	Br1	2.393(1)	Br1	Cu1	Br2	120.22(4)
		μ -Br2	2.515(1)	Br1	Cu1	Br2*	104.14(4)
		μ -Br2*	2.704(1)	Br1	Cu1	Br3	114.57(4)
		Br3	2.441(1)	Br2	Cu1	Br3	111.26(4)
	Cu1	Cu1*	3.551(1)	Br2*	Cu1	Br3	109.51(4)
				Br2	Cu1	Br2*	94.33(4)

In **Tabelle 3.2.2-2** sind die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel innerhalb der Komplexanionen $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ von **5** – **7** aufgeführt. Bei der Betrachtung der Bindungslängen ausgehend von den Kupferlagen fällt auf, dass die Tetraeder alle leicht verzerrt sind. In diesem Fall umfasst die Bindungslänge $d(\text{Cu}-\text{Br})$ bei **5** den Wertebereich von 2.411(1) Å bis 2.638(1) Å, bei **6** von 2.400(1) Å bis 3.822(1) Å und bei **7** von 2.393(1) Å bis 2.704(1) Å. Der längste Abstand $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ zeigt Verbindung **6** mit 3.634(1) Å. Die Tetraederwinkel variieren bei **5** im Bereich von 96.08(1)° bis 116.05(1)°, bei **6** von 92.53(3)° bis 122.78(3)° und bei **7** von 94.33(4)° bis 120.22(4)°. Somit zeigen die meisten Bindungswinkel eine deutliche Abweichung von dem idealen Tetraederwinkel 109.5° und tragen so bei allen Verbindungen auch zur Verzerrung der Tetraeder bei. Die Brückenatome zwischen den zentralen Kupferatomen der verknüpften Tetraeder streben einen bestimmten Bindungswinkel an und gestatten nur Bindungswinkel in einem begrenzten Bereich. Bei kantenverknüpften Tetraedern kann der Bindungswinkel durch gegenseitiges Verdrehen der Tetraeder innerhalb gewisser Grenzen variieren und somit die elektrostatisch bevorzugte Position einnehmen. Hierbei liegt der Bereich zwischen 66.0° und 70.5°. ^[53] In diesem Fall liegt der ideale Bindungswinkel für die Brückenatome bei unverzerrten Tetraedern bei 70.5°. **5** weist einen Winkel von 95.68(1)° und 92.16(1)° auf, **6** 97.45°, 97.39(1)° und 98.04(1)°, 95.34(1)° und **7** 92.77(1)°, 98.00(1)°. Hierdurch wird die Verzerrung der Tetraeder nochmal verdeutlicht.

Abbildung 3.2.2-2 zeigt die Piperidinkationen in Verbindung **5** – **7**. Hierbei handelt sich bei **5** um das 2-Methylpiperidiniumbromid, bei **6** um 4-Methylpiperidiniumbromid (**E7**) und bei **7** um 3,5-Dimethylpiperidiniumbromid. Alle Piperidinkationen lassen sich in der Sesselkonformation darstellen.

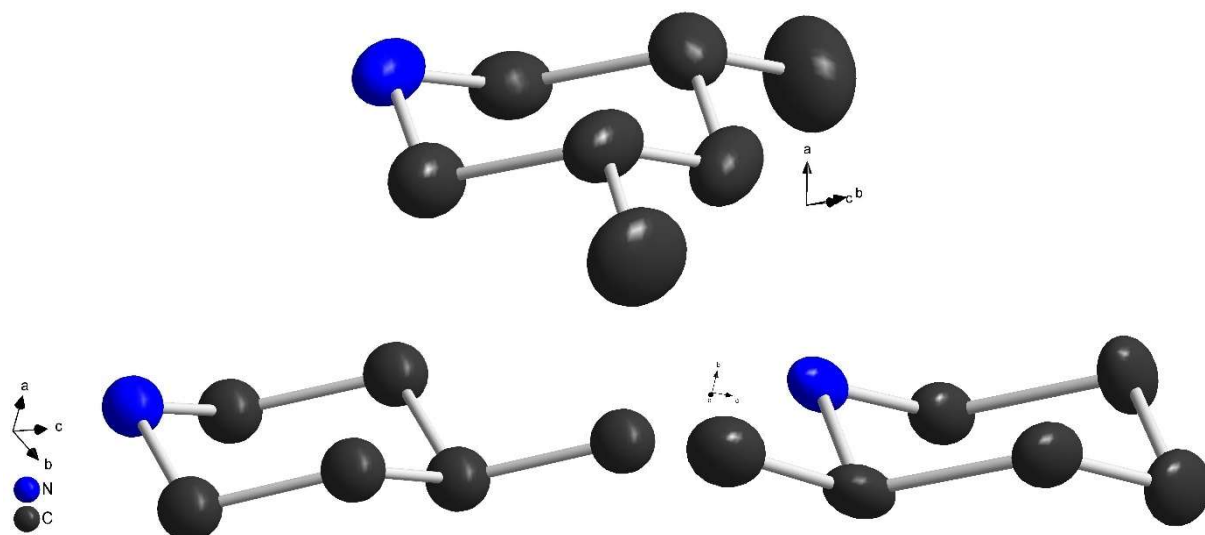


Abbildung 3.2.2-2 Piperidinkationen der Verbindung **5** (links), **6** (rechts) und **7** (oben). Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide von **7** auf 30% reduziert.

Alle oben genannten Piperidinkationen koordinieren über C-H...Br Wasserstoffbrückenbindungen an die $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanionen, welche eine Bindungslänge im Bereich der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Brom (3.05 Å) aufweisen.^[73] Die vier stärksten Wasserstoffbrückenbindungen bei **5** werden, wie üblich von den Ammoniumprotonen ausgebildet, diese besitzen eine deutlich kürzere Bindungslänge und einen Bindungswinkel nahezu 180°. Zusätzlich zu diesen Bindungen existieren noch vier deutlich schwächere Bindungen, ausgehend von Wasserstoffen, welche an den Kohlenstoff gebunden sind. Ein $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanion ist von sieben 2-Methylpiperidiniumkation über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert. Dabei bilden alle Bromatome im Komplexanion Brückenbindungen aus. Durch die Bindungen wird ein zweidimensionales Netzwerk aufgespannt, welche schichtartig in der Elementarzelle vorliegen, **siehe Abbildung 3.2.2-3**. In Verbindung **6** liegen 13 starke Brückenbindungen vor, die ausgehend von den Ammoniumprotonen entstehen. Dabei liegen diese Bindungslängen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ im Bereich von 2.425(1) Å bis 2.988(1) Å. Die anderen neun Bindungen gehen von Wasserstoffen aus, die an die Kohlenstoffatome gebunden sind und liegen im Bereich von 2.851(1) Å bis 3.048(1) Å. Durch die vorherrschende Wasserstoffbrückenbindungen bildet sich ein Strang entlang der *a*-Achse. Die einzelnen Stränge verlaufen parallel entlang der *b*-Achse, **siehe Abbildung 3.2.2-3**. Das Komplexanion in **7** bildet mit Ammoniumprotonen fünf starke Wasserstoffbrückenbindungen aus mit der Bindungslänge im Bereich von 2.403 (1) Å bis 3.068(1) Å. Da die Kationen an Komplexanionen koordiniert sind, bildet sich dadurch eine Kette aus, welche sich entlang der *a*-Achse ausbildet. Die Ketten sind entlang der *b*-Achse parallel gestapelt.

Um die Substanzen auf Phasenreinheit zu kontrollieren, wurden jeweils Pulverdiffraktogramme für **5** und **6** aufgenommen, siehe **Kapitel 6.2**. Für **7** konnte kein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden, da die Substanz zu hygroskopisch ist und beim Mörsern sich verflüssigt. Das Pulverdiffraktogramm bei Tieftemperatur von **5** konnte ohne Fremdreflexe indiziert und verfeinert werden. Die Messung von **6** bei Raumtemperatur konnte ebenfalls ohne Fremdreflexe ausgewertet werden.

Für die Überprüfung auf Phasenumwandlung bei Tieftemperatur, wurde von Verbindung **5** und **6** jeweils eine DSC-Messung durchgeführt, siehe **Kapitel 6.3**. Die Thermogramme sind keine endothermen oder exothermen Signale für alle Aufheiz- und Abkühlzyklen zu erkennen, was darauf hinweist, dass keine Phasenumwandlung bis zur 110 K stattfindet.

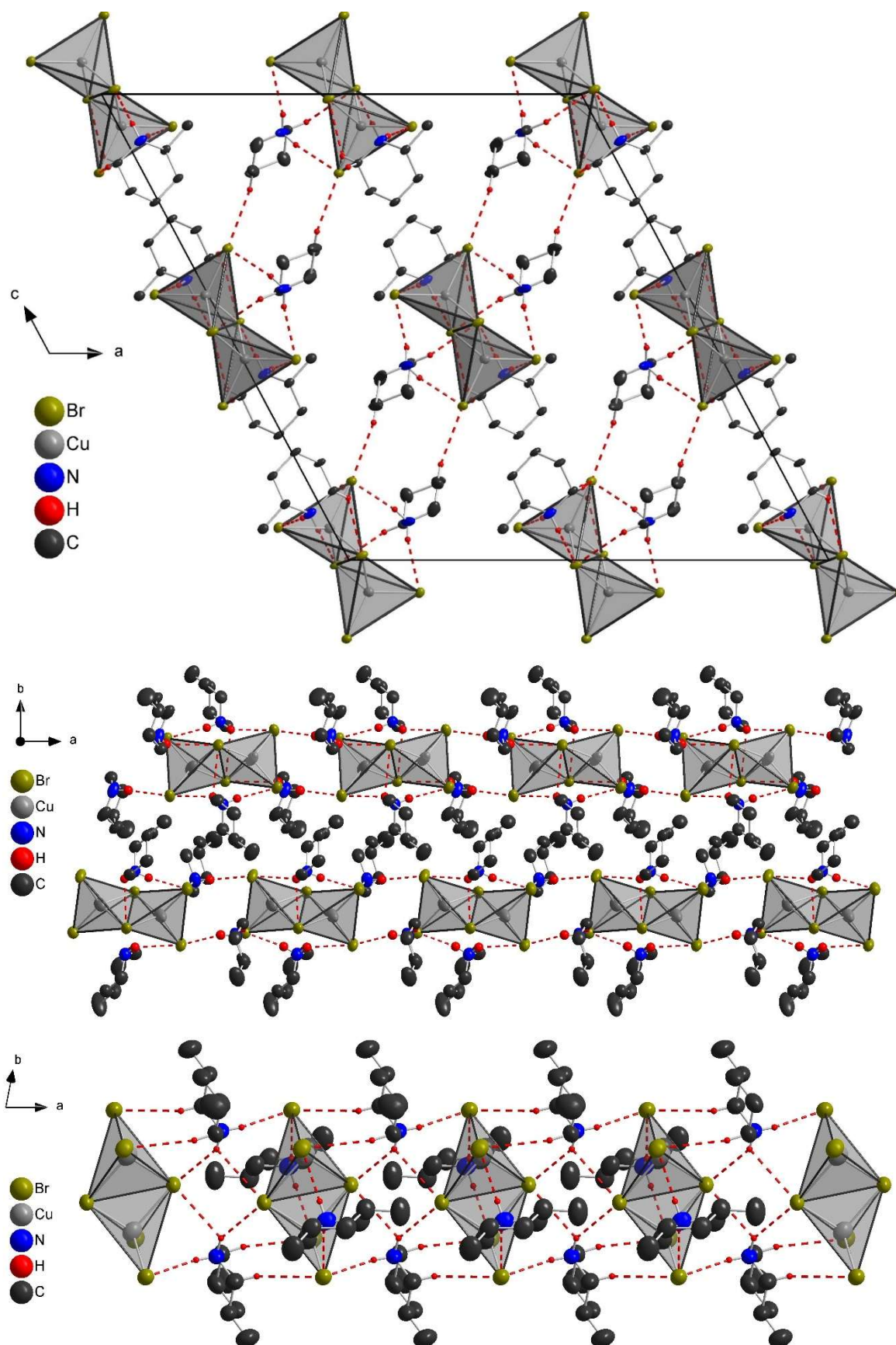


Abbildung 3.2.2-3 Koordination der Wasserstoffbrückenbindungen von Komplexanion $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ und Piperidinkationen von 5 (oben), 6 (mitte) und 7 (unten).

Abbildung 3.2.2-4 zeigt die IR-Spektren der Verbindung **5** und **6**. Da **7** zu hygroskopisch ist konnte kein Schwingungsspektrum aufgenommen werden. Durch die stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Ammoniumwasserstoffen in **6**, zeigen die N-H-Schwingungen eine geringere Verschiebung, im Vergleich zu **5**.

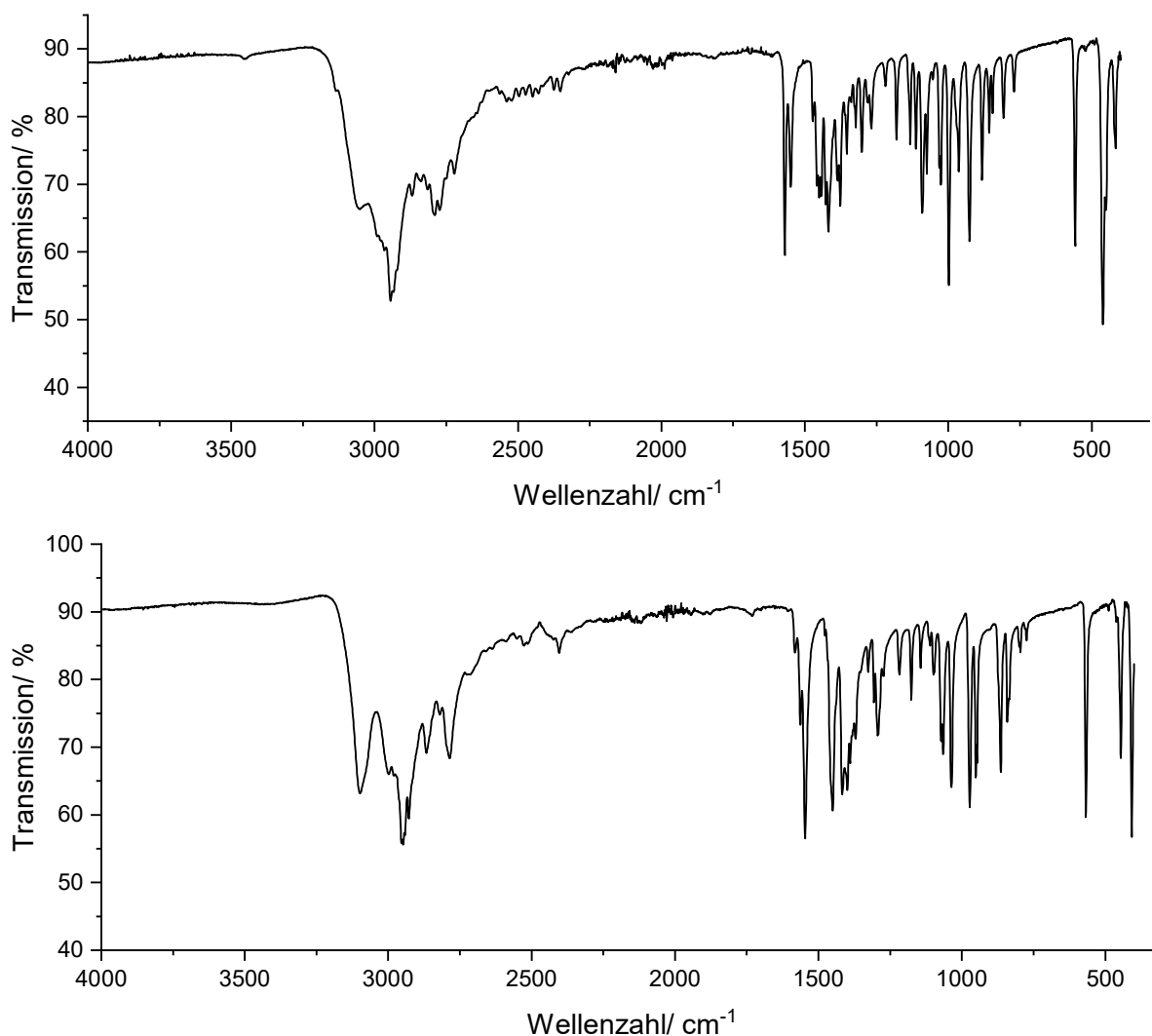


Abbildung 3.2.2-4 Vergleich der IR-Spektren von **5** und **6**.

Alle drei Verbindungen in diesem Kapitel zeigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur (77 K) bei einer Anregung mit UV-Licht eine Lumineszenz, **siehe Abbildung 3.2.2-5**. Diese ist bei **5** nur sichtbar bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm. Im Gegensatz dazu lässt sich **6** mit 254 nm und 365 nm anregen und **7** nur bei 365 nm anregen, was mit den Anregungsspektren in **Abbildung 3.2.2-6** übereinstimmt. In **Abbildung 3.2.2-5** wird deutlich, dass die Lumineszenzfarbe und die Intensität der Farben sich zwischen den Verbindungen deutlich unterscheiden und eine temperaturabhängige Veränderung aufweisen. Hierbei zeigt **5** bei Raumtemperatur eine intensive türkise Lumineszenz, welche bei abnehmender Temperatur die Farbe kaum ändert und nur intensiver wird. Bei Raumtemperatur erscheint **6** gelblich und ändert bei 77 K die Farbe ins gelbgrünliche. **7** hingegen zeigt bei Raumtemperatur nur eine sehr schwache orangerötliche Lumineszenz. Bei Tieftemperatur (77 K) wird die Lumineszenz intensiver und rötlicher. Hierbei wird der Einfluss der Piperidinkationen auf die Lumineszenz deutlich, da bei allen drei Verbindungen das $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanion vorkommt, aber mit unterschiedlichen Piperidin-Derivaten als Gegenkationen.

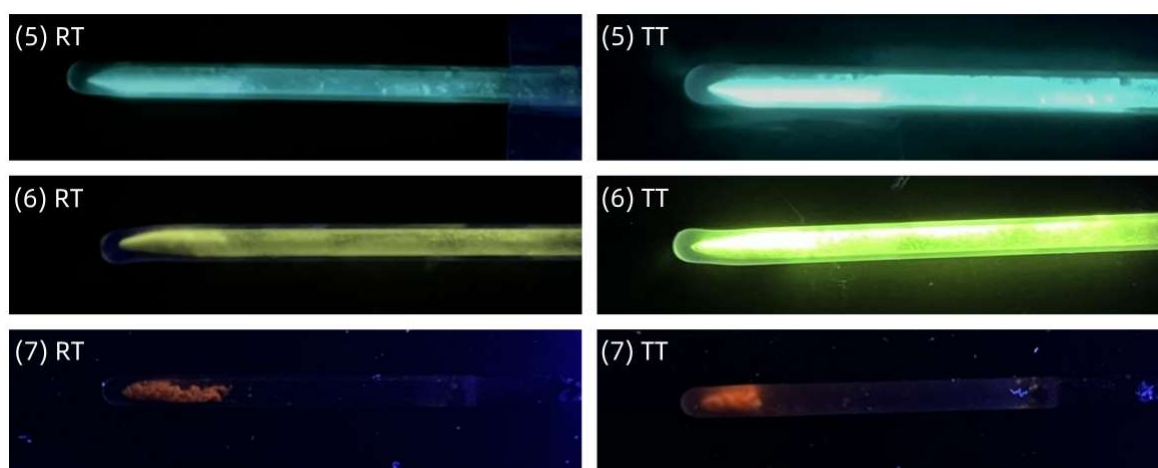


Abbildung 3.2.2-5 Lumineszenz der Verbindung **5 – 7** bei Raum- und Tieftemperatur (77 K) bei Anregung mit UV-Licht.

Abbildung 3.2.2-6 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindung **5 – 7** bei Raum- und Tieftemperatur (77 K). Bei Verbindung **5** liegt das Emissionsmaximum bei Raumtemperatur bei 495 nm, mit einer Halbwertsbreite von 100 nm mit einer Anregungswellenlänge von 300 nm. Das Abkühlen auf 77 K zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf die Position des Emissionsmaximums mit 490 nm bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm, allerdings verringert sich die Halbwertsbreite auf 64 nm. Wie oben erwähnt, lässt sich **5** noch bei einer Wellenlänge unter 300 nm anregen.

Die Verbindung **6** besitzt bei Raumtemperatur ein Emissionsmaximum bei 560 nm, mit einer Halbwertsbreite 120 nm bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm. Bei Tieftemperatur (77 K) sind drei Emissionsmaxima jeweils bei 530 nm, 580 nm und 641 nm mit einer Anregungswellenlänge von 320 nm aufzufinden. Es ist somit anzunehmen, dass die Substanz nur röntgenographisch phasenrein ist, aber optisch nicht. Somit konnten keine aussagekräftigen Abklingkurven bei Tieftemperatur aufgenommen werden.

Die schwach orangerote Lumineszenz von **7** besitzt bei Raumtemperatur ein Emissionsmaximum bei 660 nm, mit einer Halbwertsbreite von 165 nm mit einer Anregungswellenlänge von 340 nm. Das Abkühlen auf 77 K verschiebt die Lage des Emissionsmaximums auf 690 nm mit einer Halbwertsbreite von 141 nm, somit handelt es sich hier um eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums.

Für die Verbindung **5** wurden Abklingkurven bei Raum- und Tieftemperatur aufgenommen mit einem gepulsten LED bei 259 nm (**Abbildung 3.2.2-7**). Dabei liegt die Zeit bei Raumtemperatur bei 27.0 μ s. Bei Tieftemperatur wird die Temperaturabhängigkeit mit einer deutlichen Steigerung der Abklingzeit auf 270 μ s deutlich.

Für **6** wurde, wie oben erwähnt nur bei Raumtemperatur eine Messung gestartet. Damit ergibt sich eine Abklingzeit von 49.33 μ s bei einer Anregung mit einem gepulsten Laser bei 310 nm.

Die Abklingzeitmessungen für **7** bei Raum- und Tieftemperatur konnten nicht durchgeführt werden, da die Substanz eine zu schwache Lumineszenz zeigt und die Abklingzeiten zusätzlich zu kurz sind für eine aussagekräftige Messung.

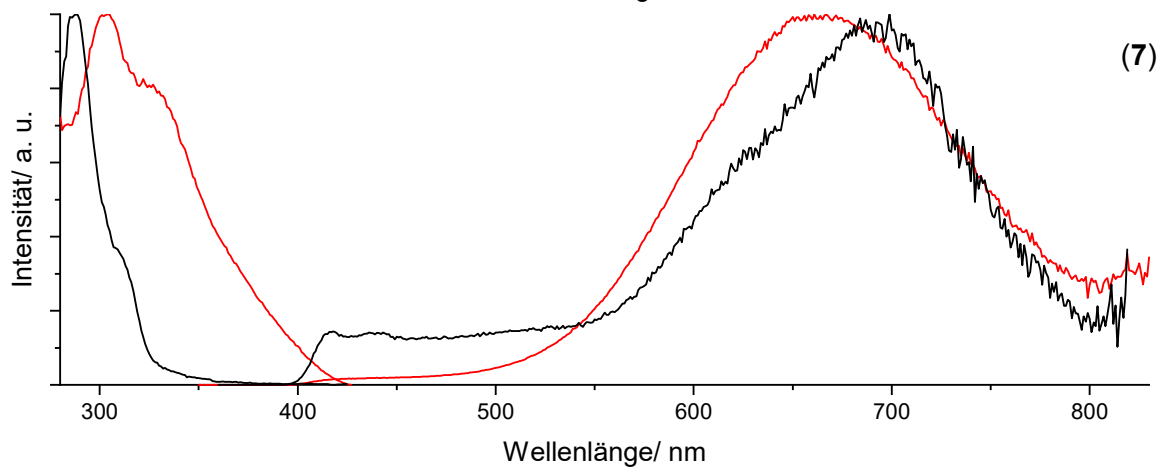
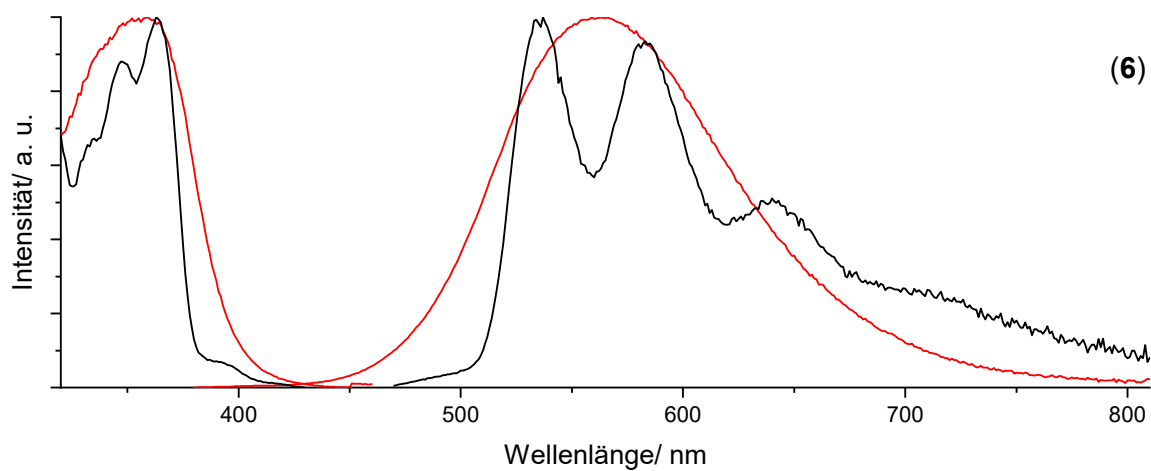
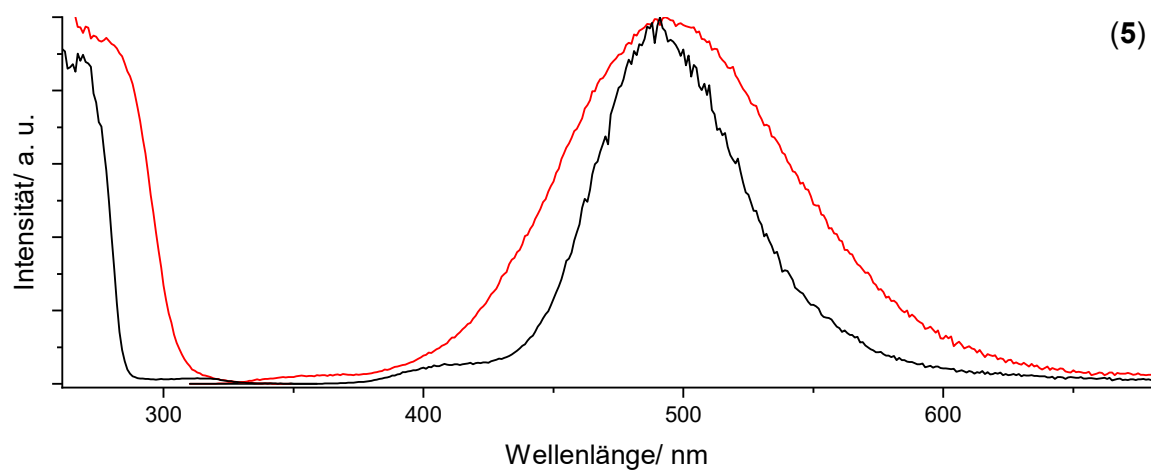


Abbildung 3.2.2-6 Anregungs- und Emissionsspektren von **5 – 7** bei Raumtemperatur (rot) und Tieftemperatur (77 K) (schwarz).

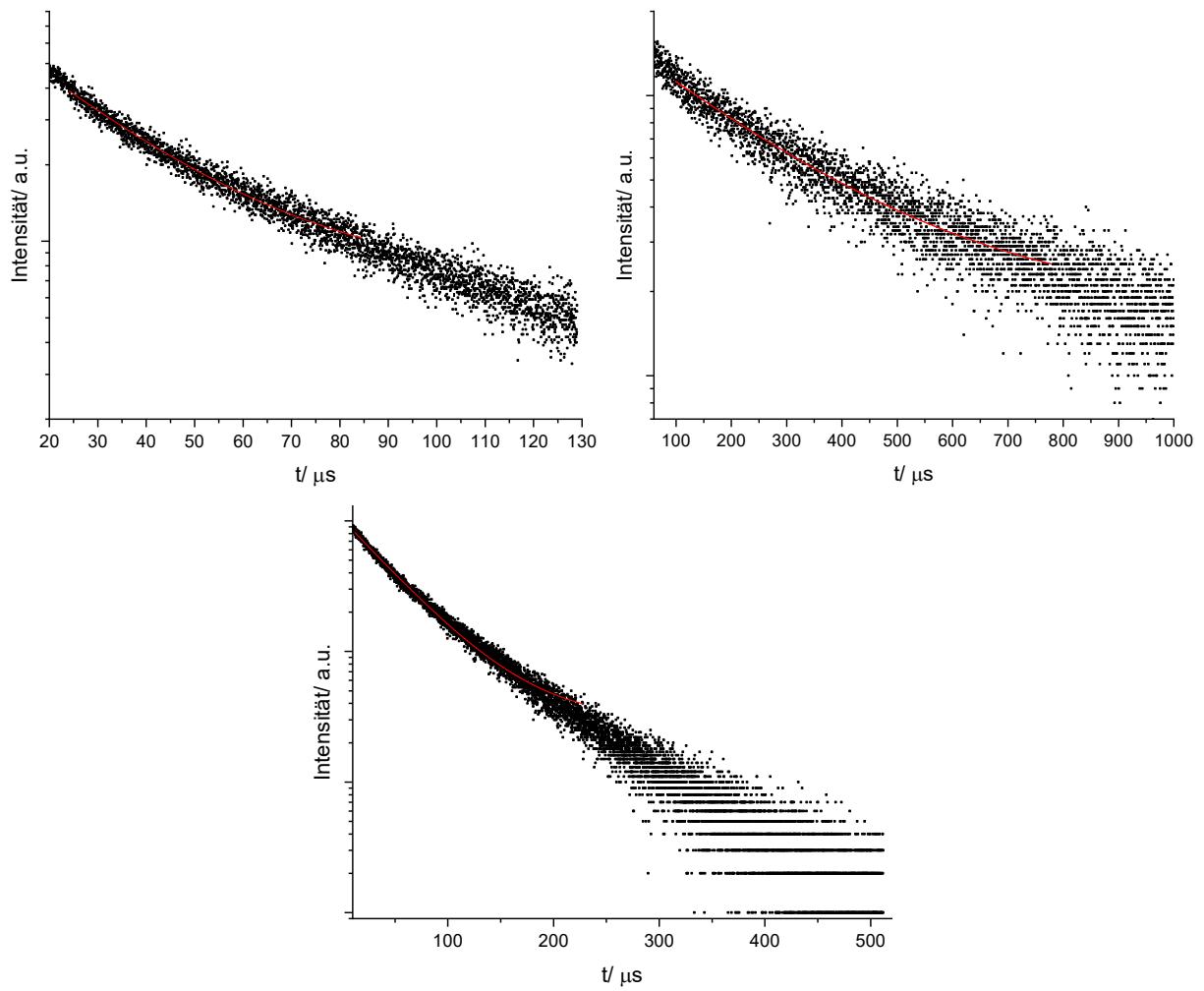


Abbildung 3.2.2-7 Abklingkurven von **5** bei Raum-(linksoben) und Tieftemperatur (rechtsoben) und von **6** bei Raumtemperatur (unten). Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.2.3 Das System der $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanionen

Die Verbindungen $[\text{EtNEtPip}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6][1,3\text{-Butadien}]$ (**8**) und $[\text{PropNEtPip}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ (**9**) wurden jeweils aus einer Solvenz-gesteuerten Reaktion bei Raumtemperatur synthetisiert. Bei der Synthese von **8** wurde *N,N*-Diethylpiperidiniumbromid und Kupfer(I)bromid im Verhältnis von 1:2, mit Aceton als Lösungsmittel in Reaktion gebracht. Dabei kristallisiert **8** nach drei Tage in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14).

Als Edukt wurde für die Synthese von **9** *N*-Propyl-*N*-Ethylpiperidiniumbromid und Kupfer(I)bromid ebenfalls im Verhältnis von 1:2 verwendet. Als Lösungsmittel diente hier Aceton. Hierbei wurde **9** nach drei Tagen Reaktionszeit als farblose, plättchenförmige Kristalle erhalten, welches in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert. Kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.2.3-1** aufgelistet.

Tabelle 3.2.3-1 Kristallographische Daten der Verbindungen **8** und **9**.

Verbindung	$[\text{EtNEtPip}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6][1,3\text{-Butadien}]$ (8)	$[\text{PropNEtPip}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ (9)
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NCu}_2\text{Br}_3$	$\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{Cu}_8\text{Br}_{12}$
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	536.114	2092.379
Messtemperatur/ K	123	123
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 11.273(1)$ $b = 9.905(1)$ $c = 14.479(1)$	$a = 14.703(1)$ $b = 29.212(1)$ $c = 15.027(1)$
Winkel	$\beta = 92.02(1)^\circ$	$\beta = 90.55(1)^\circ$
Zellvolumen/ Å ³	1615.7(1)	6453.8(1)
Z	4	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	$0.11 \times 0.09 \times 0.06$	$0.22 \times 0.1 \times 0.05$
Berechnete Dichte $\rho_{\text{cal}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.204	2.153
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)/\text{mm}^{-1}$	11.763	11.758
F (000)	1013.5	3941.7
Strahlung, $\lambda/\text{Å}$	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)
2 θ Messbereich/ °	9.78 bis 149.16	6.02 bis 134.16
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 18$, $-34 \leq k \leq 35$, $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	17449	34595
Unabhängige Reflexe	3269	10853
R_{int} , R_{sigma}	0.0201; 0.0131	0.0305; 0.00237
Data/Restraints/Parameter	3269/0/175	10853/332/729
Goodness-of-fit on F^2	1.037	0.972
Gütefaktoren [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0264$, $wR_2 = 0.0730$	$R_1 = 0.0258$, $wR_2 = 0.0716$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0737$	$R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0731$
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.59/-0.68	0.71/-0.58

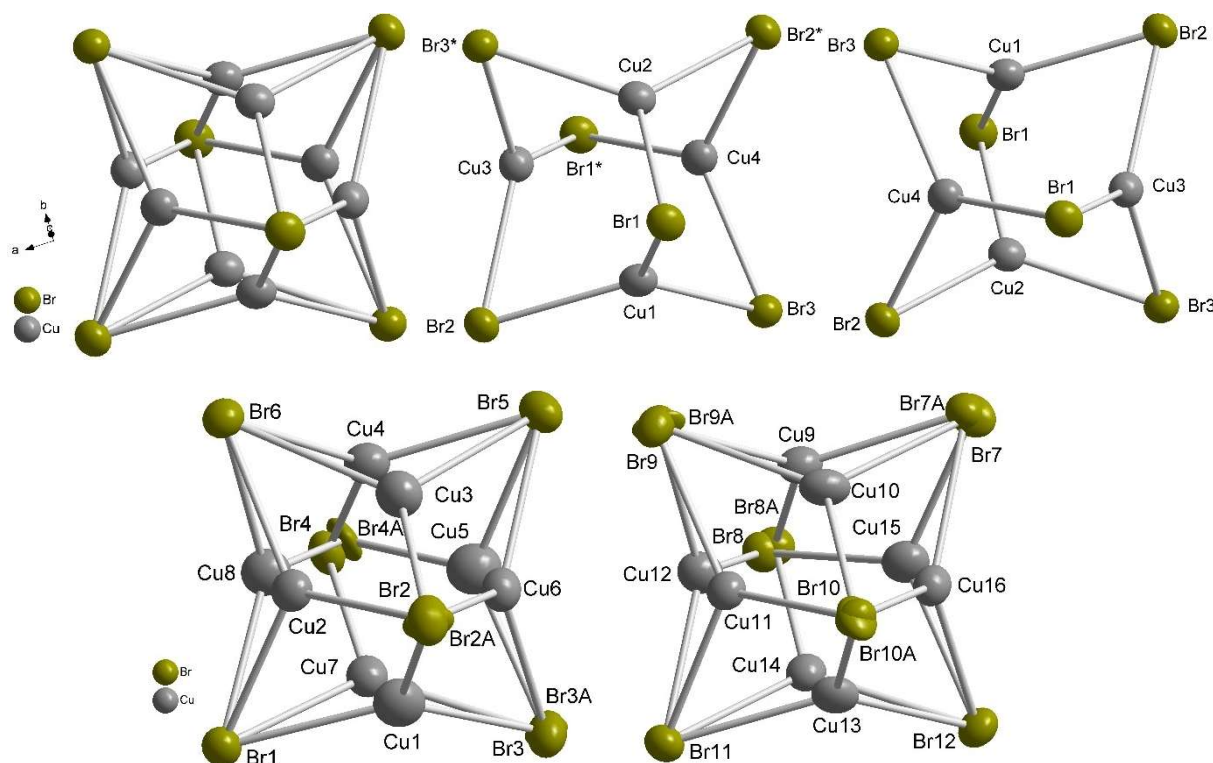


Abbildung 3.2.3-1 $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Anioncluster von **8** mit halbbesetzten Kupferlagen (oben) und von **9** mit Splitpositionen der Bromlagen und halbbesetzten Kupferlagen (unten).

Die Verbindungen **8** und **9** bestehen jeweils aus einem $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanion und dem entsprechenden Gegenkation. Die vier Kupferatome im Komplexanion sind trigonal mit dem Bromoliganden verknüpft, siehe **Abbildung 3.2.3-1**. Alternativ kann das Komplexanion auch als Oktaeder von Bromoliganden, welche Tetraeder von Cu(I)-Atome enthalten, beschrieben werden. Das Anion in **8** besitzt die Zentrosymmetrie, weshalb die Kupfer- und Bromoliganden kristallographisch äquivalent sind. In **8** und **9** lassen sich zwei unterschiedliche Orientierungen bzw. Ausrichtungen der Kupferlagen beobachten. Dabei sind alle Kupferatome halbbesetzt. Zusätzlich besitzt **8** sieben fehlgeordneten Brom-Lagen (Br2, Br3, Br4, Br7, Br8, Br9, Br10), vgl. **Tabelle 3.2.3-2**. Die Abstände zwischen den beiden Bromlagen befinden sich im Bereich von 0.018(1) Å bis 0.267(1) Å.

Tabelle 3.2.3-2 Besetzungsparameter und Abstände der fehlgeordneten Bromlagen in **9**.

Atom	S.O.F.	Atom	S.O.F.	Abstände/ Å
Br2	0.8(2)	Br2A	0.2(2)	0.041(1)
Br3	0.8(2)	Br3A	0.2(2)	0.053(1)
Br4	0.75(14)	Br4A	0.25(14)	0.267(1)
Br7	0.75(17)	Br7A	0.25(17)	0.091(1)
Br8	0.8(4)	Br8A	0.2(4)	0.182(1)
Br9	0.75(16)	Br9A	0.25(16)	0.043(1)
Br10	0.8(2)	Br10A	0.2(2)	0.018(1)

In **Tabelle 3.2.3-3** sind alle Bindungslängen $d(\text{Cu-Br})$ und Abstände zwischen den Kupferatomen innerhalb der Komplexanionen in **8** und **9** aufgelistet, wobei die Split-Positionen nicht beteiligt sind. Die Bindungsabstände liegen sowohl für die zentrosymmetrische Verbindung **8** als auch für die Verbindung **9** im ähnlichen Bereich, zwischen 2.302(1) Å und 2.494(1) Å. Bei allen Bromliganden in **8** und **9** handelt es sich um die gleiche Art der Verbrückung, weshalb die Bindungslängen $d(\text{Cu-Br})$ sich kaum unterscheiden.

Tabelle 3.2.3-3 Bindungslänge $d(\text{Cu-Br})$ und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Komplexanion von **8** und **9**.

Verbindung	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å
8	Cu1	μ_4 -Br1	2.371(1)	Cu2	μ_4 -Br1	2.422(1)
		μ_4 -Br2	2.427(1)		μ_4 -Br2	2.396(1)
		μ_4 -Br3	2.434(1)		μ_4 -Br3	2.396(1)
	Cu3	μ_4 -Br1	2.420(1)	Cu4	μ_4 -Br1	2.391(1)
		μ_4 -Br2	2.444(1)		μ_4 -Br2	2.361(1)
		μ_4 -Br3	2.354(1)		μ_4 -Br3	2.419(1)
	Cu1	Cu2	1.975(1)	Cu1	Cu3	2.729(1)
	Cu1	Cu4	1.855(1)	Cu2	Cu3	1.989(1)
	Cu3	Cu4	1.959(1)			
9	Cu1	μ_4 -Br1	2.403(1)	Cu2	μ_4 -Br1	2.415(1)
		μ_4 -Br2	2.302(1)		μ_4 -Br2	2.411(1)
		μ_4 -Br3	2.494(1)		μ_4 -Br6	2.383(1)
	Cu3	μ_4 -Br2	2.294(1)	Cu4	μ_4 -Br4	2.422(1)
		μ_4 -Br5	2.425(1)		μ_4 -Br5	2.406(1)
		μ_4 -Br6	2.470(1)		μ_4 -Br6	2.410(1)
	Cu5	μ_4 -Br3	2.261(1)	Cu6	μ_4 -Br2	2.403(1)
		μ_4 -Br4	2.405(1)		μ_4 -Br3	2.403(1)
		μ_4 -Br5	2.421(1)		μ_4 -Br5	2.395(1)
	Cu7	μ_4 -Br1	2.393(1)	Cu8	μ_4 -Br1	2.380(1)
		μ_4 -Br3	2.405(1)		μ_4 -Br4	2.493(1)
		μ_4 -Br4	2.373(1)		μ_4 -Br6	2.413(1)
	Cu9	μ_4 -Br7	2.392(1)	Cu10	μ_4 -Br7	2.450(1)
		μ_4 -Br8	2.379(1)		μ_4 -Br9	2.367(1)
		μ_4 -Br9	2.427(1)		μ_4 -Br10	2.410(1)
	Cu11	μ_4 -Br9	2.381(1)	Cu12	μ_4 -Br8	2.313(1)
		μ_4 -Br10	2.401(1)		μ_4 -Br9	2.400(1)
		μ_4 -Br11	2.411(1)		μ_4 -Br11	2.388(1)
	Cu13	μ_4 -Br10	2.346(1)	Cu14	μ_4 -Br8	2.410(1)
		μ_4 -Br11	2.412(1)		μ_4 -Br11	2.397(1)
		μ_4 -Br12	2.414(1)		μ_4 -Br12	2.396(1)

In der Literatur sind die $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ -Anionencluster ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gut untersucht und es existieren für alle drei Halogenidionen viele Beispiele.^[28,49,163–179] Bei näherer Betrachtung ist jedoch auffällig, dass das Anionencluster in den meisten Verbindungen eine Fehlordnung der

Kupferionen bzw. der Halogenidionen, aufgrund der Symmetrie aufweisen. Am häufigsten ist die Halbbesetzung der Kupferionen, wie in **9** aufzufinden. Jedoch zeigen einige Verbindungen keine fehlgeordneten Atompositionen.^[168,169,175,177,179]

Bei den Kationen der Verbindungen handelt es sich um das *N,N*-Diethylpiperidiniumbromid in **8** sowie das *N*-Propyl-*N*-Ethylpiperidiniumbromid in **9**, siehe **Abbildung 3.2.3-2**. Aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie im Vergleich zu **8**, liegen in **9** vier kristallographisch unterscheidbare Kationen vor. Dabei unterscheiden sie sich in der Positionseinnahme der Propyl- bzw. Ethylgruppe am Stickstoff, in der Sesselkonformation. Bei zwei der Kationen nimmt die Propylgruppe die sterisch günstigere äquatoriale Position ein, wohingegen in den anderen zwei Kationen die Propylgruppe in der axialen Position sich befindet.

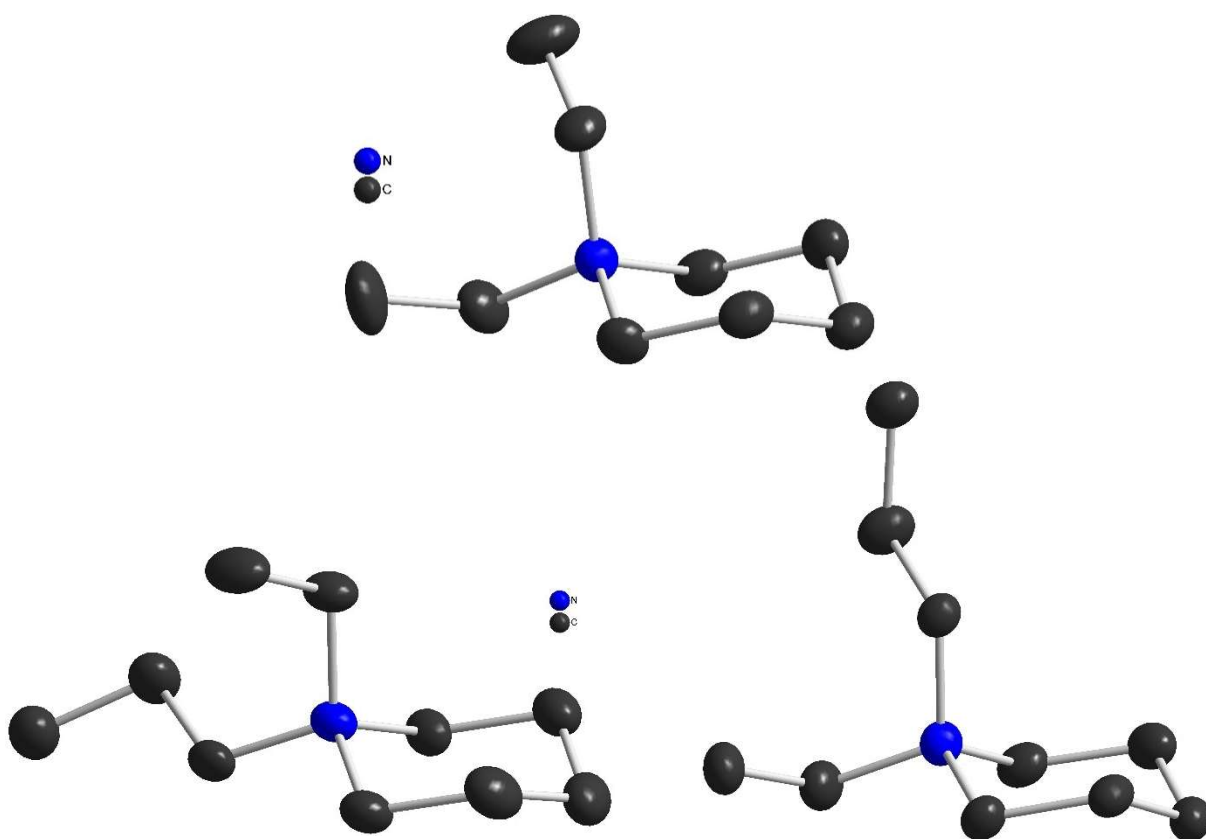


Abbildung 3.2.3-2 Gesamtansicht der Kationen: Kation der Verbindung **8** (oben); Kation der Verbindung **9** mit äquatoriale (linksunten) und axiale (rechtsunten) Propylgruppe.

In Tabelle **3.2.3-4** sind alle Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen C-H...Br aufgelistet, welche durch die Koordination der obengenannten Kationen an den $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanionen gebildet werden. Die Split-Lagen der Bromliganden in **9** wurden hierbei nicht berücksichtigt. Dabei liegen alle Bindungslängen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ im Bereich der Summe der van der Waals Radien zwischen Wasserstoff und Brom (3.05 Å).^[73] Die Komplexionen bilden sich zu einer Kette aus, indem sie Brückenbindungen in **8** ausbilden, während die Kationen daran koordinieren. Ab einer Bindungslänge von 3.027(1) Å bilden die Ketten ein dreidimensionales Netzwerk, siehe **Abbildung 3.2.3-3**. In Verbindung **9** bildet sich ebenfalls durch die Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk.

Tabelle 3.2.3-4 Bindungslängen und -winkeln der Wasserstoffbrückenbindungen in **8** und **9**.

Verbindung	Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
8	Br1...H8a	3.027(1)	C8-H8a...Br1	133.3(1)
	Br2...H10b	2.319(1)	C10-H10b...Br2	158.6(1)
	Br3...H1a	2.905(1)	C1-H1a...Br3	164.6(1)
	Br3...H1b	3.023(1)	C1-H1b...Br3	148.9(1)
	Br3...H8b	3.050(1)	C8-H8b...Br3	140.9(1)
9	Br1...H5b	2.915(1)	C5-H5b...Br1	158.7(1)
	Br1...H28b	3.047(1)	C28-H28b...Br1	151.6(1)
	Br1...H30a	2.970(1)	C30-H30a...Br1	153.8(1)
	Br1...H36b	2.900(1)	C36-H36b...Br1	142.3(1)
	Br2...H40b	3.006(1)	C40-H40b...Br2	155.9(1)
	Br3...H28a	2.906(1)	C28-H28a...Br3	150.2(1)
	Br5...H10b	2.904(1)	C10-H10b...Br5	162.8(1)
	Br5...H11a	3.018(1)	C11-H11a...Br5	152.1(1)
	Br5...H13a	3.020(1)	C13-H13a...Br5	150.6(1)
	Br6...H1a	3.037(1)	C1-H1a...Br6	141.0(1)
	Br6...H1b	2.902(1)	C1-H1b...Br6	164.5(1)
	Br7...H26a	3.015(1)	C26-H26a...Br7	146.2(1)
	Br7...H31a	2.923(1)	C31-H31a...Br7	163.5(1)
	Br8...H30b	2.994(1)	C30-H30b...Br8	138.5(1)
	Br8...H35a	2.829(1)	C35-H35a...Br8	165.5(1)
	Br8...H36a	2.997(1)	C36-H36a...Br8	138.5(1)
	Br9...H22a	2.930(1)	C22-H22a...Br9	171.9(1)
	Br9...H25a	2.939(1)	C25-H25a...Br9	169.1(1)
	Br10...H11b	2.932(1)	C11-H11b...Br10	151.0(1)
	Br10...H18a	2.912(1)	C18-H18a...Br10	158.8(1)
	Br11...H6b	2.915(1)	C6-H6b...Br11	142.4(1)
	Br11...H18a	2.912(1)	C18-H18a...Br11	165.1(1)
	Br11...H40c	2.912(1)	C40-H40c...Br11	167.4(1)

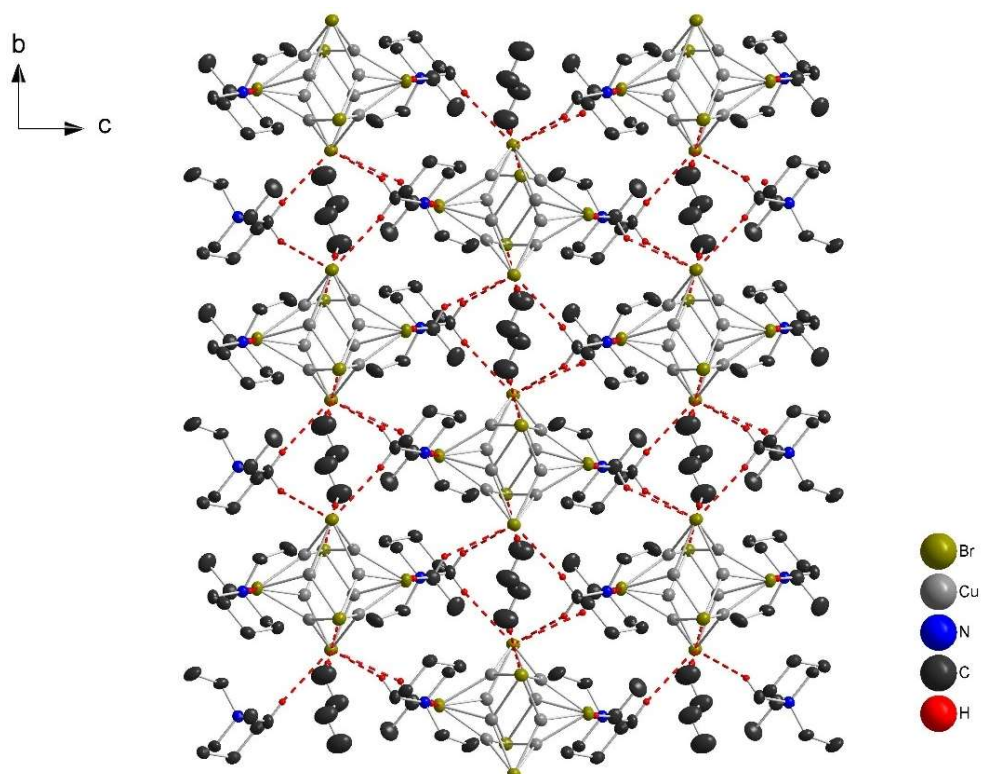


Abbildung 3.2.3-3 Dreidimensionales Netzwerk durch Ausbilden der Wasserstoffbrückenbindung in 8.

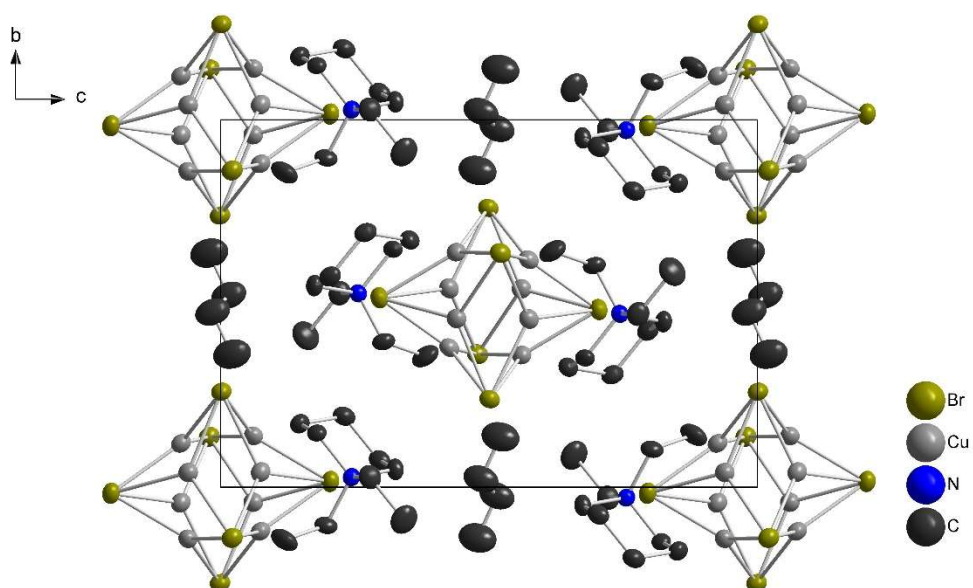


Abbildung 3.2.3-4 Elementarzelle von 8 entlang der a-Achse.

Die Verbindung **8** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich phasenrein synthetisiert werden. Jedoch wurde aufgrund der starken Lumineszenz die physikalischen Eigenschaften ebenfalls untersucht. Im Gegensatz zu **8** konnte die Verbindung **9** phasenrein hergestellt werden. Dafür wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und anschließend die erhaltenen Reflexe indiziert und verfeinert. Es konnten keine Fremdreflexe erfasst werden. Somit kristallisiert **9** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Gitterparameter: $a = 14.700(1) \text{ \AA}$, $b = 29.196(1) \text{ \AA}$, $c = 14.996(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.62(1)^\circ$ und $V = 6435.8(1) \text{ \AA}^3$. Dabei stimmen die erhaltenen Gitterparameter gut mit jenen aus den Einkristalldaten überein.

Bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 365 nm zeigen **8** und **9** starke Lumineszenz, wie viele Halogenocuprate(I), welche sowohl bei Raumtemperatur als auch Tieftemperatur (77 K) sichtbar ist. Bei Raumtemperatur zeigt **8** eine intensive gelbe Lumineszenz, die sich bei sinkender Temperatur zu einer rötlichen Farbe ändert. **9** zeigt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K eine intensive gelbe Lumineszenz, wobei die Intensität beim Abkühlen deutlich zunimmt.

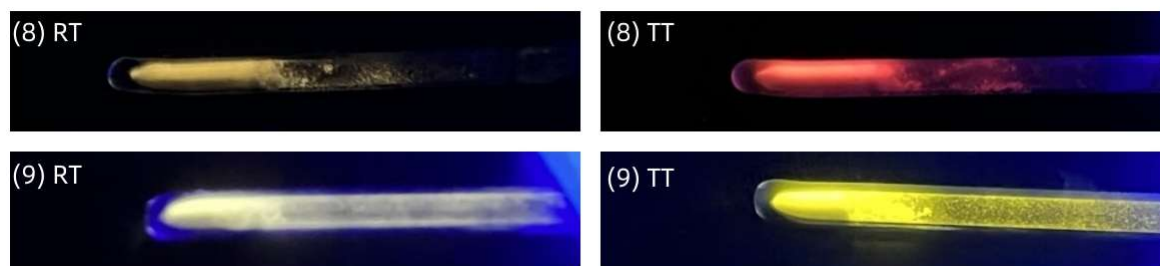


Abbildung 3.2.3-5 Lumineszenz der Verbindung **8** und **9** bei Raum- und Tieftemperatur (77 K) bei Anregung mit UV-Licht.

Die Emission bei 293 K von **8** besitzt eine gelbe Farbe mit dem Emissionsmaximum bei 650 nm, mit einer Halbwertsbreite von 175 nm, während die Lage des Emissionsmaximums von **9** bei 625 nm liegt und einer Halbwertsbreite von 175 nm besitzt, siehe **Abbildung 3.2.3-6**. Beim Verringern der Temperatur auf 77 K beobachtet man bei **8** eine Verkleinerung der Halbwertsbreite auf 88 nm. Zusätzlich zeigt **8** beim Abkühlen eine Rotverschiebung des Maximums auf 695 nm. **9** besitzt bei 77 K zwei Emissionsmaxima, jeweils bei 580 nm und 700 nm. Hier wird der Einfluss der Piperidinkationen auf die Lumineszenz ebenfalls deutlich, wie im **Kapitel 3.2.1** und **Kapitel 3.2.2**. Die Abklingzeiten der Verbindung **8** und **9** bei Raumtemperatur befinden sich im ähnlichen Bereich mit 14.24 μ s (**8**) und 38.20 μ s (**9**). Die Temperaturabhängigkeit wird beim Abkühlen auf 77 K deutlich, dabei besitzt **8** eine Abklingzeit von 96.40 μ s und **9** bei 580 nm 68.80 μ s bzw. bei 700 nm 89.19 μ s (**Abbildung 3.2.3-7**)

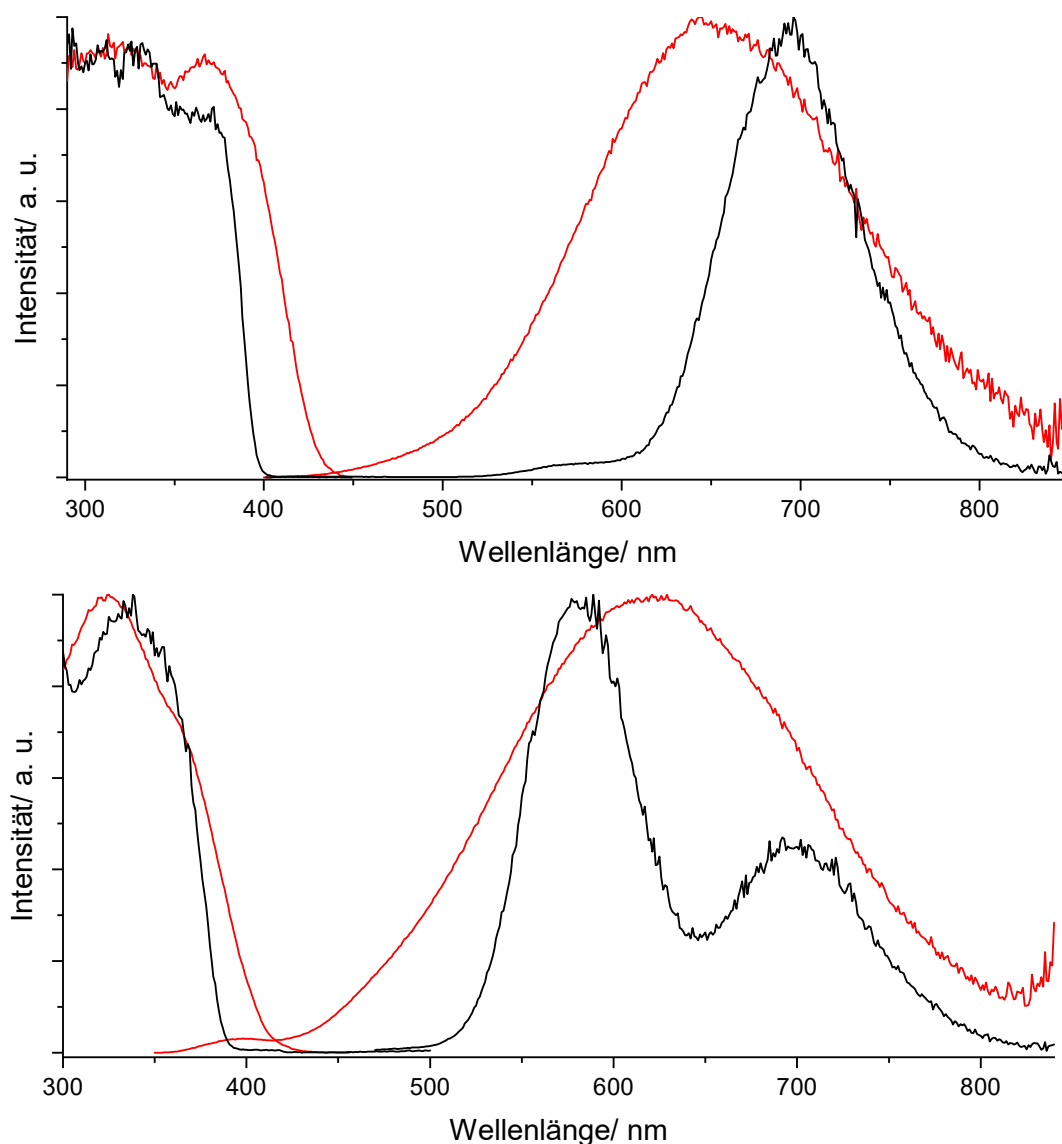


Abbildung 3.2.3-6 Emission- und Anregungsspektren von **8** (oben) und **9** (unten) bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

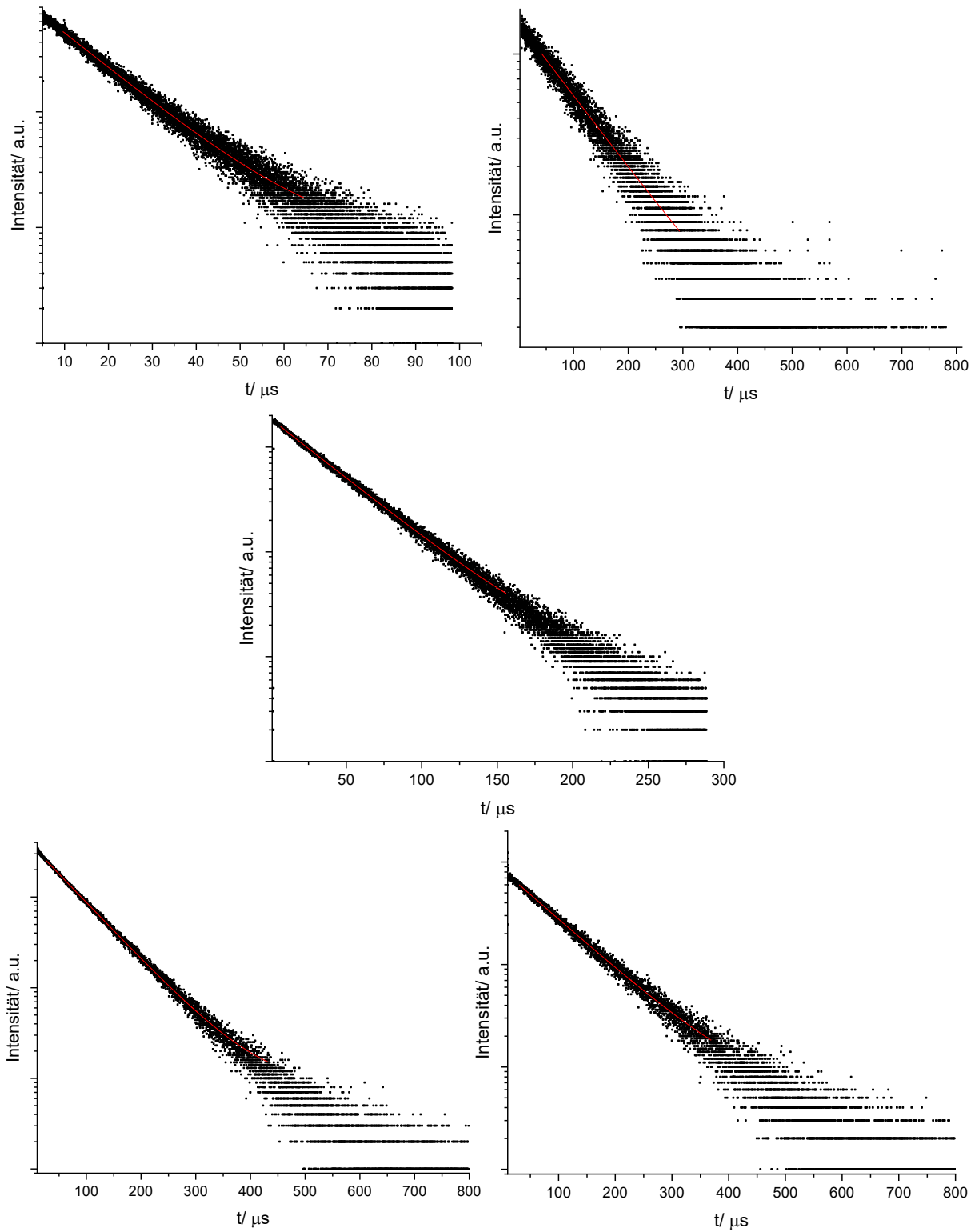


Abbildung 3.2.3-7 Abklingkurven von **8** bei Raum-(linksoben) und Tieftemperatur (rechtsoben) und von **9** bei Raumtemperatur (mitte) bzw. Tieftemperatur (linksunten: 580 nm, rechtsunten: 700 nm, 77 K). Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.2.4 [HNEtPip]₃[Cu₃I₆]

Die Verbindung Tris(*N*-Ethylpiperidinium)- μ_3 -iodo-tri- μ -iodo-diiodo-tricuprat(I) [HNEtPip]₃[Cu₃I₆] (**10**) konnte durch eine Solvens-gesteuerte Reaktion in Aceton über zwei Tage, bei Raumtemperatur synthetisiert werden. Dabei wurden *N*-Ethylpiperidiniumiodid (**E3**) und Kuper(I)iodid als Ausgangsstoffe für die Synthese in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt. Hierbei wurde die Verbindung **10** als gelbliche, blockförmige Kristalle erhalten. **10** zeigt eine temperaturabhängige, reversible Phasenumwandlung bei 253.15 K, die zu einer Tieftemperaturmodifikation führt (**10b**). Die kristallographischen Daten der Raumtemperatur- (**10a**) und Tieftemperaturmodifikation (**10b**) können in **Tabelle 3.2.4-1** entnommen werden.

Tabelle 3.2.4-1 Kristallographische Daten von **10a** und **10b**.

Verbindung	[HNEtPip] ₃ [Cu ₃ I ₆] (10a)	[HNEtPip] ₃ [Cu ₃ I ₆] (10b)
Summenformel	C ₂₁ H ₄₆ N ₃ Cu ₃ I ₆	C ₂₁ H ₄₆ N ₃ Cu ₃ I ₆
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	1292.63	1292.63
Messtemperatur/ K	300	123
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 19.543(1) <i>b</i> = 23.170(1) <i>c</i> = 8.255(1)	<i>a</i> = 8.097 (1) <i>b</i> = 19.253(1) <i>c</i> = 23.162(1)
Zellvolumen/ Å ³	3737.7(1)	3610.5(1)
Z	4	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.14 × 0.12 × 0.09	0.32 × 0.23 × 0.17
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.297	2.378
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	40.993	6.897
F (000)	2392.0	2392.0
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Messbereich/ °	7.632 bis 150.59	4.104 bis 66.408
Indexbereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	51471	29833
Unabhängige Reflexe	3948	11877
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0535; 0.0170	0.0623; 0.0550
Data/Restraints/Parameter	3948/0/181	11877/0/310
Goodness-of-fit on F ²	1.069	0.968
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0434, <i>wR</i> ₂ = 0.1192	<i>R</i> ₁ = 0.0637, <i>wR</i> ₂ = 0.1663
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0460, <i>wR</i> ₂ = 0.1209	<i>R</i> ₁ = 0.0739, <i>wR</i> ₂ = 0.1759
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.27/-0.92	2.45/-1.98
Flack Parameter	-	0.53(4)

Die Verbindungen **10a** und **10b** besitzen beide ein $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Komplexanion, die sich jedoch in der Symmetrie unterscheiden, siehe **Abbildung 3.2.4-1**. Das Anion in **10a** ist spiegelsymmetrisch und aus einer trigonal koordinierten Cu_2 -Kupferlage und aus zwei kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern-Einheiten kombiniert. Dabei verläuft die Spiegelebene durch die Atome Cu_2 , I_3 und I_4 . Das Komplexanion bei der Tieftemperaturmodifikation in **10b** hingegen zeigt keine Spiegelsymmetrie. Allgemein weisen die trigonal koordinierten Kupferatome, im Vergleich zu den tetraedrisch koordinierten Kupferatomen ein eher langgezogenes Ellipsoid auf. **Abbildung 3.2.4-2** zeigt die Elementarzelle von **10a** entlang der c-Achse.

86

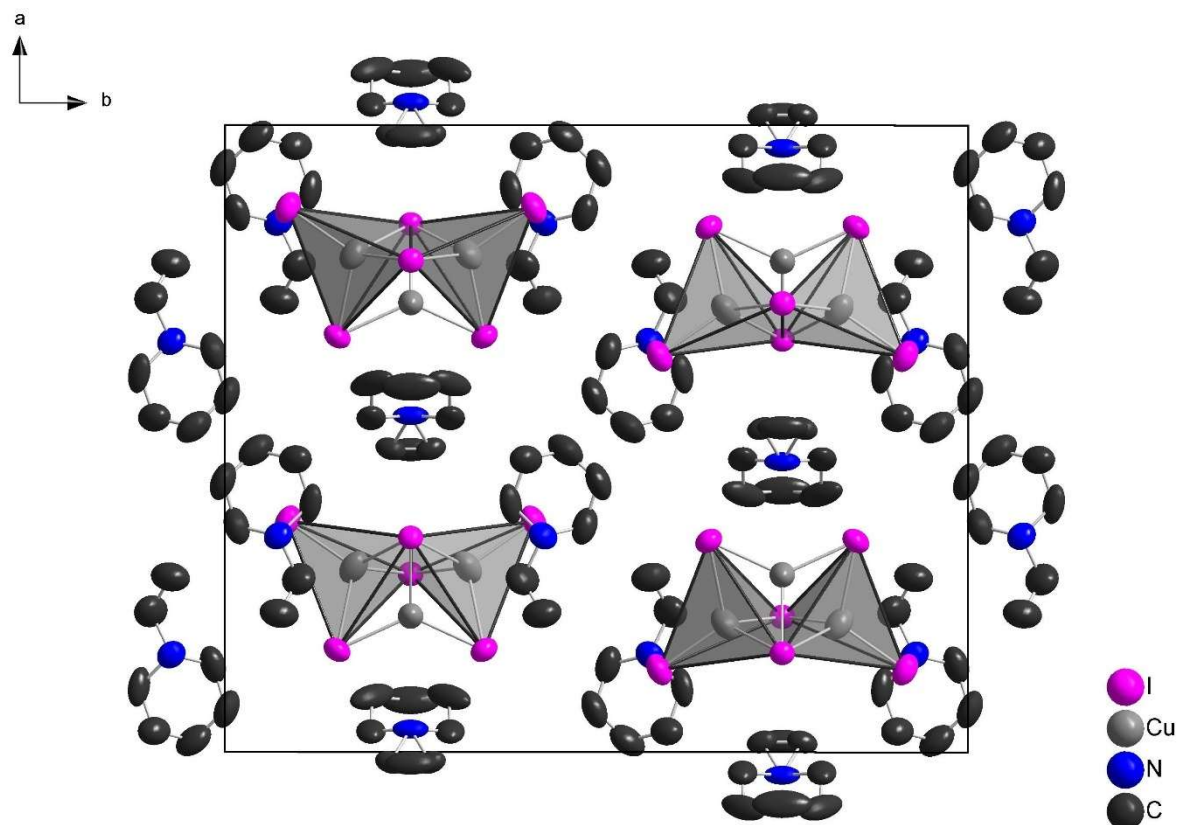


Abbildung 3.2.4-2 Elementarzelle von **10a** entlang der *c*-Achse.

Tabelle 3.2.4-2 Bindungsabstände $d(\text{Cu-X})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel der Verbindungen **10a** und **10b** innerhalb der Komplexanionen $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$.

Verbindung	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
10a	Cu1	I1	2.532(1)	I1	Cu1	I2	114.29(6)
		I2	2.801(1)	I1	Cu1	μ -I3	114.25(6)
		I3	2.866(1)	I1	Cu1	μ -I4	119.86(1)
	Cu1	μ -I4	2.646(1)	I2	Cu1	μ -I3	99.69(5)
	Cu2	I2	2.526(1)	I2	Cu1	μ -I4	107.64(5)
		μ -I3	2.664(1)	μ -I3	Cu1	μ -I4	98.24(5)
	Cu1	Cu1*	3.539(1)	I2	Cu2	I2*	62.88(1)
	Cu1	Cu2	2.544(1)	I2	Cu2	μ -Cu3	113.12(5)
10b	Cu1	I1	2.548(1)	I1	Cu1	I2	112.21(7)
		I2	2.771(1)	I1	Cu1	μ -I3	113.79(7)
		μ -I3	2.794(1)	I1	Cu1	μ -I4	119.98(1)
		μ -I4	2.629(1)	I2	Cu1	μ -I3	101.16(5)
	Cu2	I2	2.532(1)	I2	Cu1	μ -I4	108.25(6)
		μ -I3	2.633(1)	μ -I3	Cu1	μ -I4	99.19(6)
		I5	2.528(1)	I2	Cu2	I5	132.74(7)
	Cu3	μ -I3	2.860(1)	I2	Cu2	μ -I3	112.69(6)
		μ -I4	2.634(1)	I5	Cu2	μ -I3	113.02(6)
		I5	2.733(1)	I5	Cu3	μ -I3	100.61(6)
	Cu1	I6	2.546(1)	I5	Cu3	μ -I4	110.07(7)
		Cu3	3.492(1)	I5	Cu3	I6	115.32(7)
		Cu2	2.547(1)	I6	Cu3	μ -I3	112.54(7)
	Cu2	Cu3	2.543(1)	I6	Cu3	μ -I4	118.07(7)
				μ -I3	Cu3	μ -I4	97.43(6)

Bisher sind nur wenige Halogenocuprat(I)cluster der Zusammensetzung $[\text{Cu}_3\text{X}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) in der Literatur vertreten.^[19,52,60,196,197] Eine analoge Verbindung mit Chlor ist bisher nicht bekannt. Hierbei ist die Verbindung Tris(N-Methylpiperidinium)- μ_3 -bromo-tri- μ -bromo-dibromo-tricuprat(I) $[\text{HMePip}]_3[\text{Cu}_3\text{Br}_6]^{[60]}$ besonders interessant, da hier ebenfalls ein temperaturabhängiger Modifikationswechsel zu beobachten ist. Die Messung bei 293 K von C. Meier-Rümmele zeigt, dass das Komplexanion $[\text{Cu}_3\text{Br}_6]^{3-}$ eine Spiegelebene besitzt, welche durch die Atome Cu2, Br2 und Br4 verläuft. Die Messung von S. Maderlehner bei 123 K hingegen zeigt das asymmetrische Komplexanion $[\text{Cu}_3\text{Br}_6]^{3-}$.^[19] Es wurden jedoch keine genauen Messungen zu den zwei Modifikationen der temperaturabhängigen Phasenumwandlung durchgeführt. Außerdem ist unklar, ob es sich hier um eine reversible oder irreversible Phasenumwandlung handelt. In der Masterarbeit des Autors wurde ebenfalls ein Halogenocuprat(I)cluster mit solcher Zusammensetzung beschrieben. Dabei handelt es sich um die Verbindung Tris(Ethyl-N-Methylpiperidinium)- μ_3 -iodo-tri- μ -iodo-diiodo-tricuprat(I) $[\text{NEtNMePip}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$. Die Temperaturabhängigkeit der Symmetrie der $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Komplexanionen wurde ebenfalls beobachtet. Hierbei wurde die Phasenumwandlung der Verbindung mithilfe einer Differential-Thermo-Analyse (DSC) bei 123 K bis 297 K genau untersucht. Die Messung zeigt eine reversible Phasenumwandlung bei ca. 235.15 K.

Beim Kation in **10a** und **10b** handelt sich um das protonierte N-Ethylpiperidiniumiodid (**E3**), siehe **Kapitel 3.1.2.1**. Dabei kann dies die Sesselkonformation einnehmen, mit der am Stickstoff gebundenen Ethylkette in der äquatorialen Position. Ein Kation in **10a** besitzt aufgrund der Symmetrie eine Spiegelebene, welche entlang der C-N-Atome verläuft. Bei **10b** sind drei kristallographisch unterscheidbare Kationen vorgelegt, die keine signifikante Unterschiede zeigen. Die Kationen in **10a** bilden zwei symmetrieabhängige Wasserstoffbrückenbindungen zu den Iodidionen der $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Komplexanionen aus, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Iod und Wasserstoff von 3.18 Å.^[73] Die Bindungslängen und Winkel sind in **Tabelle 3.2.4-3** aufgelistet, wobei die stärkste Bindung, wie oft erwähnt von den Ammoniumprotonen ausgebildet wird und einen Bindungswinkel nahe bei 180° besitzt. Durch die Verknüpfung dieser Bindungen ergeben sich Stränge entlang der c-Achse, welche parallel entlang der a-Achse stapeln (**Abbildung 3.2.4-3**). In **10b** bilden die Kationen zehn symmetrieunabhängige Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Bindungen bilden ebenfalls Stränge aus, die entlang der a-Achse verlaufen, wobei zwei Stränge sich jeweils zusätzlich zusammenbinden, siehe **Abbildung 3.2.4-3**.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.2.4-3 Bindungslängen und -winkeln der Wasserstoffbrückenbindungen in **10a** und **10b**.

Verbindung	Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
10a	I2...H5B	3.170(1)	C5-H5B...I2	124.3(1)
	I4...H1	2.422(1)	N1-H1...I4	167.8(1)
10b	I1...H1	2.722(1)	N1-H1...I1	173.7(1)
	I2...H6B	3.162(1)	C6-H6B...I2	140.3(1)
	I2...H2	2.935(1)	N2-H2...I2	145.6(1)
	I3...H15B	3.169(1)	C15-H15B...I3	119.4(1)
	I4...H6A	3.137(1)	C6-H6A...I4	159.8(1)
	I4...H11A	3.124(1)	C11-H11A...I4	149.0(1)
	I4...H20B	3.116(1)	C20-H20B...I4	158.7(1)
	I5...H19B	3.137(1)	C19-H19B...I5	144.0(1)
	I5...H20A	3.133(1)	C20-H20A...I5	140.5(1)
	I6...H3	2.637(1)	N3-H3...I6	161.9(1)

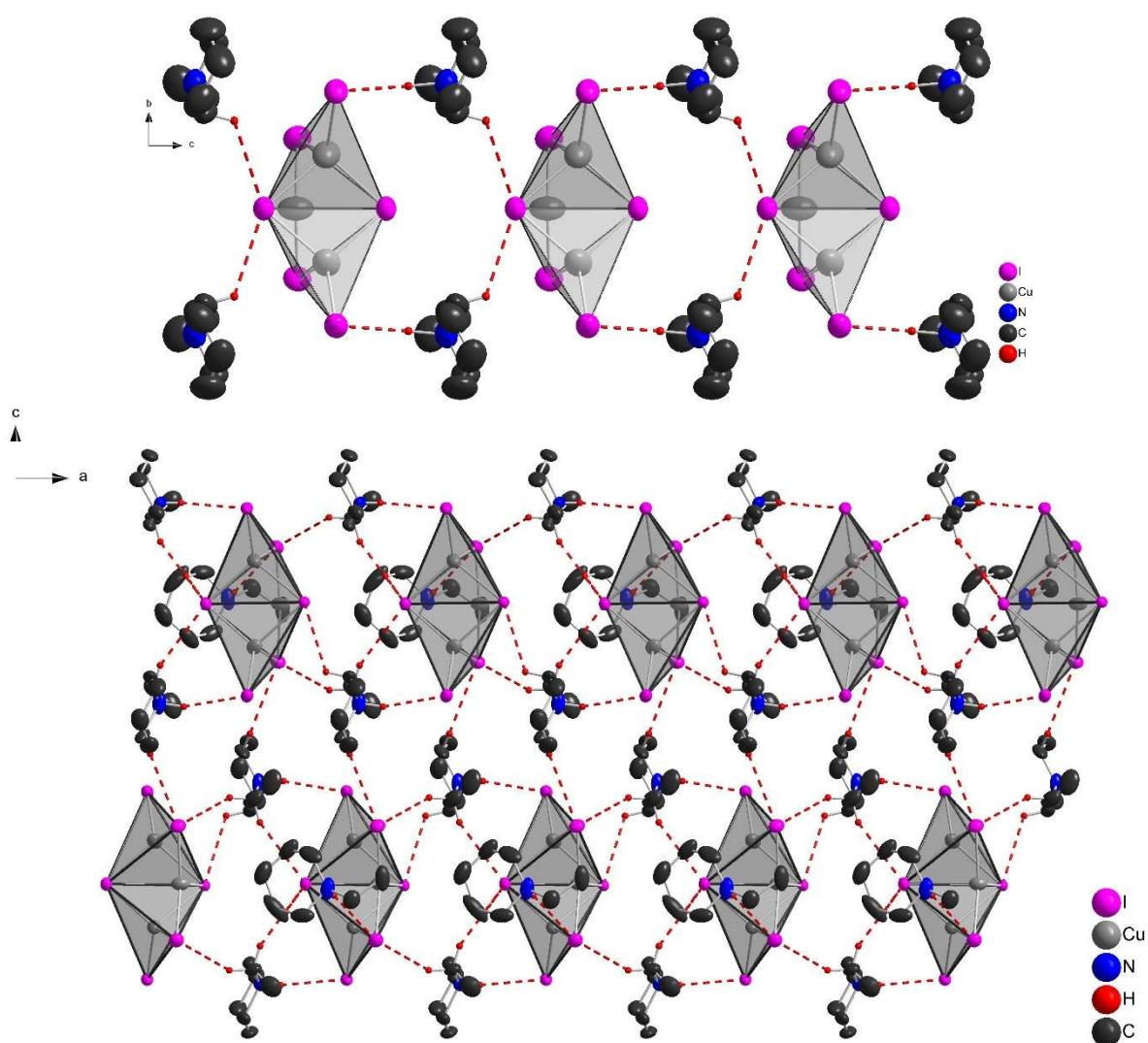


Abbildung 3.2.4-3 Wasserstoffbrückenbindungen in **10a** (oben) und **10b** (unten).

Von Verbindung **10a** und **10b** wurde jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Phasenreinheit zu überprüfen. Die Messung von **10a** zeigt keine Fremdreflexe und konnte indiziert und verfeinert werden und die Zellparametern stimmen gut mit den Einkristalldaten überein. **10b** zeigt hingegen einen Fremdreflex bei $9.1^\circ 2\theta$, siehe **Kapitel 6.2.2**.

Wie zuvor erwähnt, zeigt die Verbindung **10** eine temperaturabhängige reversible Phasenumwandlung ab ca. -20°C . Bei der Betrachtung von Tieftemperaturpulverdiffraktogrammen konnte die reversible Phasenumwandlung gut nachvollzogen werden. Um die Phasenumwandlungstemperatur zu bestimmen, wurde in 20°C Schritten abgekühlt, beginnend bei einer Starttemperatur von 20°C . Nach dem Erreichen von -145°C wurde die Probe auf 20°C aufgeheizt und ein letztes Pulverdiffraktogramm aufgezeichnet. In **Abbildung 3.2.4-4** sind relevante Isotherme dargestellt. Zusätzlich zu der erwarteten Verschiebung des Reflexprofils hin zu größeren 2θ Werten, aufgrund der Verkleinerung der Elementarzelle bei sinkender Temperatur, sind einige Veränderungen in den Pulverdiffraktogrammen feststellbar. Ab einer Temperatur von -20°C spalten sich die Reflexe bei 14.4° , 22.8° und 26.0° auf. Hingegen ist ab -50°C kaum Veränderung zu beobachten. Demzufolge erfolgt die Phasenumwandlung von **10** zwischen -20°C und -50°C . Die vollständig abgebildete Tieftemperaturmessung ist im **Kapitel 6.2.2** zu finden.

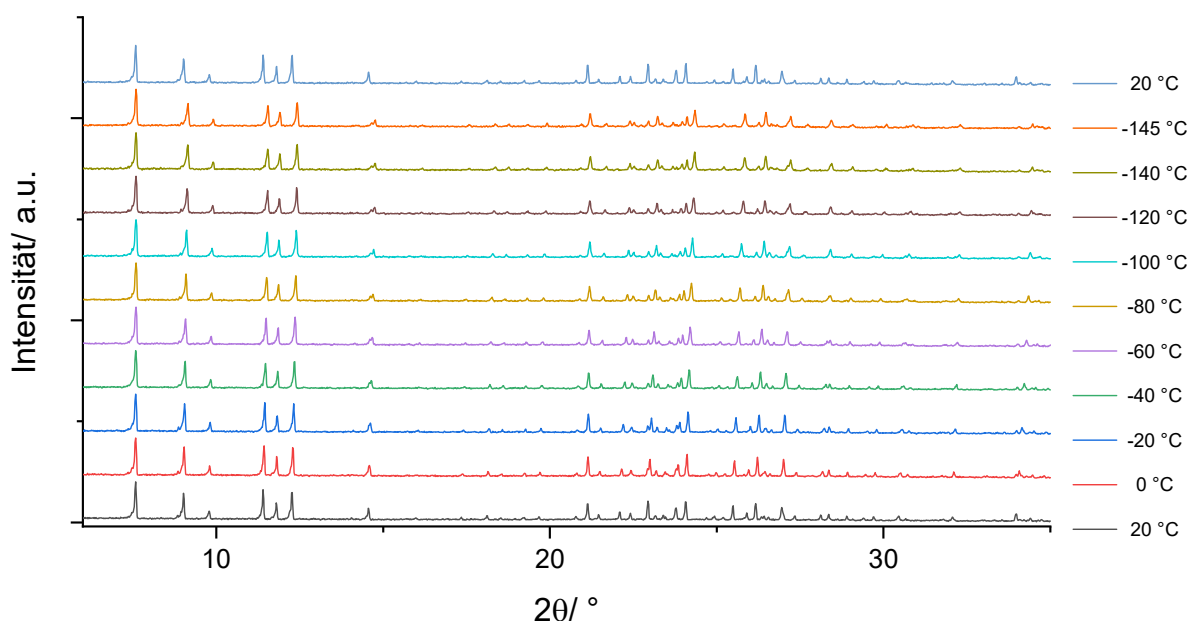


Abbildung 3.2.4-4 Ausschnitt aus dem Tieftemperaturpulverdiffraktogramm von **10** bei Temperaturen zwischen 20°C und -145°C), gemessen mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung.

Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur (77 K) zeigt die Verbindung **10** bei Anregung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm und 365 nm eine starke, intensiv grüne (RT) bzw. türkise (TT) Lumineszenz, vgl. **Abbildung 3.2.4-5**. Somit handelt sich bei **10** um eine thermochrome Substanz, die bei Temperaturänderung die Farbe ändert und der Vorgang reversibel ist, d.h. nach dem Abkühlen nimmt es wieder die ursprüngliche Farbe ein. Das Emissionsmaximum bei Raumtemperatur liegt bei 515 nm, mit einer Halbwertsbreite von 103 nm. Bei Tieftemperatur (77 K) wird eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums auf 490 nm, sowie eine Verschmälerung der Halbwertsbreite auf 47 nm beobachtet (**Abbildung 3.2.4-6**). Die Abklingzeiten wurden mit einem gepulsten LED bei 315 nm bestimmt, siehe **Abbildung 3.2.4-7**. Somit ergibt sich für **10** bei Raumtemperatur eine eher kurze Abklingzeit von 0.8 μs und bei Tieftemperatur von 1.8 μs .

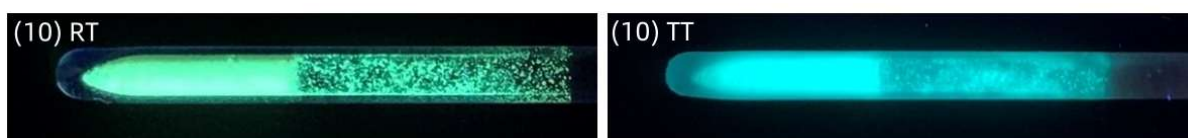


Abbildung 3.2.4-5 starke Lumineszenz von **10** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

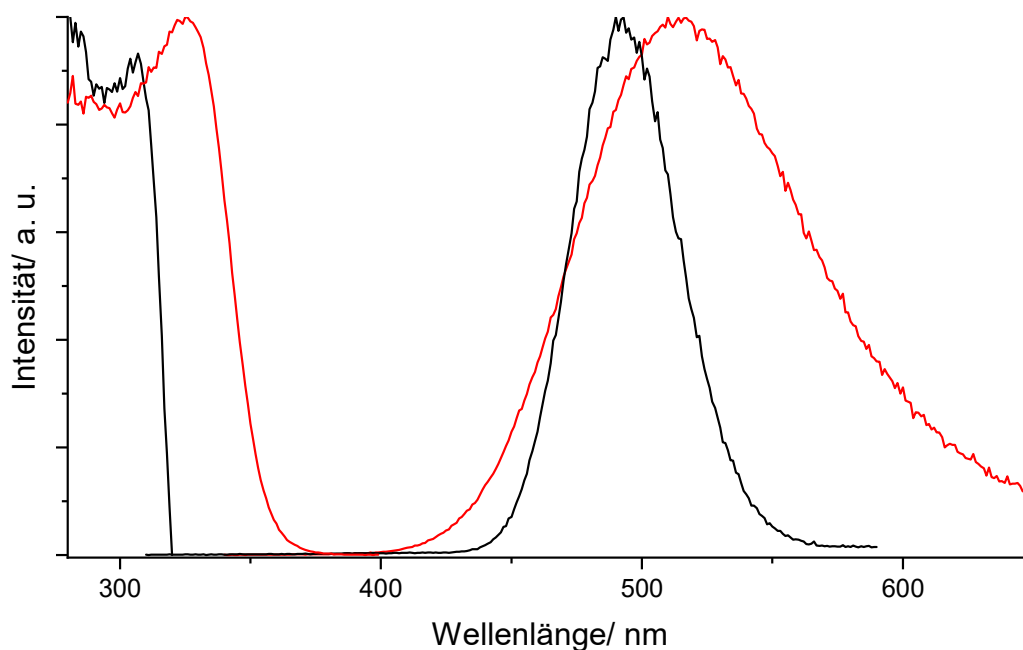


Abbildung 3.2.4-6 Emission- und Anregungsspektren von **10** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

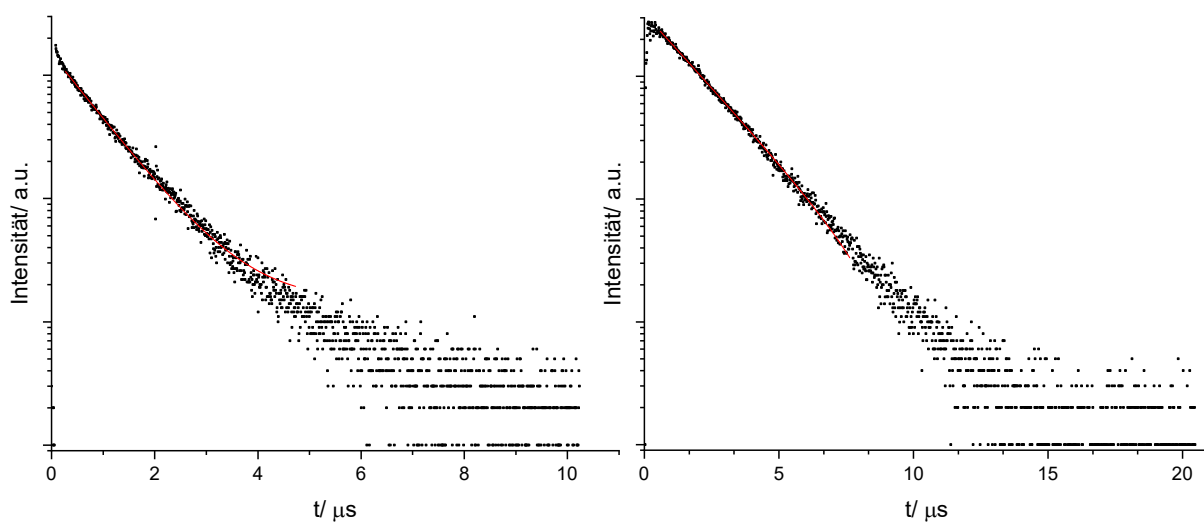


Abbildung 3.2.4-7 Abklingkurven von **10** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts). Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.2.5 [PropNMePip]₆[Cu₂Br₄][Cu₄Br₆]

Die Verbindung [PropNMePip]₆[Cu₂Br₄][Cu₄Br₆] (**11**) wurde solvothermal in Aceton in einer Reaktion aus *N*-Propyl-*N*-Methylpiperidiniumbromid^[148] (1 eq.) und Kupfer(I)iodid (1 eq.) synthetisiert. Die Reaktionstemperatur betrug 100 °C bei einer Reaktionszeit von drei Tagen. **11** wurde als farblose, plättchenförmige Kristalle erhalten. Demnach kristallisiert **11** in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* *a* = 21.770(1) Å, *b* = 12.750(1) Å, *c* = 15.986(1) Å, β = 110.41(1)° und *V* = 4158.8(1) Å³. Weitere kristallographischen Daten bei 123 K sind in **Tabelle 3.2.5-1** aufzufinden.

Tabelle 3.2.5-1 Kristallographischen Daten von **11** bei 123 K.

Verbindung	[PropNMePip] ₆ [Cu ₂ Br ₄][Cu ₄ Br ₆] (11)
Summenformel	C ₅₄ H ₁₂₀ N ₆ Cu ₈ Br ₁₄
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	2480.30
Messtemperatur/ K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 21.770(1) <i>b</i> = 12.750(1) <i>c</i> = 15.986(1)
Winkel	β = 110.41(1)°
Zellvolumen/ Å ³	4158.8(1)
Z	2
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.28 × 0.14 × 0.12
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.981
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	8.763
F (000)	2416.0
Strahlung, λ / Å	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Messbereich/ °	5.036 bis 65.398
Indexbereich	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	71602
Unabhängige Reflexe	13609
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0302; 0.0287
Data/Restraints/Parameter	13609/0/395
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0261, <i>wR</i> ₂ = 0.0485
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0469, <i>wR</i> ₂ = 0.0531
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.80/-0.64

Beim Anion in **11** handelt es sich um gemischte Anionen aus zwei $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ und einen $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Cluster, siehe **Abbildung 3.2.5-1**. Die symmetrieunabhängigen $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Komplexanionen bestehen aus kantenverknüpften trigonal planaren CuBr_3^{2-} -Einheiten, die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Dabei besitzen diese eine Innenwinkelsumme am Kupfer von 359.85° bzw. 360° und sind daher nahezu planar gebaut. Die Kupferatome im symmetrischen $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanion sind trigonal koordiniert, dabei besitzen die Kupferatome Cu3, Cu4, Cu5 und Cu6 jeweils eine halbe Positionsbesetzung.

In der Literatur ist bisher eine Verbindung mit $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{4-}$ und $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ als gemischte Anionen in Halogenocuprate(I) bekannt.^[169] Hierbei handelt es sich um die Verbindung Tris(1,4-Dimethylpiperazin) hexakis(μ -bromo)-tetracuprat bis(μ -bromo)-tetrabromo-dicuprat Monohydrat. 1,4-Dimethylpiperazin fungiert hier als Gegenkation. In diesem Beispiel sind alle Kupferatome ganz besetzt.

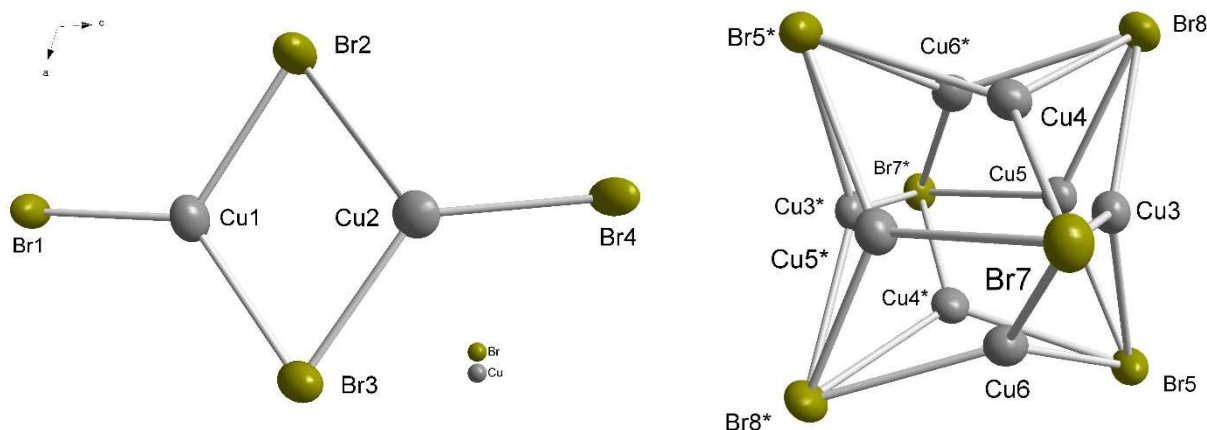


Abbildung 3.2.5-1 Komplexanion $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ (links) und $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{4-}$ (rechts) mit halbbesetzten Kupferlagen von **11**.

Die Bindungsabstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel von **11** sind in **Tabelle 3.2.5-2** erfasst. Die Abstände befinden sich im Bereich von $2.321(1) \text{ \AA}$ bis $2.439(1) \text{ \AA}$. Das oben erwähnte Literaturbeispiel besitzt Bindungslängen von $2.358(3) \text{ \AA}$ bis $2.478(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ von $2.667(3) \text{ \AA}$ bis $3.089(3) \text{ \AA}$. Wie bereits bei einigen Verbindungen erwähnt, sind die terminalen Abstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ kürzer als die Verbrückenden. Die zwei terminalen Abstände $d(\text{Cu1}-\text{Br1})$ und $d(\text{Cu2}-\text{Br4})$ folgen diesem Trend.

Als Kation liegt in **11** das *N*-Propyl-*N*-Methylpiperidiniumkation (**E1**) vor, welche drei kristallographisch unterscheidbare Strukturen aufweist. Die Unterscheidung wird deutlich bei der Betrachtung der Sesselkonformation. Dabei befindet sich die Propylgruppe zwei Mal in der sterisch bevorzugten äquatorialen Position und einmal in der axialen Position, siehe **Abbildung 3.2.5-2**.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.2.5-2 Bindungsabstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkeln der Verbindung **11** innerhalb der Komplexanionen.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
Cu1	Br1	2.321(1)	Br1	Cu1	Br2	122.38(13)
	Br2	2.425(1)	Br1		Br3	129.39(12)
	Br3	2.429(1)	Br2		Br3	108.08(11)
Cu2	Br2	2.419(1)				Σ 359.85
	Br3	2.413(1)	Br2	Cu2	Br3	108.75(11)
	Br4	2.321(1)	Br2		Br4	121.36(12)
Cu1	Cu2	2.811(1)	Br3		Br4	129.89(13)
						Σ 360
Cu3	Br5	2.439(1)	Br5	Cu3	Br6	119.44(1)
	Br6	2.432(1)	Br5		Br7	121.49(1)
	Br7	2.394(5)	Br6		Br7	118.80(1)
Cu4	Br6	2.333(1)				Σ 359.73
	Br7	2.371(1)	Br6	Cu4	Br7	123.96(1)
Cu5	Br5	2.388(1)	Br5		Cu5	Br7
Cu6	Br5	2.365(1)	Br5	Cu6	Br6	122.58(1)
	Br6	2.430(1)				

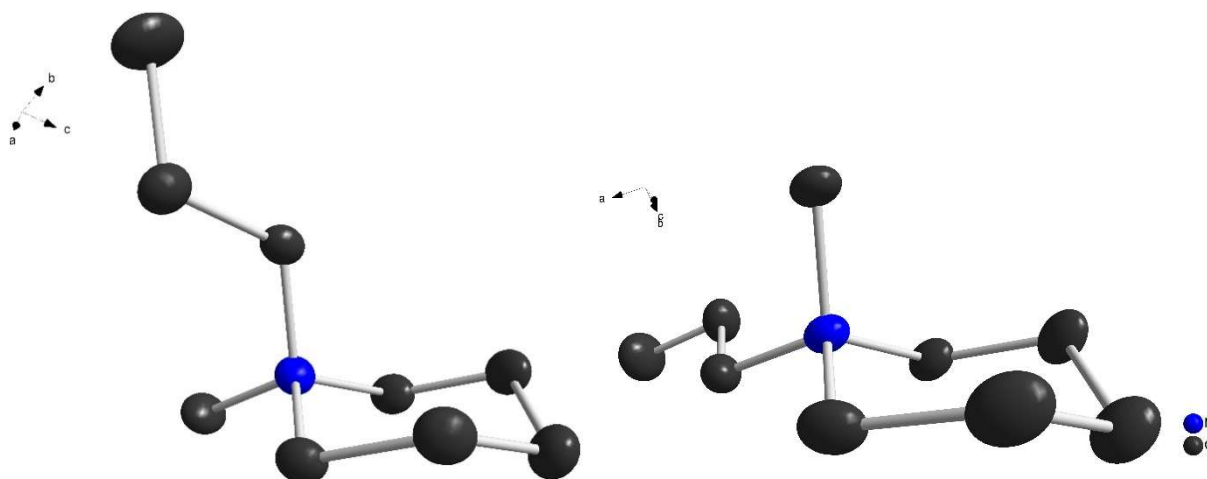


Abbildung 3.2.5-2 Kation der Verbindung **11** mit axiale Propylgruppe (links) und äquatoriale Propylkette (rechts).

Es finden sich eine beachtliche Anzahl von $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}-\text{Cu}$ -Kontakten mit Abständen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ kürzer als die Summe der van der Waals Radien von 3.05 Å.^[73] Die Bindungen werden zwischen allen Bromoliganden und den Wasserstoffatomen, sowohl am Ring als auch von der Methyl- und Propylgruppe entwickelt, siehe **Abbildung 3.2.5-3**. Dabei ist zu beobachten, dass das Komplexanion $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ nur mit den Kationen der äquatorialen Propylgruppe Bindungen eingeht, während das Komplexanion $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ mit allen Kationen koordiniert. Die hohe Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexanionen und die Piperidinkationen führen zur Entstehung eines 3D-Netzwerkes.

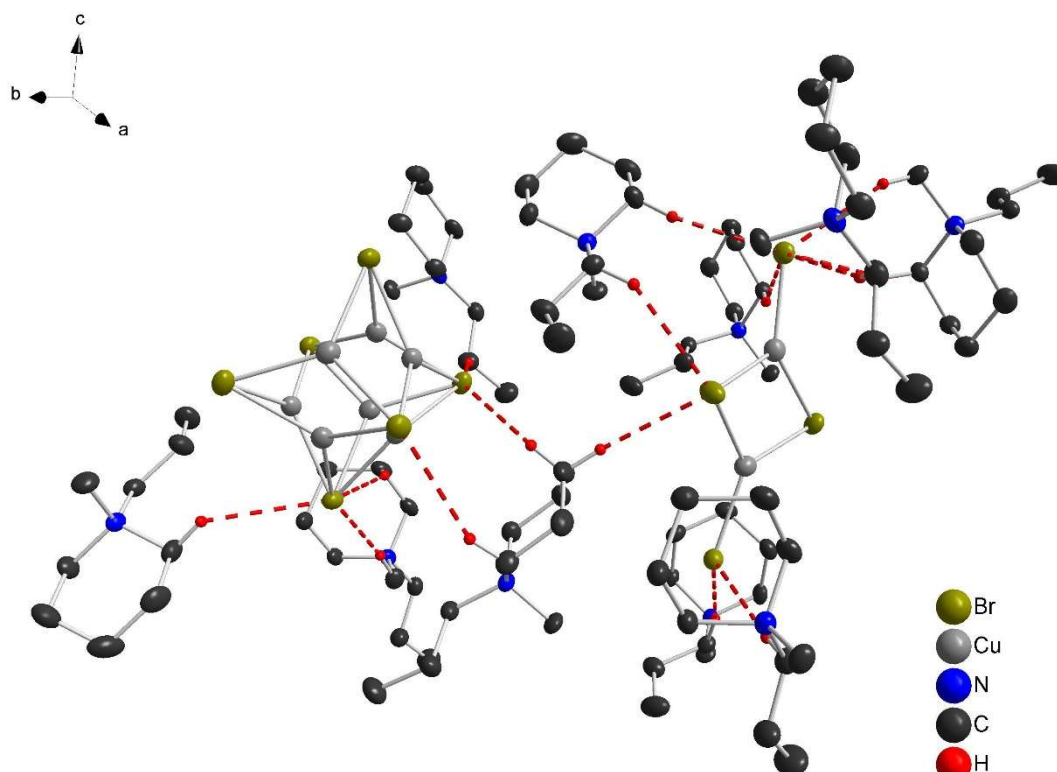


Abbildung 3.2.5-3 Wasserstoffbrückenbindungen (rot gestrichelt) zwischen den Komplexanionen und Piperidinkationen in **11**.

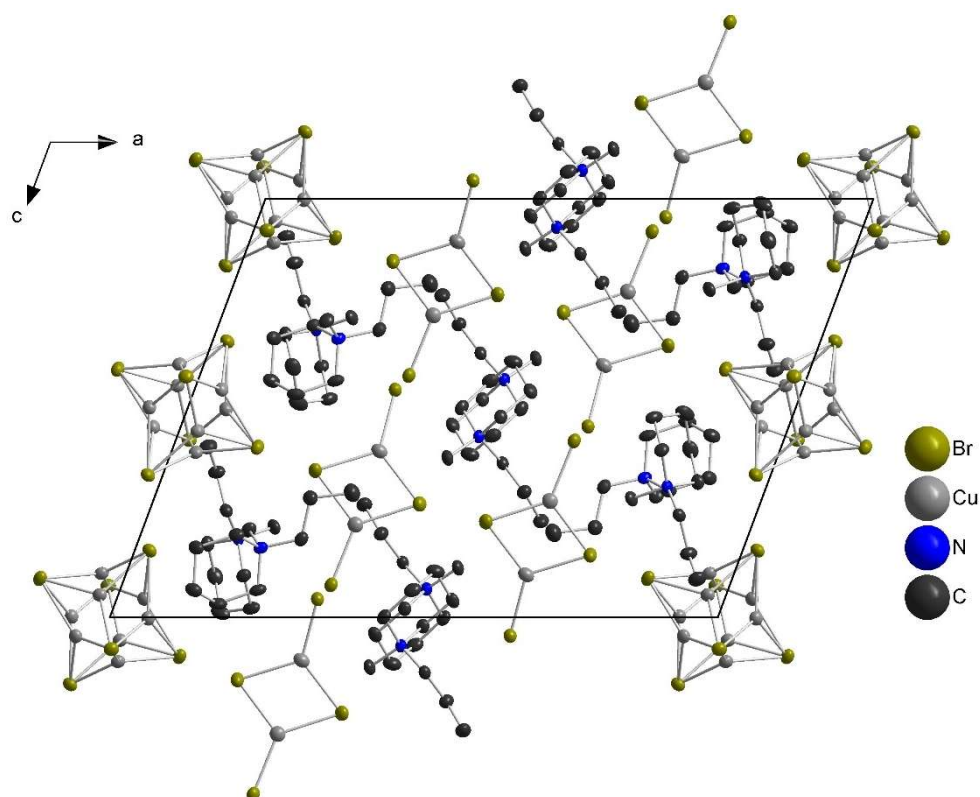


Abbildung 3.2.5-4 Elementarzelle von **11** entlang der *b*-Achse.

Abbildung 3.2.5-4 zeigt die Elementarzelle von **11** entlang der *b*-Achse. Wird die Packung der Anionen und Kationen betrachtet, so fällt auf, dass es sich um eine basiszentrierte Anordnung der $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ -Komplexanionen handelt. Komplexanionen $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ sitzen an den Ecken der Elementarzelle.

Die Verbindung **11** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht phasenrein hergestellt werden. Es wurde jedoch aufgrund der starken Lumineszenz die photophysikalischen Eigenschaften ebenfalls genauer untersucht.

Für **11** wurde ebenfalls eine DSC-Messung durchgeführt, diese zeigt keine Phasenumwandlung bei Tieftemperatur, siehe **Anhang 6.3**.

11 zeigt eine intensive orange (Raumtemperatur) bzw. rote Lumineszenz (Tieftemperatur, 77 K) bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 365 nm (**Abbildung 3.2.5-5**).

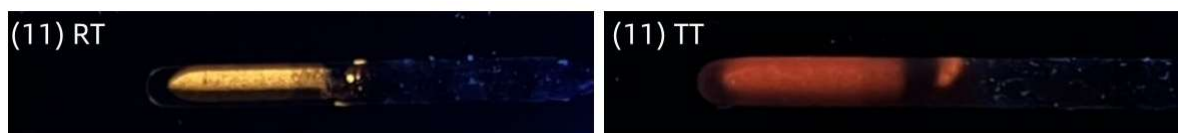


Abbildung 3.2.5-5 Lumineszenz von **11** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

Bei Raumtemperatur kann eine orange Emission mit dem Maximum bei 655 nm und einer Halbwertsbreite von 170 nm beobachtet werden. Das Abkühlen auf Tieftemperatur (77 K) führt zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums auf 700 nm und einer Verschmälerung der Emissionsbande auf 100 nm, **siehe Abbildung 3.2.5-6**.

Die Abklingzeiten bei Raum- und Tieftemperatur unterscheiden sich deutlich (**Abbildung 3.2.5-7**). Die Abklingzeit bei Raumtemperatur beträgt 42.7 μs und bei Tieftemperatur 101 μs , d.h. die Abklingzeit verlängert sich beim Abkühlen um ca. das 2.5-fache.

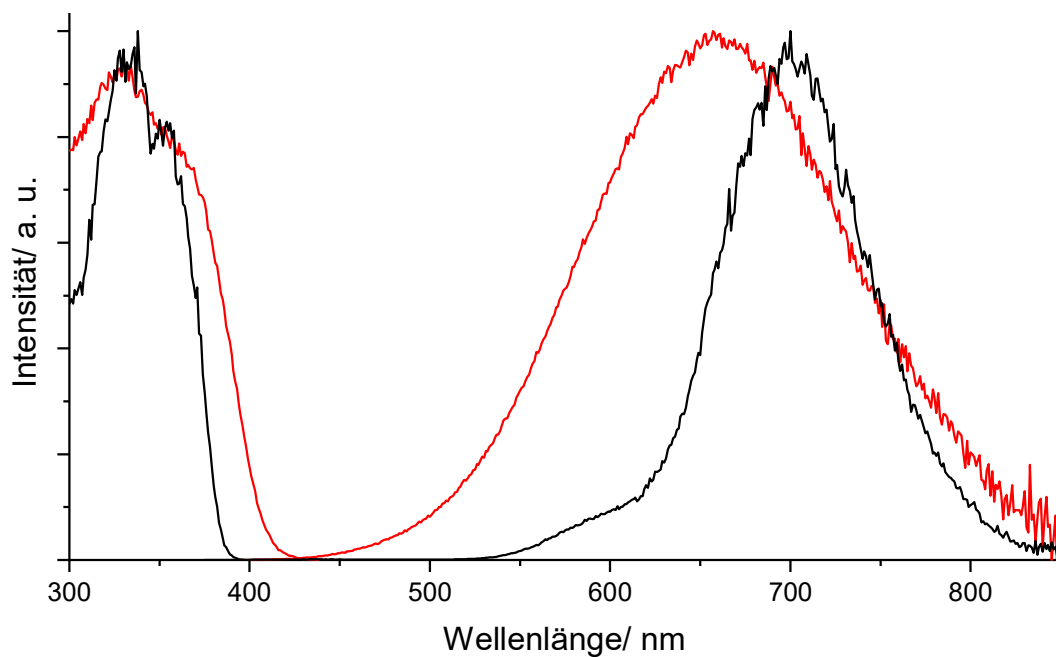


Abbildung 3.2.5-6 Emission- und Anregungsspektren von **11** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

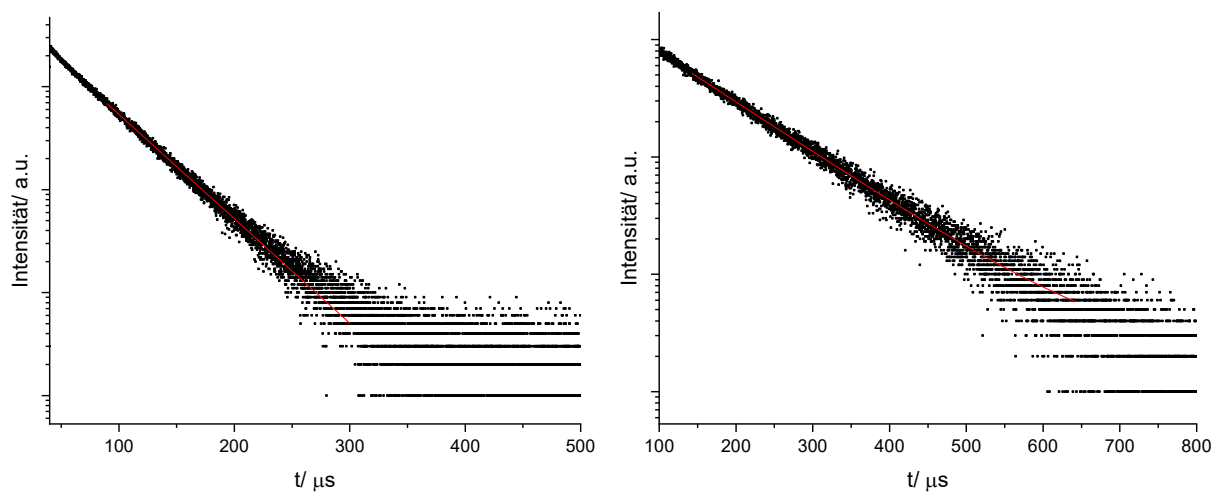


Abbildung 3.2.5-7 Abklingkurven von **11** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts). Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.2.6 [NEtPip][HNEtPip]₂[Cu₃I₅]

Die Verbindung [NEtPip][HNEtPip]₂[Cu₃I₅] (**12**) wurde nach der im **Kapitel 2.1.5** beschriebene Reaktion im wässrigen Medium erhalten. Dabei wurde Kupfer(I)iodid (1 eq.) in einer gesättigten, wässrigen KI-Lösung gelöst und anschließend *N*-Ethylpiperidin (1.2 eq.) langsam zugetropft. Durch die wässrige KI-Lösung wurde ein Teil des *N*-Ethylpiperidins protoniert. Das daraus erhaltene farblose Pulver wurde mit Ethylacetat umkristallisiert. Hierbei kristallisiert **12** als stäbchenförmige Kristalle in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14) mit folgenden Zellkonstanten: *a* = 11.903(1) Å, *b* = 13.884(1) Å, *c* = 20.447(1) Å, β = 90.77°, *V* = 3378.5(1) Å³ und *Z* = 4. Weitere struktur- und kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.2.6-1** aufgelistet.

Tabelle 3.2.6-1 Kristallographische Daten von **12** bei 123 K.

Verbindung	[NEtPip][HNEtPip] ₂ [Cu ₃ I ₅] (12)
Summenformel	C ₂₁ H ₄₇ N ₃ Cu ₃ I ₅
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	1166.79
Messtemperatur/ K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 11.903(1) <i>b</i> = 13.884(1) <i>c</i> = 20.447(1)
Winkel	β = 90.77(1)°
Zellvolumen/ Å ³	3378.5(1)
<i>Z</i>	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.16 × 0.14 × 0.09
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.294
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	6.455
<i>F</i> (000)	2181.2
Strahlung, λ / Å	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Messbereich/ °	3.98 bis 81.4
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Gemessene Reflexe	280796
Unabhängige Reflexe	21531
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0464; 0.0244
Data/Restraints/Parameter	21531/40/363
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.005
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0275, <i>wR</i> ₂ = 0.0506
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0455, <i>wR</i> ₂ = 0.0543
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.39/-1.61

Die Verbindung **12** beinhaltet das Komplexanion [Cu₃I₅]²⁻ und das einfach protonierte *N*-Ethylpiperidiniumkation (siehe **Kapitel 3.1.2.1**), wobei ein *N*-Ethylpiperidinmolekül als Ligand mit dem Stickstoffatom an einem Kupferatom (Cu1) koordiniert.

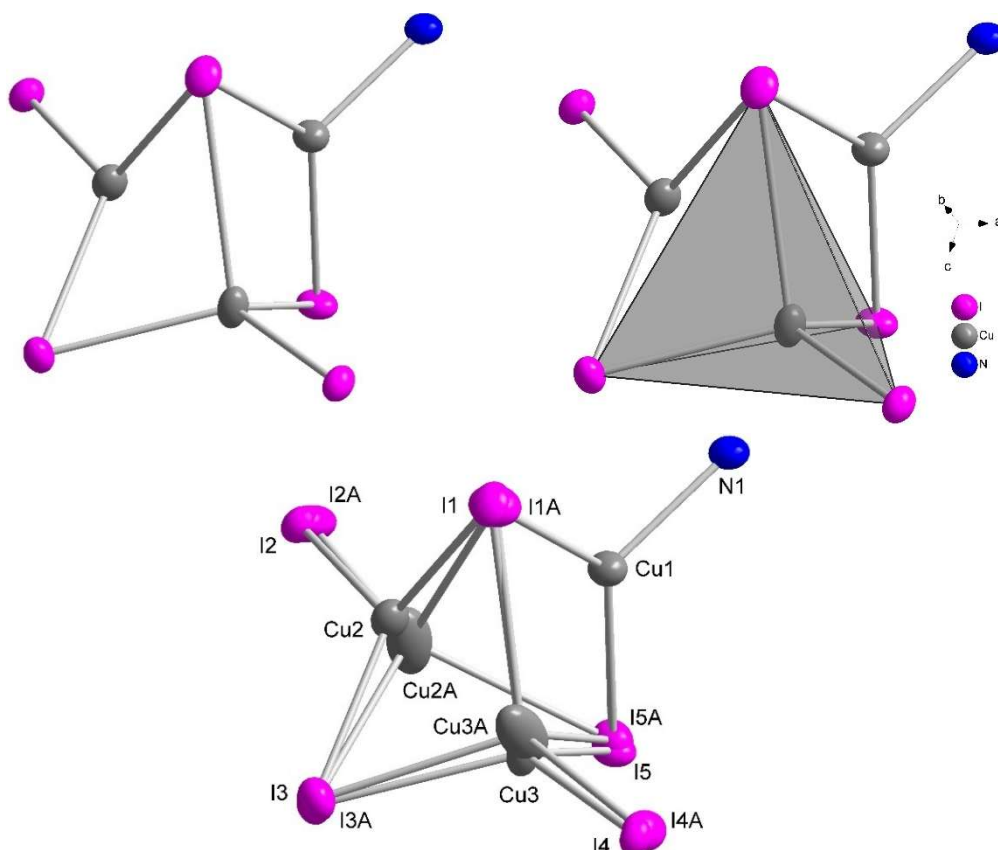


Abbildung 3.2.6-1 $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}$ -Anion in **12**, linksoben: ohne Split-Lagen, rechtsoben: mit Cu-Koordinationspolyeder, unten: mit I & Cu-Split-Lagen.

Das $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}$ -Anion besteht aus einem tetraedrisch koordinierten Kupferatom (Cu_3) und zwei trigonal koordinierten Kupferatome (Cu_1 , Cu_2), wobei die zwei trigonalen Einheiten über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind. Die CuI_3 -Einheit ist im Gegensatz zu der trigonalen Einheit, welche das *N*-Ethylpiperidin-Liganden enthält, nicht planar. Die Kupfer- und Iodatome besitzen, abgesehen von der Lage, in der der Ligand koordiniert ist, Splitlagen, wie in **Abbildung 3.2.6-1** zu erkennen ist. **Tabelle 3.2.6-2** zeigt die verfeinerten Besetzungsparameter und die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$, $d(\text{I}\cdots\text{I})$ der fehlgeordneten Kupfer- und Iodpositionen.

Tabelle 3.2.6-2 Besetzungsparameter und Abstände der fehlgeordneten Kupfer- und Iodlagen in **12**.

Atom	S.O.F.	Atom	S.O.F.	Abstände/ Å
Cu2	0.729(7)	Cu2A	0.271(7)	0.553(1)
Cu3	0.676(11)	Cu3A	0.324(11)	0.344(1)
I1	0.75(3)	I1A	0.25(3)	0.101(1)
I2	0.859(14)	I2A	0.141(14)	0.211(1)
I3	0.69(3)	I3A	0.31(3)	0.085(1)
I4	0.68(2)	I4A	0.32(2)	0.140(1)
I5	0.875(13)	I5A	0.125(13)	0.218(1)

Beim Untersuchen der Bindungslängen des Komplexanions sind erhebliche Unterschiede erkennbar, vgl. **Tabelle 3.2.6-3**. Durch die stark verkürzte Bindung Cu3-I4 und die unterschiedlichen Bindungslängen wird deutlich, dass der Tetraeder stark verzerrt ist, wobei die kürzesten Cu-I-Bindungen mit dem terminalen Iodoliganden erwartet wird. Die verbrückenden Iodoliganden weisen hingegen längere Bindungen auf. Die Summe der I-Cu-N bzw. I-Cu-I-Winkel der trigonal koordinierten Kupferatome liegen bei 359.25° bzw. 353.88°.

Tabelle 3.2.6-3 Bindungsabstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkeln der Verbindung **12** innerhalb des Komplexanions.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
Cu1	I1	2.548(1)	N1	Cu1	I1	108.67(1)
	I5	2.523(1)	N1		I5	119.44(1)
	N1	2.083(1)	I1		I5	131.14(1)
						Σ 359.25(1)
Cu2	I1	2.620(1)	I1	Cu	I2	120.36(1)
	I2	2.525(1)	I1		I3	112.76(1)
	I3	2.616(1)	I2		I3	120.76(1)
						Σ 353.88(1)
Cu3	I1	3.174(1)	I1	Cu3	I3	96.94(1)
	I3	2.634(1)	I1		I4	104.73(1)
	I4	2.552(1)	I1		I5	105.87(1)
	I5	2.604(1)	I3		I4	117.76(1)
			I3		I5	112.31(1)
			I4		I5	116.15(1)

Wie oben erwähnt, sind die Kationen in **12** *N*-Ethylpiperidinium-Ionen, wobei ein *N*-Ethylpiperdinmolekül als Ligand an einem Kupferatome koordiniert. **Abbildung 3.2.6-2** zeigt die asymmetrische Einheit von **12**.

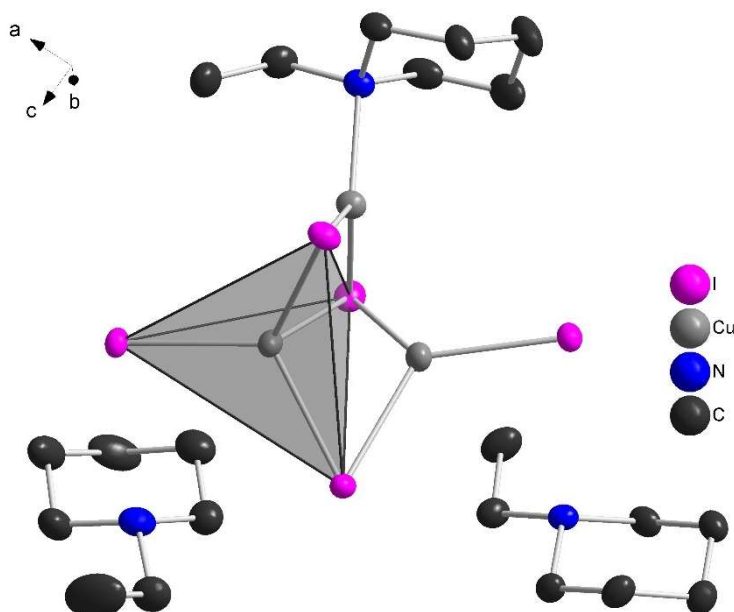


Abbildung 3.2.6-2 Asymmetrische Einheit von **12**.

In der Literatur ist bisher keine Halogenocuprate(I) derselben Anionencluster, wie **12** beobachtet wurden. Die Verbindungen mit neutralen $[\text{Cu}_3\text{I}_5\text{L}_2]$ -Cluster^[198,199] zeigen jedoch große Ähnlichkeiten, wobei jeweils zwei Liganden an den Kupferatomen koordinieren, wie in der Summenformel zu sehen ist. Als Liganden fungieren hier Dabco-Derivaten.

In **Abbildung 3.2.6-3** wird die Elementarzelle von **12** entlang der *a*-Achse dargestellt, wobei die Kupfer- und Iodsplitpositionen nicht betrachtet wurde.

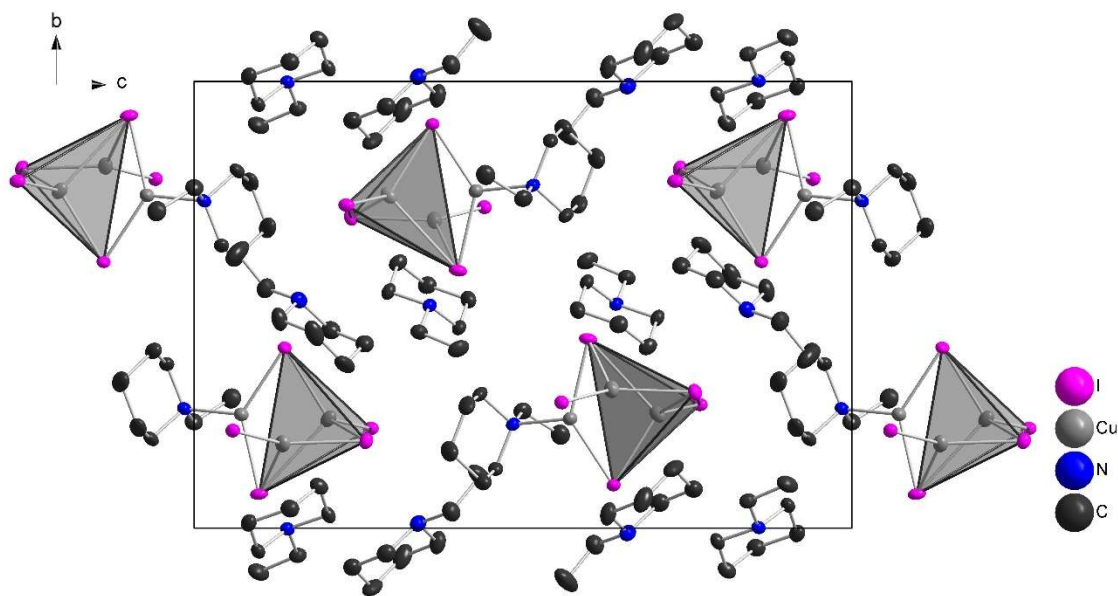


Abbildung 3.2.6-3 Elementarzelle von **12** entlang der *a*-Achse.

Die *N*-Ethylpiperidinkationen bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Iod ($3.18 \text{ \AA}$)^[73], siehe **Tabelle 3.2.6-4**. Die Brückenbindungen zu den fehlgeordneten Iodoliganden wurden nicht berücksichtigt. An solchen Koordinationen beteiligen sich sowohl die terminalen als auch die verbrückenden Iodoliganden. Die stärksten Bindungen mit den kürzesten Bindungslängen und Bindungswinkel nahe an 180° werden ausgehend von den Ammoniumwasserstoffatomen erwartet. Die kürzesten Brückenbindungen mit an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen betragen $3.127(1) \text{ \AA}$ mit einem $\text{C-H}\cdots\text{I}$ Winkel von $134.7(1)^\circ$. Durch die Koordination der Kationen und des Anionenclusters bilden sich zweidimensionale Schichtstrukturen, welche in der *ac*-Ebene liegen und entlang der *b*-Achse gestapelt sind (**Abbildung 3.2.6-4**).

Für **12** konnte kein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden, da die Substanz zu hygroskopisch ist und beim Mörsern sich verflüssigt. Dennoch wurden die physikalischen Eigenschaften aufgrund der starken Lumineszenz untersucht.

Tabelle 3.2.6-4 Bindungslängen und -winkeln der Wasserstoffbrückenbindungen in **12**.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
I1...H16a	3.144(1)	C16-H16a...I1	130.6(1)
I2...H2	2.692(1)	N2-H2...I2	175.3(1)
I2...H12a	3.162(1)	C12-H12a...I2	137.1(1)
I3...H20b	3.161(1)	C20-H20b...I3	145.1(1)
I4...H3	2.631(1)	N3-H3...I4	170.0(1)
I4...H9b	3.127(1)	C9-H9b...I4	134.7(1)
I4...H13a	3.177(1)	C13-H13a...I4	153.3(1)

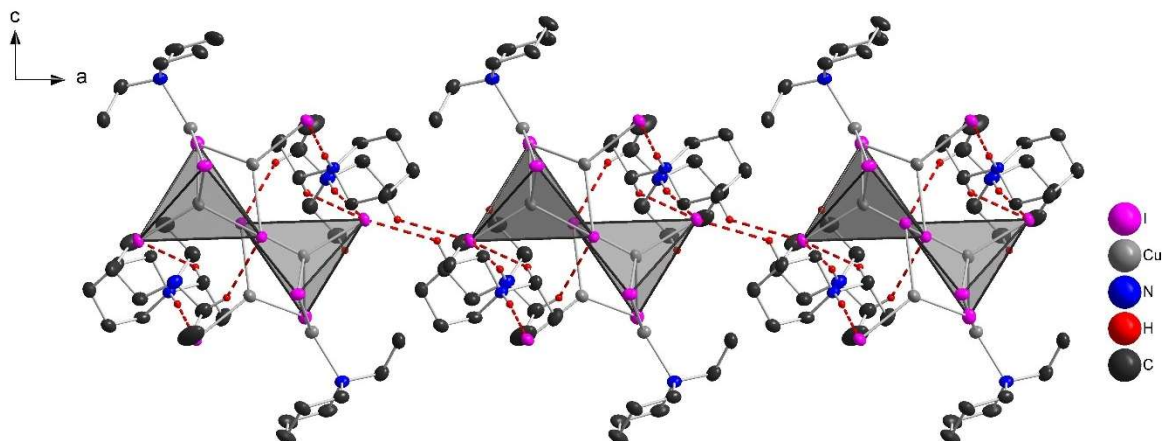


Abbildung 3.2.6-4 Wasserstoffbrückenbindung von **12**. 2D-Schichtstruktur entlang der *b*-Achse.

Die Verbindung **12** zeigt, wie die meisten Halogenocuprate(I) bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 365 nm eine blaue (RT) bzw. rote (77 K) Lumineszenz, siehe **Abbildung 3.2.6-5**.



Abbildung 3.2.6-5 Lumineszenz von **12** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

In **Abbildung 3.2.6-6** sind Emissionsspektren von **12** bei Raum- und Tieftemperatur (77 K) dargestellt. Aus übersichtlichen Gründen wurde das Anregungsspektrum von **12** bei 77 K nicht präsentiert, da der Anregungsbereich von 300 nm bis 545 nm reicht. Das Emissionsmaximum liegt bei Raumtemperatur bei 480 nm mit einer Halbwertsbreite von 80 nm. Beim Abkühlen auf 77 K kann eine deutliche Rotverschiebung mit einer Differenz von 150 nm beobachtet werden ($\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$). Es kann eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkannt werden. Die Abklingzeit bei Raumtemperatur beträgt 5.00 μs . Die Abklingkurve von **12** bei 77 K zeigt, dass es sich hier nicht um einen einfachen Zerfall erster Ordnung handelt. Somit konnten keine genauen Werte für die Lebensdauer bestimmt werden (**Abbildung 3.2.6-7**).

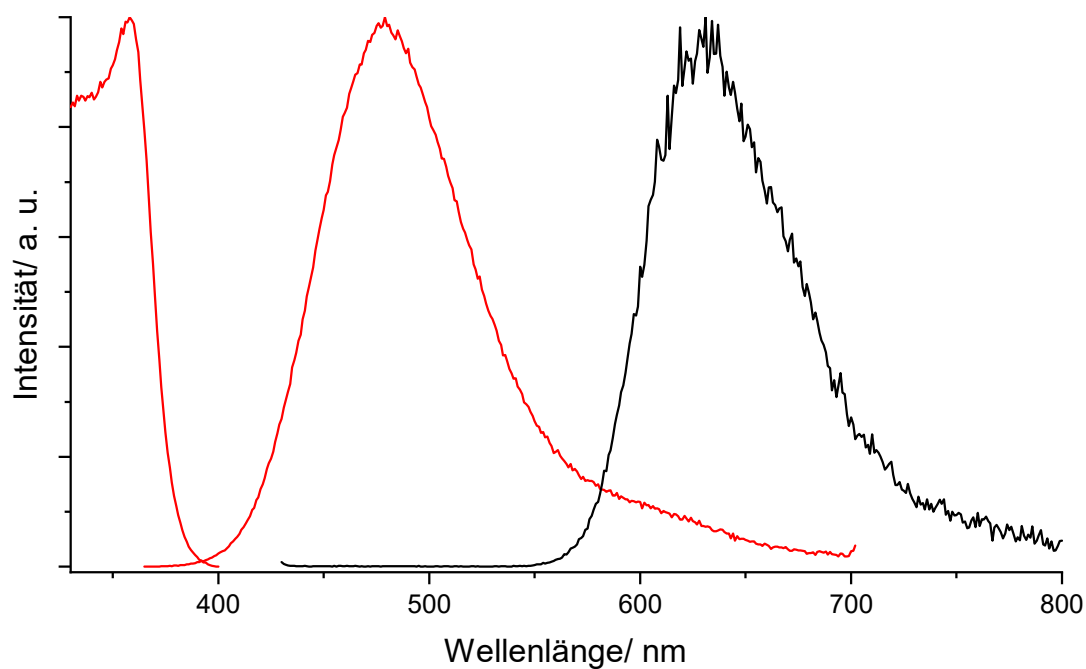


Abbildung 3.2.6-7 Emission- und Anregungsspektren von **12** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

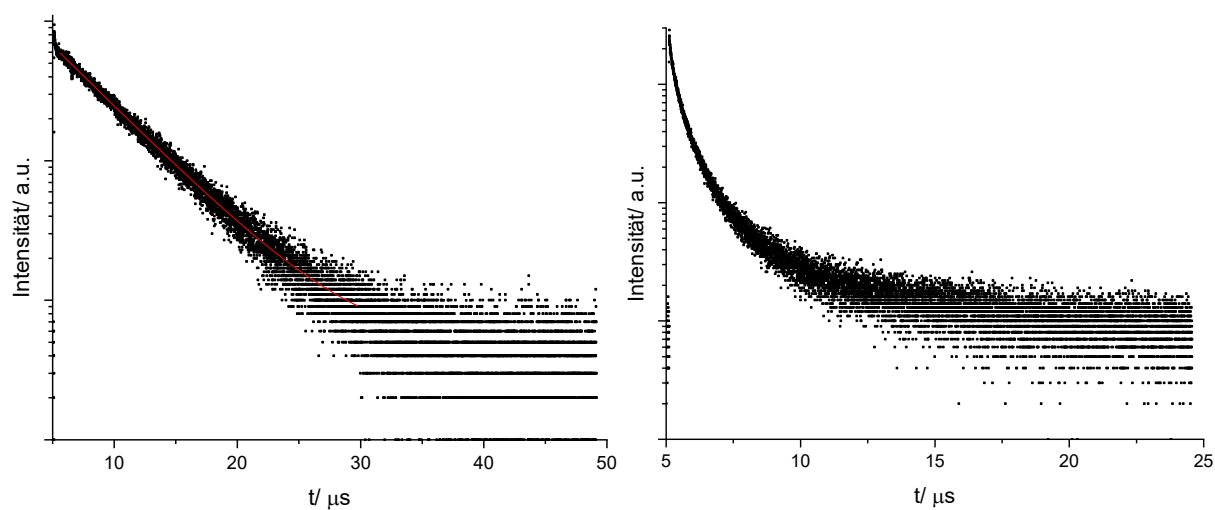


Abbildung 3.2.6-6 Abklingkurven von **11** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts). Fitkurve ist in Rot eingezeichnet.

3.2.7 [2,6-DiMePip]₂[Cu₂I₂]

Bei der folgenden Verbindung handelt es sich nicht um ein Iodocuprat(I), sondern um das neutrale Bis(2,6-Dimethylpiperidinium)-di- μ -iodo-di-Kupfer(I)-Cluster [2,6-DiMePip]₂[Cu₂I₂]. **13** wurde in einer Reaktion im wässrigen Medium bei Raumtemperatur synthetisiert. Kupfer(I)iodid (1 eq.) wurde in einer gesättigten KI-Lösung gelöst und anschließend 2,6-Dimethylpiperidin (1.2 eq.) langsam zugegeben. Bereits bei der ersten Zugabe von 2,6-Dimethylpiperidin konnte eine quantitative Umsetzung des Kupfer(I)iodids beobachtet werden. Das dabei entstandene farblose Pulver wurde mit Ethylacetat umkristallisiert. Demnach wurde **13** als farblose Stäbchen erhalten, welche sich in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnn*2 (Nr. 34) mit den Zellkonstanten $a = 7.743(1)$ Å, $b = 10.649(1)$ Å, $c = 12.422(1)$ Å, $V = 1024.2(1)$ Å³ und $Z = 4$ kristallisiert. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in **Tabelle 3.2.7-1**.

Tabelle 3.2.7-1 Kristallographische Daten von **13** bei 123 K.

Verbindung	[2,6-DiMePip] ₂ [Cu ₂ I ₂] (13)
Summenformel	C ₇ H ₁₅ NCuI
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	332.53
Messtemperatur/ K	123
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnn</i> 2 (Nr. 34)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 7.743(1)$ $b = 10.649(1)$ $c = 12.422(1)$
Zellvolumen/ Å ³	1024.2(1)
Z	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.11 × 0.07 × 0.07
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.157
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	31.560
F (000)	626.3
Strahlung, λ / Å	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ Messbereich/ °	10.94 bis 147.08
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	5775
Unabhängige Reflexe	1743
R_{int} , R_{sigma}	0.0279; 0.0239
Data/Restraints/Parameter	1743/1/94
Goodness-of-fit on F ²	1.226
Gütefaktoren [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0695$, $wR_2 = 0.1553$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0711$, $wR_2 = 0.1564$
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	2.93/-1.55
Flack Parameter	0.518(6)

[2,6-DiMePip]₂[Cu₂I₂] besteht aus einem isolierten Cluster aus Cu₂I₂-Raute mit 2,6-Dimethylpiperidin als Liganden, welche über eine koordinative Bindung am Stickstoffatom koordiniert ist, siehe **Abbildung 3.2.7-1**. Dabei liegen die Kupfer- und Iodatome in einer Ebene. Die Stickstoffatome liegen mit einer leichten Abwinkelung von ca. 24° oberhalb der Ebene.

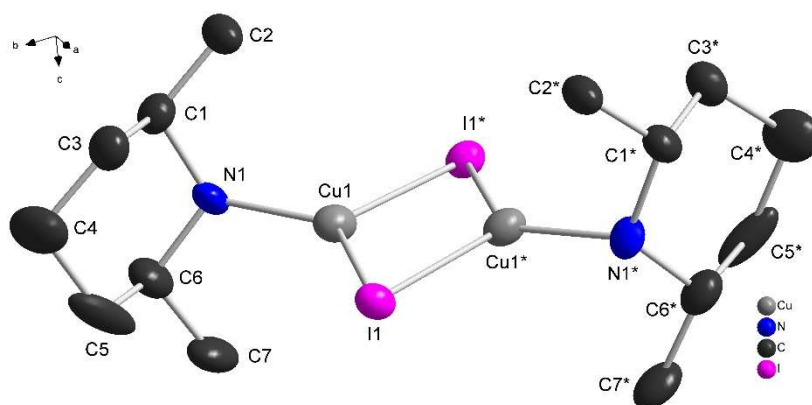


Abbildung 3.2.7-1 [Cu₂I₂L₂]-Cluster (L = 2,6-Dimethylpiperidin). Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide auf 30% reduziert.

Tabelle 3.2.7-2 zeigt die Bindungslänge der Koordinationssphäre der Kupferatome und Bindungswinkel in Verbindung **13**. Bei der Betrachtung der Bindungslängen fällt auf, dass die $d(\text{Cu1-N1})$ deutlich kürzer ist als $d(\text{Cu1-I})$ und somit die trigonale Einheit mit Cu1 als Zentralatom in N1 Richtung verkürzt und verzerrt ist. Der Bindungswinkel zwischen I1*-Cu1-N1 mit 107.58(1)° bestätigt die Verzerrung, da es deutlich von den idealen 120° in trigonal planaren Einheiten abweicht. Der Abstand $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ von 2.495(1) Å ist kürzer als der entsprechende Abstand im metallischen Kupfer mit 2.556 Å.^[195]

Tabelle 3.2.7-2 Bindungsabstände und Bindungswinkel in Verbindung **13**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
Cu1	I1	2.513(1)	I1	Cu1	I1*	121.87(1)
	I1*	2.630(1)	I1	Cu1	N1	130.54(1)
	N1	1.994(1)	I1*	Cu1	N1	107.58(1)
Cu1	Cu1*	2.495(1)				

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Verbindungen von neutralem Cu₂I₂-Cluster mit vielfältigen Liganden.^[19,88,89,98,200–209] Dabei kommen neben den planaren Cu₂I₄-Rauten auch gewinkelte Cu₂I₄-Rauten vor. In den meisten literaturbekannten Verbindungen wurden ebenfalls die photophysikalischen Eigenschaften untersucht und zeigen starke Lumineszenz bei Raumtemperatur und teilweise auch bei Tieftemperatur bei Anregung mit UV-Licht. Die Farbe der Lumineszenz, bzw. die Position der Emissionsmaxima liegen im Bereich von 480 nm und 713 nm, wobei es von der Art der Liganden abhängig sind. Die Abklingzeiten liegen, soweit es bestimmt wurde, im µs-Bereich. Neben den neutralen [Cu₂I₂L₂]-Cluster sind

[Cu₄I₄L₄]-Cluster in der Literatur ebenfalls unter Berücksichtigung der photophysikalischen Eigenschaften sehr häufig vertreten.^[19,87,89,92–97,100–107,136,210–215] Solche neutrale Kupfer(I)halogenide-Cluster wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert. Piperidin als Ligand mit der Zusammensetzung [Cu₄I₄L₄] ist gleichfalls bekannt.^[216]

In **13** kommt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom, ausgehend von 2,6-Dimethylpiperidinmolekül und der Cu₂I₂-Raute vor. Die Bindungslänge $d(\text{H1}\cdots\text{I1})$ beträgt 2.995(1) Å mit einem Winkel von 142.3(1)°. Somit ist die ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Iod- und Wasserstoffatom.^[73] Durch die ausgebildete Brückenbindung koordinieren die [Cu₂I₂L₂]-Cluster an weitere umliegende Cluster und bilden einen Strang entlang der *a*-Achse. Die Stränge sind um halbe Elementarzelle in *c*-Achse und *b*-Achse zueinander verschoben (**Abbildung 3.2.7-2**).

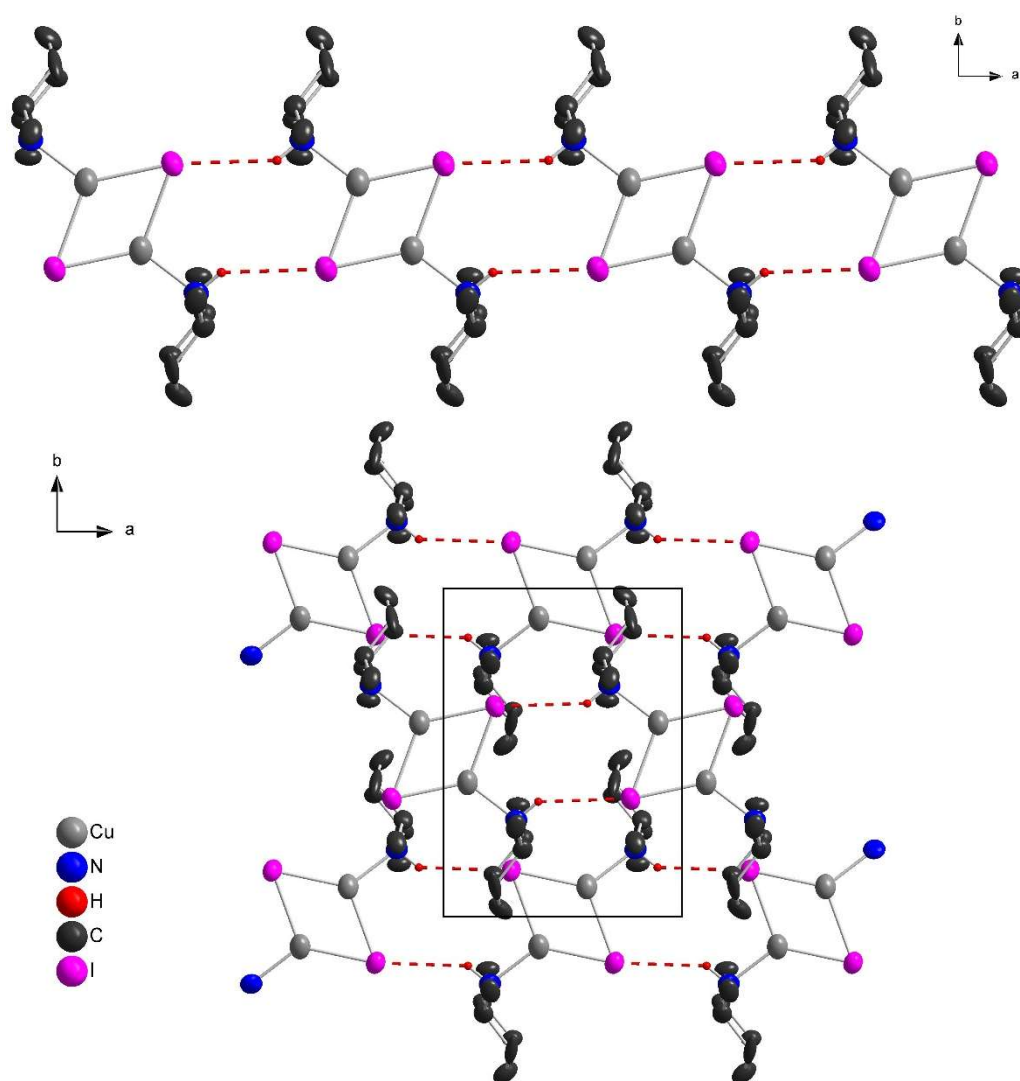


Abbildung 3.2.7-2 Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. Elementarzelle entlang der *c*-Achse (unten).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte Verbindung **13** nicht phasenrein synthetisiert werden. Dennoch wurden die physikalischen Eigenschaften aufgrund der starken Lumineszenz untersucht.

Die Verbindung **13** zeigt sehr intensive Lumineszenz, siehe **Abbildung 3.2.7-3**. Dabei weist **13** bei Raumtemperatur eine blaue Emission mit einem Maximum bei 480 nm auf, mit einer Halbwertsbreite von 90 nm. Bei Tieftemperatur (77 K) liegt das Emissionsmaximum bei 485 nm mit einer Halbwertsbreite von 56 nm, somit erfolgt eine leichte Rotverschiebung beim Abkühlen (**Abbildung 3.2.7-4**). Die Abklingzeit bei Raumtemperatur beträgt 4.71 μs , siehe **Abbildung 3.2.7-5**. Die Messung bei Tieftemperatur konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz bei 77 K eine zwei Photonenphänomen zeigt und somit keine aussagekräftige Messung durchgeführt werden kann.



Abbildung 3.2.7-3 Lumineszenz von **13** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

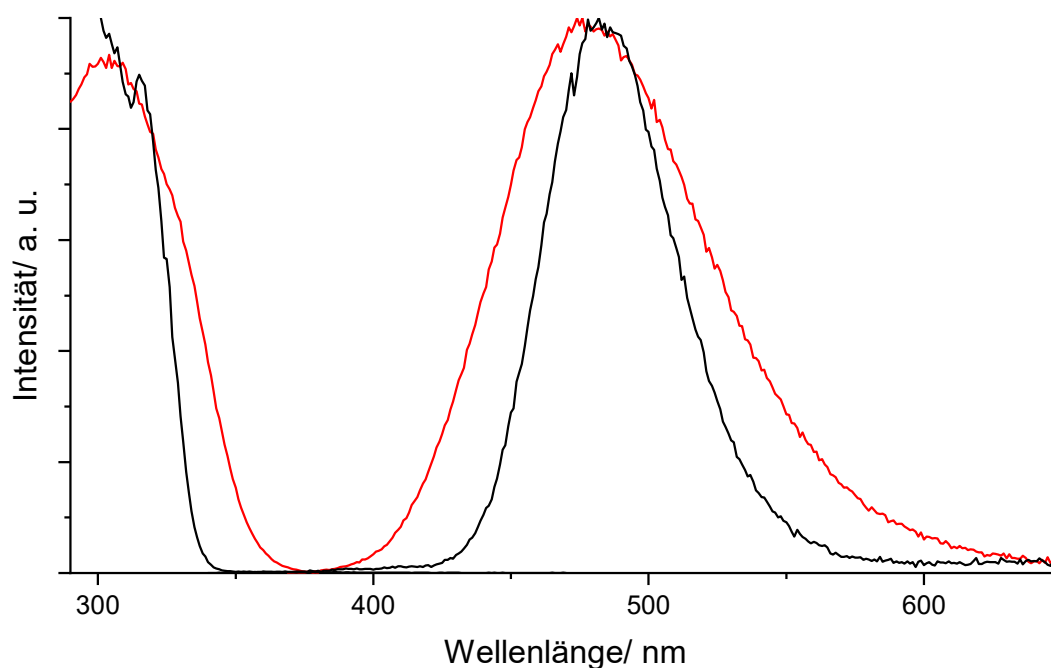


Abbildung 3.2.7-4 Emission- und Anregungsspektren von **13** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

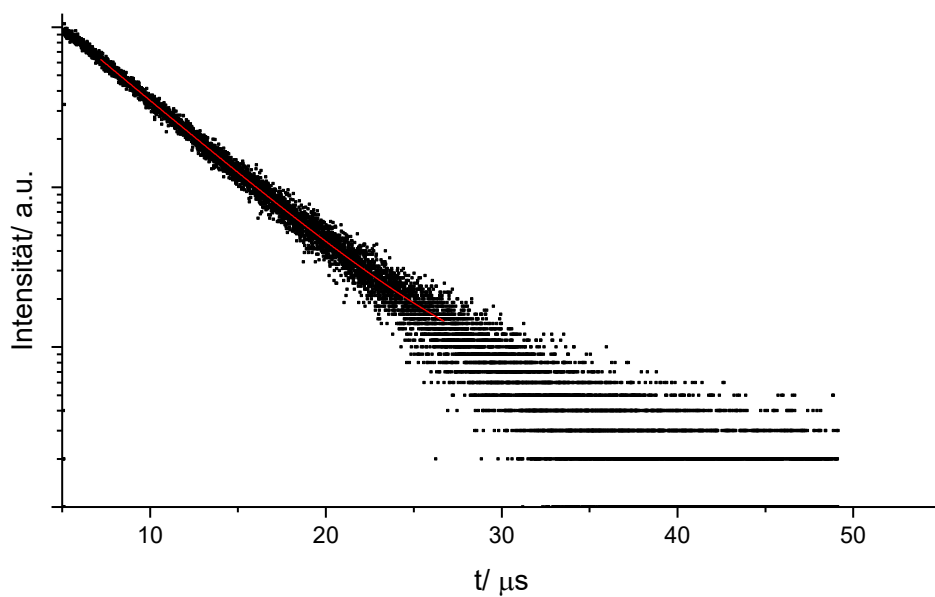


Abbildung 3.2.7-5 Abklingkurve von **13** bei Raumtemperatur. Fitkurve ist in Rot eingezeichnet.

3.3 *catena*-Halogenocuprate(I)

Die eindimensionalen *catena*-Halogenocuprate(I) wurden bisher am meisten erforscht. In den meisten dieser literaturbekannten Verbindungen sind diese kettenförmigen Polyanionen aus CuX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gebildet. Dabei können die Tetraeder Ecken-, Kanten-, und Flächenverknüpfungen aufweisen. Größtenteils erscheint die Kantenverknüpfung in den einfachen Ketten. Bei diesen können die Konformer linear mit einer gestreckten Kette^[3,6,217] ähnlich der SiS_2 -Struktur^[218] sein, sowie eine gewinkelte Kantenverknüpfung aufweisen, welche zu einer Zickzack Kette führt.^[3,86] Jedoch sind, wie im **Kapitel 1.1.1** erwähnt auch *catena*-Halogenocuprate(I) aufzufinden, die keine Tetraeder enthalten und die Kupferatome ausschließlich in linearer und trigonal planarer Koordination sind.^[12] **Abbildung 3.3.-1** zeigt zwei Literaturbeispiele der *catena*-Halogenocuprate(I).^[219,220]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *catena*-Halogenocuprate(I) in unterschiedlicher Form erhalten. Sowohl die häufig bekannten $[\text{Cu}_2\text{I}_3]$ -Polyanionen, welcher aus CuI_4 -Tetraedern mit abwechselnder Kanten- und Flächenverknüpfung polymerisieren, als auch mehrfach Stränge wurden synthetisiert.

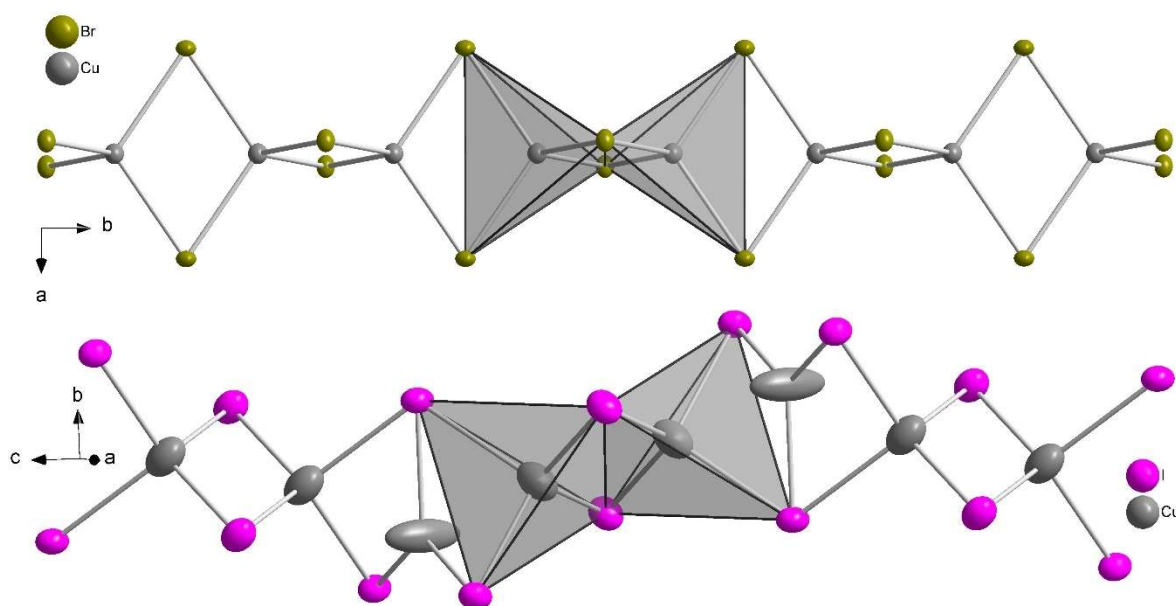


Abbildung 3.2.7 Literaturbeispiele der *catena*-Halogenocuprate(I).^[219,220]

3.3.1 [HPip]₂ catena-[Cu₂Br₄]

Die Verbindung [HPip]₂ catena-[Cu₂Br₄] (**14**) wurde aus Piperidiniumbromid^[221] (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.) in einer Solvens-gesteuerten Reaktion mit Aceton als Lösungsmittel bei Raumtemperatur für drei Tage synthetisiert. Neben der literaturbekannten Verbindung Piperidinium catena- μ_4 -bromo-bis- μ_2 -bromo-di-cuprate(I) [HPip] catena-[Cu₂Br₃]^[222] fanden sich farblose, blockförmige Kristalle, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 10.655(1)$ Å, $b = 22.785(1)$ Å, $c = 14.463(1)$ Å, $\beta = 148.27^\circ$, $V = 1846.4(1)$ Å³ und $Z = 4$ kristallisieren. Weitere kristallographische Daten sind in **Tabelle 3.3.1-1** angegeben.

Tabelle 3.3.1-1 Kristallographische Daten von **14** bei 296 K.

Verbindung	[HPip] ₂ catena-[Cu ₂ Br ₄] (14)
Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ Cu ₂ Br ₄
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	619.03
Messtemperatur/ K	296
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 10.655(1)$ $b = 22.785(1)$ $c = 14.463(1)$
Winkel	$\beta = 148.27(1)^\circ$
Zellvolumen/ Å ³	1846.4(1)
Z	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.28 × 0.12 × 0.08
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.227
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	12.868
F (000)	1184.0
Strahlung, λ / Å	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ Messbereich/ °	7.76 bis 149.924
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$, $-26 \leq k \leq 28$, $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	23457
Unabhängige Reflexe	3735
R_{int} , R_{sigma}	0.0342; 0.0165
Data/Restraints/Parameter	3735/0/164
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Gütefaktoren [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0241$, $wR_2 = 0.0639$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0257$, $wR_2 = 0.0649$
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.54/-0.58

Das eindimensionale Polyanion mit den asymmetrischen [Cu₂Br₄]²⁻-Einheiten in **14** besteht lediglich aus CuBr₄-Tetraedern. Zwei Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden, wobei jeder Tetraeder zusätzlich über eine Ecke mit einem benachbarten CuBr₄-Tetraeder verknüpft ist, siehe **Abbildung 3.3.1-1**. Durch die Eckenverknüpfung entsteht ein Strang, welcher entlang der a -Achse verläuft und innerhalb der Elementarzelle entlang der b -

Achse gestapelt ist. Das Polyanion enthält terminale (Br4), zweifach verbrückende (μ -Br1, μ -Br2) und dreifach verbrückende Bromoliganden (μ_3 -Br3).

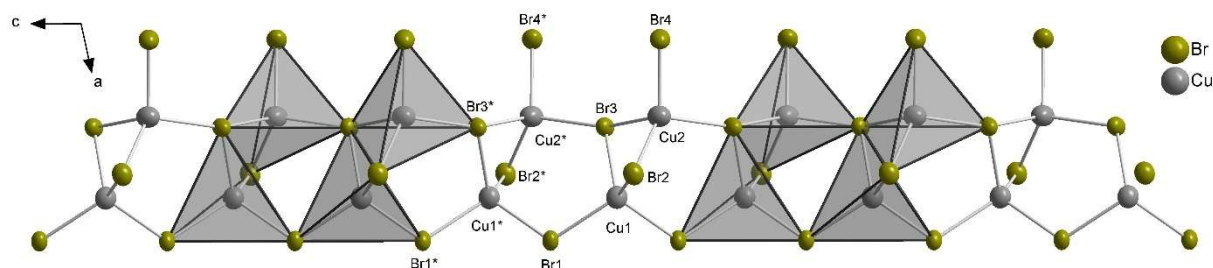


Abbildung 3.3.1-1 Ausschnitt aus dem Polyanion in **14** in Seitenansicht.

Die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel im Polyanion von **14** sind in **Tabelle 3.3.1-2** aufgelistet. Dabei ist zu beobachten, dass wie bereits in einigen Verbindungen erwähnt, die terminalen Bindungslänge $d(\text{Cu}-\text{Br})$ kürzer sind als die Verbrückenden. Der Abstand $d(\text{Cu2}-\text{Br4})$ ist somit mit einer Länge von 2.396(1) Å deutlich kürzer als die terminalen Bindungslängen. Außerdem sind die Abstände beim zweifach verbrückenden Bromoliganden kürzer als der Abstand beim dreifach Verbrückenden. Somit steigen die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ mit zunehmender Koordinationszahl der Bromoliganden. Der Abstand $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu2})$ liegt mit 2.900(1) Å zwischen dem Bereich des metallischen Abstandes von Kupfer (2.566 Å)^[195] und der Summe der van der Waals Radien zweier Kupferatome (2.800 Å).^[73]

Tabelle 3.3.1-2 Bindungsabstände und Bindungswinkel im Polyanion von **14**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
Cu1	Br1	2.483(1)	Br1	Cu1	Br1*	103.52(1)
	Br2	2.474(1)	Br1		Br2	123.22(1)
	Br3	2.522(1)	Br1		Br3	101.97(1)
	Br3*	2.486(1)	Br1*		Br2	111.86(1)
Cu2	Br2	2.435(1)	Br1*	Cu2	Br3	110.65(1)
	Br3	2.688(1)	Br2		Br3	105.01(1)
	Br3*	2.525(1)	Br2		Br3	101.26(1)
	Br4	2.396(1)	Br2		Br3*	118.00(1)
Cu1	Cu2	2.900(1)	Br2		Br4	125.62(1)
			Br3		Br3*	100.28(1)
			Br3		Br4	106.44(1)
			Br3*		Br4	101.92(1)

In der Literatur ist bisher kein derartiges Komplexanion bekannt. Die Verbindung Piperidinium-catena- μ_4 -bromo-bis(μ_2 -bromo)-di-cuprat(I) [HPip] catena-[Cu₂Br₃]^[222] besitzt das gleiche Gegenkation wie **14**, das protonierte Piperidiniumbromid und ein Polyanion, jedoch mit [Cu₂Br₃]-Einheiten. Die bereits in der Literatur bekannte Verbindung wurde ebenfalls als Nebenprodukt bei der Synthese von **14** erhalten, wobei sie in der Form farbloser Stäbchen kristallisierte. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden in der Literatur jedoch nicht kommentiert.

In **14** liegt das protonierte Piperidin als Gegenkation vor. Die Kationen bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien zwischen Wasserstoff und Brom^[73], siehe **Tabelle 3.3.1-3**. Dabei ist das Polyanion über sechs Wasserstoffbrückenbindungen von Piperidinkationen koordiniert. Das Ammoniumproton H1B bildet drei Brückenbindungen aus, wobei es nicht die stärksten Bindungen, mit den kürzesten Bindungslängen und Winkeln nahe bei 180° sind. Die stärkste Bindung bildet das Ammoniumproton H2D zum terminalen Br4-Bromoliganden mit 2.461(1) Å aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich nur innerhalb des Polyanions, d.h. es findet keine zusätzliche Koordination zu einem benachbarten Polyanion, siehe **Abbildung 3.3.1-2**. Wie oben erwähnt erstrecken sich die Stränge entlang der c-Achse.

Tabelle 3.3.1-3 Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
Br1...H1B	2.644(1)	N1-H1B...Br1	142.4(1)
Br1*...H1B	3.044(1)	N1-H1B...Br1*	113.4(1)
Br3...H1B	3.022(1)	N1-H1B...Br3	120.9(1)
Br2...H5A	2.990(1)	C5-H5A...Br2	152.6(1)
Br3...H6A	3.000(1)	C6-H6A...Br3	117.6(1)
Br4...H2D	2.461(1)	N2-H2D...Br4	166.3(1)

Um die Phasenreinheit zu überprüfen, wurde von **14** ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen. Dies zeigt bei 10.9°, 12.14°, 20.72° und 37.1° 2 θ -Winkel vier Fremdreflexe, die nicht eindeutig zu zuordnen sind. Die verfeinerten und indizierten Reflexe zeigen, dass **14** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern auskristallisiert: $a = 10.656(1)$ Å, $b = 22.778(1)$ Å, $c = 14.460(1)$ Å, $\beta = 148.29(1)^\circ$, und $V = 1844.6(1)$ Å³. Aufgrund der interessanten physikalischen Eigenschaften wurden jedoch Lumineszenzmessungen von **14** durchgeführt.

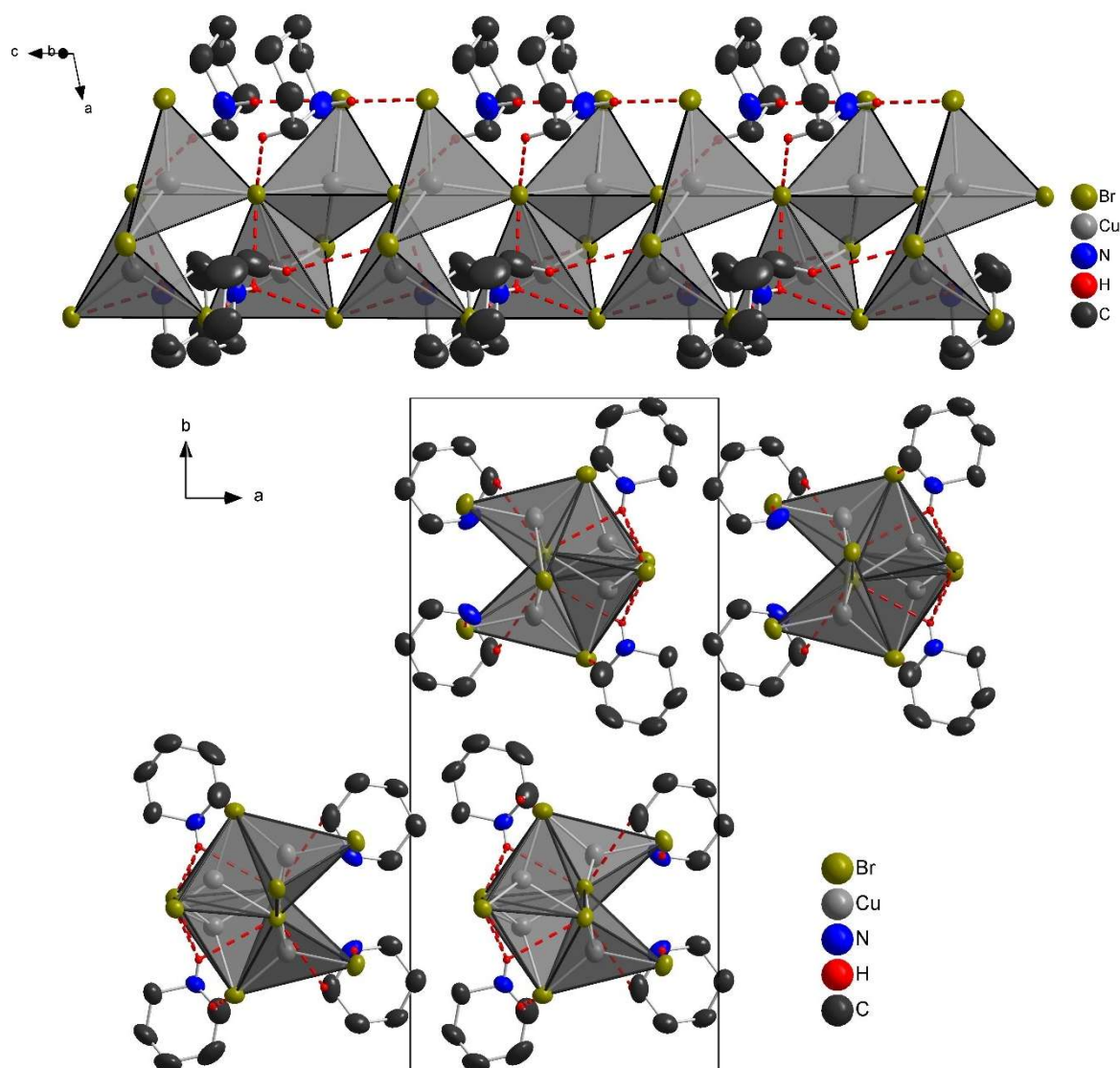


Abbildung 3.3.1-2 oben: Ausschnitt aus dem Polyanion mit Wasserstoffbrückenbindungen; unten: Projektion der Elementarzelle der Verbindung **14** entlang der *c*-Achse.

Die Verbindung **14** zeigt, im Vergleich zu den meisten Halogenocuprate(I) nur bei Tieftemperatur eine intensive türkise Lumineszenz, bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm. Bei Raumtemperatur ist keine sichtbare Lumineszenz zu erkennen. Somit handelt sich bei **14** um eine thermochrome Substanz. **Abbildung 3.3.1-3** zeigt den Farbverlauf beim Erwärmen auf Raumtemperatur, nach dem Abkühlen auf 77 K mit flüssigem Stickstoff. Nach ca. 60 Sekunden bzw. beim Erreichen der Raumtemperatur verschwindet die türkise, grünliche Lumineszenz. In der Literatur sind Verbindungen bekannt, die das gleiche Lumineszenzphänomen zeigen. Beispielsweise zeigt die Verbindung Tetramethylethylen-diammonium-*catena*-tetra- μ -chloro-dicuprat(I) $[\text{TmedaH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{[19]}$ bei Raumtemperatur keine Emission, bei Anregung mit UV-Licht und beim Abkühlen auf 77 K wird eine intensive grüne Lumineszenz beobachtet mit einem Emissionsmaximum bei 510 nm. Im Rahmen dieser

Arbeit konnten drei weitere Verbindungen synthetisiert werden, die ebenfalls nur bei Tieftemperatur eine Lumineszenz zeigen, siehe **Kapitel 3.3.3** und **3.3.5**.

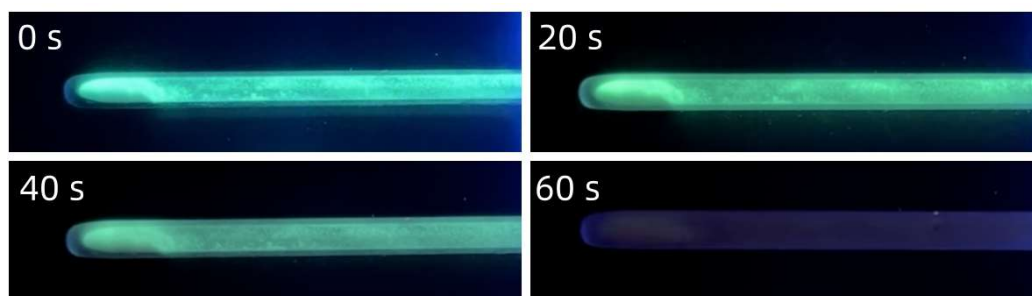


Abbildung 3.3.1-3 Lumineszenz von **14** bei Tieftemperatur. (linksoben: 0 s, rechtsoben: 20 s, linksunten: 40 s, rechtsunten: 60 s nach dem Abkühlen auf 77 K.)

Das Emissionsspektrum in **Abbildung 3.3.1-4** zeigt ein Maximum bei 510 nm und die Emissionsbande weist eine Halbwertsbreite von 55 nm auf. Die Abklingzeit bei Tieftemperatur bei 510 nm beträgt 194.7 μ s, siehe **Abbildung 3.3.1-5**.

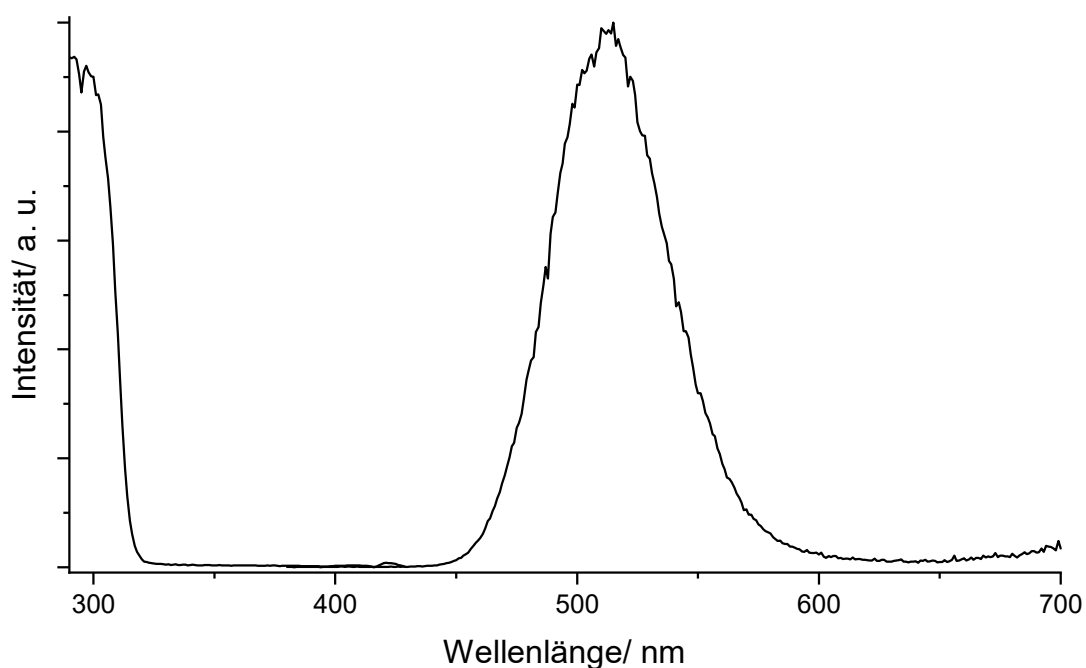


Abbildung 3.3.1-4 Emission- und Anregungsspektrum von **14** bei Tieftemperatur (77 K).

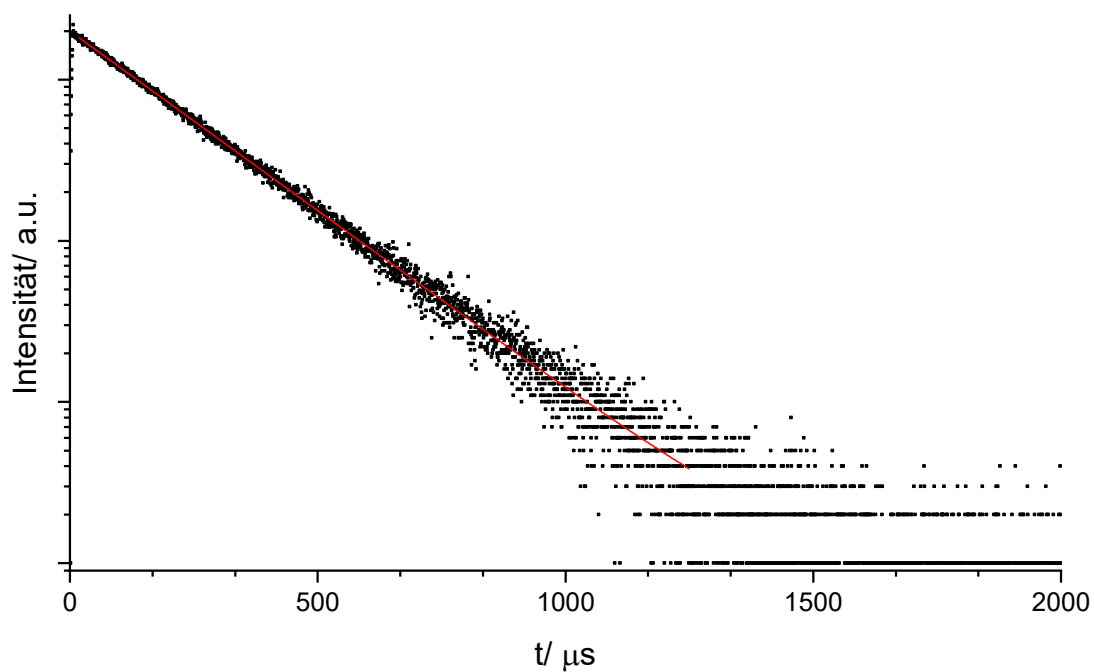


Abbildung 3.3.1-5 Abklingkurve von **14** bei Tieftemperatur. Fitkurve ist in Rot eingezeichnet.

3.3.2 [PropNMePip] catena-[Cu₂I₃]

N-Propyl-*N*-Methylpiperidinium catena-[Cu₂I₃] (**15**) wurde aus *N*-Propyl-*N*-Methylpiperidiniumiodid (**E1**) (1 eq.) und Kupfer(I)iodid (2 eq.) in Aceton in einer Solvothermalsynthese bei 100 °C für drei Tage synthetisiert. Aus einer klaren Lösung kristallisieren nach dem Abkühlen farblose, nadelförmige Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit folgenden Zellkonstanten: $a = 8.496(1)$ Å, $b = 10.429(1)$ Å, $c = 10.940(1)$ Å, $\alpha = 118.10(1)^\circ$, $\beta = 101.91(1)^\circ$, $\gamma = 92.68(1)^\circ$ und $V = 824.94(1)$ Å³. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **15** sind in **Tabelle 3.3.2-1** aufzufinden.

Tabelle 3.3.2-1 Kristallographische Daten von **15** bei 293 K.

Verbindung	[PropNMePip] catena-[Cu ₂ I ₃] (15)
Summenformel	C ₉ H ₄₀ NCu ₂ I ₃
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	670.20
Messtemperatur/ K	296
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/ Å	$a = 8.496(1)$ $b = 10.429(1)$ $c = 10.940(1)$
Winkel	$\alpha = 118.10(1)^\circ$ $\beta = 101.91(1)^\circ$ $\gamma = 92.68(1)^\circ$
Zellvolumen/ Å ³	824.94(1)
Z	3
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.21 × 0.1 × 0.06
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	4.047
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	12.255
F (000)	954.0
Strahlung, λ / Å	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ Messbereich/ °	4.37 bis 66.308
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-11 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	26124
Unabhängige Reflexe	5871
R_{int} , R_{sigma}	0.0580; 0.0357
Data/Restraints/Parameter	5871/0/138
Goodness-of-fit on F ²	1.137
Gütefaktoren [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0757$, $wR_2 = 0.2512$
Gütefaktoren [alle Daten]	$R_1 = 0.0803$, $wR_2 = 0.2530$
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	2.93/-2.74

Die Verbindung **15** enthält eindimensionale Polyanionen, die aus asymmetrischen [Cu₂I₃]-Einheiten kombiniert werden. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei terminalen Iodoliganden (I1, I3) und einem zweifach verbrückenden Iodoliganden (μ -I2), wobei durch Kombination mit weiteren [Cu₂I₃]-Einheiten zwei dreifach verbrückende Iodoliganden (μ_3 -I1,

μ_3 -I3) entstehen. Dabei bilden sich durch die Verknüpfung CuI_4 -Tetraedereinheiten, die abwechselnd kanten- und flächenverknüpft sind, siehe **Abbildung 3.3.2-1**. Die Polyanionenketten verlaufen entlang der *a*-Achse. Wie im **Kapitel 1.1.1** erwähnt wurde, ergab sich zur Unterscheidung der reinen Einzeltetraederstränge nach Nurtaeva und Holt vier unterschiedliche Konformationen: *up down up down*, *up up down down* und *up up up up*.^[4] Das Polyanion in **15** nimmt hierbei die am häufigsten auftretende *up down up down* Konformation ein, welches durch die Lage der μ -Iodoliganden bestimmt wird. Dabei kann das Polymer als ein Band von Cu_2I_2 -Rhomben gesehen werden, bei dem die Kupfer(I)ionen benachbarter Rhomben von μ -Iodoliganden verbrückt sind.

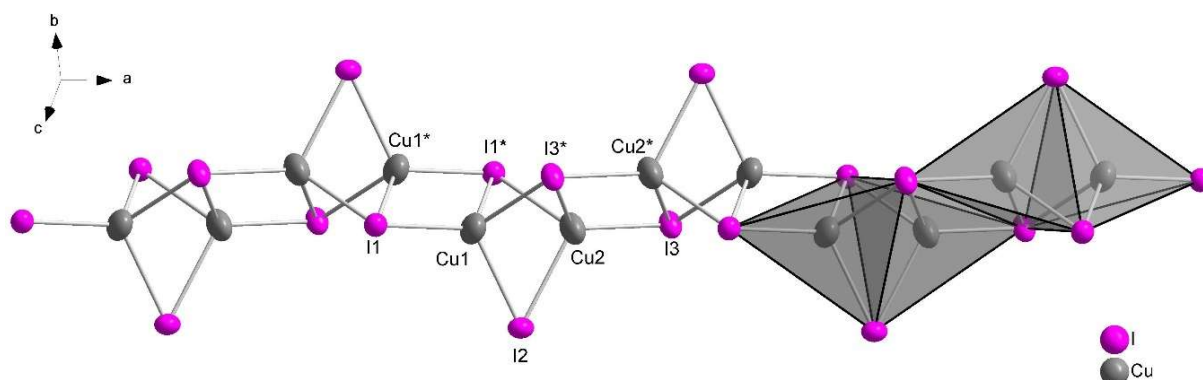


Abbildung 3.3.2-1 Ausschnitt aus dem Polyanion in **15**, mit der Konformation *up down up down*.

In **Tabelle 3.3.2-2** sind die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ und Bindungswinkel innerhalb des Polyanions zusammengetragen. Die Kupferlagen Cu1 und Cu2 sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Bindungsabständen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ im Bereich von 2.533(1) Å bis 2.837(1) Å. Die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ der zweifach verbrückenden Iodoliganden sind nicht wie erwartet kürzer als alle dreifach verbrückenden Iodoliganden. Die Abstände $d(\text{Cu1}\cdots\text{Cu2})$ liegen im Bereich von 2.473(1) Å bis 2.687(1) Å und somit teilweise unter dem metallischen Abstand von Kupfer (2.566 Å)^[195].

Tabelle 3.3.2-2 Bindungsabstände und Bindungswinkel im Polyanion von **15**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel/ °
Cu1	μ_3 -I1	2.538(1)	I1	Cu1	I1*	119.74(1)
	μ -I2	2.664(1)	I1	Cu1	I2	119.74(1)
	μ_3 -I3*	2.812(1)	I1	Cu1	I3*	110.45(1)
	μ_3 -I1*	2.798(1)	I1*	Cu1	I2	100.00(1)
Cu2	μ_3 -I1*	2.837(1)	I2	Cu1	I3*	102.54(1)
	μ -I2	2.666(1)	I1*	Cu2	I2	98.96(1)
	μ_3 -I3	2.533(1)	I1*	Cu2	I3*	101.72(1)
	μ_3 -I3*	2.770(1)	I1*	Cu2	I3	110.68(1)
Cu1	Cu2	2.473(1)	I2	Cu2	I3*	119.19(1)
Cu1	Cu1*	2.687(1)	I3	Cu2	I3*	119.49(1)
Cu2	Cu2*	2.679(1)				

In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele für eindimensionale Polyanionen mit $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Einheiten in der exakten Verknüpfung vertreten. In zwei der bekannten Verbindungen kommt das Polyanion zusammen neben einem weiteren Polyanion mit $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Einheiten vor.^[31,32] Die Verbindung catena(Tetraethylammonium (μ_2 -iodo)-bis(μ_3 -iodo)-di-cuprate(I))^[4] enthält im Gegensatz dazu nur die Polyanionkette mit $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Einheiten. Alle drei Polyanionen nehmen, wie **15** die *up down up down* Konformation ein. Es sind weitere Polyanionen mit $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Einheiten bekannt, die jedoch eine andere Kombination aufweisen.^[223] Eine bromanaloge Verbindung mit derselben Konformation ist ebenfalls bekannt.^[224]

Beim Gegenkation der Verbindung **15** handelt sich um das bereits im **Kapitel 3.1.1** beschriebene Piperidiniumkation, welches eine Propyl- und Methylgruppe besitzt. Dabei liegt das Kation ausschließlich in der Sesselkonformation mit der Propylkette in der axialen Position. Zwischen den Kationen und Polyanionen liegen drei C-H...I-Wechselwirkungen vor, siehe **Tabelle 3.3.2-3**. Dabei fällt auf, dass die Bindungen mit den Längen im Bereich von 3.072(1) Å bis 3.152(1) Å, eher schwach sind und die Bindungswinkel stark von den idealen 180° Winkel abweichen. Die Kationen liegen zwischen den Polyanionensträngen die durch das Ausbilden der Wasserstoffbrückenbindungen daran koordinieren. Durch die Koordination an den Strängen, die entlang der *a*-Achse verlaufen, können weitere benachbarte Stränge mit Kationen verbinden und bilden somit ein zweidimensionales Netzwerk, welches sich in der *ab*-Ebene befindet.

Tabelle 3.3.2-3 Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
I1...H1A	3.075(1)	C1-H1A...I1	147.4(1)
I2...H6A	3.072(1)	C6-H6A...I2	108.6(1)
I3...H6C	3.152(1)	C6-H6C...I3	66.7(1)

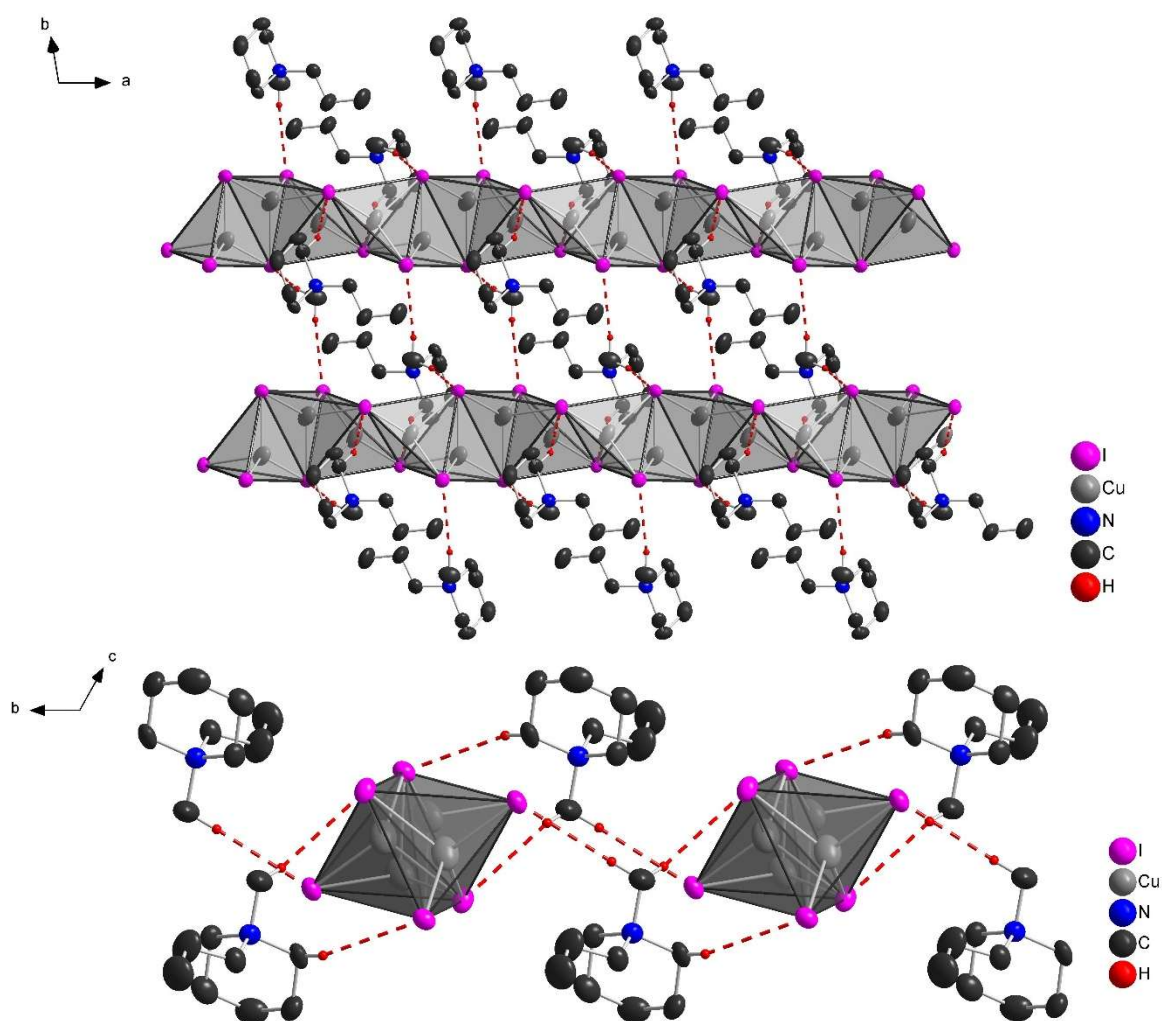


Abbildung 3.3.2-2 Wasserstoffbrückenbindungen in **15**. Oben: 2D-Schichtstruktur in der *ab*-Ebene. Unten: Schichtstruktur entlang der *a*-Achse.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte Verbindung **15** nicht phasenrein synthetisiert werden. Dennoch wurden die physikalischen Eigenschaften aufgrund der starken Lumineszenz untersucht.

15 zeigt bei Raumtemperatur eine eher schwache, rote Lumineszenz, bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm auf, welche sich beim Abkühlen mit flüssigen Stickstoff auf 77 K verstärkt und eine Blauverschiebung aufweist. Die Lumineszenzfarbe wird dabei orangefarben, siehe **Abbildung 3.3.2-3**.



Abbildung 3.3.2-3 Lumineszenz von **15** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

Das Emissionsmaximum befindet sich bei Raumtemperatur bei 725 nm mit einer Halbwertsbreite von 143 nm. In **Abbildung 3.3.2-4** wird nochmal deutlich, dass bei Tieftemperatur eine deutliche Blauverschiebung des Emissionsmaximums um 95 nm und ein Halbierung der Halbwertsbreite beobachtet werden kann. Außerdem weist **15** ein temperaturabhängiges Abklingverhalten auf. Bei Raumtemperatur beträgt die Zeit 0.14 μs , die sich beim Abkühlen auf 77 K deutlich auf 9.97 μs verlängert, siehe **Abbildung 3.3.2-5**. Somit wird der thermochrome Charakter von **15** nochmal deutlich.

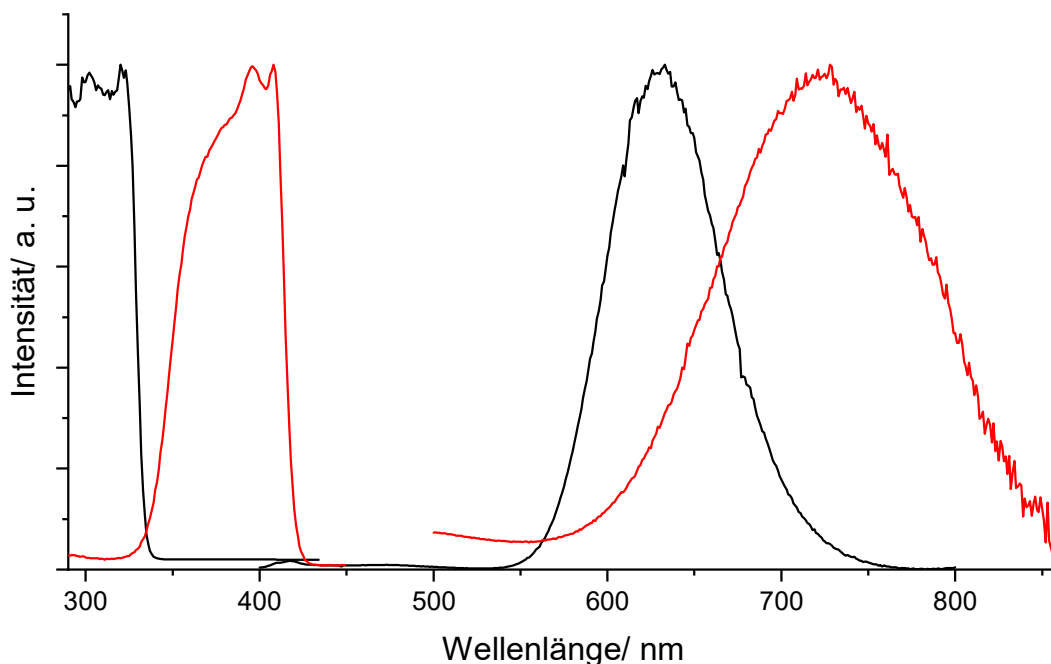


Abbildung 3.3.2-4 Emission- und Anregungsspektren von **15** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

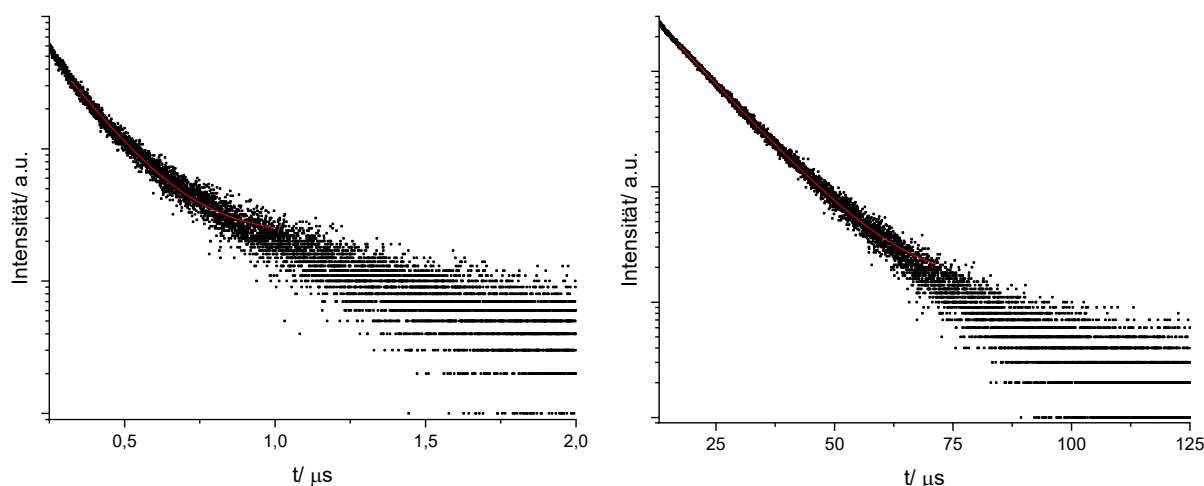


Abbildung 3.3.2-5 Abklingkurven von **15** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (rechts). Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.3.3 [HNEtPip]₂ catena-[Cu₅Br₇]

Die Verbindung *N*-Ethylpiperidinium catena-[Cu₅Br₇] (**16**) wurde aus *N*-Ethylpiperidiniumbromid (**E2**, 1 eq.) und Kupfer(I)bromid (2 eq.) in Aceton in einer Solvothermalsynthese bei 40 °C für 12 Stunden synthetisiert. Aus einer klaren Lösung kristallisieren nach dem Abkühlen farblose, nadelförmige Kristalle in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14) mit *Z* = 4 mit den Gitterparametern *a* = 12.250(1) Å, *b* = 19.942(1) Å, *c* = 12.8540(1) Å, β = 116.91(1)° und *V* = 2800.17(1) Å³. Weitere kristallographische Daten bei 293 K sind in **Tabelle 3.3.3-1** gegeben.

Tabelle 3.3.3-1 Kristallographische Daten von **16** bei 293 K.

Verbindung	[HNEtPip] ₂ catena-[Cu ₅ Br ₇] (16)
Summenformel	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ Cu ₅ Br ₇
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	1105.48
Messtemperatur/ K	293
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 12.250(1) <i>b</i> = 19.942(1) <i>c</i> = 12.854(1) β = 116.91(1)°
Winkel	
Zellvolumen/ Å ³	2800.2(1)
<i>Z</i>	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.28 × 0.04 × 0.04
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.622
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	15.938
<i>F</i> (000)	2023.9
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	8.1 bis 146.6
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	27596
Unabhängige Reflexe	5499
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0366; 0.0165
Data/Restraints/Parameter	5499/0/264
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0320, <i>wR</i> ₂ = 0.0812
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0342, <i>wR</i> ₂ = 0.0825
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.21/-1.19

Die Verbindung **16** ist aus einer eindimensionalen Polyanionenkette und dem Gegenkation *N*-Ethylpiperidiniumbromid (**E2**) zusammengesetzt. Das Komplexanion in **16** ist ein polymeres Anion, bestehend aus den asymmetrischen [Cu₅Br₇]²⁻-Einheiten. Das Polyanion ist ausschließlich aus CuI₄-Tetraedern aufgebaut, die jeweils über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind, die letztendlich eine Kette bildet, welche entlang der *c*-Achse

verläuft, siehe **Abbildung 3.3.3-1**. Nach jeder Repetier-Einheit $[\text{Cu}_5\text{Br}_7]^{2-}$ findet eine Abwinkelung statt, wodurch eine im Zickzack verlaufende Kette entsteht. Das Polyanion enthält zweifach verbrückende ($\mu\text{-Br1}$, $\mu\text{-Br3}$, $\mu\text{-Br6}$, $\mu\text{-Br7}$), dreifach verbrückende ($\mu_3\text{-Br2}$) und vierfach verbrückende Bromoliganden ($\mu_4\text{-Br4}$, $\mu_4\text{-Br5}$).

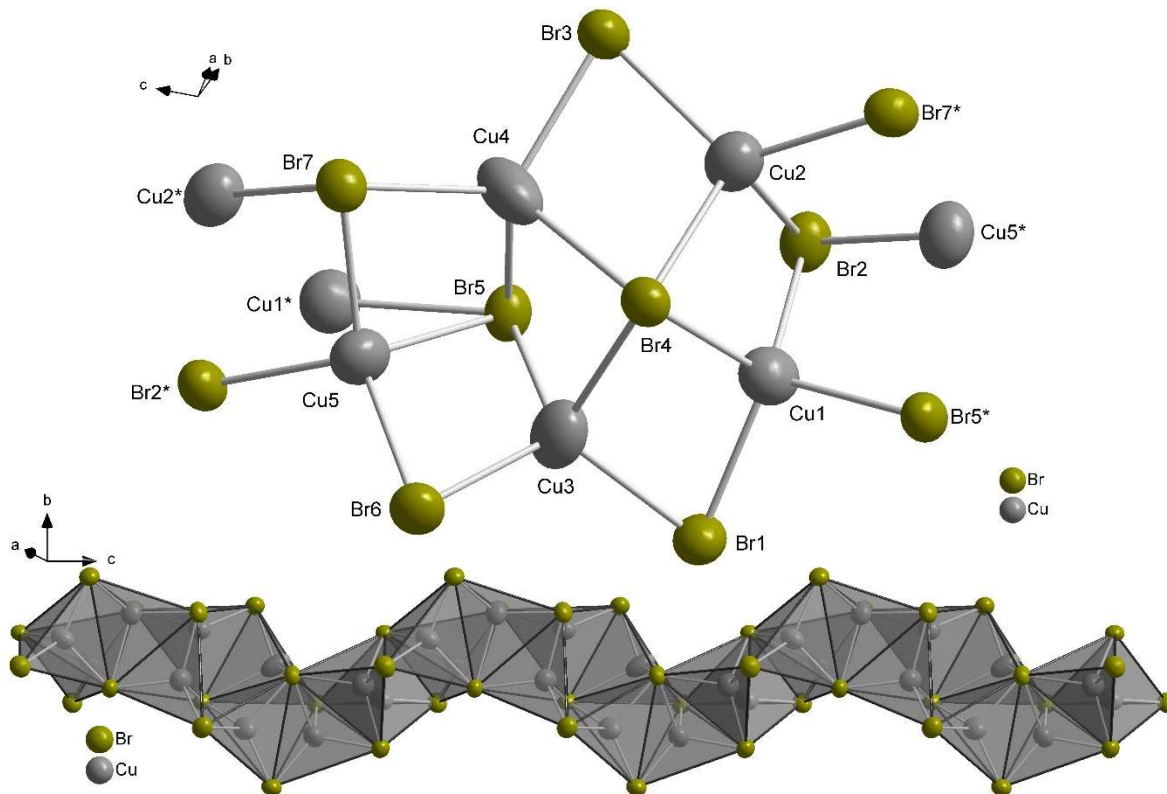


Abbildung 3.3.3-1 oben: asymmetrische Einheit des Polyanions in **16**. unten: Das polymere Anion $[\text{Cu}_5\text{Br}_7]^{2-}$ aus kantenverknüpften Tetraedern.

Die genaue Anordnung der kantenverknüpften Tetraeder ist in **Abbildung 3.3.3-2** dargestellt. Bei der Betrachtung fällt auf, dass jeweils vier kantenverknüpfte Tetraeder durch ein vierfach verbrückendes μ_4 -Bromoligand eine Einheit bilden. Diese Einheiten sind wiederum durch einen kantenverknüpften Tetraeder (s. **Abb. 3.3.3-2**, grüne Polyeder) miteinander verknüpft.

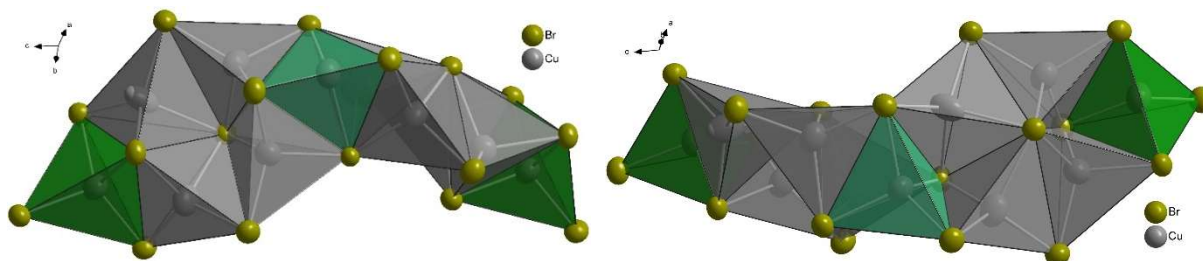


Abbildung 3.3.3-2 links: Tetraedereinheiten aus vier kantenverknüpften Tetraedern (graue Polyeder) und Verbindungstetraeder (grüne Polyeder). rechts: Drehung um 180° um die c-Achse.

Aufgrund der Flächenverknüpfung der CuBr₄-Tetraeder in **16** sind die Polyeder alle leicht verzerrt und die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ unterschiedlich, vgl. **Tabelle 3.3.3-2**. Dabei fällt auf, dass im Allgemeinen mit zunehmender Verbrückung der Bromoliganden, die Bindungslängen ebenfalls zunehmen, jedoch sind Ausnahmen, wie $d(\mu_4-\text{Br}5)$, mit einer Länge von 2.446(1) Å vorhanden. Dabei liegen die Bindungslängen der zweifach verbrückenden Bromoliganden $d(\text{Cu}-\mu\text{Br})$ zwischen 2.385 (1) Å bis 2.477(1) Å, bei dreifach verbrückenden $d(\text{Cu}-\mu_3\text{Br})$ zwischen 2.481(1) Å bis 2.547 (1) Å und bei vierfach verbrückenden $d(\text{Cu}-\mu_4\text{Br})$ zwischen 2.446(1) bis 2.870(1) Å. Die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ liegen im Bereich von 2.694(1) Å bis 3.243(1) Å.

Tabelle 3.3.3-2 Bindungslänge $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Polyanion von **16**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å
Cu1	μ -Br1	2.437(1)	Cu2	μ_3 -Br2	2.547(1)
	μ_3 -Br2	2.481(1)		μ -Br3	2.413(1)
	μ_4 -Br4	2.594(1)		μ_4 -Br4	2.564(1)
	μ_4 -Br5*	2.516(1)		μ_3 -Br7*	2.521(1)
Cu3	μ -Br1	2.425(1)	Cu4	μ -Br3	2.385(1)
	μ_4 -Br4	2.708(1)		μ_4 -Br4	2.870(1)
	μ_4 -Br5	2.516(1)		μ_4 -Br5	2.446(1)
	μ -Br6	2.401(1)		μ -Br7	2.460(1)
Cu5	μ_3 -Br2*	2.500(1)			
	μ_4 -Br5	2.774(1)			
	μ -Br6	2.396(1)			
	μ -Br7	2.477(1)			
Cu1	Cu2	2.872(1)	Cu2	Cu4	2.967(1)
Cu1	Cu3	2.846(1)	Cu2	Cu5	2.969(1)
Cu3	Cu4	3.243(1)	Cu4	Cu5	2.924(1)
Cu3	Cu5	2.794(1)			

In der Literatur sind bisher nur sehr wenige Verbindungen mit isostrukturellen Polyanionen bekannt. Zwei der bekannten Verbindungen [BuNMePip]₂ catena-[Cu₅Br₇]^[60] und [BuNMePip]₂ catena-[Cu₅I₇]^[60] zeigen isostrukturelle Polyanionen, die jeweils aus dem entsprechenden butylierten und methylierten Piperidinium-Halogenid Salz und Kuper(I)halogenid synthetisiert wurden. Es sind in der Literatur jedoch einige Polyanionen mit [Cu₅X₇]²⁻-Einheiten bekannt, die sich jedoch von der Anordnung der Tetraeder bzw. Anzahl und Art der verbrückenden Halogenidliganden von dem Polyanion in **16** unterscheiden.^[33,34,37,225,226]

Bei dem Gegenkation in **16** handelt es sich um das protonierte *N*-Ethylpiperidiniumbromid (**E2**), welches im **Kapitel 3.1.2.1** kristallographisch genauer beschrieben wurde. In **16** sind zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen zu finden, wobei beide Kationen die Sesselkonformation einnehmen und die Ethylgruppe die sterisch bevorzugte äquatoriale Position einnimmt

Sowohl die Ammoniumwasserstoffatome als auch die Wasserstoffatome der Kohlenstoffe bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Polyanionen aus, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Brom (3.05 Å).^[73] In Verbindung **16** sind sechs unterscheidbare Wasserstoffbrückenbindungen zu finden, siehe **Tabelle 3.3.3-3**. Dabei ist zu beobachten, dass die kürzesten Bindungen ausgehend von den Ammoniumwasserstoffatome gebildet werden, diese jedoch von den 180° stark abweichen. Durch die Koordination der Kationen und Polyanionen bildet sich eine Faltschicht-Struktur, welche in der *bc*-Ebene liegt und entlang der *a*-Achse gestapelt ist, siehe **Abbildung 3.3.3-3**.

Tabelle 3.3.3-3 Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
Br1...H1	2.737(1)	N1-H1...Br1	140.2(1)
Br3...H8a	2.989(1)	C8-H8a...Br3	149.6(1)
Br3...H12a	2.924(1)	C12-H12a...Br3	160.7(1)
Br4...H2	2.707(1)	N2-H2...Br4	141.0(1)
Br4...H14a	3.005(1)	C14-H14a...Br4	137.1(1)
Br6...H12b	3.023(1)	C12-H12b...Br6	125.9(1)

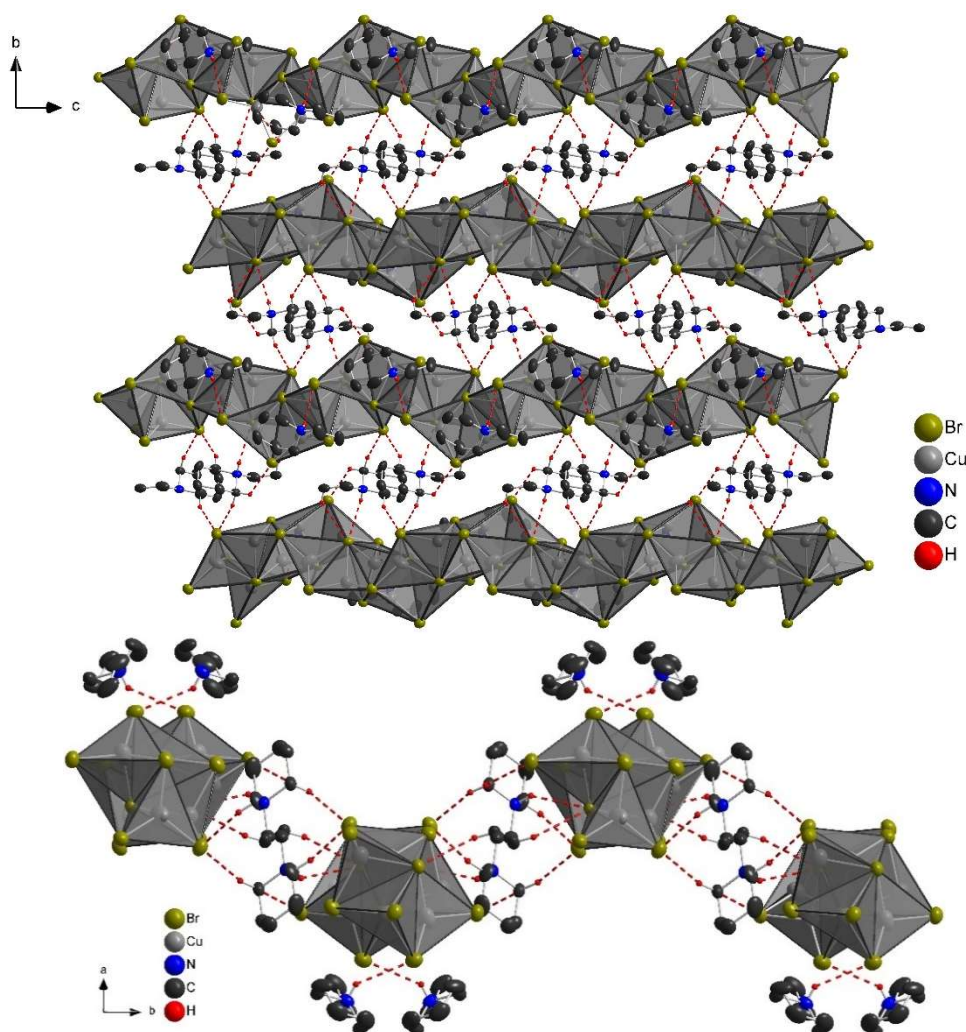


Abbildung 3.3.3-3 Faltschicht-Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen in **16** entlang der *a*-Achse (oben) und *c*-Achse (unten).

Abbildung 3.3.3-4 zeigt die Gesamtansicht der Elementarzelle von **16** ohne Wasserstoffatome, entlang der *c*-Achse. Die Polyanionenketten verlaufen, wie schon erwähnt entlang der *c*-Achse und nehmen die Form einer verzerrten tetragonalen Stabpackung ein.

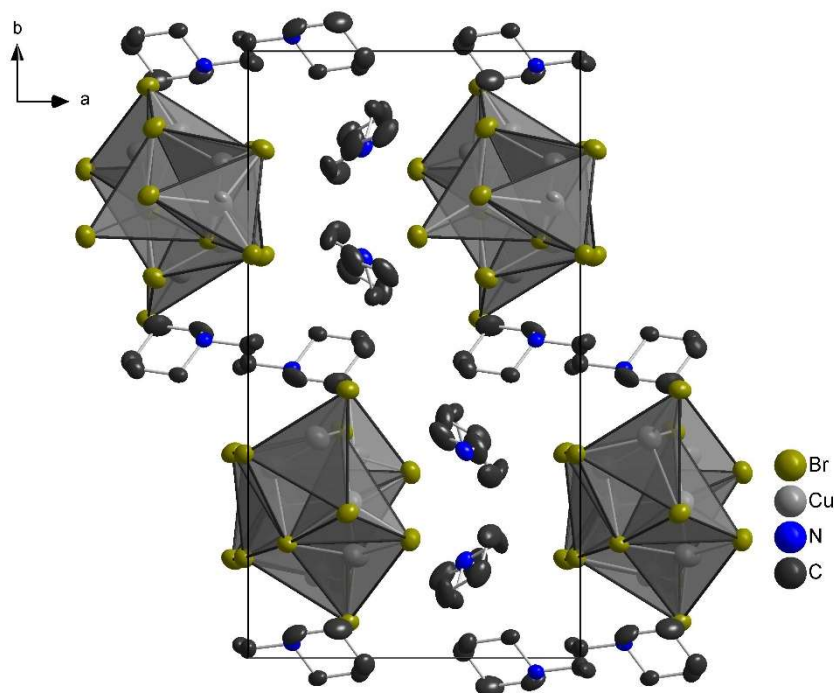


Abbildung 3.3.3-4 Elementarzelle der Verbindung **16** entlang der *c*-Achse.

Für die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften wurde **16** auf die Phasenreinheit mithilfe eines Pulverdiffraktogramms überprüft. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm wurde indiziert und verfeinert. Dabei konnten vier Fremdreflexe beobachtet werden, die jedoch nicht eindeutig zu zuordnen sind, siehe **Kapitel 6.2.2**. Aufgrund der interessanten photophysikalischen Eigenschaften wurden jedoch Lumineszenz-Messungen durchgeführt.

16 zeigt wie die Verbindung **14** nur bei Tieftemperatur (77 K) eine Lumineszenz bei der Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm, somit einen thermochromen Charakter. Dabei kann eine intensive, rötliche Lumineszenz beobachtet werden, siehe **Abbildung 3.3.3-5**.



Abbildung 3.3.3-5 Lumineszenz der Verbindung **16** bei Tieftemperatur (77 K).

Die Lumineszenzmessungen ergaben, dass das Emissionsmaximum mit einer Halbwertsbreite von 76 nm bei 660 nm liegt (**Abbildung 3.3.3-6**). Die Messung für die Bestimmung der Abklingzeit bei Tieftemperatur konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz, wie Verbindung **13** ein zwei Photonenphänomen zeigt.

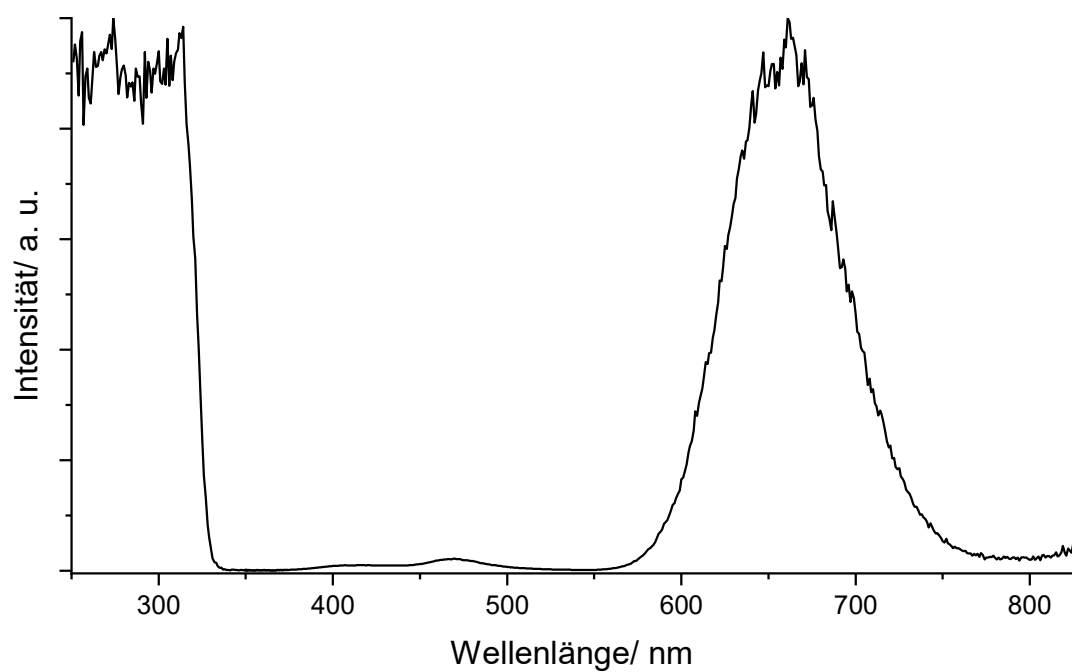


Abbildung 3.3.3-6 Emission- und Anregungsspektrum von **16** bei Tieftemperatur (77 K).

3.3.4 [EtNEtPip]₂ catena-[Cu₄I₆]

[EtNEtPip]₂ catena-[Cu₄I₆] (**17**) wurde solvothermal aus Kupfer(I)iodid und *N,N*-Diethylpiperidiniumiodid (**E4**) in einem Verhältnis von 2:1 hergestellt. **17** bildet sich in Aceton als Lösungsmittel bei einer Reaktionszeit von drei Tagen bei 100 °C quantitativ in Form von stäbchenartigen, farblosen Kristallen. Hierbei kristallisiert die Verbindung **17** monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14) mit den Zellkonstanten *a* = 8.518(1) Å, *b* = 18.048(1) Å, *c* = 21.477(1) Å, β = 95.38(1)° und *V* = 3287.12(1) Å³. Weitere kristallographische Daten bei 293 K sind in **Tabelle 3.3.4-1** aufgeführt.

Tabelle 3.3.4-1 Kristallographische Daten von **17** bei 296 K.

Verbindung	[EtNEtPip] ₂ catena-[Cu ₄ I ₆] (17)
Summenformel	C ₁₈ H ₄₀ N ₂ Cu ₄ I ₆
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	1300.08
Messtemperatur/ K	293
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 8.518(1) <i>b</i> = 18.048(1) <i>c</i> = 21.477(1) β = 95.38(1)°
Winkel	
Zellvolumen/ Å ³	3287.12(1)
Z	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.41 × 0.19 × 0.12
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.627
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	8.198
F (000)	2384.0
Strahlung, λ / Å	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ Messbereich/ °	4.428 bis 96.566
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 43
Gemessene Reflexe	153784
Unabhängige Reflexe	24796
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0492; 0.0364
Data/Restraints/Parameter	24796/0/280
Goodness-of-fit on F ²	0.945
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0496, <i>wR</i> ₂ = 0.1358
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1345, <i>wR</i> ₂ = 0.1683
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.73/-1.92

Die Verbindung **17** ist aus einer eindimensionalen Polyanionenkette und dem Gegenkation *N,N*-Diethylpiperidiniumiodid (**E4**) zusammengesetzt. Das Polyanion umfasst [Cu₄I₆]²⁻-Einheiten, die ausschließlich tetraedrisch koordinierte Kupferatome besitzt und zweifach- (μ -I2, μ -I5) und dreifach verbrückende Iodoliganden (μ ₃-I1, μ ₃-I3, μ ₃-I4, μ ₃-I6). Die im Polyanion enthaltene CuI₄-Tetraeder sind abwechselnd durch gemeinsame Flächen und Kanten miteinander

verknüpft und verlaufen entlang der *a*-Achse. Die trans kantenverknüpfte Anordnung der Polyanionkette zeigt große Ähnlichkeiten zu der Anionkette in Verbindung **15** und kann als *up down up down* Konformation kategorisiert werden, siehe **Abbildung 3.3.4-1**. Dabei liegen die μ -Iodoliganden abwechselnd ober- und unterhalb der Cu_2I_2 -Rhomben.

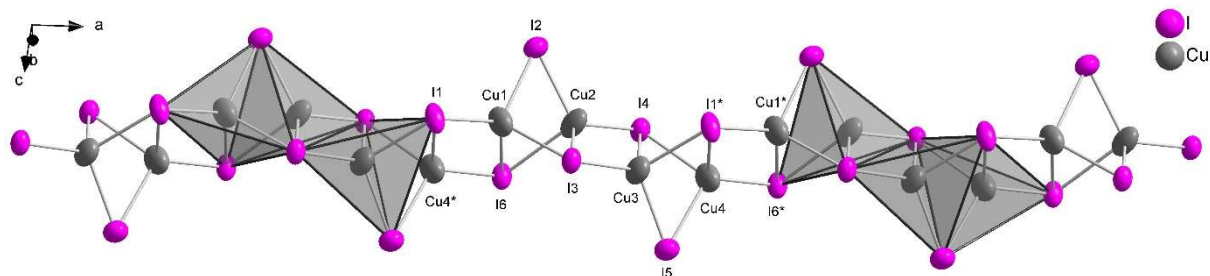


Abbildung 3.3.4-1 Ausschnitt aus dem Polyanion in **17**, mit der Konformation *up down up down*.

Beim Vergleich der einzelnen Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{I})$ von **17** in **Tabelle 3.3.4-2** fällt auf, dass die Bindungen mit zunehmender μ -Verbrückung, innerhalb des Tetraeders nicht wie erwartet zunehmen. Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei Verbindung **15** beobachtet. Die zweifach verbrückenden Bromoliganden besitzen eine Bindungslänge von 2.637(1) Å bis 2.978(1) Å, wohingegen die Bindungslänge $d(\text{Cu}-\mu_3\text{I})$ zwischen 2.533(1) Å und 2.978(1) Å liegen. Die dreifach verbrückenden Iodoliganden gehören zu den kantenverknüpften Cu_2I_2 -Rhomben. Aufgrund der Flächen- und Kantenverknüpfung der CuI_4 -Tetraeder sind die Polyeder verzerrt und die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{I})$ ungleich. Die elektrostatischen Abstoßungen der Kupfer(I)ionen untereinander bedingen diese Auslenkungen, welche letztendlich zur Verzerrung der Tetraedern führt. Die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ liegen im Bereich von 2.473(1) Å bis 2.687(1) Å, welche vergleichbar sind wie den Abständen im polymeren $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ in Verbindung **15**.

In der Literatur sind bisher nur wenige Halogenocuprate(I) mit solchen Polyanionen bekannt.^[31,32,227] Wobei zwei der Verbindungen, wie im **Kapitel 3.3.2** erwähnt wurde, zwei kristallographisch unterschiedliche Polyanionen mit $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ und $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^-$ -Einheiten besitzen.

Tabelle 3.3.4-2 Bindungslänge $d(\text{Cu}-\text{I})$ und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Polyanion von **17**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å
Cu1	$\mu_3\text{-I1}$	2.533(1)	Cu2	$\mu_2\text{-I2}$	2.623(1)
	$\mu\text{-I2}$	2.637(1)		$\mu_3\text{-I3}$	2.755(1)
	$\mu_3\text{-I3}$	2.901(1)		$\mu_3\text{-I4}$	2.978(1)
	$\mu_3\text{-I6}$	2.719(1)		$\mu\text{-I6}$	2.978(1)
Cu3	$\mu_3\text{-I1}$	2.834(1)	Cu4	$\mu_3\text{-I1}$	2.791(1)
	$\mu_3\text{-I3}$	2.540(1)		$\mu_3\text{-I4}$	2.867(1)
	$\mu_3\text{-I4}$	2.791(1)		$\mu\text{-I5}$	2.647(1)
	$\mu\text{-I5}$	2.638(1)		$\mu_3\text{-I6}$	2.539(1)
Cu1	Cu2	2.477(1)	Cu2	Cu3	2.656(1)
Cu1	Cu4	2.687(1)	Cu3	Cu4	2.473(1)

Die Kationen in **17** sind *N,N*-Diethylpiperidiniumiodid (**E4**), das im **Kapitel 3.1.2.2** genauer beschrieben wurde. Im Gegensatz zu **E4** werden die Wasserstoffbrückenbindungen C-H...I nicht nur ausgehend von den Wasserstoffatomen der Ethylgruppen gebildet, sondern auch von den Wasserstoffatomen des Piperidinrings. Dabei werden die Polyanionen durch vier solcher Bindungen an den Gegenkationen koordiniert, siehe **Tabelle 3.3.4-3**. Durch weitere Koordination der Polyanionen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, siehe **Abbildung 3.3.4-2**. Die in **17** vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen können durch die langen Bindungslängen im Bereich von 3.021(1) Å bis 3.180(1) Å und abweichenden Bindungswinkel von 180°, zu den schwachen Bindungen, eingestuft werden. Die Packung in **17** lässt sich auf eine tetragonale Stabpackung der polymeren Anionen entlang der *c*-Achse zurückführen.

Tabelle 3.3.4-3 Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **17**.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
I1...H7C	3.021(1)	C7H7C...I1	150.7(1)
I2...H10A	3.132(1)	C10-H10A...I2	131.4(1)
I4...H16B	3.170(1)	C16-H16B...I4	144.4(1)
I5...H15A	3.180(1)	C15-H15A...I5	154.9(1)

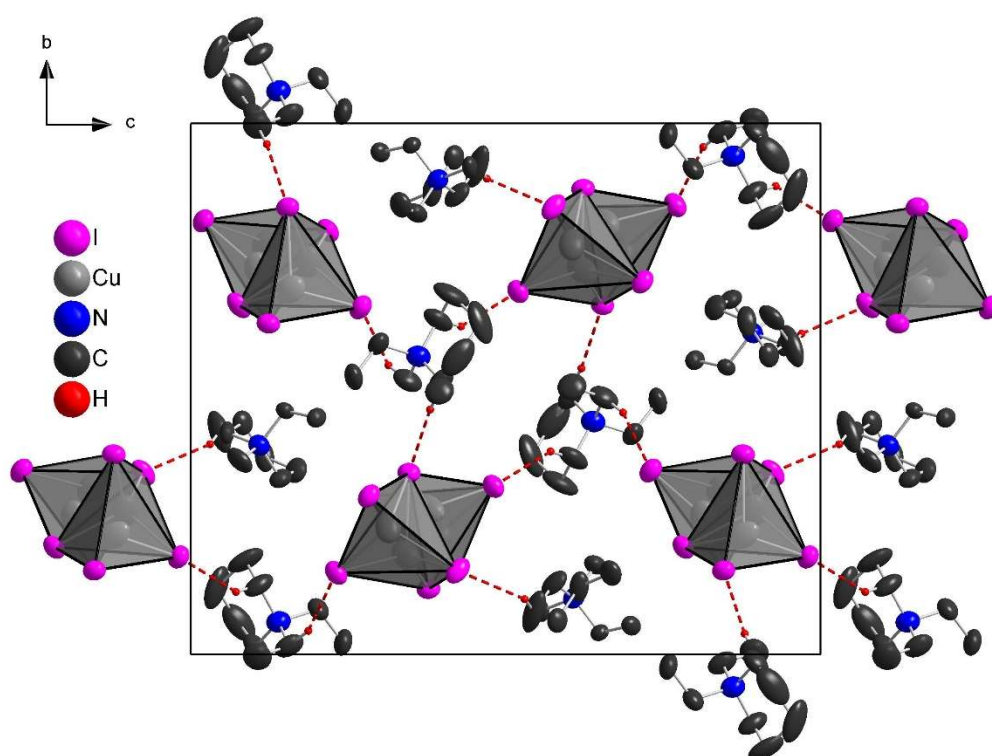


Abbildung 3.3.4-2 Elementarzelle der Verbindung **17** entlang der *c*-Achse mit Wasserstoffbrückenbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte **17** phasenrein hergestellt werden und für weitere Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften verwendet. Dabei wurde dies mit einem Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur bestätigt, siehe **Kapitel 6.2.2**. Die erhaltenen Daten wurden indiziert und verfeinert, dabei kristallisiert **17** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit folgenden Gitterparametern, welche gut mit den Einkristalldaten übereinstimmen: $a = 8.516(1) \text{ \AA}$, $b = 18.057(1) \text{ \AA}$, $c = 21.479(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.39(1)^\circ$ und $V = 3288.1(1) \text{ \AA}^3$

Verbindung **17** zeigt bei Raumtemperatur eine rötliche und bei Tieftemperatur (77 K) eine orange Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 365 nm, siehe **Abbildung 3.3.4-3**.



Abbildung 3.3.4-3 Lumineszenz von **17** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

Die rötliche Emission bei Raumtemperatur besitzt ein Maximum bei 700 nm mit einer relativ großen Halbwertsbreite von 203 nm. Bei 77 K zeigt das Emissionsmaximum eine deutliche Blauverschiebung auf 640 nm, somit eine offensichtliche Temperaturabhängigkeit erkennbar ist. Gleichzeitig halbiert sich die Halbwertsbreite auf 110 nm, wie in **Abbildung 3.3.4-4** dargestellt. Die Messung der Abklingzeit bei Raumtemperatur konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz zu kurzlebig ist. Bei Tieftemperatur zeigt es eine eher kurze Abklingzeit von $4.19 \mu\text{s}$ (**Abbildung 3.3.4-5**).

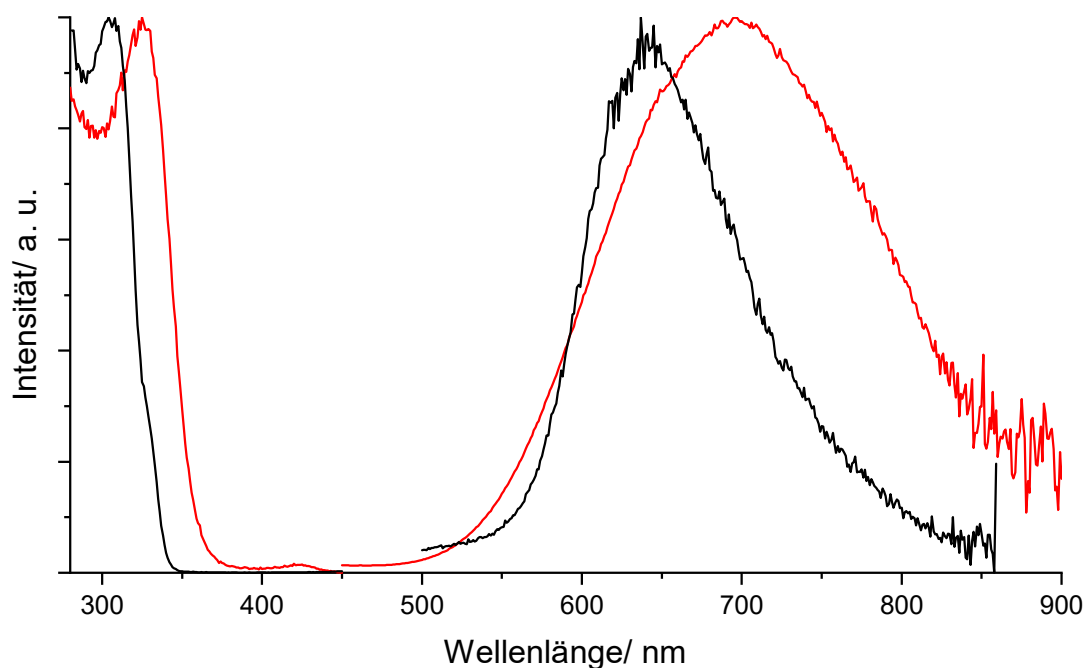


Abbildung 3.3.4-4 Emission- und Anregungsspektren von **17** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

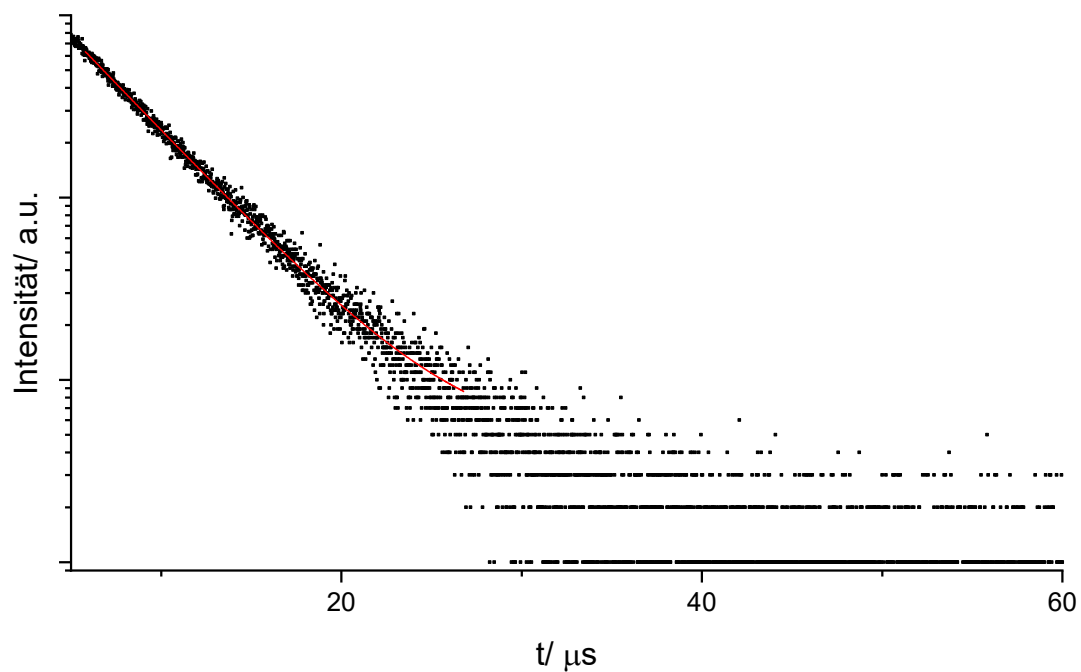


Abbildung 3.3.4-5 Abklingkurve von 17 bei Tieftemperatur. Fitkurve ist in Rot eingezeichnet.

3.3.5 [3-Methylpiperidinium]₃ catena-[Cu₃X₆] (X = Cl, Br)

[3-Methylpiperidinium]₃ catena-[Cu₃Cl₆] (**18**) und [3-Methylpiperidinium]₃ catena-[Cu₃Br₆] (**19**) wurden jeweils in einer Solvens-gesteuerten Reaktion aus Kupfer(I)chlorid (1 eq.), 3-Methylpiperidiniumchlorid (**E6**) (1 eq.) und Kupfer(I)bromid (1 eq.), 3-Methylpiperidiniumbromid (1 eq.) hergestellt. **18** bildete sich in Ethanol als Lösungsmittel innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur. Die dabei entstandenen kleinen nadelförmigen Kristalle wurden stets als Zwillinge erhalten. **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), mit den Gitterparametern $a = 7.728(1)$ Å, $b = 12.989(1)$ Å, $c = 15.526(1)$ Å, $\alpha = 67.35(1)^\circ$, $\beta = 85.64(1)^\circ$, $\gamma = 89.92(1)^\circ$ und $V = 1433.46(1)$ Å³.

19 bildete sich quantitativ ebenfalls aus einer Solvens-gesteuerten Reaktion bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von drei Tagen, in Form kleiner, nadelförmiger Kristalle. Die Verbindung **19** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 7.935(1)$ Å, $b = 13.073(1)$ Å, $c = 15.662(1)$ Å, $\alpha = 67.19(1)^\circ$, $\beta = 85.36(1)^\circ$, $\gamma = 89.38(1)^\circ$ und $V = 1492.41(1)$ Å³. Weitere kristallographische Daten von **18** und **19** sind in **Tabelle 3.3.5-1**.

Beide Verbindungen sind isotyp enthalten ein eindimensionales Polyanion, mit den asymmetrischen Einheiten [Cu₃X₆]³⁻ (X = Cl, Br) und das entsprechende Gegenkation. Die Polyanionen bestehen aus CuX₄-Tetraedern, die über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind. Dabei koordiniert an jede zweite Tetraedereinheit eine trigonale CuX₃-Einheit (X = Cl, Br), vgl. **Abbildung 3.3.5-1**. Die Polyanionen enthalten jeweils terminale (Cl₄, Cl₆, Br₄, Br₆), zweifach verbrückende (μ -Cl₁, μ -Cl₃, μ -Cl₅, μ -Br₁, μ -Br₃, μ -Br₅) und dreifach verbrückende Halogenidliganden (μ_3 -Cl₂, μ_3 -Br₂). Beide Polyanionen verlaufen entlang der *a*-Achse.

In der Literatur sind bisher keine isotruktuellen Polyanionen mit der asymmetrischen Einheit [Cu₃X₆]³⁻ (X = Cl, Br) bekannt. Das am häufigsten bekannte Polyanion mit [Cu₃X₆]³⁻-Einheiten besteht ausschließlich aus CuX₄-Tetraedern (X = Br, I). Hierbei sind jeweils drei Tetraeder durch eine gemeinsame Kante zu einem Dreieck verknüpft, diese sind wiederum über Ecken zu einem Polymer verknüpft. Dabei sind die Spitzen der benachbarten Dreiecke jeweils um 180° zueinander gedreht, wodurch eine Zick-Zack-Kette gebildet wird.^[19,228,229] Bei den Kationen handelt es sich hier um das protonierte Pyridinmolekül.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.3.5-1 Kristallographische Daten von **18** und **19**.

Verbindung	[3-Methylpiperidinium] ₃ <i>catena</i> -[Cu ₃ Cl ₆] (18)	[3-Methylpiperidinium] ₃ <i>catena</i> -[Cu ₃ Br ₆] (19)
Summenformel	C ₁₈ H ₄₂ N ₃ Cu ₃ Cl ₆	C ₁₈ H ₄₂ N ₃ Cu ₃ Br ₆
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	703.91	970.62
Messtemperatur/ K	293	123
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 7.728(1) <i>b</i> = 12.989(1) <i>c</i> = 15.526(1)	<i>a</i> = 7.935(1) <i>b</i> = 13.073(1) <i>c</i> = 15.662(1)
Winkel	α = 67.35(1)° β = 85.64(1)° γ = 89.92(1)°	α = 67.19(1)° β = 85.36(1)° γ = 89.38(1)°
Zellvolumen/ Å ³	1433.5(1)	1492.4(1)
Z	2	2
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.426 × 0.142 × 0.097	0.18 × 0.1 × 0.07
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.631	2.160
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	7.816	11.977
F (000)	713.7	936.0
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	6.18 bis 147.72	6.144 bis 137.148
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	23027	24242
Unabhängige Reflexe	5128	5273
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.1024; 0.0509	0.0263; 0.0137
Data/Restraints/Parameter	5128/0/275	5273/0/274
Goodness-of-fit on F ²	1.037	1.132
Gütefaktoren [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0827, <i>wR</i> ₂ = 0.2327	<i>R</i> ₁ = 0.0333, <i>wR</i> ₂ = 0.0858
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0861, <i>wR</i> ₂ = 0.2393	<i>R</i> ₁ = 0.0337, <i>wR</i> ₂ = 0.0861
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	1.27/-1.64	1.39/-1.07

Analog zu vielen bereits beschriebenen Verbindungen wird beim Tetraederkomplex eine interessante Beziehung zwischen den Abständen der Kupferatome zu den Halogenidliganden beobachtet. Hierbei tritt der kürzester Abstand *d*(Cu-*X*) (*X* = Cl, Br) bei terminalen und der längste Abstand bei dreifach verbrückende Halogenidliganden auf. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Kupferatome, um die elektrostatische Abstoßung zu den nächstgelegten Kupferatome zu minimieren aus der Mitte des Tetraeders in Richtung der terminalen Liganden verschoben sind. Wobei die Abstände *d*(Cu-Br₆) und *d*(Cu- μ_3 Br₂) als Ausnahmen betrachtet werden können, vgl. **Tabelle 3.3.5-2**.

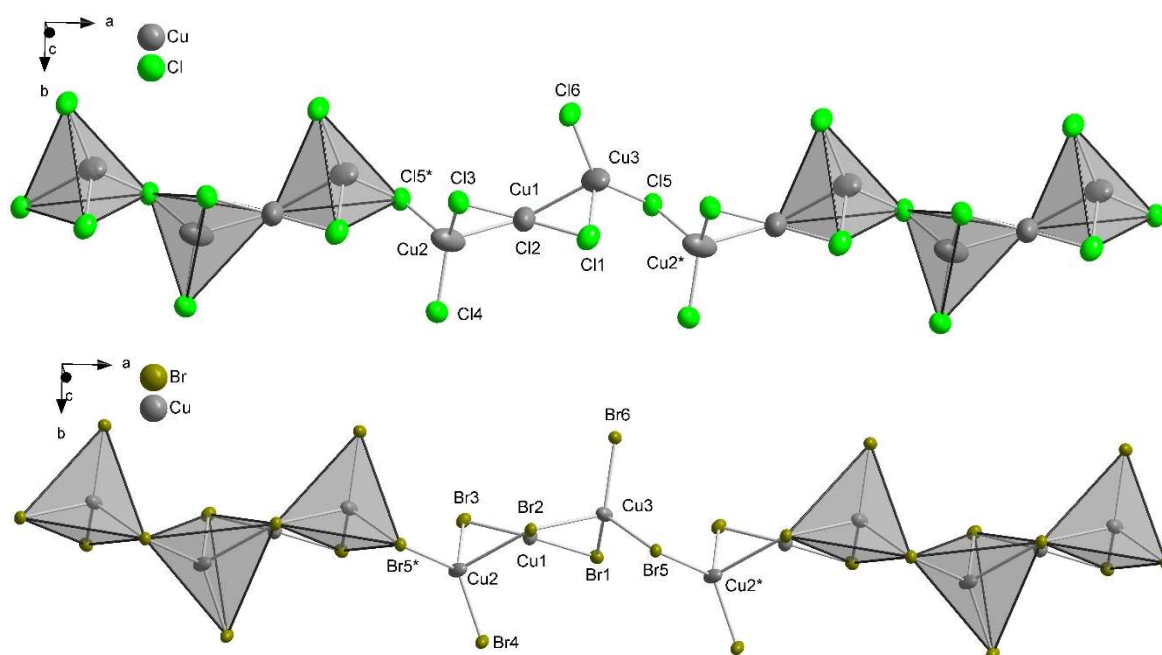


Abbildung 3.3.5-1 Ausschnitt aus dem Polyanion in **18** (oben) und **19** (unten) in Seitenansicht.

Tabelle 3.3.5-2 Bindungslänge $d(\text{Cu-X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Polyanion von **18** und **19**.

Verbindung	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å
18	Cu1	$\mu\text{-Cl1}$	2.193(1)	Cu2	$\mu_3\text{-Cl2}$	2.634(1)
		$\mu_3\text{-Cl2}$	2.434(1)		$\mu\text{-Cl3}$	2.427(1)
		$\mu\text{-Cl3}$	2.194(1)		Cl4	2.235(1)
		$\mu\text{-Cl1}$	2.607(1)		$\mu\text{-Cl5}$	2.333(1)
	Cu3	$\mu_3\text{-Cl2}$	2.811(1)			
		$\mu\text{-Cl5}$	2.247(1)			
		Cl6	2.190(1)			
	Cu1	Cu2	2.795(1)	Cu1	Cu3	2.748(1)
	Cu2	Cu3	3.772(1)			
19	Cu1	$\mu\text{-Br1}$	2.343(1)	Cu2	$\mu_3\text{-Br2}$	2.981(1)
		$\mu_3\text{-Br2}$	2.443(1)		$\mu\text{-Br3}$	2.507(1)
		$\mu\text{-Br3}$	2.362(1)		Br4	2.350(1)
		$\mu\text{-Br1}$	2.516(1)		$\mu\text{-Br5}$	2.402(1)
	Cu3	$\mu_3\text{-Br2}$	2.636(1)			
		$\mu\text{-Br5}$	2.468(1)			
		Br6	2.401(1)			
	Cu1	Cu2	2.646(1)	Cu1	Cu3	2.691(1)
	Cu2	Cu3	3.883(1)			

Die Verbindungen **18** und **19** sind isotyp. In beiden Elementarzellen befinden sich zwei Polyanionen, die parallel zur a -Achse ausgerichtet und entlang der b -Achse spiegelbildlich zueinander angeordnet sind. (**Abbildung 3.3.5-2**)

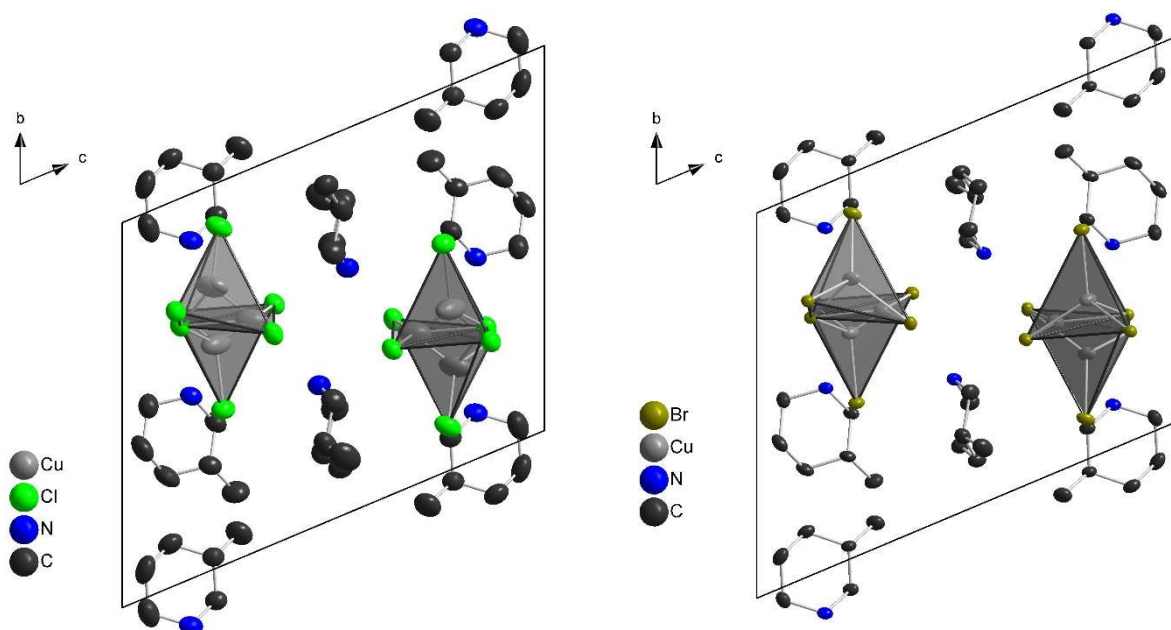


Abbildung 3.3.5-2 Elementarzelle von **18** (links) und **19** (rechts) entlang der *a*-Achse.

Tabelle 3.3.5-3 Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **18** und **19**.

Verbindung	Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
18	Cl1...H1A	2.641(1)	N1-H1A...Cl1	136.7(1)
	Cl1...H6A	2.874(1)	C6-H6A...Cl1	135.8(1)
	Cl2...H2A	2.472(1)	N2-H2A...Cl2	142.3(1)
	Cl2...H3B	2.804(1)	N3-H3B...Cl2	119.0(1)
	Cl3...H1A	2.813(1)	N1-H1A...Cl3	114.9(1)
	Cl3...H13B	2.948(1)	C13-H13B...Cl3	128.9(1)
	Cl4...H1B	2.495(1)	N1-H1B...Cl4	160.9(1)
	Cl4...H2B	2.327(1)	N2-H2B...Cl4	173.0(1)
	Cl5...H2A	2.917(1)	N2-H2A...Cl5	113.8(1)
	Cl5...H3B	2.528(1)	N3-H3B...Cl5	142.1(1)
	Cl6...H3A	2.325(1)	N3-H3A...Cl6	172.2(1)
	Cl6...H13A	2.915(1)	C13-H13A...Cl6	156.1(1)
19	Br1...H2A	2.863(1)	N2-H2A...Br1	120.3(1)
	Br1...H13B	2.995(1)	C13-H13B...Br1	132.0(1)
	Br2...H1B	2.601(1)	N1-H1B...Br2	141.0(1)
	Br2...H3D	2.958(1)	N3-H3D...Br2	120.7(1)
	Br3...H1C	3.044(1)	C1-H1C...Br3	128.2(1)
	Br3...H2A	2.727(1)	N2-H2A...Br3	135.9(1)
	Br3...H12B	2.952(1)	C12-H12B...Br3	134.7(1)
	Br4...H3E	2.454(1)	N3-H3E...Br4	170.7(1)
	Br4...H10B	3.038(1)	C10-H10B...Br4	153.7(1)
	Br4...H13A	2.935(1)	C13-H13A...Br4	155.4(1)
	Br5...H1B	2.969(1)	N1-H1B...Br5	116.6(1)
	Br5...H3D	2.606(1)	N3-H3D...Br5	142.8(1)
	Br6...H1A	2.454(1)	N1-H1A...Br6	171.7(1)
	Br6...H1D	3.012(1)	C1-H1D...Br6	155.1(1)
	Br6...H2B	2.550(1)	N2-H2B...Br6	164.7(1)

Bei den Kationen in **18** und **19** handelt es sich jeweils um ein einfach protoniertes 3-Methylpiperidinmolekül. Wie im **Kapitel 3.1.3.1** erwähnt wurde, liegen die Piperidinringe in der Sesselkonformation. Durch die Protonierung des Ammoniumkations bildet sich eine ganze Reihe von N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen aus ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Wasserstoffe der Piperidinringe bilden ebenfalls C-H...X-Cu Bindungen, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Chlor bzw. Brom^[73] (**Tabelle 3.3.5-3**). Dabei sind alle Halogenidliganden an der Bildung der Brückenbindungen beteiligt. Die kürzeren Bindungen werden meist aus den Ammoniumprotonen gebildet, jedoch weichen die Bindungswinkel teilweise stark von dem idealen Winkel von 180° ab. Somit handelt es hier bei dem Großteil der Koordinationen um eher schwache Bindungen. Durch die Koordination der Kationen an den Polyanionen verbinden sich zwei der Stränge zu einer Schichtstruktur, siehe **Abbildung 3.3.5-3**.

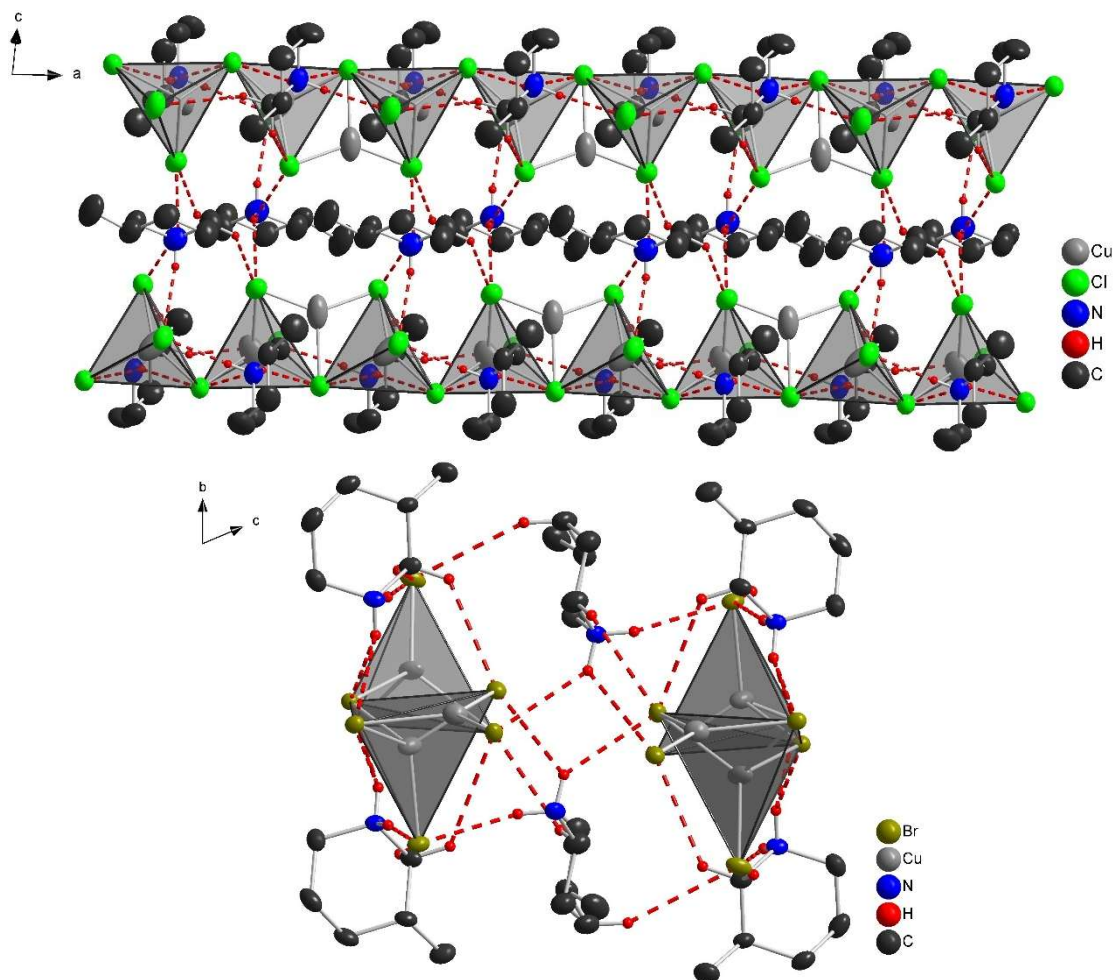


Abbildung 3.3.5-3 oben: Polyanionstränge von **18** entlang der *b*-Achse mit Wasserstoffbrückenbindungen. unten: Polyanionenstränge von **19** parallel zur *a*-Achse umgeben von 3-Methylpiperidiniumkationen.

Abbildung 3.3.5-4 zeigt den Vergleich der IR-Spektren von **18** und **19**, dabei unterscheiden sie sich nur geringfügig. Es treten lediglich leichte Verschiebungen der relativen Intensitäten auf. Da die Kationen in **18** und **19** durch Wasserstoffbrückenbindungen ähnliches Verknüpfungsmuster ausbilden, erklärt dies die Verwandtschaft der IR-Spektren. Dies ist jedoch unüblich, da unterschiedliche elektronegative Akzeptoren in Form von Chloroliganden und Bromoliganden vorherrschen.

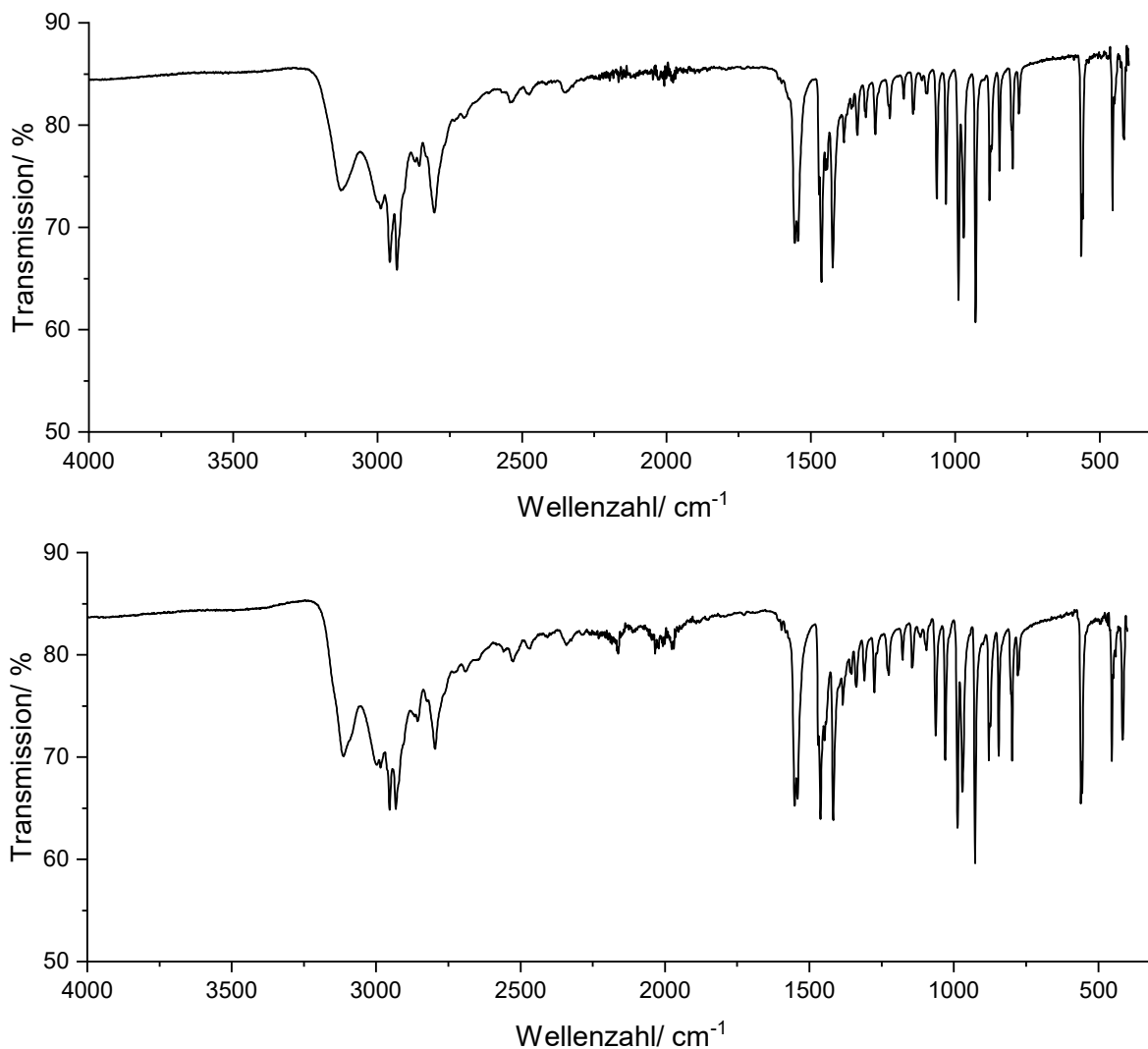


Abbildung 3.3.5-4 Vergleich der IR-Spektren von **18** und **19**.

Die Verbindungen **18** und **19** konnten im Rahmen dieser Arbeit phasenrein für die Untersuchung der Schwingungsinformationen im Infrarotbereich und die photophysikalischen Eigenschaften synthetisiert werden. Dabei wurde von **18** ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur und von **19** bei Tieftemperatur aufgenommen und anschließend indiziert und verfeinert. **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), mit den Gitterparametern $a = 7.724(1) \text{ \AA}$, $b = 12.978(1) \text{ \AA}$, $c = 15.533(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.40(1)^\circ$, $\beta = 85.64(1)^\circ$, $\gamma = 89.95(1)^\circ$ und $V = 1432.6(1) \text{ \AA}^3$, welche gut mit den aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterparametern übereinstimmen.

19 kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), mit den Gitterparametern $a = 7.924(1) \text{ \AA}$, $b = 13.044(1) \text{ \AA}$, $c = 15.633(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.15(1)^\circ$, $\beta = 85.29(1)^\circ$, $\gamma = 89.40(1)^\circ$ und $V = 1483.7(1) \text{ \AA}^3$.

Wie die Verbindungen **14** und **16** zeigen auch **18** und **19** sichtbare Lumineszenz nur bei Tieftemperatur, bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 365 nm, siehe **Abbildung 3.3.5-5**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die Lumineszenz mit zunehmender Temperatur. Somit handelt es sich bei **18** und **19** ebenfalls um thermochrome Substanzen, die die Farbe bei Temperaturänderung variieren. Dabei ist dieser Vorgang reversibel.



Abbildung 3.3.5-5 Lumineszenz von **18** (links) und **19** (rechts) bei Tieftemperatur (77 K).

Abbildung 3.3.5-6 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von **18** und **19** bei Tieftemperatur. Die Emission bei 77 K von **18** hat eine gelbe Farbe mit dem Emissionsmaximum bei 560 nm, mit einer Halbwertsbreite von 100 nm, während **19** ein Emissionsmaximum bei 540 nm besitzt, mit einer kleineren Halbwertsbreite von 76 nm. Beim Vergleichen der Tieftemperaturemissionen der beiden Verbindungen fällt auf, dass das Emissionsmaximum des Chlorocuprates(I) (**18**), im Vergleich zu dem des Bromocuprates(I) (**19**) um 20 nm rotverschoben ist. Diese Verschiebung wird durch die höhere Ligandenfeldstärke des Chlorliganden bewirkt.^[88,95,98,102,108] Die Abklingzeiten der beiden Verbindungen unterscheiden sich ebenfalls. **18** besitzt mit 76.3 μs eine ca. 20 μs längere Abklingzeit als **19** mit 46.57 μs .

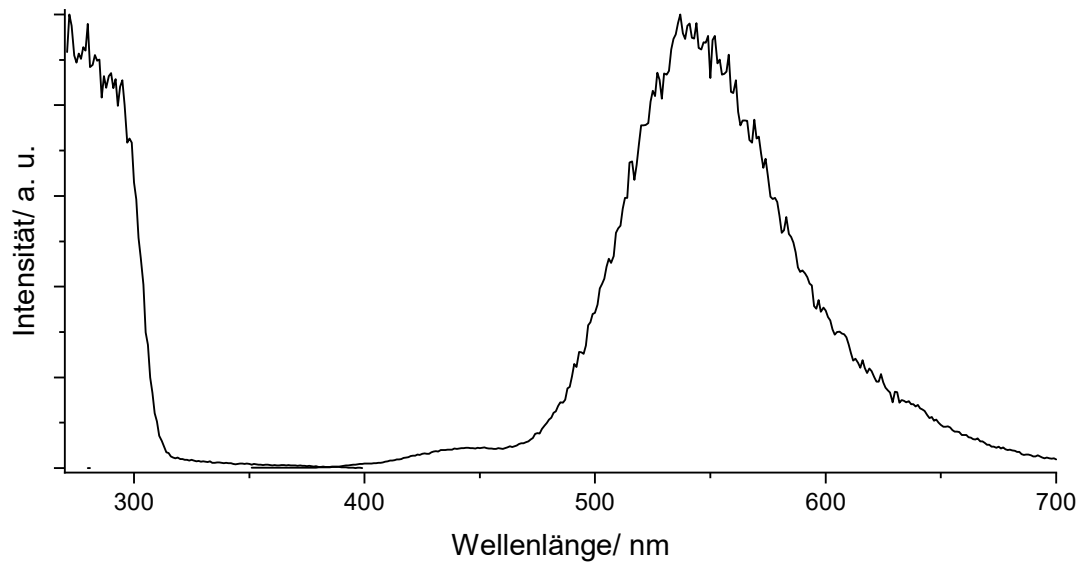
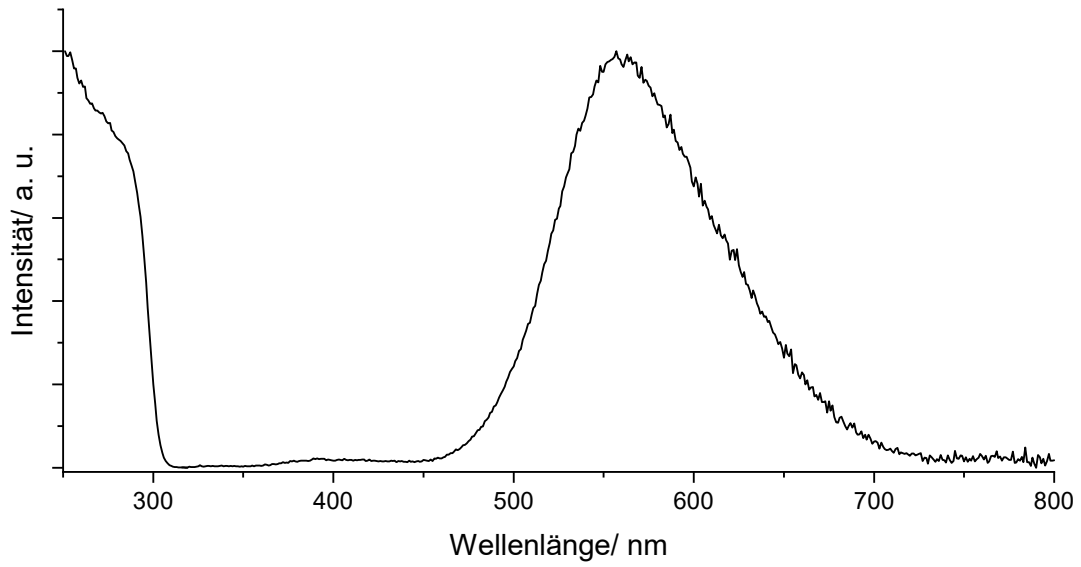


Abbildung 3.3.5-7 Emission- und Anregungsspektren von **18** (oben) und **19** (unten) bei Tieftemperatur (77 K).

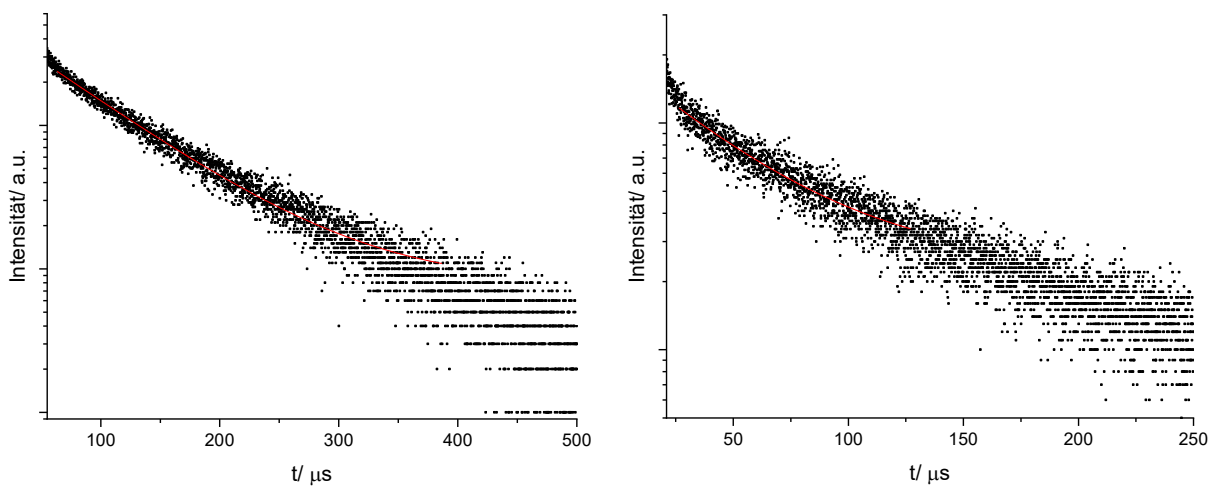


Abbildung 3.3.5-6 Abklingkurve von **18** (links) und **19** (rechts) bei Tieftemperatur. Fitkurven sind rot eingezeichnet.

3.3.6 [2,6-Dimethylpiperidinium] catena-[Cu₃Br₄]

Die Verbindung [2,6-Dimethylpiperidinium] *catena*-[Cu₃Br₄] (**20**) wurde aus 2,6-Dimethylpiperidiniumbromid (**E9**, 1 eq.) und Kupfer(I)bromid (2 eq.) mit Aceton als Lösungsmittel, in einer Solvens-gesteuerten Reaktion bei Raumtemperatur für zwei Tage synthetisiert. Neben der klaren Lösung wurden große, blockförmige Kristalle in der monoklinen Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit Z = 4 erhalten. Kristallographische Daten von **20** bei 293 K sind in **Tabelle 3.3.6-1** aufgelistet.

Tabelle 3.3.6-1 Kristallographische Daten von **20** bei 293 K.

Verbindung	[2,6-Dimethylpiperidinium] <i>catena</i> -[Cu ₃ Br ₄] (20)
Summenformel	C ₇ H ₁₆ NCu ₃ Br ₄
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	624.47
Messtemperatur/ K	293
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 10.494(1) <i>b</i> = 19.154(1) <i>c</i> = 7.476(1)
Winkel	β = 101.73(1)°
Zellvolumen/ Å ³	1471.5(1)
Z	4
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.14 × 0.12 × 0.09
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	2.819
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	17.512
F (000)	1168.0
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	9.234 bis 146.484
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 6
Gemessene Reflexe	6793
Unabhängige Reflexe	2431
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0278; 0.0247
Data/Restraints/Parameter	2431/2/138
Goodness-of-fit on F ²	1.100
Gütefaktoren [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0520, <i>wR</i> ₂ = 0.1403
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0533, <i>wR</i> ₂ = 0.1485
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	0.80/-1.06
Flack Parameter	-0.16(9)

Die Verbindung **20** ist aus einer Polyanionenkette und dem Gegenkation 2,6-Dimethylpiperidiniumion (**E9**) zusammengesetzt. Das eindimensionale Polyanion mit den asymmetrischen [Cu₃Br₄]⁻-Einheiten in **20** besteht aus einer Dreifachkette aus kantenverknüpften CuBr₄-Tetraedern, welche entlang der kristallographischen *c*-Achse verläuft, siehe **Abbildung 3.3.6-1**.

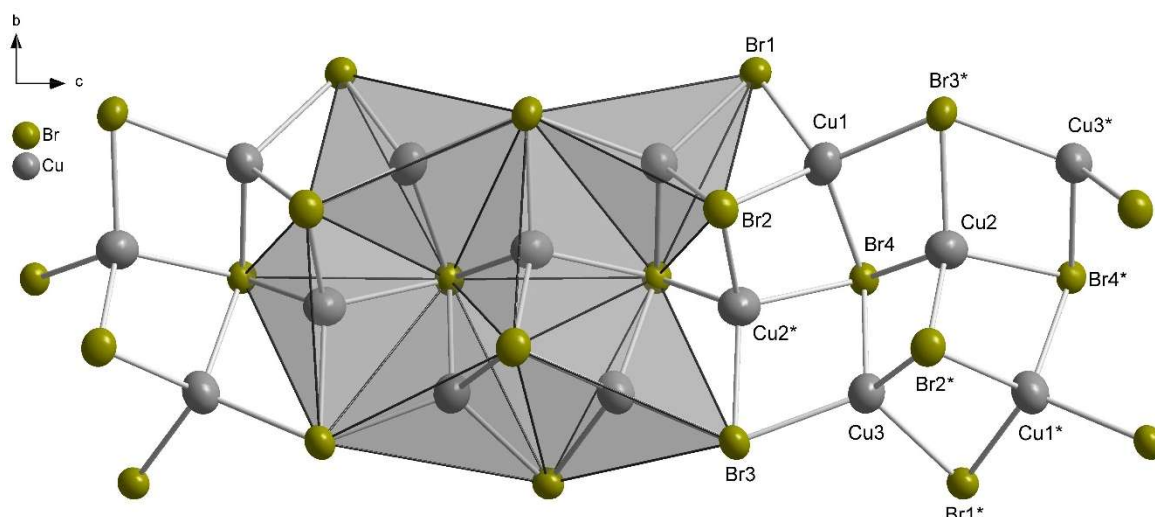


Abbildung 3.3.6-2 Ausschnitt aus dem polymeren Anion $[\text{Cu}_3\text{Br}_4]^-$ in **20**.

Das Polyanion enthält zweifach verbrückende (μ -Br1), dreifach verbrückende (μ_3 -Br2, μ_3 -Br3) und vierfach verbrückende (μ_4 -Br4) Bromoliganden. Die **Abbildung 3.3.6-2** zeigt die μ_4 -Verbrückung innerhalb des Polyanions in Verbindung **20**.

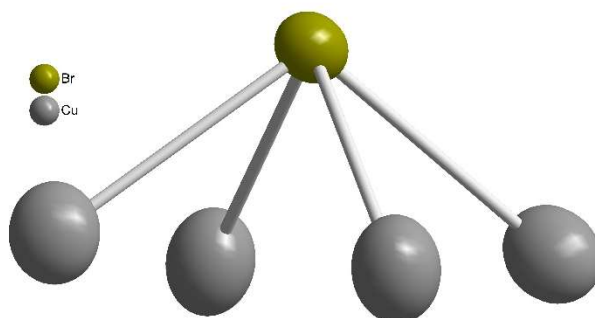


Abbildung 3.3.6-1 Darstellung der μ_4 -Verbrückung innerhalb des Polyanions.

In **Tabelle 3.3.6-2** sind die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und Kupfer-Kupfer-Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ innerhalb des Polyanions in **20** beschrieben. Die tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)ionen sind alle leicht verzerrt. Die Kupferlagen Cu1 und Cu3 bilden den mittleren Tetraederstrang und zeigen Abstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ im Bereich von 2.516(1) Å bis 2.583(1) Å bzw. 2.504(1) Å bis 2.546(1) Å. Dabei wurde, wie in vielen Verbindungen die längste Bindung $d(\text{Cu}-\text{Br})$ bei den vierfach verbrückenden und die kürzeste bei den zweifach verbrückenden Bromoliganden erwartet. Den mittleren Tetraederstrang bildet die Kupferlage Cu2 mit Abständen im Bereich von 2.433(1) Å bis 2.599(1) Å. Durch die Kantenverknüpfung der Tetraeder treten Kupfer-Kupfer-Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Bereich von 2.726(1) Å bis 2.934(1) Å auf, dabei sind die Abstände länger als der entsprechende Abstand im metallischen Kupfer mit 2.556 Å.^[195]

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 3.3.6-2 Bindungslänge $d(\text{Cu-Br})$ und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Polyanion von **20**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å
Cu1	$\mu\text{-Br1}$	2.497(1)	Cu2	$\mu_3\text{-Br2}^*$	2.433(1)
	$\mu_3\text{-Br2}$	2.516(1)		$\mu_3\text{-Br3}^*$	2.468(1)
	$\mu_3\text{-Br3}^*$	2.577(1)		$\mu_4\text{-Br4}$	2.570(1)
	$\mu_4\text{-Br4}$	2.583(1)		$\mu_4\text{-Br4}^*$	2.599(1)
Cu3	$\mu\text{-Br1}^*$	2.496(1)	Cu2	Cu1*	2.918(1)
	$\mu_3\text{-Br2}^*$	2.546(1)		Cu3	2.934(1)
	$\mu_3\text{-Br3}$	2.504(1)		Cu3*	2.736(1)
	$\mu_4\text{-Br4}$	2.564(1)			
Cu1	Cu2	2.732(1)			
Cu	Cu3*	2.950(1)			

In der Literatur sind bisher nur wenige Verbindungen in exakt dieser Verknüpfung bekannt, dabei existieren nur Iod-analoge Polyanionen.^[7,29,33,59,230] G. Helgesson und S. Jagner publizierten im Jahr 1990 eine analoge Argentate(I) Verbindung mit Tetraphenylphosphonium und Tetraphenylarsonium als Kation.^[30]

Als Kation in Verbindung **20** fungiert das 2,6-Dimethylpiperidiniumkation, welches im **Kapitel 3.1.4** genauer beschrieben wurde. Das Piperidiniumkation nimmt die gewohnte Sesselkonformation ein. Dabei koordinieren die Kationen durch Wasserstoffbrückenbindungen, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Brom (3.05 Å) an den Polyanionen.^[73] **Tabelle 3.3.6-3** zeigt die Bindungslängen und -winkel, die in **20** vorkommenden Brückenbindungen. Dabei werden die stärksten Brückenbindungen, mit einer Länge von 2.585(1) Å und einem Winkel von 176.6(1)° ausgehend von dem Ammoniumwasserstoff H1B ausgebildet. Durch die ausgebildeten $R\text{-H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen ($R = \text{N}, \text{C}$) koordinieren die Polyanionen an benachbarte Polyanionen und bilden somit ein dreidimensionales Netzwerk, siehe Abbildung **3.3.6-3**.

Tabelle 3.3.6-3 Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **20**.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Atom	Bindungswinkel/ °
Br1 $\cdots$ H1A	2.686(1)	N1-H1A $\cdots$ Br1	151.0(1)
Br1 $\cdots$ H1B	2.585(1)	N1-H1B $\cdots$ Br1	176.6(1)
Br4 $\cdots$ H6	3.029(1)	C6-H6 $\cdots$ Br4	153.7(1)

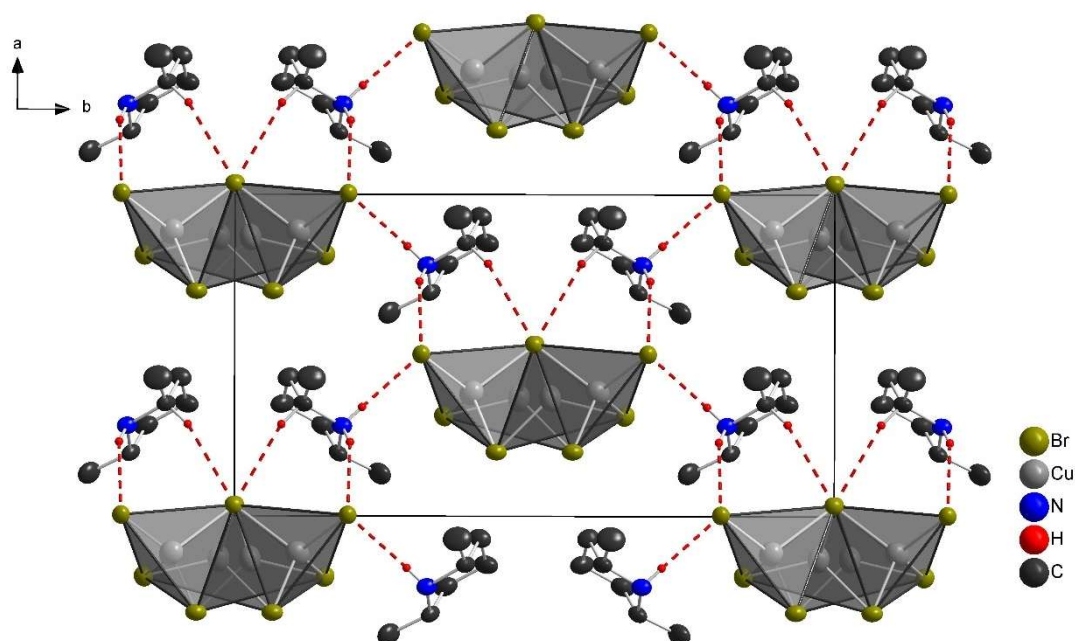


Abbildung 3.3.6-3 Elementarzelle von **20** entlang der *c*-Achse mit Wasserstoffbrückenbindungen.

Für die Überprüfung der Phasenreinheit wurde von **20** ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen und anschließend indiziert und verfeinert, siehe **Kapitel 6.2.2**. Dabei zeigt das Pulverdiffraktogramm einen Fremdreﬂex bei 27.1° 2θ -Winkel, der nicht eindeutig zuzuordnen ist. **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) mit folgenden Gitterparametern: $a = 10.483(1) \text{ \AA}$, $b = 19.142(1) \text{ \AA}$, $c = 7.470(1) \text{ \AA}$, $\beta = 101.81(1)^\circ$ und $V = 1467.23(1) \text{ \AA}^3$

20 zeigt, wie die meisten Halogenocuprate(I), eine Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm zeigt **20** bei Raumtemperatur eine schwach gelbe und bei Tieftemperatur (77 K) eine deutlich intensivere, ebenfalls gelbe Lumineszenz (**Abbildung 3.3.6-4**).



Abbildung 3.3.6-4 Lumineszenz von **20** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

Abbildung 3.3.6-5 zeigt die Emissions- und Anregungsspektren von **20** bei Raum- und Tieftemperatur. Bei Raumtemperatur besitzt die gelbe Emission ein Maximum bei 565 nm mit einer Halbwertsbreite von 145 nm, wobei zusätzlich bei 400 nm ein weiteres Maximum erkennbar ist. Wie im **Kapitel 2.3.2** erwähnt wurde, zeigt die Quarzkapillare eine schwach blaue Lumineszenz. Da **20** bei Raumtemperatur nur sehr schwach luminesziert wird die blaue Farbe sehr deutlich, dies ist sowohl in dem Emissionsspektrum als auch in **Abbildung 3.3.6-4** zusehen. Die blaue Lumineszenz wird bei abnehmender Temperatur schwächer. Bei Tieftemperatur besitzt **20** einen Emissionsmaximum bei 580 nm mit einer Halbwertsbreite von 107 nm. Die Lage des Emissionsmaximums zeigt somit nur eine geringe Temperaturabhängigkeit.

Die Abklingzeit bei Raumtemperatur konnte nicht bestimmt werden, da die Substanz zu schwach luminesziert. Bei Tieftemperatur besitzt **20** eine Abklingzeit von 260.98 μs (**Abbildung 3.3.6-6**).

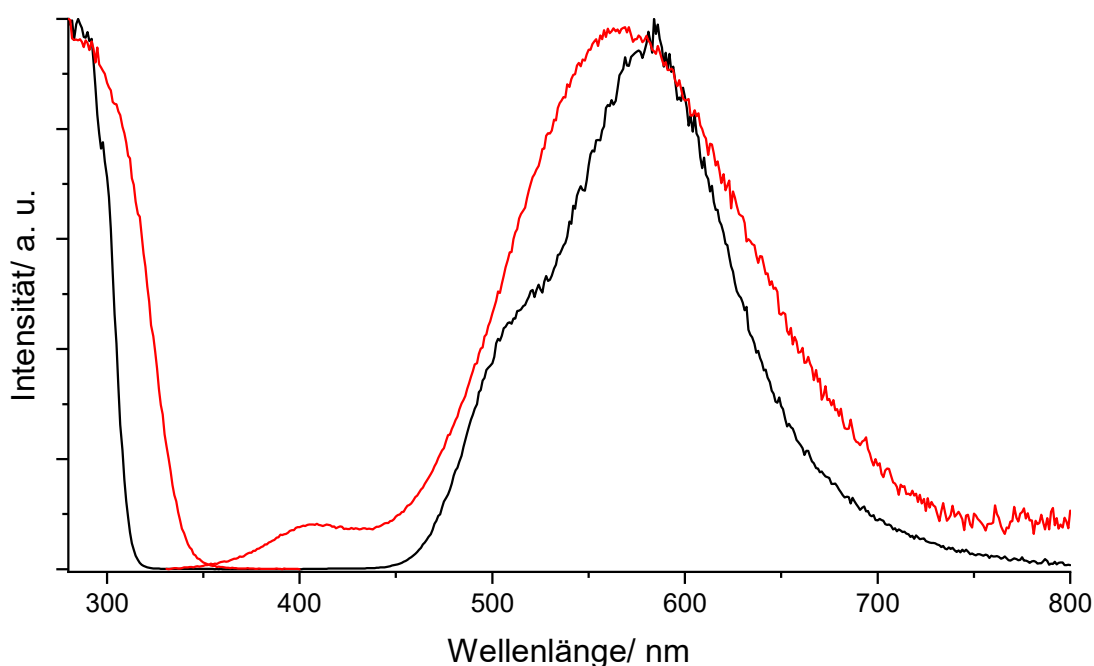


Abbildung 3.3.6-5 Emission- und Anregungsspektren von **20** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

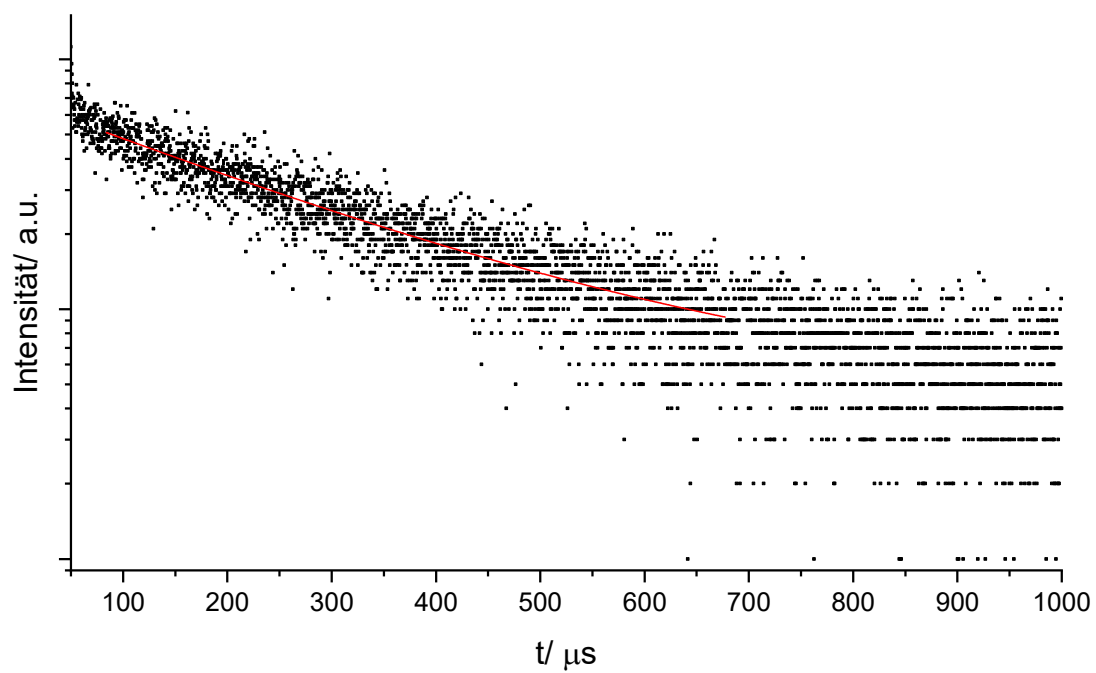


Abbildung 3.3.6-6 Abklingkurve von **20** bei Tieftemperatur. Fitkurve ist in Rot eingezeichnet.

3.3.7 [3,5-Dimethylpiperidinium]₆[CuCl₂]₂ catena-[Cu₄Cl₈]

Die Verbindung [3,5-Dimethylpiperidinium]₆[CuCl₂]₂ catena-[Cu₄Cl₈] (**21**) wurde aus den Ausgangsstoffen 3,5-Dimethylpiperidiniumchlorid (1 eq.) und Kupfer(I)chlorid (1 eq.) in einer solvens-gesteuerten Reaktion bei Raumtemperatur für zwei Wochen synthetisiert. Dabei wurden nadelförmigen Kristalle in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ (Nr. 4) erhalten. Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 3.3.7-1** aufzufinden.

Tabelle 3.3.7-1 Kristallographische Daten von **21** bei 123 K.

Verbindung	[3,5-Dimethylpiperidinium] ₆ [CuCl ₂] ₂ catena-[Cu ₄ Cl ₈] (21)
Summenformel	C ₄₂ H ₉₆ N ₆ Cu ₆ Cl ₁₂
Molare Masse/ g·mol ⁻¹	1491.98
Messtemperatur/ K	123
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (Nr. 4)
Gitterkonstanten/ Å	<i>a</i> = 8.961(1) <i>b</i> = 23.095(1) <i>c</i> = 15.367(1) <i>β</i> = 93.74(1)°
Winkel	
Zellvolumen/ Å ³	3173.41(1)
<i>Z</i>	2
Diffraktometer	Rigaku XtaLAB Synergy
Kristallgröße/ m ³	0.29 × 0.126 × 0.112
Berechnete Dichte ρ_{cal} / g·cm ⁻³	1.561
Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ / mm ⁻¹	7.095
<i>F</i> (000)	1523.6
Strahlung, λ / Å	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ Messbereich/ °	7.66 bis 150.14
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	24108
Unabhängige Reflexe	8765
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0.0240; 0.0172
Data/Restraints/Parameter	8765/607
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042
Gütefaktoren [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0500, <i>wR</i> ₂ = 0.1324
Gütefaktoren [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0502, <i>wR</i> ₂ = 0.1326
Restelektronendichte/ e·Å ⁻³	2.43/-1.02
Flack Parameter	0.355(3)

Die Verbindung **21** setzt sich aus zwei [CuCl₂]-Hanteln, einen Polyanion mit [Cu₄Cl₈]⁴⁻-Einheiten und 3,5-Dimethylpiperidinkation zusammen. Das Polyanion besteht ausschließlich aus Tetraedern, die jeweils über eine gemeinsame Kante zu einem Doppeltetraeder verknüpft sind. Diese Doppeltetraedereinheiten zeigen wiederum eine Eckenverknüpfung und eine zusätzliche Drehung um 90° zu der nächsten Tetraedereinheit, wodurch letztendlich eine Kette

entsteht, welches entlang der *a*-Achse verläuft, **siehe Abbildung 3.3.7-1**. Die CuCl_2 -Hanteln sind nahezu linear und liegen parallel zu der *c*-Achse.

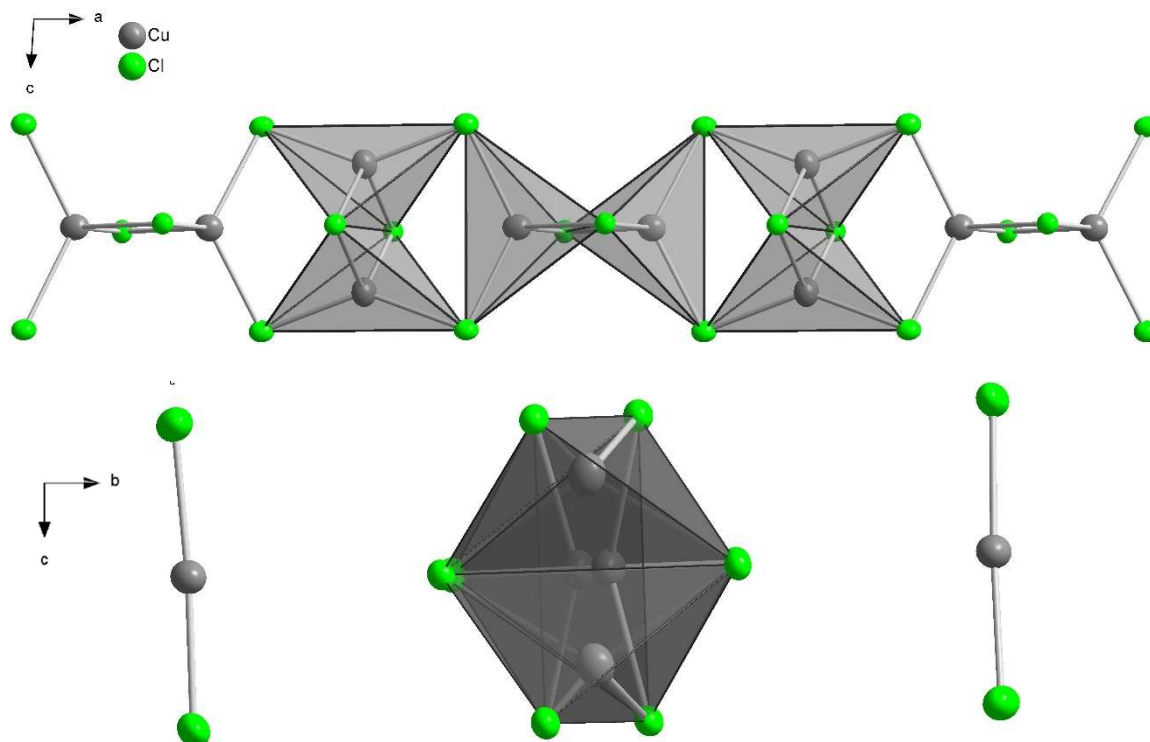


Abbildung 3.3.7-1 CuCl_2 -Hanteln und Polyanionen in **21**.

Bei Betrachtung der Bindungslängen des Komplexanions fällt auf, dass die kürzesten Cu-Cl-Bindungen mit einer Länge von 2.089(1) Å bis 2.096(1) Å den terminalen Chloroliganden der CuCl_2 -Hanteln zuzuordnen sind. Das Polyanion besteht ausschließlich aus zweifach verbrückenden Chloroliganden mit Cu-Cl-Bindungslängen im Bereich von 2.318(1) Å bis 2.499(1) Å.

Tabelle 3.3.7-2 Bindungslänge $d(\text{Cu}-\text{Br})$ und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im Polyanion von **21**.

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge/ Å
Cu1	Cl1	2.089(1)	Cu2	Cl3	2.091(1)
	Cl2	2.091(1)		Cl4	2.096(1)
Cu3	μ -Cl5	2.325(1)	Cu4	μ -Cl6	2.393(1)
	μ -Cl6	2.321(1)		μ -Cl8	2.385(1)
	μ -Cl7	2.447(1)		μ -Cl9	2.456(1)
	μ -Cl12	2.499(1)		μ -Cl10	2.352(1)
Cu5	μ -Cl5	2.384(1)	Cu6	μ -Cl7	2.462(1)
	μ -Cl9	2.344(1)		μ -Cl8	2.326(1)
	μ -Cl10	2.486(1)		μ -Cl11	2.318(1)
	μ -Cl11	2.358(1)		μ -Cl12	2.480(1)

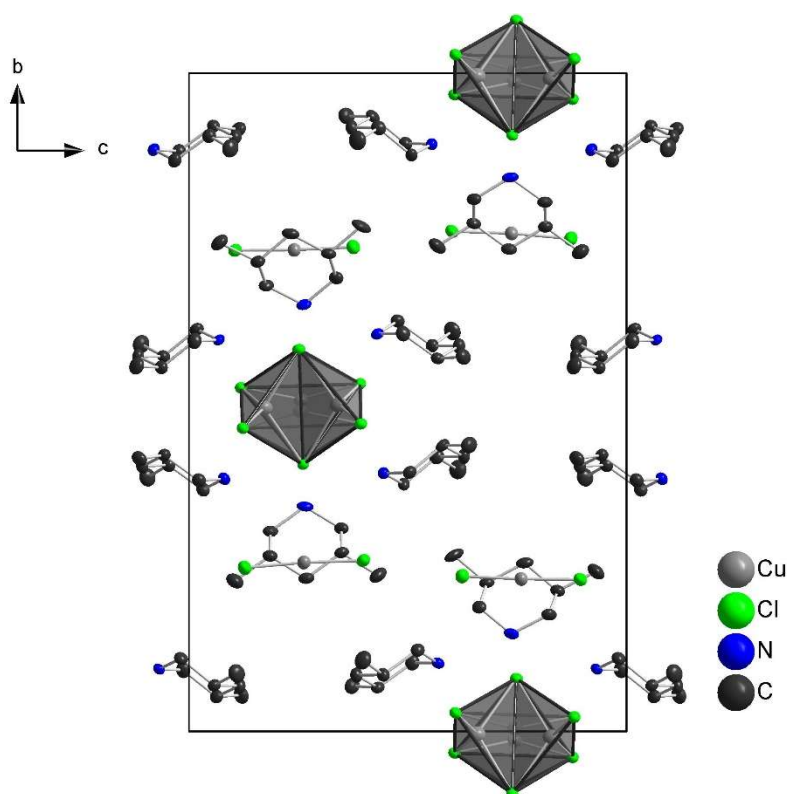


Abbildung 3.3.7-2 Elementarzelle von **21** entlang der *a*-Achse.

Abbildung 3.3.7-2 zeigt die Elementarzelle von **21** entlang der *a*-Achse. In der Literatur sind keine Halogenocuprate(I) mit Chloro-, Bromo- oder Iodoliganden bekannt, die eine Ähnlichkeit zu der Kombination der Anionencluster von **21** aufweisen. Hingegen besitzen einige publizierte Verbindungen das Polyanion in **21**, welche abwechselnd Kanten- und Eckenverknüpfungen aufweisen. Jedoch setzen sich die Polyanionen aus $[\text{CuX}_2]^-$ - bzw. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Einheiten ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zusammen und besitzen somit eine höhere Symmetrie.^[35–38,44,48,59,219,231–239]

Bei den Kationen der Verbindung **21** handelt es sich um das protonierte 3,5-Dimethylpiperidinium Kation, siehe **Abbildung 3.3.7-3**. **21** beinhaltet sechs kristallographisch unterscheidbare Kationen.

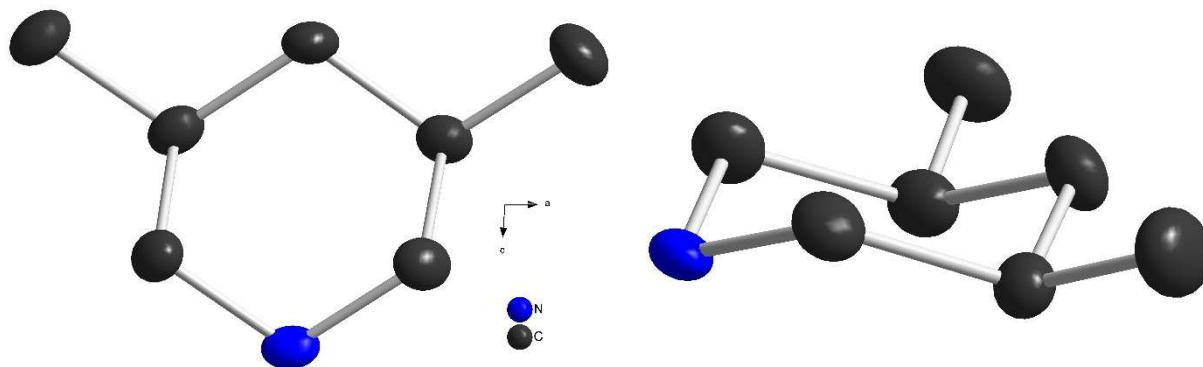


Abbildung 3.3.7-3 3,5-Dimethylpiperidinkation der Verbindung **21** in der Sesselkonformation (rechts).

Durch die in **21** vorhandenen $R-H\cdots Cl$ -Wechselwirkungen ($R = N, C$) koordinieren die Kationen sowohl an den $CuCl_2$ -Hanteln als auch an den $[Cu_4Cl_8]^{4-}$ -Polyanionen. Dabei existieren 26 Wasserstoffbrückenbindungen, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien der Wasserstoffatomen und der Chloratomen ($2.95 \text{ \AA}$)^[73], siehe **Tabelle 3.3.7-3**. Die Wechselwirkungen ermöglicht die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes (**Abbildung 3.3.7-4**).

Tabelle 3.3.7-3 Bindungslänge der Wasserstoffbrückenbindungen in **21**. Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von Ammoniumprotonen blau markiert.

Bindung	Bindungslänge/ Å	Bindung	Bindungslänge/ Å
Cl1...H6e	2.595(1)	Cl7...H5a	2.320(1)
Cl1...H35a	2.944(1)	Cl7...H9a	2.943(1)
Cl2...H4d	2.528(1)	Cl8...H5a	2.320(1)
Cl2...H15a	2.829(1)	Cl9...H1a	2.308(1)
Cl3...H5b	2.560(1)	Cl10...H2a	2.279(1)
Cl3...H35a	2.946(1)	Cl10...H3d	2.748(1)
Cl3...H42b	2.896(1)	Cl10...H5b	2.838(1)
Cl4...H3d	2.618(1)	Cl11...H6d	2.377(1)
Cl4...H22b	2.926(1)	Cl11...H14b	2.936(1)
Cl5...H4c	2.366(1)	Cl11...H37a	2.870(1)
Cl5...H26a	2.897(1)	Cl12...H1b	2.179(1)
Cl6...H3e	2.332(1)	Cl12...H4d	2.757(1)
Cl7...H2b	2.272(1)	Cl12...H6e	2.832(1)

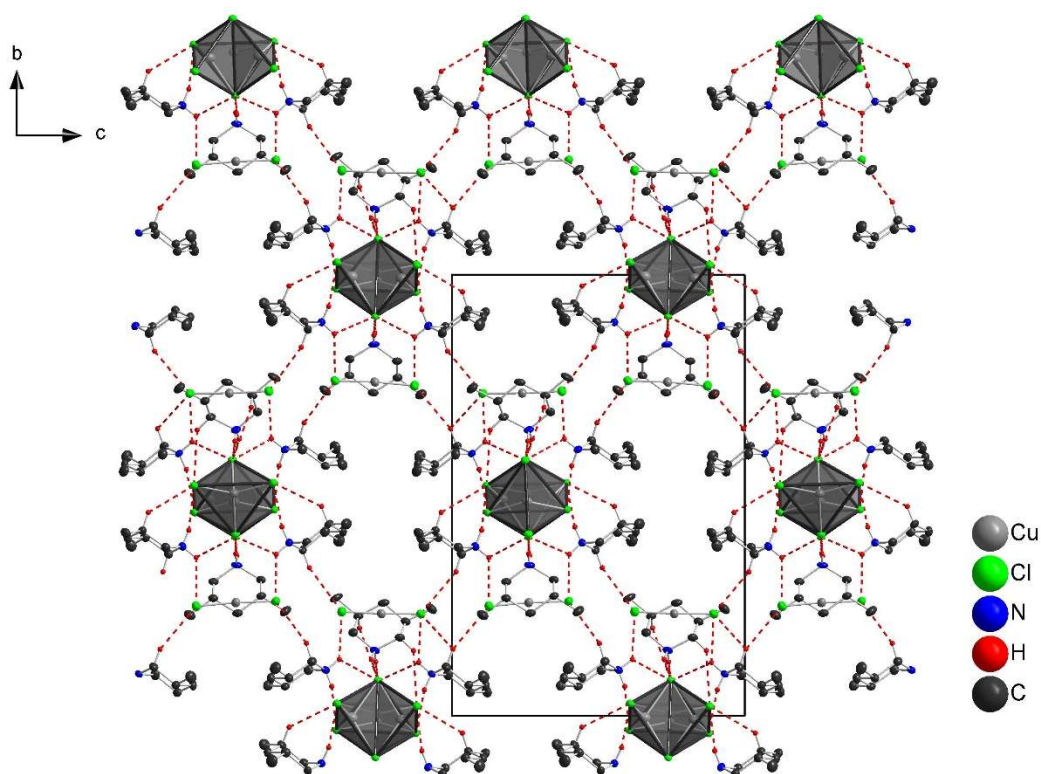


Abbildung 3.3.7-4 Dreidimensionales Netzwerk durch Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen in **21**.

Um die Phasenreinheit zu überprüfen, wurde von **21** ein Pulverdiffraktogramm bei Tieftemperatur (123 K) aufgenommen, siehe **Kapitel 6.2.2**. Dies zeigt keine Fremdreflexe und die indizierten und verfeinerten Reflexe zeigen, dass **21** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit folgenden Gitterparametern kristallisiert: $a = 8.957(1) \text{ \AA}$, $b = 23.080(1) \text{ \AA}$, $c = 15.354(1) \text{ \AA}$, $\beta = 93.58(1)^\circ$, und $V = 3167.9(1) \text{ \AA}^3$. Die erhaltenen Gitterparameter stimmen mit den aus der Einkristallmessung bestimmten Parametern gut überein.

Die Verbindung **21** zeigt bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm eine gelbgrüne Lumineszenz, welches sowohl bei Raum- und Tieftemperatur (77 K) erkennbar ist, wobei die Intensität bei Raumtemperatur deutlich geringer ist, siehe **Abbildung 3.2.6-5**.



Abbildung 3.3.7-5 Lumineszenz von **21** bei Raum- (links) und Tieftemperatur (77 K, rechts).

Die Emissions- und Anregungsspektren bei Raum- und Tieftemperatur sind in **Abbildung 3.3.7-6** abgebildet. Die Emissionsmaxima bei Raumtemperatur liegen bei 400 nm und 520 nm mit einer Halbwertsbreite von 100 nm, wobei das Maximum bei 400 nm, wie im **Kapitel 2.3.2** erwähnt, von der Quarzkapillare stammt. Bei Tieftemperatur befinden sich die Emissionslagen bei 510 nm und 700 nm. Die Emissionsbande bei 700 nm besitzen eine Halbwertsbreite von 110 nm. Anhand der Lage der Emissionsmaxima bei Raum- und Tieftemperatur lässt sich erschließen, dass eine Temperaturabhängigkeit vorherrscht. Die Abklingzeiten von **21** bei Raum- und Tieftemperatur konnte in Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden, da die Lumineszenz zu schwach ist.

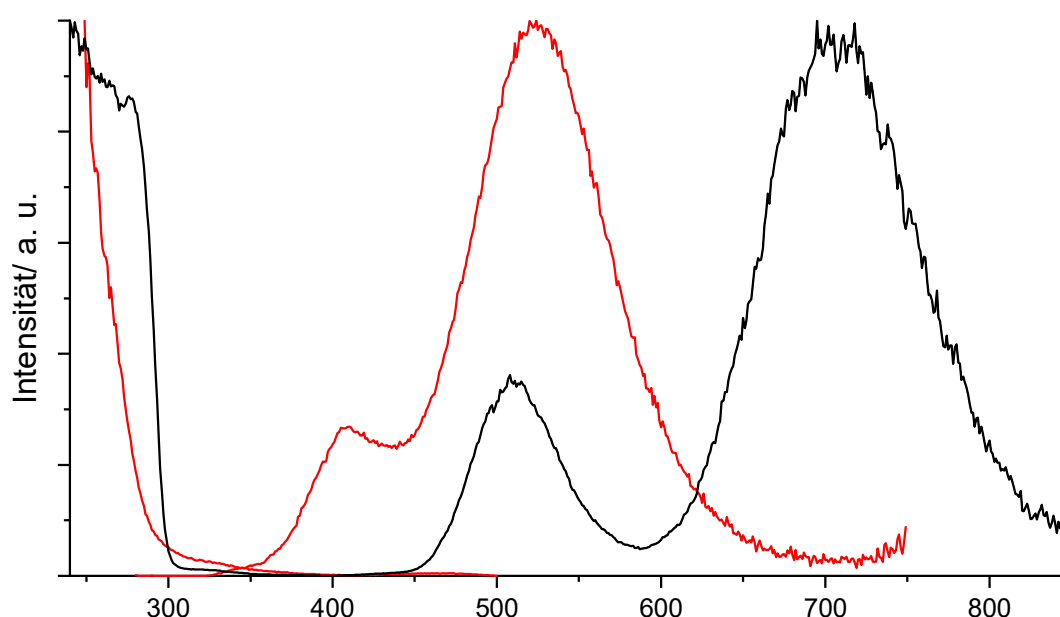


Abbildung 3.3.7-6 Emission- und Anregungsspektren von **21** bei Raum- (rot) und Tieftemperatur (schwarz, 77 K).

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 31 Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert. Dabei handelt es sich um zehn Kationen, zwei Chlorocuprate(I), 12 Bromocuprate(I) und sieben Iodocuprate(I), wobei die Mehrzahl den Insel-Halogenocupraten(I) (13) und acht Verbindungen den catena-Halogenocupraten(I) zuzuordnen ist. Mehrdimensionale Halogenocupra(I) wurde nicht erhalten. Die synthetisierten Verbindungen werden im Folgenden in den Gruppen Edukte, Chlorocuprate(I), Bromocuprate(I) und Iodocuprate(I) unterteilt. Die jeweiligen Zellkonstanten und Ausschnitte aus den Strukturen der Verbindungen werden in den nachfolgenden Tabellen (**Tabelle 4-1** bis **4-4**) und Abbildungen (**Abbildung 4-1** bis **4-4**) aufgelistet.

Tabelle 4-1 Edukte.

Verbindung	T/ K	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$ $\alpha/\text{\textcircled{C}}$	$b/\text{\AA}$ $\beta/\text{\textcircled{C}}$	$c/\text{\AA}$ $\gamma/\text{\textcircled{C}}$	$V/\text{\AA}^3$
E1	123	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	12.341(1)	12.140(1)	14.011(1)	2233.9(1)
E2	123	<i>Pca2₁</i> (Nr. 29)	7.364(1)	12.296(1)	9.890(1)	895.5(1)
E3	293	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	5.971(1)	24.644(1) 105.76(1)	7.047(1)	998.0(1)
E4	293	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)	7.376(1)	11.586(1)	13.183(1)	1126.5(1)
E5	123	<i>P2₁</i> (Nr. 4)	6.829(1)	12.299(1) 114.73(1)	7.834(1)	597.6(1)
E6	293	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)	22.354(1)	9.852(1)	7.381(1)	1625.6(1)
E7	293	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	11.471(1)	7.755(1)	9.877(1)	878.6(1)
E8	293	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)	7.387(1)	7.896(1)	15.223(1)	887.9(1)
E9	293	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)	7.725(1)	7.892(1)	15.254(1)	936.0(1)
E10	123	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	8.378(1)	15.291(1) 90.39(1)	9.707(1)	1243.4(1)

Tabelle 4-2 Chlorocuprate(I).

Verbindung	T/ K	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$ $\alpha/\text{\textcircled{C}}$	$b/\text{\AA}$ $\beta/\text{\textcircled{C}}$	$c/\text{\AA}$ $\gamma/\text{\textcircled{C}}$	$V/\text{\AA}^3$
18	293	<i>P1</i> (Nr. 2)	7.728(1) 67.35(1)	12.989(1) 85.64(1)	15.526(1) 89.92(1)	1433.5(1)
21	123	<i>P2₁</i> (Nr. 4)	8.961(1)	23.095(1) 93.74(1)	15.367(1)	3173.4(1)

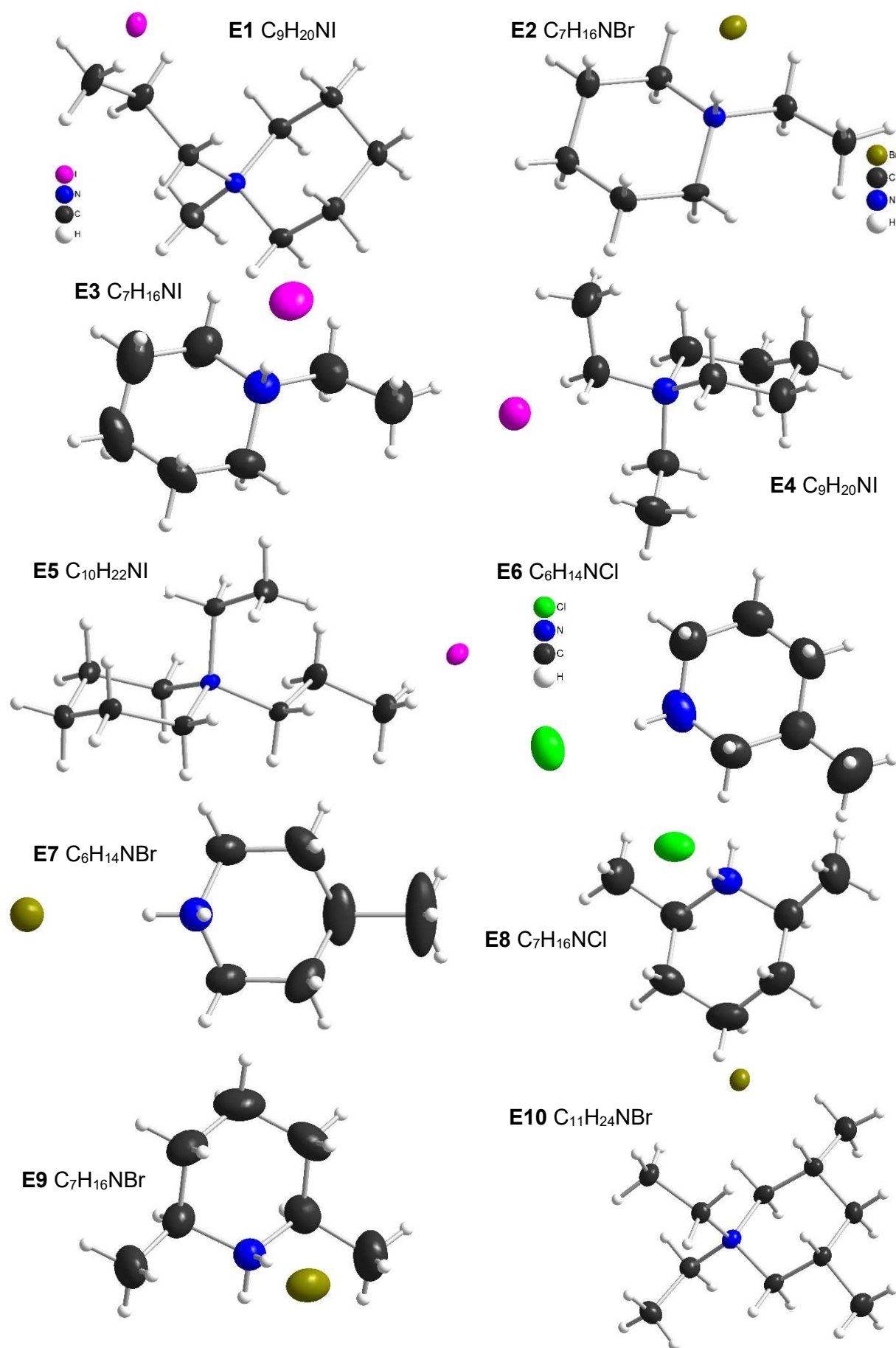


Abbildung 4-1 Molekülstrukturen der Edukte zu Tabelle 4-1.

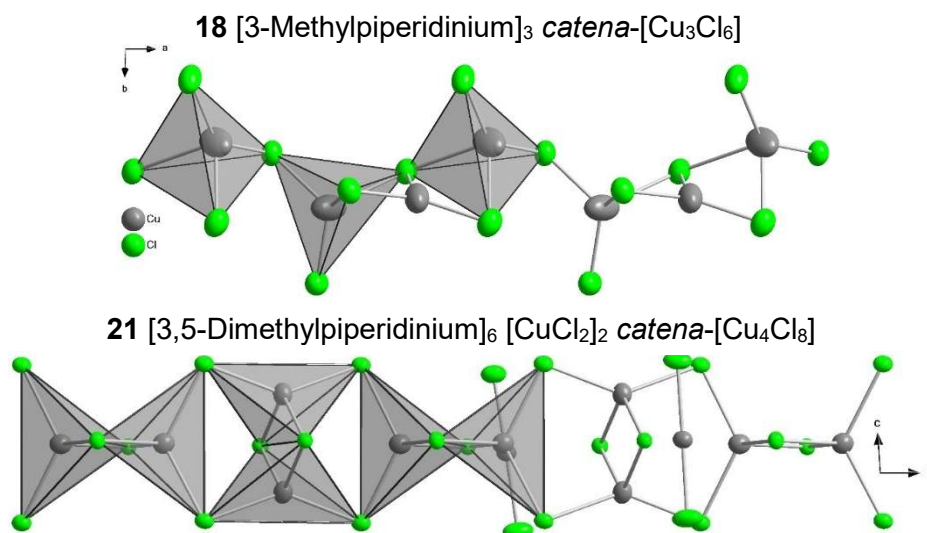


Abbildung 4-2 Molekülstrukturen der Chlorocuprat(I) zu **Tabelle 4-2**.

Tabelle 4-3 Bromocuprate(I).

Verbindung	T/ K	Raumgruppe	<i>a</i> / Å <i>α</i> / °	<i>b</i> / Å <i>β</i> / °	<i>c</i> / Å <i>γ</i> / °	<i>V</i> / Å ³
1	123	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	8.807(1) 64.44(1)	9.907(1) 66.65(1)	10.177(1) 81.48(1)	735.1(1)
2	293	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)	14.519(1)	12.464(1) 94.51(1)	16.970(1)	3061.3(1)
5	123	<i>I</i> 2 <i>a</i> (Nr. 15)	22.051(1)	7.668(1) 117.96(1)	24.249(1)	3621.4(1)
6	293	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	10.232(1)	25.422(1) 103.36(1)	22.066(1)	5584.6(1)
7	293	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	7.642(1) 65.74(1)	13.186(1) 84.88(1)	13.206(1) 78.12(1)	1187.2(1)
8	123	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	11.273(1)	9.905(1) 92.02(1)	14.479(1)	1615.7(1)
9	123	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	14.703(1)	29.212(1) 90.55(1)	15.207(1)	6453.8(1)
11	123	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	21.770(1)	12.750(1) 110.41(1)	15.986(1)	4158.8(1)
14	296	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	10.655(1)	22.785(1) 148.27(1)	14.463(1)	1846.4(1)
16	293	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	12.250(1)	19.942(1) 116.91(1)	12.854(1)	2800.2(1)
19	123	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	7.935(1) 67.19(1)	13.073(1) 85.36(1)	15.662(1) 89.38(1)	1492.4(1)
20	293	<i>C</i> c (Nr. 9)	10.494(1)	19.154(1) 101.73(1)	7.476(1)	1471.5(1)

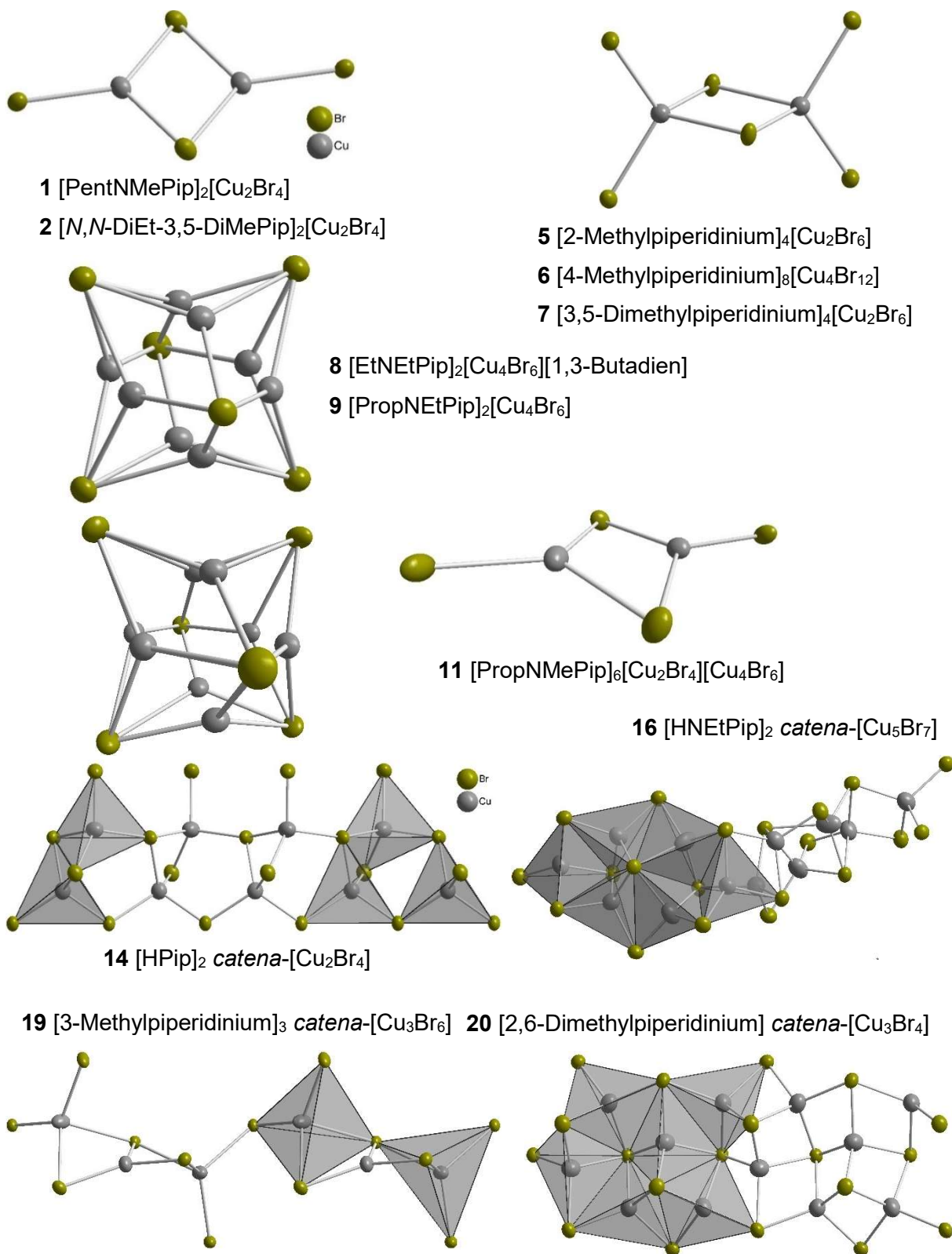
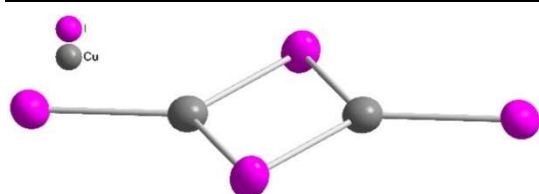


Abbildung 4-3 Molekülstrukturen der Bromorocuprat(I) zu Tabelle 4-3.

Tabelle 4-4 Iodocuprate(I).

Verbindung	T/ K	Raumgruppe	$a/\text{\AA}$ $\alpha/\text{\textcircled{C}}$	$b/\text{\AA}$ $\beta/\text{\textcircled{C}}$	$c/\text{\AA}$ $\gamma/\text{\textcircled{C}}$	$V/\text{\AA}^3$
3	210	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	15.611(1)	11.270(1)	16.780(1)	2952.1(1)
4	296	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	9.149(1)	9.658(1)	18.640(1)	1646.81(1)
10a	300	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	19.543(1)	23.170(1)	8.255(1)	3737.7(1)
10b	123	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)	8.097(1)	19.253(1)	23.162(1)	3610.5(1)
12	123	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	11.903(1)	13.884(1)	20.447(1)	3378.5(1)
13	123	<i>Pnn2</i> (Nr. 34)	7.743(1)	10.649(1)	12.422(1)	1024.2(1)
15	296	<i>P1</i> (Nr. 2)	8.496(1)	10.429(1)	10.940(1)	824.94(1)
17	293	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	118.10(1)	101.91(1)	92.68(1)	3287.12(1)
			8.518(1)	18.048(1)	21.477(1)	95.38(1)


3 [PropNEtPip]₂[Cu₂I₄]

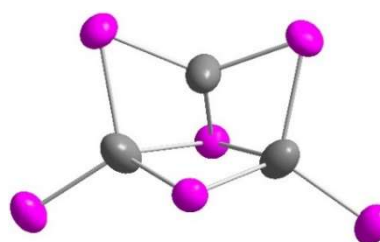
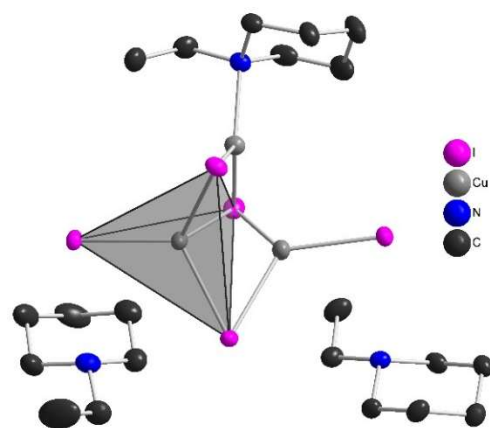
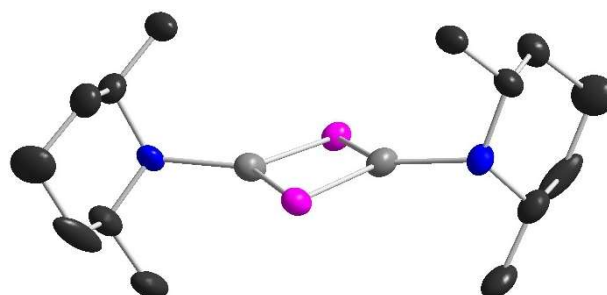
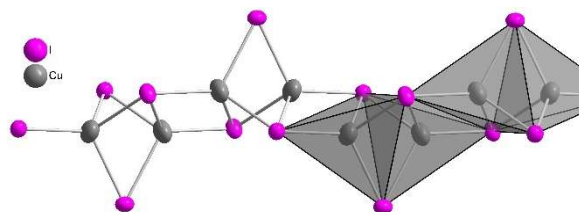
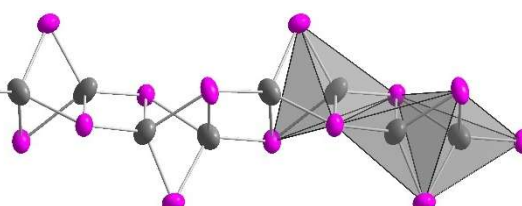
4 [BuNEtPip]₂[Cu₂I₄]

10a, 10b [HNEtPip]₃[Cu₃I₆]

12 [NEtPip][HNEtPip]₂[Cu₃I₅]

13 [2,6-DiMePip]₂[Cu₂I₂].

15 [PropNMePip] *catena*-[Cu₂I₃]

17 [PropNMePip] *catena*-[Cu₂I₃]

Abbildung 4-4 Molekülstrukturen der Iodocuprat(I) zu **Tabelle 4-4**.

4.1 Übersicht der Piperidin-Konstitutionsisomere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt Konstitutionsisomere der Piperidin-Derivate wie beispielsweise *n*-Methylpiperidin ($n = 2, 3, 4$) und *n*-Dimethylpiperidin ($n = 2,6; 3,5$) miteinander verglichen, um die daraus synthetisierten Halogenocuprate(I) zu charakterisieren. Diese Art von Isomeren besitzen die gleiche Summenformel, unterschieden sich jedoch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit besteht darin, den Einfluss der Variation der drei Halogenoliganden bei gleichem Amin zu untersuchen.

Tabelle 4.1-1 zeigt die Übersicht der Halogenocuprate mit den oben genannten Konstitutionsisomeren der Piperidin-Derivate, aufgeteilt in drei Halogenoliganden. Bei dieser Betrachtung wurden sowohl die klassischen als auch die neutralen Halogenocuprate(I) im Betracht gezogen. Dabei fungieren die Piperidin-Derivate als Kation bzw. als Liganden. Bei einigen Isomeren konnten keine Beispiele aus der Literatur gefunden werden und im Rahmen dieser Arbeit gelang ihre erfolgreiche Synthese nicht. Es fällt auf, dass sowohl 2-Methylpiperidin als auch 4-Methylpiperidin in der gleichen Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]^{[89]}$ kristallisieren, wobei dies nur als Iodocuprat(I) zu finden ist. Der Kupfer(I)iodid-Cluster setzt sich hierbei aus einem $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -Heterocuban zusammen. Die Piperidin-Liganden koordinieren terminal an die Kupferatome über die Stickstoffatome. Außerdem ist zu beobachten, dass das $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ -Komplexanion sowohl mit den 2-Methylpiperidinium als auch 4-Methylpiperidinium zusammen kristallisiert, jedoch nicht in derselben Raumgruppe. Die Verbindungen **18** und **19** wurden im **Kapitel 3.3.5** gegenübergestellt, da es sich in beiden Fällen um das 3-Methylpiperidiniumkation handelt. Die beide Verbindungen enthalten ein eindimensionales Polyanion bestehend aus den asymmetrischen Einheiten $[\text{Cu}_3\text{X}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), wobei die Strukturen nicht isotyp sind, da die Stränge zueinander entlang der b-Achse gespiegelt sind.

Die Iodocuprate(I) mit 2,6-Dimethylpiperidin und 3,5-Dimethylpiperidin kristallisieren in beiden Fällen als neutrales Halogenocuprat(I), wobei die Zusammensetzungen nicht identisch sind. Zwischen den Konstitutionsisomeren 2,6-Dimethylpiperidin und 3,5-Dimethylpiperidin sind keine weiteren konkreten Zusammenhänge ersichtlich.

Zusammenfassung

Tabelle 4.1-1 Übersicht der Halogenocuprate mit Piperidin-Derivaten. *L* = Ligand.

	Cl	Br	I
2-Methylpiperidin	– ^{a)}	[2-Methylpiperidinium] ₄ [Cu ₂ Br ₆] (5)	[Cu ₄ I ₄ L ₄] ^[89]
3-Methylpiperidin	[3-Methylpiperidinium] ₃ <i>catena</i> -[Cu ₃ Br ₆] (18)	[3-Methylpiperidinium] ₃ <i>catena</i> -[Cu ₃ Cl ₆] (19)	– ^{a)}
4-Methylpiperidin	– ^{a)}	[4-Methylpiperidinium] ₄ [Cu ₂ Br ₆] (6)	[Cu ₄ I ₄ L ₄] ^[89]
2,6-Dimethylpiperidin	– ^{a)}	[2,6-Dimethylpiperidinium] <i>catena</i> -[Cu ₃ Br ₄] (20)	[Cu ₂ I ₂ L ₂]
3,5-Dimethylpiperidin	[3,5-Dimethylpiperidinium] ₆ [CuCl ₂] ₂ <i>catena</i> -[Cu ₄ Cl ₈] (21)	[3,5-Dimethylpiperidinium] ₄ [Cu ₂ Br ₆] (7)	[Cu ₄ I ₄ L ₄] ^[89]

a) nicht literaturbekannt.

4.2 Übersicht der N-H...X- und C-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen für X = Cl, Br, I

Ein zentraler Punkt in der vorliegenden Arbeit sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem organischen Kation und den Halogenoliganden der Komplexanionen. Dabei sind diese Bindungen kürzer als die Summe der van der Waals Radien der Wasserstoff- und Halogenatome. Abhängig von der Art des verwendeten Kations bilden sich zwei verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen aus. Diese entstehen jeweils entweder von stickstoff- oder kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome. Solche Wechselwirkungen bzw. die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen können die Struktur und Eigenschaften der Verbindungen beeinflussen. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, darunter die Bindungslänge und der Bindungswinkel. Innerhalb der Chloro-, Bromo- und Iodocuprate(I) variiert die Länge dieser Bindungen jedoch sehr stark. In den folgenden Tabellen werden die Bindungslängen und -winkel dem Halogen nach sortiert gegenübergestellt. Dabei sind jeweils die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen mit zugehörigen Bindungswinkeln in jeder Verbindung aufgeführt.

In **Tabelle 4.2-1** sind die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen der synthetisierten Edukte aufgeführt. Dabei wurden bei den Iodiden die längeren Bindungen beobachtet, während die kürzeren Bindungen bei den Chloriden vorliegen. Zusätzlich zeigt sich, dass protonierte Kationen kürzere Bindungen ausbilden als alkylierte Kationen.

Tabelle 4.2-1 Kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der synthetisierten Edukte (X = Cl, Br, I).

Verbindung	N-H...X/ Å; α/ °	C-H...X/ Å; α/ °	Anion	Kation
E1	-	3.038(1); 162.3(1)	I	NMePip
E2	2.295(1); 168.6(1)	2.872(1); 160.5(1)	Br	HNEtPip
E3	2.570(1); 171.5(1)	-	I	HNEtPip
E4	-	3.161(1); 160.9(1)	I	EtNEtPip
E5	-	3.109(1); 152.6(1)	I	PropNEtPip
E6	2.198(1); 175.2(1)	2.949(1); 152.4(1)	Cl	3-MePipH
E7	2.360(1); 175.9(1)	2.965(1); 144.8(1)	Br	4-MePipH
E8	2.254(1); 174.2(1)	2.898(1); 153.8(1)	Cl	2,6-DiMePipH
E9	2.405(1); 176.1(1)	2.981(1); 156.8(1)	Br	2,6-DiMePipH
E10	-	2.820(1); 166.6(1)	Br	N,N-DiEt- 3,5-DiMePip

Zusammenfassung

In **Tabelle 4.2-2** sind die Daten der kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen der Chlorocuprate(I) aufgeführt. Dabei zeigt sich der klassische Trend, dass die Bindungen ausgehend von den Ammoniumprotonen kürzer sind als der Kohlenstoffwasserstoffe.

Tabelle 4.2-2 Kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der synthetisierten Chlorocuprate(I).

Verbindung	N-H...Cl/ Å; α/ °	C-H...Cl/ Å; α/ °	Anion	Kation
18	2.325(1); 172.2(1)	2.874(1); 135.8(1)	${}^1_{\infty}[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]$	3-MePipH
21	2.179(1); 174.6(1)	2.870(1); 137.8(1)	$[\text{CuCl}_2]$ ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_4\text{Cl}_8]$	3,5-DiMePipH

Tabelle 4.2-3 zeigt die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen mit zugehörigem Winkeln der charakterisierten Bromocuprate(I). Die protonierten Piperidin-Kationen in **5**, **6**, **7**, **14**, **16**, **19** und **20** bilden Brückenbindungen ausgehend von den Ammoniumprotonen. Bindungen, an denen eindimensionale Polyanionen beteiligt sind, neigen dazu länger zu sein als diejenigen mit nulldimensionalen Anionen. Bei der Betrachtung der Insel-Halogenocuprate(I) fällt auf, dass die Bindungslängen und -winkeln der $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ähnliche Werte aufweisen. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen C-H...Br weisen eine geringere Varianz in den Bindungslängen auf. Ein Ausreißer in dieser Reihe ist die Verbindung **8** mit einer Bindungslänge von 2.319(1) Å.

Tabelle 4.2-3 Kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der synthetisierten Bromocuprate(I).

Verbindung	N-H...Br/ Å; α/ °	C-H...Br/ Å; α/ °	Anion	Kation
1	-	2.828(1); 158.8(1)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	PentNMePip
2	-	2.862(1); 163.5(1)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	N,NDiEt- 3,5-DiMePip
5	2.395(1); 161.2(1)	2.933(1); 161.7(1)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	2-MePipH
6	2.425(1); 170.7(1)	2.851(1); 130.6(1)	$[\text{Cu}_4\text{Br}_{12}]$	4-MePipH
7	2.403(1); 173.6(1)	3.040(1); 169.1(1)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	3,5-DiMePipH
8	-	2.319(1); 158.6(1)	$[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$	EtNEtPip
9	-	2.829(1); 165.5(1)	$[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$	PropNEtPip
11	-	2.833(1); 168.3(1)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$	PropNMePip
14	2.461(1); 166.3(1)	2.990(1); 152.6(1)	${}^1_{\infty}[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	HPip
16	2.707(1); 141.0(1)	2.924(1); 160.7(1)	${}^1_{\infty}[\text{Cu}_5\text{Br}_7]$	HNEtPip
19	2.454(1); 171.8(1)	2.935(1); 155.4(1)	${}^1_{\infty}[\text{Cu}_3\text{Br}_6]$	3-MePipH
20	2.585(1); 176.6(1)	3.029(1); 153.7(1)	${}^1_{\infty}[\text{Cu}_3\text{Br}_4]$	2,6-DiMePipH

In **Tabelle 4.2-4** sind die Daten zu den kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen der neu synthetisierten Iodocupraten(I) aufgeführt. Bei der Untersuchung der Bindungslängen und -winkel, die von den Ammoniumprotonen ausgehen, fällt auf, dass sich die Bindung bei **13** deutlich von den restlichen Verbindungen unterscheidet, denn diese Bindung ist mit 2.995(1) Å deutlich länger und weist einen ungünstigeren Winkel (142.3(1) °) auf. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass es sich bei **13** um ein neutrales Halogenocuprat(I) handelt und es somit als schwacher Protonenakzeptor fungiert. Die Wasserstoffbrückenbindungen, die an den Polyanionen beteiligt sind, unterscheiden sich in ihrer Länge kaum von den Halogenocuprate, die an den nulldimensionalen Anionen beteiligt sind. Die Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungswinkel ist bei den Iodocupraten(I) nicht mehr so deutlich zu erkennen wie bei den Chloro- und Bromocupraten(I). In den vorherigen Fällen lag die kürzeste Bindung mit dem größten Winkel vor und umgekehrt.

Tabelle 4.2-4 Kürzeste Wasserstoffbrückenbindung mit zugehörigem Winkel der synthetisierten Iodocuprate(I).

Verbindung	N-H...Br/ Å; α/ °	C-H...Br/ Å; α/ °	Anion	Kation
3	-	3.108(1); 154.3(1)	[Cu ₂ I ₄]	PropNEtPip
4	-	3.057(1); 155.4(1)	[Cu ₂ I ₄]	BuNEtPip
10a	2.422(1); 167.8(1)	3.170(1); 124.3(1)	[Cu ₃ I ₆]	HNEtPip
10b	2.637(1); 161.9(1)	3.116(1); 158.7(1)	[Cu ₃ I ₆]	HNEtPip
12	2.631(1); 170.0(1)	3.127(1); 134.7(1)	[Cu ₃ I ₅]	NEtPip HNEtPip
13	2.995(1); 142.3(1)	-	[Cu ₂ I ₂ L ₂]	2,6-DiMePip
15	-	3.072(1); 108.6(1)	¹ _∞ [Cu ₂ I ₃]	PropNMePip
17	-	3.021(1); 150.7(1)	¹ _∞ [Cu ₄ I ₆]	EtNEtPip

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich, dass die Wasserstoffbrückenbindungen der Halogenocuprate(I) in guter Übereinstimmung mit den bekannten Trends stehen. Dabei wurde in den meisten Fällen ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen den Bindungslängen und den Bindungswinkel beobachtet. Zusätzlich weisen die N-H...X Wasserstoffbrückenbindungen eine deutlich kürzere Länge auf als die C-H...X Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I). Im Vergleich zu den Insel-Halogenocuprate sind die Polyanionen in den *catena*-Halogenocupraten(I) teilweise sehr starr in ihrer Konformation. Der Abstand zwischen den Polyanionen als zusätzliche Variable der Packung ermöglicht teilweise kürzere Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen.

4.3 Übersicht der physikalischen Eigenschaften

Die Lumineszenzeigenschaften von Halogenocuprate(I) sind ebenfalls ein interessantes Forschungsgebiet im Rahmen dieser Arbeit. **Tabelle 4.3-1** fasst alle die Lumineszenzinformationen der in dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen zusammen. Hierbei wurden die Emissionsmaxima bei Raum- und Tieftemperatur, die Verschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen auf 77 K sowie die Abklingzeiten (RT & TT) genauer betrachtet. Von den 21 neu synthetisierten Verbindungen zeigen nur vier bei 77 K eine Lumineszenz, im Vergleich zu den anderen, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K eine deutliche Lumineszenz aufweisen. Bei den vier Verbindungen handelt es sich um *catena*-Halogenocuprate. Daraus lässt sich schließen, dass die Insel-Halogenocuprate(I) photoaktiver sind. Diese Beobachtung stützt auch die Forschungen von C. Meier-Rümmele, die drauf hinweisen, dass ein Trend erkennbar ist: Ein- und zweidimensionale Halogenocuprate(I) zeigen bei Raumtemperatur seltener Lumineszenz als die Insel-Halogenocuprate(I).^[60] Durch das zunehmende Ligandenfeld entlang der Reihe I, Br und Cl werden die *d*-Orbitale, die das HOMO bilden, stärker angehoben. Dies führt zu Verringerung der HOMO-LUMO-Separation und einer langwelligeren Emission. So erfolgt bei **18** und **19** eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums des Chlorocuprates(I) gegenüber demjenigen des Bromocuprats(I). Dies wurde ebenfalls bei den Verbindungen **1 – 4** beobachtet, wo das Emissionsmaximum des Iodocuprates(I) im Vergleich zum Bromocuprates(I) blauverschoben ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen **5**, **6** und **7** das identische Komplexanion $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{4-}$ enthalten, jedoch signifikante unterschiedliche Emissionsmaxima aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, Iodo- oder Chloroanaloge Verbindungen für eine weitere Analyse der Lumineszenzeigenschaften zu erhalten. Beim Vergleichen mit der literaturbekannten Verbindung der Iodoanaloge mit einem Emissionsmaximum von 475 nm zeigt es ebenfalls den oben genannten Trend.

Alle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Verbindungen zeigen eine deutliche Verringerung der Halbwertsbreite des Emissionsbandes beim Abkühlen auf 77K. Dieses Phänomen ist unabhängig von der Struktur des Komplexanions. In den meisten Fällen halbiert sich die Halbwertsbreite.

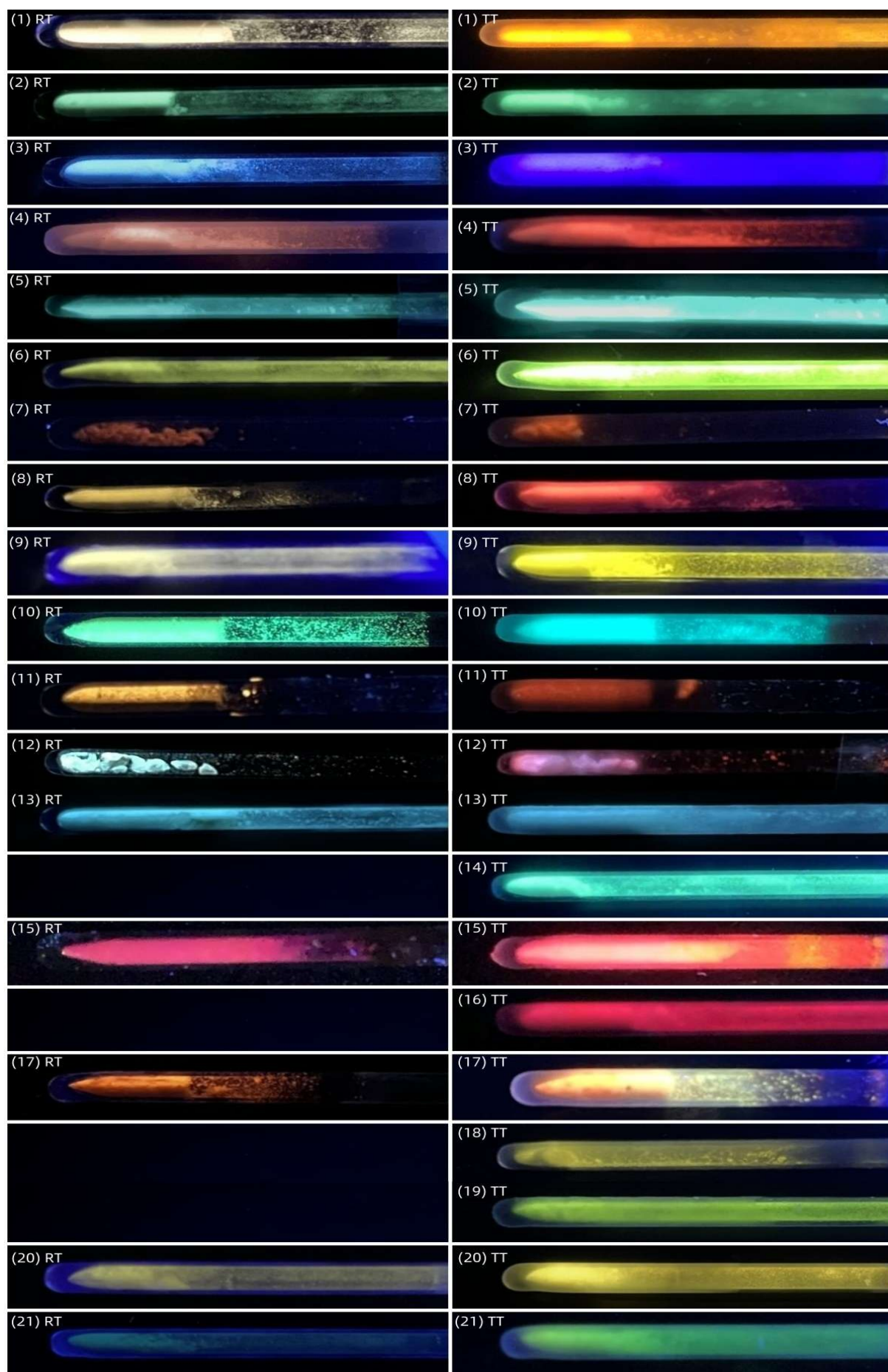
Des Weiteren hängt die Lumineszenzabklingzeit von der Temperatur ab. Beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 77 K zeigen alle Verbindungen eine deutliche Zunahme der Abklingzeiten. Teilweise kann eine vielfache Zunahme beobachtet werden. Beispielsweise nimmt die Abklingzeit bei Verbindung **5** von 27.0 μs (RT) auf 270 μs (TT) zu.

Zusammenfassung

Tabelle 4.3-1 Übersicht aller Halogenocuprate(I) dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Lumineszenzdaten.

Verbindung/ Anioncluster	Emissions- maximum		Emissions- maximum		$\Delta\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^{\text{a)}$	Abklingzeit/ μs (RT)	Abklingzeit/ μs (TT)
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (RT)	nm	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (TT)	nm			
1 [Cu ₂ Br ₄]	560		620		+60	270	683
2 [Cu ₂ Br ₄]	510		515		+5	-	-
3 [Cu ₂ I ₄]	455		430		-25	1.60	1.77
4 [Cu ₂ I ₄]	470, 620		470, 645		+25	6.34	17.28
5 [Cu ₂ Br ₆]	495		490		-5	27.0	270
6 [Cu ₂ Br ₆]	560		530, 641	580,	- ^{b)}	49.33	-
7 [Cu ₂ Br ₆]	660		690		+30	-	-
8 [Cu ₄ Br ₆]	650		695		+45	14.24	96.40
9 [Cu ₄ Br ₆]	625		580, 700		- ^{b)}	38.10	68.80, 89.19
10 [Cu ₃ I ₆]	515		490		-25	0.8	1.8
11 [Cu ₂ Br ₄] ₂ [Cu ₄ Br ₆]	655		700		+45	42.7	101
12 [Cu ₃ I ₅]	480		630		+150	5.00	-
13 [Cu ₂ I ₂ L ₂]	480		485		+5	4.71	-
14 [Cu ₂ Br ₄] _n	-		510		-	-	194.7
15 [Cu ₂ I ₃] _n	725		630		-95	0.14	9.97
16 [Cu ₅ Br ₇] _n	-		660		-	-	-
17 [Cu ₄ I ₆] _n	700		640		-60	-	4.19
18 [Cu ₃ Cl ₆] _n	-		560		-	-	76.3
19 [Cu ₃ Br ₆] _n	-		540		-	-	46.57
20 [Cu ₃ Br ₄] _n	565		580		+15	-	260.98
21 [CuCl ₂] ₂ [Cu ₄ Cl ₈] _n	520		510, 700		- ^{b)}	-	-

a) Verschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen auf 77 K; b) keine Verschiebung bestimmbar



5 Literaturverzeichnis

- [1] C. H. Arnby, S. Jagner, I. Dance, *CrystEngComm* **2004**, 6, 257–275.
- [2] K. P. Bigalke, A. Hans, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 563, 96–104.
- [3] M. Hoyer, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598, 151–162.
- [4] A. K. Nurtaeva, E. M. Holt, *Acta Crystallogr. C.* **1998**, 54, 594–597.
- [5] J. A. Baglio, H. A. Weakliem, F. Demelio, P. A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 795–801.
- [6] R. P. Hammond, D. J. Chesnut, J. A. Zubieta, *J. Solid State Chem.* **2001**, 158, 55–60.
- [7] S. Jagner, G. Helgesson, **1991**, pp. 1–45.
- [8] S. Khatua, A. Majumdar, *J. Mol. Struct.* **2016**, 1120, 267–273.
- [9] W.-Z. Fu, D. Wu, Z.-H. Zhang, L. Huang, Y.-Y. Niu, *Synth. React. Inorg. M.* **2012**, 42, 878–881.
- [10] S.-H. Liu, J.-D. Chen, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6499–6501.
- [11] M. Asplund, S. Jagner, R. Hämäläinen, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1984**, 38a, 129–134.
- [12] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **1984**, 38a, 807–811.
- [13] A. K. Nurtaeva, G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallogr. C.* **1998**, 54, 597–600.
- [14] S. Mishra, E. Jeanneau, H. Chermette, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Dalton Trans.* **2008**, 620–630.
- [15] G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallogr. C.* **1994**, 50, 1576–1578.
- [16] R. Frydrych, T. Muschter, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 679–688.
- [17] S. Andersson, S. Jagner, M. Nygren, H. Møllendal, C. J. Nielsen, F. Urso, J. Weidlein, R. A. Zingaro, *Acta Chem. Scand.* **1986**, 40a, 177–181.
- [18] J. Song, Y. Hou, L. Zhang, Y. Fu, *CrystEngComm* **2011**, 13, 3750.
- [19] S. Maderlehner, *Dissertation, Universität Regensburg* **2015**.
- [20] N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 665–667.
- [21] Z.-H. Wei, C.-Y. Ni, H.-X. Li, Z.-G. Ren, Z.-R. Sun, J.-P. Lang, *ChemComm.* **2013**, 49, 4836.
- [22] A. Canty, L. Engelhardt, P. Healy, J. Kildea, N. Minchin, A. White, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 1881.
- [23] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Crystallogr. C.* **1987**, 43, 1089–1091.

-
- [24] K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, N. V. Pervukhina, D. Yu. Naumov, E. G. Boguslavsky, M. B. Bushuev, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 515–524.
- [25] E. Boess, M. Van Hoof, S. L. Birdsall, M. Klussmann, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 1972–1980.
- [26] S. Andersson, M. Håkansson, S. Jagner, *Inorganica. Chim. Acta* **1993**, 209, 195–199.
- [27] M. Asplund, S. Jagner, S. Husebye, G. Hinsche, E. Uhlemann, *Acta Chem. Scand.* **1984**, 38a, 297–301.
- [28] X. Yang, S. M. H. Qaid, B. Wang, W. Cai, Q. Qian, Z. Zang, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 18591–18598.
- [29] W. Zhang, J. Liu, J. Liu, K. Song, Y. Li, Z. Chen, H. Li, R. Jiang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4234–4244.
- [30] G. Helgesson, S. Jagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2413–2420.
- [31] S. Andersson, S. Jagner, I. Søjtofte, A. Thorlacius, F. Salvatore, *Acta Chem. Scand.* **1985**, 39a, 181–186.
- [32] E. Jalilian, S. Lidin, *CrystEngComm* **2011**, 13, 5730.
- [33] 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.
- [34] P. Hao, Y. Qiao, T. Yu, J. Shen, F. Liu, Y. Fu, *RSC Adv.* **2016**, 6, 53566–53572.
- [35] C. Golz, P. Eckert, C. Strohmann, *Z. Naturforsch. B* **2014**, 69, 1395–1401.
- [36] M. A. S. Goher, A. E. H. Abdou, B.-S. Luo, T. C. W. Mak, *J. Coord. Chem.* **1995**, 36, 71–80.
- [37] K. Wang, A. K. Chinnam, N. Petrutik, E. P. Komarala, Q. Zhang, Q.-L. Yan, R. Dobrovetsky, M. Gozin, *J. Mater. Chem. A Mater.* **2018**, 6, 22819–22829.
- [38] E. Goreshnik, *CrystEngComm* **2021**, 23, 7171–7178.
- [39] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *CrystEngComm* **2012**, 14, 3894.
- [40] H. Hartl, I. Brüdgam, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 936–941.
- [41] E. Jalilian, S. Lidin, *Acta Crystallogr. C.* **2010**, 66, m227–m230.
- [42] Q. Hou, J.-J. Zhao, T.-Q. Zhao, J. Jin, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 1756–1760.
- [43] X.-F. Jiang, Q. Wei, B.-D. Ge, A.-P. Fu, J.-H. Li, G.-M. Wang, *Opt. Mater. (Amst)* **2020**, 109, 110376.
- [44] H. Chan, Y. Chen, M. Dai, C.-N. Lü, H.-F. Wang, Z.-G. Ren, Z.-J. Huang, C.-Y. Ni, J.-P. Lang, *CrystEngComm* **2012**, 14, 466–473.
-

- [45] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 569–570.
- [46] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, R. Sillanpää, L. Fernholt, C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **1984**, 38a, 57–62.
- [47] M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2010**, 12, 1589.
- [48] 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.
- [49] Z.-C. Yang, K.-Y. Song, P.-K. Zhou, L.-L. Zong, H.-H. Li, Z.-R. Chen, R. Jiang, *CrystEngComm* **2022**, 24, 4940–4947.
- [50] N. Salah, B. Hamdi, A. Ben Salah, *J. Clust. Sci.* **2016**, 27, 1777–1795.
- [51] E. Boess, D. Sureshkumar, A. Sud, C. Wirtz, C. Farès, M. Klussmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8106–8109.
- [52] S. L. Li, F. Q. Zhang, X. M. Zhang, *ChemComm.* **2015**, 51, 8062–8065.
- [53] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [54] C. Brink, A. R. van Arkel, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 506–510.
- [55] H. Zhao, Z.-R. Qu, Q. Ye, B. F. Abrahams, Y.-P. Wang, Z.-G. Liu, Z. Xue, R.-G. Xiong, X.-Z. You, *Chem. Mat.* **2003**, 15, 4166–4168.
- [56] Z. Song, B. Yu, L. Meng, G. Liu, Y. Dang, *Mater. Adv.* **2022**, 3, 2447–2455.
- [57] R. P. Hammond, M. Cavaluzzi, R. C. Haushalter, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1288–1292.
- [58] A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, L. Yu. Ukhin, N. A. Dolgoplova, *Inorganica Chim. Acta* **1982**, 63, 17–22.
- [59] M. E. Vilsmeier, *Dissertation, Universität Regensburg* **2018**.
- [60] C. Meier-Rümmele, *Dissertation, Universität Regensburg* **2021**.
- [61] S. Fäth, *Dissertation, Universität Regensburg* **2021**.
- [62] S. Andersson, S. Jagner, A. G. Sykes, M. Leskelä, E. Hoyer, *Acta Chem. Scand.* **1985**, 39a, 297–305.
- [63] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508–512.
- [64] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712–3754.
- [65] T. F. Faessler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380–5381.
- [66] K. L. Stevenson, R. S. Dhawale, A. Horváth, O. Horváth, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3670–3676.

- [67] S. Ahrland, P. Bläuenstein, B. Tagesson, D. Tuhtar, J. Sjöblom, T. G. Strand, V. F. Sukhoverkhov, *Acta Chem. Scand.* **1980**, *34a*, 265–272.
- [68] S. Ahrland, B. Tagesson, P. Salomaa, H. Svanholt, P. Hagenmuller, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31a*, 615–624.
- [69] S. Ahrland, K. Nilsson, B. Tagesson, A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taugbøl, *Acta Chem. Scand.* **1983**, *37a*, 193–201.
- [70] J.-A. van den Berg, K. R. Seddon, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 643–661.
- [71] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063–5070.
- [72] E. Jalilian, R.-Z. Liao, F. Himo, H. Brismar, F. Laurell, S. Lidin, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4729–4734.
- [73] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [74] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [75] I. Dance, M. Scudder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 481–486.
- [76] I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3755–3769.
- [77] J. J. Perry, G. J. McManus, M. J. Zaworotko, *ChemComm.* **2004**, 2534–2535.
- [78] I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1587–1594.
- [79] I. Boldog, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, K. V. Domasevitch, *Acta Crystallogr. C.* **2009**, *65*, o248–o252.
- [80] P. A. W. Dean, I. G. Dance, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Acta Crystallogr. C.* **2001**, *57*, 1030–1031.
- [81] E. D'Oria, D. Braga, J. J. Novoa, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 792–798.
- [82] Q. Hou, X.-J. Qu, J. Jin, J.-J. Zhao, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Clust. Sci.* **2011**, *22*, 715–722.
- [83] E. Jalilian, R.-Z. Liao, F. Himo, H. Brismar, F. Laurell, S. Lidin, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4729–4734.
- [84] R.-Y. Wang, X.-J. Qu, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Clust. Sci.* **2021**, *32*, 193–197.
- [85] T. Xu, Y. Li, M. Nikl, R. Kucerkova, Z. Zhou, J. Chen, Y. Y. Sun, G. Niu, J. Tang, Q. Wang, G. Ren, Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 14157–14164.
- [86] S. Maderlehner, M. J. Leitzl, H. Yersin, A. Pfitzner, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19305–19313.
- [87] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3648.
- [88] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Kloppe, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2292–2305.

- [89] S. Wang, E. E. Morgan, S. Panuganti, L. Mao, P. Vishnoi, G. Wu, Q. Liu, M. G. Kanatzidis, R. D. Schaller, R. Seshadri, *Chem. Mat.* **2022**, *34*, 3206–3216.
- [90] D. M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13509–13520.
- [91] V. Pawlowski, G. Knör, C. Lennartz, A. Vogler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3167–3171.
- [92] P. C. Ford, A. Vogler, *Acc Chem. Res.* **1993**, *26*, 220–226.
- [93] M. Vitale, W. E. Palke, P. C. Ford, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8329–8336.
- [94] M. Vitale, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 3–16.
- [95] C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 869–874.
- [96] E. Cariati, J. Bourassa, *ChemicalComm.* **1998**, 1623–1624.
- [97] E. Cariati, X. Bu, P. C. Ford, *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 3385–3391.
- [98] M. J. Leitzl, F.-R. Kuchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11823–11836.
- [99] Z. Liu, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 230–236.
- [100] C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2153–2156.
- [101] X. Liu, Guo, A.-Q. Wu, L.-Z. Cai, J.-S. Huang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4282–4286.
- [102] M. Vitale, C. K. Ryu, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 561–566.
- [103] Arnd. Vogler, Horst. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7211–7212.
- [104] K. R. Kyle, J. DiBenedetto, P. C. Ford, *J. Chem. Soc. ChemComm.* **1989**, 714–715.
- [105] N. P. Rath, E. M. Holt, K. Tanimura, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3934–3938.
- [106] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10576–10584.
- [107] K. R. Kyle, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5005–5006.
- [108] D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, *Chem. Mat.* **2013**, *25*, 4471–4486.
- [109] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [110] R. Czerwieniec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9826–9830.
- [111] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301.
- [112] R. Czerwieniec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322–4327.

- [113] Z. Liu, J. Qiu, F. Wei, J. Wang, X. Liu, M. G. Helander, S. Rodney, Z. Wang, Z. Bian, Z. Lu, M. E. Thompson, C. Huang, *Chem. Mat.* **2014**, 26, 2368–2373.
- [114] M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 6578–6590.
- [115] F. Wu, J. Li, H. Tong, Z. Li, C. Adachi, A. Langlois, P. D. Harvey, L. Liu, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, X. Zhu, *J. Mater. Chem. C. Mater.* **2015**, 3, 138–146.
- [116] Georg Brauer, *Handbuch Der Präparativem Anorganischen Chemie*. 3., Ferdinand Enke Verlag, **1987**.
- [117] P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke, *Amines, Aliphatic*, Wiley, **2015**.
- [118] Y. Zhao, X. Yue, X. Wang, D. Huang, X. Chen, *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, 412, 90–95.
- [119] A. K. Ghosh, G. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3704–3705.
- [120] X. Wu, Y. Chen, H. Aloysius, L. Hu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 1030–1035.
- [121] N. Shakya, N. C. Srivastav, S. Bhavanam, C. Tse, N. Desroches, B. Agrawal, D. Y. Kunitomo, R. Kumar, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 4088–4097.
- [122] G. Wang, N. Yuan, J. Zhang, M. Qin, S. Dong, Y. Wang, *Nano Res.* **2023**, 17, 1737–1747.
- [123] R. Maghamifar, S. Sheikhi-Mohammareh, H. Beyzaei, Z. Ebrahimnezhad, A. Shiri, *J. Iran. Chem. Soc.* **2023**, 20, 2297–2305.
- [124] M. L. Hoefle, L. T. Blouin, R. W. Fleming, S. Hastings, J. M. Hinkley, T. E. Mertz, T. J. Steffe, C. S. Stratton, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 12–19.
- [125] A. K. Tripathi, A. K. Ray, S. K. Mishra, *Beni. Suef. Univ. J. Basic. Appl. Sci.* **2022**, 11, 16.
- [126] M. Bajda, D. Łażewska, J. Godyń, P. Zaręba, K. Kuder, S. Hagenow, K. Łątka, E. Stawarska, H. Stark, K. Kieć-Kononowicz, B. Malawska, *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 185, 111785.
- [127] T. Belhocine, S. A. Forsyth, H. Q. N. Gunaratne, M. Nieuwenhuyzen, P. Nockemann, A. V. Puga, K. R. Seddon, G. Srinivasan, K. Whiston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 10398–10416.
- [128] J. Y. Kazock, M. Taggougui, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, *Synthesis (Stuttg)* **2007**, 3776–3778.
- [129] Z. G. Le, Z. C. Chen, Y. Hu, Q. G. Zheng, *Synthesis (Stuttg)* **2004**, 1951–1954.
- [130] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017–1032.
- [131] H. Chen, D. Hiller, J. Hudson, C. Westenbroek, *IEEE Trans. Magn.* **1984**, 20, 24–26.

- [132] R. Kniep, A. Rabenau, **1983**, pp. 145–192.
- [133] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend, *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, 6, 693–700.
- [134] A. H. N. Mousa, *J. Chem. Thermodyn.* **1981**, 13, 201–202.
- [135] D. Ambrose, I. J. Lawrenson, *J. Chem. Thermodyn.* **1972**, 4, 755–761.
- [136] P. P. Mazzeo, L. Maini, A. Petrolati, V. Fattori, K. Shankland, D. Braga, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9448.
- [137] STOE WinXPow, Version 3.10, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [138] Origin, Version 2020, OriginLab, Northhampton, MA, **2020**.
- [139] CrysAlisPro, Aglient Technologies, Version 1.172.38.43, **2017**.
- [140] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [141] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112–122.
- [142] Diamond, 4.6.2 ed., Crystal Impac GbR, Bonn, Germany, **2020**.
- [143] B. ConQuest, **2002**.
- [144] CCDC, Cambridge Crystallographic Data Centre, Groom, **2016**.
- [145] Varian Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solution, Version 4.1.0.101, Varian Inc., **2006**.
- [146] E. J. Bowen, P. D. Lawley, *Nature (London, U.K)* **1949**, 164, 572–573.
- [147] Y. V. Konobeev, Izd. "Nauka" Leningrad. Otd., **1969**, 209–213.
- [148] W. Beichel, U. P. Preiss, B. Benkmil, G. Steinfeld, P. Eiden, A. Kraft, I. Krossing, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2153–2161.
- [149] Q. Xu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2012**, 68, o1654–o1654.
- [150] S. Andersson, S. Jagner, A. Kjekshus, F. Salvatore, L. Niinistö, *Acta Chem. Scand.* **1987**, 41a, 230–236.
- [151] S. Andersson, S. Jagner, M. V. Popik, N. I. Sadova, D. Shaieb, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Acta Chem. Scand.* **1988**, 42a, 691–697.
- [152] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, A. Camus, N. Marsich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 37–45.
- [153] N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 311.
- [154] E. Redel, C. Röhr, C. Janiak, *Chem. Comm.* **2009**, 2103.
- [155] W.-T. Chen, D.-S. Liu, Z.-G. Luo, H.-L. Chen, J.-H. Liu, *J. Chem. Res.* **2011**, 35, 491–493.

-
- [156] B. R. M. Lake, A. Ariaftard, C. E. Willans, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12729–12733.
- [157] M. Asplund, S. Jagner, R. Hämäläinen, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *38a*, 135–139.
- [158] W.-X. Chai, J. Lin, L. Song, L.-S. Qin, H.-S. Shi, J.-Y. Guo, K.-Y. Shu, *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 1226–1232.
- [159] M. Asplund, S. Jagner, J. B. Boyce, T. Claeson, H. Ohtaki, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *38a*, 411–414.
- [160] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, P. Klæboe, E. Hoyer, *Acta Chem. Scand.* **1982**, *36a*, 751–755.
- [161] G. M. Carignan, S. J. Teat, X. Hei, J. Li, *J Lumin.* **2024**, *269*, 120435.
- [162] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 550–551.
- [163] R. J. Murray-Watson, S. D. Pike, *Organometallics* **2020**, *39*, 3759–3767.
- [164] X. Liu, Y. Li, L. Zhou, M. Li, Y. Zhou, R. He, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2200944.
- [165] W.-H. Fang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 3949–3951.
- [166] C. Hasselgren, S. Jagner, *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *336*, 137–141.
- [167] Y.-H. Xiao, Z.-K. Sun, X.-X. Hu, L. Li, X.-J. Yang, H. Yuan, Y.-X. Wu, Z.-P. Du, *Wuji Huaxue Xuebao* **2016**, *32*, 1659.
- [168] S. Chen, J. Gao, J. Chang, Y. Li, C. Huangfu, H. Meng, Y. Wang, G. Xia, L. Feng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17513–17520.
- [169] R. Gautier, C. Latouche, M. Paris, F. Massuyeau, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 45537.
- [170] M. Asplund, S. Jagner, A. F. Andresen, M. Maeda, H. Ohtaki, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *38a*, 725–730.
- [171] D.-Y. Li, J.-H. Wu, X.-Y. Wang, X.-Y. Zhang, C.-Y. Yue, X.-W. Lei, *Chem. Mat.* **2023**, *35*, 6598–6611.
- [172] P. Fu, S. Geng, R. Mi, R. Wu, G. Zheng, B. Su, Z. Xia, G. Niu, J. Tang, Z. Xiao, *EEM.* **2024**, *7*, e12518.
- [173] J. T. Mague, *Acta Crystallogr. C.* **1998**, *54*.
- [174] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2329.
- [175] K. Chen, B. Chen, L. Xie, X. Li, X. Chen, N. Lv, K. Zheng, Z. Liu, H. Pi, Z. Lin, A. L. Rogach, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2310561.
- [176] A. V. Artem'ev, M. P. Davydova, A. S. Berezin, D. G. Samsonenko, I. Y. Bagryanskaya, V. K. Brel, X. Hei, K. A. Brylev, O. I. Artyushin, L. E. Zelenkov, I. I. Shishkin, J. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 31000–31009.
-

- [177] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11721–11731.
- [178] A. Nurtaeva, E. M. Holt, *Acta Crystallogr. C* **1999**, 55, 1453–1457.
- [179] C. Latouche, R. Gautier, R. Génois, F. Massuyeau, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 4628–4634.
- [180] S. Andersson, S. Jagner, M. Nilsson, J. Korvenranta, E. Hoyer, *Acta Chem. Scand.* **1985**, 39a, 423–428.
- [181] J. Wu, J.-L. Qi, Y. Guo, S. Yan, W. Liu, S.-P. Guo, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, 11, 156–163.
- [182] A. Pfitzner, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1555–1560.
- [183] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1032–1039.
- [184] R. D. Willett, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357, 1579–1582.
- [185] S. Haddad, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 809–811.
- [186] J. L. Wikaira, R. J. Butcher, Ü. Kersen, M. M. Turnbull, *J. Coord. Chem.* **2016**, 69, 57–71.
- [187] H. Peng, S. Yao, Y. Guo, R. Zhi, X. Wang, F. Ge, Y. Tian, J. Wang, B. Zou, B. Zou, *J. Phys. Chem. L.* **2020**, 11, 4703–4710.
- [188] Y. Gao, Z. Xu, L. Ye, Y. Wang, X. Zhuang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 2472–2477.
- [189] T. Chivers, Z. Fu, L. K. Thompson, *ChemComm.* **2005**, 2339.
- [190] A. B. Corradi, M. R. Cramarossa, T. Manfredini, L. P. Battaglia, G. Pelosi, A. Sacconi, F. Sandrolini, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.* **1993**, 3587.
- [191] G.-N. Liu, R.-Y. Zhao, H. Xu, Z.-H. Wang, Q.-S. Liu, M. Z. Shahid, J.-L. Miao, G. Chen, C. Li, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2306–2317.
- [192] T. Zhou, Y. Wang, H. Zhang, Z. Pan, X. Ma, Y. Sun, H. Chen, L. Wang, W. Jiang, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 7376–7384.
- [193] Z. Zhang, Y. Niu, S. Ng, B. Wu, H. Hou, *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 1683–1694.
- [194] M. Lachkar, I. Halime, A. Bezgour, B. El Bali, M. Dusek, K. Fejfarova, S. Siddiq, B. P. Marasini, S. Noreen, A. Khan, S. Rasheed, M. I. Choudhary, *Medicinal Chemistry Research* **2012**, 21, 4290–4300.
- [195] M. E. Straumanis, L. S. Yu, *Acta Crystallographica Sec. A* **1969**, 25, 676–682.
- [196] L. Lian, P. Zhang, J. Gao, D. Zhang, J. Zhang, *Chem. Mat.* **2023**, 35, 9339–9345.
- [197] W.-L. Zhang, M. Liu, C.-J. Ma, L.-R. Zhang, Z.-P. Huang, Y.-X. Zai, Q. Yang, Y.-Y. Niu, Y. Liang, *Inorganica Chim. Acta* **2015**, 426, 80–88.

-
- [198] A. Mensah, W.-M. Chen, E. V. Kweku, P.-L. Liu, J.-J. Shao, F.-M. Wang, L.-Z. Chen, *CrystEngComm* **2023**, 25, 5722–5729.
- [199] W. Liu, K. Zhu, S. J. Teat, G. Dey, Z. Shen, L. Wang, D. M. O'Carroll, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9281–9290.
- [200] K. Biradha, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2397–2398.
- [201] G. F. Manbeck, W. W. Brennessel, C. M. Evans, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2834–2843.
- [202] V. J. Argyle, M. Roxburgh, L. R. Hanton, *CrystEngComm* **2014**, 16, 6345–6353.
- [203] P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1917.
- [204] N. P. Rath, J. L. Maxwell, E. M. Holt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2449–2453.
- [205] J. Dyason, L. Engelhardt, P. Healy, A. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 2201.
- [206] S. Cheon, T. H. Kim, Y. Jeon, J. Kim, K.-M. Park, *CrystEngComm* **2013**, 15, 451–454.
- [207] G. Park, H. Yang, T. H. Kim, J. Kim, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 961–968.
- [208] P. C. Healy, C. Pakawatchai, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS* **1983**.
- [209] J. A. Campbell, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1937–1982.
- [210] L. Wang, H. Sun, C. Sun, D. Xu, J. Tao, T. Wei, Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, W. Bi, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 2766–2773.
- [211] Q. Hu, C. Zhang, X. Wu, G. Liang, L. Wang, X. Niu, Z. Wang, W. Si, Y. Han, R. Huang, J. Xiao, D. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62.
- [212] P. C. Healy, C. Pakawatchai, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1905.
- [213] D.-C. Han, Y.-H. Tan, Y. Liu, X.-W. Fan, Y.-Z. Tang, H. Zhang, T.-T. Ying, *Inorganica Chim. Acta* **2021**, 527, 120544.
- [214] M. Elsayed Moussa, J. Braese, C. Marquardt, M. Seidl, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2501–2505.
- [215] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, M. Crew, D. H. Gregory, P. Hubberstey, M. Schröder, A. Deveson, D. Fenske, L. R. Hanton, *ChemComm.* **2001**, 1432–1433.
- [216] V. Schramm, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 714–718.
- [217] E. Redel, M. Fiederle, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1139–1147.
- [218] W. Büsse, H. Fischer, E. Gruner, *Naturwissenschaften* **1935**, 23, 740–740.
- [219] D. E. Belikova, S. A. Fateev, V. N. Khrustalev, E. I. Marchenko, E. A. Goodilin, S. Wang, A. B. Tarasov, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 7152–7160.
-

-
- [220] A. V. Artem'ev, A. S. Berezin, I. V. Taidakov, I. Yu. Bagryanskaya, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2195–2203.
- [221] K. M. German Empetla, J. J. Vazquez Bravo, A. Perez-Benitez, S. Bernes, *CSD Communication* **2021**.
- [222] T. Komm, D. Biner, A. Neels, K. Krämer, *Crystals (Basel)* **2012**, 2, 1434–1440.
- [223] C.-Y. Yue, N. Lin, L. Gao, Y.-X. Jin, Z.-Y. Liu, Y.-Y. Cao, S.-S. Han, X.-K. Lian, B. Hu, X.-W. Lei, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 10151–10159.
- [224] W. Wang, L. Zhang, X.-B. Xu, Q. Ye, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 626–631.
- [225] L. Karanović, D. Poleti, T. Đorđević, *Acta Crystallogr. C. Struct. Chem.* **2014**, 70, 1021–1024.
- [226] H. Zhu, Z. Yu, H. Cai, X. You, J. J. Vittal, G. Tan, *Chem. Lett.* **1999**, 28, 289–290.
- [227] H. Paulsson, A. Fischer, L. Kloo, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online* **2004**, 60, m548–m550.
- [228] D.-Q. Zhang, Q.-F. Xu, J.-X. Chen, Q. Liu, Y.-J. Zhu, J.-P. Lang, *Wuji Huaxue Xuebao* **2003**, 19, 1232.
- [229] 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.
- [230] P. Hao, W. Wang, L. Zhang, J. Shen, Y. Fu, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 287–292.
- [231] M. A. Tershansy, A. M. Goforth, L. Peterson, M. C. Burns, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 895–906.
- [232] F. Liu, P. Hao, T. Yu, Q. Guan, Y. Fu, *J. Mol. Struct.* **2016**, 1119, 431–436.
- [233] H.-H. Li, Z.-R. Chen, J.-Q. Li, H.-B. Zhan, W.-X. Zhang, C.-C. Huang, C. Ma, B. Zhao, *J. Solid. State. Chem.* **2006**, 179, 1415–1420.
- [234] R. Wen, X. Ma, K. Zhang, X. Zhang, Q. Gu, H. Sun, Y. Jian, G. Zhang, Y. Wang, Z. Gao, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 8521–8528.
- [235] Y.-Y. Niu, Z.-Y. Li, S.-M. Li, F.-R. Wang, *J. Mol. Struct.* **2018**, 1173, 763–769.
- [236] S. F. Haddad, M. A. AlDamen, R. D. Willett, B. Twamley, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online* **2004**, 60, m76–m78.
- [237] Y. Niu, H. Hou, N. Zhang, Y. Zhu, *CSD Communication* **2009**.
- [238] R. Isenberg, P. Krieger-Beck, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202200020.
- [239] A.V.Pavlyuk, V.N.Davydov, M.G.Mys'kiv, *Koordinatsionnaia khimiia* **2003**, 29, 213.
-

6 Anhang

6.1 Verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in **Tabelle 6.1.1.** aufgelistet.

Tabelle 6.1-1. Liste der Verwendete Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Aggregatzustand	Hersteller
Kupfer(I)-Chlorid	97%	fest	Alfa Aesar
Kupfer(I)-Bromid	99%	fest	Riedel de Haën
Kupfer(I)-Iodid	≥99.8%	fest	Fluka
Piperidin	99%	flüssig	Sigma-Aldrich
N-Methylpiperidin	99%	flüssig	Acros Organics
N-Ethylpiperidin	99%	flüssig	Sigma-Aldrich
2-Methylpiperidin	98%	flüssig	Sigma-Aldrich
3-Methylpiperidin	≥98.5%	flüssig	Sigma-Aldrich
4-Methylpiperidin	96%	flüssig	Sigma-Aldrich
2,6-Dimethylpiperidin	>99%	flüssig	Tokyo Chemical Industry
3,5-Dimethylpiperidin	>98%	flüssig	Tokyo Chemical Industry
Chlorwasserstoffsäure (37%)	p.a.	flüssig	Fisher Scientific
Bromwasserstoffsäure (62%)	p.a.	flüssig	Merck
Iodwasserstoffsäure (57%)	p.a.	flüssig	Merck
1-Bromethan	>99.0%	flüssig	Tokyo Chemical Industry
1-Iodethan	>99.0%	flüssig	Tokyo Chemical Industry
1-Brompropan	>98%	flüssig	Tokyo Chemical Industry
1-Iodpropan	99%	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Iodbutan	99%	flüssig	Sigma-Aldrich
1-Brompentan	98%	flüssig	Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid	>85%	fest	Merck
Kaliumiodid	99%	fest	Sigma-Aldrich
Aceton	p.a.	flüssig	Sigma-Aldrich
Ethanol	p.a.	flüssig	Sigma-Aldrich
Ethylacetat	p.a.	flüssig	Acros Organics

6.2 Pulverdiffraktogramme

In diesem Kapitel sind alle Pulverdiffraktogramme der in dieser Arbeit diskutierte Verbindungen in Abbildungen dargestellt. Alle Diffraktogramme wurden, wenn nicht anders beschrieben bei Raumtemperatur aufgenommen. Die aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramme sind alle mit negativer Intensität aufgetragen. Von **E8**, **7** und **12** sind keine Diffraktogramme abgebildet, da diese Verbindung sich aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaft beim Mörsern der Substanz verflüssigt bzw. eine Phasenumwandlung aufweist.

6.2.1 Piperidinkationen

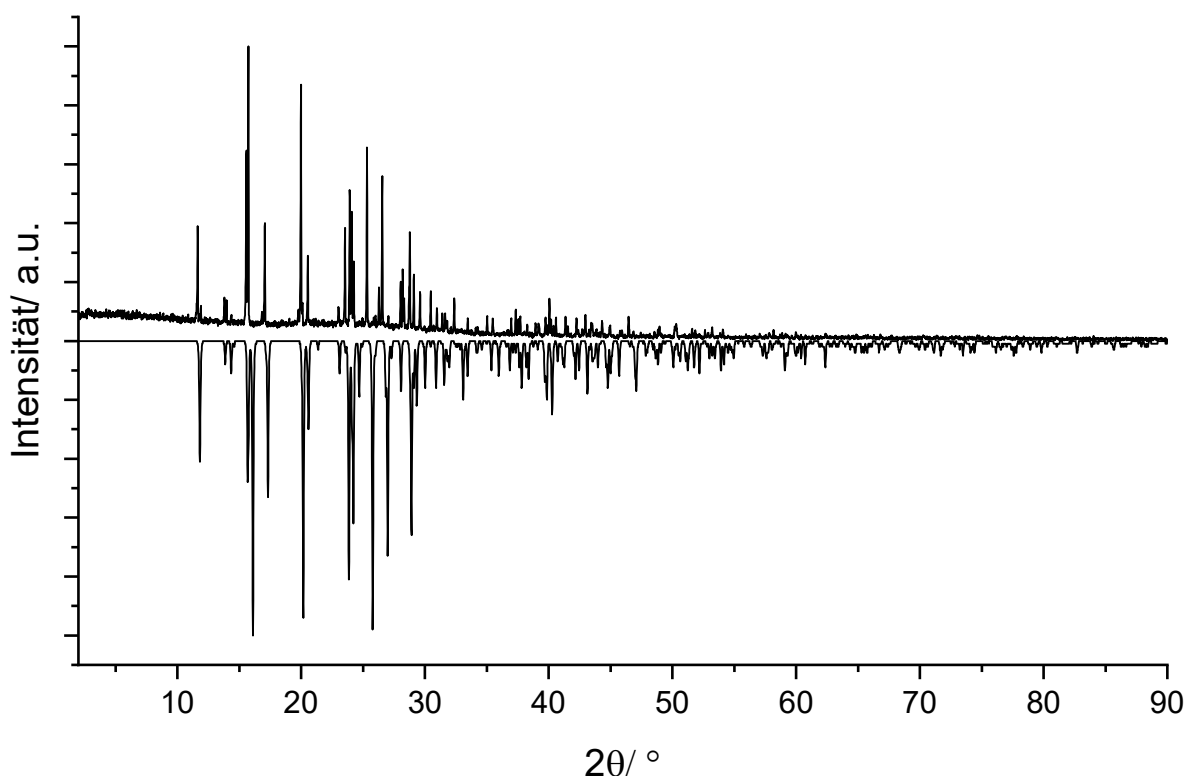


Abbildung 6.2.1-1 Vergleich des gemessenen (293 K) und berechneten (123 K) Pulverdiffraktogramm von PropNMePipI (**E1**).

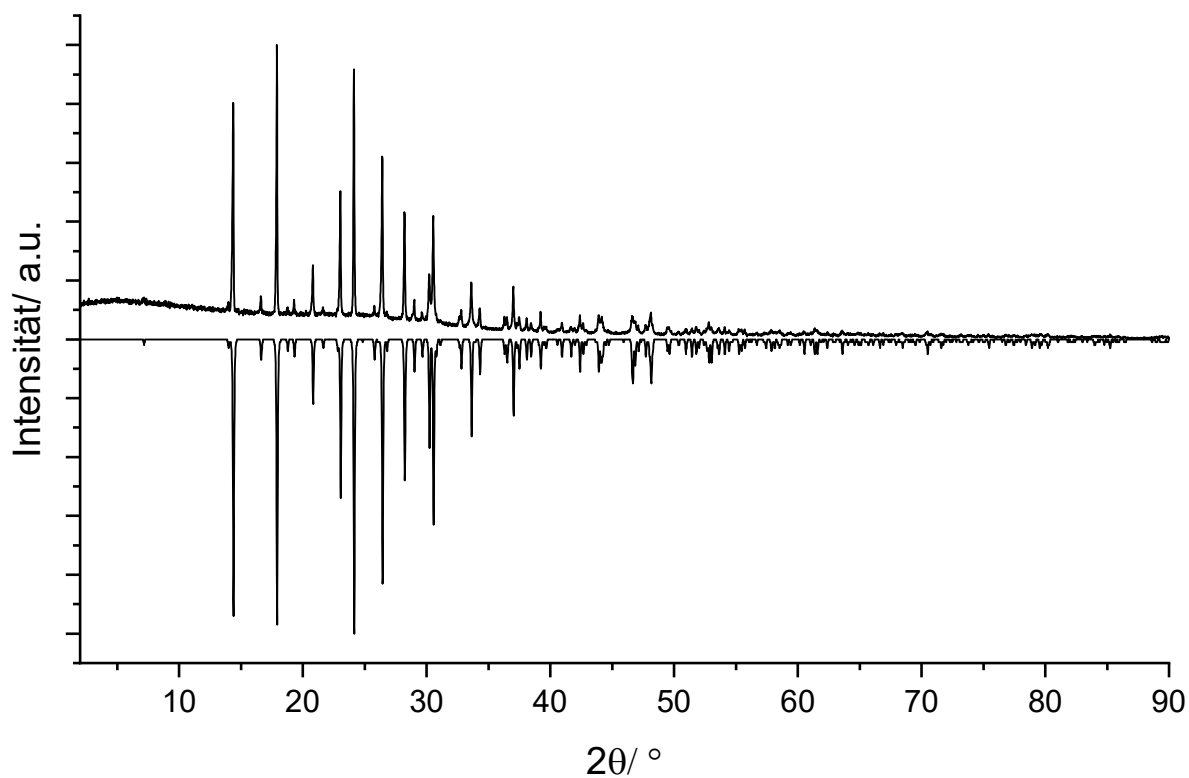


Abbildung 6.2.1-2 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von HNEtPipBr (**E2**) bei 123 K.

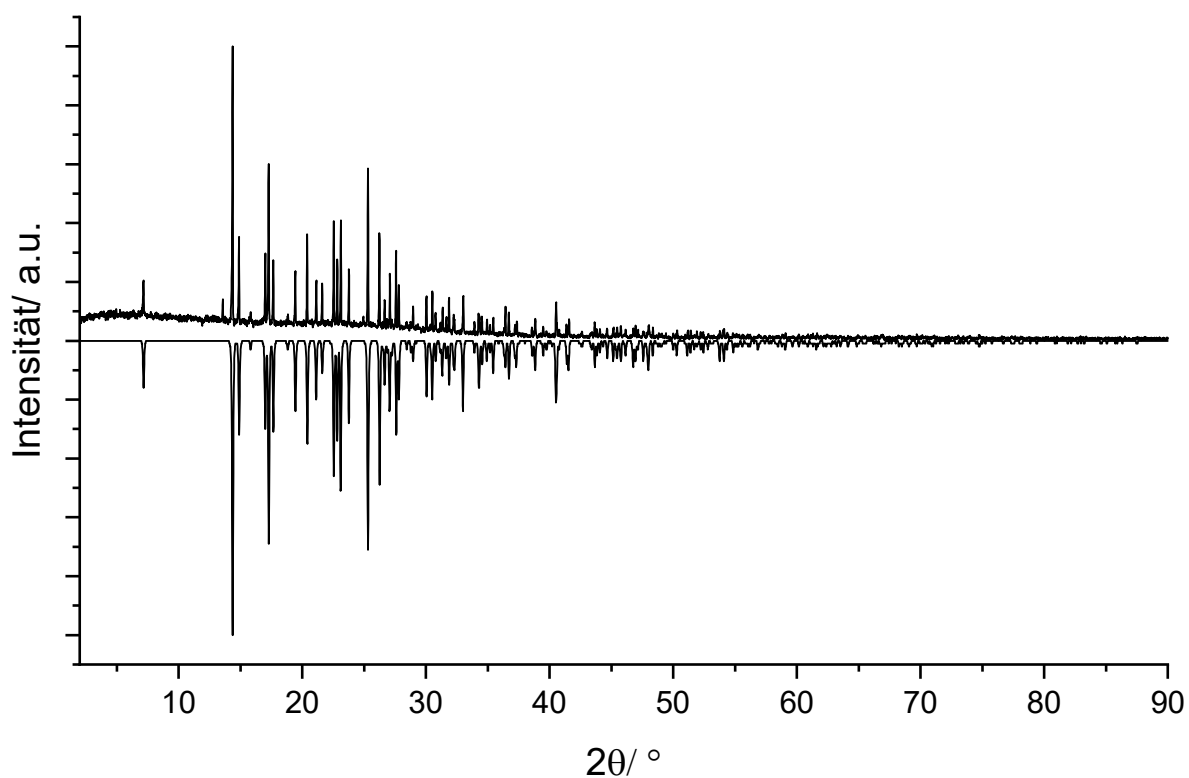


Abbildung 6.2.1-3. Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von HNEtPipI (**E3**) bei 293 K.

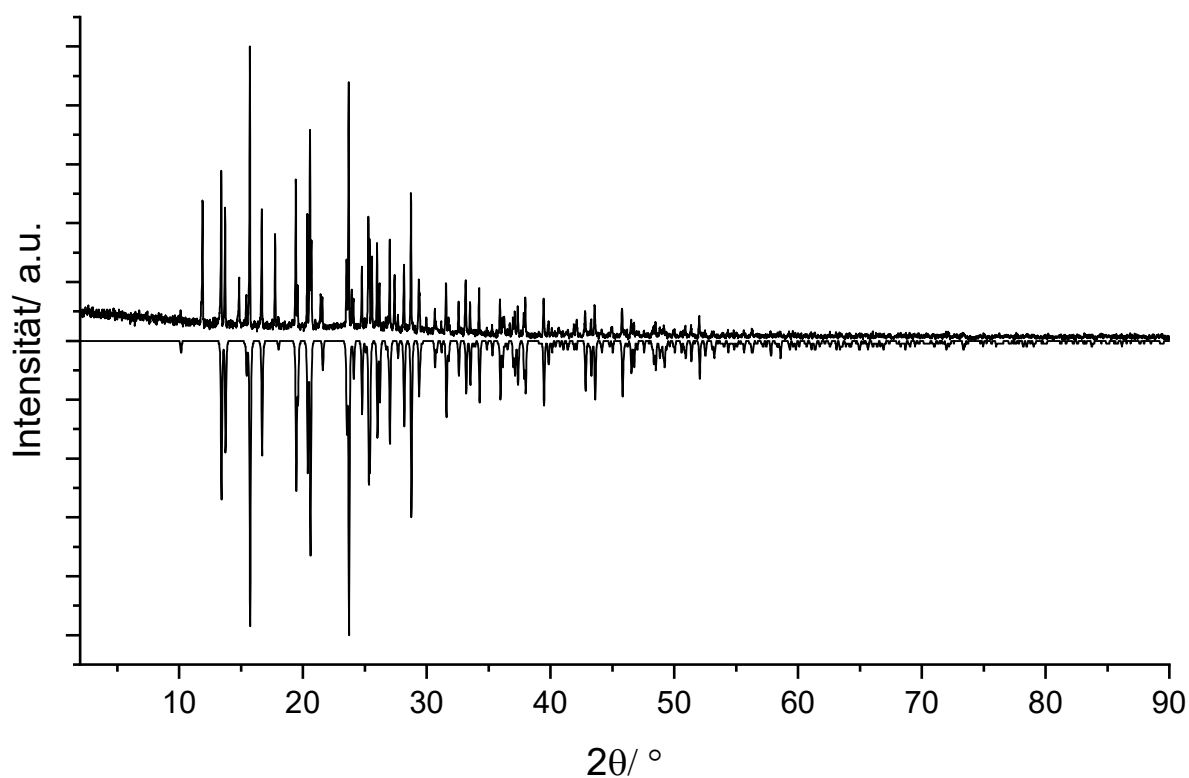


Abbildung 6.2.1-4. Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von EtNEtPipI (**E4**) bei 293 K.

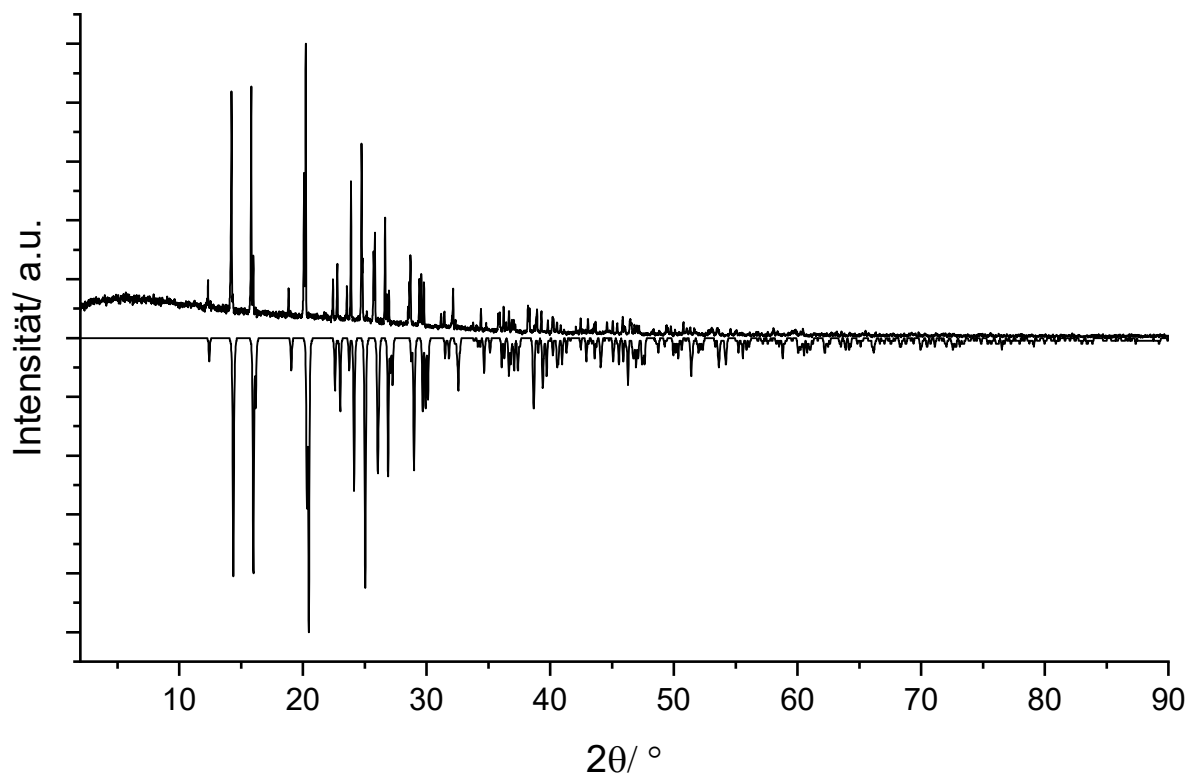


Abbildung 6.2.1-5 Vergleich des gemessenen (293 K) und berechneten (123 K) Pulverdiffraktogramm von NEtPipPropI (**E5**).

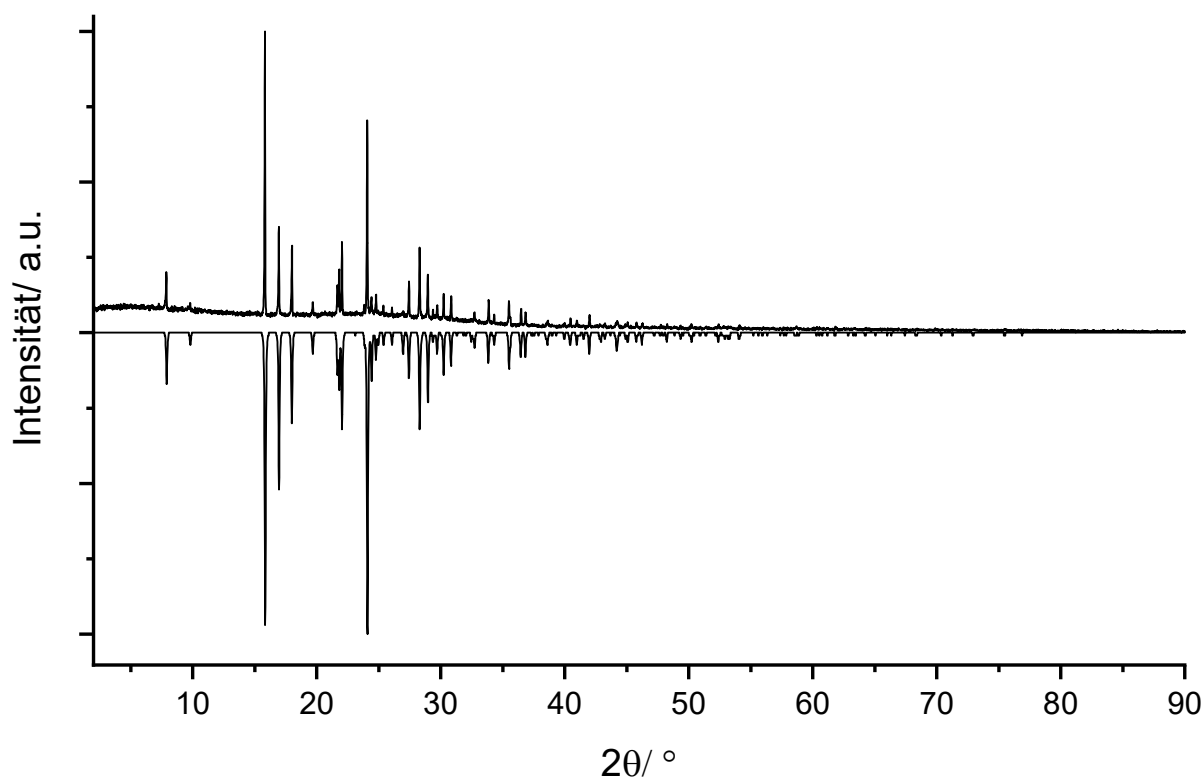


Abbildung 6.2.1-6. Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von 3-Methylpiperidiniumchlorid (**E6**) bei 296 K.

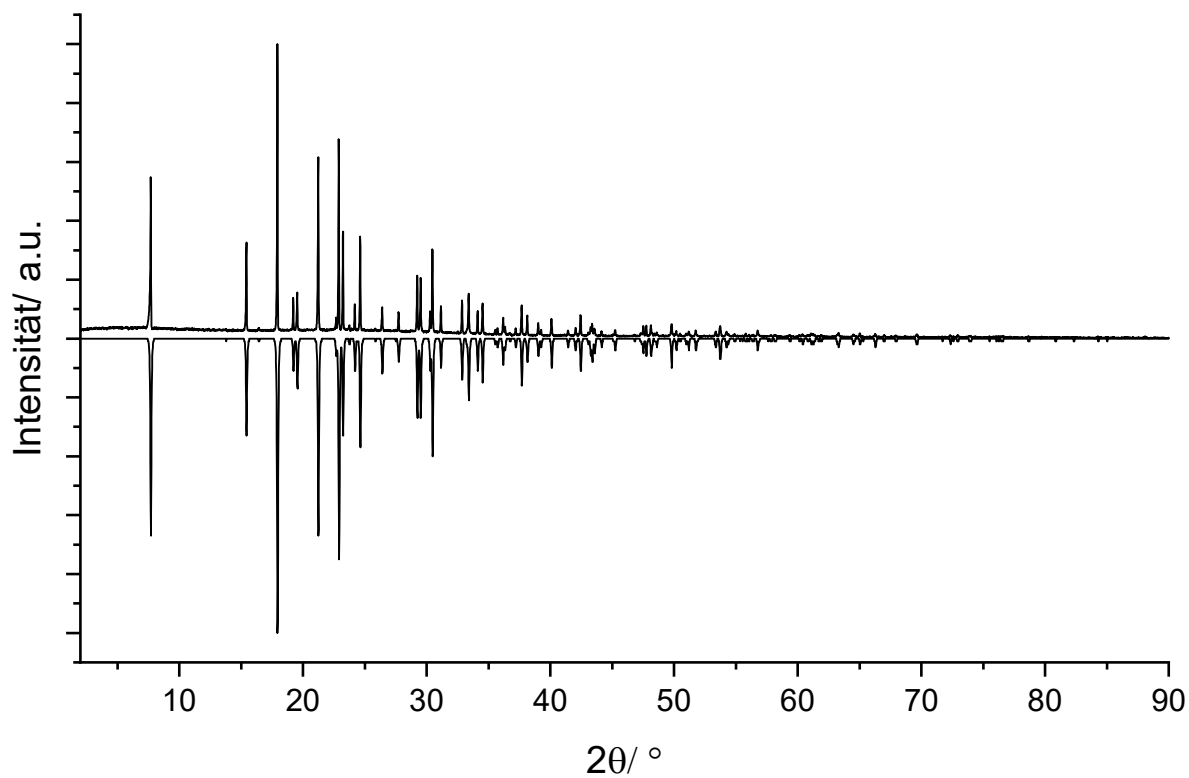


Abbildung 6.2.1-7 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von 4-Methylpiperidiniumbromid (**E7**) bei 296 K.

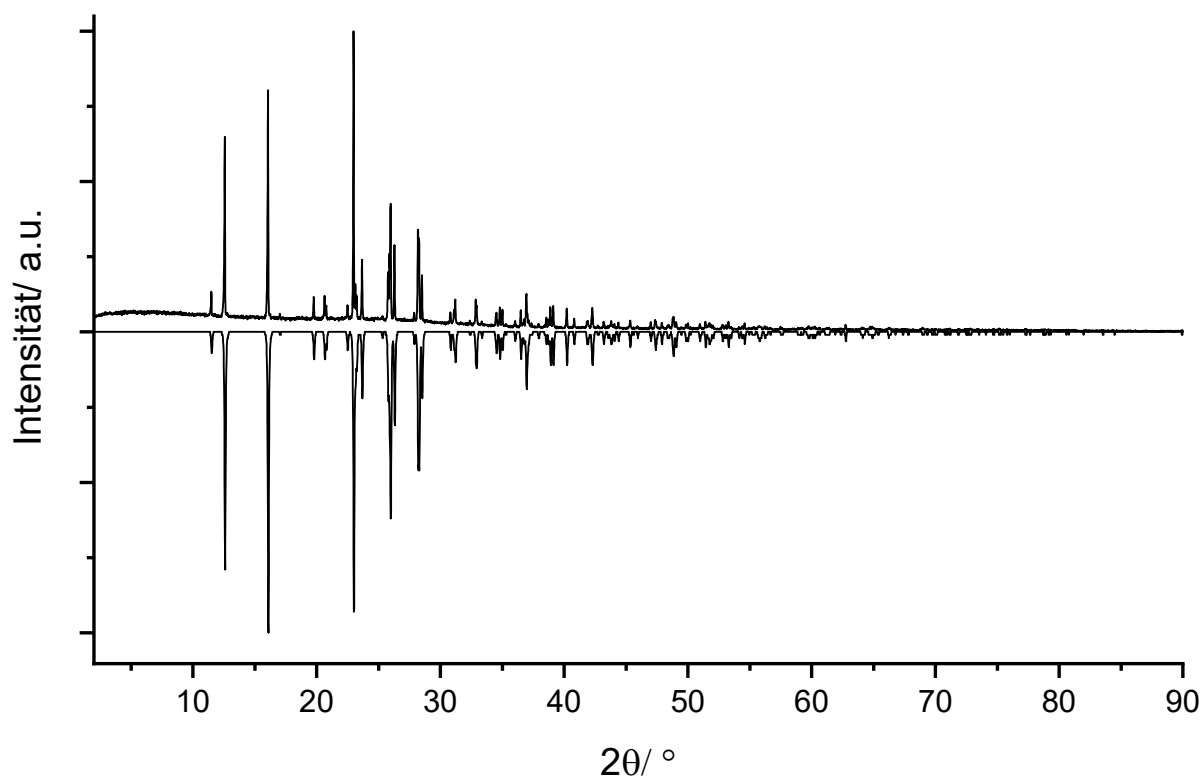


Abbildung 6.2.1-8 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von 2,6-Dimethylpiperidiniumbromid (**E9**) bei 296 K.

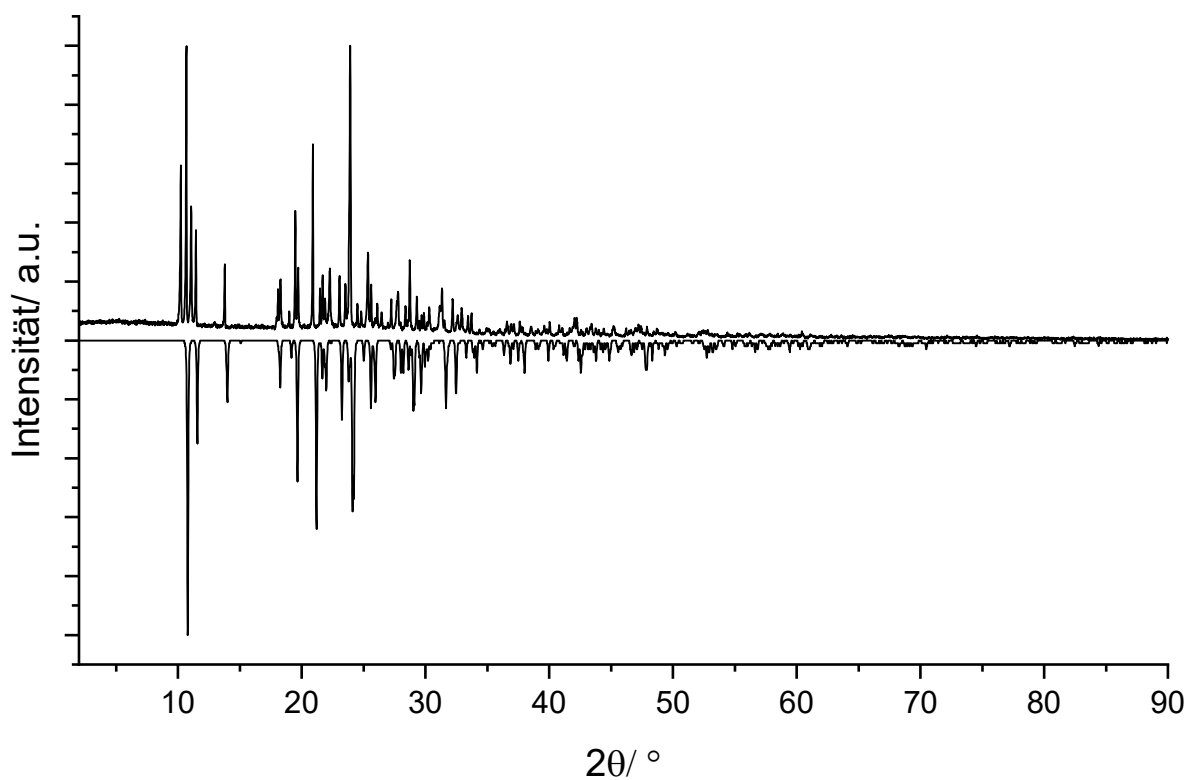


Abbildung 6.2.1-9 Vergleich des gemessenen (293 K) und berechneten (123 K) Pulverdiffraktogramm von *N,N*-DiEt-3,5-DiMePipBr (**E10**).

6.2.2 Halogenocuprate(I)

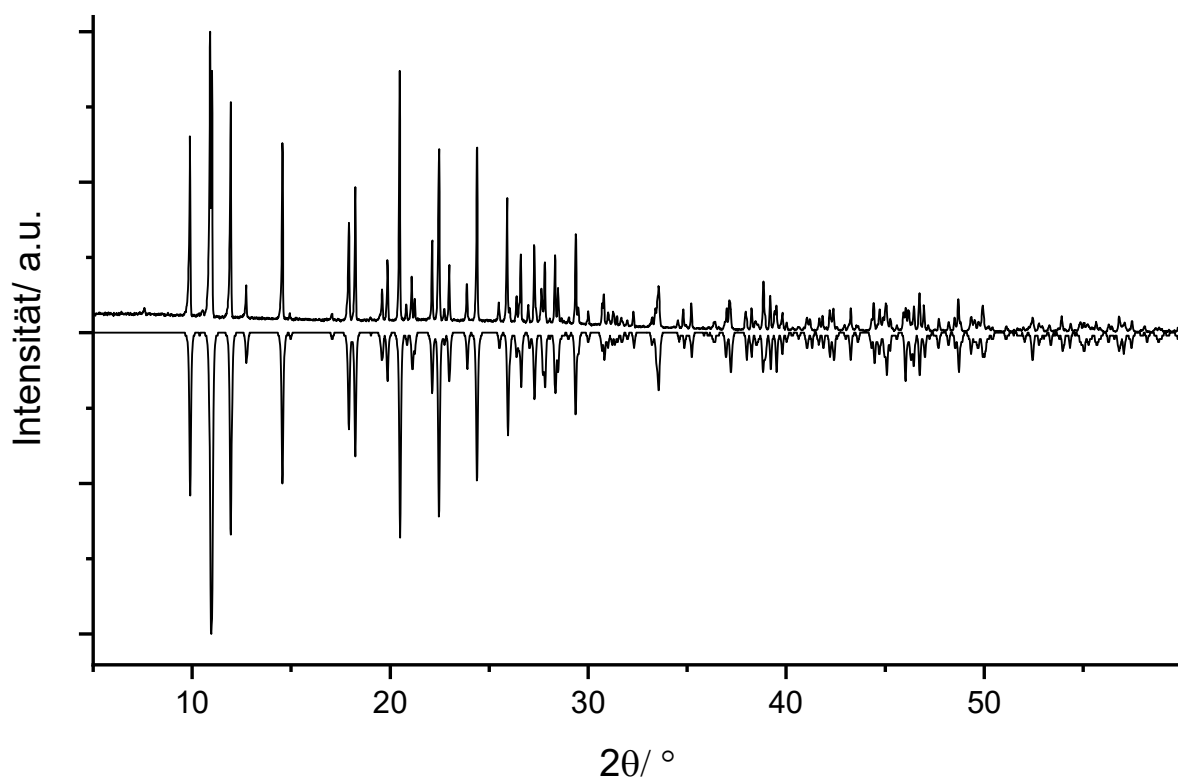


Abbildung 6.2.1-1 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von $[\text{PentNMePip}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (1) bei 123 K.

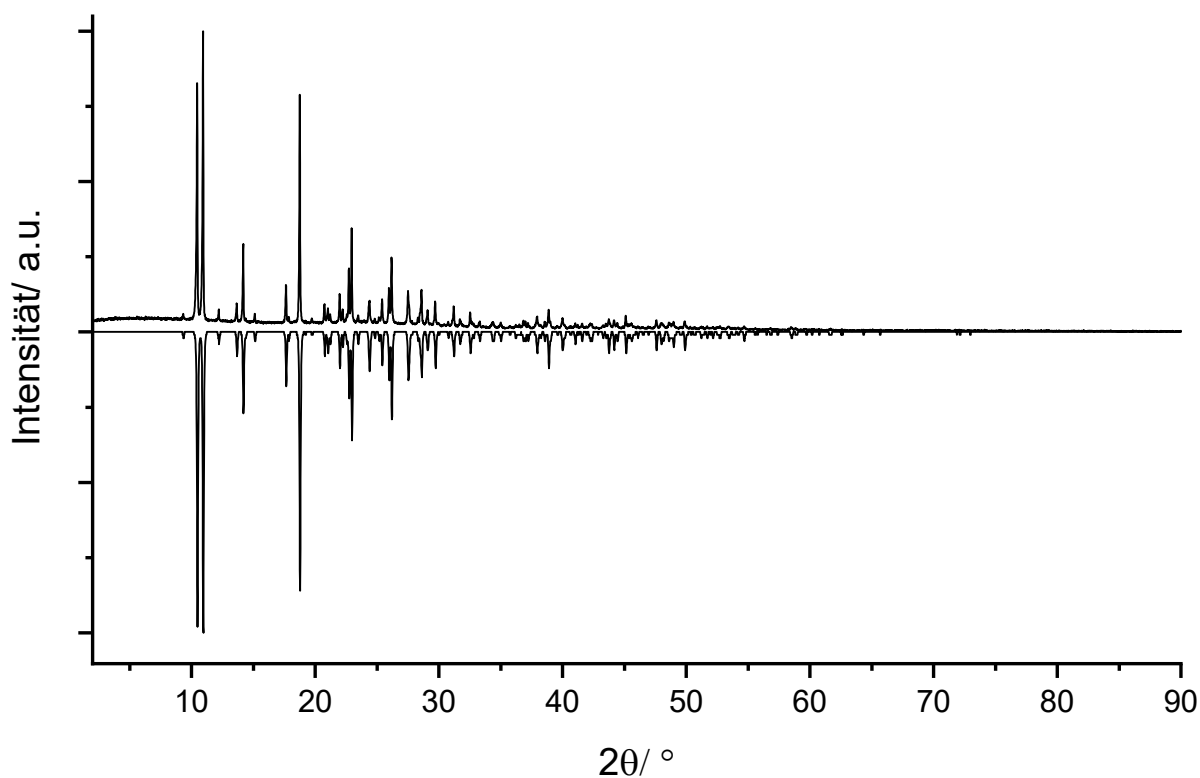


Abbildung 6.2.2-2 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von $[\text{N,N-DiEt-3,5-DiMePip}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (2) bei 293 K.

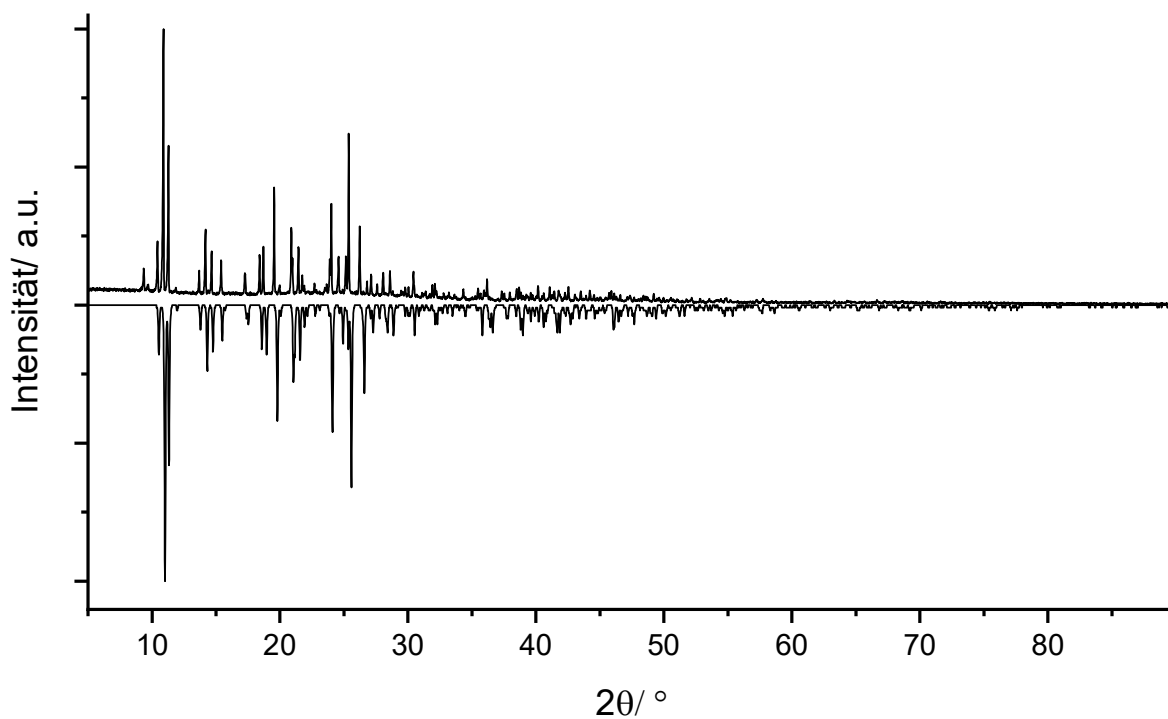


Abbildung 6.2.2-3 Vergleich des gemessenen (293 K) und berechneten (210 K) Pulverdiffraktogramm von [PropNEtPip]₂[Cu₂I₄] (3).

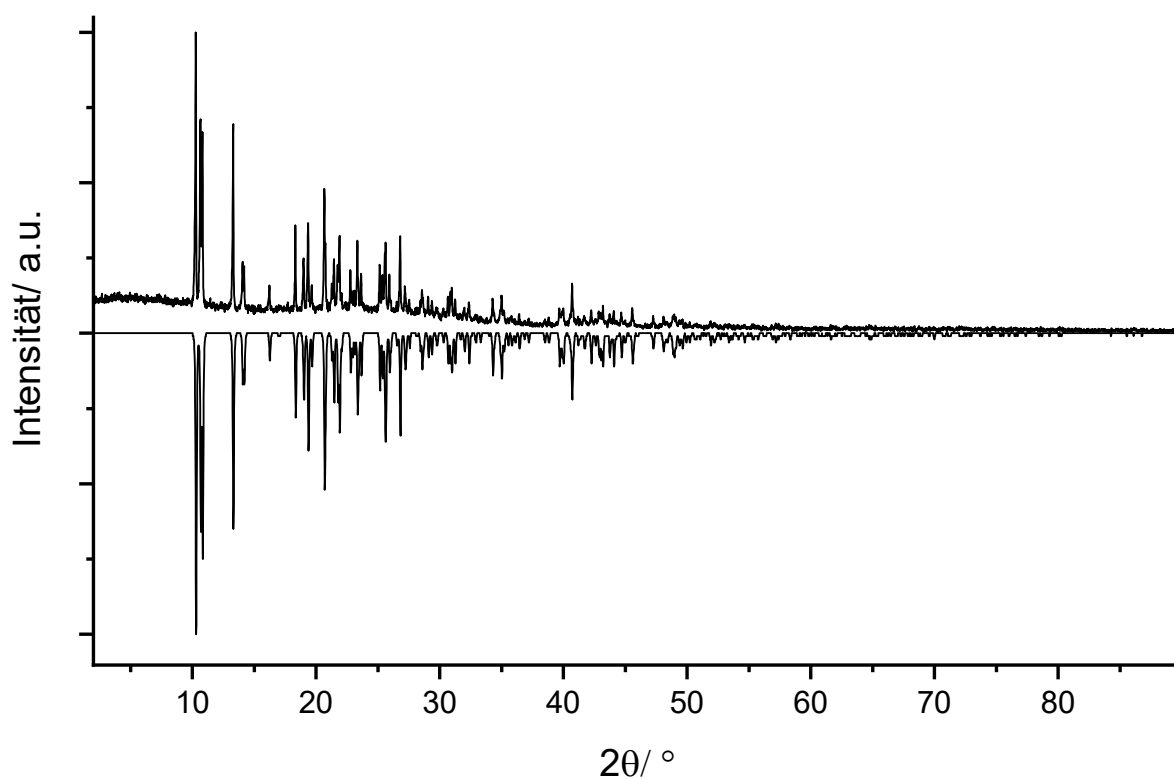


Abbildung 6.2.2-4 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [BuNEtPip]₂[Cu₂I₄] (4) bei 293 K.

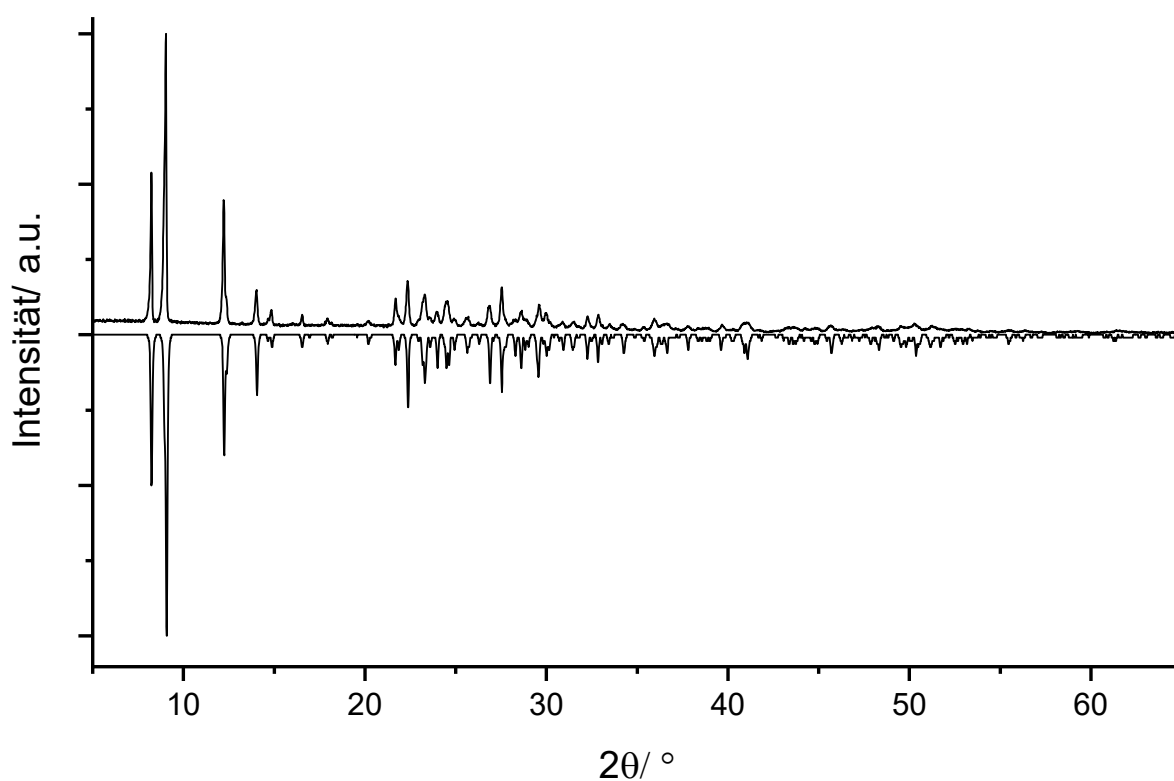


Abbildung 6.2.2-5 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [2-Methylpiperidinium]₄[Cu₂Br₆] (**5**) bei 123 K.

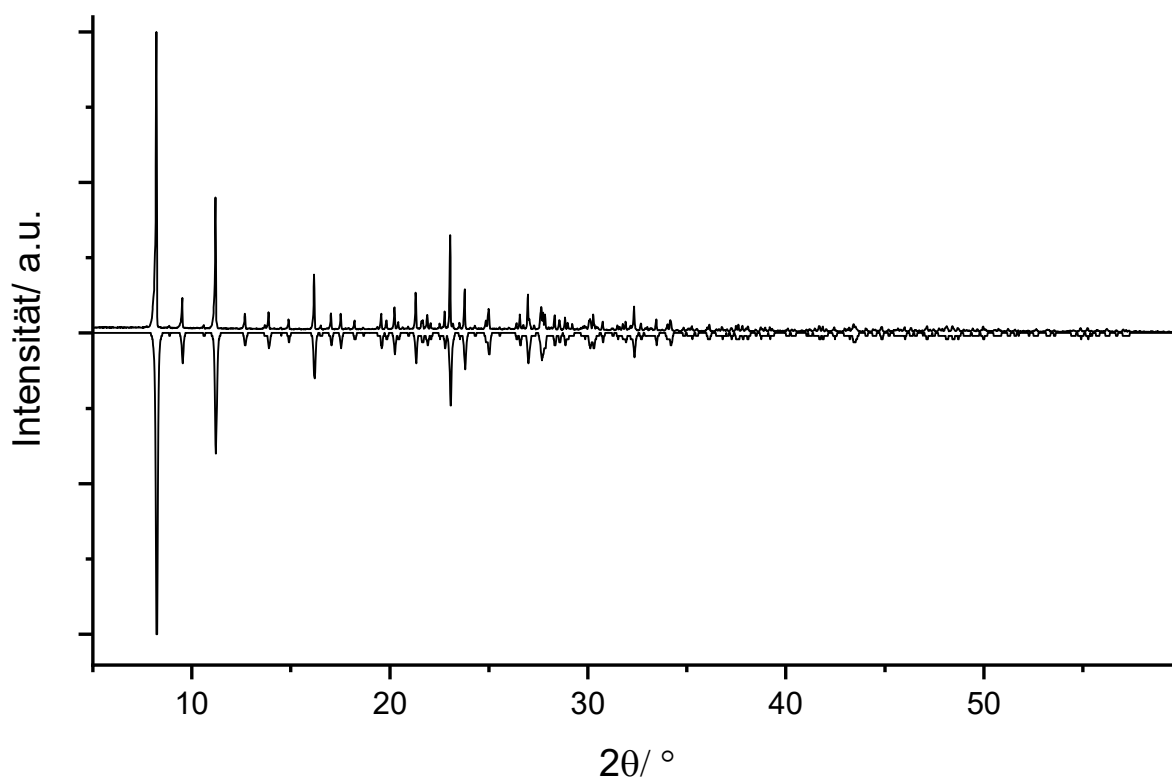


Abbildung 6.2.2-6 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [4-Methylpiperidinium]₈[Cu₄Br₁₂] (**6**) bei 293 K.

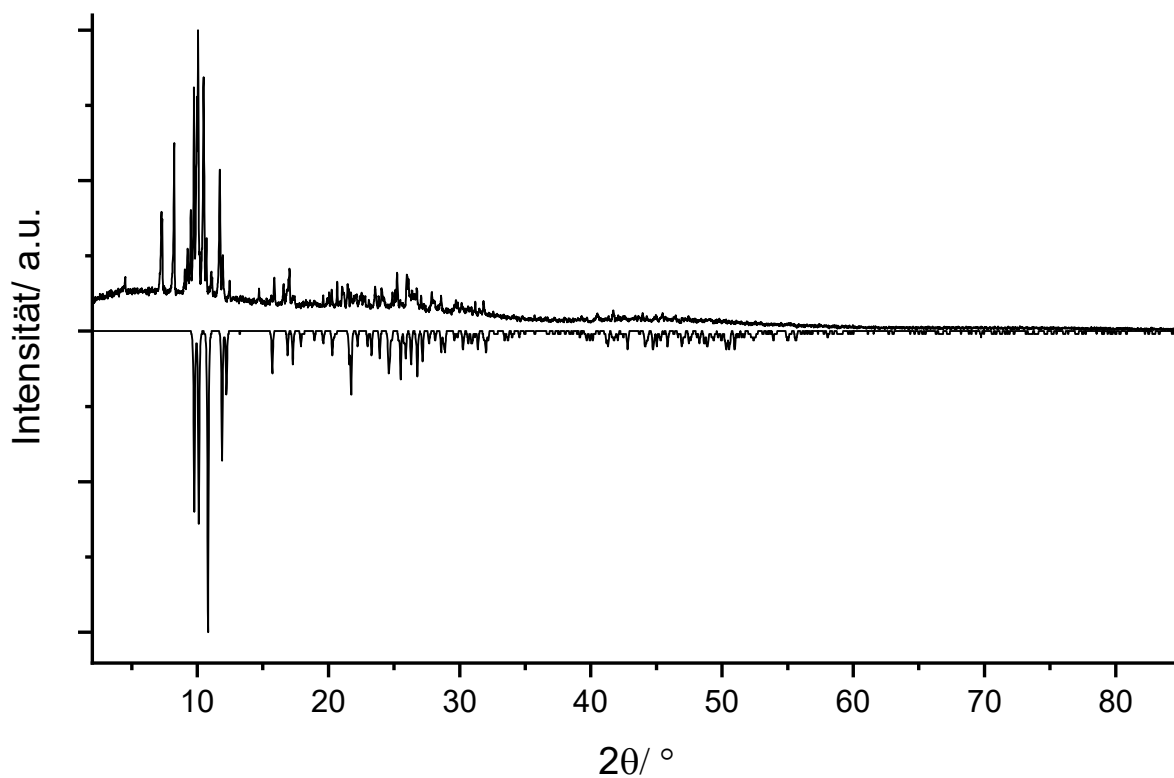


Abbildung 6.2.2-7 Vergleich des gemessenen (296 K) und berechneten (123 K) Pulverdiffraktogramm von $[\text{EtNEtPip}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6][1,3\text{-Butadien}]$ (**8**).

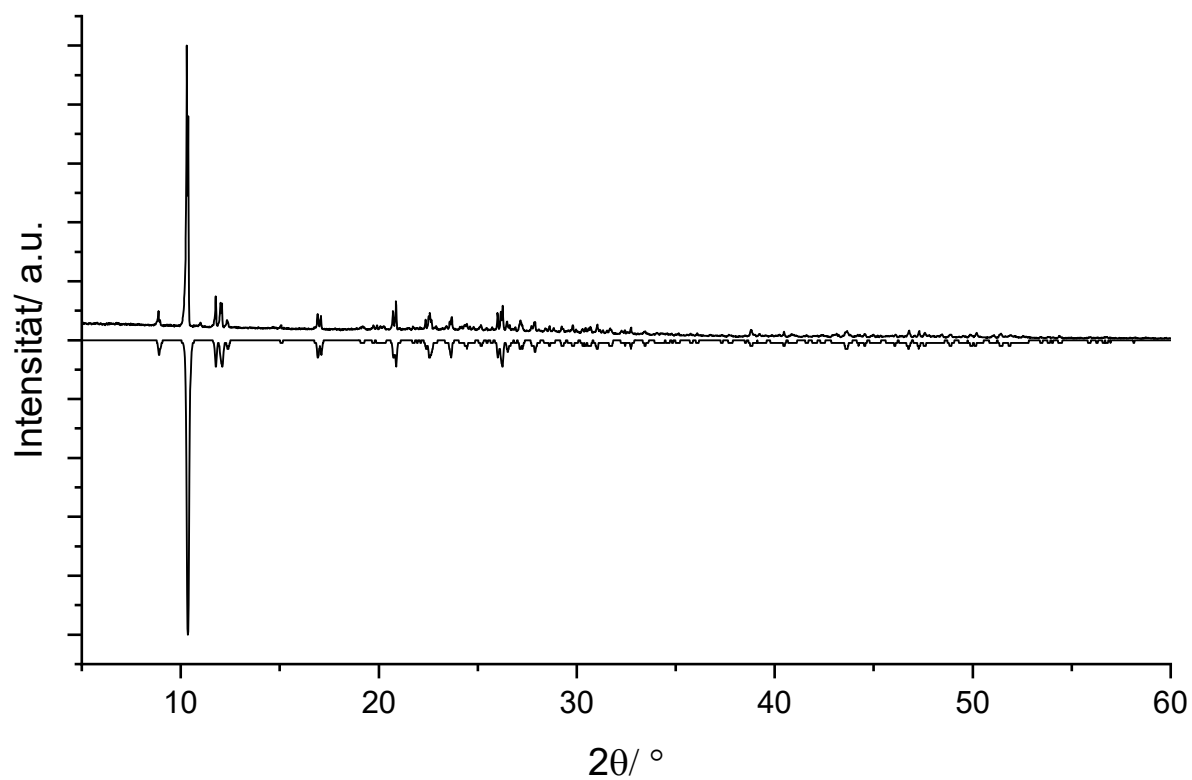


Abbildung 6.2.2-8 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von $[\text{PropNEtPip}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ (**9**) bei 123 K.

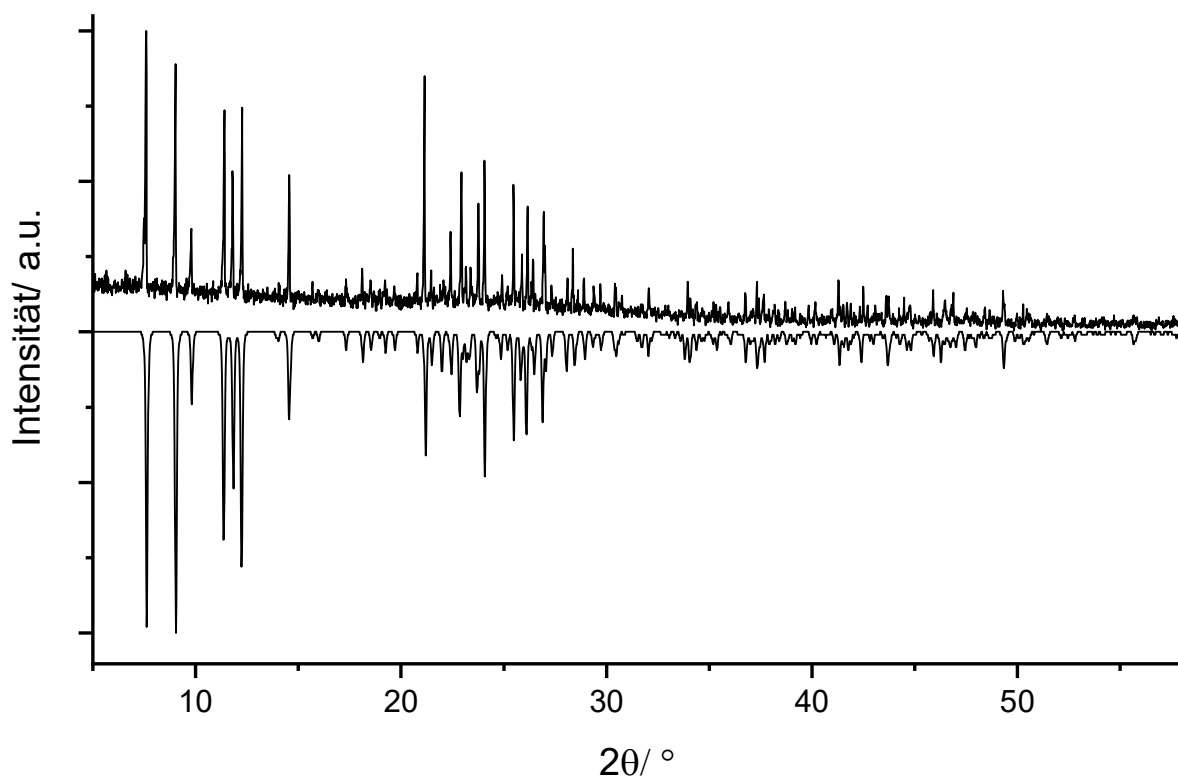


Abbildung 6.2.2-9 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von $[\text{HNEtPip}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ (**10a**) bei 293 K.

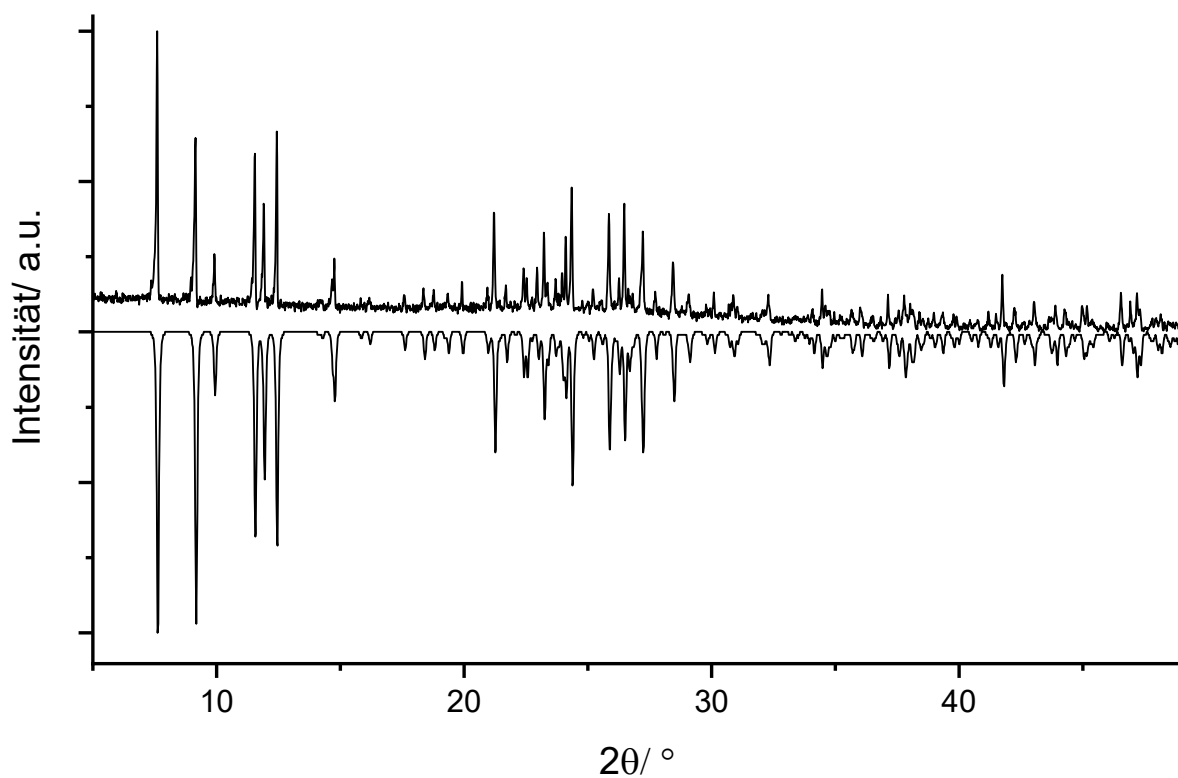


Abbildung 6.2.2-10 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von $[\text{HNEtPip}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ (**10b**) bei 123 K.

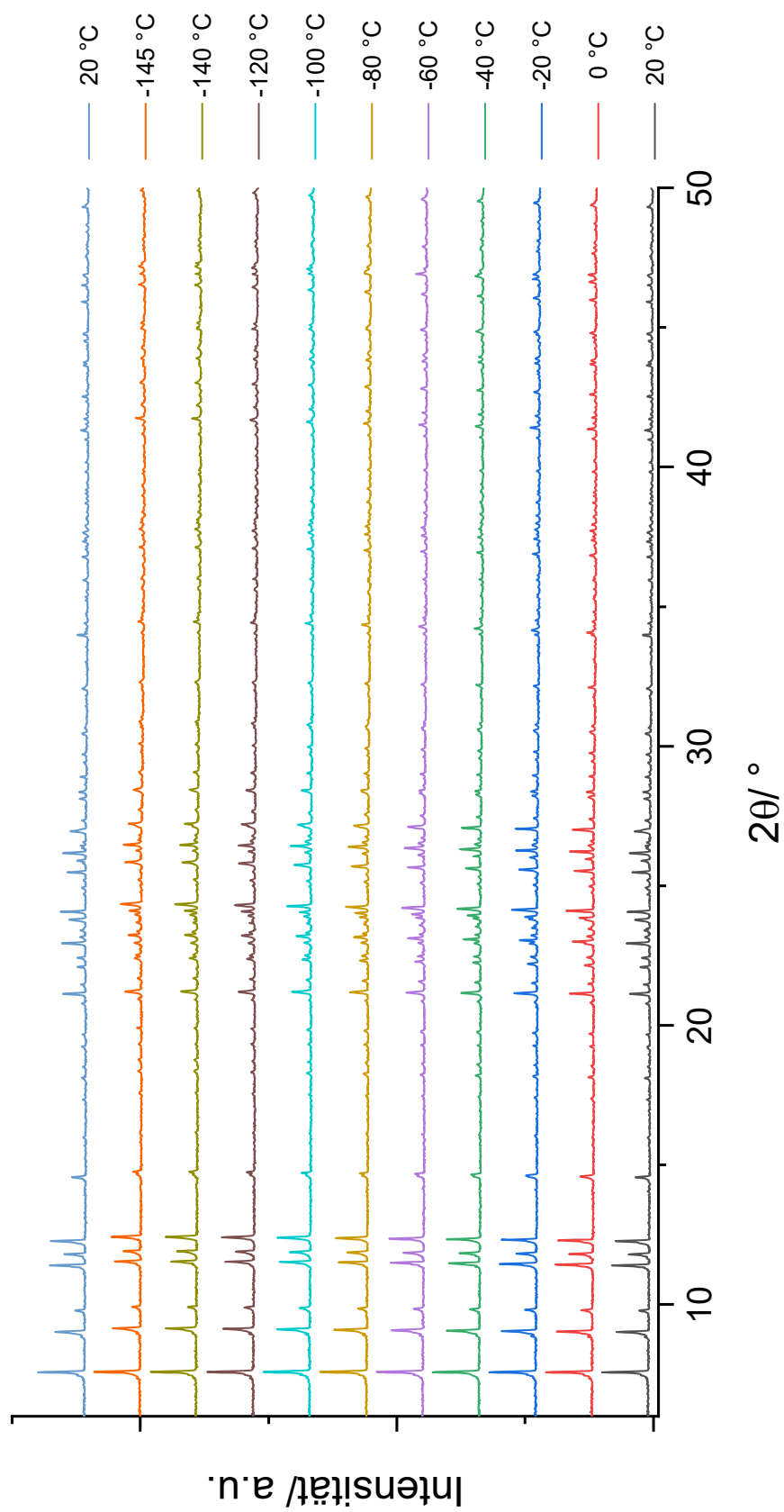


Abbildung 6.2.2-11 Pulverdiffraktogramm von $[\text{HNEtPip}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ (**10b**) bei verschiedenen Temperaturen.

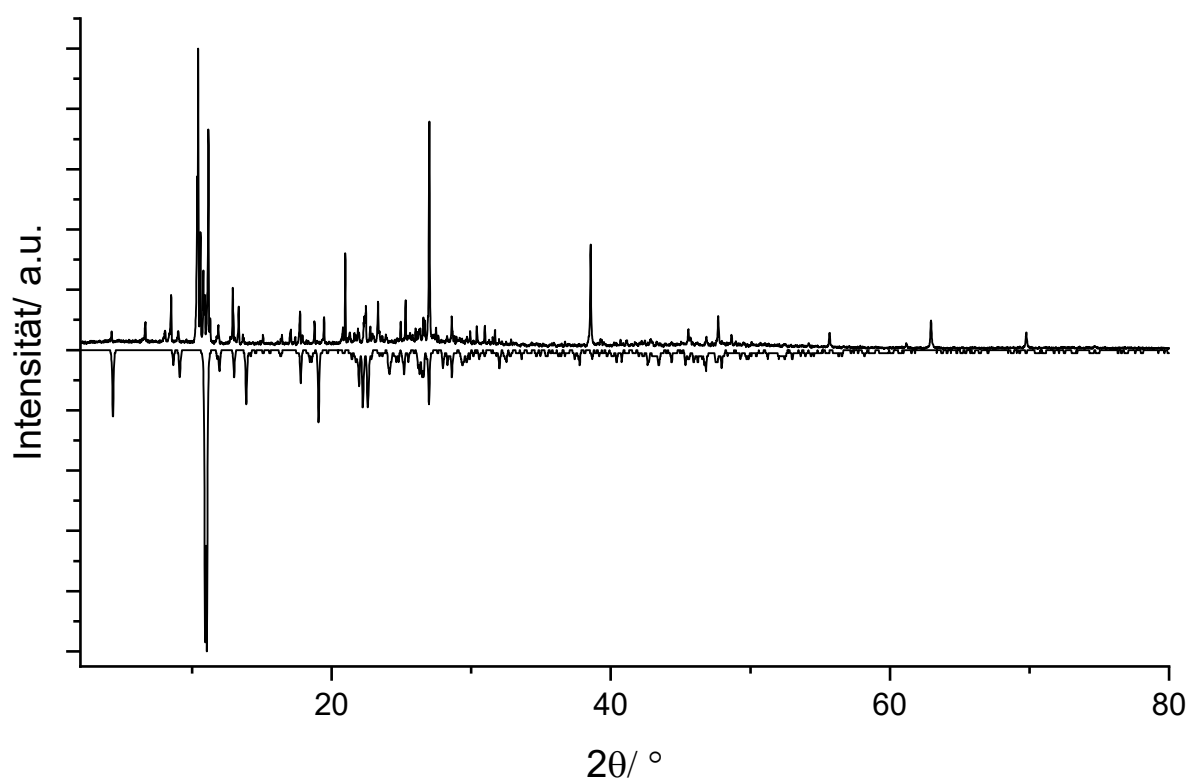


Abbildung 6.2.2-12 Vergleich des gemessenen (293 K) und berechneten (123 K) Pulverdiffraktogramm von [PropNMePip]₆[Cu₂Br₄]₂[Cu₄Br₆] (**11**).

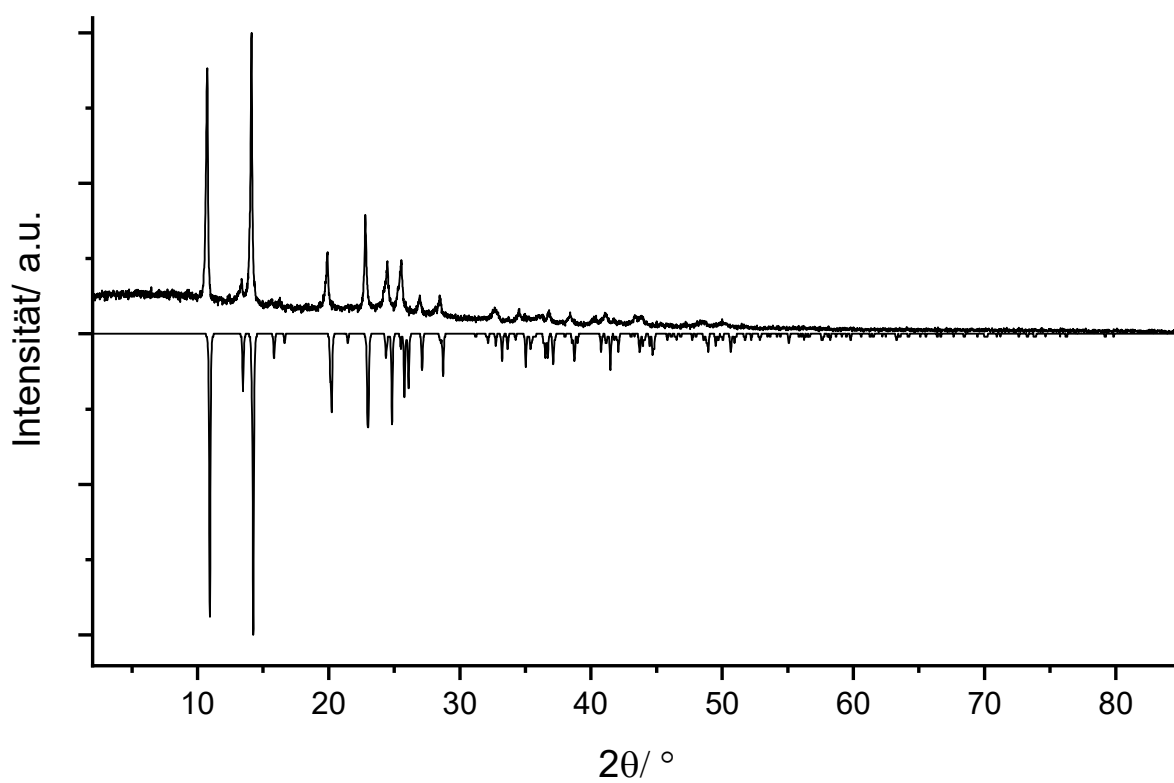


Abbildung 6.2.2-13 Vergleich des gemessenen (293 K) und berechneten (123 K) Pulverdiffraktogramm von [2,6-Dimethylpiperidin]₂[Cu₂I₂] (**13**).

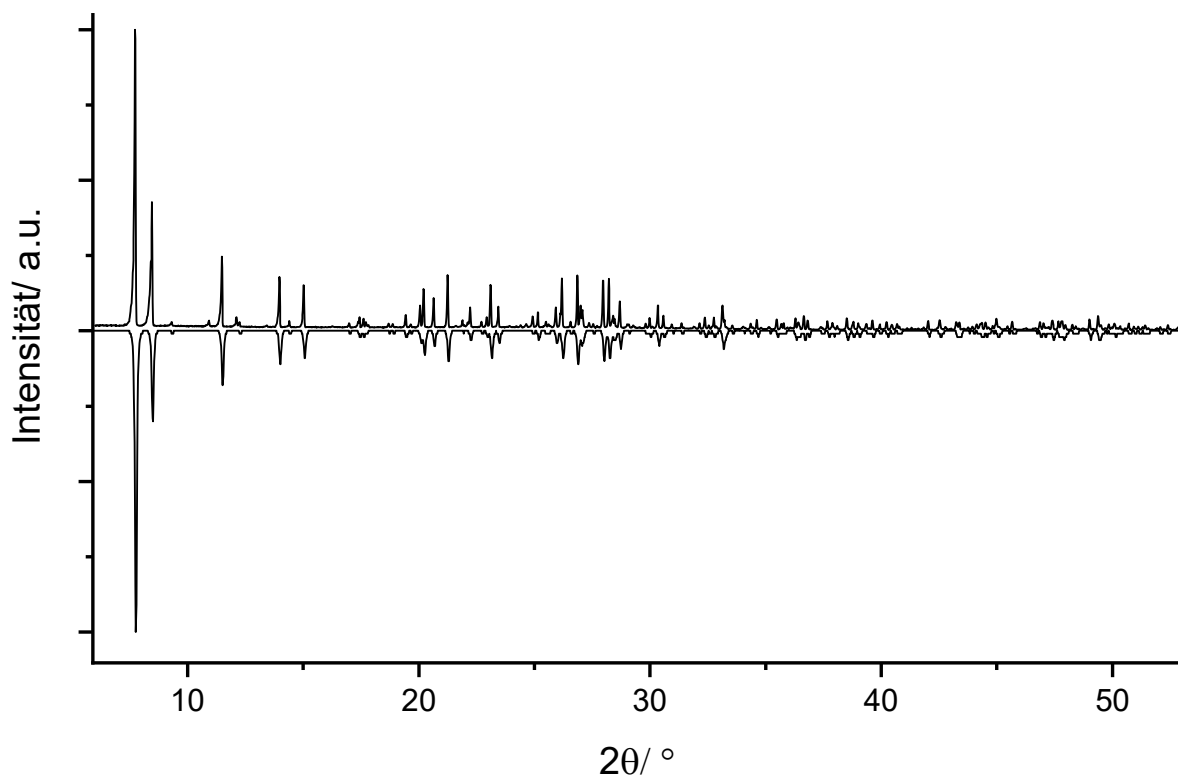


Abbildung 6.2.2-14 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HPip]₂ *catena*-[Cu₂Br₄] (**14**) bei 293 K.

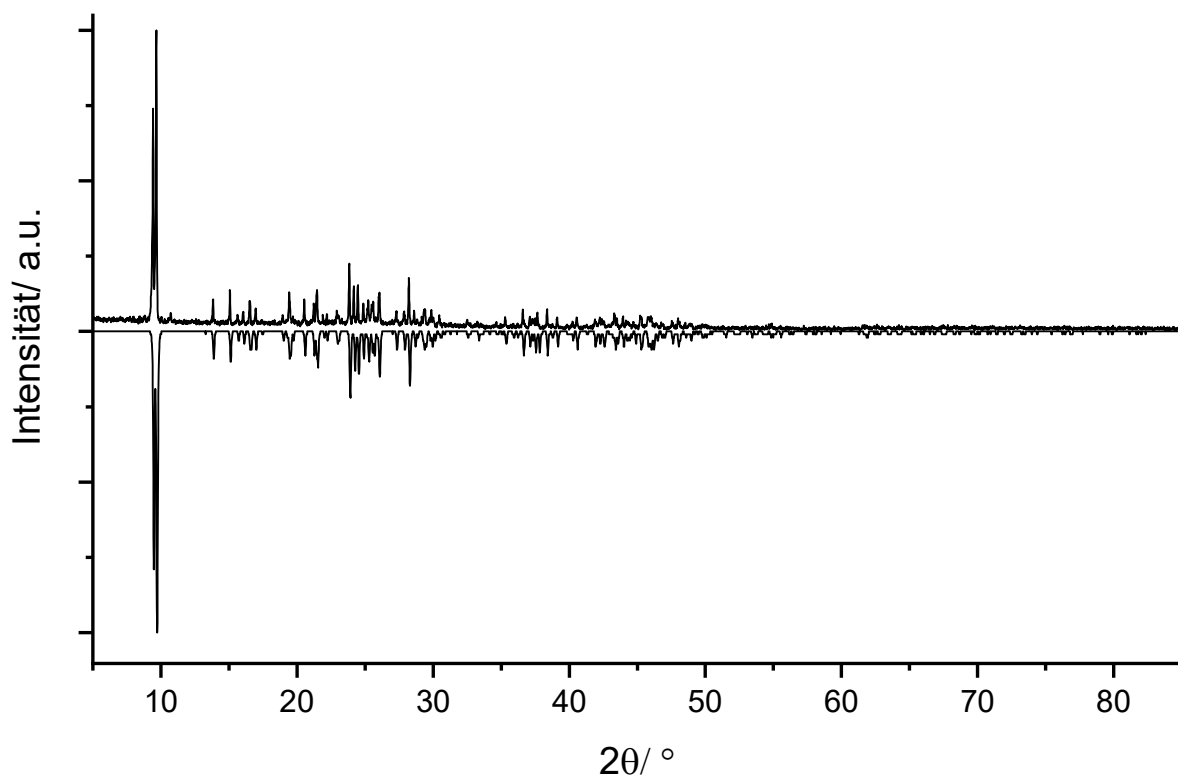


Abbildung 6.2.2-15 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [PropNMePip] *catena*-[Cu₂I₃] (**15**) bei 293 K.

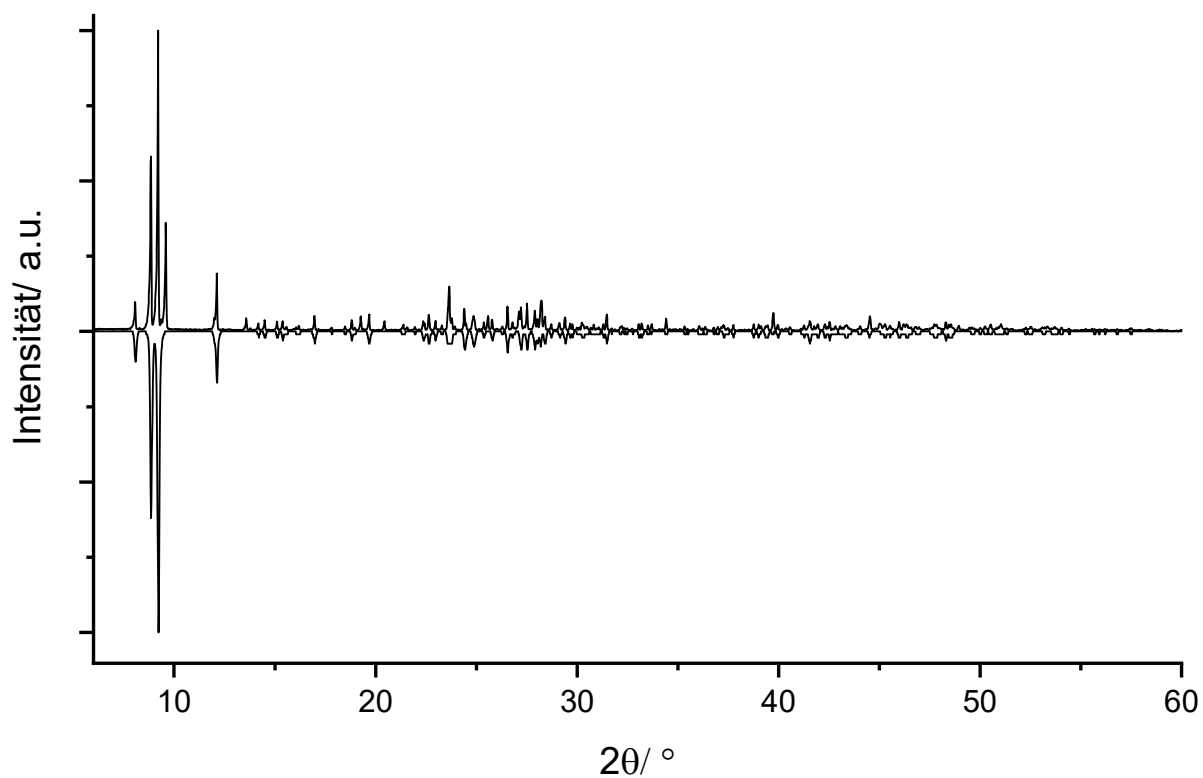


Abbildung 6.2.2-16 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [HNEtPip]₂ catena-[Cu₅Br₇] (**16**) bei 293 K.

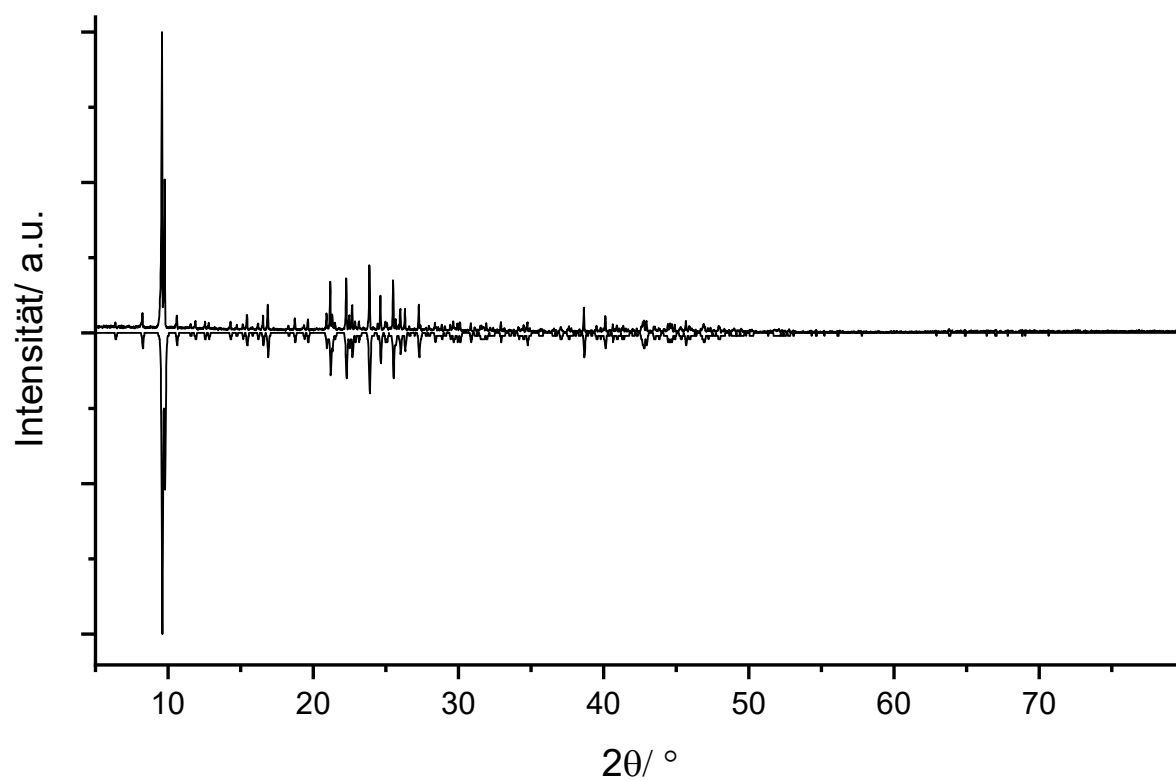


Abbildung 6.2.2-17 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [EtNEtPip]₂ catena-[Cu₄I₆] (**17**) bei 293 K.

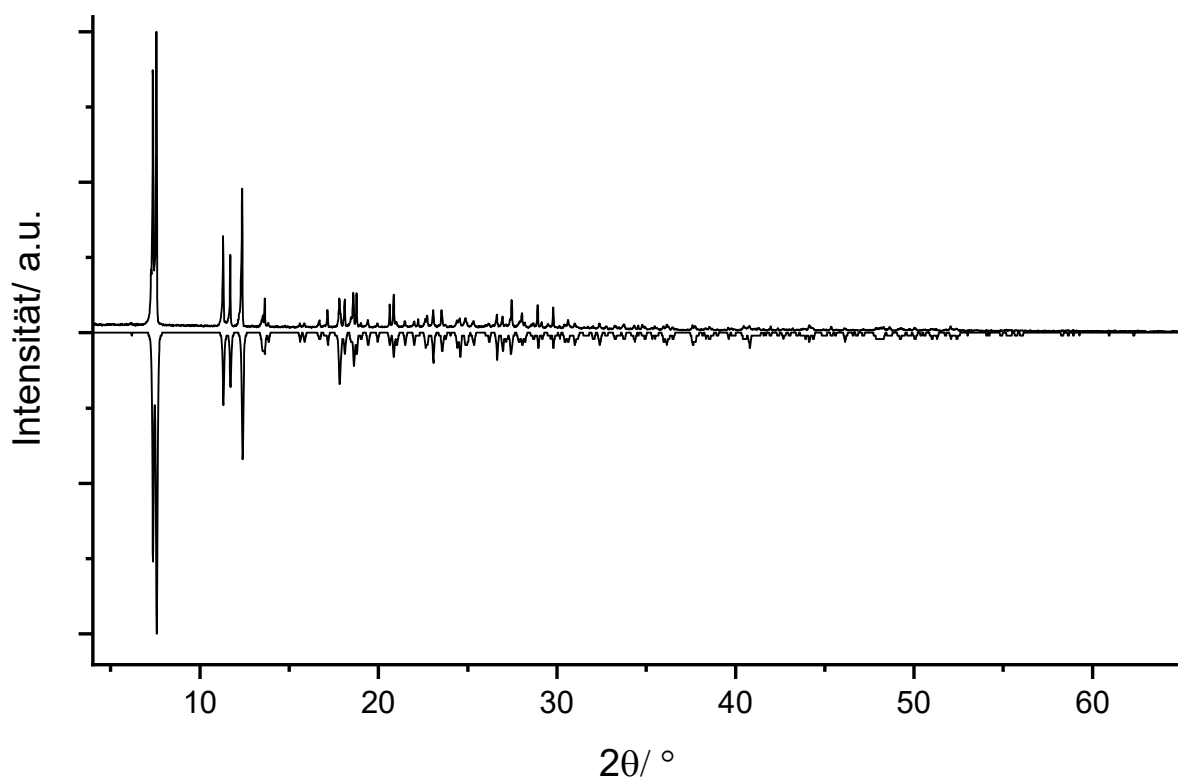


Abbildung 6.2.2-18 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [3-Methylpiperidinium]₃ *catena*-[Cu₃Cl₆] (**18**) bei 293 K.

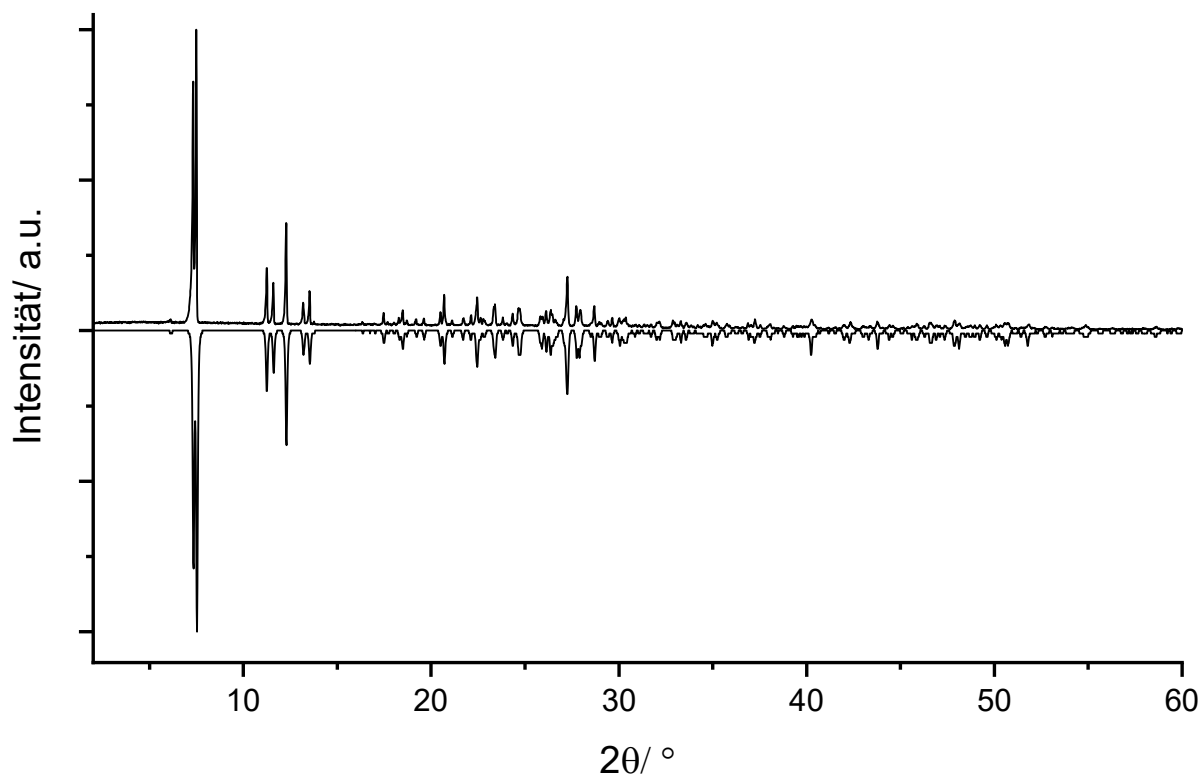


Abbildung 6.2.2-19 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [3-Methylpiperidinium]₃ *catena*-[Cu₃Br₆] (**19**) bei 123 K.

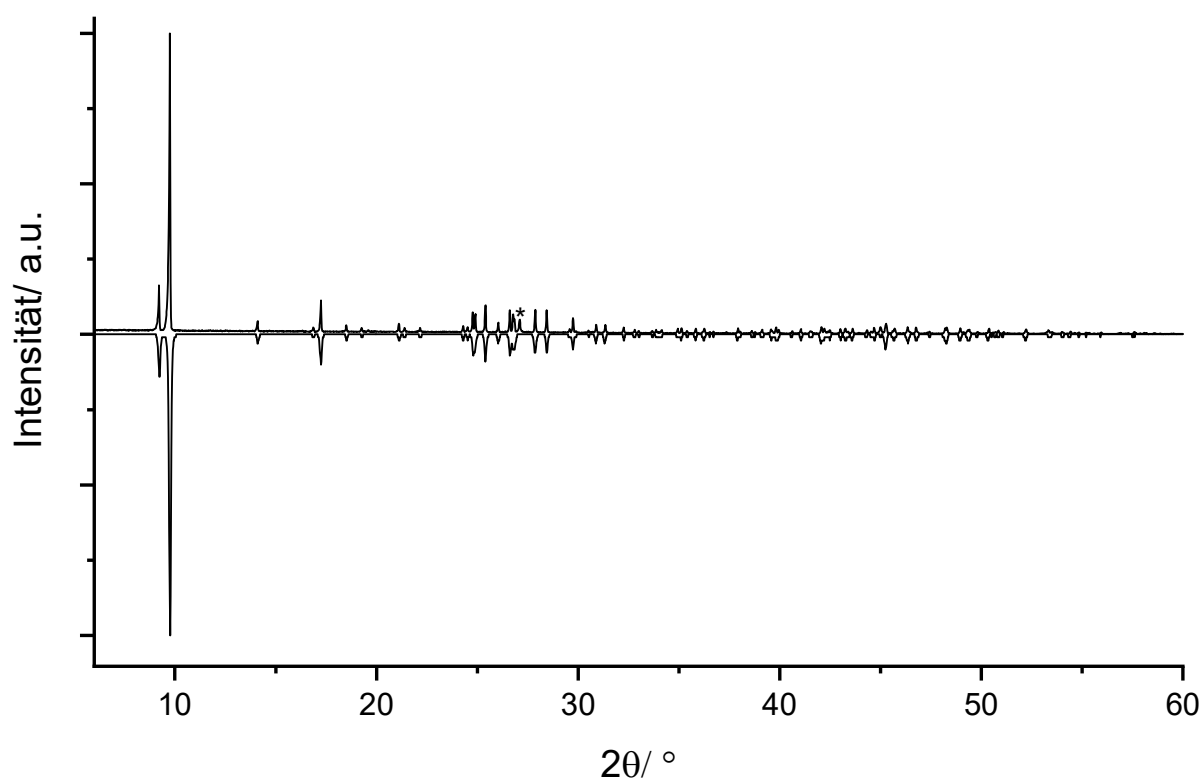


Abbildung 6.2.2-20 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [2,6-Dimethylpiperidinium] *catena*-[Cu₃Br₄] (**20**) bei 293 K.

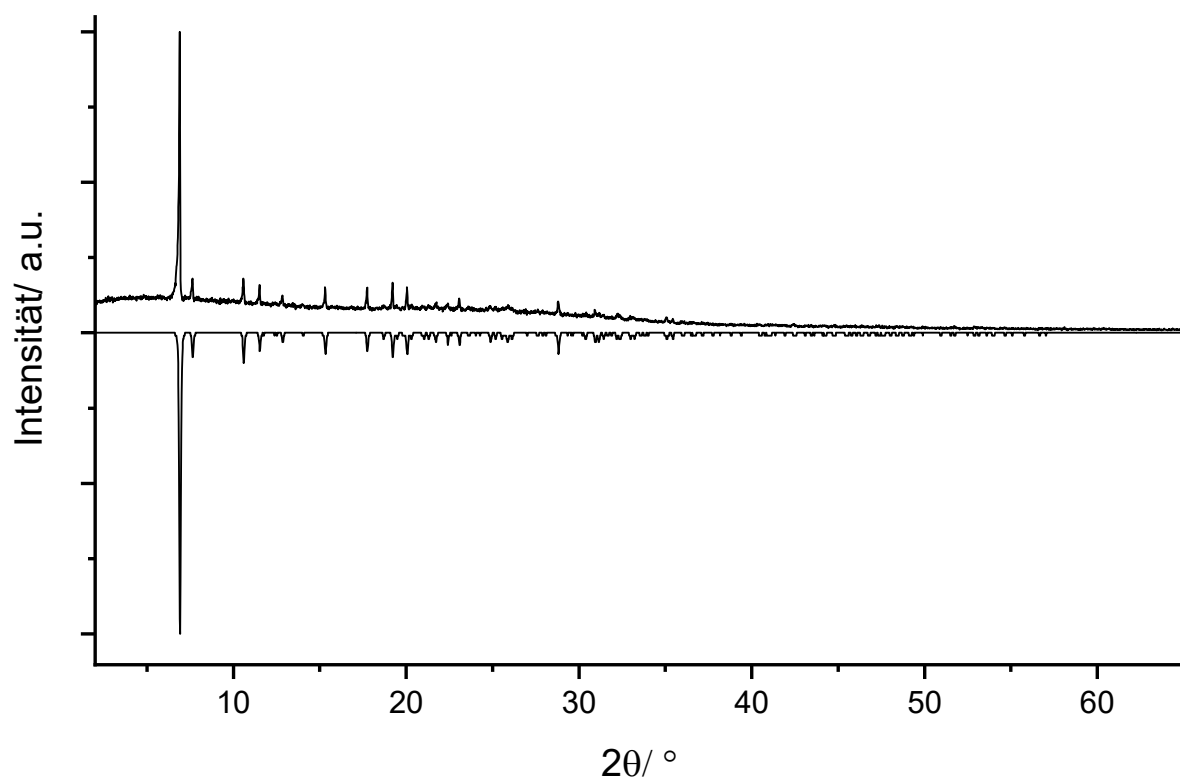


Abbildung 6.2.2-21 Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramm von [3,5-Dimethylpiperidinium]₆[CuCl₂] *catena*-[Cu₄Cl₈] (**21**) bei 123 K.

6.3 DSC

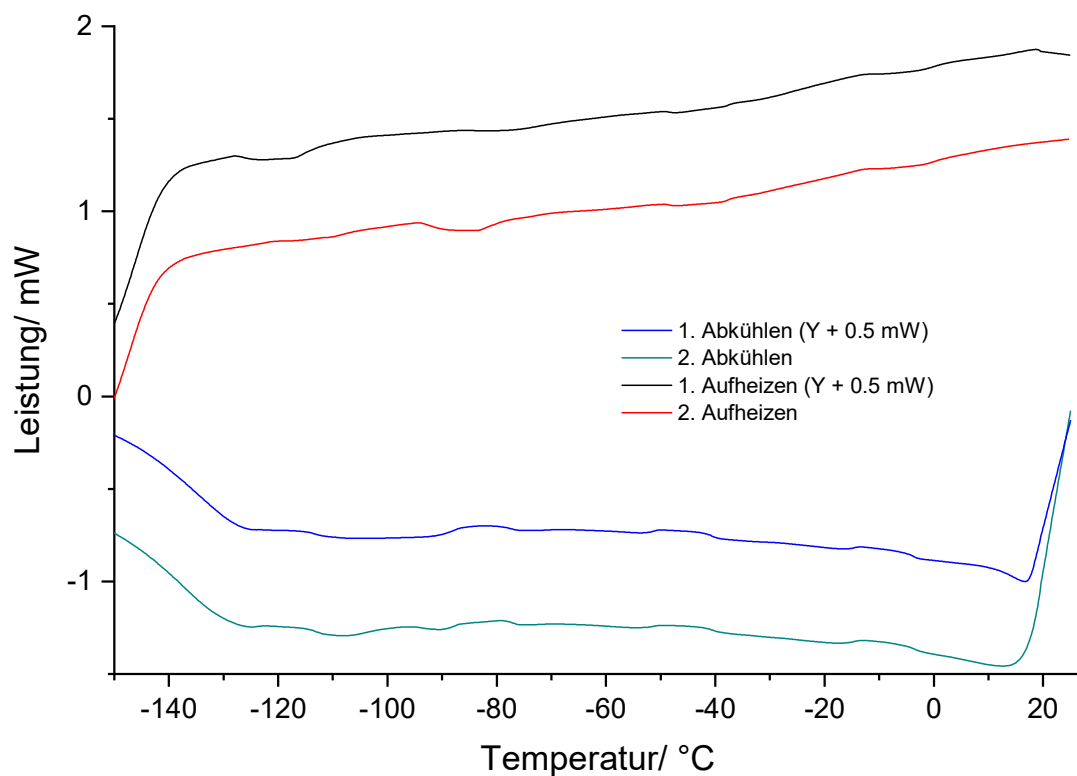


Abbildung 6.3-1 DSC-Messung von 1. Zwei Messzyklen (Aufheiz- und Abkühlrate 10 °C pro Minute).

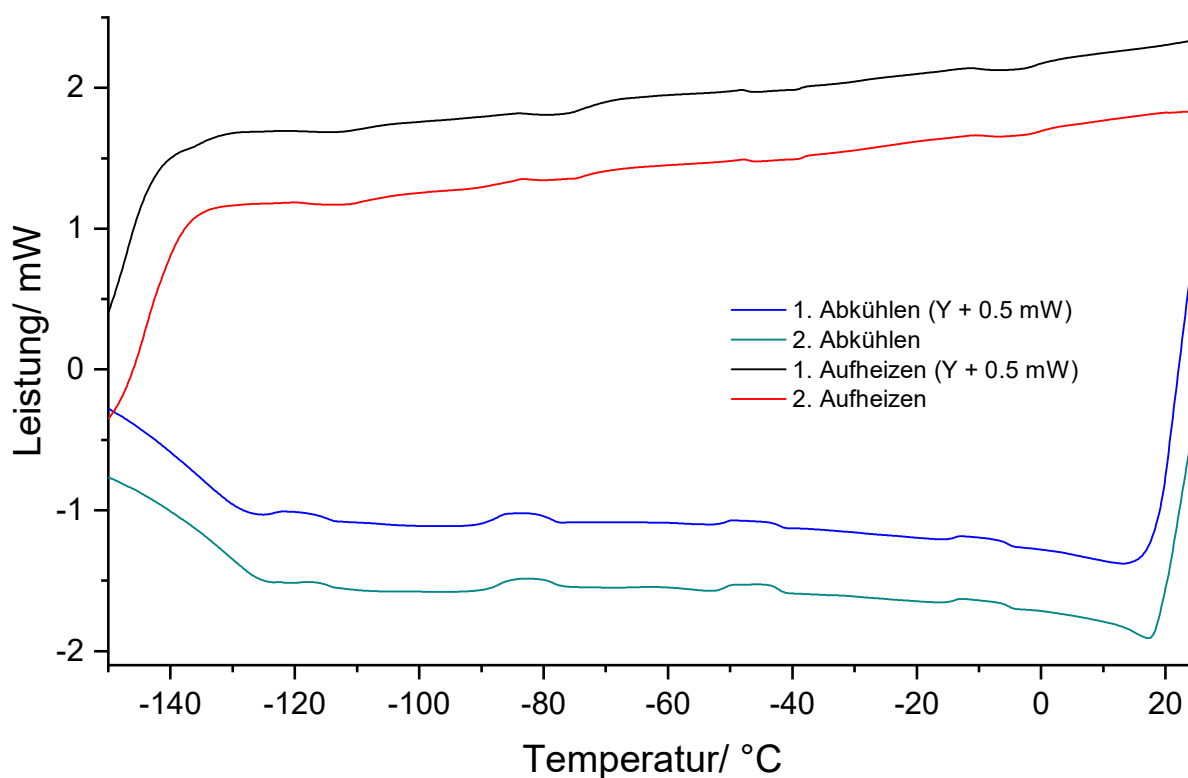


Abbildung 6.3-2 DSC-Messung von 3. Zwei Messzyklen (Aufheiz- und Abkühlrate 10 °C pro Minute).

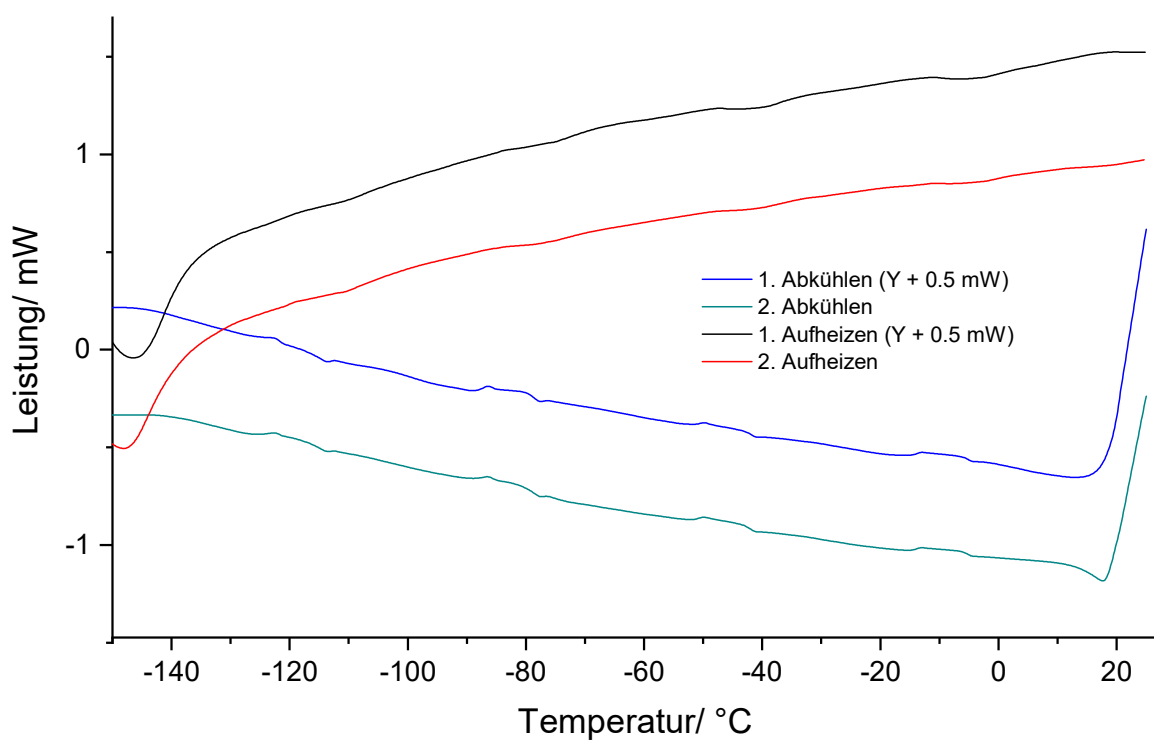


Abbildung 6.3-3 DSC-Messung von 4. Zwei Messzyklen (Aufheiz- und Abkühlrate 10 °C pro Minute).

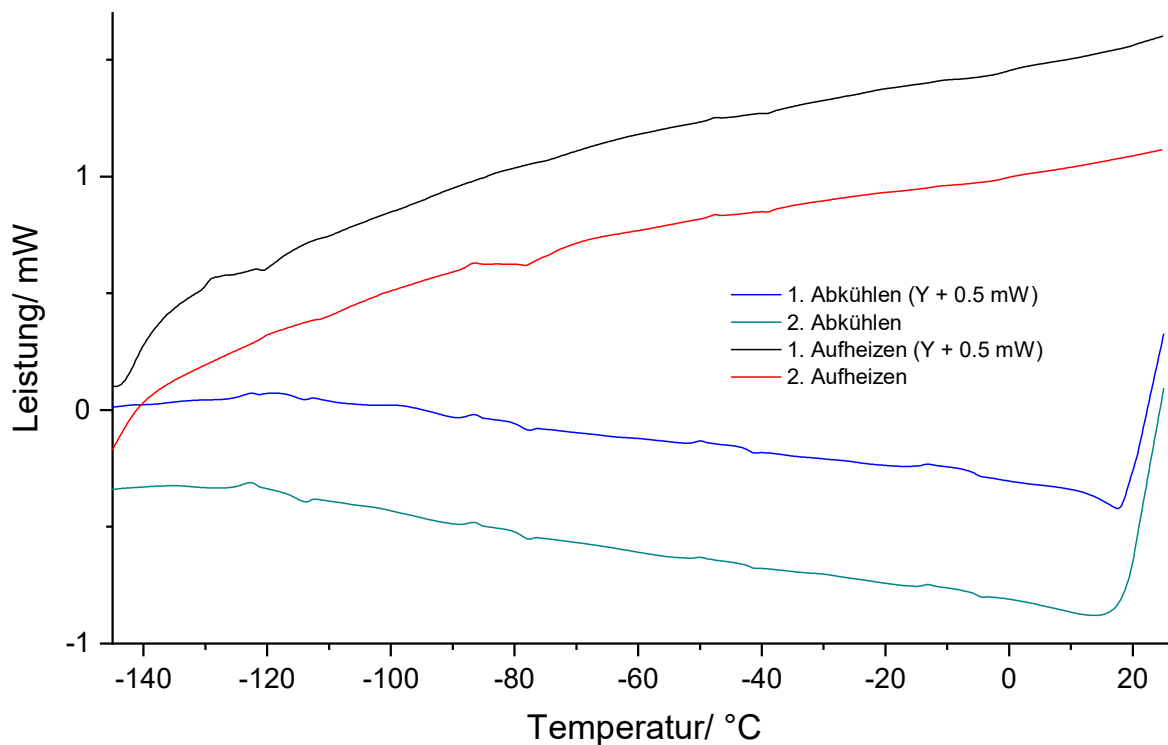


Abbildung 6.3-4 DSC-Messung von 5. Zwei Messzyklen (Aufheiz- und Abkühlrate 10 °C pro Minute).

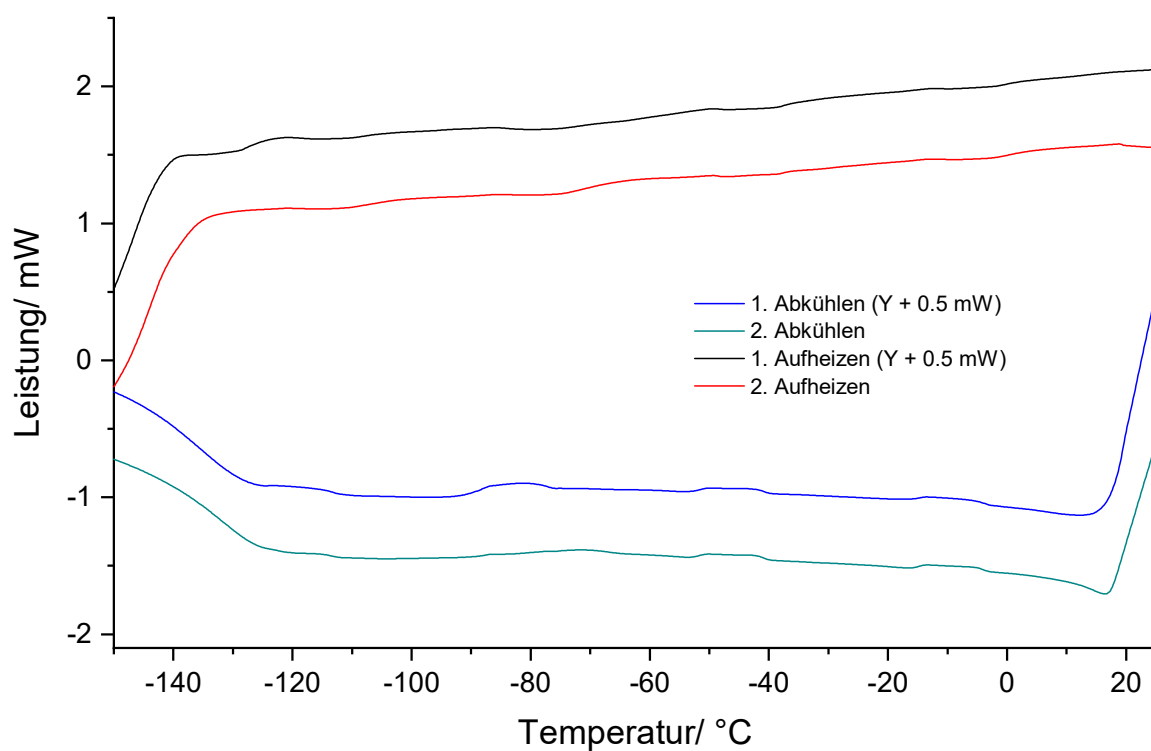


Abbildung 6.3-5 DSC-Messung von 6. Zwei Messzyklen (Aufheiz- und Abkühlrate 10 °C pro Minute).

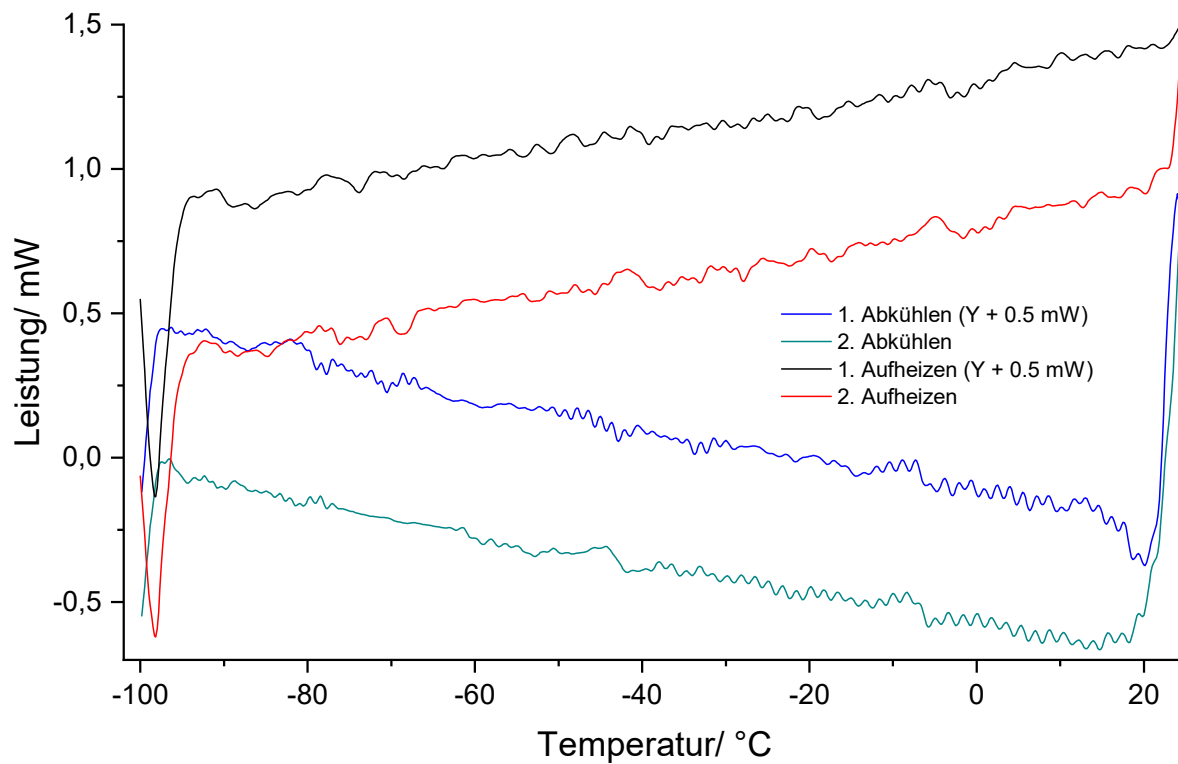


Abbildung 6.3-6 DSC-Messung von 11. Zwei Messzyklen (Aufheiz- und Abkühlrate 10 °C pro Minute).

6.4 Daten aus Röntgeneinkristalldiffraktometrie

6.4.1 Piperidinkationen

Tabelle 6.4.1-1 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E1**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	3622.88(6)	1716.54(6)	1355.52(5)	20.17(2)
N1	3402.5(7)	4749.4(8)	3246.6(6)	17.02(16)
C1	3068.0(10)	5830.6(10)	3672.8(8)	20.54(19)
C2	2405.6(10)	5670.7(10)	4521.4(8)	22.4(2)
C3	1410.8(9)	4959.8(11)	4348.3(9)	24.4(2)
C4	1743.7(10)	3867.1(10)	3918.5(9)	22.9(2)
C5	2402.3(9)	4065.0(10)	3072.9(8)	20.1(2)
C6	3917.9(10)	5001.4(11)	2360.7(8)	24.9(2)
C7	4228.6(9)	4193.9(10)	3856.3(7)	18.56(18)
C8	4626.0(12)	3081.3(11)	3541.9(9)	27.2(3)
C9	5513.9(10)	2676.1(12)	4158.8(9)	29.4(3)

Tabelle 6.4.1-2 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E2**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	276.3(3)	2742.34(17)	4901.4(2)	24.4(1)
N1	4626(2)	2879.8(14)	5060(4)	18.8(6)
C1	5494(5)	2199(2)	6143(4)	24.5(8)
C2	5145(4)	992(2)	5887(3)	26.6(6)
C3	5802(4)	654.6(19)	4489(2)	27.5(5)
C4	4898(4)	1357(2)	3414(3)	27.5(6)
C5	5247(4)	2543(3)	3679(4)	24.9(7)
C6	4937(3)	4078(2)	5276(3)	25.6(6)
C7	4198(4)	4483.8(19)	6609(2)	29.1(5)

Tabelle 6.4.1-3 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E3**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	8609.9(3)	3936.7(2)	7656.7(3)	61.26(11)
N1	4426(4)	3944.6(9)	3118(4)	46.0(5)
C1	4974(6)	3602.6(14)	1558(5)	64.7(8)
C2	5108(9)	3012.4(16)	2140(7)	92.8(13)
C3	2924(9)	2821.4(17)	2617(8)	101.7(15)
C4	2453(7)	3172.5(15)	4208(6)	81.9(11)
C5	2288(5)	3756.4(14)	3605(5)	61.6(8)
C6	4229(6)	4535.5(12)	2581(5)	59.5(8)
C7	6504(6)	4779.0(16)	2440(5)	73.8(10)

Sonstiges

Tabelle 6.4.1-4 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E4**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	5926.8(2)	3242.7(2)	2668.3(2)	47.01(4)
N1	4399.5(17)	4914.7(13)	5604.3(11)	33.0(2)
C1	6103(2)	4210(2)	5761.9(18)	44.2(4)
C2	5963(3)	3387(2)	6664(2)	55.3(5)
C3	5430(4)	4017(2)	7620(2)	57.3(6)
C4	3755(3)	4757(2)	7464.8(15)	49.5(4)
C5	3991(3)	5561.5(16)	6572.0(14)	39.5(3)
C6	4678(3)	5756(2)	4732.7(16)	45.0(4)
C7	6210(4)	6620(3)	4858(2)	63.8(7)
C8	2870(2)	4100.5(19)	5304.5(17)	42.1(4)
C9	986(3)	4635(3)	5274(2)	57.4(6)

Tabelle 6.4.1-5 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E5**.

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	8352.33(13)	3438.30(5)	12406.14(12)	20.25(3)
N1	6331(2)	5745.6(9)	6043(2)	13.8(2)
C1	4069(3)	5279.6(12)	5115(3)	18.5(3)
C2	2374(3)	6112.9(14)	3998(3)	22.7(3)
C3	2960(3)	6635.5(16)	2508(3)	27.0(4)
C4	5217(3)	7129.9(14)	3418(3)	22.5(3)
C5	6866(3)	6283.1(13)	4540(2)	18.1(3)
C6	6547(3)	6590.6(13)	7531(2)	16.9(3)
C7	6301(4)	6153.0(16)	9227(3)	27.2(4)
C8	7822(3)	4785.7(12)	6861(3)	16.6(3)
C9	10207(3)	5057.5(15)	7826(3)	26.7(4)
C10	11461(3)	4030.0(15)	8681(3)	28.4(4)

Tabelle 6.4.1-6 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E6**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl1	6128.2(2)	6755.6(4)	4671.9(6)	64.4(2)
N1	6096.4(7)	3675.2(16)	5494.8(18)	61.2(4)
C1	6619.6(8)	3018(2)	4640(2)	62.9(5)
C2	6591.9(9)	1488(2)	4838(2)	63.7(5)
C3	7123.1(10)	831(3)	3896(4)	111.2(9)
C4	6006.2(8)	954.4(18)	4106(3)	68.5(5)
C5	5477.5(9)	1657(2)	4984(3)	70.9(5)
C6	5521.2(9)	3171(2)	4766(3)	69.1(5)

Tabelle 6.4.1-7 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E7**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	3445.8(3)	5509.2(4)	2500	66.32(19)
N1	6226(3)	4709(3)	2500	65.2(7)
C1	6720(3)	5464(4)	3736(3)	83.7(8)
C2	8013(3)	5215(4)	3756(5)	105.9(12)
C3	8580(3)	5975(6)	2500	121(3)
C4	9925(4)	5725(7)	2500	199(5)

Sonstiges

Tabelle 6.4.1-8 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E8**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl1	7237.2(6)	6145.4(6)	5942.1(3)	55.10(18)
N1	3034.5(18)	6588.0(17)	5716.0(9)	38.1(3)
C1	2154(3)	4901(2)	5587.4(12)	46.5(4)
C2	2995(4)	4056(3)	4793.0(16)	71.5(7)
C3	2348(3)	3882(2)	6424.6(14)	59.2(5)
C4	1620(4)	4825(3)	7217.5(14)	65.5(6)
C5	2518(3)	6534(3)	7308.3(12)	55.1(5)
C6	2327(3)	7584(2)	6483.1(11)	43.8(4)
C7	3326(3)	9248(3)	6526.8(16)	64.3(6)

Tabelle 6.4.1-9 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E9**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	7196.5(4)	6023.1(3)	4039.14(17)	57.08(11)
N1	2977(3)	6577(2)	4242.1(11)	42.2(4)
C1	2335(4)	7603(3)	3479.7(14)	49.1(5)
C2	3353(5)	9244(3)	3443(2)	72.4(9)
C3	2511(4)	6559(4)	2657.2(16)	62.7(7)
C4	1590(5)	4872(5)	2742(2)	76.9(9)
C5	2246(5)	3900(3)	3525(2)	70.6(8)
C6	2075(4)	4917(3)	4366.0(17)	53.4(5)
C7	2844(5)	4052(4)	5159(2)	79.9(9)

Tabelle 6.4.1-10 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **E10**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	7545.7(8)	6592.9(5)	5533.5(8)	25.6(3)
N1	2091(7)	6364(4)	3906(6)	21.2(12)
C1	1437(8)	7284(4)	3874(7)	23.4(15)
C2	2277(9)	7886(5)	4907(7)	24.6(15)
C3	1535(11)	8796(5)	4769(9)	38(2)
C4	2099(9)	7519(5)	6344(8)	28.5(16)
C5	2701(9)	6575(5)	6455(7)	25.6(15)
C6	2294(10)	6193(6)	7859(8)	35.9(18)
C7	1941(9)	6004(5)	5363(7)	24.4(15)
C8	1058(9)	5778(5)	3012(8)	25.3(15)
C9	1083(10)	5996(6)	1479(8)	32.4(17)
C10	3806(8)	6381(5)	3420(7)	22.4(14)
C11	4550(9)	5484(5)	3146(8)	30.1(17)

6.4.2 Halogenocuprate(I)

Tabelle 6.4.2-1 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 1.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	6030.0(2)	855.2(2)	8565.4(2)	24.59(4)
Br1	5790.3(2)	1132.3(2)	10875.3(2)	24.35(4)
Br2	7643.7(2)	2266.6(2)	5958.3(2)	22.04(3)
N1	2704.6(13)	2403.0(12)	4760.1(12)	17.36(19)
C1	2311.0(16)	3177.8(15)	3281.2(15)	21.3(2)
C2	2971.5(17)	4782.2(16)	2321.5(15)	24.0(3)
C3	4820.3(17)	4881.9(16)	1929.2(15)	25.4(3)
C4	5191.5(16)	4127.6(15)	3429.0(15)	21.2(2)
C5	4547.7(15)	2515.4(14)	4332.9(15)	19.1(2)
C6	2209.9(18)	781.5(15)	5464.3(18)	27.8(3)
C7	1710.8(15)	3096.2(14)	5908.3(14)	17.6(2)
C8	2012.0(17)	2449.2(17)	7433.5(15)	24.5(3)
C9	689.6(17)	2969.3(16)	8615.0(15)	23.2(3)
C10	838(2)	2299(2)	10215.5(17)	36.1(4)
C11	-546(2)	2773.2(19)	11393.6(17)	38.1(4)

Tabelle 6.4.2-2 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 2.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	5146.6(5)	7328.1(5)	6713.3(4)	82.7(2)
Br1	5285.0(3)	7582.9(3)	5378.9(2)	73.77(16)
Br2	6363.1(3)	7146.8(5)	7758.7(3)	93.4(2)
N1	7326.3(18)	4785(2)	5031.6(14)	54.5(6)
C1	7953(2)	4122(3)	4552.9(19)	61.6(7)
C2	8445(2)	4765(3)	3955(2)	67.4(8)
C3	8994(3)	3973(4)	3474(3)	87.5(12)
C4	7757(3)	5384(3)	3415(2)	72.8(9)
C5	7083(3)	6053(3)	3867(2)	69.8(8)
C6	6315(4)	6541(4)	3309(3)	98.5(15)
C7	6637(2)	5354(3)	4465.4(19)	62.3(7)
C8	6808(3)	4003(3)	5522(2)	68.4(8)
C9	6158(3)	4503(4)	6063(3)	86.0(11)
C10	7855(3)	5592(3)	5558(2)	65.6(8)
C11	8550(3)	5126(4)	6161(3)	92.6(13)

Tabelle 6.4.2-3 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 3.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	5228.4(2)	5945.2(2)	5489.6(2)	41.61(5)
I1	5619.0(2)	7685.2(2)	6345.5(2)	39.72(3)
I2	3920.8(2)	4616.4(2)	5768.5(2)	45.51(4)
N1	6190.1(8)	1800.0(11)	6369.2(7)	28.4(2)
C1	6033.4(10)	3109.4(15)	6502.1(11)	36.0(3)
C2	6780.9(12)	3707.1(18)	6918.2(13)	48.3(4)
C3	6957.3(14)	3130(2)	7718.0(13)	59.6(6)
C4	7100.7(12)	1798(2)	7616.1(12)	52.2(5)
C5	6365.6(11)	1218.1(17)	7166.4(10)	39.7(3)
C6	6950.4(10)	1584.3(16)	5820.0(9)	34.9(3)

Sonstiges

C7	6928.0(12)	2266.4(19)	5041.9(11)	45.7(4)
C8	5409.2(9)	1238.4(15)	5981.8(9)	32.1(3)
C9	4590.3(11)	1191.0(18)	6463.6(10)	40.0(4)
C10	3881.4(11)	694(2)	5934.7(12)	44.7(4)

Tabelle 6.4.2-4 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 4.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	4897.6(4)	9957.6(3)	4304.7(2)	66.24(9)
I1	4731.9(2)	9879.3(2)	2958.2(2)	58.75(6)
I2	6514.0(2)	8185.2(2)	4988.4(2)	73.35(7)
N1	5574.2(19)	4732.9(17)	2808.0(10)	48.7(4)
C1	5509(3)	6055(2)	2375.6(15)	62.5(6)
C2	4516(3)	5969(3)	1728.5(16)	70.8(7)
C3	4964(4)	4802(3)	1235.3(17)	81.0(8)
C4	5061(3)	3455(3)	1647.0(15)	69.6(7)
C5	6027(2)	3571(2)	2309.0(13)	53.6(5)
C6	4119(2)	4375(3)	3132.6(14)	59.7(5)
C7	3555(4)	5432(4)	3650(2)	90.9(10)
C8	6753(3)	4938(2)	3380.6(14)	58.4(5)
C9	7003(3)	3755(3)	3893.8(15)	69.9(7)
C10	8273(4)	4073(4)	4398.9(19)	91.0(10)
C11	8607(5)	2942(5)	4915.3(19)	107.4(14)

Tabelle 6.4.2-5 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 5.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	4944.0(4)	4964.8(10)	5683.2(4)	26.29(18)
Br1	3886.4(3)	4009.5(7)	5698.4(3)	23.11(15)
Br2	4678.8(3)	7352.5(7)	4900.0(3)	24.93(15)
Br3	5923.2(3)	5434.1(8)	6691.2(3)	24.94(15)
N1	4698(3)	138(6)	5997(3)	28.8(11)
N2	6667(4)	6342(13)	5828(3)	64(3)
C1	4282(4)	-1035(8)	6196(3)	30.7(14)
C2	3559(4)	-1143(9)	5673(4)	39.6(16)
C3	4339(4)	-350(9)	6810(3)	35.2(15)
C4	5081(4)	-154(10)	7316(3)	38.1(16)
C5	5465(4)	1035(9)	7084(3)	36.8(16)
C6	5426(4)	345(8)	6486(3)	31.8(14)
C7	7311(7)	6420(40)	6055(5)	180(12)
C8	7331(6)	4185(11)	6096(5)	64(3)
C9	7746(5)	7122(16)	6707(4)	72(3)
C10	7687(5)	8949(18)	6641(5)	76(3)
C11	6914(6)	9408(14)	6391(5)	67(3)
C12	6542(5)	8691(13)	5773(4)	54(2)

Tabelle 6.4.2-6 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **6**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	2918.3(6)	1785.5(2)	4528.3(3)	76.29(19)
Cu2	6412.3(6)	1538.2(3)	5193.3(4)	91.5(2)
Cu3	1762.3(6)	5099.7(2)	5370.2(4)	83.1(2)
Br1	1779.1(4)	2435.47(16)	5027.44(19)	61.97(12)
Br2	1339.8(4)	1149.16(14)	3968.04(17)	53.0(1)
Br3	4907.2(4)	2060.00(15)	4184.4(2)	65.98(12)
Br4	4446.0(3)	1243.79(13)	5559.28(19)	54.98(10)
Br5	7992.8(4)	2138.30(16)	5860.1(2)	62.91(11)
Br6	7615.6(4)	867.97(16)	4781.9(2)	67.12(12)
Br7	-200.8(3)	5409.18(14)	5689.6(2)	58.41(11)
Br8	3035.8(3)	5743.45(14)	4930.49(18)	54.31(10)
Br9	3220.7(3)	4439.69(14)	5954.61(18)	54.22(10)
N1	4360(3)	654.4(12)	3998.8(15)	62.3(8)
N2	10822(3)	1083.3(13)	5506.0(14)	66.7(9)
N3	4953(3)	2536.5(10)	5927.2(13)	52.6(7)
N4	-1559(3)	2347.9(13)	4374.3(14)	63.8(8)
N5	81(3)	4064.9(10)	5969.2(13)	51.4(7)
N6	6321(3)	5610.1(14)	5598.1(14)	67.3(9)
C1	4140(4)	113.4(15)	4190.5(17)	65.4(10)
C2	3243(4)	-182.0(15)	3674.8(19)	66.4(10)
C3	3767(4)	-185.7(18)	3087(2)	75.0(12)
C4	2837(6)	-486(3)	2559(3)	142(3)
C5	3970(5)	382(2)	2914(2)	89.2(15)
C6	4871(5)	681.6(18)	3428(2)	82.6(13)
C7	11225(4)	1345.7(14)	6118.6(19)	64.6(10)
C8	10782(4)	1027.3(16)	6611.0(18)	67.6(10)
C9	11296(4)	466.6(15)	6639.6(17)	60.4(9)
C10	10897(5)	139(2)	7143(2)	99.7(17)
C11	10828(4)	219.8(15)	6002.9(18)	63.2(10)
C12	11268(4)	529.8(15)	5505.5(19)	67.5(10)
C13	4974(4)	3100.7(13)	5745.5(16)	55.9(9)
C14	5955(3)	3401.3(13)	6231.6(16)	53.6(8)
C15	5668(3)	3351.9(13)	6870.9(16)	51.5(8)
C16	6669(5)	3666.0(17)	7352(2)	77.0(12)
C17	5643(4)	2771.7(14)	7040.4(17)	58.3(9)
C18	4665(4)	2462.3(14)	6550.5(18)	60.0(9)
C19	-1674(4)	2084.4(14)	3764.7(18)	60.2(9)
C20	-898(4)	2390.4(14)	3381.4(18)	59.1(9)
C21	-1341(4)	2962.0(15)	3293.6(18)	62.3(10)
C22	-477(6)	3265(2)	2933(3)	105.4(18)
C23	-1293(4)	3208.2(15)	3924(2)	69.6(11)
C24	-2068(4)	2897.8(15)	4302.6(19)	66.7(10)
C25	-244(4)	4156.3(14)	6580.7(18)	62.1(10)
C26	716(4)	3855.3(15)	7078.6(17)	64.1(10)
C27	731(4)	3270.9(14)	6943.0(16)	55.0(8)
C28	1765(5)	2980(2)	7441(2)	88.2(15)
C29	1007(4)	3193.8(13)	6303.2(16)	55.8(9)
C30	59(4)	3497.5(14)	5804.9(16)	57.1(9)
C31	6846(4)	6154.8(16)	5674(2)	72.1(11)
C32	6160(4)	6460.5(16)	6099(2)	74.3(12)
C33	6317(4)	6195.5(16)	6723.3(18)	65.0(10)
C34	5621(6)	6505(2)	7151(3)	113(2)

Sonstiges

C35	5790(4)	5637.4(16)	6624.6(19)	66.8(10)
C36	6452(4)	5327.5(14)	6198.7(18)	62.3(9)

Tabelle 6.4.2-7 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 7.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	4472.3(11)	6362.1(7)	5033.0(7)	74.5(2)
Br1	4203.6(7)	6639.6(5)	6725.0(5)	67.60(18)
Br2	7350.0(6)	5321.3(4)	4560.0(4)	56.45(16)
Br3	3219.0(6)	8021.7(4)	3407.3(4)	63.06(17)
N1	-527(5)	7272(3)	4706(4)	68.6(11)
N2	6349(6)	4007(4)	7506(3)	66.7(10)
C1	-813(7)	7171(5)	5852(5)	71.9(14)
C2	-827(8)	8282(5)	5952(6)	81.3(16)
C3	-1211(14)	8152(9)	7133(8)	127(3)
C4	-2200(8)	9210(5)	5137(6)	83.0(17)
C5	-1842(7)	9322(4)	3965(6)	78.6(16)
C6	-3164(11)	10236(6)	3125(8)	114(3)
C7	-1825(8)	8182(4)	3910(6)	76.3(14)
C8	8262(8)	3995(5)	7664(5)	75.0(14)
C9	8439(8)	4426(6)	8547(5)	80.6(15)
C10	10412(10)	4345(9)	8710(8)	117(3)
C11	7534(8)	3752(6)	9633(5)	81.6(16)
C12	5600(8)	3751(5)	9456(4)	72.0(13)
C13	4753(10)	3013(7)	10518(5)	99(2)
C14	5458(8)	3339(5)	8553(4)	72.6(13)

Tabelle 6.4.2-8 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 8.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	-200.8(10)	6197.0(11)	5740.3(7)	30.1(2)
Cu2	-455.9(9)	6400.3(11)	4391.0(7)	28.8(2)
Cu3	1228.1(9)	5405.4(11)	5605.7(7)	28.7(2)
Cu4	1037.3(9)	5416.2(11)	4256.0(7)	29.6(2)
Br1	312.9(3)	4839.2(4)	7042.6(2)	30.37(11)
Br2	-2262.1(3)	6375.8(4)	5213.2(3)	30.20(11)
Br3	1248.9(3)	7602.8(4)	4987.8(3)	28.78(11)
N1	4799(2)	4721(3)	7438.3(19)	23.7(6)
C1	5665(3)	4509(4)	8253(2)	29.6(8)
C2	6929(3)	4260(4)	7962(3)	31.1(8)
C3	6987(3)	3065(4)	7301(3)	32.9(8)
C4	6129(3)	3269(4)	6476(3)	33.0(8)
C5	4880(3)	3521(4)	6791(3)	29.1(7)
C6	5086(3)	6035(4)	6963(3)	31.7(8)
C7	4224(4)	6430(5)	6186(3)	50.5(12)
C8	3542(3)	4720(4)	7781(3)	35.7(9)
C9	3260(4)	5873(5)	8415(3)	50.0(12)
C10	4248(6)	1375(7)	5213(5)	80.5(19)
C11	4409(5)	228(6)	4850(5)	66.0(15)

Tabelle 6.4.2-9 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **9**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	13076(8)	8544(4)	651(9)	43(3)
Cu2	12706.2(3)	9199.39(17)	559.6(3)	29.84(12)
Cu3	12643(8)	9129(4)	-639(8)	39(2)
Cu4	11250.8(4)	8980.19(18)	-491.3(4)	32.67(13)
Cu5	11623(9)	8348(4)	-442(9)	47(3)
Cu6	12853.4(4)	8504.59(17)	-605.2(4)	31.07(13)
Cu7	11751.4(3)	8397.79(17)	818.8(3)	29.67(12)
Cu8	11483(8)	9031(4)	733(8)	39(2)
Cu9	6239.2(4)	6469.4(2)	-521.2(4)	30.47(15)
Cu10	7472.6(18)	6735.2(10)	-547(2)	36.1(7)
Cu11	7538.7(4)	6669.80(19)	686.9(4)	28.41(14)
Cu12	6391.7(18)	6421.7(10)	746.1(19)	34.9(7)
Cu13	8078.5(18)	6040.0(10)	543.6(19)	33.5(7)
Cu14	6867.6(4)	5797.99(19)	600.1(4)	28.73(14)
Cu15	6778.9(18)	5882.5(10)	-682(2)	35.7(7)
Cu16	7934.0(4)	6106.3(2)	-714.8(4)	29.60(15)
Br1	12418.3(2)	8848.11(11)	1984.5(2)	28.44(8)
Br2	14102(2)	8987(2)	-162(3)	34.8(16)
Br2a	14093(5)	8976(5)	-146(8)	27(4)
Br3	12562(7)	7784.5(11)	111(3)	37(3)
Br3a	12527(12)	7786(3)	104(6)	22(7)
Br4	10213(4)	8550(3)	430(20)	27.8(16)
Br4a	10199(10)	8529(8)	250(30)	27.2(13)
Br5	11919.6(3)	8715.72(12)	-1853.3(2)	34.51(9)
Br6	11669.8(2)	9745.51(11)	-50.0(2)	29.47(8)
Br7	6983(6)	6375(2)	-1918(4)	33.5(7)
Br7a	36(3)	26(4)	32(4)	-16(7)
Br8	5317(7)	5881(7)	90(30)	27.9(18)
Br8a	5328(17)	5905(19)	210(60)	28(3)
Br9	6395.9(14)	7200.3(10)	232(3)	32.4(12)
Br9a	6401(4)	7195(3)	207(10)	27(3)
Br10	8997.7(19)	6626.6(9)	-11.8(17)	27.4(12)
Br10a	9008(7)	6624(3)	-14(5)	34(5)
Br11	7341.6(2)	6170.57(12)	1948.3(2)	29.76(8)
Br12	7879.8(2)	5322.86(11)	-232.7(2)	30.16(8)
N1	9688.5(16)	4979.3(9)	2440.9(17)	24.8(5)
N2	9461.6(18)	7699.3(9)	-2030.0(18)	27.0(6)
N3	4371.8(17)	7490.8(9)	-2225.5(18)	26.8(6)
N4	5052.1(18)	5136.3(8)	-2508.7(18)	26.1(6)
C1	10106(2)	4691.0(11)	3181(2)	28.4(7)
C2	10736(2)	4319.5(11)	2842(2)	30.8(7)
C3	10236(2)	4004.6(11)	2200(2)	33.8(8)
C4	9813(2)	4279.6(12)	1448(2)	35.4(8)
C5	9205(2)	4662.7(11)	1789(2)	31.6(7)
C6	8960(2)	5283.5(11)	2826(2)	32.6(8)
C7	9297(3)	5641.8(12)	3477(3)	39.5(9)
C8	10427(2)	5257.0(11)	1998(2)	25.6(7)
C9	10109(2)	5603.4(12)	1309(2)	36.6(8)
C10	10934(2)	5847.9(12)	920(2)	35.6(8)
C11	9944(2)	7944.5(11)	-2780(2)	32.3(7)
C12	10639(3)	7644.4(13)	-3242(3)	41.9(9)
C13	11333(2)	7463.1(13)	-2584(3)	41.4(9)

Sonstiges

C14	10886(2)	7223.1(12)	-1801(3)	37.3(8)
C15	10183(2)	7530.2(11)	-1369(2)	30.0(7)
C16	8902(2)	7296.1(11)	-2365(2)	33.2(8)
C17	8152(3)	7426.9(13)	-3018(3)	44.6(9)
C18	8876(2)	8053.8(11)	-1579(2)	30.7(7)
C19	8265(3)	7881.2(12)	-841(3)	40.6(9)
C20	7743(3)	8283.6(13)	-448(3)	41.8(9)
C21	3822(2)	7791.5(11)	-2864(2)	29.6(7)
C22	4377(2)	8178.1(12)	-3258(2)	33.6(8)
C23	4797(2)	8473.9(11)	-2530(2)	34.1(8)
C24	5346(2)	8184.6(12)	-1885(3)	35.9(8)
C25	4789(2)	7792.5(11)	-1513(2)	31.3(7)
C26	5125(2)	7230.5(11)	-2699(3)	33.4(8)
C27	4801(3)	6893.6(14)	-3406(3)	46.9(10)
C28	3696(2)	7168.0(11)	-1806(2)	30.1(7)
C29	4073(3)	6819.7(13)	-1149(3)	40.6(9)
C30	3281(3)	6565.2(13)	-708(3)	44.2(9)
C31	5635(2)	5415.3(11)	-3138(2)	30.0(7)
C32	6448(2)	5155.4(12)	-3480(2)	37.2(8)
C33	7030(2)	4970.6(13)	-2728(3)	36.6(8)
C34	6465(2)	4686.5(11)	-2089(2)	31.6(7)
C35	5659(2)	4958.1(11)	-1757(2)	28.9(7)
C36	4358(2)	5463.0(11)	-2119(2)	31.7(7)
C37	3665(2)	5244.2(13)	-1510(3)	41.3(9)
C38	4597(2)	4735.4(11)	-2974(2)	27.8(7)
C39	3920(2)	4860.8(11)	-3697(3)	34.6(8)
C40	3504(2)	4426.0(12)	-4090(2)	33.7(7)

Tabelle 6.4.2-10 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **10a**.

Atom	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Cu1	2050.4(8)	6736.3(6)	1746.5(18)	95.4(4)
Cu2	2830.7(9)	7500	526(3)	96.2(6)
I1	1317.5(3)	5845.5(2)	2130.2(6)	78.76(19)
I2	3370.9(2)	8489.9(2)	591.6(7)	75.85(18)
I3	1577.8(3)	7500	-745.1(7)	57.69(17)
I4	2158.9(3)	7500	4115.8(7)	60.02(17)
N1	1550(4)	5719(4)	6507(10)	95(2)
N2	4635(5)	7500	3042(13)	94(4)
C1	1395(8)	5159(6)	7280(18)	131(5)
C2	683(10)	4974(6)	7040(20)	155(6)
C3	184(8)	5418(8)	7503(19)	145(5)
C4	333(7)	5949(7)	6740(20)	132(5)
C5	1039(8)	6153(4)	6957(13)	119(4)
C6	2242(8)	5995(8)	6790(20)	157(6)
C7	2790(7)	5732(9)	5920(20)	159(6)
C8	4175(12)	7500	6280(20)	209(19)
C9	4118(7)	8019(9)	5280(20)	175(9)
C10	4673(6)	8032(6)	4032(19)	129(5)
C11	5165(9)	7770(9)	1770(20)	87(5)
C12	5177(10)	7500	380(30)	169(15)

Tabelle 6.4.2-11 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **10b**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	5740(2)	7098.0(9)	3207.6(7)	40.8(4)
Cu2	7046(2)	7881.8(8)	2448.8(7)	43.0(3)
Cu3	5755(2)	7082.9(10)	1699.9(8)	44.6(4)
I1	5373.1(9)	6382.0(5)	4123.9(3)	35.15(18)
I2	6840.8(10)	8432.3(4)	3438.8(3)	35.53(17)
I3	8245.2(6)	6611.3(3)	2483.1(3)	25.95(14)
I4	3325.4(7)	7178.6(4)	2451.9(3)	30.35(15)
I5	6930.8(10)	8375.9(4)	1438.2(3)	36.03(18)
I6	5382.4(10)	6270.7(4)	842.3(3)	35.72(18)
N1	1035(13)	6622(8)	4220(5)	45(3)
N2	5578(13)	4650(6)	2463(7)	51(3)
N3	985(15)	6503(6)	712(7)	52(3)
C1	211(17)	6541(9)	4805(6)	50(3)
C2	510(20)	5825(11)	5050(6)	70(6)
C3	-70(20)	5258(11)	4630(7)	65(5)
C4	840(20)	5342(9)	4055(6)	53(4)
C5	488(16)	6063(7)	3830(5)	40(3)
C6	700(20)	7312(9)	3950(6)	52(4)
C7	1590(30)	7885(9)	4247(9)	73(5)
C8	6410(30)	4725(9)	3059(7)	66(5)
C9	7530(20)	4162(9)	3149(8)	66(5)
C10	8810(20)	4146(11)	2743(10)	74(6)
C11	8160(30)	4094(8)	2117(10)	91(9)
C12	6840(30)	4654(9)	1996(6)	63(5)
C13	4370(20)	5197(8)	2275(7)	52(3)
C14	2829(17)	5189(8)	2650(9)	63(5)
C15	530(20)	5987(13)	1170(6)	77(7)
C16	870(20)	5259(10)	986(8)	66(5)
C17	10(20)	5073(10)	424(9)	66(5)
C18	480(30)	5570(11)	-21(7)	70(5)
C19	141(19)	6282(10)	137(7)	62(5)
C20	700(30)	7212(11)	962(8)	73(6)
C21	1610(30)	7747(9)	674(10)	78(6)

Tabelle 6.4.2-12 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **11**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	3415.2(2)	52.0(2)	6022.6(2)	30.20(6)
Cu2	3473.0(2)	-309.3(2)	7783.0(2)	30.94(6)
Cu3	447.8(2)	4384.3(4)	4553.4(3)	26.49(12)
Cu4	-404.8(2)	4657.0(3)	3946.3(3)	25.80(11)
Cu5	304.0(2)	3870.1(3)	5542.9(3)	25.88(11)
Cu6	634.9(2)	5797.9(4)	5021.9(3)	27.31(12)
Br1	3303.0(2)	459.9(2)	4561.7(2)	24.73(4)
Br2	2479.5(2)	-206.2(2)	6489.7(2)	33.04(5)
Br3	4401.2(2)	-322.1(2)	7288.0(2)	30.18(4)
Br4	3440.8(2)	9633.3(2)	4218.7(2)	27.20(4)
Br5	-1385.9(2)	5432.7(2)	-932.5(2)	28.76(5)
Br6	244.2(2)	5719.1(2)	-1598.1(2)	27.32(4)
Br7	-219.1(2)	2839.9(2)	-756.8(2)	26.82(4)
N1	4964.9(7)	7536.9(12)	5680.1(10)	21.0(3)

Sonstiges

N2	2055.5(8)	7177.5(11)	3336.5(10)	22.8(3)
N3	1630.7(7)	1901.6(11)	3127.4(10)	19.9(3)
C1	5203.0(9)	8389.1(14)	5206.7(13)	23.7(4)
C2	5533.5(10)	7946.8(15)	4591.5(14)	29.0(4)
C3	5074.0(12)	7222.4(17)	3896.1(14)	35.1(5)
C4	4812.8(10)	6363.0(16)	4345.7(13)	31.1(4)
C5	4505.3(9)	6816.1(15)	4984.8(13)	28.0(4)
C6	4577.4(10)	8040.2(16)	6186.5(14)	28.7(4)
C7	5516.8(9)	6892.4(15)	6313.4(12)	23.4(4)
C8	6049.0(10)	7518.1(17)	7003.4(13)	31.6(4)
C9	6503.1(11)	6778(2)	7696.1(15)	42.0(6)
C10	1578.6(10)	6273.5(15)	3024.6(13)	26.6(4)
C11	994.4(10)	6381.3(16)	3330.6(13)	29.6(4)
C12	1210.5(11)	6475.7(17)	4342.7(13)	33.0(5)
C13	1694.9(11)	7371.2(17)	4669.6(13)	33.2(5)
C14	2267.6(10)	7268.4(16)	4345.8(12)	29.6(4)
C15	1752.4(10)	8184.8(15)	2904.1(13)	27.9(4)
C16	2671.5(9)	6961.0(15)	3123.7(13)	27.1(4)
C17	2568.6(10)	6821.6(18)	2145.9(14)	34.5(5)
C18	3221.6(12)	6636(2)	2021.4(17)	48.6(6)
C19	1947.6(10)	1323.6(15)	4000.1(12)	25.9(4)
C20	2272.1(11)	2048.0(17)	4778.4(13)	33.7(5)
C21	1790.8(12)	2853.2(17)	4879.3(14)	38.2(5)
C22	1478.0(11)	3448.9(16)	4013.8(15)	34.5(5)
C23	1159.9(9)	2712.4(15)	3236.8(13)	26.9(4)
C24	2147.5(10)	2401.6(16)	2837.2(13)	29.2(4)
C25	1261.8(9)	1090.6(14)	2445.1(12)	23.2(4)
C26	869.5(11)	1494.3(17)	1526.2(13)	32.7(4)
C27	574.5(12)	569.6(18)	919.5(15)	39.3(5)

Tabelle 6.4.2-13 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **12**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	9287.81(18)	2451.78(15)	5716.27(10)	22.92(4)
Cu2	7431.2(5)	3106.9(8)	6347.1(4)	26.06(18)
Cu2A	7425.3(17)	2709(7)	6337.1(11)	55.9(12)
Cu3	9076.5(10)	2552.5(7)	7042.9(6)	25.0(2)
Cu3A	9162(3)	2777(7)	6992.3(18)	51.6(8)
I1	9080.2(7)	4232.5(14)	5989.9(6)	25.56(17)
I1A	9080(2)	4163(5)	5974(2)	32.7(6)
I2	5776.3(5)	2814.7(5)	5587.3(4)	21.85(15)
I2A	5798(4)	2689(12)	5531(6)	39.1(9)
I3	7193.6(11)	3046.9(11)	7616.6(10)	22.3(3)
I3A	7223(3)	3068(3)	7582(3)	31.3(7)
I4	10911.8(13)	2767.8(12)	7686.0(12)	20.73(16)
I4A	10936(3)	2715(4)	7629(3)	27.3(5)
I5	8873.4(11)	961.4(7)	6377.0(8)	23.33(10)
I5A	8811(7)	1014(5)	6282(6)	25.9(8)
N1	10177.8(13)	2325.8(10)	4850.2(7)	23.5(2)
N2	5010.3(12)	5015.1(10)	6419.6(6)	21.8(2)
N3	9824.4(14)	4893.6(12)	8406.7(8)	31.3(3)
C1	9732.7(19)	2998.1(13)	4344.6(9)	33.4(4)
C2	8536(2)	2747.3(16)	4148.2(10)	40.2(5)
C3	8466(2)	1723.0(17)	3883.5(10)	43.4(5)

Sonstiges

C4	8970.3(17)	1030.9(14)	4381.9(9)	31.7(4)
C5	10150.8(15)	1326.3(12)	4584.0(8)	26.0(3)
C6	11365.4(16)	2620.1(14)	4995.0(10)	32.0(4)
C7	11900.0(16)	2094.7(16)	5567.6(10)	35.1(4)
C8	4463.4(14)	4703.2(13)	7042.1(8)	25.3(3)
C9	3456.3(15)	4060.2(14)	6899.0(9)	29.7(3)
C10	2603.7(15)	4561.7(15)	6456.2(10)	31.2(3)
C11	3170.1(16)	4881.2(14)	5830.3(9)	30.1(3)
C12	4185.0(16)	5512.2(13)	5972.0(8)	27.3(3)
C13	6033.7(15)	5609.9(13)	6578.4(9)	27.4(3)
C14	6628.0(18)	5983.4(15)	5979.2(11)	37.0(4)
C15	9277.8(18)	5566.7(16)	7920.8(10)	36.0(4)
C16	10086(2)	5873.5(16)	7406.1(11)	39.7(4)
C17	11109(2)	6333.3(16)	7711.4(12)	49.1(6)
C18	11674.1(19)	5637(2)	8172.3(11)	46.7(6)
C19	10875.8(18)	5321.9(19)	8704.0(10)	40.2(5)
C20	8965.6(19)	4628.9(17)	8909.1(10)	39.1(4)
C21	9352(3)	3836(2)	9344.0(16)	72.0(10)

Tabelle 6.4.2-14 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **13**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	1008(3)	4086(2)	7395.3(15)	57.6(6)
I1	2164.1(9)	6407.3(7)	7462.0(5)	50.1(4)
N1	3050(15)	2950(10)	7303(13)	51(3)
C1	3370(30)	2399(18)	6157(15)	60(5)
C2	3140(30)	3400(18)	5334(17)	69(6)
C3	2110(30)	1287(17)	5994(19)	70(5)
C4	2400(40)	240(30)	6850(20)	99(9)
C5	2150(20)	940(30)	8040(20)	98(11)
C6	3320(30)	2050(20)	8164(16)	70(5)
C7	3040(30)	2740(30)	9249(18)	79(7)

Tabelle 6.4.2-15 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **14**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	9171.6(9)	6790.5(3)	8195.4(7)	60.56(14)
Cu2	4455.6(9)	7149.6(2)	5850.2(6)	51.20(13)
Br1	12109.1(6)	6578.2(2)	8878.9(4)	50.07(10)
Br2	6640.4(5)	7712.2(2)	5977.3(4)	42.46(9)
Br3	231.4(5)	7416.5(2)	2886.8(3)	39.29(9)
Br4	5989.9(5)	6132.9(2)	6695.7(4)	46.09(10)
N1	7655(5)	6793.3(13)	4589(4)	60.6(7)
N2	8381(4)	6294.6(10)	10355(3)	46.0(5)
C1	6323(7)	6237(2)	3906(5)	72.9(11)
C2	7744(8)	5715.7(16)	4473(6)	69.8(10)
C3	8491(8)	5790.5(16)	3952(6)	68.7(10)
C4	9878(7)	6355.1(17)	4710(5)	64.5(9)
C5	8469(7)	6870.1(15)	4130(5)	63.3(9)
C6	6620(7)	6159.1(16)	9976(5)	61.7(9)
C7	5802(8)	5543.9(19)	9407(7)	83.1(12)
C8	7871(11)	5128.4(18)	10738(8)	101.8(17)
C9	9635(11)	5269(2)	11105(9)	110.4(19)

Sonstiges

C10	10453(7)	5901(2)	11658(6)	83.4(13)
-----	----------	---------	----------	----------

Tabelle 6.4.2-16 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **15**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	6426(3)	5052(3)	5842(3)	68.6(6)
Cu2	8687(3)	4070(3)	4763(3)	69.3(6)
I1	4348.3(9)	6343.1(9)	7155.0(8)	36.72(19)
I2	7663.6(10)	2946.7(9)	6259.2(9)	39.5(2)
I3	10769.3(9)	2915.1(8)	3395.0(9)	41.5(2)
N1	2904(12)	1999(11)	7576(11)	37.9(19)
C1	2531(16)	3587(14)	8209(15)	43(3)
C2	2390(20)	4180(15)	9733(16)	52(3)
C3	1140(20)	3170(20)	9815(19)	64(4)
C4	1482(18)	1627(19)	9194(18)	55(3)
C5	1596(14)	1026(14)	7653(14)	41(2)
C6	2790(30)	1470(20)	6019(16)	65(4)
C7	4622(16)	1992(15)	8326(15)	44(3)
C8	5100(20)	530(20)	7930(30)	74(5)
C9	6860(20)	690(30)	8700(30)	81(6)

Tabelle 6.4.2-17 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **16**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	6921.5(7)	7544.4(4)	5954.7(7)	68.5(2)
Cu2	9234.6(8)	8138.4(4)	7479.2(7)	71.8(2)
Cu3	6781.9(9)	6683.5(4)	7656.6(7)	79.6(3)
Cu4	9165.7(8)	7485.1(5)	9530.9(10)	88.6(3)
Cu5	7914.0(8)	6377.6(4)	10035.5(7)	68.5(2)
Br1	5106.4(4)	6945.0(3)	5764.1(4)	56.19(14)
Br2	7178.6(5)	8740.5(2)	6550.7(4)	53.34(13)
Br3	10454.7(5)	8379.9(2)	9524.8(4)	54.63(14)
Br4	8826.1(4)	6873.6(2)	7383.8(4)	44.42(12)
Br5	7004.6(4)	7619.2(2)	9052.3(4)	48.12(12)
Br6	6989.6(5)	5582.5(2)	8480.6(4)	53.58(13)
Br7	10124.8(4)	6645.7(2)	11085.3(4)	48.81(13)
N1	3482(5)	8406(3)	5056(4)	65.9(12)
N2	8677(4)	5235(2)	6570(4)	57.1(10)
C1	3795(6)	9038(3)	4684(6)	89(2)
C2	4074(6)	8939(5)	3703(7)	115(3)
C3	3045(8)	8618(5)	2671(6)	115(3)
C4	2714(9)	7995(5)	3035(8)	127(3)
C5	2433(6)	8086(4)	4047(8)	117(3)
C6	3149(9)	8451(6)	6054(8)	133(4)
C7	4138(8)	8648(5)	7135(6)	124(3)
C8	8593(7)	5381(4)	5397(6)	91(2)
C9	7286(9)	5476(4)	4491(6)	111(3)
C10	6498(6)	4886(4)	4428(5)	86.9(19)
C11	6610(5)	4765(3)	5626(5)	73.8(15)
C12	7900(5)	4662(2)	6519(5)	58.5(12)
C13	10001(6)	5144(4)	7475(7)	91(2)
C14	10199(6)	5203(3)	8689(6)	86(2)

Sonstiges

Tabelle 6.4.2-18 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 17.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	913.6(9)	7715.0(6)	6049.9(4)	90.1(3)
Cu2	3653.5(9)	7245.3(5)	6214.6(5)	93.5(3)
Cu3	6061.6(8)	8123.9(5)	6588.3(4)	85.1(2)
Cu4	8722.8(9)	7606.5(6)	6867.5(4)	89.7(3)
I1	-1615.3(3)	8424.8(2)	5760.2(2)	63.74(9)
I2	1936.5(4)	6834.5(2)	5195.5(2)	60.93(8)
I3	3486.8(3)	8769.9(2)	6227.6(2)	51.57(7)
I4	6213.3(3)	6580.3(2)	6537.2(2)	51.52(7)
I5	7488.9(4)	8463.1(2)	7695.2(2)	65.38(9)
I6	11390.6(3)	7017.7(2)	7173.6(2)	55.16(8)
N1	7498(5)	6061(2)	8918.8(18)	56.3(8)
N2	12091(5)	4385(2)	6388(2)	63.8(10)
C1	6515(8)	5825(4)	9429(2)	78.9(16)
C2	4855(8)	5639(5)	9181(3)	93(2)
C3	4084(8)	6274(6)	8833(4)	113(3)
C4	5074(10)	6532(6)	8331(4)	110(3)
C5	6704(10)	6686(4)	8577(4)	95(2)
C6	9084(10)	6343(6)	9228(4)	117(3)
C7	10107(11)	5807(9)	9550(5)	193(7)
C8	7790(6)	5409(3)	8507(2)	65.6(11)
C9	8877(8)	5542(4)	8007(3)	80.6(15)
C10	11527(12)	3698(5)	6074(5)	132(4)
C11	12867(15)	3229(7)	5865(8)	178(6)
C12	13709(15)	3744(11)	5405(6)	203(9)
C13	14349(13)	4403(10)	5757(8)	199(8)
C14	13005(9)	4848(5)	6025(4)	114(3)
C15	10642(10)	4839(5)	6559(5)	124(3)
C16	9466(9)	5041(6)	6052(5)	131(4)
C17	12947(11)	4149(5)	7021(4)	107(2)
C18	13624(12)	4773(6)	7416(3)	120(3)

Tabelle 6.4.2-19 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 18.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	10324.0(16)	3948.4(11)	6928.1(11)	83.3(4)
Cu2	7104(2)	4176.4(10)	7776.2(11)	97.5(6)
Cu3	2906(2)	2640.3(11)	7877.3(11)	91.6(5)
Cl1	13017(2)	4526.2(14)	6427.8(10)	56.6(4)
Cl2	9900.7(18)	3322.0(12)	8624.7(9)	49.2(4)
Cl3	7840.2(19)	3771.7(12)	6393.9(9)	51.4(4)
Cl4	6751(2)	5950.7(12)	7605.0(11)	56.3(4)
Cl5	4961.2(17)	2894.8(12)	8731.0(9)	47.4(4)
Cl6	1884(2)	1161.6(15)	7710.8(13)	63.6(5)
N1	6668(8)	6370(5)	5335(4)	60.6(14)
N2	2754(7)	5256(4)	8367(3)	48.9(11)
N3	-2154(7)	1213(4)	8372(4)	53.3(12)
C1	8433(10)	6932(7)	4992(6)	68.5(18)
C2	8608(10)	7975(7)	5186(5)	67.6(18)
C3	10364(13)	8506(10)	4724(8)	98(3)
C4	7140(11)	8748(6)	4825(6)	71.0(19)
C5	5377(11)	8149(7)	5199(6)	79(2)

Sonstiges

C6	5257(11)	7146(7)	4965(6)	75(2)
C7	1754(9)	6213(5)	7789(4)	53.4(14)
C8	2237(8)	7265(5)	7916(4)	53.0(13)
C9	1221(13)	8234(7)	7314(6)	83(2)
C10	2018(11)	7075(7)	8943(5)	71(2)
C11	3048(13)	6088(8)	9521(5)	80(2)
C12	2548(10)	5050(6)	9379(4)	64.5(17)
C13	-3206(8)	838(5)	7775(4)	51.3(13)
C14	-2749(8)	-323(5)	7840(4)	51.8(13)
C15	-3844(13)	-661(8)	7231(6)	83(2)
C16	-2962(12)	-1130(6)	8860(5)	71.2(19)
C17	-1860(13)	-735(7)	9450(5)	80(2)
C18	-2342(11)	426(8)	9372(5)	76(2)

Tabelle 6.4.2-20 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **19**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	4660.5(10)	6098.6(7)	2966.7(6)	30.91(19)
Cu2	2012.7(11)	7255.8(7)	2232.6(6)	34.5(2)
Cu3	-2271.0(10)	5865.1(6)	2205.1(6)	29.92(19)
Br1	7110.8(6)	6221.2(4)	3665.6(3)	22.09(12)
Br2	5071.9(6)	6694.0(4)	1279.0(3)	19.88(12)
Br3	1895.6(6)	5455.0(4)	3621.7(3)	22.89(12)
Br4	2998.0(6)	8933.2(4)	2255.9(4)	27.54(13)
Br5	-3.4(6)	7151.5(4)	1203.3(3)	18.22(11)
Br6	-1918.1(6)	3978.9(4)	2352.6(4)	23.14(12)
N1	2156(5)	4700(3)	1627(3)	19.9(8)
N2	8307(5)	3525(3)	4652(3)	25.9(9)
N3	7119(5)	8865(3)	1608(3)	21.8(8)
C1	3175(6)	3771(4)	2227(4)	23.3(10)
C2	2698(7)	2689(4)	2144(4)	24.8(11)
C3	3764(8)	1758(5)	2761(4)	35.8(13)
C4	2912(7)	2817(5)	1138(4)	30.6(12)
C5	1871(7)	3777(5)	542(4)	32.8(12)
C6	2341(7)	4853(5)	629(4)	28.8(11)
C7	6603(7)	3017(5)	5026(4)	33.8(13)
C8	6352(8)	1958(5)	4850(4)	35.9(13)
C9	4641(8)	1441(6)	5322(5)	45.6(16)
C10	7790(8)	1174(5)	5188(4)	37.7(14)
C11	9533(8)	1740(5)	4791(4)	39.3(14)
C12	9714(8)	2750(5)	5018(5)	37.3(13)
C13	8157(6)	9199(4)	2214(4)	23.3(10)
C14	7670(7)	10348(4)	2170(4)	23.7(10)
C15	8778(8)	10663(5)	2796(4)	36.0(13)
C16	7860(7)	11184(4)	1169(4)	30.5(12)
C17	6801(7)	10819(5)	564(4)	33.8(13)
C18	7267(7)	9667(5)	626(4)	30.3(12)

Sonstiges

Tabelle 6.4.2-21 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **20**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	5531.1(11)	6052.6(12)	8725.3(12)	57.8(6)
Cu2	5523.1(11)	6060.7(12)	4777.5(12)	54.9(6)
Cu3	5364.1(11)	5259.0(13)	1710.4(12)	62.3(6)
Br1	6723.5(7)	6889.5(6)	7099.8(8)	35.6(3)
Br2	4796.9(7)	6513.3(6)	1591.5(8)	38.2(3)
Br3	7028.8(7)	5009.2(6)	4717.2(8)	32.7(3)
Br4	3686.0(7)	4363.0(7)	1262.4(8)	40.4(3)
N1	4487(9)	8202(5)	5569(12)	35(2)
C1	5167(10)	8863(7)	5246(15)	37(3)
C2	5964(14)	8715(10)	3804(17)	65(4)
C3	6003(12)	9093(7)	7065(18)	49(3)
C4	5191(12)	9204(8)	8513(17)	50(3)
C5	4504(13)	8527(8)	8734(17)	55(4)
C6	3648(9)	8273(6)	7010(16)	36(3)
C7	2989(11)	7584(8)	7182(18)	54(4)

Tabelle 6.4.2-22 Atomlagen ($\times 10^4$) und isotroper Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung **21**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	11853.5(8)	2568.9(3)	2627.9(5)	26.26(18)
Cu2	6629.4(7)	7316.8(3)	2405.9(5)	26.08(19)
Cu3	10153.2(8)	4966.5(3)	3412.0(5)	31.8(2)
Cu4	6554.2(8)	4863.8(3)	2562.8(5)	30.3(2)
Cu5	3518.2(8)	5046.4(3)	2552.7(5)	30.6(2)
Cu6	-25.3(8)	4919.5(3)	1721.3(5)	31.7(2)
Cl1	11835.2(18)	2487.9(7)	1273.1(9)	40.1(3)
Cl2	11853.4(16)	2599.1(6)	3987.8(8)	35.6(3)
Cl3	6823.3(18)	7310.1(7)	1057.0(8)	38.9(3)
Cl4	6405.5(15)	7360.5(6)	3753.5(8)	33.4(3)
Cl5	12520.9(12)	5282.5(5)	3909.3(7)	21.4(2)
Cl6	7897.7(12)	4673.3(5)	3929.9(7)	22.2(2)
Cl7	9397.6(10)	5807.4(5)	2519.4(7)	18.6(2)
Cl8	7601.1(11)	4606.4(5)	1228.9(7)	21.5(2)
Cl9	4598.2(11)	4121.7(5)	2613.2(7)	19.6(2)
Cl10	5499.8(11)	5796.8(5)	2506.4(7)	19.4(2)
Cl11	2213.7(12)	5220.8(5)	1195.7(7)	22.5(2)
Cl12	720.6(10)	4058.9(5)	2611.4(6)	17.6(2)
N1	-2310(4)	3418(2)	2656(3)	22.8(9)
N2	2478(4)	6485(2)	2629(3)	21.2(9)
N3	7505(4)	6040(2)	4308(3)	21.4(9)
N4	12749(4)	3924(2)	4449(3)	21.6(9)
N5	7261(4)	5948(2)	686(3)	22.1(9)
N6	2449(4)	3840(2)	803(3)	24.2(9)
C1	-2332(5)	3087(3)	3484(3)	25.3(11)
C2	-3753(5)	2718(2)	3491(3)	24.8(11)
C3	-3779(8)	2375(3)	4324(4)	42.8(15)
C4	-3876(5)	2329(3)	2686(3)	26.2(11)
C5	-3821(5)	2669(3)	1853(3)	27.0(11)
C6	-3956(7)	2288(3)	1051(4)	41.9(14)
C7	-2420(6)	3042(3)	1865(4)	26.8(11)
C8	2277(5)	6891(3)	3366(3)	25.0(11)

Sonstiges

C9	889(5)	7259(2)	3191(3)	23.6(10)
C10	676(7)	7676(3)	3940(4)	40.9(15)
C11	941(5)	7562(3)	2325(4)	28.4(11)
C12	1140(5)	7139(3)	1575(3)	26.4(11)
C13	1200(8)	7429(3)	699(4)	43.7(16)
C14	2550(5)	6775(3)	1770(3)	25.7(11)
C15	8936(5)	6236(3)	4771(3)	25.9(11)
C16	9335(5)	5861(3)	5559(3)	26.1(11)
C17	10787(6)	6084(3)	6020(4)	38.0(15)
C18	8052(5)	5856(3)	6172(3)	26.3(11)
C19	6573(5)	5668(2)	5682(3)	23.1(11)
C20	5262(6)	5692(3)	6271(4)	34.0(13)
C21	6231(5)	6045(3)	4892(3)	26.8(12)
C22	14203(5)	3759(3)	4913(3)	23.9(11)
C23	14581(5)	4171(3)	5665(3)	27.1(11)
C24	16055(6)	3979(3)	6145(4)	41.7(16)
C25	13322(5)	4180(3)	6285(3)	26.8(12)
C26	11823(5)	4346(3)	5797(3)	25.7(11)
C27	10533(6)	4351(3)	6402(4)	35.8(14)
C28	11484(5)	3937(3)	5045(3)	25.4(11)
C29	5812(5)	5934(3)	130(3)	29.2(13)
C30	5923(5)	5531(3)	-632(3)	25.7(11)
C31	4445(6)	5553(3)	-1195(4)	33.8(13)
C32	7259(5)	5696(3)	-1164(3)	26.5(12)
C33	8718(5)	5701(3)	-578(3)	23.8(11)
C34	10059(6)	5883(3)	-1092(4)	37.7(15)
C35	8571(5)	6110(3)	180(3)	26.3(11)
C36	1026(5)	3817(3)	229(3)	25.5(11)
C37	1114(5)	4199(3)	-563(3)	24.4(11)
C38	-346(6)	4146(3)	-1132(4)	32.1(12)
C39	2480(5)	4032(3)	-1067(3)	25.8(11)
C40	3915(5)	4050(3)	-463(3)	27.1(11)
C41	5267(6)	3861(3)	-948(4)	36.4(14)
C42	3792(5)	3677(3)	324(3)	27.2(11)