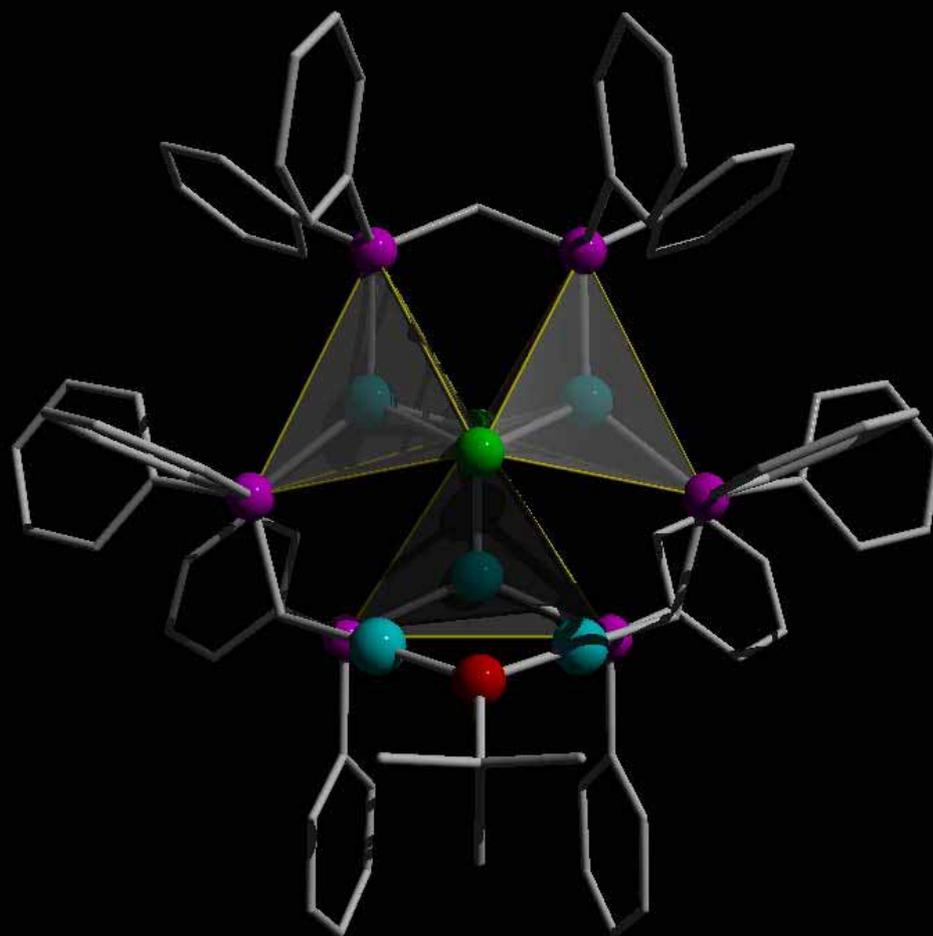


Lukasz Ponikiewski

**Synthesen, Strukturen
und Reaktionsverhalten
von Metallalkoxiden**



Cuvillier Verlag Göttingen

Synthesen, Strukturen und Reaktionsverhalten von Metallalkoxiden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Łukasz Ponikiewski

aus

Świątajno (Polen)

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. D. Fenske

Korreferent: Prof. Dr. H. Schnöckel

Korreferent: Prof. Dr. W. Wojnowski

Tages der mündlichen Prüfung: 11, 13.12.2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de>

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2006

978-3-86727-132-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1 Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-132-5

Meinen Eltern gewidmet
und
den Menschen, die mir auf verschiedenste Weise geholfen haben

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis September 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Fenske und wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Dr. A. Rothenberger angefertigt.

W życiu piękne są tylko chwile....., dlatego czasem warto żyć.....

„Naiwne pytania“ – ,DŹEM’

Im Leben sind nur schöne Momente.., deshalb ist es manchmal wert zu leben...

„Naive Fragen“ – Sänger der ,DŹEM’

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Monocarboxylate.....	2
1.3	Dicarboxylate	4
1.4	Pörose Hybridarchitekturen	5
1.5	Anwendungen des Carboxylverbindungen	7
1.6	Metallalkoxide.....	9
2	Aufgabenstellung.....	13
3	Ergebnisse und Diskussion	14
3.1	Umsetzung von CuO^tBu mit Monocarbonsäureanhydriden.....	14
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (1)	15
3.1.2	Synthese und Charakterisierung der Reaktionen von CuO^tBu und Maleinsäureanhydrid.	18
3.1.3	Synthese und Charakterisierung der Reaktionen von CuO^tBu und Phthalsäureanhydrid.....	25
3.1.4	Synthese und Charakterisierung der Reaktionen von CuO^tBu und 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid.....	31
3.1.5	Umsetzung von $\text{Sb}(\text{OMe})_3$ und Phthalsäureanhydrid	33
3.1.6	Reaktionen von CuO^tBu , Phthalsäureanhydrid..... und Übergangsmetallhalogeniden	35
3.2	Umsetzung von CuO^tBu mit Disäureanhydriden.....	39

3.2.1	Synthese und Charakterisierung die Reaktionen von CuO^tBu und Disäureanhydriden (14) – (16)	39
3.3	Umsetzung von Metallalkoxiden mit N-Donorliganden	46
3.3.1	Reaktionen von CuO^tBu und 2-Hydroxypyridin (17)	46
3.3.2	Reaktionen von CuO^tBu und 3-Hydroxypyridin (18) und (19)	48
3.3.3	Reaktionen von CuO^tBu mit 6-Hydroxychinolin	55
3.3.4	Synthese und Charakterisierung die Reaktionen von CuO^tBu, 3-Hydroxypyridin, Maleinsäureanhydrid und dppm (22)	60
3.3.5	Die Reaktion von CuO^tBu, Phthalimid und dppm	63
3.3.6	Die Reaktionen von Alkalimetallen, 6-Hydroxyquinolin und 1,10-Phenanthrolin	65
3.4	Umsetzung von CuO ^t Bu und dppm	69
3.4.1	Synthese und Charakterisierung der Reaktion von CuO^tBu, und dppm in verschiedenen Lösungsmitteln (CH₂Cl₂ und CH₂Br₂)	69
3.5	Die Reaktionen von Alkalimetallalkoxiden mit CoBr ₂	74
4	Experimenteller Teil.....	85
4.1	Allgemeines	85
4.1.1	Arbeitstechnik	85
4.1.2	Lösungsmittel	85
4.1.3	Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	85
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	86
4.2.1	Darstellung von CuO^tBu ^[199]	86
4.2.2	Darstellung von [Mg(O^tBu)₂] ^[200, 201]	86

4.2.3	Darstellung von $[\text{RbO}^t\text{Bu}]$ ^[202]	87
4.2.4	Darstellung von $[\text{Sb}(\text{OMe})_3]$ ^[203]	87
4.3	Darstellung der Komplexverbindungen.....	88
4.3.1	Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{PhCO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (1)	88
4.3.2	Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (2).....	88
4.3.3	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (3).....	88
4.3.4	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$ (4).....	89
4.3.5	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ (5).....	89
4.3.6	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (6).....	90
4.3.7	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_2\text{dppm}]$ (7).....	91
4.3.8	Darstellung von $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-3-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)]$ (8).....	91
4.3.9	Darstellung von $[\text{Sb}(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{tmeda})]$ (9).....	92
4.3.10	Darstellung von $[\text{Co}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (10).....	92
4.3.11	Darstellung von $[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (11).....	93
4.3.12	Darstellung von $[\text{Mn}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (12).....	94
4.3.13	Darstellung von $[\text{Ni}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (13).....	94
4.3.14	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (14).....	95
4.3.15	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (15).....	95
4.3.16	Darstellung von (16).....	96
4.3.17	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2\text{dppm}]_2$ (17).....	96
4.3.18	Darstellung von $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ (18).....	97
4.3.19	Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{PPh}_3]_\infty$ (19).....	98
4.3.20	Darstellung von (20).....	98
4.3.21	Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (21).....	99
4.3.22	Darstellung von (22).....	99
4.3.23	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ (23).....	100
4.3.24	Darstellung von $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ (24).....	101
4.3.25	Darstellung von $[\text{Na}(1,10\text{-Phe})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$ (25).....	101
4.3.26	Darstellung von $[\text{Cu}_5(\text{dppm})(\text{Ph}_3\text{PCHPh}_3)_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (26).....	102
4.3.27	Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (27).....	103
4.3.28	Darstellung von $[\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})_2]$ (28).....	103

4.3.29	Darstellung von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (29).....	104
4.3.30	Darstellung von $[\text{Rb}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})]$ (30)	104
5	Kristallstrukturuntersuchungen.....	105
5.1	Allgemeines	105
5.2	Kristallographische Daten.....	107
5.2.1	$[\text{Cu}_8(\text{OOCPh})_8(\text{thf})_6]$ (1)	107
5.2.2	$[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]$ (2)	108
5.2.3	$[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{tmeda})]$ (3)	109
5.2.4	$[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$ (4)	110
5.2.5	$[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]$ (5)	111
5.2.6	$[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (6)	113
5.2.7	$[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]$ (7).....	115
5.2.8	$[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-3-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)_2]$ (8)	118
5.2.9	$[\text{Sb}(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{tmeda})]$ (9).....	121
5.2.10	$[\text{Co}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (10)	123
5.2.11	$[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (11).....	126
5.2.12	$[\text{Mn}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (12)	129
5.2.13	$[\text{Ni}_3(\text{CO}_2\text{Ph-o-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (13)	130
5.2.14	$[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (14)	133
5.2.15	$[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (15)	134
5.2.16	$[\text{Cu}\{(\text{CO}_2\text{-2-CO}^t\text{Bu})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-5,6-(CO)}_2\text{O}\}(\text{dppm})]_2$ (16)	135
5.2.17	$[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{dppm}]_2$ (17)	139
5.2.18	$[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}\text{dppm}_{16}]$ (18)	140
5.2.19	$1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{PPh}_3]_\infty$ (19)	141
5.2.20	$[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{dppm})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$ (20).....	143
5.2.21	$1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (21)	144
5.2.22	$1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$ (22)....	147
5.2.23	$[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ (23)	148
5.2.24	$[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ (24)	151

5.2.25	[Na(1,10-Phe) ₃][(C ₉ H ₇ NO)(C ₉ H ₆ NO)] (25).....	154
5.2.26	[Cu ₅ (Ph ₂ PCHPh ₂) ₂ (dppm)(O ^t Bu)Cl ₂] (26).....	157
5.2.27	[Cu ₃ (dppm) ₃ Br ₂][CuBr ₂] (27).....	158
5.2.28	[Co ₂ Na ₂ (O ^t Bu) ₆ (thf) ₂] (28)	159
5.2.29	[Co ₂ K ₂ (O ^t Bu) ₆] (29)	160
5.2.30	[Co ₂ Rb ₂ (O ^t Bu) ₆ (thf)] (30)	161
6	Zusammenfassung.....	162
6.1	Die Reaktionen von Metallalkoxiden mit Mono-.....	162
	und Dicarbonsäureanhydriden	162
6.2	Die Reaktionen von Metallalkoxiden mit N-Donor-Liganden	164
6.3	Reaktionen von CuO ^t Bu mit Phosphanen.....	166
6.4	Darstellung neuer Alkalimetall-Kobalt-Alkoxide.....	166
7	Anhang.....	168
7.1	Verwendete Abkürzungen.....	168
7.1.1	Allgemeine Abkürzungen	168
7.1.2	NMR-Spektroskopie	168
7.2	Nummerierung der Verbindungen	169
8	Literatur	170
	Lebenslauf.....	179
	Wissenschaftliche Publikationen.....	180

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

In den letzten Jahren sind anorganische Materialien mit Gerüststrukturen intensiv erforscht worden.^[1-19] Dabei suchte man nach porösen Materialien mit Kanälen und ähnlichen Strukturmerkmalen bzw. Festkörper mit katalytischen Eigenschaften und besonderen Sorptionseigenschaften. Die Strukturen dieser Architekturen mit unterschiedlicher Dimensionalität sind in vieler Hinsicht interessant. Das wichtigste Ziel ist derzeit das Design neuartiger Strukturen aus organischen und anorganischen Bausteinen mithilfe von erfolgversprechenden speziellen Synthesemethoden und Konzepten der supramolekularen Chemie. Das Design von Hybridstrukturen beruht auf der Koordination der funktionellen Gruppen der organischen Brückeneinheiten und dieses Design macht den Zugang zu „offenen“ Architekturen zusätzlich attraktiv.^[20-47] Das Design und das Kristall-Engineering von funktionellen Festkörpern beruhen darauf, die Packung in den Kristallen zu kontrollieren, wobei die ganze Bandbreite der zwischenmolekularen Kräfte von kovalenten Wechselwirkungen bis hin zu schwachen Wasserstoffbrückenbindungen genutzt wird.^[48] In Hinblick auf Porosität, einer angesichts der kommerziellen Bedeutung der Zeolithe besonderes wichtigen Eigenschaft, wird zunehmend deutlicher, dass auch nichtkovalente Wechselwirkungen räumlich gerichtet und genügend stark sein können, um Porosität zu erzielen. Der Aufbau von Koordinationspolymeren ist dabei von Interesse, weil Metallionen, deren Koordinationsgeometrie bekannt sind, mit starren, als Abstandhalter wirkenden organischen Liganden verschiedenster Art zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen zusammengesetzt werden können. Vor kurzem wurde über Diamant-artige,^[49] Honigwabengitter-,^[50] Gitter-,^[51] Leiter-,^[47, 52] Mauerwerk-,^[52] und Oktaeder-Strukturen^[47] berichtet, die tetraedrisch, trigonal oder oktaedrisch koordinierte, als Template wirkende Metallionen enthalten (z.B. Zn(II), Cd(II), Ag(I), Cu(I)).

In diesem Zusammenhang sind Metallcarboxylate besonders interessant. Sie bilden einerseits offene Gerüststrukturen, andererseits kann die Carboxylatfunktion auch anorganische Gruppen verbrücken. Die Vielfalt möglicher Strukturen kann noch vergrößert werden, indem man Carboxylatliganden mit Phosphat- oder Arsenat-Bausteinen in Hybridstrukturen kombiniert. Neuartige Carboxylat-Architekturen ergeben sich,

wenn man die Reaktanten oder die Synthesebedingungen variiert oder bei Reaktionen unter Hydro-/Solvothormalbedingungen Additive wie organische Amine zugibt. Unter Hydrothermalbedingungen kristallisieren auch einfache Metallcarboxylate wie Formiate und Acetate in ungewöhnlichen Strukturen aus.^[20, 21, 53-57]

1.2 Monocarboxylate

Zwar gibt es nur wenige systematische Untersuchungen zu offenen Monocarboxylat-Gerüststrukturen, doch bilden einige Metallmonocarboxylate zusammen mit anderen Liganden ausgedehnte Gitter unterschiedlicher Dimensionalität.^[53, 55, 56, 58] So liegen in Kupferformiat-tetrahydrat zweidimensionale Kupferformiat-Schichten vor,^[59] die durch Wassermoleküle getrennt sind. Bismutformiat hingegen bildet eine eindimensionale Kettenstruktur.^[60] Monocarboxylate von Alkalimetallen liegen in mehreren polymorphen Modifikationen vor.^[61] Die Metallacetate neigen zur Bildung von Dimeren.^[62] Das klassische Beispiel hierfür ist Kupfer(II)-acetat.^[63]

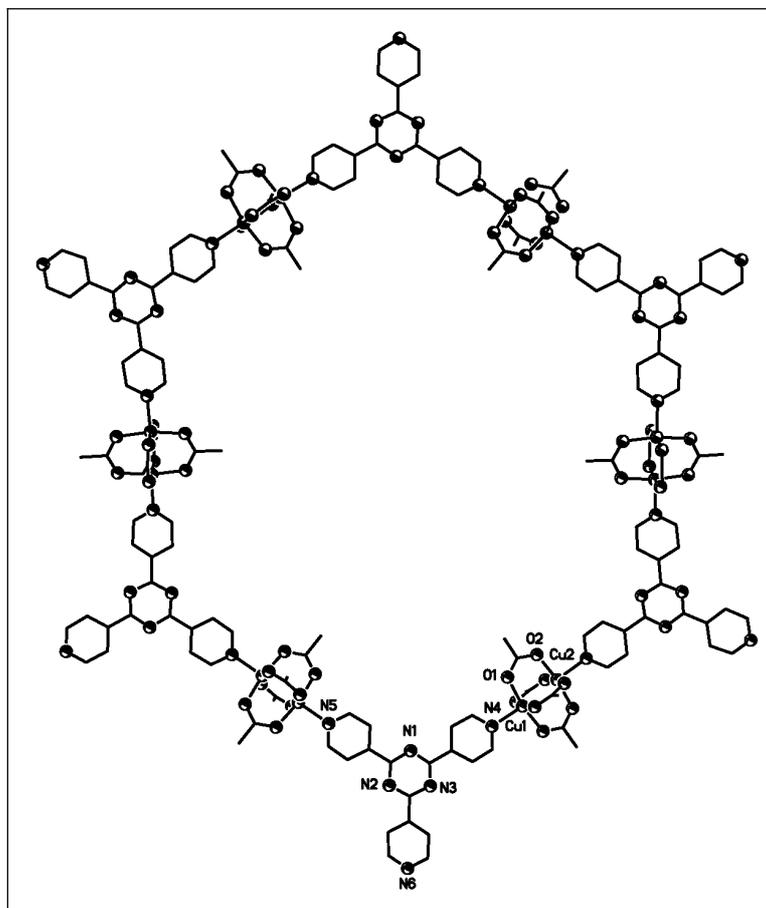


Abbildung 1.1 Der Schichten in $[\{Cu_2(O_2CMe)_4\}_3(tpt)_2] \cdot 2MeOH$ (tpt = 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin)

Mithilfe von Acetatliganden bilden sich vielkernige anorganische Cluster mit neuartigen Strukturen und interessanten Eigenschaften. Sie stellen eine Brücke zwischen der Molekülchemie und der Festkörperchemie dar und helfen beim Verständnis von größenabhängigen physikalischen Eigenschaften.^[64-67] Die Herstellung neuer nanoskopischer Verbindungen mit diesen Clustern gelingt mit Hydroxo-, Oxo- und der Carboxylatliganden. Dabei lagern sich die hydrophilen Gruppen in den Kern und die hydrophoben Gruppen in die Peripherie ein.^[68, 69] Dabei zeigen sich manchmal interessante optische und magnetische Eigenschaften, die durch Austauschwechselwirkungen von f-Block-Metallatomen und d-Block-Metallatomen zustande kommen. Die Strukturen der meisten Metallmonocarboxylate werden normalerweise durch ausgedehnte Wasserstoffbrückennetze stabilisiert.^[63, 70, 71] Verschiedene Carboxylat-Struktur motive erwiesen sich als vorteilhaft für das Design neuer Festkörper mit offenen Strukturen.^[72]

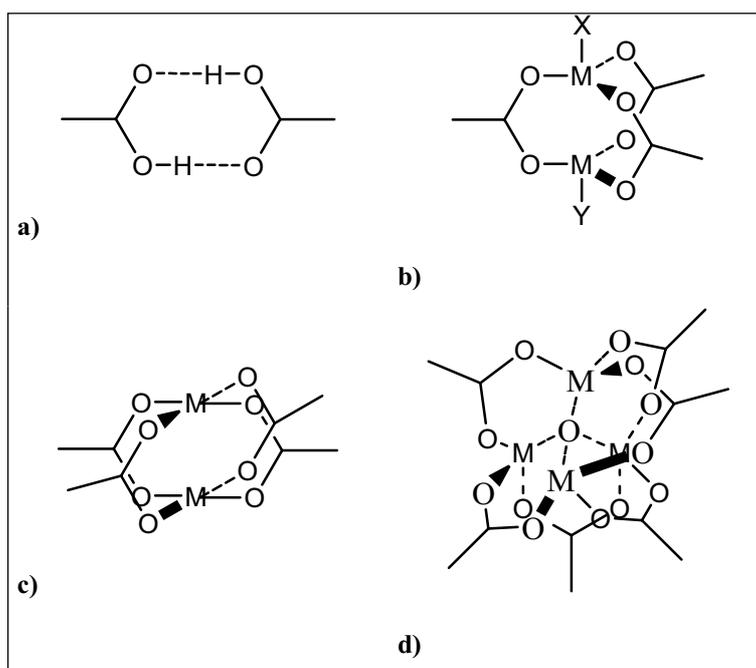


Abbildung 1.2 Typische Koordination für Monocarboxylate: a) zweifach linear verknüpften Dimer von Carbonsäuren, b) trigonal pyramidal, c) quadratisch planar, d) oktaedrisch

Das einfachste Strukturmotiv ist das über Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimer (a).^[73] Ersetzt man die Protonen in diesem Dimer durch eine Dimetalladiacetat- oder Dimetallacetat-Einheit (b) bzw. (c) oder eine andere anorganische Verbindungseinheit (d), so erhält man Bausteine, die sich leichter zu dreidimensionalen supramolekularen Netzwerken zusammenlagern können.

1.3 Dicarboxylate

Die größere konformationelle Flexibilität aliphatischer Dicarboxylate zeigt sich in den verschiedenen Verknüpfungsarten, die zur Entstehung von neuartigen Gerüsten führen.

Aliphatische Carboxylate sind durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- a) ein- oder zweizählige Koordination;
- b) cis-cis-, trans-trans- oder cis-trans-Orientierung;
- c) Verknüpfung über dreifach koordinierte Sauerstoffatome;
- d) Stapelung von Metall-Sauerstoff-Schichten oder -Netzen;

Als Carboxylatbrücke kann man Dicarboxylatanionen benutzen. Bis heute sind mit diesen Ionen eine große Anzahl von Verbindungen hergestellt und charakterisiert worden.^[74-89]

In einigen dieser Dicarboxylate sind Metall-Sauerstoff-Dimere (0D), -Ketten (1D) oder -Schichten (2D) durch Dicarboxylationen miteinander verbunden oder gestapelt, sodass sich Gerüste höherer Dimensionalität bilden.^[90]

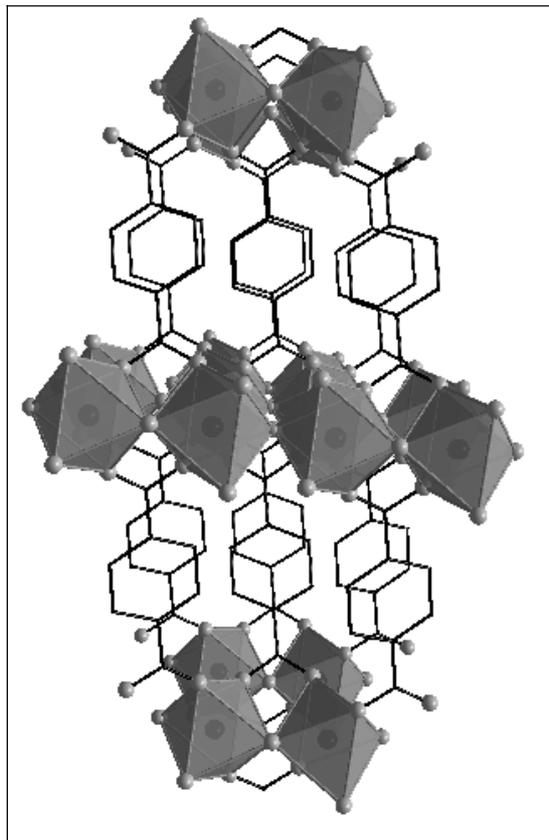


Abbildung 1.3 Die dreidimensionale Struktur von $[\text{Cr}^{(\text{III})}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)]$ in welchen die Verbrückung über $(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})^{2-}$ -Ligand beobachten werden kann

In diesem Fall sind die Chromatome über den Benzodicarboxylat-Rest (bdc) ($\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO}$)²⁻ gebunden.^[91] Sehr oft sind die Metallatome über den Ligand gebunden und das kann man zum Beispiel in der Kette von $\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}$ beobachten.^[92]

1.4 Pörose Hybridarchitekturen

Der Herstellung neuer mikroporöser Strukturen mit metallo-organischen Gerüsten gilt gegenwärtig ein großes Interesse. Mit Hilfe verschiedener Strategien konnten beträchtliche Erfolge erzielt werden. Einige der so erhaltenen Materialien haben nicht nur offene Gerüste, sondern auch interessante physikalische und chemische Eigenschaften, die sie von ihren rein anorganischen Gegenstücken abheben.^[26, 28-30, 93] Themenhefte von Zeitschriften, die sich mit dem Design von nanoporösen Hybridfestkörpern auseinandersetzen, zeugen von dem schnellen Fortschritt auf diesem Gebiet. Eine Strategie zur Synthese von Hybridfestkörpern geht von geeigneten anorganischen Bausteinen und starren organischen Verbrückungseinheiten aus. Carboxylat-Linker können nicht nur auf verschiedene Arten verbrücken und die sekundären Baugruppen generieren, sondern sie reagieren auch empfindlich auf die chemische Umgebung und ermöglichen es so, Einfluss auf die Wertigkeit des vorliegenden Anions zuzunehmen.

Dieses „Top-Down“-Design hat sich kürzlich beim Aufbau periodischer Gerüste aus wohldefinierten molekularen Baugruppen durch Copolymerisation mit organischen Linkern in polaren Lösungsmitteln unter milden Bedingungen bewährt.^[92, 94-102] So erhält man keine supramolekularen Aggregate, sondern stabile poröse Strukturen. Abbildung 1.4 veranschaulicht diese Strategie für die Herstellung von metallo-organischen Gerüststrukturen (Metal Organic Frameworks, MOF).^[94, 103]

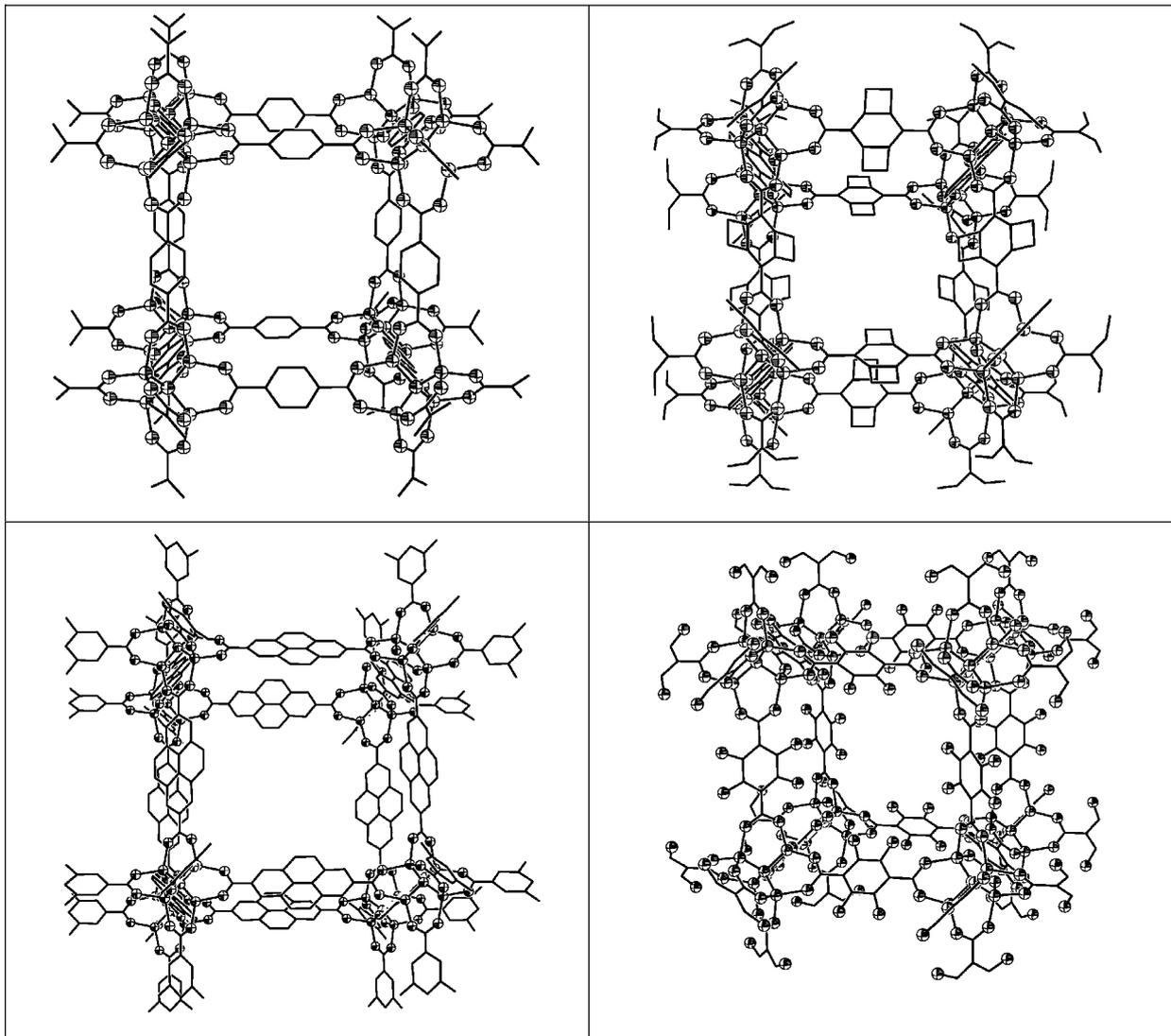


Abbildung 1.4 Metall-organische offene Strukturen

Eine weitere Strategie besteht im Aufbau von anorganisch-organischen Architekturen unter den Synthesebedingungen für die entsprechenden anorganischen Gerüste. Setzt man hierbei lange Brückeneinheiten ein, so erhält man Strukturen mit großen Hohlräumen. Bei Gerüsten mit langkettigen Verbrückungseinheiten kommt es häufig zu Verzahnung (maximale Verschiebung der Gerüste) oder Verflechtung (minimale Verschiebung vernetzter Gerüste). In einigen Synthesen von offenen Strukturen konnte man als Folge abgestimmter sterischer Faktoren und durch Lösungsmiteleinschluss gezielt eine Verzahnung verhindern. Diese Festkörper mit offenem Gerüst sind thermisch bemerkenswert stabil und zeigen ein interessantes Adsorptionsverhalten.^[104, 105]

1.5 Anwendungen des Carboxylverbindungen

Das herausragende Konzepte des retikulären Desingns^[94] bei der Synthese Metall-organischer Netzwerke ermöglicht die Entwicklung von maßgeschneiderten kristallinen Festkörpern mit periodisch angeordneten Poren im Nanometerbereich. Weiterführenden Perspektiven ergeben sich aus der Möglichkeit, die Verknüpfung von Metallzentren durch organische Liganden zu nutzen, sowie aus den möglichen Anwendungen dieser „maßgeschneiderten“ nanopörosen Wirtmaterialen in der Gasadsorption, Stofftrennung, Gasspeicherung und heterogenen Katalyse.^[106-110] In allen Untersuchungen zur Gasabsorption wird ein Selbstdiffusionskoeffizient gemessen:

$$D = r^2(\Delta)/(6\Delta)$$

$\{r^2(\Delta)\}$ ist die mittlere quadratische Verschiebung und Δ ist die Zeit zwischen den Paaren der gepulsten Feldgradienten (Δ wird dabei als Beobachtungs- oder Diffusionszeit bezeichnet).^[111] Aus porösen Materialien muss das eingesetzte Lösungsmittel wieder abgetrennt werden können (was oft schwierig ist) damit spezifische Gastmoleküle in den Porenraum gelangen können. Die einzigartige Kombination aus hoher Porosität, großer Oberfläche und periodischer Porenanordnung könnte zu interessanten Anwendungen in der industriellen Verfahrenstechnik und der Gasspeicherung führen. Im Vergleich zu Metalloxiden, Zeolithen, Aktivkohle, Harzen und anderen porösen Materialien sollte durch die hohe Beweglichkeit der Netzwerk-Strukturen ein schneller Austausch mit der umgebenden Gasphase zu schnelleren Prozessabläufen und geringerem Energieverbrauch beitragen.

Die zweite Anwendung gründet sich auf magnetischen Eigenschaften der Verbindungen. Molekulare magnetische Materialien sind interessant wegen ihrer möglichen Verwendung als molekulare Funktionseinheiten, z.B. als Schalter^[112] und Informationsspeicher.^[113] Die magnetische Verbindungen teilen sich auf in sogenannte SMMs (Single Molecule Magnet) und SCM (Single Chain Magnet). SMMs enthalten zwischen vier bis dreißig paramagnetische Ionen. Die Ionen sind meistens durch organische Liganden wie z.B. Oxalate, Hydroxalate, Halogenide oder Carboxylgruppen gebunden. In Abbildung 1.5 ist ein Beispiel eines SMM dargestellt.^[114]

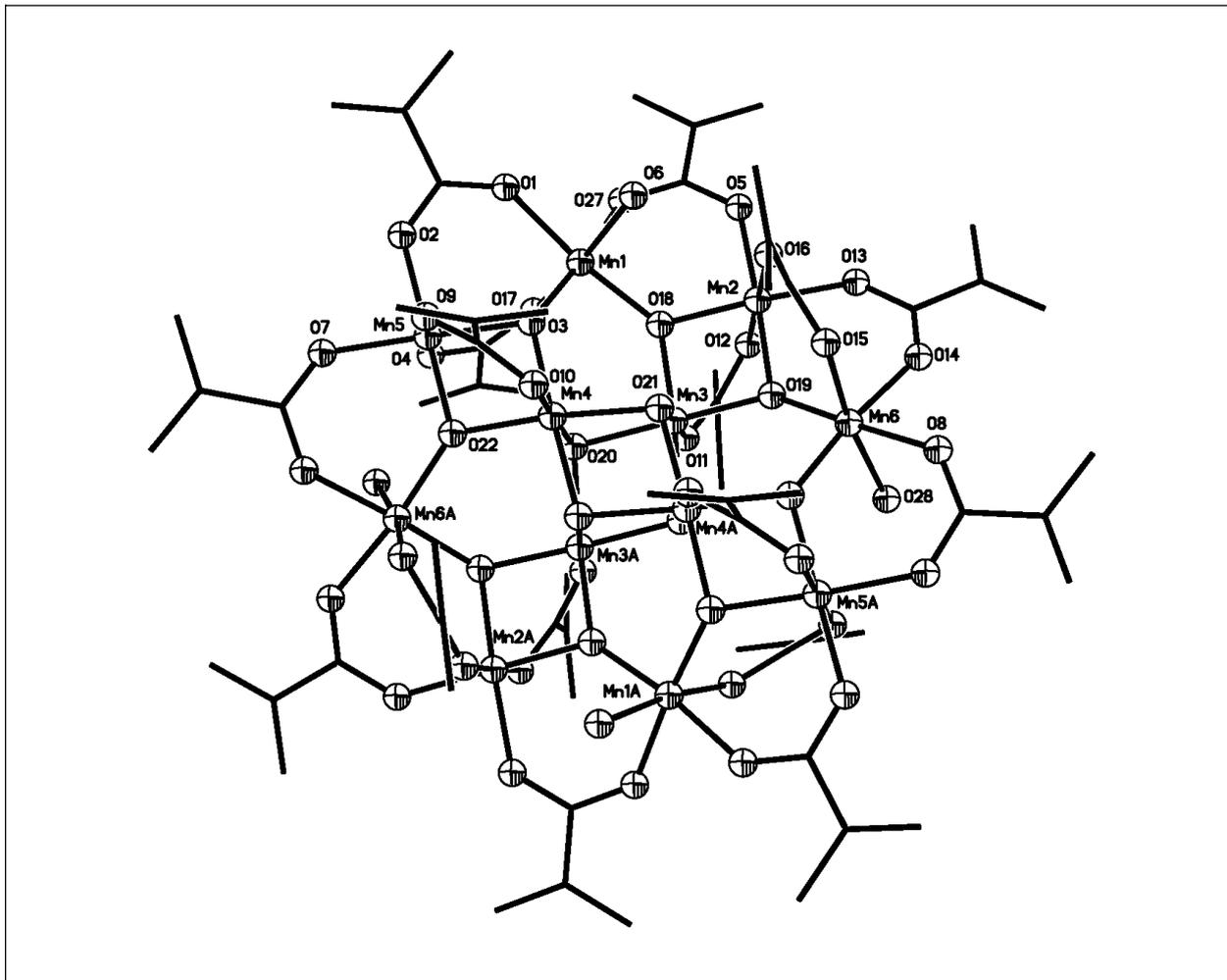


Abbildung 1.5 Molekülstruktur von $[\text{Mn}_2\text{O}_{12}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}\}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

Auf dem Weg zu neuen molekularen magnetischen Materialien wurden eine Reihe von Kettenverbindungen (Single Chain Magnets – SCMs) hergestellt, die einen magnetischen Grundzustand haben, der auf der Wechselwirkung zweier Metallionen mit ungleichem Spin basiert, die über organische Liganden wie Oxolato-,^[115] Carboxylato-,^[116] oder Cyanogruppen^[117] verbrückt sind. Kettenverbindungen dieses Typs sind als Modelle für das Verständnis der Beziehung zwischen molekularer Struktur und magnetischen Eigenschaften wichtig. Das Konzept des Entwurfs molekularer Magnete auf der Basis von Verbindungen mit ferromagnetischen Ketten ist wegen der schwachen Wechselwirkungen innerhalb des Kristallgitters nicht uneingeschränkt anwendbar. Darum ist es sowohl vom praktischen als auch theoretischen Gesichtspunkt aus wichtig, ein-, zwei- oder dreidimensionale Heterobimetallverbindung mit magnetischer Ordnung durch kovalente Verknüpfung der magnetischen Zentren zu erzeugen.^[118] In Abbildung 1.6 ist ein Beispiel dargestellt.^[119]

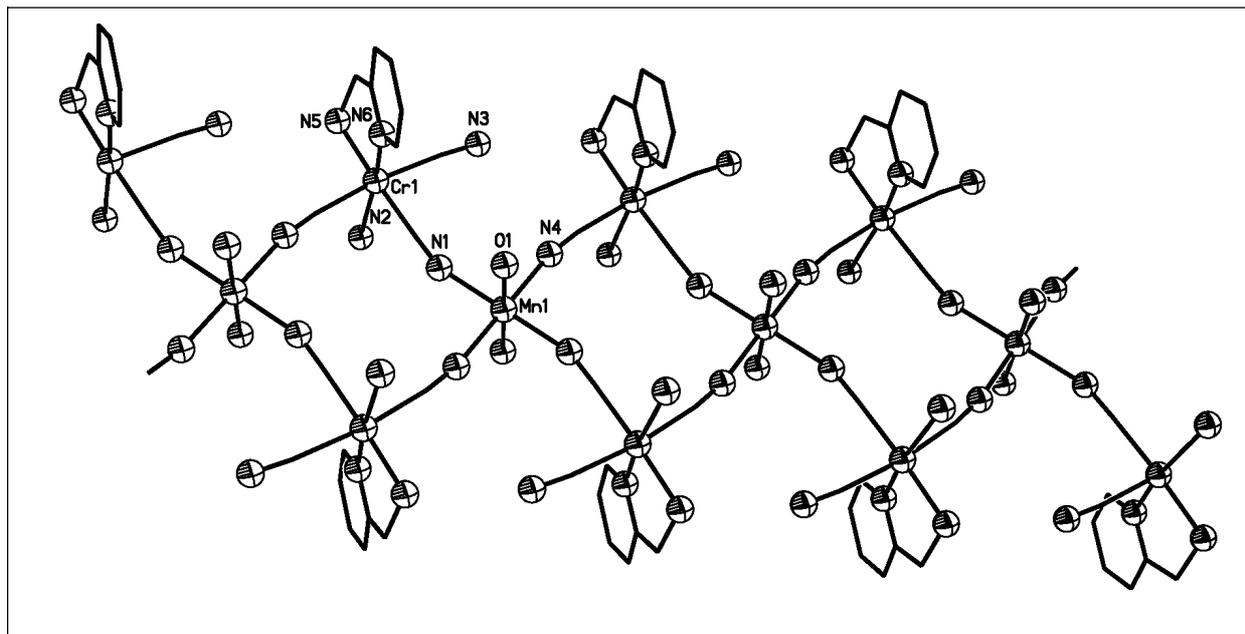


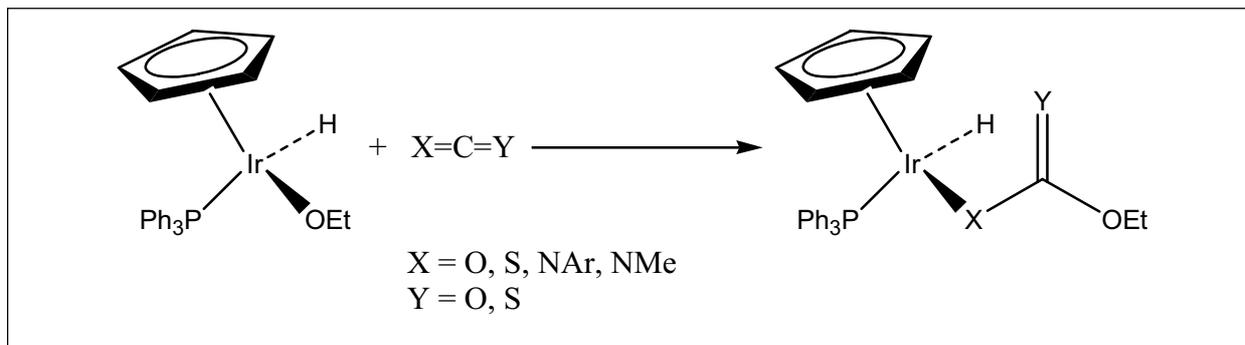
Abbildung 1.6 Molekülstruktur von $\{[\text{Cr}(\text{ampy})(\text{CN})_4]_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ampy = 2-Amino-Methyl-Pyridin)

1.6 Metallalkoxide

Die Verbindungsklasse der Metallalkoxide, ist intensiv untersucht worden (z.B., Synthesemethoden, Reaktionen, technische Anwendungen).^[120] Während man sich in den 80er Jahren vornehmlich mit der Synthese und Charakterisierung beschäftigt hat, untersuchte man in letzter Zeit intensiv die Verwendung von Alkoxiden in Sol-Gel Prozessen und als Edukte für keramische Materialien.^[121, 122] Dabei macht man sich verschiedene Eigenschaften zunutzen.

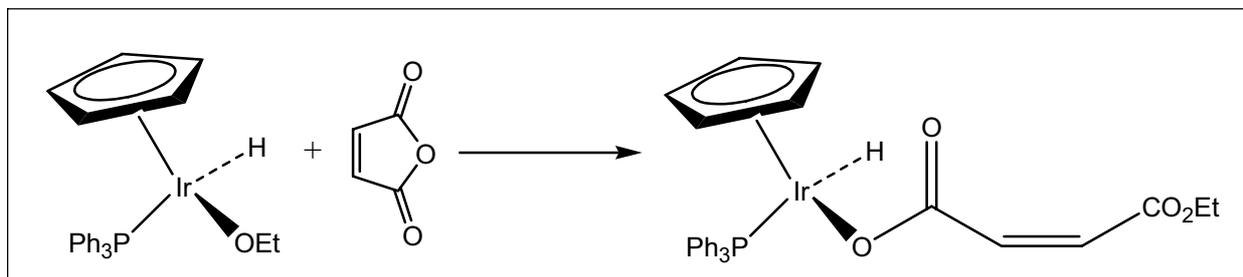
a) Nukleophile Eigenschaften

Reaktionen von Alkoxiden mit z.B. CO_2 , CS_2 , RNCO ergeben Metallcarboxy-, Metalloxanthate- und Metallamidoverbindungen (Schema 1.1).^[123, 124]



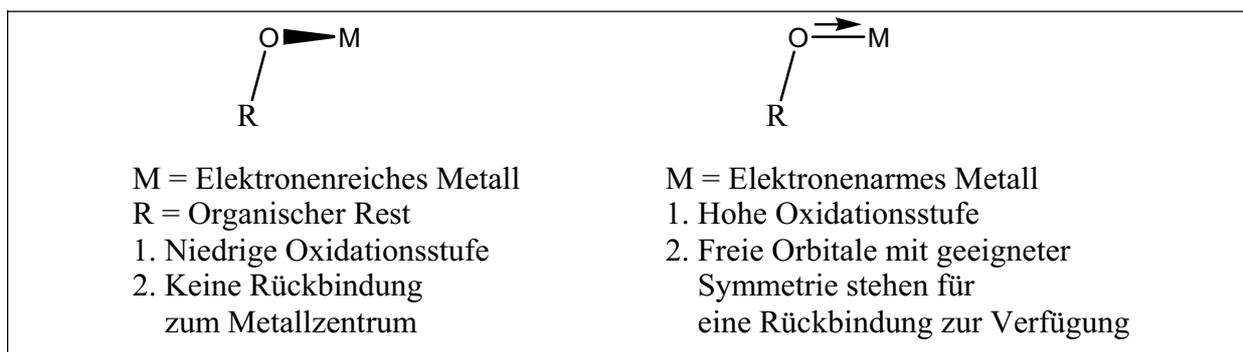
Schema 1.1 Reaktivität von Alkoxyverbindungen

Die Metallalkoxide können auch als Nucleophile mit Anhydriden reagieren (Schema 1.2).^[125]



Schema 1.2 Die Insertionsreaktion von Alkoxiden mit organischen Anhydriden

Die Reaktivität von Metallalkoxiden mit Anhydriden hängt von der Anzahl der d-Elektronen des Metallatoms ab. Im Fall von Übergangsmetallalkoxiden mit vollständig gefüllten d-Orbitalen tritt keine Rückbindung der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom der Alkoxygruppe zu d-Orbitalen des Metallatoms auf (Schema 1.3).



Schema 1.3 M-O Bindungen in Übergangsmetallalkoxiden

Die Alkoxidgruppe in späten Übergangsmetallalkoxiden besitzt daher einen stark basischen Charakter.

b) Basische Eigenschaften

Alkoxide elektronenreicher Metalle können in Säure-Base Reaktionen z.B. Phosphane, Amine, Ketone oder andere H-acide Verbindungen deprotonieren, bzw. in Reaktionen mit Trimethylsilylverbindungen der Hauptgruppenelemente Silylether eliminieren, und so als Quelle des betreffenden Metallatoms für die Synthese einer Vielzahl von Komplexen eingesetzt werden.^[126]

Die Herstellung der Alkoxide oder Arylalkoxide ist sehr gut erforscht. Unten sind typische Synthesemethoden dargestellt.^[127]

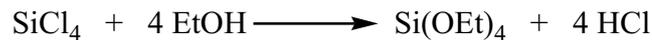
1) Aus dem Metall^[128]

a) Direkte Reaktionen von Metall mit Alkohol oder Phenol



2) Aus Metall Halogeniden^[129]

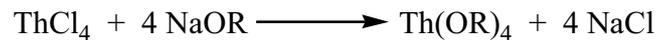
a) Direkte Reaktionen mit Alkoholen oder Phenolen, z.B.^[130, 131]



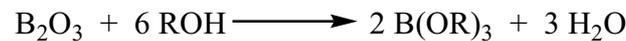
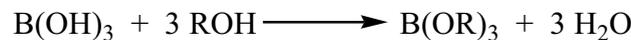
b) Reaktionen von Alkoholen oder Phenolen mit einer Base, z.B.^[132]



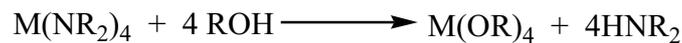
c) Reaktionen von Alkalimetallalkoxiden oder Aryloxiden, z.B.^[133]



3) Reaktion von Metallhydroxide und Oxiden mit Alkoholen oder Phenolen, z.B.^[129]

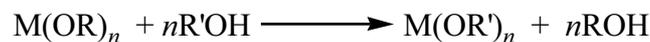


4) Über Reaktionen von Metal-Dialkylamiden mit Alkoholen oder Phenolen^[134]



5) Über Austauschreaktionen

a) Reaktion von Alkoxiden mit Alkoholen^[135]



b) Reaktion von Alkoxiden mit Phenolen, z.B.^[136]

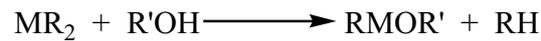


c) Umesterung^[137, 138]

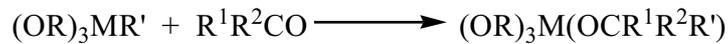


6) Über Reaktion von Alkyl-Metallverbindungen und Wasserstoffmetallverbindungen

a) Reaktionen von Alkoholen und Phenolen ^[139, 140]

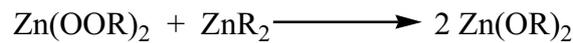


b) Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen ^[141]



7) Verschiedene Reaktionen

a) Insertionsreaktionen von O_2 zu Alkyl Metallverbindungen, z.B. ^[142]



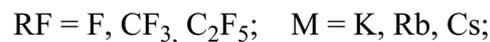
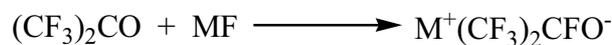
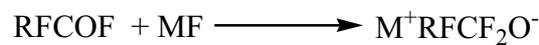
b) Phenolysereaktionen von Metallsulfiden ^[143]



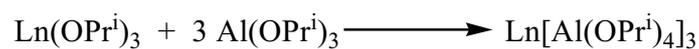
c) Reaktionen zwischen Metall Halkogeniden und Organoxysilanen ^[144, 145]



8) Perfluoroalkoxide ^[146]



9) Mischungen von Metallalkoxiden und Metallaryloxiden, z.B. ^[147, 148]



2 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollten zunächst neuartige Übergangsmetallalkoxide und -aryloxide dargestellt werden.

Die Synthesen von Vertretern dieser empfindlichen Substanzklasse sollten optimiert werden und Strukturen der neuen Verbindungen aufgeklärt werden.

Die Reaktivität der Metall-O-Bindung war anschließend mit Hilfe von Insertionsreaktionen von organischen Anhydriden zu untersuchen. Dabei sollten Anhydride und Alkoxide nach einem *Baukastenprinzip* zu oligomeren und polymeren Metallverbindungen kombiniert werden und somit das Fundament für neue Darstellungsmethoden polynuklearer Metallverbindungen über die *Anhydrid-Route* gelegt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Allgemeine Vorbemerkungen

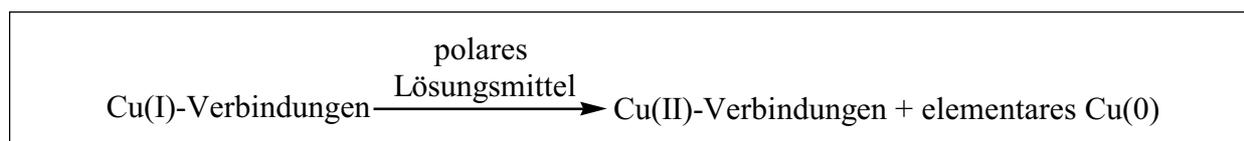
Alle in diesem Kapitel vorgestellten Abbildungen der Molekülstrukturen im Kugel-Stab-Model und Packungsbilder wurden mit dem Programm DIAMOND Version 3.0 erstellt.^[149]

Auf die Abbildung der Wasserstoff- und teilweise der Kohlenstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Nur die Wasserstoffatome in besonderen Positionen wurden abgebildet.

Nicht alle Reaktionsschemata sind als stöchiometrische Reaktionsgleichung zu verstehen, sondern als Formalismus welcher die eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion erhaltenen charakterisierten Produkte wiedergibt.

3.1 Umsetzung von CuO^tBu mit Monocarbonsäureanhydriden

Die Reaktionen von CuO^tBu mit Monocarbonsäureanhydriden zeigen neuen Möglichkeiten der Herstellung von Metallcarboxylat-Verbindungen. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur oder dem benutzten Lösungsmittel kann man verschiedene Ergebnisse beobachten. Führt man die Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln z.B. Toluol durch, können Komplexverbindungen des einwertigen Kupfer erhalten werden. In polaren Lösungsmitteln führen Reaktionen zu zwei verschiedenen Ergebnissen, zu Cu(I)-Komplexen und Cu(II)-Komplexen. Sehr große Bedeutung haben in polaren Lösungsmitteln sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Kristallisationstemperatur. Erhitzt man die Reaktionsmischungen über ein paar Stunden unter Rückfluss, so beobachtet man eine Disproportionierungsreaktion (Schema 3.1).



Schema 3.1 Disproportionierung von Cu(I)-Verbindungen

Auch bei der Kristallisation einer Reaktionslösung des einwertigen Kupfers bei Raumtemperatur können innerhalb einer Woche durch Disproportionierung Cu(II)-Verbindungen erhalten werden. Einwertige Kupfer-Verbindungen bilden sich nur dann, wenn das Reaktionsgemisch ohne Erwärmung sehr schnell auf -40 °C abgekühlt wird. Durch Verwendung von Phosphan-Liganden konnten auch Cu(I)-Komplexe stabilisiert werden.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (**1**)

Setzt man eine Lösung von CuO^tBu in THF mit Benzoesäureanhydrid bei Raumtemperatur um, erhitzt anschließend das Gemisch bis zum Siedepunkt des Lösungsmittel (THF; 66 °C) und lagert man die Reaktion bei -40 °C ab, erhält man, innerhalb von drei Tagen gelbe Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (**1**) (Schema 3.2).



Schema 3.2 Darstellung von (**1**)

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (**1**)

Verbindung (**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Struktur von (**1**) ist azentrisch und eine Korrektur für rezemische Verzwilligung wurde mit BASF durchgeführt.^[150-152] Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8(\text{thf})_6]$ ist in Abbildung 3.1 und 3.2 wiedergegeben. In Tabelle 3.1 sind ausgewählte Bindungslängen und in Tabelle 3.2 -winkel aufgeführt.

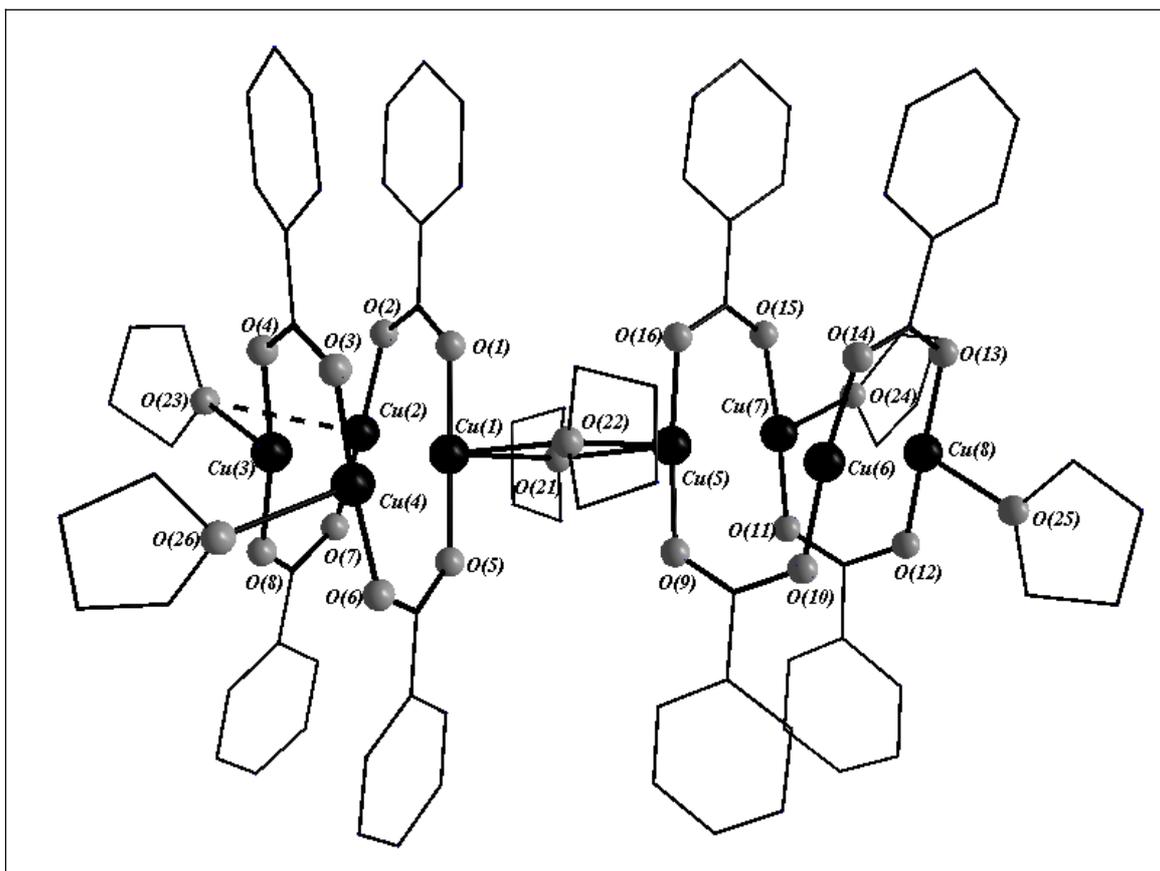


Abbildung 3.1 Molekülstruktur $[\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (**1**) im Kristall

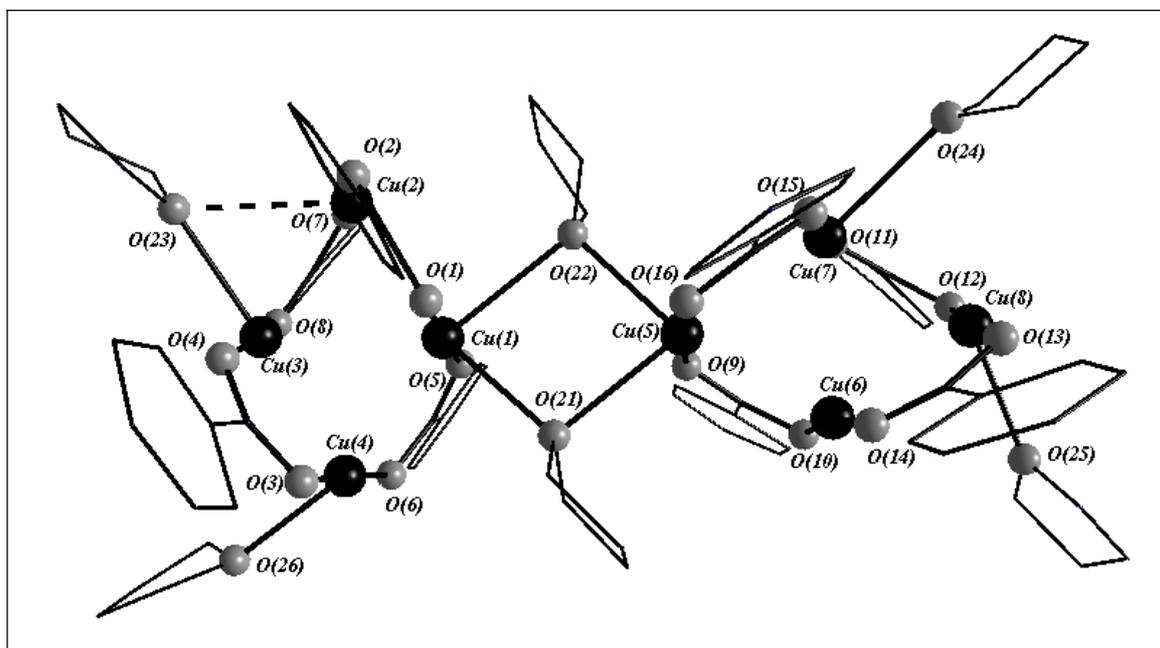


Abbildung 3.2 Molekülstruktur von (**1**) zur Veranschaulichung der THF – Verbrückung

Tabelle 3.1 Ausgewählte Abstände [Å] in **(1)**

<i>Cu – O (von PhCOO⁻)</i>			
Cu(1) – O(1)	1.863(9)	Cu(5) – O(9)	1.907(10)
Cu(1) – O(5)	1.869(10)	Cu(5) – O(16)	1.891(9)
Cu(2) – O(2)	1.858(9)	Cu(6) – O(10)	1.867(9)
Cu(2) – O(7)	1.845(9)	Cu(6) – O(14)	1.871(10)
Cu(3) – O(4)	1.882(10)	Cu(7) – O(11)	1.849(10)
Cu(3) – O(8)	1.863(9)	Cu(7) – O(15)	1.838(9)
Cu(4) – O(3)	1.861(10)	Cu(8) – O(12)	1.893(10)
Cu(4) – O(6)	1.882(9)	Cu(8) – O(13)	1.873(9)
<i>Cu – O (μ^2 – THF)</i>			
Cu(1) – O(21)	2.528(10)	Cu(5) – O(21)	2.539(10)
Cu(1) – O(22)	2.751(13)	Cu(5) – O(22)	2.609(12)
<i>Cu – O(THF)</i>			
Cu(2) – O(23)	2.824(11)	Cu(7) – O(24)	2.648(11)
Cu(4) – O(26)	2.846(10)	Cu(8) – O(25)	2.370(13)
<i>Cu – Cu</i>			
Cu(1) – Cu(2)	2.996(3)	Cu(5) – Cu(6)	2.892(3)
Cu(2) – Cu(3)	2.723(3)	Cu(6) – Cu(8)	2.690(3)
Cu(3) – Cu(4)	2.658(3)	Cu(8) – Cu(7)	2.635(3)
Cu(1) – Cu(4)	2.670(3)	Cu(7) – Cu(5)	2.638(3)
Cu(1) – Cu(3)	2.659(3)	Cu(5) – Cu(8)	2.718(3)
Cu(2) – Cu(4)	2.748(3)	Cu(6) – Cu(7)	2.889(3)

Tabelle 3.2 Ausgewählte Winkel [°] in **(1)**

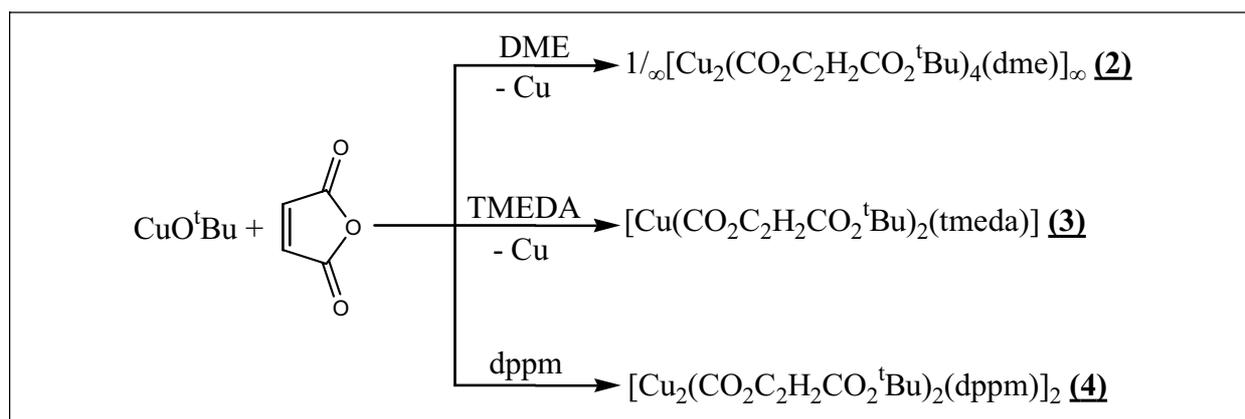
<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – O(5)	176.4(5)
O(9) – Cu(5) – O(16)	174.6(5)
Cu(1) – O(21) – Cu(5)	98.0(3)
Cu(1) – O(22) – Cu(5)	94.3(4)

Die entstandene Verbindung besteht aus zwei $[\text{Cu}_4(\text{PhCOO})_4]$ -Einheiten.^[153] Die vier Kupferatome liegen in eine Ebene und die Carboxylliganden ober- und unterhalb der Ebene. Zwei $[\text{Cu}_4(\text{PhCOO})_4]$ -Einheiten werden durch zwei THF-Moleküle zu einem achtkernigen Cu(I)-Komplex verbrückt. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der verbrückenden THF-Moleküle und den Kupferatomen betragen zwischen 2.528(1) Å und 2.751(1) Å. Die acht Kupferatome sind verzerrt linear von zwei Sauerstoffatomen der Carboxylliganden umgeben, wobei alle Winkel zwischen 166.93° und 175.10° liegen. Die weiteren THF-Moleküle koordinieren zu Cu(3), Cu(4), Cu(7) und Cu(8), wobei die Cu – O-Bindungsabstände zwischen 2.370(13) Å und 2.846(10) Å liegen. Diese

Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich (z.B. THF oder Diethylether).^[154, 155] Die Cu – Cu-Abstände der Verbindung betragen von 2.635(3) Å bis 2.996(3) Å und die kurzen diagonalen Abstände zweier Kupferatome z.B. Cu(1) – Cu(3) mit 2.996(3) Å sind vergleichbar mit den Abständen des Koordinationspolymer $1/\infty[\text{Cu}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ ^[156] mit 2.975(1) Å. Verbindung **(1)** verliert leicht die koordinierten Lösungsmittelmoleküle, wobei die Kristalle zu weißem Pulver zerfallen.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung der Reaktionen von CuO^tBu und Maleinsäureanhydrid.

Die Reaktionen von CuO^tBu mit Maleinsäureanhydrid führen zu drei verschiedene Verbindungen. In Schema 3.3 sind die Reaktionen ausgehend von CuO^tBu mit Maleinsäureanhydrid und die röntgenographisch charakterisierten Produkte aufgeführt.



Schema 3.3 Reaktion von CuO^tBu und Maleinsäureanhydrid

Setzt man bei Raumtemperatur die gelbe Lösung von CuO^tBu in DME mit einer Lösung von Maleinsäureanhydrid um und erhitzt die Reaktionsmischung zwei Stunden, so entsteht eine grüne Lösung und ein rotes Pulver. Die grüne Farbe ist typisch für zweiwertige Kupfer-Komplexe, was auf eine Disproportionierung hindeutet. Nach Filtration erhält man aus der grünen Lösung bei 4 °C blaue Kristalle der Zusammensetzung $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**).

Die nächste Reaktion wird mit einer Zugabe von TMEDA durchgeführt. Nach Zugabe des TMEDA bildet sich schnell eine grüne Lösung und ein rotes Pulver. Nach einem Lösungsmittelwechsel von DME zu Toluol entstehen blaue Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (**3**).

Zur Stabilisierung des einwertigen Kupfers wird die Reaktion in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol durchgeführt. Im Gegensatz zu Reaktion **2** beobachtet man in Toluol keine Disproportionierung. Die Kupfer(I)-Lösung bleibt stabil, wobei keine Kristalle entstehen, sondern die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gallertartig wird. Zur Kristallisation gibt man zu der Reaktionsmischung dppm was eine Gel-Bildung verhindert und die Entstehung von farblosen Kristallen der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$ (**4**) ermöglicht.

Die Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**)

Die Verbindung (**2**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.3 und 3.4 aufgeführt.

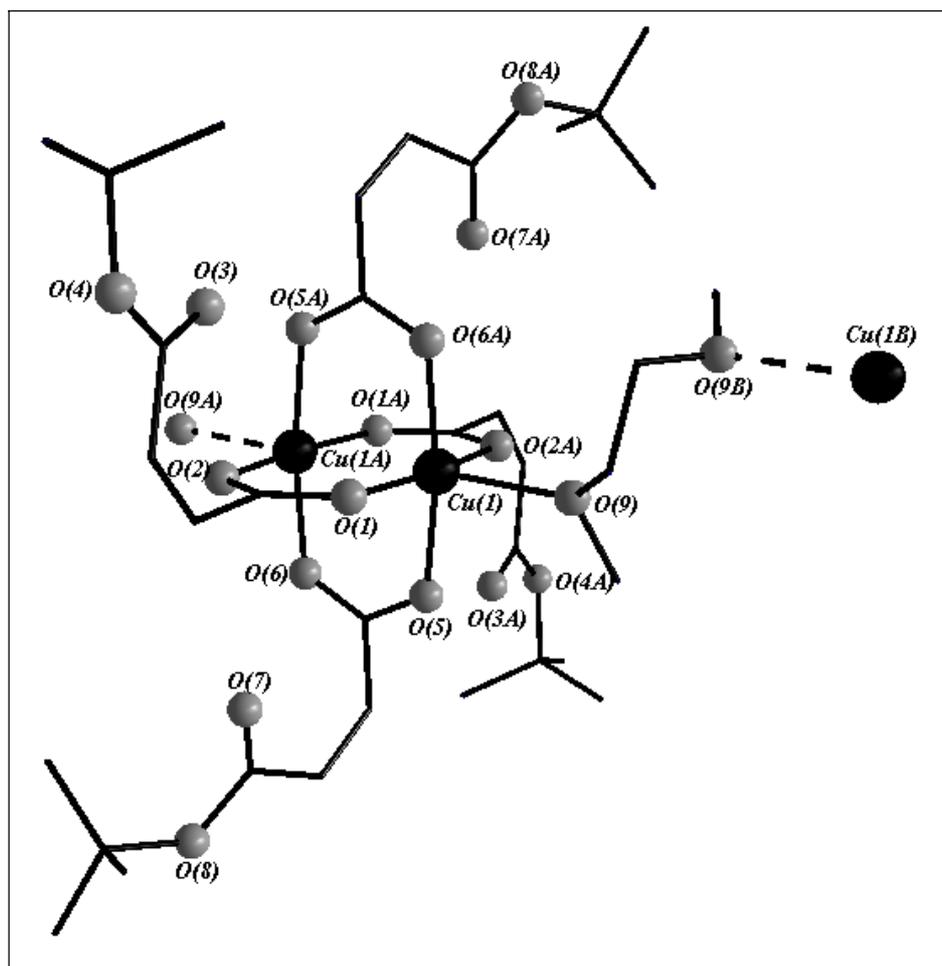


Abbildung 3.3 Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**) im Kristall. Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieeoperation $-x, -y, -z$ generiert

Tabelle 3.3 Ausgewählte Abstände [Å] in $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	1.953(2)	Cu(1) – O(6A)	1.946(2)
Cu(1) – O(2A)	1.958(2)	Cu(1) – O(9) _{DME}	2.252(2)
Cu(1) – O(5)	1.951(2)		

Tabelle 3.4 Ausgewählte Winkel [°] in $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**)

<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – O(5)	89.60(8)
O(1) – Cu(1) – O(6A)	89.02(7)
O(1) – Cu(1) – O(2A)	170.13(6)
O(5) – Cu(1) – O(6A)	170.22(6)
O(2) – Cu(1) – O(5)	89.56(7)
O(2A) – Cu(1) – O(6A)	90.15(7)
O(1) – Cu(1) – O(9)	96.63(7)
O(2A) – Cu(1) – O(9)	93.23(7)
O(5) – Cu(1) – O(9)	92.90(7)
O(6A) – Cu(1) – O(9)	96.87(7)

Die zwei Kupferatome sind von vier Carboxylliganden umgeben. Jedes Kupferatom wird von vier Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen und einer Sauerstoffatome des Lösungsmittels verzerrt quaratisch pyramidal koordiniert. Die Winkel zwischen den Kupferatom und der Carboxylliganden betragen O(1) – Cu(1) – O(5): 89.60(8)°, O(1) – Cu(1) – O(6A): 89.02(7)°, O(1) – Cu(1) – O(2A): 170.13(6)°. Die Abstände zwischen den Kupferatomen und Sauerstoffatomen des Carboxylliganden liegen in Bereich zwischen 1.946(2) Å bis 1.958(2) Å und sind vergleichbar mit der Verbindung $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$.^[156] In Verbindung (**2**) verbrückt das DME-Molekül die Cu₂-Einheiten, wobei sich ein eindimensionales Polymer bildet. Die Verbrückung durch DME ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Cu – O-Abstände (von Carboxylligand) betragen zwischen 1.946(2) Å und 1.958(2) Å. Vergleichbare Abstände finden sich in $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ (1.902(6) Å – 1.963(6) Å).^[156]

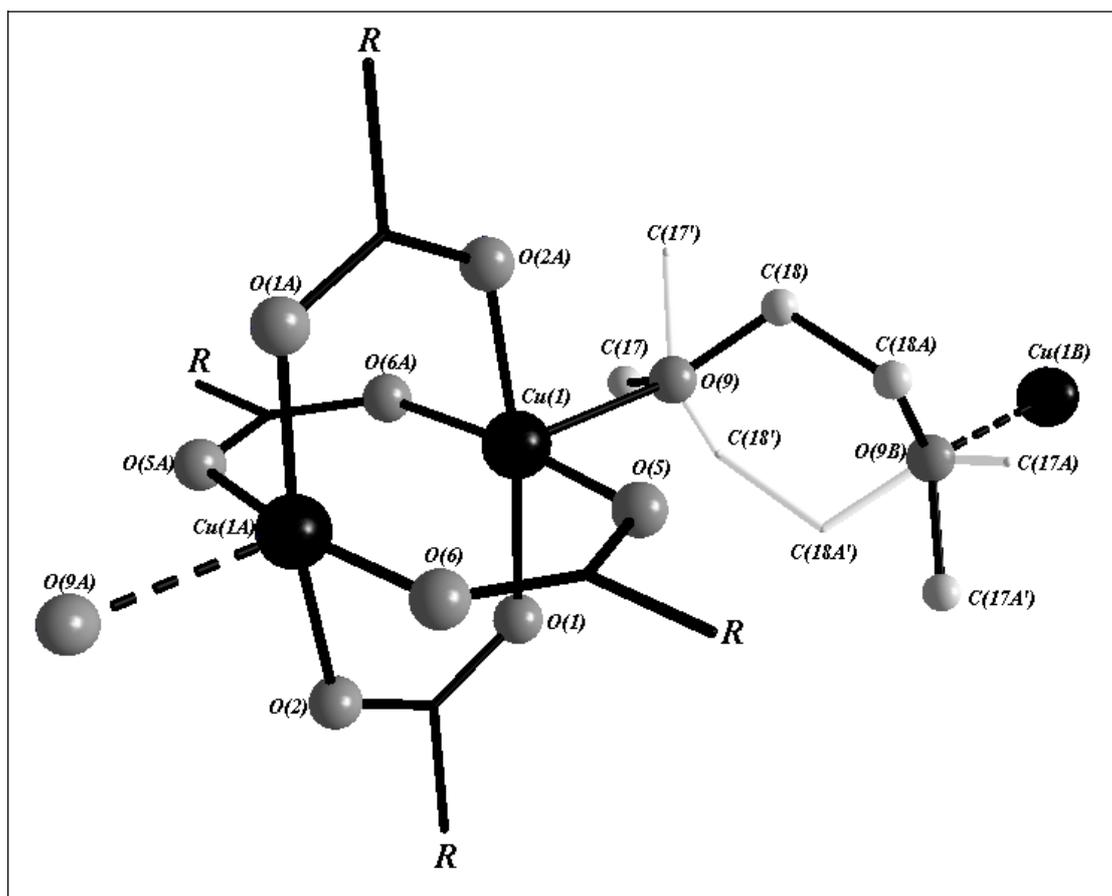
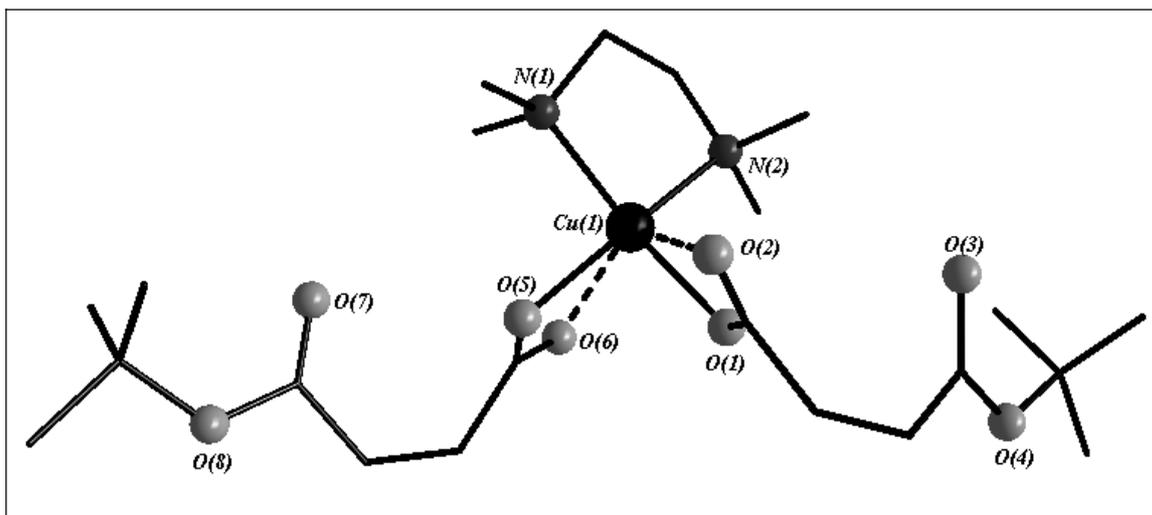


Abbildung 3.4 Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**) veranschaulicht die Fehlordnung des DME Moleküls ($R = \text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu}$)

Der Abstand zwischen Cu(1) und O(9) beträgt $2.252(2) \text{ \AA}$. In Verbindung (**2**) ist das DME fehlgeordnet (Abbildung 3.4) und das Verhältnis der fehlgeordneten Lagen entspricht etwa 70 zu 30 %. Die relative Besetzung wurde über Verfeinerung mit einer freien Variable bestimmt.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (**3**)

Die Verbindung (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten und 1.5 Molekülen Toluol pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Abbildung 3.5 Struktur des $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (**3**)Tabelle 3.5 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (**3**)

<i>Cu – O (von $^-\text{OOC}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu}$)</i>			
Cu(1) – O(1)	1.957(2)	Cu(1) – O(2)	2.693(2)
Cu(1) – O(5)	1.989(2)	Cu(1) – O(6)	2.499(2)
<i>Cu – N (TMEDA)</i>			
Cu(1) – N(1)	2.031(3)	Cu(1) – N(2)	2.021(3)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(5)	90.19(10)	O(5) – Cu(1) – O(2)	87.77(8)
O(1) – Cu(1) – O(2)	53.80(8)	O(5) – Cu(1) – O(6)	57.46(8)
O(1) – Cu(1) – O(6)	90.63(8)	O(5) – Cu(1) – N(1)	93.38(10)
O(1) – Cu(1) – N(1)	168.55(10)	O(5) – Cu(1) – N(2)	166.48(9)
O(1) – Cu(1) – N(2)	92.47(10)	N(1) – Cu(1) – N(2)	86.59(11)
N(1) – Cu(1) – O(2)	115.43(8)	N(2) – Cu(1) – O(2)	104.46(9)
N(1) – Cu(1) – O(6)	100.47(9)	N(2) – Cu(1) – O(6)	109.23(8)
O(2) – Cu(1) – O(6)	131.60(7)		

Die Umsetzung von CuO^tBu und Maleinsäureanhydrid mit einer stöchiometrischen Menge TMEDA ergibt einen einkernigen Komplex, wobei der TMEDA-Ligand an ein Kupferatom koordiniert und dadurch eine Seite des Metalls blockiert. Außerdem koordinieren an das Kupferatom zwei Sauerstoffatome O(1) und O(5). Die Carboxylliganden koordinieren an das Kupferatom nur über ein Sauerstoffatom der Carboxyllgruppen (Bindungslängen: $\text{Cu}(1) - \text{O}(1)$ 1.957(2) Å und $\text{Cu}(1) - \text{O}(5)$ 1.957(2) Å). Das Kupferatom wird verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen des TMEDA-Liganden koordiniert. Die Abstände zum zweiten Sauerstoffatom der Carboxyllgruppe $\text{Cu}(1) - \text{O}(2)$ und $\text{Cu}(1) - \text{O}(6)$ betragen 2.693(2) Å und

2.499(2) Å und sind deutlich länger. Die Cu – N-Abstände liegen zwischen 2.021(3) Å – 2.031(3) Å.

Dieselben Abstände und Koordination kann man in [Cu(fum)(tmeda)] · 2H₂O (fum – fumarate) beobachten.^[157]

Die Molekülstruktur von [Cu₂(CO₂C₂H₂CO₂^tBu)₂(dppm)]₂ (4**)**

Die entstandene Verbindung [Cu₂(CO₂C₂H₂CO₂^tBu)₂(dppm)]₂ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit zwei Formeleinheiten und vier THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.6 wiedergegeben. (**4**) kristallisiert in dimerer Form. Die vier Cu-Atome haben zwei unterschiedliche Arten der Koordination: Cu(1) und Cu(1A) sind von zwei Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen und einem Phosphoratom des dppm-Liganden verzerrt trigonal-planar umgeben (Summe der Bindungswinkel: 359.81°). Cu(2) und Cu(2A) werden dagegen verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Phosphoratom des dppm-Liganden koordiniert. Cu(2) koordiniert an O(2A) (Sauerstoff des Carboxylgruppe) und Cu(2A) zu O(2) und bildet sich als Folge davon einen Cu₂O₂ – Ring. Der Abstand vom Kupfer- zum Sauerstoffatom beträgt 2.174(3) Å. Die dppm-Liganden befinden sich in *cis* Orientierung hinsichtlich des Cu₂O₂-Rings.

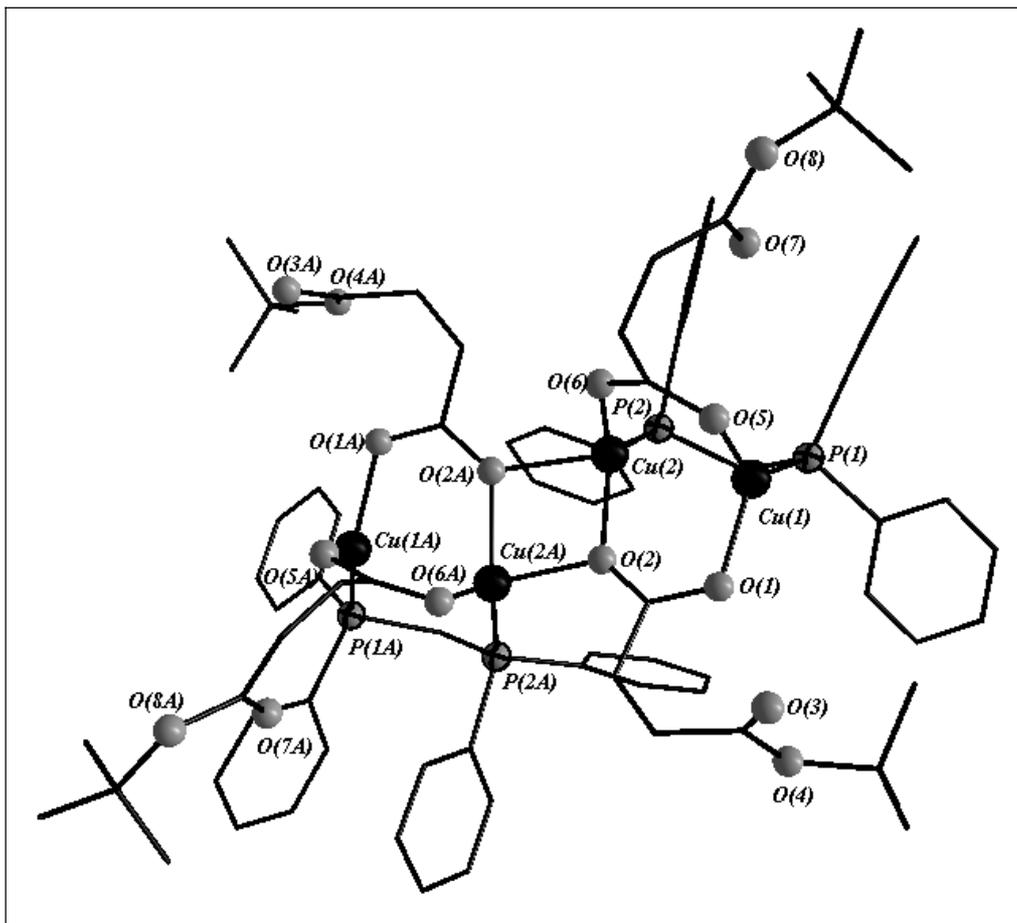


Abbildung 3.6 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$ (**4**) im Kristall. Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x, y, -z+1/2$ generiert

Einige ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabellen 3.6 und 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.6 Ausgewählte Abstände [\AA] in $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$ (**4**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.053(3)	Cu(1) – P(1)	2.161(1)
Cu(1) – O(5)	1.977(4)	Cu(2) – P(2)	2.156(6)
Cu(2) – O(2)	2.065(3)	Cu(2) – O(2A)	2.174(3)
Cu(2) – O(6)	2.035(4)		

Tabelle 3.7 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$ (**4**)

<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – O(5)	96.29(15)
O(1) – Cu(1) – P(1)	125.45(12)
O(5) – Cu(1) – P(1)	138.07(10)
O(1) – Cu(1) – Cu(2)	90.77(8)
O(5) – Cu(1) – Cu(2)	83.97(9)
O(2) – Cu(2) – O(6)	101.84(14)
O(2) – Cu(2) – P(2)	126.90(11)
O(6) – Cu(2) – P(2)	126.18(10)
O(6) – Cu(2) – O(2A)	93.44(13)
O(2) – Cu(2) – O(2A)	80.75(11)
P(2) – Cu(2) – O(2A)	113.62(10)
Cu(2)–O(2) – Cu(2A)	96.67(11)

Dasselbe Strukturmotiv mit einer zentralen Cu_2O_2 -Einheiten kann man in den Verbindungen $1/\infty[\text{Cu}_4(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_6(\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CO})_2]_\infty$,^[158]

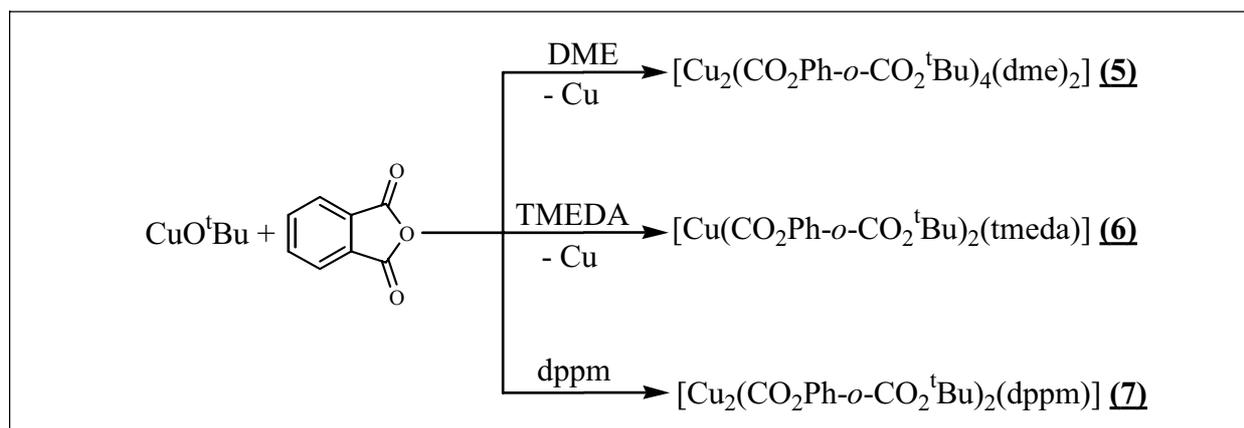
$[\text{Cu}_{12}(\text{tidhd})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_8](\text{CH}_3\text{OH})_{0.8}$

(Htidhd – 1,1,7,7-tetrakis(imidazol-2-yl)-2,6-diaza-1,6-diaza-1,6-heptadiene),^[159]

$[\{\text{Cu}_2(\text{COOC}_5\text{H}_{11})_4(\text{urea})\}_2]$,^[160] $[(\text{CuO}_2\text{CCH}_3)_2(\text{dppe})]_2$ ^[161] finden. Ebenso wie in Verbindung $[(\text{CuO}_2\text{CCH}_3)_2\text{dppe}]_2$ ^[161] sind die Bindungslängen vergleichbar, nur der Cu-O-Abstand in dem Cu_2O_2 -Ring ist mit 2.214(7) Å vergleichsweise lang.

3.1.3 Synthese und Charakterisierung der Reaktionen von CuO^tBu und Phthalsäureanhydrid.

Als weiteres Anhydrid wurden Phthalsäureanhydrid untersucht. Mit diesem Anhydrid werden ebenso wie mit Maleinsäureanhydrid drei Reaktionen durchgeführt. In Schema 3.4 sind die Reaktionen ausgehend von CuO^tBu mit Maleinsäureanhydrid und die röntgenographisch charakterisierten Produkte aufgeführt.



Schema 3.4 Reaktionen von CuO^tBu und Phthalsäureanhydrid und die röntgenographisch charakterisierten Produkte

Die Reaktionen von CuO^tBu mit Phthalsäureanhydrid verlaufen analog zu den drei Reaktionen von CuO^tBu mit Maleinsäureanhydrid (siehe Schema 3.3). Die erste Reaktion wird in DME durchgeführt. Eine Umsetzung von CuO^tBu mit Phthalsäureanhydrid führt bei Raumtemperatur durch Disproportionierung zu blauen Kristallen von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2] \text{ (5)}$.

TMEDA beschleunigt die Disproportionierung und es bilden sich blaue Kristalle von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})] \text{ (6)}$.

In Gegenwart von dppm bilden sich farblose Kristalle von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})] \text{ (7)}$.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2] \text{ (5)}$

Die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.8 und 3.9 aufgeführt.

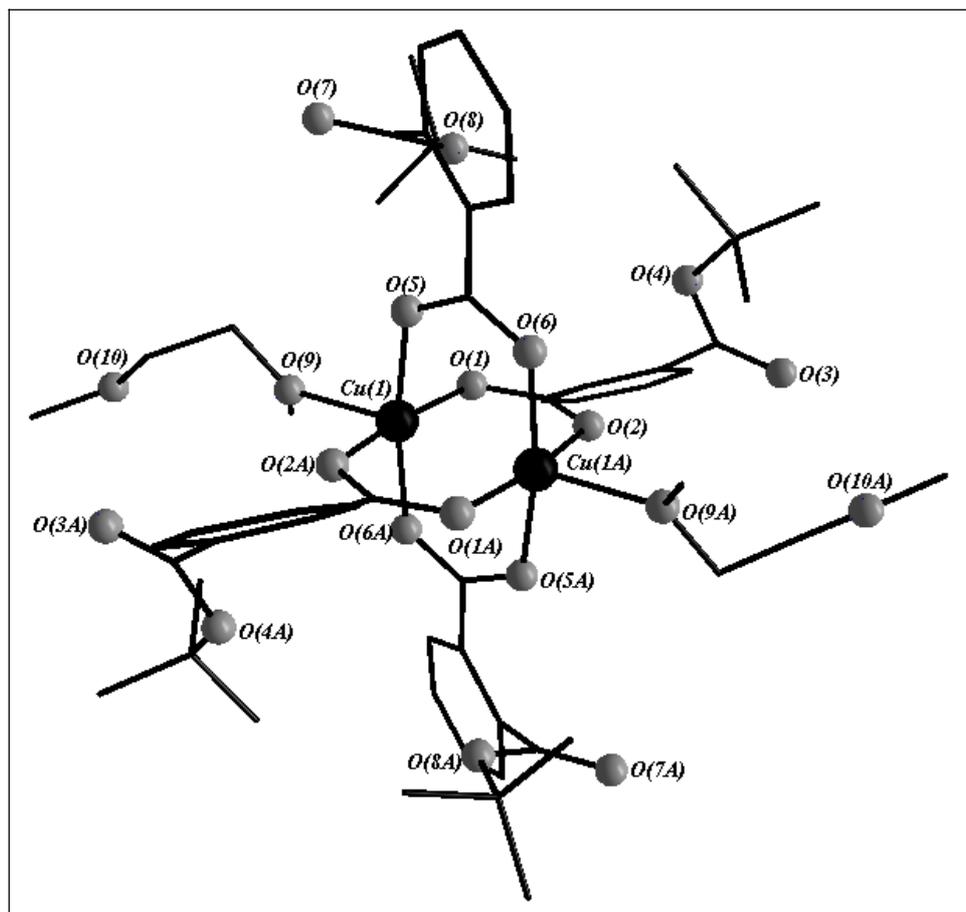


Abbildung 3.7 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ (**5**) in Kristall. Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x+1, -y+2, -z+1$ generiert

Tabelle 3.8 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ (**5**)

<i>Cu – O (von ${}^-\text{OOC}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu}$)</i>			
Cu(1) – O(1)	1.952(3)	Cu(1A) – O(2)	1.962(3)
Cu(1) – O(5)	1.956(2)	Cu(1A) – O(6)	1.958(2)
<i>Cu – O (DME)</i>			
Cu(1) – O(9)	2.190(2)		

Tabelle 3.9 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ (**5**)

<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – O(5)	90.28(10)
O(1) – Cu(1) – O(2A)	169.87(9)
O(1) – Cu(1) – O(6A)	87.92(11)
O(1) – Cu(1) – O(9)	95.08(9)

In Reaktion **5** bilden sich wie in Reaktion **2** ein zweikernige Komplexverbindung. Jedes Kupferatom in Verbindung (**5**) ist verzerrt tetragonal pyramidal von vier

Sauerstoffatomen des Carboxylliganden und von einem Sauerstoffatom des Lösungsmittel-Molekül DME umgeben. Die Cu–O-Abstände zum Carboxylliganden liegen zwischen 1.952(3) Å – 1.962(3) Å und sind somit vergleichbar mit denen in Verbindung **(2)** (1.946(2) Å – 1.958(2) Å) und in $1/\infty[\text{Cu}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_\infty$ ^[156] (1.902(6) Å – 1.963(6) Å). Der Abstand von Kupferatom zum Sauerstoffatom des DME-Moleküls Cu(1)–O(9) beträgt in Verbindung **(5)** 2.190(2) Å und ist damit deutlich kürzer als in $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ **(2)** – 2.252(2) Å. In Verbindung **(5)** koordiniert an ein Kupferatom nur ein Sauerstoffatom des DME-Moleküls.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ **(6)**

Bei der Synthese mit Zugabe von TMEDA entsteht ein Komplex mit einem zentralen Kupferatom. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von Verbindung **(6)** ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

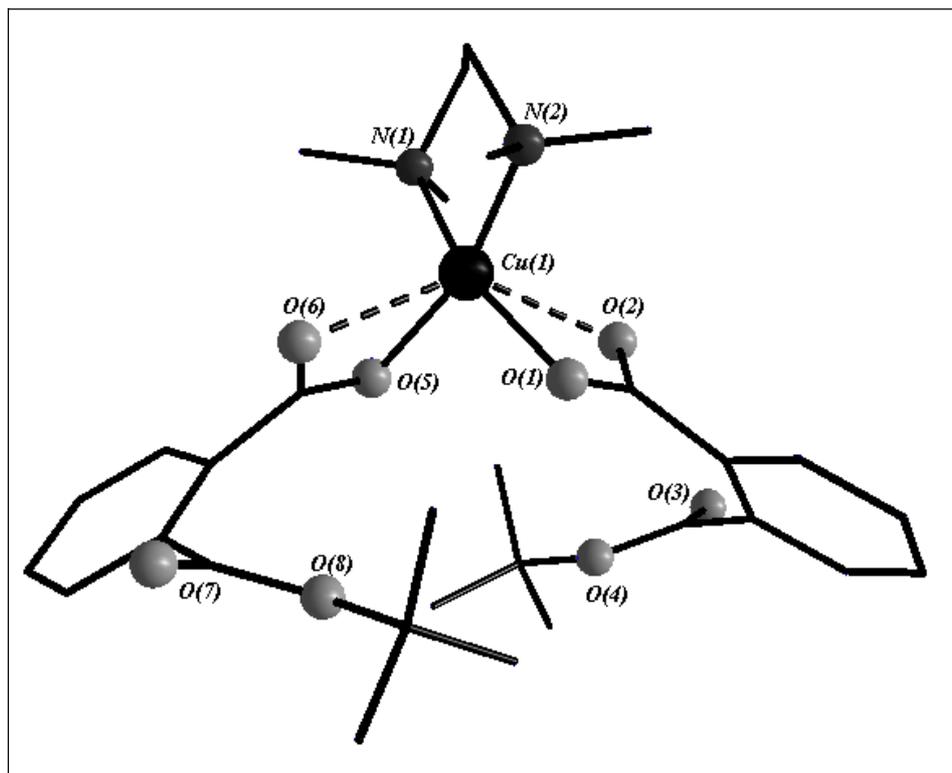


Abbildung 3.8 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ **(6)** im Kristall

In Tabelle 3.10 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

Tabelle 3.10 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in [Cu(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₂(tmeda)] **(6)**

<i>Cu – O (von ⁻OOPh-<i>o</i>-CO₂^tBu)</i>			
Cu(1) – O(1)	1.975(3)	Cu(1) – O(5)	1.972(3)
Cu(1) – O(2)	2.485(5)	Cu(1) – O(6)	2.495(4)
<i>Cu – N (TMEDA)</i>			
Cu(1) – N(1)	2.015(4)	Cu(1) – N(1)	2.024(4)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(5)	95.60(14)	O(1) – Cu(1) – N(1)	160.15(14)
O(1) – Cu(1) – O(2)	58.27(2)	O(5) – Cu(1) – N(1)	91.79(16)
O(5) – Cu(1) – O(6)	58.03(1)	O(5) – Cu(1) – N(2)	159.77(14)
O(1) – Cu(1) – N(2)	91.89(16)	N(1) – Cu(1) – N(2)	87.36(18)

(6) besteht aus einem einkernigen Kupferkomplex, in dem das Kupferatom vierfach von zwei Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen koordiniert ist. Die Koordinationssphäre ist quadratisch planar, aber die vier Liganden liegen nicht in einer Ebene mit dem Kupferatom. Die O – Cu – O-Winkel betragen O(1) – Cu(1) – O(5): 95.60(14)°, O(1) – Cu(1) – N(1): 160.15(14)°, O(5) – Cu(1) – N(1): 91.79(16)°, O(5) – Cu(1) – N(2): 159.77(14)°. Die Abstände Kupfer-Liganden liegen für Sauerstoffatome zwischen 1.972(3) Å – 1.975(3) Å und für Stickstoffatome zwischen 2.015(4) Å – 2.024(4) Å. Die Abstände zwischen Cu(1) – O(2) und Cu(1) – O(6) betragen 2.485(5) Å und 2.495(4) Å und mit diesen zwei Sauerstoffatome ist die Koordinationssphäre verzerrt oktaedrisch. In der Koordinationssphäre sind vier Liganden mit kürzere Bindungslängen und zwei mit langen (Jahn-Teller-Effekt). Dieselbe Abstände und Koordinationen kann man in Verbindung **(3)** und in [Cu(fum)(tmeda)] · 2H₂O (fum – fumarate) beobachten.^[157]

Die Molekülstruktur von [Cu₂(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₂dppm] **(7)**

[Cu₂(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₂(dppm)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von [Cu₂(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₂(dppm)] wird in Abbildung 3.9 wiedergegeben. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.11 aufgeführt.

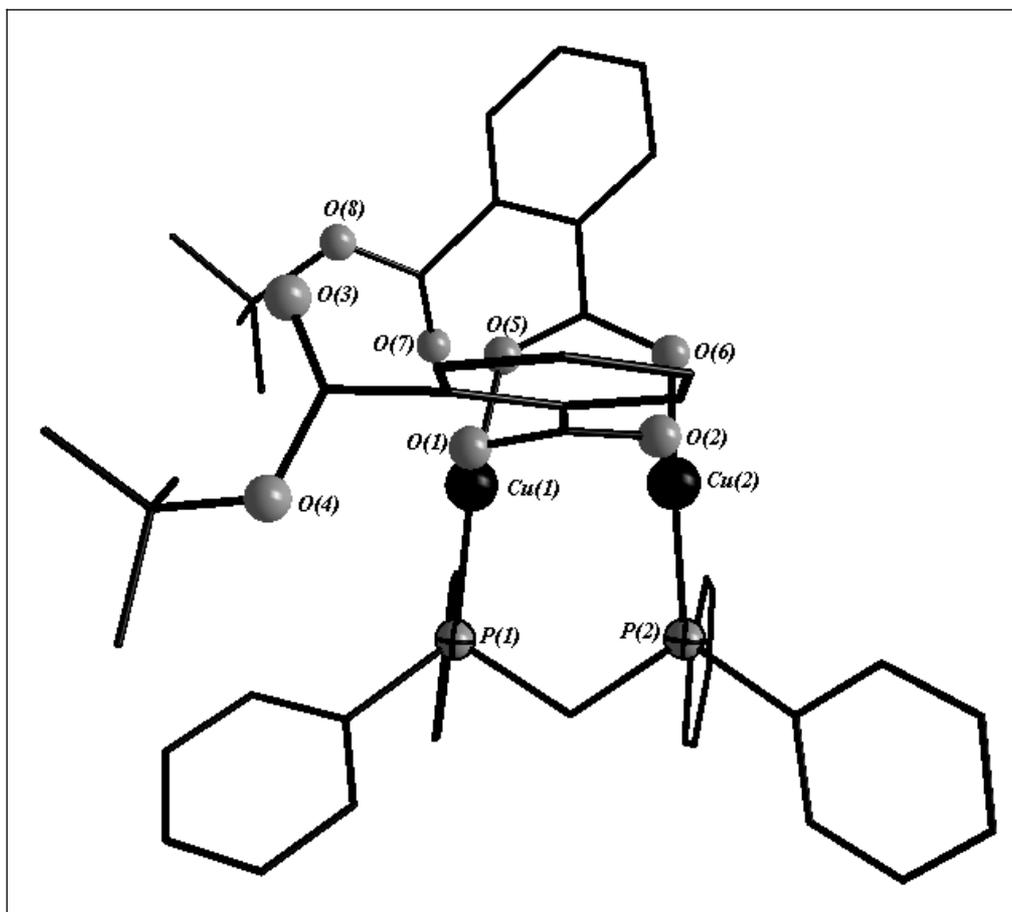


Abbildung 3.9 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]$ (**7**) im Kristall

Tabelle 3.11 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]$ (**7**)

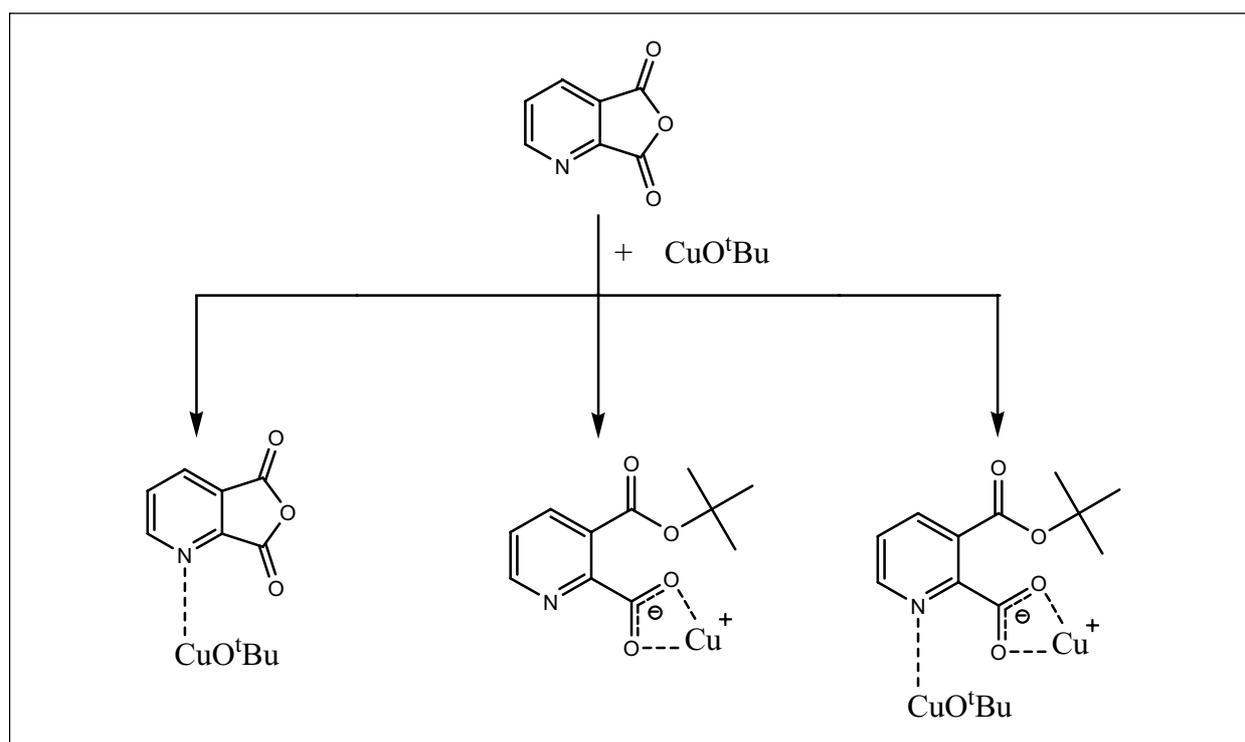
<i>Cu – O (von ${}^-OOPh\text{-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu}$)</i>			
Cu(1) – O(1)	2.011(13)	Cu(2) – O(2)	1.994(14)
Cu(1) – O(5)	1.959(10)	Cu(2) – O(6)	1.987(12)
<i>Cu – P (dppm)</i>			
Cu(1) – P(1)	2.165(4)	Cu(2) – P(2)	2.161(4)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(5)	101.8(4)	O(2) – Cu(2) – O(6)	102.5(5)
O(1) – Cu(1) – P(1)	118.9(3)	O(2) – Cu(2) – P(2)	123.0(4)
O(5) – Cu(1) – P(1)	138.9(4)	O(6) – Cu(2) – P(2)	134.5(4)

Bei der Umsetzung von CuO^tBu , Phthalsäureanhydrid und dppm bildet sich der zweikernige Cu(I)-Komplex (**7**). Jedes Kupferatom in Verbindung (**7**) ist verzerrt trigonal-planar von zwei Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen und einem Phosphoratom des dppm umgeben (Summe der Bindungswinkel: 359.61°). Die Cu – O-Abstände liegen zwischen $1.959(1) \text{ \AA} - 2.011(13) \text{ \AA}$ und sind vergleichbar mit den Abständen in den zuvor beschriebenen Verbindungen (**1**) bis (**6**). Im Unterschied zu Verbindung (**4**) bildet sich

in der vorliegenden Reaktion nur ein Monomer. In Komplexverbindung **(7)** beobachtet man keine Bindungen zwischen dem Kupfer und den Sauerstoffatomen, die man als bindende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ansehen kann.

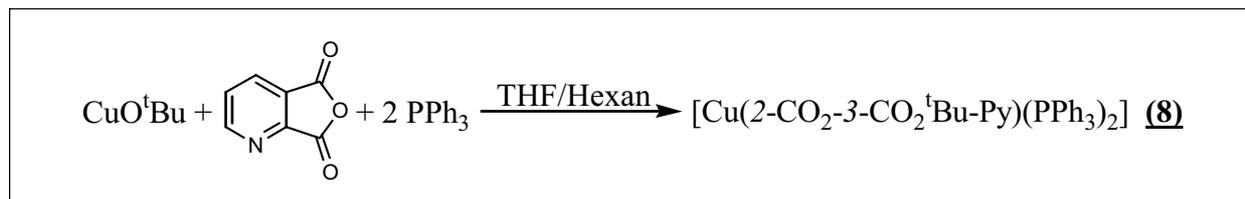
3.1.4 Synthese und Charakterisierung der Reaktionen von CuO^tBu und 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid

Neben der Verwendung von unterschiedlich substituierten Cu(I)-Alkoxiden wurden donor-funktionalisierte Anhydride verwendet, die zur Ausbildung polymerer Strukturen geeignet sein könnten. Als Modellverbindung wurde zunächst 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid verwendet. Die Koordinationsmöglichkeiten von 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid sind in Schema 3.5 aufgeführt.



Schema 3.5 Koordination von 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid an CuO^tBu . Theoretische Möglichkeiten der Koordination

Die Reaktion von CuO^tBu mit 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid ergibt $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-3-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8**) (Schema 3.6).



Schema 3.6 Darstellung von (**8**)

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-3-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8**)

(**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur von $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-3-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)_2]$ ist in Abbildung 3.10 wiedergegeben und alle Bindungsparameter und -winkel sind in Tabelle 3.12 aufgeführt.

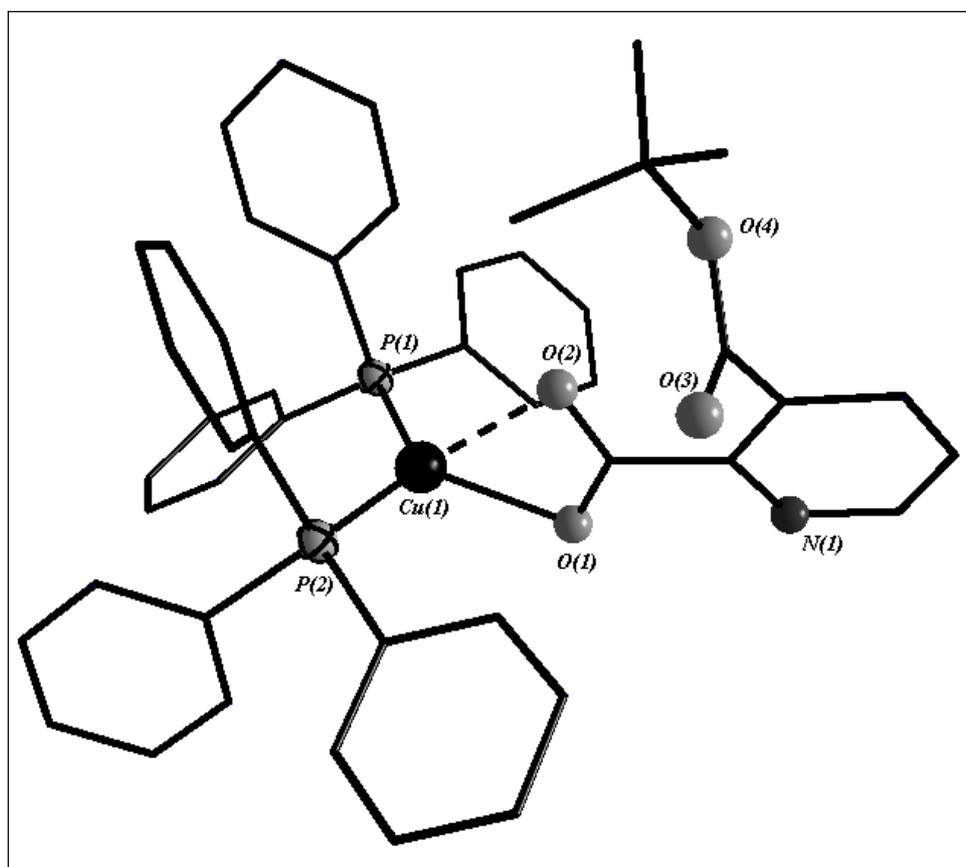


Abbildung 3.10 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-3-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8**)

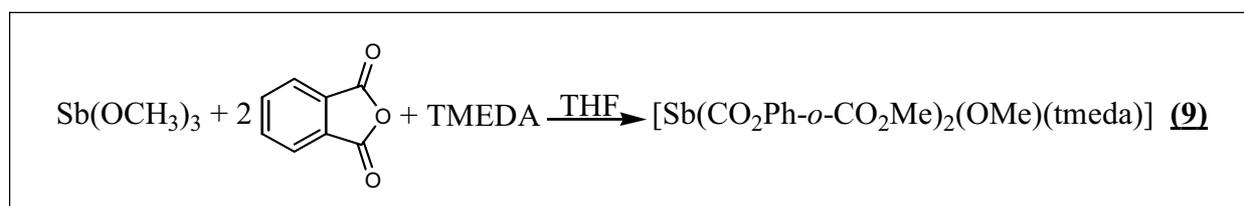
Tabelle 3.12 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [Cu(2-CO₂-3-CO₂^tBu-Py)(PPh₃)₂] (**8**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.172(6)	Cu(1) – P(1)	2.234(4)
Cu(1) – O(2)	2.281(9)	Cu(1) – P(2)	2.250(2)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(2)	59.9(3)	O(2) – Cu(1) – P(1)	111.06(19)
O(1) – Cu(1) – P(1)	113.2(2)	O(2) – Cu(1) – P(2)	103.3(2)
O(1) – Cu(1) – P(2)	116.7(2)	P(1) – Cu(1) – P(2)	128.73(10)

Cu(1) ist von zwei Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe und zwei Phosphoratomen der PPh₃-Liganden tetraedrisch umgeben. Die Abstände zwischen dem Kupferatom und den Sauerstoffatomen betragen in dieser Komplexverbindung Cu(1) – O(1): 2.172(6) Å und Cu(1) – O(2): 2.281(9) Å. Dieselbe Situation findet man in der Verbindungen (**3**) und (**6**). Die Cu – P-Abstände betragen in Verbindung (**8**) Cu(1) – P(1): 2.234(4) Å und Cu(1) – P(2): 2.250(2) Å. Vergleichbare Abstände findet man in [Cu(PPh₃)₂(*O*-bs)] (*O*-bs = *O*-Benzoylsalicylate) mit einem Cu – P-Abstand von 2.226(6) Å und 2.239(6) Å.^[162]

3.1.5 Umsetzung von Sb(OMe)₃ und Phthalsäureanhydrid

Nach den Ergebnissen aus Insertionsreaktionen von CuO^tBu mit Monocarbonsäureanhydriden wurde die Umsetzung von Sb(OMe)₃ mit Phthalsäureanhydrid durchgeführt, wobei sich [Sb(CO₂Ph-*o*-CO₂Me)₂(OMe)(tmeda)] (**9**) bildet. Die durchgeführte Reaktion ist in Schema 3.7 wiedergegeben.

**Schema 3.7** Darstellung von Sb(CO₂Ph-*o*-CO₂Me)₂(OMe)(tmeda)] (**9**)

Die Molekülstruktur von Sb(CO₂Ph-*o*-CO₂Me)₂(OMe)(tmeda)] (**9**)

Die Verbindung (**9**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten und einem THF-Molekül pro Elementarzelle. Die Struktur

von $\text{Sb}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{tmeda})$] ist in Abbildung 3.11 wiedergegeben und alle Bindungsparameter und -winkel sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.

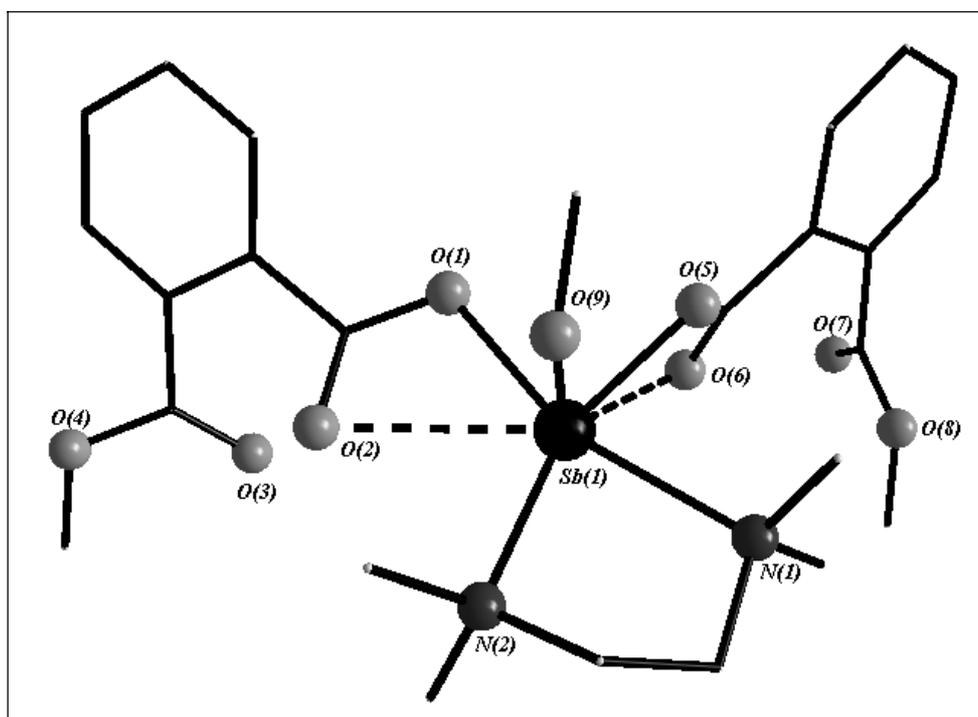


Abbildung 3.11 Molekülstruktur von $[\text{Sb}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{tmeda})]$ (**9**) im Kristall

Tabelle 3.13 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Sb}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{tmeda})]$ (**9**)

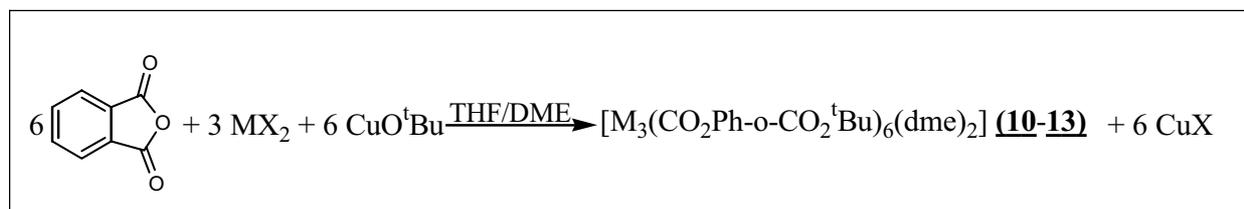
<i>Abstände</i>			
Sb(1) – O(1)	2.233(2)	Sb(1) – O(9)	1.954(2)
Sb(1) – O(2)	2.771(2)	Sb(1) – N(1)	2.490(3)
Sb(1) – O(5)	2.132(2)	Sb(1) – N(2)	2.596(3)
Sb(1) – O(6)	3.121(3)		
<i>Winkel</i>			
O(1) – Sb(1) – O(5)	82.50(9)	O(5) – Sb(1) – N(1)	79.90(10)
O(1) – Sb(1) – O(9)	86.33(10)	O(5) – Sb(1) – N(2)	146.57(9)
O(5) – Sb(1) – O(9)	84.61(9)	O(9) – Sb(1) – N(1)	85.79(10)
O(1) – Sb(1) – N(1)	161.30(9)	O(9) – Sb(1) – N(2)	75.81(9)
O(1) – Sb(1) – N(2)	122.18(9)	N(1) – Sb(1) – N(2)	71.97(10)

In der Komplexverbindung (**9**) ist das Antimonatom fünffach von drei Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen des TMEDA verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Eine Methoxygruppe verbleibt am Antimonatom und der Abstand zwischen dem Kupferatom und dem Sauerstoffatom O(9) der Methoxygruppe beträgt 1.954(2) Å. Vergleichbare Abstände finden sich in $[\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-}2,6)_3]$. Sie betragen 1.967(2) Å –

1.967(2) Å und in $[\text{Sb}(\text{OPr}^i)_3]$ 1.935(2) Å – 1.976(2) Å.^[163, 164] Die Abstände zwischen Metall und Sauerstoffatomen sind in Verbindung **(9)** circa 2.20 Å und zu den nicht bindenden Sauerstoffatomen O(2) und O(6) 2.771(2) Å und 3.121(1) Å. Ähnliche Abstände findet man in $[\text{Sb}\{\text{O}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_3]$.^[165]

3.1.6 Reaktionen von CuO^tBu , Phthalsäureanhydrid und Übergangsmetallhalogeniden

Wie in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, können die Reaktionen von CuO^tBu mit zyklischen Monocarbonsäureanhydriden zu Carboxyl-Metall-Komplexen führen. Die *tert*-Butoxygruppe der Metallalkoxide reagiert durch Insertionsreaktion mit Anhydriden, wobei sich eine Estergruppe und ein Metallcarboxylat bildet. Nach der Darstellung der bereits beschriebenen Cu-Salze wird im Folgenden über die Synthesen und Strukturen eine Reihe weiterer Übergangsmetallkomplexe berichtet (Schema 3.8).



Schema 3.8 Synthesekonzept der Methathesereaktion; M = Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) und X = Br oder Cl

Triebkraft für die Reaktionen ist die freiwerdende Gitterenergie bei der Bildung von Cu(I)-Halogeniden, die in Abwesenheit von Donormolekülen wie Aminen oder Phosphanen in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich sind. Diese Reaktion ergänzt somit bestehende Reaktionen wie die Solvotermalsynthese und andere Methoden zur Herstellung von Metallcarboxylatkomplexen.^[166-169] Die Carboxyl-Verbindungen können auch über die Reaktion von Metallsalzen der Metalle (Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II)) und organischen Säuren erhalten werden, z. B.

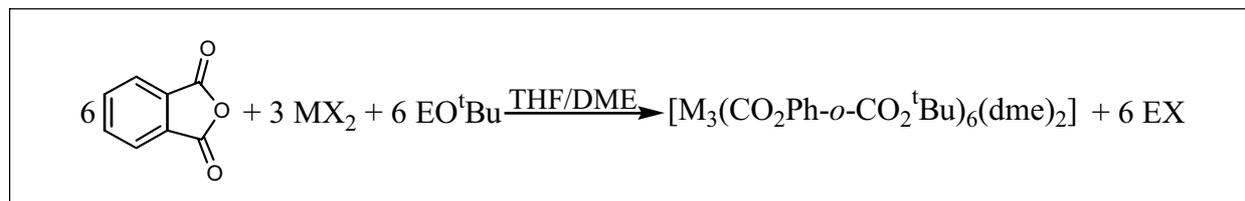
$$[\text{Ni}(\text{1,4-CO}_2\text{Ph})(\text{2,2'}\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2],^{[170]} \quad [\text{Co}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8(\text{NEt}_4)_2]$$

oder

$$[\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8(\text{NEt}_4)_2],^{[171]} \quad [\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{2,2'}\text{-bpy})_2]^{[172]}$$

oder $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_6(\text{2,2'}\text{-bpy})_2]$.^[173]

Die entstandenen Komplexe können auch über die Reaktion zwischen einem Säureanhydrid, Metallsalz und NaO^tBu oder KO^tBu erhalten werden.



Schema 3.9 Reaktion von Alkalimetallalkoxide mit Übergangsmetallsalzen und Anhydriden

(M = zweiwertigen Übergangsmetallen; X = Cl, Br; E = Na oder K)

Eine andere Methode zur Darstellung von Metallcarboxylaten aus Anhydriden stellt die Reaktion von Metallhalogeniden und Alkoholen in der Gegenwart von tertiäre Aminen dar. Hierbei entstehen Alkoxide, die dann über Insertionsreaktionen mit Anhydriden weiter funktionalisiert werden können.

Die Molekülstrukturen von $[\text{M}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (M = Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II)) – die Methatesereaktionen

Alle Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten (Ni und Co mit einer Formeleinheit) und einer Molekül DME pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3.14 und 3.15 ausgeführt.

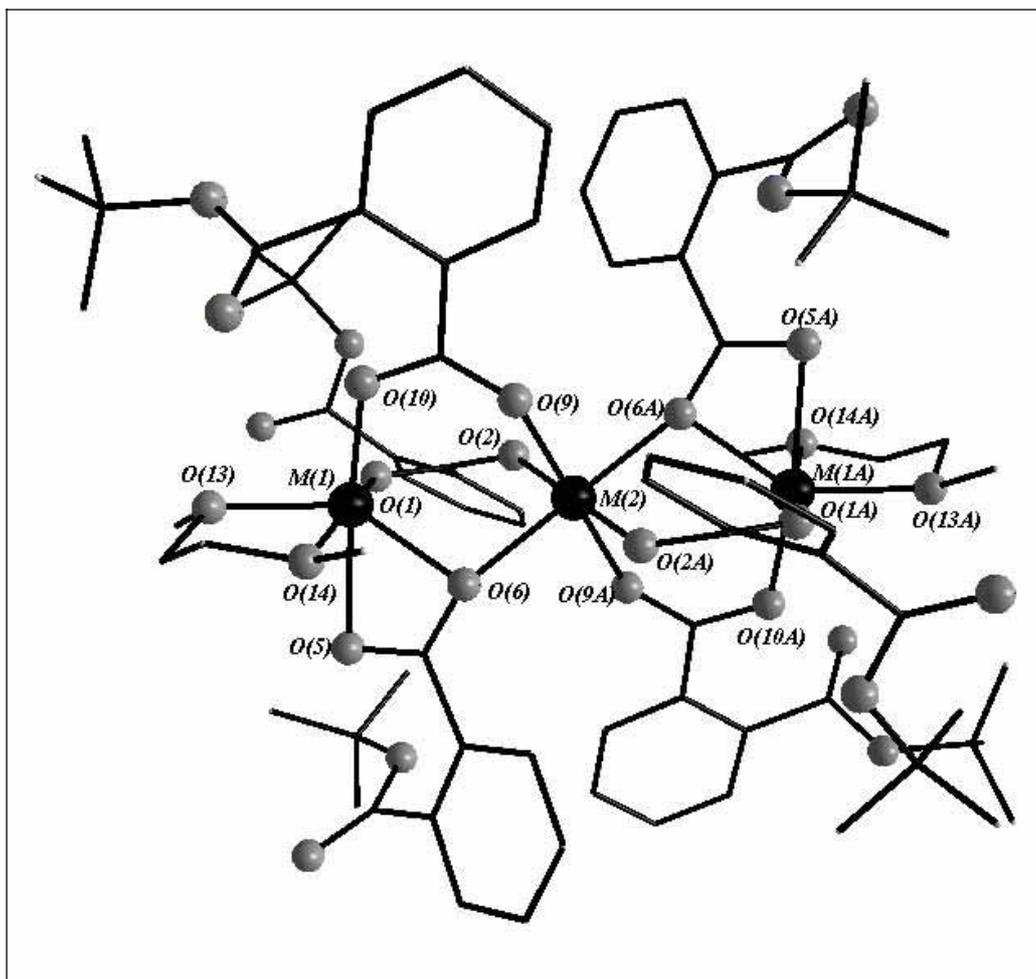


Abbildung 3.12 Molekülstruktur von $[M_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ ($M = \text{Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II)}$). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieeoperation $-x+1, -y, -z+1$ und $-x+2, -y+1, -z$ generiert

Tabelle 3.14 Ausgewählte Abstände [\AA] in $[M_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ ($M = \text{Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II)}$)

<i>Co – O (carboxylaten)</i>				
	Co	Mn	Fe	Ni
M(1) – O(1)	2.017(6)	2.090(2)	2.067(7)	1.987(3)
M(1) – O(5)	2.285(6)	2.366(2)	2.288(9)	2.150(4)
M(1) – O(6)	2.104(6)	2.208(2)	2.172(8)	2.070(4)
M(1) – O(10)	2.023(6)	2.120(2)	2.046(9)	2.008(4)
M(2) – O(2)	2.045(6)	2.138(3)	2.083(7)	2.041(4)
M(2) – O(6)	2.140(7)	2.184(2)	2.155(7)	2.081(3)
M(2) – O(9)	2.070(6)	2.162(2)	2.082(10)	2.034(3)
<i>Co – O (DME)</i>				
M(1) – O(13)	2.122(6)	2.215(2)	2.147(7)	2.096(4)
M(1) – O(14)	2.203(6)	2.284(2)	2.209(8)	2.116(4)

Tabelle 3.15 Ausgewählte Winkel [°] in $[M_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ (M = Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II))

<i>Winkel</i>				
	Co	Mn	Fe	Ni
O(1) – M(1) – O(5)	90.10(2)	92.63(9)	91.80(3)	91.62(15)
O(1) – Co(1) – O(6)	98.00(2)	96.33(9)	95.80(3)	96.64(14)
O(1) – Co(1) – O(10)	102.30(3)	103.18(10)	100.60(3)	98.34(15)
O(1) – Co(1) – O(13)	97.20(2)	100.14(9)	98.40(3)	95.59(14)
O(1) – Co(1) – O(14)	170.40(3)	169.72(9)	170.90(3)	172.43(15)
O(2) – Co(2) – O(2A)	180.00(3)	180.00(1)	180.00(2)	180.00(2)
O(2) – Co(2) – O(9)	93.30(2)	92.75(11)	93.10(3)	94.16(15)
O(5) – Co(1) – O(6)	60.10(2)	57.05(7)	58.70(2)	62.26(13)
O(5) – Co(1) – O(10)	166.00(2)	164.11(9)	166.60(3)	167.50(14)
O(6) – Co(2) – O(2)	90.50(2)	89.83(9)	89.90(3)	88.74(14)
O(6) – Co(2) – O(9)	90.50(2)	93.68(10)	88.90(3)	89.79(14)
O(6) – Co(1) – O(10)	111.00(2)	118.49(9)	114.30(3)	108.79(14)
O(6) – Co(2) – O(6A)	180.00(1)	180.00(1)	180.00(4)	180.00(2)
O(9) – Co(2) – O(9A)	180.00(1)	180.00(1)	180.00(2)	180.00(1)

Die vier entstandenen Metallkomplexe sind isostrukturell. Jeder Komplex besteht aus drei linear angeordneten Metallatomen und sechs Carboxylliganden. Das Metall in der Mitte (M2) ist von sechs Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die äußeren Metallatome sind ebenfalls oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen und zwei Sauerstoffatomen der DME-Moleküle umgeben. Die Bindungslängen zwischen dem Metallatom und dem Sauerstoffatom des Carboxylligand sind am längsten für Manganatome und liegen im Bereich von 2.090(2) Å bis 2.366(2) Å. Für das elektronenreichen Übergangsmetallatom Nickel sind die Abstände am kürzesten (1.987(3) Å – 2.150(4) Å).^[171] In den entstandene Verbindungen **(10)** – **(13)** sind die Sauerstoffatome O(6) und O(6A) an die zwei Metallatome als μ_2 -Ligand gebunden. Die Winkel zwischen Metall-, Sauerstoff- und Metallatom beträgt in den Verbindungen 100.91(9)° (Mn); 103,8(4)° (Fe); 104, 94(10)° (Co) und 107, 8(15)° (Ni).

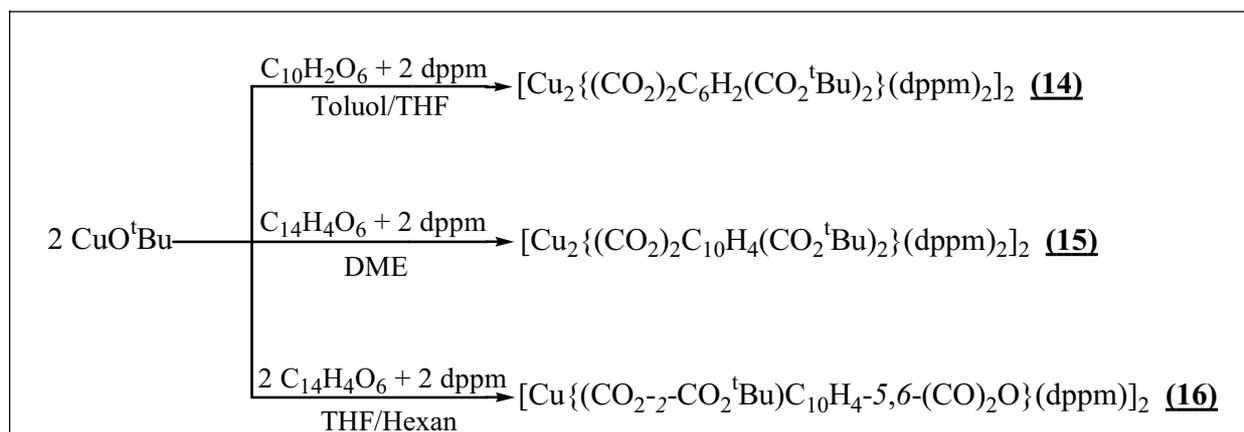
3.2 Umsetzung von CuO^tBu mit Disäureanhydriden

3.2.1 Synthese und Charakterisierung die Reaktionen von CuO^tBu und Disäureanhydriden **(14)** – **(16)**

In dieses Kapitel wurden drei Reaktionen mit Dicarbonsäureanhydride durchgeführt. Für die Synthese wurden zwei verschiedene Säureanhydride verwendet und zwar: Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid und 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid. Setzt man bei Raumtemperatur die gelbe Lösung von CuO^tBu in Toluol mit einer Hälfte der äquimolaren Menge des Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid um und erhitzt 15 Minuten unter Rückfluss, so erhält man eine gelbe, klare Reaktionslösung. Nach Zugabe von dppm und THF bilden sich bei -40 °C farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}\text{dppm}_2]_2$ **(14)**.

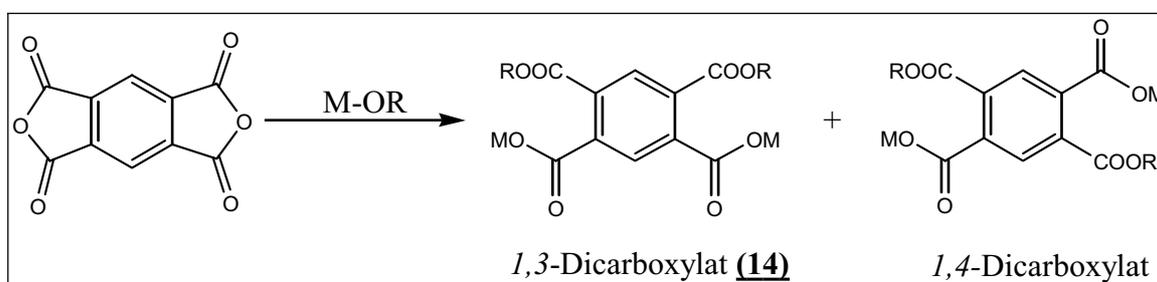
Im Gegensatz zur Reaktion mit Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid, wird die Reaktion mit 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid in DME durchgeführt. Gibt man zu einer DME-Lösung von CuO^tBu eine DME-Lösung von Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid und dppm um, so bilden sich in Raumtemperatur farblose Kristalle von **(15)**.

Die dritte Reaktion mit einem Dicarbonsäureanhydrid wird mit 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid durchgeführt. Eine Umsetzung von CuO^tBu, Dicarbonsäureanhydrid und dppm im Verhältnis 1 : 1 : 1 führt zur Bildung gelber Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2\text{-}2\text{-CO}_2^t\text{Bu})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-}5,6\text{-(CO)}_2\text{O}\}_2\text{dppm}_2]$ **(16)**. Eine Übersicht über die auf diesem Wege dargestellten Verbindungen ist in Schema 3.10 wiedergegeben.



Schema 3.10 Die Reaktionen von CuO^tBu, Dicarbonsäureanhydriden und dppm

Die Verwendung von CuO^tBu ermöglicht bei der Bildung von **(14)** und **(15)** die Öffnung und regioselektive Veresterung der Dicarbonsäureanhydride. Die Estergruppen könnten bei Verwendung unterschiedlich substituierter Alkoxide weiter modifiziert werden. Aus Reaktionen der beiden Anhydride mit CuO^tBu konnten das Kupfer(I)-1,3-dicarboxylat und das Kupfer(I)-naphthyl-1,4-dicarboxylat als einzige Produkte erhalten werden. Die isomeren Komplexe, die bei Insertionsreaktionen mit Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid entstehen könnten, sind in Schema 3.11 abgebildet.



Schema 3.11 Mögliche isomere Komplexe aus Insertionsreaktionen mit Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid (M = Cu, R = ^tBu)

Wenn die Reaktion im Verhältnis 1 : 1 (CuO^tBu : Dicarbonsäureanhydrid) durchgeführt wurde, reagiert das Metallalkoxid nur mit einer Säureanhydridgruppe.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (14**)**

$[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**14**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten und mit elf THF-Moleküle pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.16 aufgeführt.

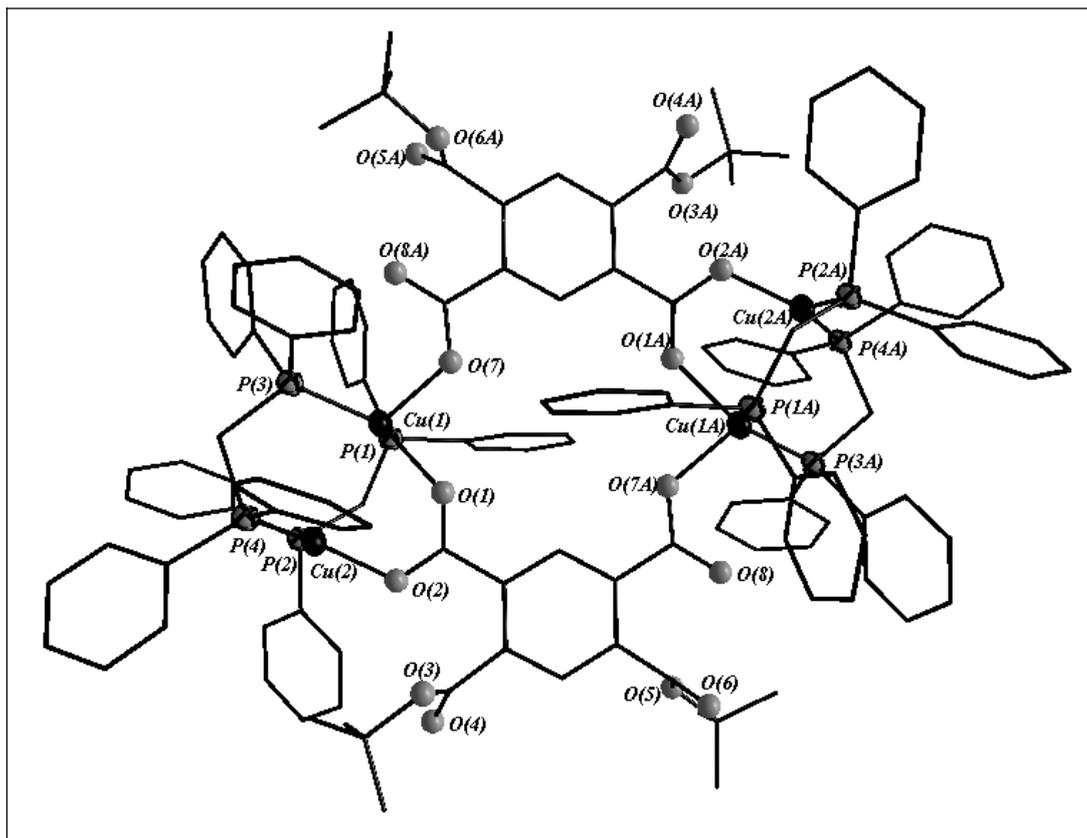


Abbildung 3.13 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**14**). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z$ generiert

Tabelle 3.16 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**14**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(7)	2.059(3)	Cu(2) – O(2)	1.980(3)
Cu(1) – O(1)	2.142(3)	Cu(2) – P(2)	2.241(14)
Cu(1) – P(1)	2.306(13)	Cu(2) – P(4)	2.2089(13)
Cu(1) – P(3)	2.253(11)		
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(7)	85.49(10)	O(2) – Cu(2) – P(4)	126.33(9)
O(1) – Cu(1) – P(1)	101.70(8)	O(1) – Cu(1) – Cu(2)	72.20(7)
O(1) – Cu(1) – P(3)	129.27(8)	O(1) – Cu(1) – Cu(2)	157.33(8)
O(7) – Cu(1) – P(1)	101.86(9)	P(1) – Cu(1) – P(3)	122.02(4)
O(7) – Cu(1) – P(3)	107.12(8)	P(2) – Cu(2) – P(4)	130.28(4)
O(2) – Cu(2) – P(2)	102.89(9)		

Bei der Umsetzung von CuO^tBu mit Benzol-*1,2,4,5*-tetracarbonsäure-dianhydrid und dppm bildet sich eine makrozyklische Komplexverbindung. Verbindung (**14**) besteht aus zwei $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2]$ -Einheiten und zwei Benzyl-*1,3*-dicarboxylat-*4,6*-di(*tert*-butylester)-gruppen. Die zwei $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2]$ -Einheiten sind zusammen über die Benzol-*1,3*-dicarboxylat-*4,6*-di(*tert*-Butoxyester)-gruppen gebunden. Der Abstand zwischen zwei Kupferatomen beträgt 2.93(1) Å. In der entstandenen Verbindung haben die vier Kupferatome zwei unterschiedliche Arten der Koordination: Cu(1) und Cu(1A) sind von zwei Sauerstoffatomen des Carboxylgruppen und zwei Phosphoratomen des Phosphorliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Cu(2) und Cu(2A) werden von einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und zwei Phosphoratomen des dppm verzerrt trigonalplanar koordiniert (Summe der Bindungswinkel: 359.50°). In Verbindung (**14**) koordinieren zwei Carboxylgruppen an ein Kupferatom über ein Sauerstoffatom. Die zwei anderen Carboxylgruppen koordinieren mit zwei Sauerstoffatomen an die Kupferatome. Alle Abstände von Kupferatomen und Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen liegen zwischen 1.980(3) Å und 2.142(3) Å, und die Bindungslängen Cu-P betragen von 2.208(1) Å bis 2.306(13) Å.

Vergleichbare Abstände von Cu – O und Cu – P findet man in $[(\mu\text{-dppm})_2\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3.4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ - 2.251(1) Å und in $[(\mu\text{-dppm})_2\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_4\text{CO}_2)\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ - 2.245(2) Å.^[174]

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**15**)

Verbindung (**15**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit und fünf DME-Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur der Verbindung (**15**) ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.17 und 3.18 aufgeführt.

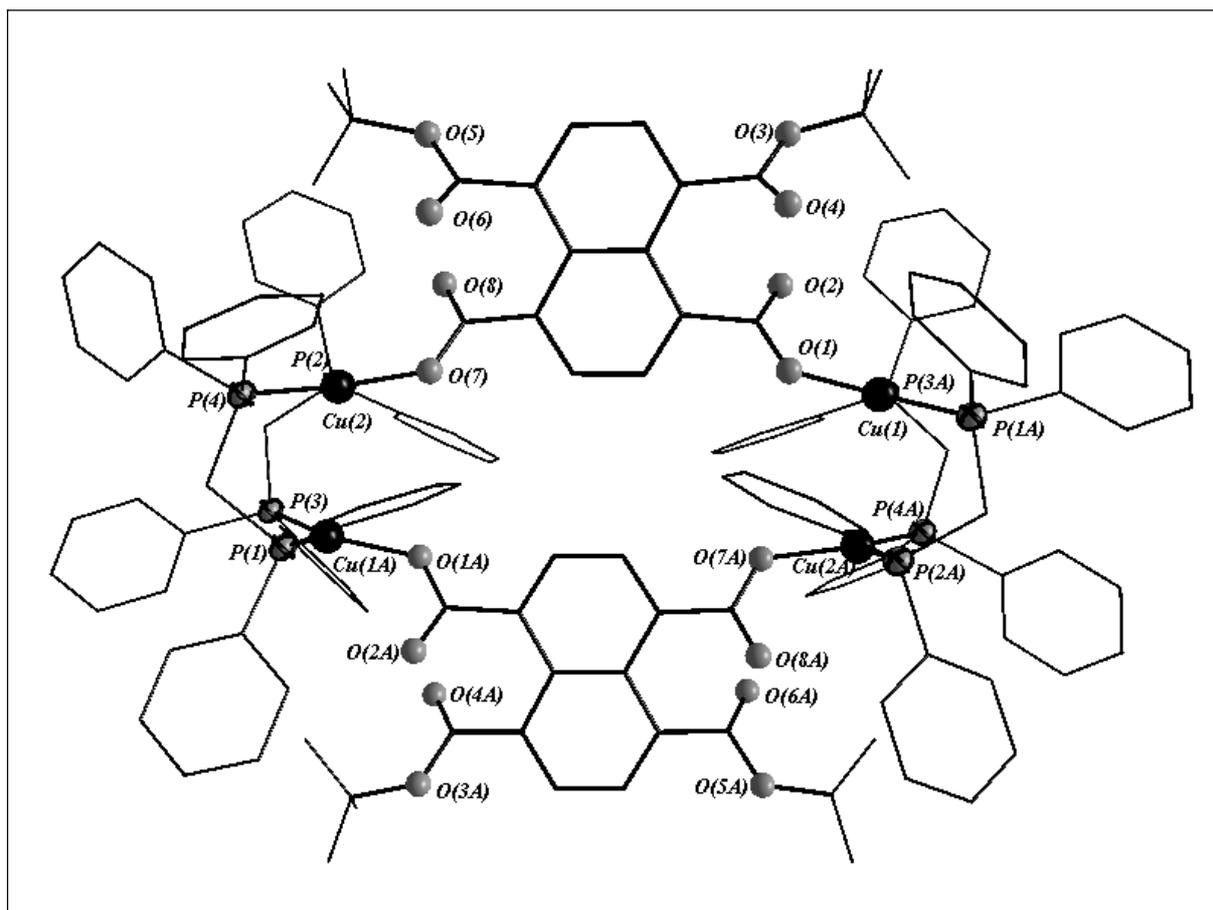


Abbildung 3.14 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**15**). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieeoperation $-x, -y-1, -z+1$ generiert

Tabelle 3.17 Ausgewählte Abstände [Å] in $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**15**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	1.947(6)	Cu(2) – O(7)	1.983(7)
Cu(1) – P(1A)	2.249(3)	Cu(2) – P(2)	2.254(3)
Cu(1) – P(3A)	2.246(3)	Cu(2) – P(4)	2.242(3)

Tabelle 3.18 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$ (**15**)

<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – P(1A)	117.2(2)
O(1) – Cu(1) – P(3A)	116.7(2)
P(1A) – Cu(1) – P(3A)	126.03(10)
O(7) – Cu(2) – P(2)	117.4(2)
O(7) – Cu(2) – P(4)	118.4(2)
P(2) – Cu(2) – P(4)	123.82(10)

In Komplexverbindung (**15**) werden die zwei Kupferatome durch die Phosphoratome der dppm-Liganden gebunden und die entstandene $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2]$ -Einheiten wird weiter durch Naphthyl-1,4-dicarboxylat-5,8-di(*tert*-butylester)-gruppen verbrückt. Der Abstand zwischen den Kupferatomen beträgt 3.1193(18) Å. Im Unterschied zu Verbindung (**14**), sind in Verbindung (**15**) alle Kupferatome von einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und zwei Phosphoratomen des dppm-Liganden verzerrt trigonal-planar umgeben (Summe der Bindungswinkel für Cu(1): 359.93°, für Cu(2): 359,62°). Die Abstände zwischen den Kupfer- und Phosphoratomen sind vergleichbar mit den Abstände die in (**14**) gefunden wurden. Sie betragen zwischen 2.242(3) – 2.254(3) Å. Die Abstände zwischen Kupfer und Sauerstoffatom der Carboxylgruppe liegen in Bereich zwischen 1.947(6) Å – 1.983(7) Å.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}\{(\text{CO}_2\text{-}2\text{-CO}^t\text{Bu})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-}5,6\text{-}(\text{CO})_2\text{O}\}(\text{dppm})]_2$ (**16**)

Aus der Umsetzung von CuO^tBu , 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid und dppm in Verhältnis 1:1:1 erhält man gelbe Kristalle der Verbindung (**16**). (**16**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten und sechs THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**16**) ist in Abbildung 3.14 dargestellt, Tabelle 3.19 gibt ausgewählte Bindungs- und Winkelparameter.

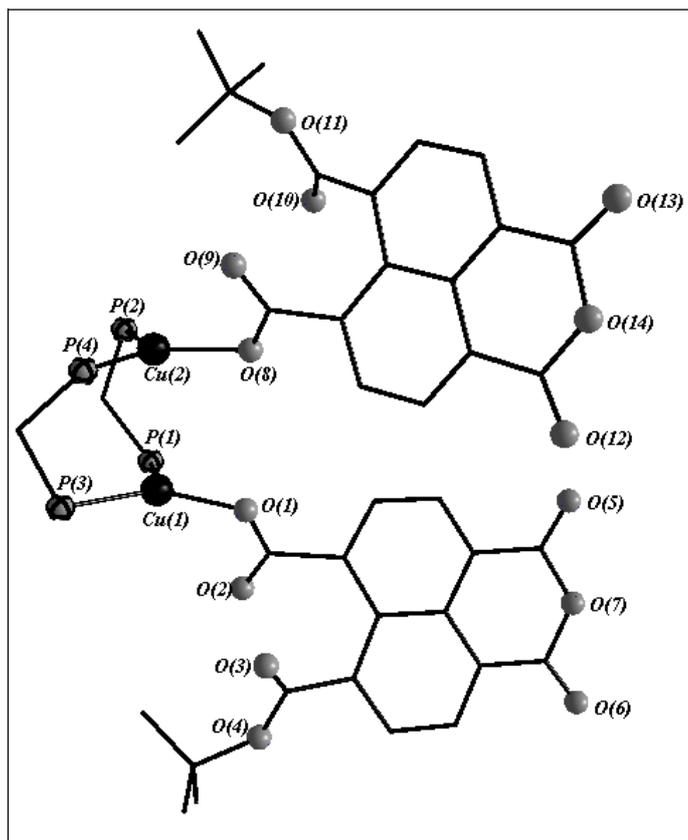


Abbildung 3.15 Molekülstruktur von $[\text{Cu}\{(\text{CO}_2\text{-}2\text{-CO}^t\text{Bu})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-}5,6\text{-(CO)}_2\text{O}\}(\text{dppm})]_2$ (**16**)

Tabelle 3.19 Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**16**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	1.971(6)	Cu(2) – O(8)	1.996(6)
Cu(1) – P(1)	2.254(3)	Cu(2) – P(2)	2.229(3)
Cu(1) – P(3)	2.230(2)	Cu(2) – P(4)	2.245(2)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – P(1)	115.2(2)	O(8) – Cu(2) – P(2)	115.5(2)
O(1) – Cu(1) – P(3)	127.47(18)	O(8) – Cu(2) – P(4)	118.8(2)
P(1) – Cu(1) – P(3)	116.71(10)	P(1) – Cu(1) – P(3)	125.75(9)

Während der Reaktion (Schema 3.10) entsteht im Gegensatz zu Verbindungen (**14**) und (**15**) ein zweikerniger Kupferkomplex. Die zwei Kupferatome werden durch die P-Atome von zwei dppm-Liganden gebunden und es bildet sich eine $[\text{Cu}_2\text{dppm}_2]$ -Einheit. Jedes Kupferatom in (**16**) ist von einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und zwei Phosphoratomen des dppm-Liganden trigonal-planar umgeben (Summe der Bindungswinkel für Cu(1): 359.36° , für Cu(2): 360.05°). In (**16**) hat eine Anhydridgruppe mit CuO^tBu reagiert. Demzufolge kann (**16**) als Edukt für weitere Reaktionen benutzt werden. Die Cu – P-Abstände liegen zwischen

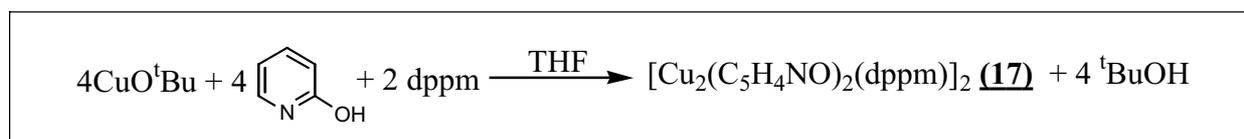
2.229(3) Å – 2.254(3) Å. Die Abstände zwischen den Kupferatomen und den Sauerstoffatomen betragen von 1.971(6) Å bis 1.996(6) Å und sie sind somit vergleichbar mit denen in **(14)** und **(15)**.

3.3 Umsetzung von Metallalkoxiden mit *N*-Donorliganden

In die Reaktionen von Metallalkoxide mit Anhydride konnten die Nukleophile Eigenschaften benutzen und beobachten, dabei eine esterfunktionalisierte Carboxylverbindungen erhalten wurden. Die Reaktionen von Metallalkoxiden mit Hydroxy-*N*-Donorliganden zeigen basische Eigenschaften der Verbindungen. Metallalkoxide können in Säure-Base Reaktion Alkohole deprotonieren. In diesem Kapitel werden diese Eigenschaften untersucht.

3.3.1 Reaktionen von CuO^tBu und 2-Hydroxypyridin **(17)**

Die durchgeführte Reaktion ist in Schema 3.12 wiedergegeben.



Schema 3.12 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{dppm})]_2$ **(17)**

Beider Umsetzung von CuO^tBu mit 2-Hydroxypyridin bildet sich sehr schnell in polaren Lösungsmittel ein unlöslicher Niederschlag. Der sich nach Zugabe von Phosphanliganden wie PPh₃ oder dppm auflöst. Im IR-Spektrum findet man Hinweise für eine Deprotonierung der Hydroxygruppe. Im Bereich zwischen 4000-3000 cm⁻¹ erkennt man kein charakteristisches Signal für die Hydroxygruppe.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{dppm})]_2$ **(17)**

Die Verbindung **(17)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.16 dargestellt und die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.20 und 3.21 aufgeführt.

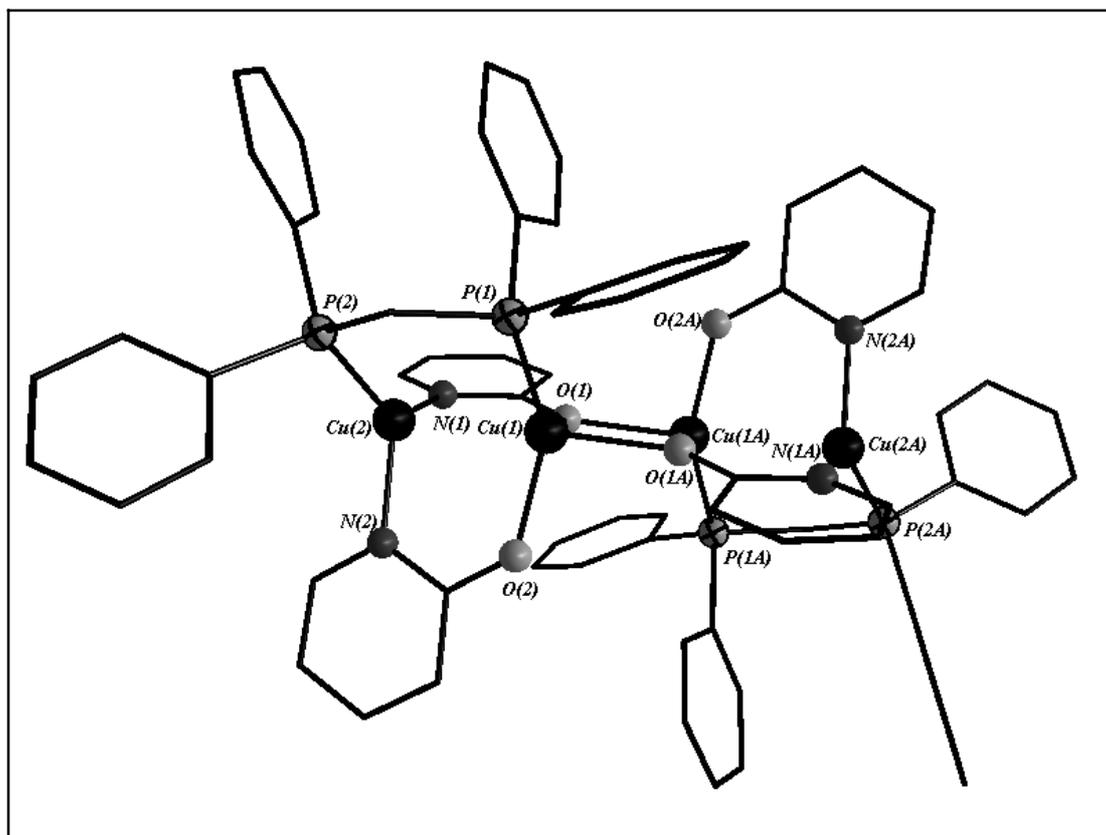


Abbildung 3.16 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{dppm})]_2$ (**17**). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrioperation $-x+1,-y,-z$ generiert

Tabelle 3.20 Ausgewählte Abstände [Å] in $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{dppm})]_2$ (**17**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.098(3)	Cu(2) – N(2)	1.988(4)
Cu(1) – O(2)	1.991(3)	Cu(1) – P(1)	2.1472(11)
Cu(1) – O(1A)	2.107(3)	Cu(2) – P(2)	2.1844(11)
Cu(2) – N(1)	1.985(3)		

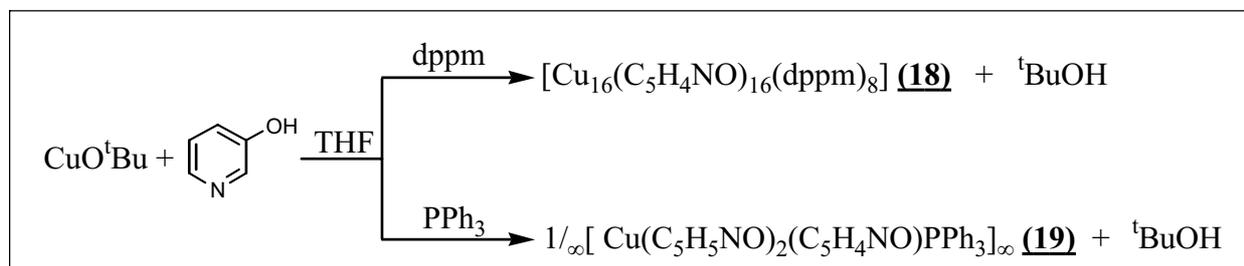
Tabelle 3.21 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{dppm})]_2$ (**17**)

<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – O(2)	102.59(12)
O(1) – Cu(1) – O(1A)	80.47(11)
O(2) – Cu(1) – O(1A)	96.45(12)
O(1) – Cu(1) – P(1)	119.68(9)
O(2) – Cu(1) – P(1)	131.75(10)
O(1A) – Cu(1) – P(1)	111.68(9)
N(1) – Cu(2) – N(2)	112.30(14)
N(1) – Cu(2) – P(2)	127.80(10)
N(2) – Cu(2) – P(2)	118.06(11)
Cu(1) – O(1) – Cu(1A)	99.53(11)

Die entstandene Verbindung kristallisiert als Dimer. Die Cu – O Abstände von Cu(1) – O(1) und Cu(1) – O(1A) sind vergleichbar zu Abständen in Verbindung **(4)** und betragen 2.098(3) Å – 2.107(3) Å. Die vier Cu-Atome haben zwei unterschiedliche Arten der Koordination: Cu(1) und Cu(1A) werden von drei Sauerstoffatomen der 2-Hydroxypyridingruppen und dem Phosphoratom eines Phosphanliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Cu(2) und Cu(2A) sind dagegen von zwei Stickstoffatomen der 2-Hydroxypyridingruppen und vom Phosphoratom eines Phosphanliganden verzerrt trigonal-planar umgeben (Summe der Bindungswinkel: 358,18°). Jeweils zwei Kupfer-Einheiten sind über die P-Atome des dppm-Liganden verbunden. Die Bindungslängen in Verbindung **(17)** liegen nahe beieinander (z.B. Cu(1) – N(1): 1.985(3) Å und Cu(2) – N(2): 1.988(4) Å, Cu(1) – P(1): 2.147(1) Å und Cu(2) – P(2) 2.184(1) Å). Der Abstand zwischen zwei Kupferatomen Cu(1) – Cu(2) beträgt 2.643(1) Å. Vergleichbare Bindungslängen von Kupfer, Sauerstoff und Stickstoffatomen kann man in Verbindung $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-mpyO})_2]$ beobachten (mpyOH = 6-Metylo-2-Hydroxypyridin).^[175]

3.3.2 Reaktionen von CuO^tBu und 3-Hydroxypyridin **(18)** und **(19)**

Um zu überprüfen, ob durch unterschiedlich substituierte Hydroxypyridine neue Verbindungen erhalten werden können, wurde nun das 3-Hydroxypyridin eingesetzt. Im Unterschied zu 2-Hydroxypyridin liegt die Hydroxygruppe in *meta*-Position zum Stickstoffatom und der Ligand kann nicht chelatisieren. In Schema 3.13 ist die Synthese von **(18)** und **(19)** aufgeführt.



Schema 3.13 Übersicht der mit 3-Hydroxypyridin als Verknüpfungsreagens dargestellten Verbindungen

Beide Reaktionen werden in THF durchgeführt. Gibt man zu einer Lösung von CuO^tBu in THF eine Lösung von 3-Hydroxypyridin in THF, so bildet sich ein farbloser Niederschlag. Der Niederschlag ist in organischen Lösungsmitteln (Toluol, THF, DME, CH₂Cl₂ oder

Diethylether) unlöslich. Durch Zugabe von dppm löst sich der Niederschlag auf und es bildet sich eine klare gelbe Lösung. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man ein farbloses Pulver und farblose kleine Kristalle von **(18)**.

Löst man den farblosen Niederschlag durch Zugabe von PPh_3 auf, so bildet sich **(19)**. Durch Überschichtung der Reaktionsmischung mit Hexan erhält man kleine farblose Kristalle.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ **(18)**

Verbindung **(18)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit und 33 THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur von $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ **(18)** ist in Abbildung 3.17 und 3.18 gezeigt. Die wichtigsten Winkel sind in Tabelle 3.22 und 3.23 aufgelistet.

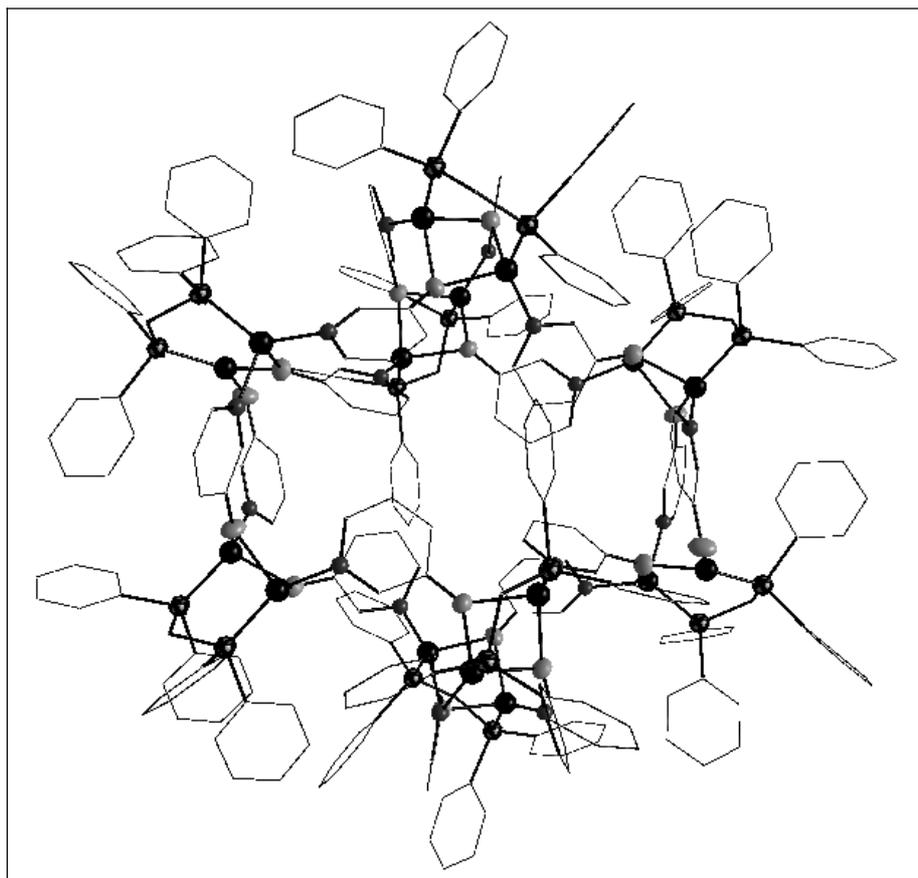


Abbildung 3.17 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ **(18)**

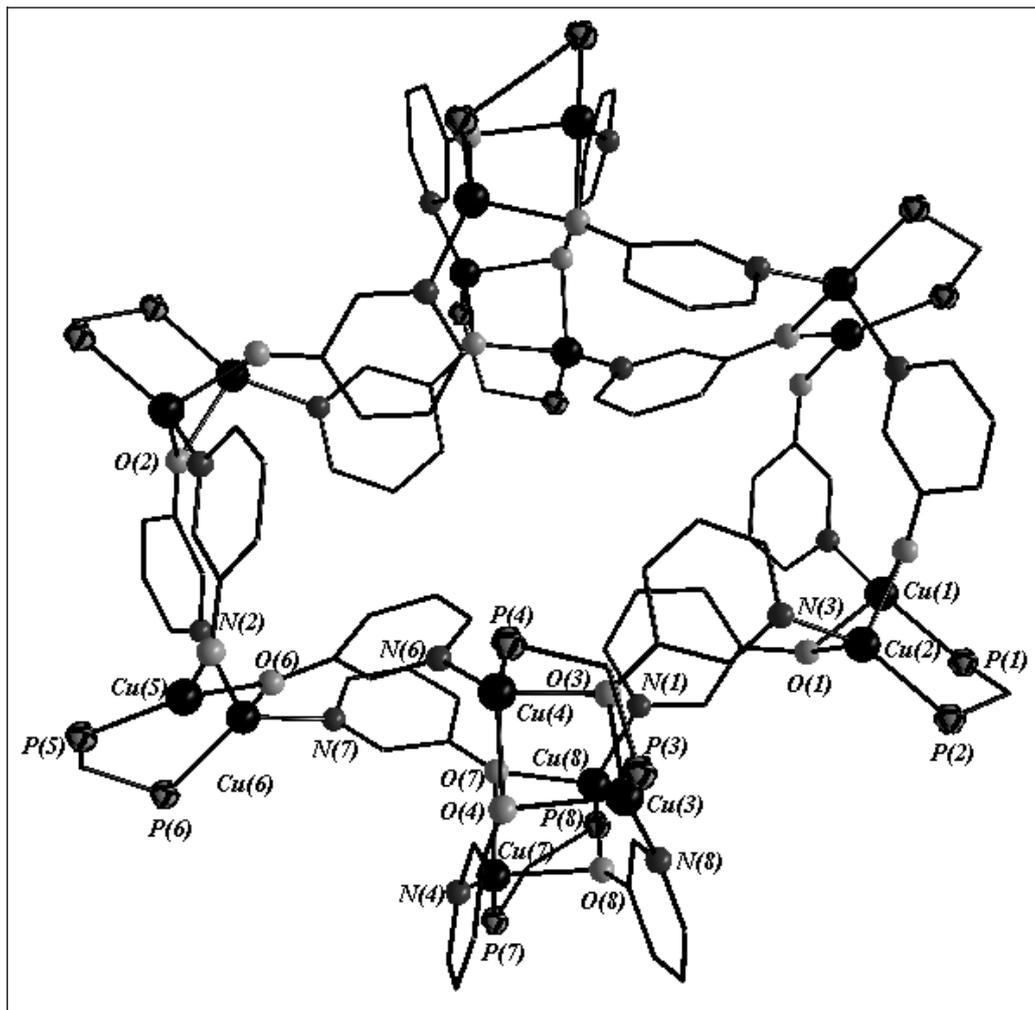


Abbildung 3.18 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ (**18**) ohne Phenylgruppen

Tabelle 3.22 Ausgewählte Abstände [Å] in $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ (**18**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.134(6)	Cu(5) – O(5)	1.992(5)
Cu(1) – O(2)	2.155(5)	Cu(5) – O(6)	1.996(5)
Cu(1) – N(5)	1.993(7)	Cu(5) – P(5)	2.154(2)
Cu(1) – P(1)	2.188(2)	Cu(6) – O(6)	2.131(5)
Cu(1) – O(2)	2.138(5)	Cu(6) – N(2)	2.104(6)
Cu(2) – O(2)	2.177(5)	Cu(6) – N(7)	2.051(6)
Cu(2) – N(3)	1.995(6)	Cu(6) – P(6)	2.178(2)
Cu(2) – P(2)	2.176(2)	Cu(7) – O(7)	2.103(5)
Cu(3) – O(3)	2.154(5)	Cu(7) – O(8)	2.217(5)
Cu(3) – O(4)	2.194(5)	Cu(7) – N(4)	1.989(6)
Cu(3) – N(8)	2.015(5)	Cu(7) – P(7)	2.1601(19)
Cu(3) – P(3)	2.1758(19)	Cu(8) – O(7)	2.119(5)
Cu(4) – O(3)	2.158(5)	Cu(8) – O(8)	2.134(5)
Cu(4) – O(4)	2.093(5)	Cu(8) – N(1)	2.008(5)
Cu(4) – N(6)	2.032(6)	Cu(8) – P(8)	2.1702(19)
Cu(4) – P(4)	2.1825(19)		

Tabelle 3.23 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}(\text{dppm})_8]$ (**18**)

<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(2)	87.6(2)	O(5) – Cu(5) – O(6)	103.2(2)
O(1) – Cu(1) – N(5)	101.6(2)	O(5) – Cu(5) – P(5)	130.2(2)
O(2) – Cu(1) – N(5)	115.6(2)	O(6) – Cu(5) – P(5)	126.02(15)
O(1) – Cu(1) – P(1)	103.44(15)	O(6) – Cu(6) – N(2)	98.0(2)
O(2) – Cu(1) – P(1)	103.03(16)	O(6) – Cu(6) – N(7)	99.0(2)
P(1) – Cu(1) – N(5)	134.3(2)	O(6) – Cu(6) – P(6)	114.95(16)
O(1) – Cu(2) – O(2)	86.9(2)	N(2) – Cu(6) – P(6)	107.23(18)
O(1) – Cu(2) – N(3)	98.7(2)	N(7) – Cu(6) – P(6)	127.86(17)
O(2) – Cu(2) – N(3)	106.5(2)	N(2) – Cu(6) – N(7)	105.6(2)
O(1) – Cu(2) – P(2)	104.24(15)	O(7) – Cu(7) – O(8)	86.56(19)
O(2) – Cu(2) – P(2)	102.75(16)	O(7) – Cu(7) – N(4)	102.5(2)
P(2) – Cu(2) – N(3)	143.51(19)	O(8) – Cu(7) – N(4)	97.5(2)
O(3) – Cu(3) – O(4)	83.33(19)	O(7) – Cu(7) – P(7)	112.72(15)
O(3) – Cu(3) – N(8)	99.6(2)	O(8) – Cu(7) – P(7)	102.28(13)
O(4) – Cu(3) – N(8)	97.2(2)	P(7) – Cu(7) – N(4)	140.28(18)
O(3) – Cu(3) – P(3)	109.64(13)	O(7) – Cu(8) – O(8)	88.3(2)
O(4) – Cu(3) – P(3)	105.97(13)	O(7) – Cu(8) – N(1)	102.1(2)
P(3) – Cu(3) – N(8)	144.31(17)	O(8) – Cu(8) – N(1)	110.9(2)
O(3) – Cu(4) – O(4)	85.68(18)	O(7) – Cu(8) – P(8)	111.71(14)
O(3) – Cu(4) – N(6)	103.1(2)	O(8) – Cu(8) – P(8)	102.31(14)
O(4) – Cu(4) – N(6)	108.2(2)	P(8) – Cu(8) – N(1)	132.81(19)
O(3) – Cu(4) – P(4)	104.47(14)		
O(4) – Cu(4) – P(4)	113.32(13)		
P(4) – Cu(4) – N(6)	131.17(16)		

Die Deprotonierung von 3-Hydroxypyridin mit CuO^tBu führt zur Bildung einer makrozyklischen Verbindung **(18)**. In **(18)** wirken die 3-Hydroxypyridin-Liganden als verbrückende Liganden. Jeder organische Ligand koordiniert zwei verschiedene Kupferatome. Die sechzehn Cu-Atome besitzen zwei unterschiedliche Koordinationen. Zwölf Kupferatome (Cu1, Cu1A, Cu2, Cu2A, Cu3, Cu3A, Cu4, Cu4A, Cu7, Cu7A, Cu8, Cu8A) werden verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoff-, einem Stickstoff- und einem Phosphoratom umgeben. Eine Einheit besteht aus zwei tetraedrisch umgebenen Kupferatomen, die über gemeinsame Kante verbrückt sind (O1 und O2) (siehe Abbildung 3.18). Die ganze Struktur besteht aus sechs derartiger Einheiten.

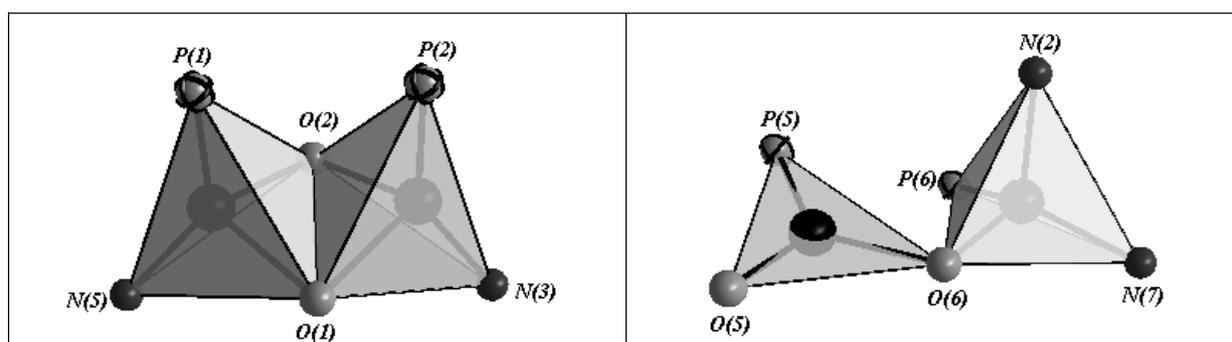


Abbildung 3.19 Koordination Umgebung der zwei Einheiten in **(18)**

Die Abstände zwischen den Kupfer- und Sauerstoffatomen liegen in diesen Koordinationspolyedern im Bereich von 1.992(5) Å bis 2.217(5) Å. In Verbindung **(18)** ist noch eine zweite Baumgruppe, in der ein Kupferatom wird von zwei Sauerstoffatomen und einem Phosphoratom trigonal-planar koordiniert (Summe der Bindungswinkel: 359.42(2)°) wird. Das zweite Kupferatom wird dagegen von einem Sauerstoffatom, von einem Phosphoratom und zwei Stickstoffatomen der 3-Hydroxypyridingruppen tetraedrisch umgeben. Die beide Polyeder sind über ein gemeinsames O-Atom (O6) verbunden. Der Abstand zwischen dem Kupferatomen in **(14)** liegt im Bereich 2.878(16) Å – 3.284(14) Å.

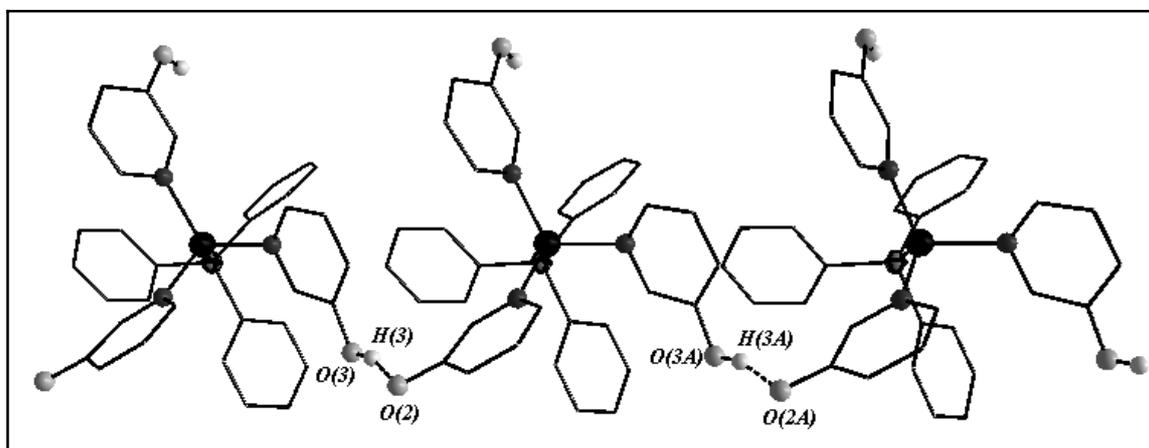
Ähnliche Bindungslängen findet man bei anderen in der Literatur beschriebene Verbindungen und zwar in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)]$ (Cu-N 2.013(3) Å, Cu-O zwischen 2.147(2) Å – 2.177(2) Å, Cu-P 2.168(1) Å)^[176] und in $[\text{Cu}(\text{2-Me-8-hydroxo-chinolin})_2]$ (Cu-N zwischen 2.00(2) Å – 2.08(2) Å, Cu-O zwischen 2.03(2) Å – 2.08(2) Å).^[177] Die Abstände zwischen der Kupfer- und Phosphoratomen sind vergleichbar mit denen in den Verbindungen **(14)**, **(15)**, **(16)**, **(17)**.

Tabelle 3.24 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{PPh}_3)]_\infty$ (**19**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – N(1)	2.068(3)	Cu(1) – P(1)	2.1938(11)
Cu(1) – N(2)	2.081(3)	O(3) – H(3) – O(2A)	2.524(3)
Cu(1) – N(3)	2.077(4)		
<i>Winkel</i>			
N(1) – Cu(1) – N(2)	102.22(11)	N(1) – Cu(1) – P(1)	116.21(10)
N(1) – Cu(1) – N(3)	107.72(14)	N(2) – Cu(1) – P(1)	118.72(10)
N(2) – Cu(1) – N(3)	95.55(13)	N(3) – Cu(1) – P(1)	113.90(9)

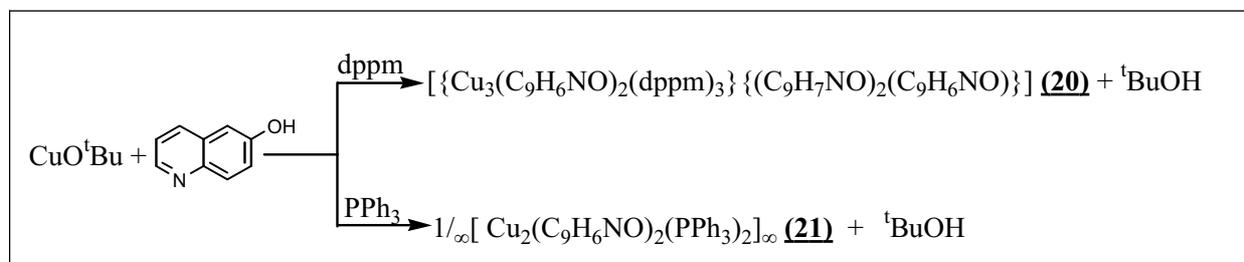
In Festkörper führen H-Brücken zur Bildung eines eindimensionalen Polymers (Abbildung 3.21). Der Abstand zwischen O(2) und O(3) beträgt in der Verbindung 2.524(3) Å und der Abstand zwischen H(3) und O(2) beträgt 1.738(2) Å. Der Winkel O(2)-H(3)-O(3) beträgt 159,82(2)°.

Ähnliche Abstände kann man in der Verbindung $1/\infty[\text{Cu}(\mu_3\text{-pyN,O})(3\text{-pyO})(3\text{-pyOH})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ beobachten.^[178] Die O – O-Abstände liegen in dieser Verbindung zwischen 2.446(3) Å – 2.880(4) Å und die H···O-Abstände zwischen 1.41 Å – 1.91 Å. Die Winkel zwischen O-H···O liegen von 148° – 178°.

**Abbildung 3.21** Interaktionen zwischen Einheiten $1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{PPh}_3)]_\infty$ (**19**)

3.3.3 Reaktionen von CuO^tBu mit 6-Hydroxychinolin

Mit 6-Hydroxychinolin und CuO^tBu werden zwei verschiedene Reaktionen durchgeführt. In Schema 3.14 sind die Synthesen der Verbindungen **(20)** und **(21)** und die röntgenographisch charakterisierten Produkte aufgeführt.

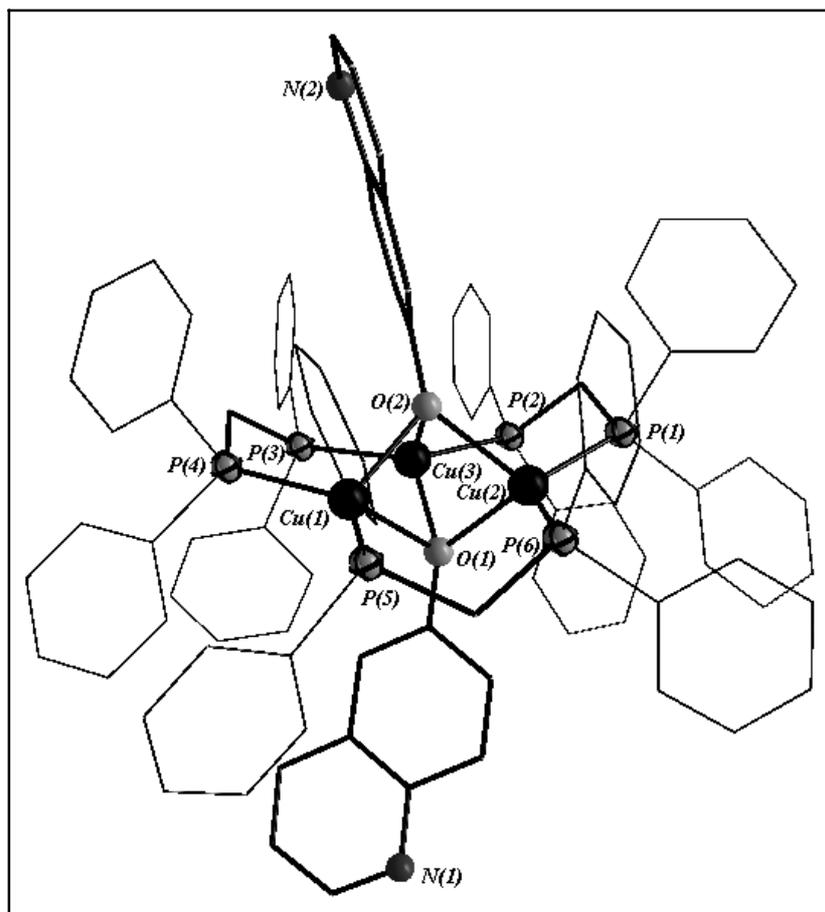


Schema 3.14 Übersicht der mit 6-Hydroxychinolin als Verknüpfungsreagens dargestellten Verbindungen

Setzt man bei Raumtemperatur die gelbe Lösung von CuO^tBu in THF mit einer gelbgrünen Lösung von 6-Hydroxychinolin in THF um, bildet sich ein gelber Niederschlag. Der Niederschlag löst sich nach Zugabe des Phosphan-Liganden auf.

Die Molekülstruktur von $[\{\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{dppm})_3\} \{(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})\}] \text{ (20)}$

(20) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen und vierzehn THF-Molekülen pro Elementarzelle. 6-Hydroxychinolin bildet mit CuO^tBu und dppm eine ionische Verbindung. Die Strukturen des $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{dppm})_3]$ -Kations und $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$ -Anions **(20)** sind in Abbildung 3.22 und 3.23 wiedergegeben. In Tabelle 3.25 werden die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgelistet.

Abbildung 3.22 Molekülstruktur des Kations in **(20)** im KristallTabelle 3.23 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **(20)**

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.244(5)	Cu(2) – P(6)	2.250(2)
Cu(1) – O(2)	2.180(5)	Cu(3) – O(1)	2.157(5)
Cu(1) – P(4)	2.258(2)	Cu(3) – O(2)	2.150(5)
Cu(1) – P(5)	2.259(2)	Cu(3) – P(2)	2.244(2)
Cu(2) – O(1)	2.146(5)	Cu(3) – P(3)	2.241(2)
Cu(2) – O(2)	2.202(5)	O(5) – H – O(7)	2.55(1)
Cu(2) – P(1)	2.252(2)	O(6) – H – O(7)	2.53(1)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(2)	71.37(18)	O(2) – Cu(2) – P(1)	102.52(14)
O(1) – Cu(1) – P(4)	122.14(13)	O(2) – Cu(2) – P(6)	121.67(13)
O(1) – Cu(1) – P(5)	105.69(14)	O(1) – Cu(3) – O(2)	73.64(19)
O(2) – Cu(1) – P(4)	105.54(14)	O(1) – Cu(3) – P(2)	108.98(14)
O(2) – Cu(1) – P(5)	122.38(13)	O(1) – Cu(3) – P(3)	119.80(14)
O(1) – Cu(2) – O(2)	72.83(18)	O(2) – Cu(3) – P(2)	109.19(13)
O(1) – Cu(2) – P(1)	118.94(14)	O(2) – Cu(3) – P(3)	112.25(14)
O(1) – Cu(2) – P(6)	111.05(14)		

Das $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{dppm})_3]$ -Kation (Abbildung 3.22) besteht aus drei Kupferatomen, die über drei Phosphan-Liganden verbunden werden. Jedes Kupferatom ist von zwei Phosphoratomen des dppm-Liganden und zwei Sauerstoffatomen des 6-Hydroxychinolin verzerrt tetraedrisch umgeben. Das Strukturmotiv des Kations ist bereits aus den Verbindungen $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\text{OH})][\text{BF}_4]_2$,^[179] $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\mu_3-\eta^1\text{-CCC}_6\text{H}_4\text{OMe-p})(\mu_3-\eta^1\text{-CCC}_6\text{H}_4\text{OEt-p})]\text{PF}_6$,^[180] $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\mu_3-\eta^1\text{-CCCCPh})]\text{PF}_6$ ^[181] bekannt. Diese Verbindungen und **(20)** unterscheiden sich in den zentralen Liganden. Verbindung **(20)** besteht aus drei Kupferatomen und zwei deprotonierten 6-Hydroxychinolin-Liganden. Jedes Kupferatom ist von zwei Phosphoratomen des dppm-Liganden und zwei Sauerstoffatomen des 6-Hydroxychinolin verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Abstände zwischen den Kupferatomen und Sauerstoffatomen O(1) und O(2) betragen in **(20)** 2.118(5) Å – 2.244(5) Å. Das Anion in Verbindung **(20)** (Abbildung 3.23) besteht aus zwei Hydroxychinolin Liganden und einem Oxochinolin-Anion, die über eine H-Brücke miteinander verbunden sind.

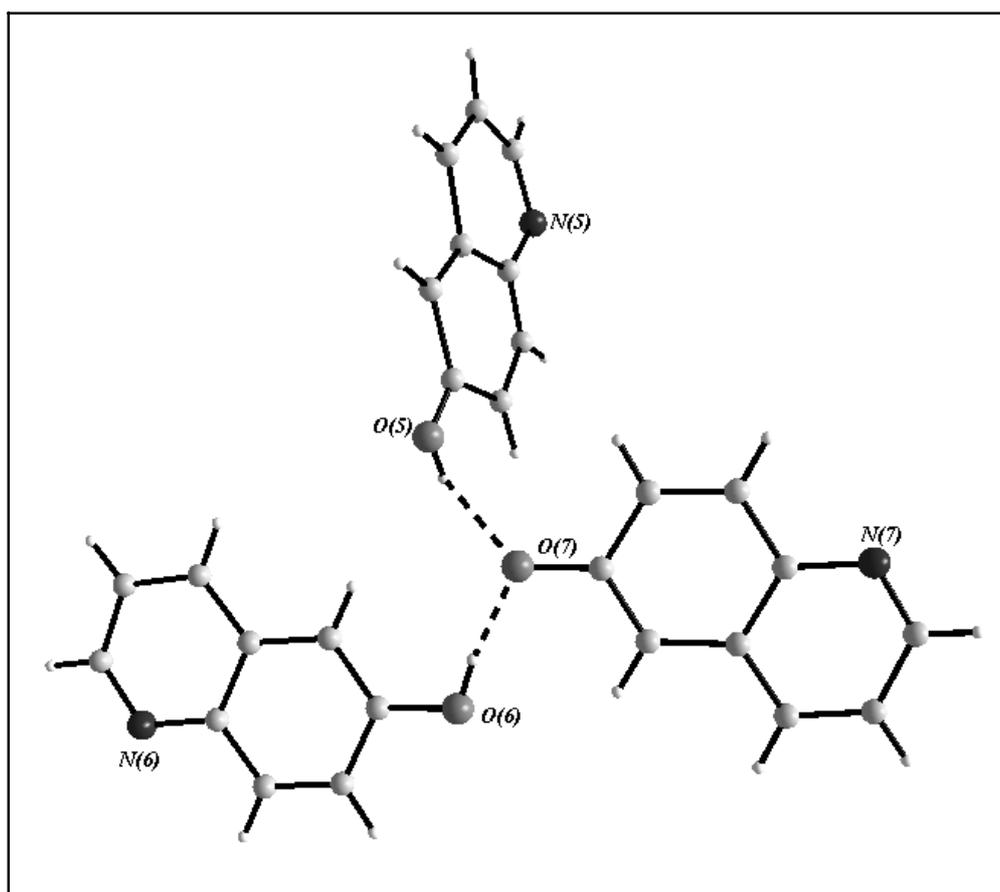


Abbildung 3.23 Molekülstruktur des Anions in **(20)** im Kristall

Die Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (21**)**

Bei der Reaktion von CuO^tBu mit 6-Hydroxychinolin und PPh_3 erhält man gelbe Kristalle von (**21**). Die entstandene Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 3.24 ist ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ im Festkörper dargestellt. Tabelle 3.26 enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

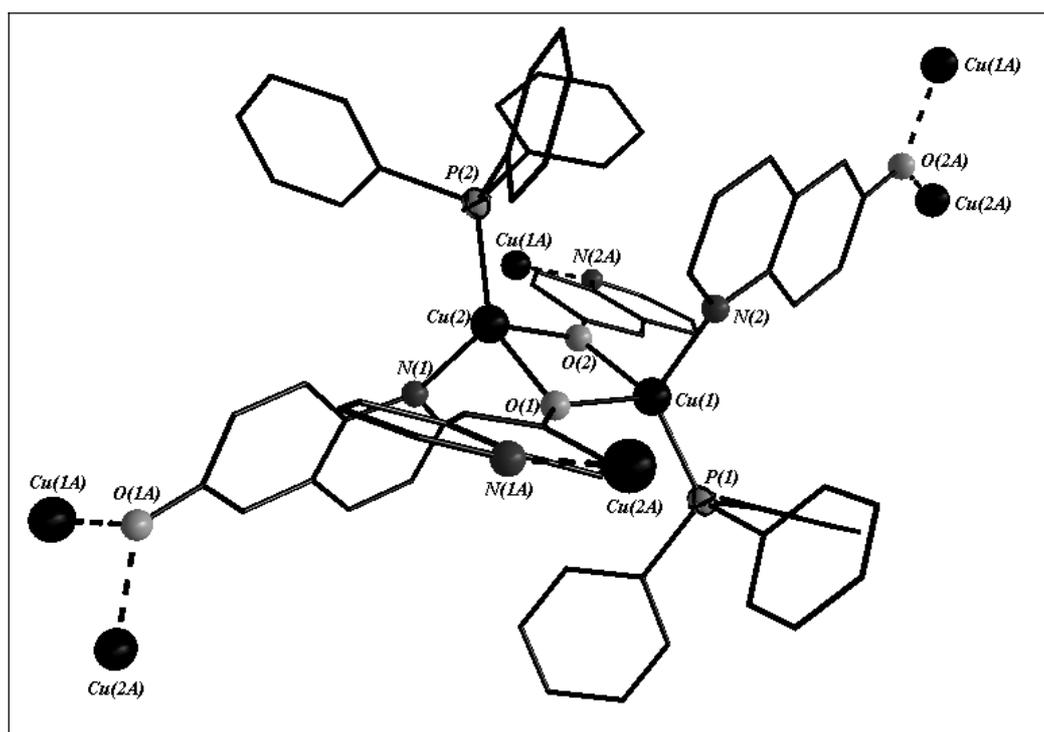


Abbildung 3.24 Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (**21**)

Tabelle 3.26 Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (**21**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.144(3)	Cu(2) – O(1)	2.106(4)
Cu(1) – O(2)	2.031(4)	Cu(2) – O(2)	2.104(3)
Cu(1) – N(2)	2.091(5)	Cu(2) – N(2)	2.085(5)
Cu(1) – P(1)	2.1660(12)	Cu(2) – P(2)	2.1721(13)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Cu(1) – O(2)	80.27(13)	O(1) – Cu(2) – O(2)	79.52(12)
O(1) – Cu(1) – N(2)	100.95(13)	O(1) – Cu(2) – N(1)	99.56(16)
O(1) – Cu(1) – P(1)	114.13(10)	O(1) – Cu(2) – P(2)	126.98(11)
O(2) – Cu(1) – N(2)	100.12(16)	O(2) – Cu(2) – N(1)	100.34(14)
O(2) – Cu(1) – P(1)	129.77(10)	O(2) – Cu(2) – P(2)	109.11(11)
P(1) – Cu(1) – N(2)	121.52(11)	P(2) – Cu(2) – N(1)	127.90(11)

In Verbindung **(21)** verbrückt 6-Hydroxychinolin zwei Kupferatome. 6-Hydroxychinolin koordiniert Kupferatome über Sauerstoff- und Stickstoffatome, wobei sich ein zweidimensionales Polymer bildet. Die Schicht aus Cu-Atomen und 6-Oxochinolin-Gruppen wird durch PPh₃-Liganden stabilisiert. Jedes Kupferatom in **(21)** ist von einem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen der 6-Hydroxychinolin-Gruppe und einem Phosphoratom der PPh₃-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Cu-O-Abstände in **(21)** betragen 2.031(4) Å – 2.144(3) Å, die Cu-N-Abstände 2.085(5) Å – 2.091(5) Å und diese Bindungslängen sind vergleichbar zu Abständen, die in Verbindung **(19)** beobachtet wurden. In Abbildung 3.25 ist die Schichtstruktur von **(21)** im Festkörper abgebildet.

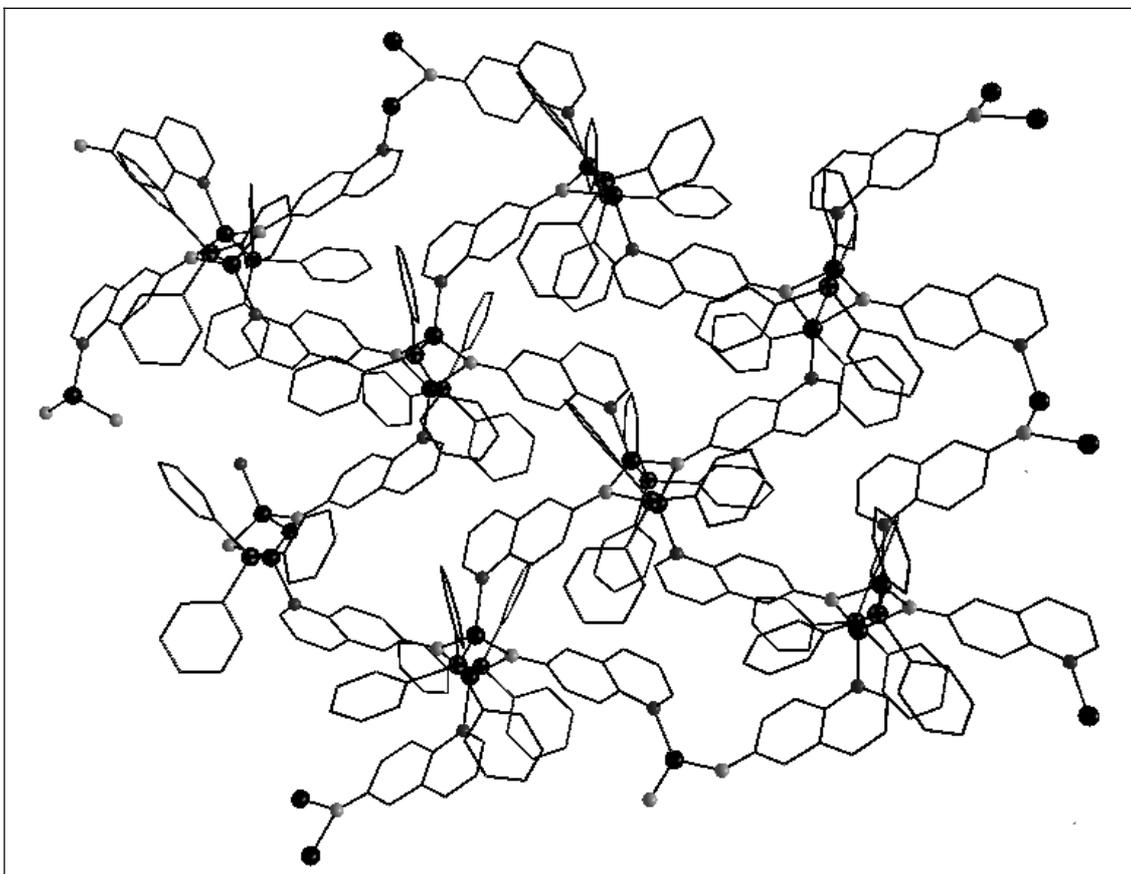
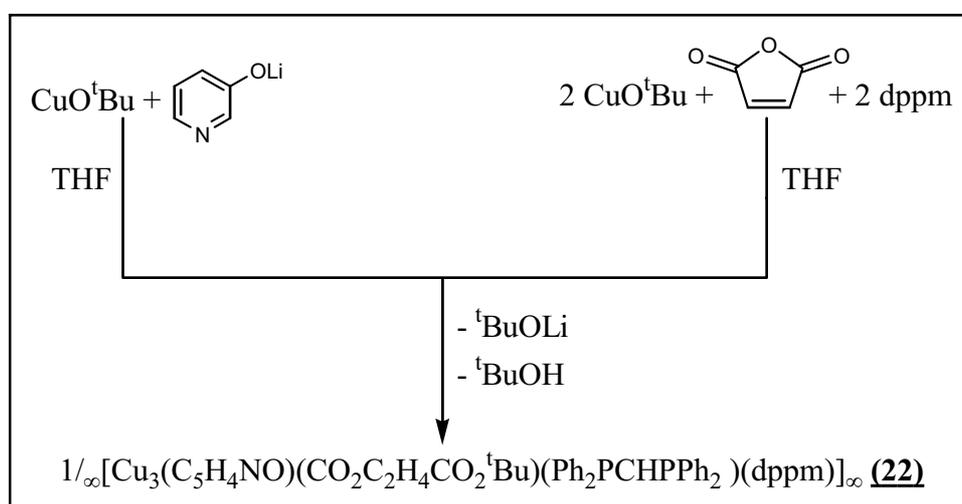


Abbildung 3.25 Packungsbild von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (**21**)

Die Verbindungen **(17)**, **(18)**, **(19)**, **(20)** und **(21)** zeigen, dass *N*-Donor-Hydroxyliganden zur Herstellung neuer Cu(I)-Verbindungen verwendet werden können. Über Auswechslung der Hydroxy- und Phosphan-Liganden wurde die makrozyklische Verbindung **(18)**, die ionische Verbindung **(20)** und das 2D-Polymer **(21)** erhalten.

3.3.4 Synthese und Charakterisierung die Reaktionen von CuO^tBu , 3-Hydroxypyridin, Maleinsäureanhydrid und dppm (22)

In dieser Reaktion wurden ein Monocarbonsäureanhydrid und ein *N*-Donor-Ligand verwenden. Setzt eine Lösung von CuO^tBu und Maleinsäureanhydrid in THF um, rührt eine Stunde bei Raumtemperatur und gibt eine Lösung von dppm in THF dazu, so bildet sich eine gelbe, klare Lösung. In einem anderen Kolben gibt man CuO^tBu zu dem Lithium Salz von 3-Hydroxypyridin, wobei sich eine weißer Niederschlag bildet. Mischt man die klare, gelbe Lösung mit dem weißen Niederschlag, so erhält man eine orangefarbene, klare Lösung aus welcher sich farblose Kristalle bilden. In Schema 3.15 sind die Reaktionen und die röntgenographisch charakterisierten Produkte aufgeführt.



Schema 3.15 Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$ (22)

Im IR-Spektrum von (22) beobachtet man im Bereich zwischen 1850 cm^{-1} – 1700 cm^{-1} die Schwingungen des Carboxylgruppe von α,β -ungesättigten Carboxylestergruppen (1845 cm^{-1} , 1797 cm^{-1} , 1727 cm^{-1}) und zwischen 1571 cm^{-1} und 1546 cm^{-1} sieht man die typischen Signale der Pyridingruppe.

Die Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$ (22)

Die entstandene Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 3.26 ist ein Ausschnitt aus der polymeren-Struktur von $1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$

im Festkörper dargestellt. In Tabelle 3.27 und 3.28 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

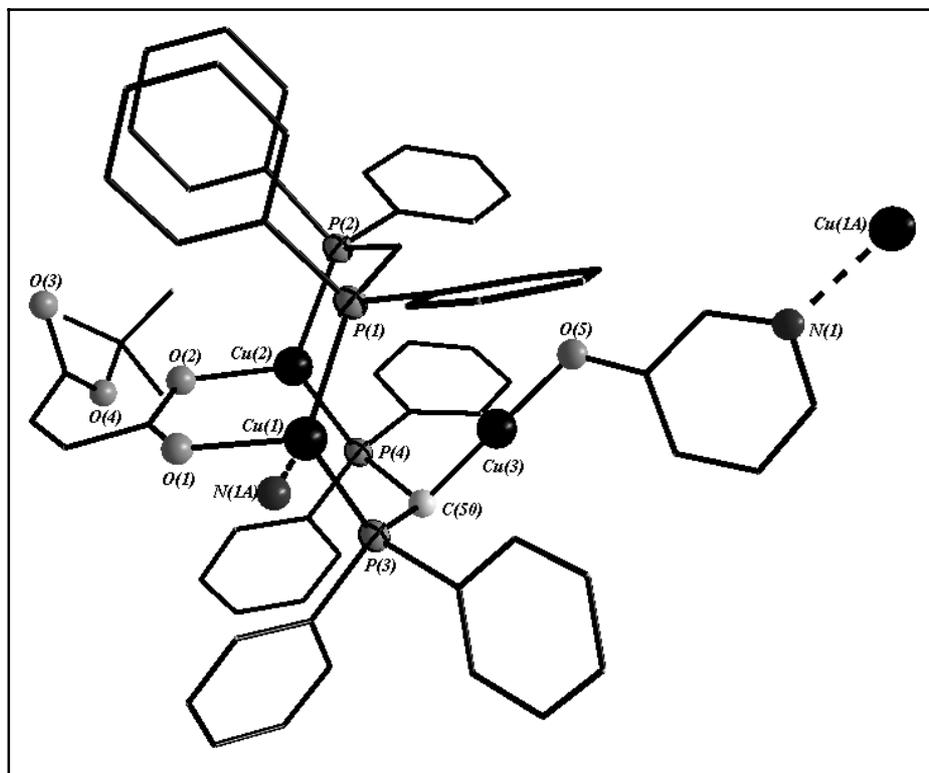


Abbildung 3.26 Molekülstruktur von **(22)** im Kristall

Tabelle 3.27 Ausgewählte Abstände [Å] in **(22)**

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – O(1)	2.134(6)	Cu(2) – O(2)	1.982(6)
Cu(1) – P(1)	2.277(2)	Cu(2) – P(2)	2.220(2)
Cu(1) – P(3)	2.282(2)	Cu(2) – P(4)	2.223(2)
Cu(1) – N(1A)	2.139(7)	Cu(3) – O(5)	1.849(6)
Cu(3) – C(50)	1.916(8)		

Tabelle 3.28 Ausgewählte Winkel [°] in **(22)**

<i>Winkel</i>	
O(1) – Cu(1) – P(1)	115.21(16)
O(1) – Cu(1) – P(3)	107.58(16)
P(1) – Cu(1) – P(3)	128.40(9)
O(1) – Cu(1) – N(1A)	89.5(2)
O(2) – Cu(2) – P(2)	115.92(18)
O(2) – Cu(2) – P(4)	119.90(18)
P(2) – Cu(2) – P(4)	122.63(9)
O(5) – Cu(3) – C(50)	179.0(3)

In **(22)** wird Cu(1) verzerrt tetraedrisch von zwei Phosphoratomen des dppm-Liganden, einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und einem Stickstoffatom von 3-Hydroxypyridin koordiniert. Cu(2) ist dagegen verzerrt trigonal-planar von zwei Phosphoratomen und einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe umgeben. Cu(3) wird vom Kohlenstoffatom des dppm-Ligand und einem Sauerstoffatom des 3-Hydroxypyridin-Ligand linear koordiniert (Winkel C50 – Cu3 – O5: 179.03°).

Das Maleinsäureanhydrid reagiert offenbar durch Insertionsreaktion mit CuO^tBu und bildet eine Cu₂-Einheit, die über zwei verbrückende Carboxylat-Liganden zusammengehalten wird. Das 3-Hydroxypyridin wird in Verbindung **(22)** deprotoniert und koordiniert über O(5) an Cu(3). Cu(3) ist zudem noch an das deprotonierte Kohlenstoffatom des dppm-Liganden gebunden (Cu(3) – C(50) ferner 1.849(6) Å). Die Abstände zwischen Kupferatomen und Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe betragen 2.134(6) Å und 1.982(6) Å. In Abbildung 3.27 ist ein Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **(22)** in Festkörper abgebildet.

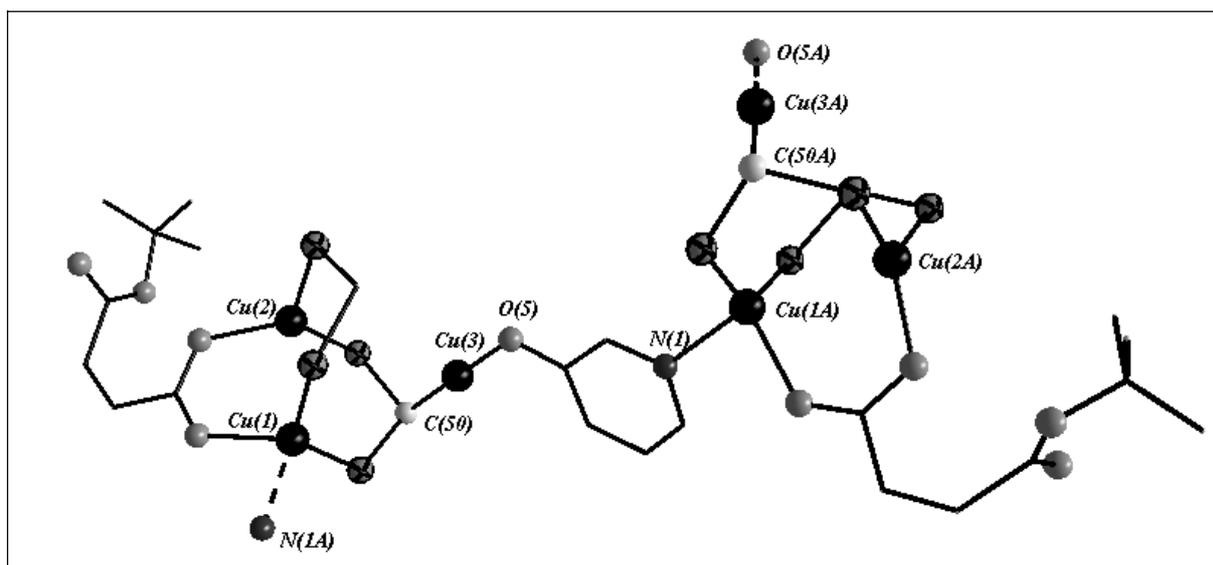
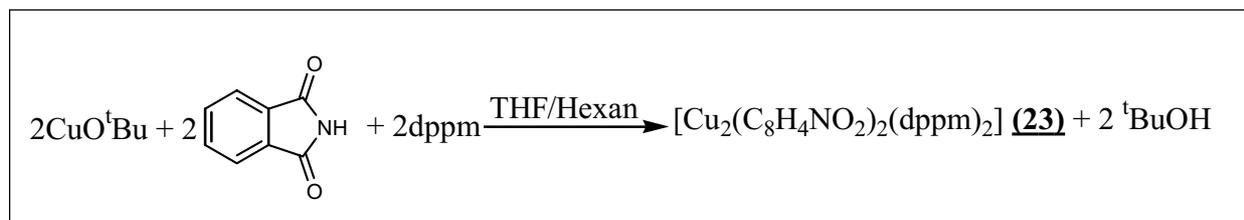


Abbildung 3.27 Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von $1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$ **(22)** (ohne Phenylgruppe). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperationen $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$, $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$, $-x, y, -z+1/2$ generiert

3.3.5 Die Reaktion von CuO^tBu , Phthalimid und dppm

Während die Reaktionen von CuO^tBu mit zyklischen Monocarbonsäureanhydriden über eine Insertionsreaktion verlaufen, so führen die Umsetzungen mit Phthalimid zu unterschiedlichen Produkten. Die Umsetzung, welche zu **(23)** führt, ist in Schema 3.16 zusammengefasst.



Schema 3.16 Darstellung von **(23)**

Das Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ **(23)**

Bei der Reaktion von CuO^tBu , Phthalimid und dppm in THF entsteht die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ **(23)**, die in Form farbloser Kristalle isoliert wird. **(23)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen und zwei THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.28 gezeigt. Alle relevanten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.29 wiedergegeben.

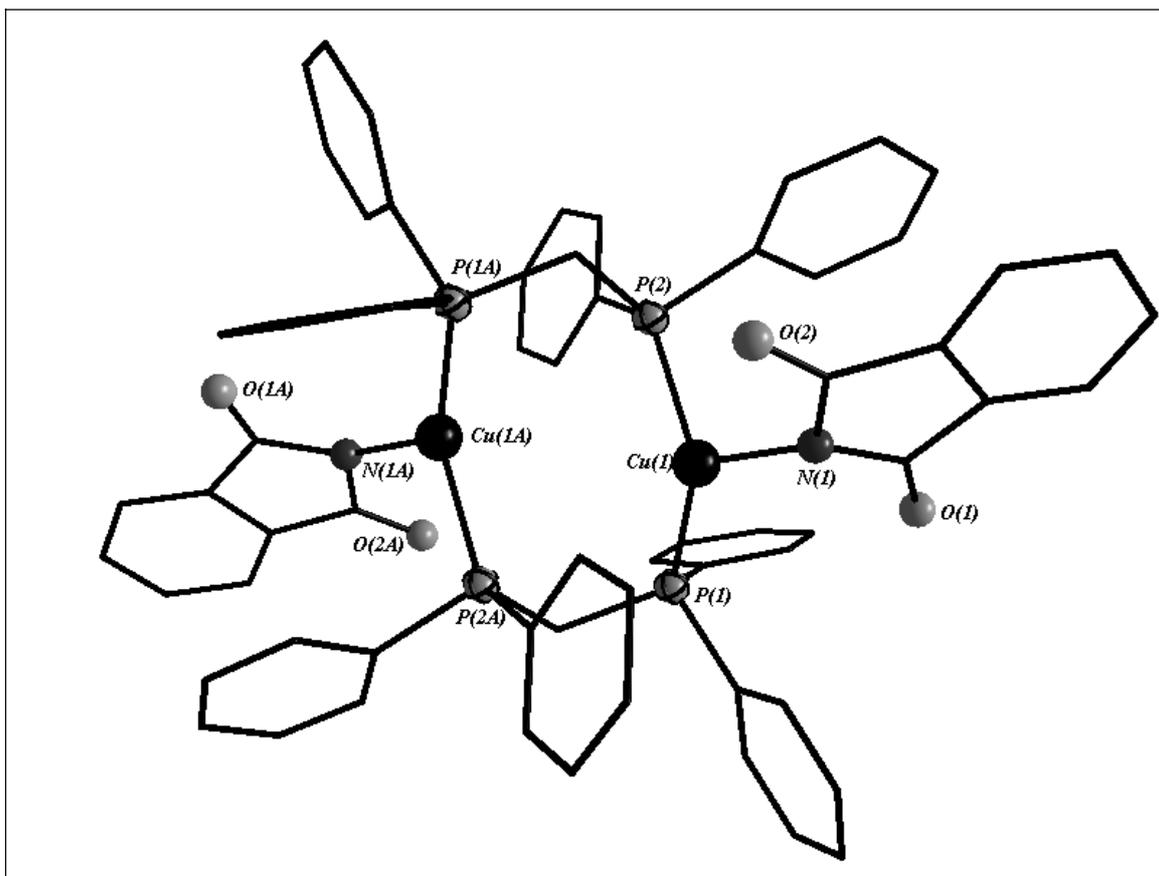


Abbildung 3.28 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ (**23**) Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$ generiert

Tabelle 3.29 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – N(1)	1.976(3)	Cu(1) – P(2)	2.2559(9)
Cu(1) – P(1)	2.2101(8)		
<i>Winkel</i>			
N(1) – Cu(1) – P(1)	122.10(8)	P(1) – Cu(1) – P(2)	131.57(4)
N(1) – Cu(1) – P(2)	102.18(8)		

Es bildet sich ein zweikerniger Kupferkomplex. Die zwei Kupferatome sind durch zwei dppm-Liganden verbrückt, wobei sich eine $[\text{Cu}_2\text{dppm}_2]$ -Einheit bildet. Jedes Kupferatom in Verbindung (**23**) ist von zwei Phosphoratomen des dppm und einem Stickstoffatom verzerrt trigonal-planar umgeben (Summe der Bindungswinkel: 355.85°). Die Cu – P-Bindungslängen liegen zwischen $2.2101(8) \text{ \AA} - 2.2559(9) \text{ \AA}$ und sind vergleichbar mit Abständen in Verbindungen (**14**) – (**16**) $2.2089(13) \text{ \AA} - 2.254(3) \text{ \AA}$. Das Phthalimid wird nur deprotoniert und koordiniert über das Stickstoffatom. Der Abstand zwischen Cu und N beträgt in Verbindung (**23**) $1.976(3) \text{ \AA}$.

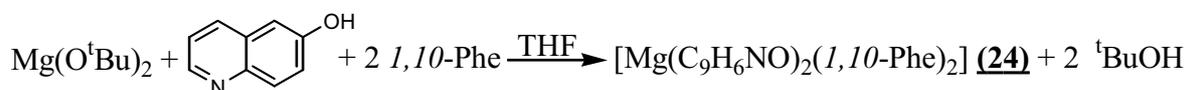
Die gleiche Koordination des Phthalimids und ähnliche Cu-N-Bindungslängen können in den Verbindungen [(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(phthalimid)] (1-Me-Ind = 1-Methyl-Inden),^[182]

[Pd(bzq)(C₈H₄NO₂)(PPh₃)] (bzq = 7,8-benzochinolin)^[183] beobachtet werden.

3.3.6 Die Reaktionen von Alkalimetallen, 6-Hydroxyquinolin und 1,10-Phenanthrolin

3.3.6.1 Mit Mg(O^tBu)₂

Als weitere Modifikation der Synthese von Metallalkoxiden und *N*-Donor-Liganden kann man Erdalkalimetallalkoxide verwenden. Setzt man z.B. eine Lösung von Mg(O^tBu)₂ in THF mit einer Lösung von 6-Hydroxyquinolin um, und erhitzt die Reaktionsmischung über zwei Stunden, so bildet sich eine grüne Lösung mit grünem Niederschlag. Nach Zugabe von 1,10-Phenanthrolin löst sich die Trübung auf und man erhält eine gelbgrüne Lösung (siehe Schema 3.17).



Schema 3.17 Reaktion von Mg(O^tBu)₂ mit 6-Hydroxyquinolin und 1,10-Phenanthrolin

Die Molekülstruktur von [Mg(C₉H₆NO)₂(1,10-Phe)₂] (24)

(24) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und zwei THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.29 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.30 aufgeführt.

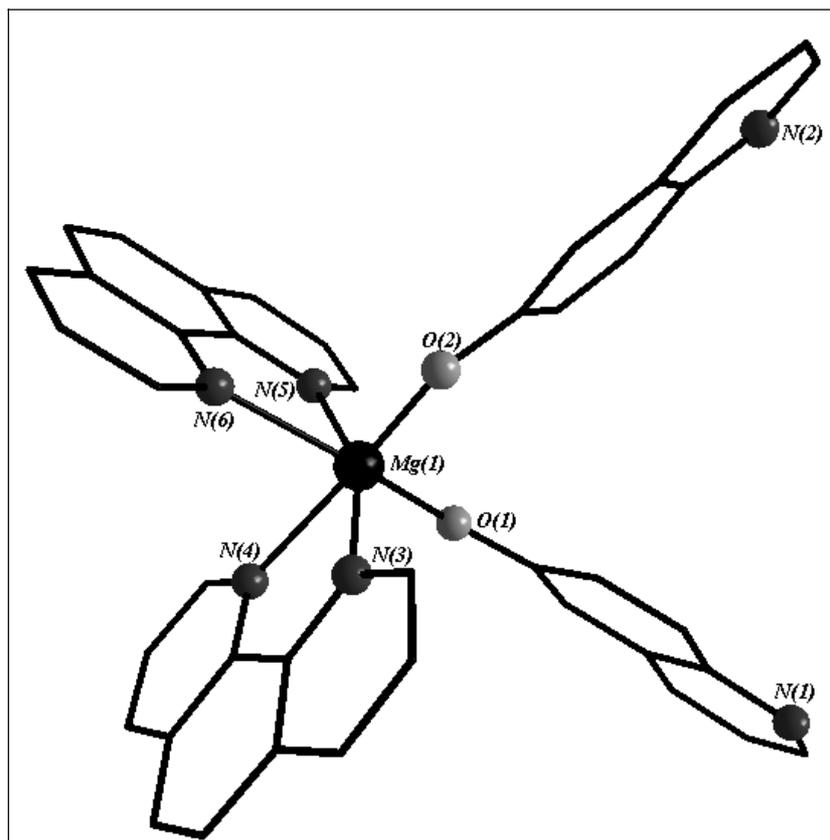


Abbildung 3.29 Molekülstruktur von $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ (**24**)

Tabelle 3.30 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ (**24**)

<i>Abstände</i>			
Mg(1) – O(1)	1.973(3)	Mg(1) – N(4)	2.298(3)
Mg(1) – O(2)	1.983(2)	Mg(1) – N(5)	2.208(3)
Mg(1) – N(3)	2.193(3)	Mg(1) – N(6)	2.262(3)
<i>Winkel</i>			
O(1) – Mg(1) – O(2)	103.33(10)	O(2) – Mg(1) – N(3)	89.65(11)
O(1) – Mg(1) – N(3)	102.60(11)	O(2) – Mg(1) – N(4)	160.90(12)
O(1) – Mg(1) – N(4)	90.09(10)	O(2) – Mg(1) – N(5)	105.07(11)
O(1) – Mg(1) – N(5)	87.67(11)	O(2) – Mg(1) – N(6)	89.64(10)
O(1) – Mg(1) – N(6)	160.04(11)		

Das Magnesiumatom wird sechsfach von vier Stickstoffatomen des *1,10*-Phenanthrolin-Liganden und zwei Sauerstoffatomen des 6-Hydroxyquinolin-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungslängen zwischen dem Magnesiumatom und den Sauerstoffatomen betragen in $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ 1.973(3) \AA und 1.982(2) \AA und sind etwas kürzer als die literaturbekannten Abstände. Beispielsweise liegen die Bindungslängen in $[\text{Mg}(1,10\text{-Phen})_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]^{[184]}$ bei 2.200 \AA – 2.204 \AA . Die Mg – N-Abstände in (**19**) betragen 2.208 \AA (Mg(1) – N(5)) bis 2.298 \AA

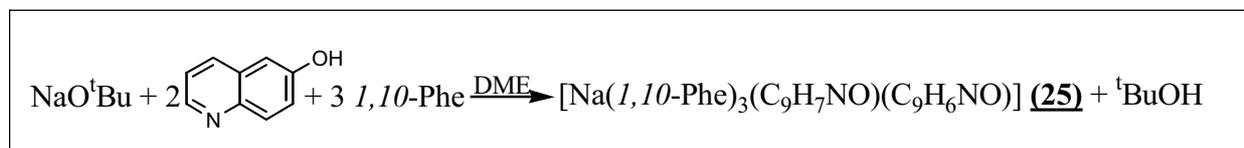
(Mg(1) – N(4)) und sind vergleichbar mit anderen literaturbekannten Werten (zwischen 2.2 Å – 2.4 Å).^[184]

3.3.6.2 Synthese und Charakterisierung der Molekülstruktur

von [Na(*1,10*-Phe)₃][(C₉H₇NO)(C₉H₆NO)] (**25**)

Um zu überprüfen wie Alkalimetallalkoxide mit *N*-Donor-Liganden reagieren, wurde Natrium-*tert*-Butylat zur Deprotonierung verwendet.

Die Synthese wird analog zur Reaktion mit Mg(O^tBu)₂ durchgeführt. In Schema 3.18 sind die Reaktionen und die röntgenographisch charakterisierten Produkte aufgeführt.



Schema 3.18 Reaktion von NaO^tBu mit 6-Hydroxychinolin und *1,10*-Phenantrolin

Die entstandene Verbindung (**25**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei Formeleinheiten und einem DME-Molekül pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.31 aufgeführt.

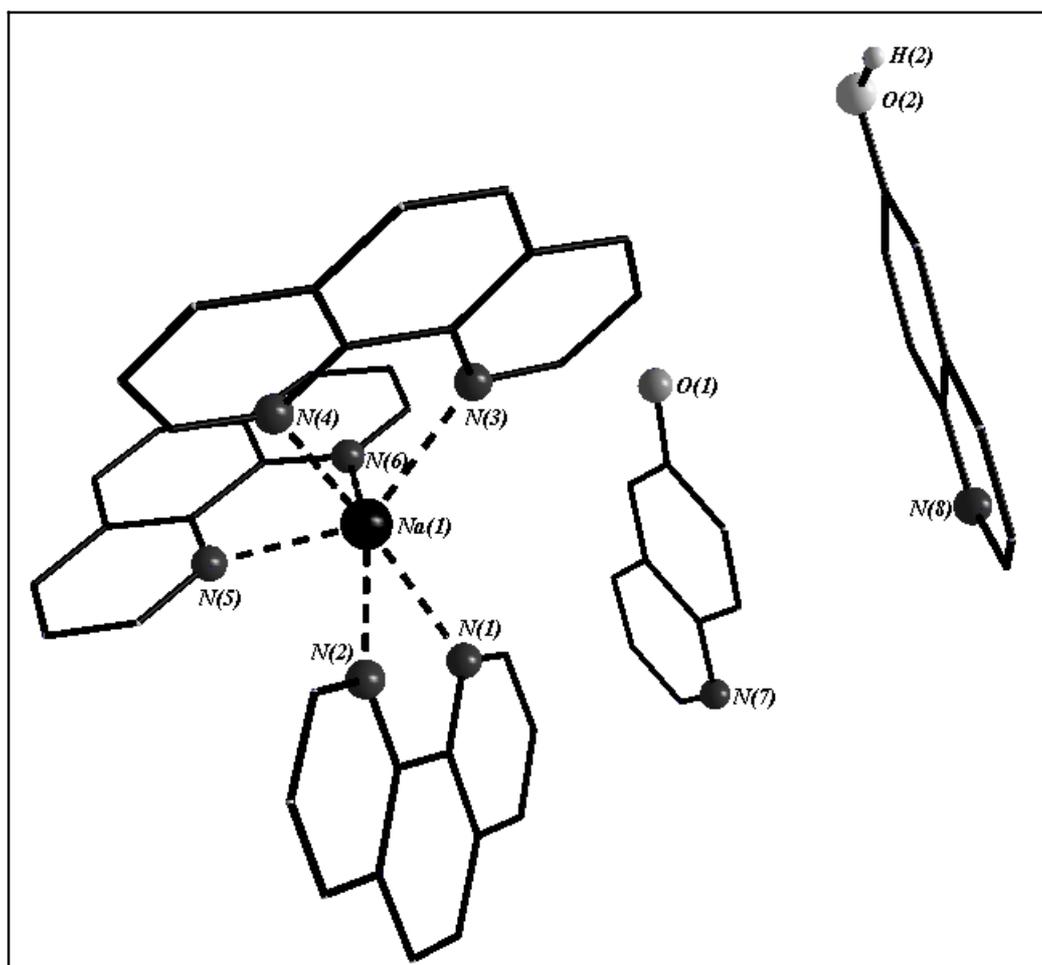


Abbildung 3.30 Molekülstruktur von $[\text{Na}(1,10\text{-Phe})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$ (**21**)

Tabelle 3.31 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Na}(1,10\text{-Phe})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$

<i>Abstände</i>			
Na(1) – N(1)	2.462(3)	Na(1) – N(4)	2.570(3)
Na(1) – N(2)	2.494(3)	Na(1) – N(5)	2.438(3)
Na(1) – N(2)	2.435(3)	Na(1) – N(6)	2.522(3)
<i>Winkel</i>			
N(1) – Na(1) – N(2)	67.69(9)	N(1) – Na(1) – N(5)	99.69(9)
N(1) – Na(1) – N(3)	112.88(9)	N(1) – Na(1) – N(6)	92.95(9)
N(1) – Na(1) – N(4)	152.66(9)		

Bei der Reaktion von Natrium-*tert*-Butylat, 6-Hydroxychinolin mit 1,10-Phenanthrolin bildet sich offenbar eine ionische Verbindung. Im Unterschied zu der Verbindung mit Mg wird das Na-Ion in (**25**) von drei Phenanthrolin-Liganden koordiniert. Das 6-Hydroxychinolin bildet das Gegenion. Die Bindungen zwischen dem Natriumatom und den Stickstoffatomen deuten auf einem ionischen Charakter hin. Sie betragen 2.435(3) Å – 2.570(3) Å. In der Elementarzelle finden sich auch zwei

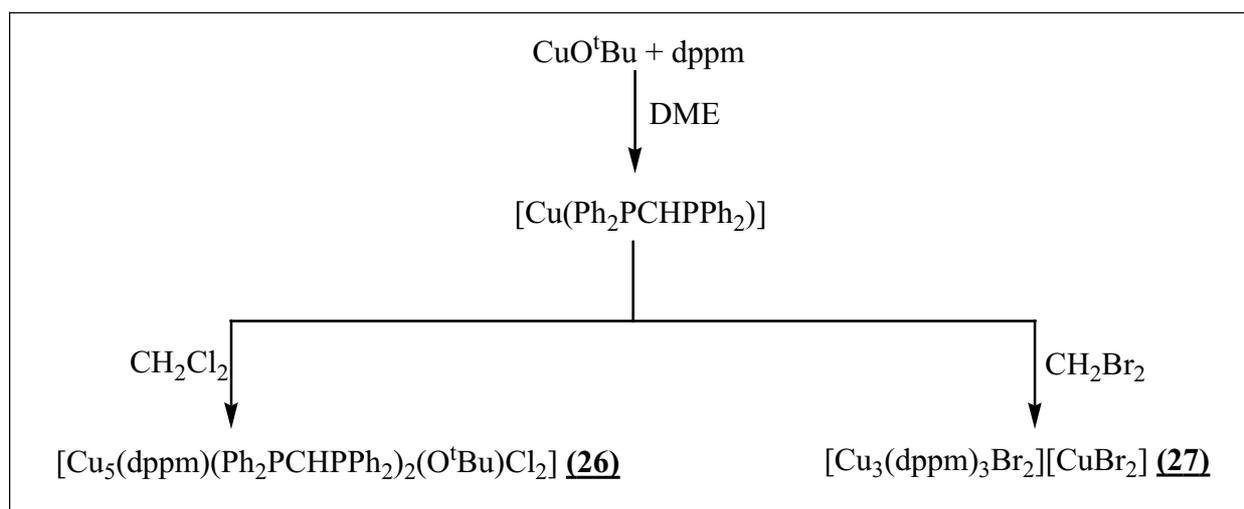
6-Hydroxychinolin-Liganden. Ein Molekül 6-Hydroxychinolin ist deprotoniert und repräsentiert das Gegen-Ion für das $[\text{Na}(\text{1},\text{10}\text{-Phe})_3]^+$ -Kation.

Verbindungen mit $[\text{Na}(\text{1},\text{10}\text{-Phe})_3]^+$ -Kation sind bekannt. Dasselbe Motiv wurde bereits bei $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_3)]^{[185]}$ oder $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}]^{[186]}$ beschrieben.

3.4 Umsetzung von CuO^tBu und dppm

3.4.1 Synthese und Charakterisierung der Reaktion von CuO^tBu , und dppm in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 und CH_2Br_2)

Bei den Umsetzungen von CuO^tBu mit dppm in CH_2Cl_2 oder CH_2Br_2 als Lösungsmitteln werden Verbindungen **(26)** und **(27)** erhalten. Eine Übersicht über die auf diese Weg dargestellten Verbindungen ist in Schema 3.19 wiedergegeben.



Schema 3.19 Darstellung der Verbindungen **(26)** und **(27)**

Gibt man zu einer DME-Lösung von CuO^tBu eine Lösung von dppm in DME, so erhält man einen gelben Niederschlag. Der Niederschlag löst sich bei Zugabe von CH_2Cl_2 wieder auf. Aus der Lösung entstehen farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}_5(\text{dppm})(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**(26)**). Durch Benutzung von CH_2Br_2 als Lösungsmittel bildet sich **(27)**. Den Unterschied zwischen beiden Verbindungen kann man im $^1\text{H-NMR}$ beobachten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **(26)** zeigt, im Unterschied zu Verbindung **(27)**, ein Signal bei 1.2 ppm das den neun Protonen der *tert*-Butoxygruppe zugeordnet werden kann. Bei 3.6 ppm kann man ein Signal (Multipllett) der Protonen

des deprotonierten dppm in **(26)** erkennen.^[187] Den Unterschied sieht man auch im IR-Spektrum. Für Verbindung **(26)** sind typische Schwingungen der *tert*-Butoxygruppe bei 1182, 1154, 811 cm⁻¹ zu beobachten.

Die Molekülstruktur von [Cu₅(dppm)(Ph₂PCHPPh₂)₂(O^tBu)Cl₂] **(26)**

Die Verbindung [Cu₅(dppm)(Ph₂PCHPPh₂)₂(O^tBu)Cl₂] **(26)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*m* mit zwei Einheiten und mit einem CH₂Cl₂-Moleküle pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **(26)** ist in Abbildung 3.31 wiedergegeben. Die Tabellen 3.32 und 3.33 enthalten die wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

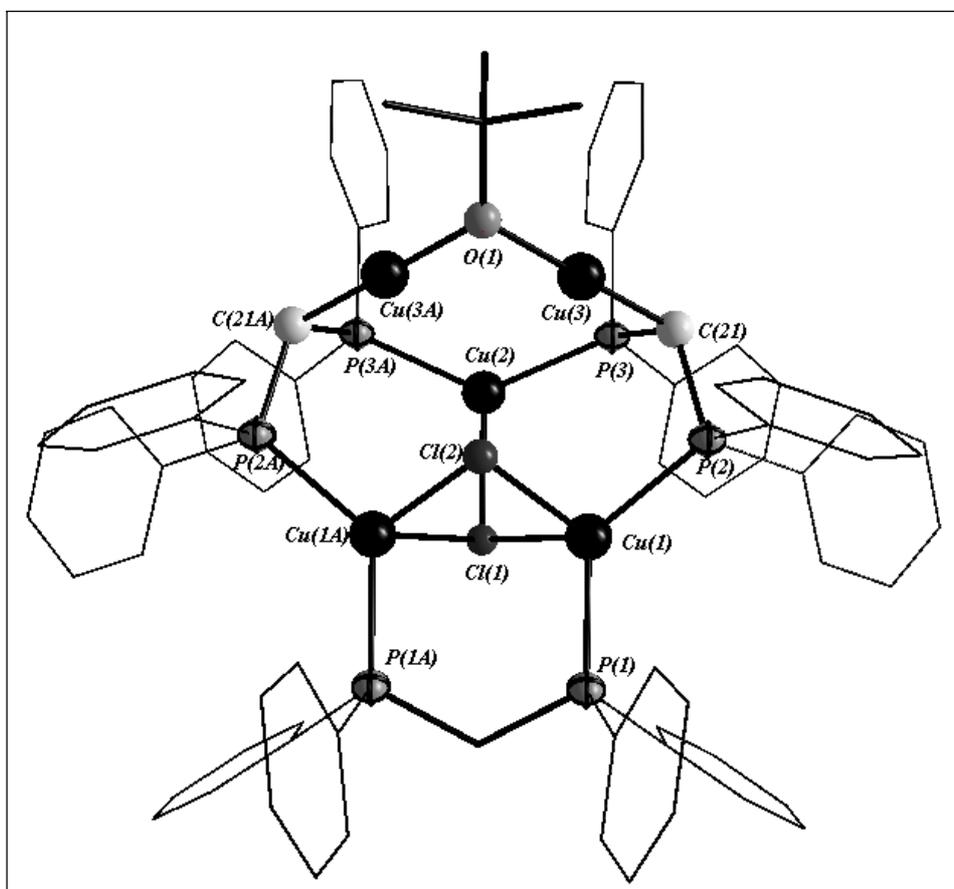


Abbildung 3.31 Molekülstruktur von [Cu₅(dppm)(Ph₂PCHPPh₂)₂(O^tBu)Cl₂] **(26)**. Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $x, -y+3/2, z$ generiert

Tabelle 3.32 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in $[\text{Cu}_5(\text{dppm})(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**26**)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – P(1)	2.2391(12)	Cu(2) – P(3)	2.2334(11)
Cu(1) – P(2)	2.2494(12)	Cu(2) – Cl(1)	2.3493(16)
Cu(1) – Cl(1)	2.5562(13)	Cu(3) – O(1)	1.871(3)
Cu(1) – Cl(2)	2.3593(13)	Cu(3) – C(21)	1.957(4)

Tabelle 3.33 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Cu}_5(\text{dppm})(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**26**)

<i>Winkel</i>	
P(1) – Cu(1) – P(2)	130.07(5)
P(1) – Cu(1) – Cl(1)	96.15(5)
P(1) – Cu(1) – Cl(2)	110.02(6)
P(2) – Cu(1) – Cl(1)	120.12(5)
P(2) – Cu(1) – Cl(2)	101.67(5)
Cu(1) – Cl(1) – Cu(1A)	76.39(5)
Cu(1) – Cl(2) – Cu(1A)	84.13(6)
P(3) – Cu(2) – P(3A)	130.36(7)
P(3) – Cu(2) – Cl(1)	114.60(3)
O(1) – Cu(3) – C(21)	178.5(2)

Bei der Reaktion bildet sich eine fünfkernige Kupferverbindung. Die fünf Kupferatome haben drei unterschiedliche Arten der Koordination: Cu(3) und Cu(3A) werden von einem Sauerstoffatom der *tert*-Butoxygruppe und einem Kohlenstoffatom des dppm-Ligand verzerrt linear koordiniert (Winkel O(1) – Cu(3) – C(21): 178.5(2)°). Cu(2) ist von zwei Phosphoratomen des dppm und einem Chloratom verzerrt trigonal-planar umgeben (Summe der Bindungswinkel: 359.55 °). Cu(1) und Cu(1A) sind von zwei Phosphoratomen des dppm-Liganden und zwei Chloratomen verzerrt tetraedrisch umgeben. In (**26**) binden die Chloratome des Lösungsmittels an das zentrale Kupferatom. Cl(1) koordiniert als μ_3 -Ligand zu Cu(1), Cu(1A) und Cu(2) und Cl(2) als μ_2 -Ligand verbindet zwei Kupferatome Cu(1) und Cu(1A). Die Bindungslängen liegen für μ_3 -Cl und Kupferatome zwischen 2.349(1) Å – 2.556(1) Å und für μ_2 -Cl beträgt 2.359(1) Å. Die Cu – P Bindungslängen liegen in Verbindung (**26**) zwischen 2.233(1) Å und 2.249(1) Å. Verbrückende Chloratome wurden auch schon in den Verbindungen $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-Cl})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}](\text{PF}_6)$, $[\text{Cu}_6(\mu\text{-dppm})_2(\mu_4\text{-Cl})\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_4](\text{BF}_4)$ und $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dppe})_3(\mu_2\text{-Cl})\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}]$ beobachtet.^[188] Die Cu-Cl Abstände in diesen Verbindungen betragen zwischen 2.397(1) Å – 2.707(1) Å. In Verbindung $[\text{Cu}_{17}\text{Sb}_8(\text{dppm})_6(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)]$ ^[189] beträgt der Abstand zwischen Kupfer

und dem deprotonierten Kohlenstoffatom des dppm 2.08(2) Å und ist vergleichbar zum Abstand in Verbindung **(26)** (1.957(4) Å).

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (**27**)

Die Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten und zwei DME-Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.32 dargestellt und die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.34 und 3.35 wiedergegeben.

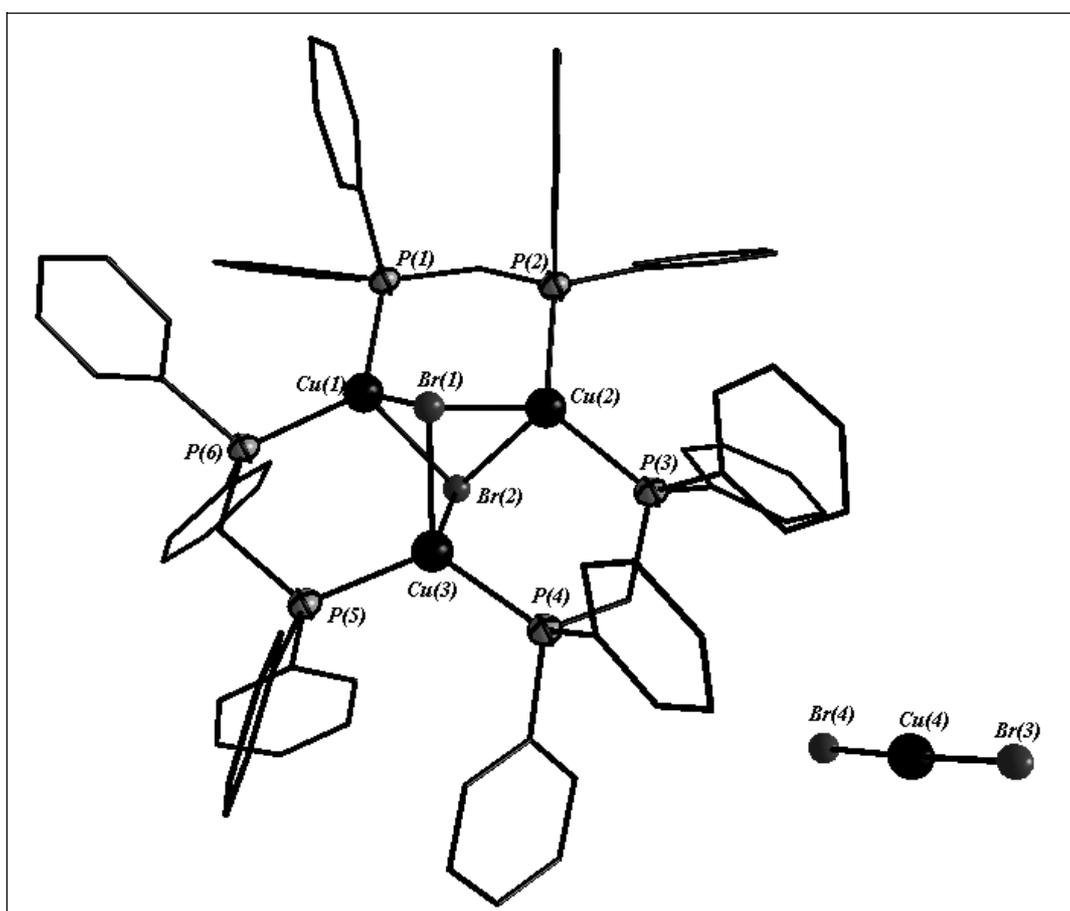


Abbildung 3.32 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (**27**)

Tabelle 3.34 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (27)

<i>Abstände</i>			
Cu(1) – Br(1)	2.5663(6)	Cu(2) – P(3)	2.2616(10)
Cu(1) – Br(2)	2.5530(6)	Cu(3) – Br(1)	2.5308(6)
Cu(1) – P(1)	2.2459(10)	Cu(3) – Br(2)	2.6238(6)
Cu(1) – P(6)	2.2479(9)	Cu(3) – P(4)	2.2550(10)
Cu(2) – Br(1)	2.6971(5)	Cu(3) – P(5)	2.2519(9)
Cu(2) – Br(2)	2.5405(5)	Cu(4) – Br(3)	2.2238(9)
Cu(2) – P(2)	2.2635(10)	Cu(4) – Br(4)	2.2278(9)

Tabelle 3.35 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (27)

<i>Winkel</i>	
Cu(1) – Br(1) – Cu(2)	72.730(16)
Cu(1) – Br(2) – Cu(2)	75.620(17)
P(1) – Cu(1) – Br(1)	114.18(3)
P(1) – Cu(1) – Br(2)	108.82(3)
P(6) – Cu(1) – Br(1)	110.96(3)
P(6) – Cu(1) – Br(2)	106.66(3)
P(1) – Cu(1) – P(6)	120.43(4)
Br(1) – Cu(1) – Br(2)	91.537(18)
Cu(2) – Br(1) – Cu(3)	74.574(16)
Cu(2) – Br(2) – Cu(3)	75.709(17)
P(2) – Cu(2) – Br(1)	107.39(3)
P(2) – Cu(2) – Br(2)	112.23(3)
P(3) – Cu(2) – Br(1)	114.91(3)
P(3) – Cu(2) – Br(2)	101.74(3)
P(2) – Cu(2) – P(3)	125.42(4)
Br(1) – Cu(2) – Br(2)	88.860(16)
Cu(3) – Br(1) – Cu(1)	77.029(17)
Cu(3) – Br(2) – Cu(1)	75.620(17)
P(4) – Cu(3) – Br(1)	114.90(3)
P(4) – Cu(3) – Br(2)	108.20(3)
P(5) – Cu(3) – Br(1)	110.18(3)
P(5) – Cu(3) – Br(2)	105.80(3)
P(4) – Cu(3) – P(5)	121.93(4)
Br(1) – Cu(3) – Br(2)	90.716(18)
Br(3) – Cu(4) – Br(4)	177.95(4)

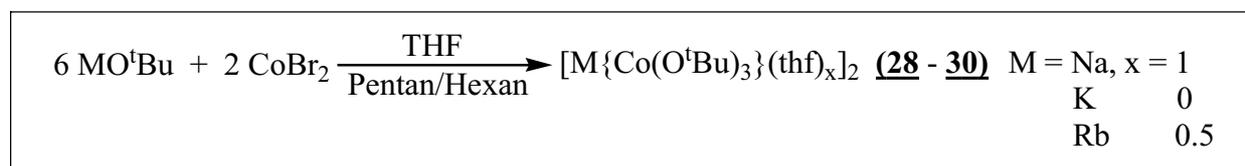
Das $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2]^+$ -Kation ist bereits in der Literatur beschrieben worden, zum Beispiel $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2]\text{Br}$ ^[190] und $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2]\text{ClO}_4$ ^[191]. Die Abstände zwischen den Kupferatomen und der Bromatomen (μ_3 -Ligand) betragen in $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ von 2.530(1) Å bis 2.697(1) Å und sind vergleichbar mit Bindungslängen literaturbekannter Verbindungen (2,518(2) Å – 2.676(2) Å). Die drei Kupferatome

in $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2]^+$ -Kations liegen in einer Ebene. Ober- und unterhalb befinden sich die μ_3 -Br-Liganden. Jedes Kupferatom im Kation ist von zwei Phosphoratomen des dppm und zwei Bromatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Cu – P-Abstände liegen zwischen 2.245(1) Å - 2.263(1) Å.

Das Gegen-Ion in Verbindung **(27)** ist ein $[\text{CuBr}_2]$ -Anion. $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ als Gegen-Ion ist ebenfalls literaturbekannt, z.B. in Verbindung $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbp})_2\text{Br}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]$.^[192] Das Kupferatom in **(27)** wird von zwei Bromatomen verzerrt linear koordiniert (Winkel: 177.95(4) Å).

3.5 Die Reaktionen von Alkalimetallalkoxiden mit CoBr_2

Setz man eine Lösung von CoBr_2 in THF bei Raumtemperatur mit einer Lösung von MO^tBu ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) um, so bildet sich ein weißer Niederschlag und eine blau-violette Lösung. Nach Filtration, bilden sich innerhalb einer Woche bei -40 °C blaue Kristalle. Die Umsetzungen, welche zu **(28)**, **(29)** und **(30)** führten, sind in Schema 3.20 zusammengefasst.



Schema 3.20 Reaktionen von CoBr_2 mit MO^tBu ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)

Die Molekülstruktur von $[\text{NaCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{thf})_2]$ **(28)**

Verbindung **(28)** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **(28)** ist in Abbildung 3.33 abgebildet; wichtigste Atomabstände und Winkel sind in den Tabelle 3.36 und 3.37 zusammengefasst.

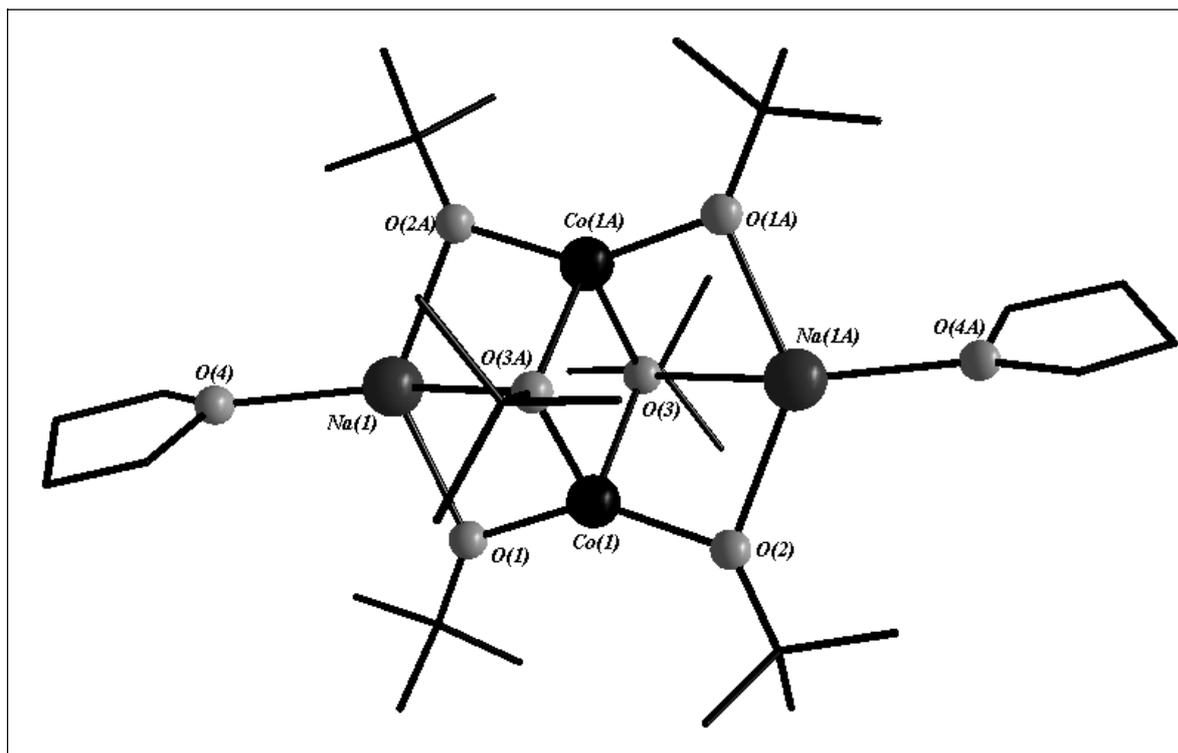


Abbildung 3.33 Molekülstruktur von $[\text{NaCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{thf})_2]$ (**28**). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x, -y, -z+1$ generiert

Tabelle 3.36 Ausgewählte Abstände [Å] in $[\text{NaCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{thf})_2]$ (**28**)

<i>Abstände</i>			
Na(1) – O(1)	2.2883(5)	Co(1) – O(2)	1.8926(13)
Na(1) – O(2A)	2.2885(15)	Co(1) – O(3)	2.0297(11)
Na(1) – O(3A)	2.4258(14)	Co(1) – O(3A)	2.0043(12)
Na(1) – O(4)	2.3366(17)	Co(1) – Na(1)	3.0282(9)
Co(1) – O(1)	1.9001(13)		

Tabelle 3.37 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{NaCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{thf})_2]$ (**28**)

<i>Winkel</i>	
O(1) – Na(1) – O(2A)	133.48(6)
O(1) – Na(1) – O(3A)	76.25(5)
O(1) – Na(1) – O(4)	108.95(6)
O(1) – Co(1) – O(2)	144.69(6)
O(1) – Co(1) – O(3)	109.65(6)
O(1) – Co(1) – O(3A)	96.44(5)
O(2) – Co(1) – O(3)	94.95(5)
O(2) – Co(1) – O(3A)	112.40(5)
O(2A) – Na(1) – O(3A)	75.62(5)
O(2A) – Na(1) – O(4)	116.66(6)
O(3A) – Na(1) – O(4)	138.88(7)
O(3) – Co(1) – O(3A)	81.39(5)
Co(1) – O(1) – Na(1)	92.05(5)
Co(1) – O(2) – Na(1A)	92.33(5)
Co(1) – O(3) – Co(1A)	98.61(5)
Co(1A) – O(3) – Na(1A)	85.61(5)
Co(1) – O(3) – Na(1A)	85.14(4)

In Verbindung **(28)** wird jedes Metallatom mit anderen Metallatomen über *tert*-Butoxygruppen verbunden. Die Sauerstoffatome der *tert*-Butoxygruppen verbinden als μ_2 -Liganden (O1, O2) oder als μ_3 -Liganden (O3) die Metallatome. Die Kobaltatome sind in **(28)** verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen der *tert*-Butoxygruppen umgeben. Jedes Natriumatom ist zusätzlich an ein THF-Molekül koordiniert. Der Abstand zwischen dem Natriumatom und den THF-Sauerstoffatomen beträgt in $[\text{NaCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{thf})_2]$ 2.3366(17) Å und ist vergleichbar mit den Abständen in $[(\text{THF})\text{NaFe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2^{[193]}$ (2.370 Å). Der äußere Winkel O(1) – Co(1) – O(2) beträgt **(28)** 144.69°.

Das Molekülstruktur von $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**29**)

Die entstandene Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **(29)** ist in Abbildung 3.34 wiedergegeben. In den Tabellen 3.37 und 3.38 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

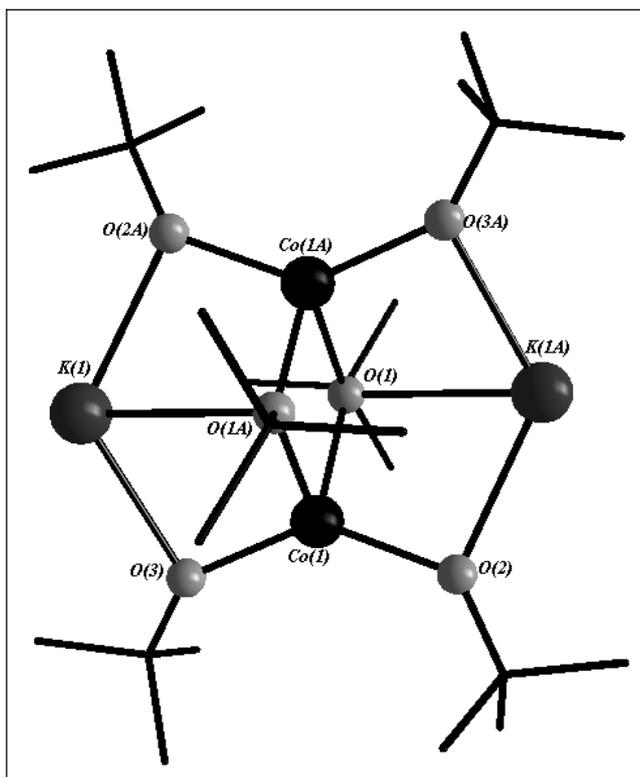


Abbildung 3.34 Molekülstruktur von $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**29**). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x+1, -y+1, -z+1$ generiert

Tabelle 3.37 Ausgewählte Abstände [\AA] in $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**29**)

<i>Abstände</i>			
K(1) – O(1A)	2.7394(14)	Co(1) – O(1A)	2.0226(16)
K(1) – O(2A)	2.595(2)	Co(1) – O(2)	1.9138(15)
K(1) – O(3)	2.581(2)	Co(1) – O(3)	1.9029(15)
Co(1) – O(1)	2.0224(16)	Co(1) – K(1)	3.3297(8)

Tabelle 3.38 Ausgewählte Winkel [$^\circ$] in $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**29**)

<i>Winkel</i>	
O(3) – K(1) – O(2A)	122.40(6)
O(3) – K(1) – O(1A)	68.14(5)
O(1A) – K(1) – O(2A)	68.30(5)
O(2) – Co(1) – O(3)	135.66(7)
O(2) – Co(1) – O(1)	99.12(7)
O(2) – Co(1) – O(1A)	114.41(6)
O(3) – Co(1) – O(1)	115.37(7)
O(3) – Co(1) – O(1A)	98.90(6)

Im Unterschied zu Verbindung **(28)** ist in **(29)** kein THF enthalten. In Abbildung 3.35 ist die Packung der Komplexe im Festkörper dargestellt.

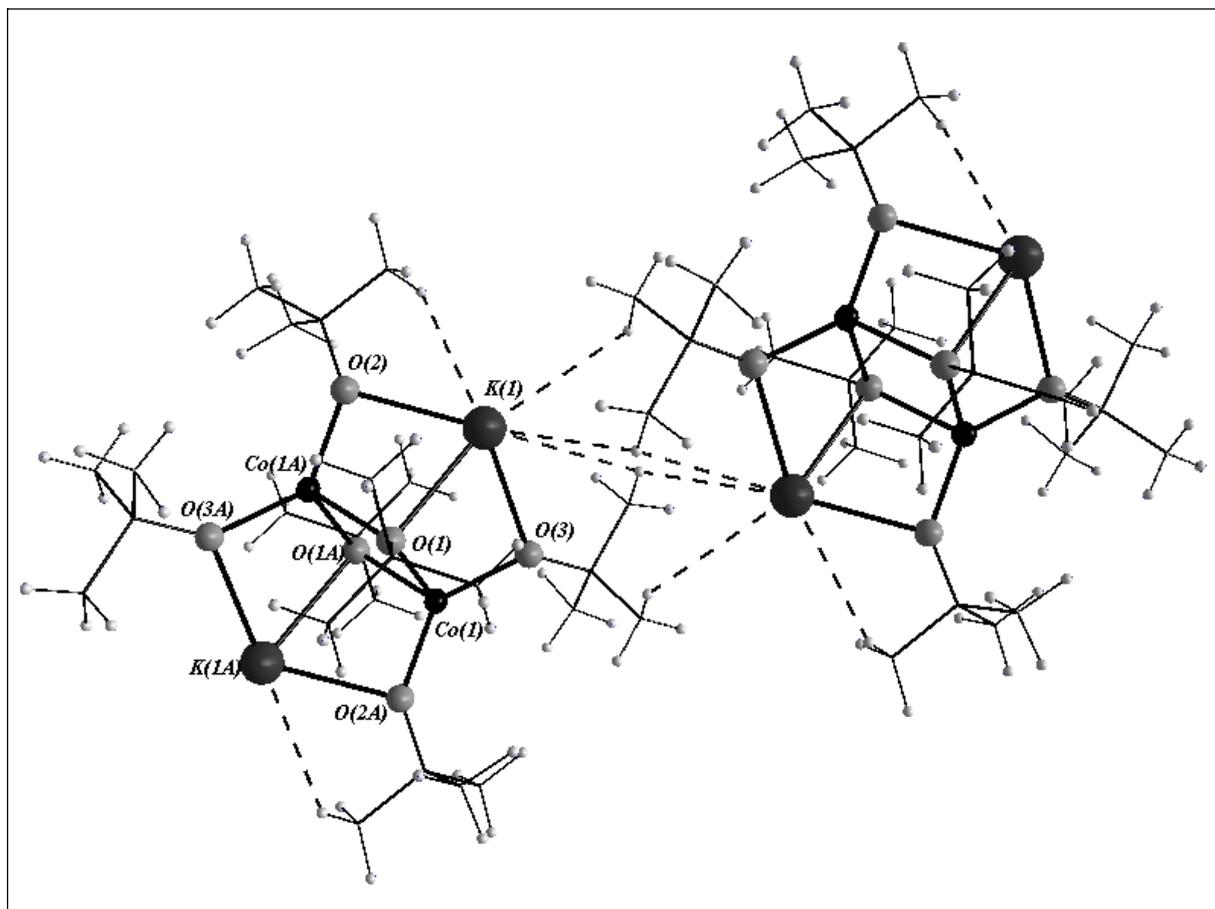


Abbildung 3.35 Koordinationssphäre der Kaliumatome in $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**29**). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x+1, -y+1, -z+1$ generiert

Quantenchemische Rechnungen am $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ -Cluster

Zur Überprüfung der experimentellen Strukturparameter und zwar der Position der *tert*-Butoxygruppen wurden die Optimierung von Geometrie und Struktur unter Anwendung von Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[194] unter Verwendung von TURBOMOLE (BP86, B3LYP, TZVP und TZVPP) durchgeführt.^[195-197] Die Koordinationsumgebung der Kaliumatome ist in Abbildung 3.36 gezeigt. In Tabelle 3.40 sind wichtigste Abstände zusammengestellt.

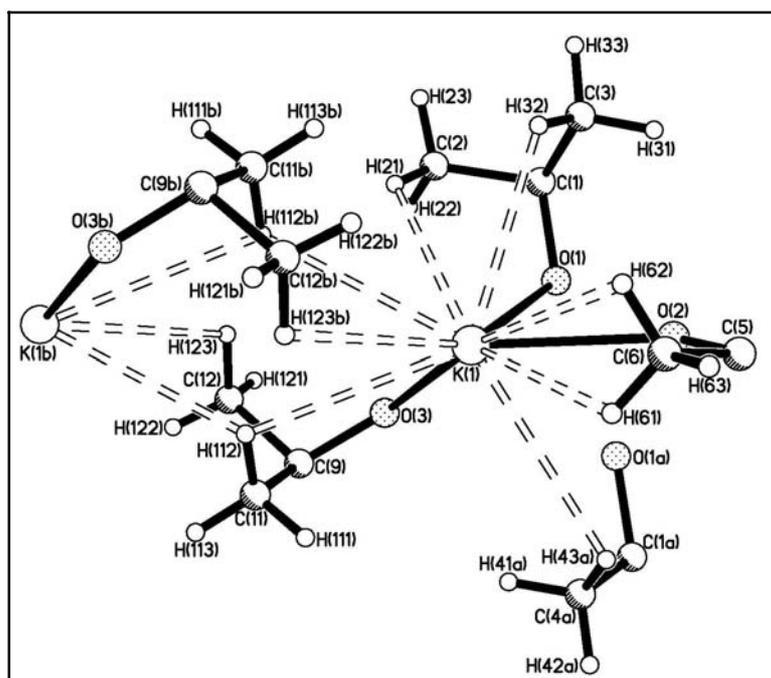


Abbildung 3.36 Die Koordination Umgebung von Kaliumatom. Die Atome „a“ werden durch die Symmetrieoperation $-x+1, -y+1, -z+1$, die Atome „b“ durch die Symmetrieoperationen $-x+1, -y, -z+1$ generiert

Tabelle 3.40 Experimentelle und berechnete C \cdots K, H \cdots K Abstände [\AA] und C–H \cdots K Winkel [$^\circ$] in zwei $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ -Einheiten

	C \cdots K		H \cdots K		C–H \cdots K	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
C(2)-H(21) \cdots K(1)	3.786(3)	3.78	3.14(3)	3.16	123(2)	116
C(3)-H(32) \cdots K(1)	3.677(3)	3.79	3.08(3)	3.16	120(2)	117
C(4a)-H(43a) \cdots K(1)	3.802(3)	3.82	3.32(3)	3.31	112(2)	110
C(6)-H(61) \cdots K(1)	3.413(3)	3.51	2.99(5)	3.21	109(3)	97
C(6)-H(62) \cdots K(1)	3.413(3)	3.51	3.10(5)	3.21	101(3)	97
C(11)-H(112) \cdots K(1)	3.588(3)	3.66	3.19(4)	3.23	106(2)	105
C(11)-H(112) \cdots K(1b)	3.640(3)	3.79	3.07(4)	3.16	116(3)	118
C(C12b)-H(112b) \cdots K(1)	3.631(3)	3.82	4.38(5)	4.74	32(2)	28
C(C12b)-H(122b) \cdots K(1)	3.631(3)	3.82	3.42(5)	3.48	96(4)	100
C(C12b)-H(123b) \cdots K(1)	3.631(3)	3.82	3.13(4)	3.26	119(3)	113

Zuerst optimiert man die Geometrie des Dimers. Danach wurde das Energieprofil der Rotation der ^tBuO -Gruppe von C(9)–O(3) in einem hypothetischen Dimer und Monomer verglichen. Da es hierbei keine wesentlichen Unterschiede gibt, kann das Vorliegen von agostischen Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Tabelle 3.41 Abstände [\AA] $\text{H}\cdots\text{K}$ in zwei $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ -Einheiten nach eine Rotation ringsherum den C(9)-O(3)-Bindung

α	H(112)-K(1b)	H(121)-K(1b)	H(122)-K(1b)	H(123)-K(1b)
0	3.16	4.74	3.48	3.26
10	3.46	4.41	3.22	2.99
20	3.79	4.07	2.99	2.79
30	4.13	3.73	2.80	2.66
40	4.47	3.40	2.65	2.64
50	4.80	3.09	2.57	2.71
60	5.11	2.83	2.56	2.88

Die Ergebnisse der Rotationsrechnungen sind in Abbildung 3.37 dargestellt.

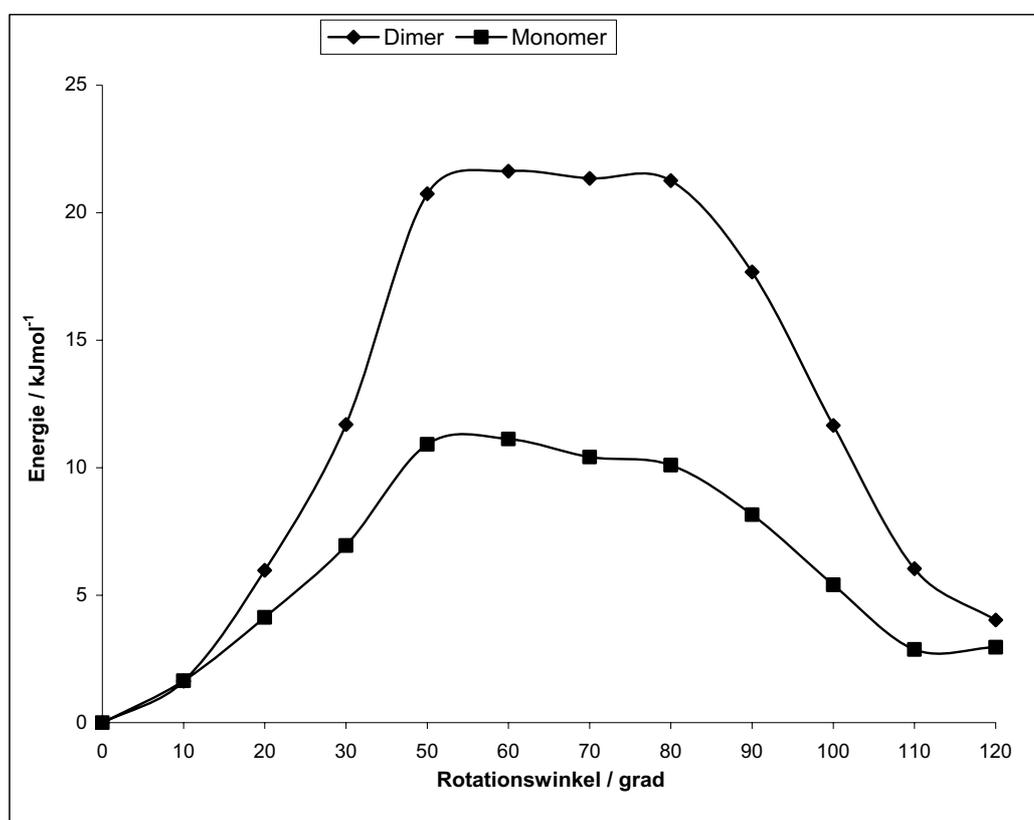


Abbildung 3.37 Energieprofil der Rotation der $-\text{O}^t\text{Bu}$ -Gruppen in $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**29**)

Zur Überprüfung wurde eine Rechnung einer hypothetischen Ethoxy-Verbindung $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ durchgeführt, die die Ergebnisse bestätigt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 3.38 dargestellt.



Abbildung 3.38 Energieprofil der -OEt-gruppen Rotation in $[\text{KCo}(\text{OEt})_3]_2$

Tabelle 3.42 Berechnete C-C und C-H Abstände zwischen zwei $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ -Einheiten

	Abstand [\AA]		Abstand [\AA]
C(9) – C(11)	1.544	C(9) – C(12)	1.544
C(11) – H(111)	1.095	C(12) – H(121)	1.093
C(11) – H(113)	1.098	C(12) – H(122)	1.098
C(11) – H(112)	1.099	C(12) – H(123)	1.097

In Tabelle 3.43 sind die Mulliken und Roby-Davidson Atomladungen für Dimer und Monomer abgebildet.

Tabelle 3.43 Mulliken und Roby-Davidson Atomladungen [e] in ein oder zwei $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ -Einheiten (von TPSS/TZVPP-Analysepopulation in 0° und nach der Rotation um eine $-\text{O}^t\text{Bu}$ -Gruppe über 60°)

Rotationswinkel in (29)	Mulliken				Roby-Davidson			
	0°		60°		0°		60°	
	ein	zwei	ein	zwei	ein	zwei	ein	zwei
K(1b)	-	0.783	-	0.817	-	0.989	-	0.994
C(11)	-0.230	-0.262	-0.158	-0.159	-0.102	-0.105	-0.109	-0.112
C(12)	-0.187	-0.263	-0.136	0.266	-0.113	-0.123	-0.104	-0.190
H(111)	0.053	-0.064	0.048	0.053	0.031	0.030	0.040	0.037
H(112)	-0.001	-0.015	0.026	0.034	0.009	0.003	0.029	0.024
H(113)	0.040	0.046	0.035	0.037	0.025	0.022	0.018	0.010
H(121)	0.042	0.055	0.054	0.090	0.026	0.028	0.043	0.044
H(122)	0.037	0.045	0.058	0.015	0.028	0.024	0.038	0.003
H(123)	0.048	0.040	-0.029	0.023	0.035	0.020	0.004	0.028

Dabei zeigt sich, dass die Atomladungen sich während der Rotation nur wenig ändern. Die Tabelle 3.44 und 3.45 belegen zusätzlich, dass in **(29)** keine $\text{K}\cdots\text{H}$ Wechselwirkungen diskutiert werden sollten. So ist die $\text{K}\cdots\text{H}$ Bindungsordnung ≈ 0 .

Tabelle 3.44 NBO-Naturalpopulation [e] in ein oder zwei $[\text{KCo}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ -Einheiten (von TPSS/-6-31G-Analysepopulation in 0° und nach der Rotation um eine $-\text{O}^t\text{Bu}$ -Gruppe über 60°)

Rotationswinkel	0°	60°
K(1b)	0.921	0.917
C(11)	-0.694	-0.690
C(12)	-0.688	-0.707
H(111)	0.234	0.233
H(112)	0.204	0.219
H(113)	0.223	0.226
H(121)	0.239	0.228
H(122)	0.213	0.209
H(123)	0.215	0.218

Tabelle 3.45 Wibergs Bindungslängen und die Überlagerung der Atom-Atom NAO Bindungsordnung von sechs K(1b)⋯H Interanions zwischen zwei [KCo(O^tBu)₃]₂-Einheiten

Rotationswinkel Bindungsordnung	0 °		60 °	
	Wiberg	NAO	Wiberg	NAO
H(111)	0.0001	-0.0006	0.0001	-0.0007
H(112)	0.0018	0.0100	0.0001	0.0004
H(113)	0.0008	0.0055	0.0001	0.0016
H(121)	0.0002	0.0002	0.0017	0.0113
H(122)	0.0010	0.0073	0.0028	0.0148
H(123)	0.0016	0.0116	0.0013	0.0074

Die Molekülstruktur von [Rb₂Co₂(O^tBu)₆(thf)] (30)

Die entstandene Verbindung (30) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. In Abbildung 3.39 ist die Molekülstruktur dargestellt und die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.46, 3.47 aufgelistet.

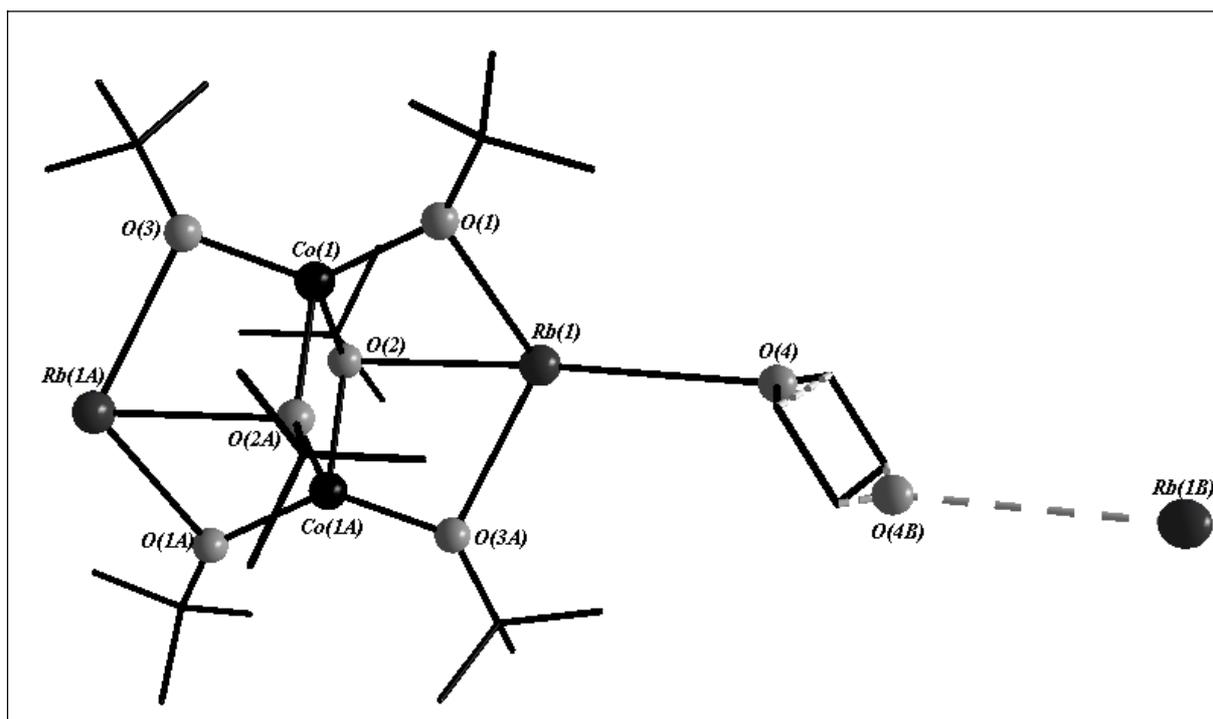


Abbildung 3.39 Molekülstruktur von [Rb₂Co₂(O^tBu)₆(thf)] (30). Die Atome „A“ werden durch die Symmetrieoperation $-x-2, -y-1, -z-2, -x-3/2, y+1/2, -z-3/2, -x-2, -y-1, -z-1, -x-3/2, y-1/2, -z-3/2$ z generiert

Tabelle 3.46 Ausgewählte Abstände [Å] in $[\text{Rb}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})]$ **(30)**

<i>Abstände</i>			
Rb(1) – O(1)	2.749(5)	Co(1) – O(2A)	2.031(3)
Rb(1) – O(2A)	2.893(4)	Co(1) – O(3)	1.913(5)
Rb(1) – O(3A)	2.758(5)	Rb(1) – O(4)	3.37(3)
Co(1) – O(1)	1.914(5)	Rb(1A) – Co(1)	3.5267(14)
Co(1) – O(2)	2.026(3)		

Tabelle 3.47 Ausgewählte Winkel [°] in $[\text{Rb}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})]$ **(30)**

<i>Winkel</i>	
O(1) – Rb(1) – O(3A)	114.87(15)
O(1) – Rb(1) – O(2A)	64.96(11)
O(2A) – Rb(1) – O(3A)	64.50(11)
O(1) – Co(1) – O(3)	132.47(19)
O(1) – Co(1) – O(2)	115.94(17)
O(1) – Co(1) – O(2A)	100.4(2)
O(3) – Co(1) – O(2)	99.99(19)
O(3) – Co(1) – O(2A)	116.07(17)
O(3) – Rb(1) – O(4)	111.8(3)

In **(30)** ist im Gegensatz zu **(28)** und **(29)** ein Molekül THF pro Komplex enthalten. Im entstandenen Komplex ist THF über ein Inversionszentrum fehlgeordnet. Die Bindungslängen zwischen der Rubidiumatomen und der Sauerstoffatomen der *tert*-Butoxygruppen liegen zwischen 2.749(5) Å – 2.893(4) Å und sind vergleichbar mit literaturbekannten Abständen, z.B. in Verbindung $1/\infty[\text{Rb}\{\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\}_2(\text{thf})]_\infty$ 2.713(3) Å – 2.724(3) Å.^[198]

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden mittels Schlenktechnik an einer Hochvakuumapparatur ($p = 10^{-3}$ torr) durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch Überleiten über Diphosphorpentoxid auf Bimsstein sowie durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die Einwaage eines Teiles der oxidations- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre in einer Handschuhbox der Firma BRAUN.

4.1.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Stickstoff gelagert. Tetrahydrofuran wurde zuerst mit KOH vorgetrocknet, anschließend über Na/K und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet und destilliert. 1,2-Dimethoxyethan wurde über Natriumdraht und Benzophenon getrocknet und abdestilliert. ⁿPentan und ⁿHexan wurden über LiAlH₄ getrocknet und anschließend destilliert. Acetonitril, Dichlormethan und DMF wurden über P₂O₅ getrocknet und anschließend destilliert. EtBr und Et₂O wurden über CaH₂ getrocknet und danach destilliert. Toluol und Benzol wurden über CaCl₂ über 24 Stunden stehen gelassen, abdekantiert und über wenig CaH₂ destilliert.

4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse

Die Kernresonanzspektren wurden auf einem AC250 - bzw. AMX300WB-Spektrometer der Firma BRUKER aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (¹H, ¹³C, ²⁹Si) und 85%ige Phosphorsäure (³¹P) als Standard.

Alle Infrarotspektren wurden mit einem BRUKER XIFS 28-Spektrometer gemessen.

UV- und UV-VIS-Spektren wurden mit einem PERKIN ELMER Lambda 900-Spektrometer gemessen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem VARIO EL-Analysenautomaten der Firma ELEMENTAR-Analysensysteme durchgeführt.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen standen zur Verfügung:

NaO^tBu, KO^tBu, CoBr₂, FeCl₂, MnCl₂, [NEt₄]NiCl₄, (CH₃)₃SiCl, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid, Phthalimid, 2,3-Pyridindicarbonsäureanhydrid, 3-Hydroxypyridin, 2-Hydroxypyridin, 6-Hydroxychinolin, 1,10-Phenanthrolin, Triphenylphosphin, Bis(diphenylphosphino)methan, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin.

4.2.1 Darstellung von CuO^tBu ^[199]

In einem Dreihalskolben werden 34.0 g (0.24 mol) CuBr in 100 mL THF suspendiert und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 24.0 g (0.21 mol) KO^tBu zugetropft und das Reaktionsgemisch wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Feststoff in einen Extraktor überführt. Durch Extraktion mit Hexan erhält man das Produkt.

Ausbeute: 22.6 g (77 %)

4.2.2 Darstellung von [Mg(O^tBu)₂] ^[200, 201]

Zu einer Suspension von 3.00 g (0.13 mol) Mg-Pulver in 40.0 mL Diethylether gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 7.65 mL (10.9 g, 0.10 mol) EtBr in 40 mL Diethylether. Die Reaktionsmischung wird weitere zwölf Stunden gerührt. Anschließend gibt man eine Lösung von 8.50 mL (8.80 g, 0.10 mol) 1,4-Dioxan in 40.0 mL Diethylether zu, wobei sehr schnell ein farbloses Pulver ausfällt. Die Reaktion wird noch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann der weiße Niederschlag abfiltriert.

Das Lösungsmittel wird abgezogen und das gewonnene Pulver wird bei 50 °C im Vakuum fünf Stunden lang getrocknet. In dieser Reaktion werden 3.36 g Et₂Mg hergestellt.

In einem Dreihalskolben werden 3.36 g (0.04 mol) Diethylmagnesium in 150 mL trockenem Hexan suspendiert. Anschließend werden 8.90 mL (7.00 g, 0.09 mol) *tert*-Butanol langsam dazugegeben. Nach der Zugabe von *tert*-Butanol wird die Reaktion 24 Stunden gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende weiße Pulver im Vakuum fünf Stunden getrocknet.

Ausbeute: 6.60 g (95%)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ = 2974 (C – H), 1210 (C – O), 575, 495 (Mg – O) cm⁻¹

4.2.3 Darstellung von [RbO^tBu] ^[202]

5 g (0.06 mol) metallisches Rubidium werden in 50 mL Hexan in einem Zweihalskolben suspendiert. Anschließend werden langsam 6 mL (4.71 g, 0.08 mol) *tert*-Butanol zugegeben. Nach zwölf Stunden hat das Rubidium abreagiert. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und das gewonnene weiße Pulver wird durch Sublimation gereinigt.

Ausbeute: 5.75 g (62 %)

4.2.4 Darstellung von [Sb(OMe)₃] ^[203]

Unter N₂-Atmosphäre werden bei 0 °C langsam 400 mL trockenes Methanol zu 34.5 g (1.50 mol) Natrium getropft. Nachdem das Natrium abreagiert hat, wird zu der methanolischen Phase unter Rühren bei 0 °C innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 114 g (0.50 mol) frisch destilliertem SbCl₃ in 350 mL trockenem Benzol gegeben. Anschließend wird drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit mit Hilfe einer Umkehrfritte vom ausgefallenen NaCl getrennt. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und der feste Rückstand unter Schutzgas aus trockenem Methanol umkristallisiert. Die Substanz wird bei Raumtemperatur unter Luftausschluss aufbewahrt.

Ausbeute: 67 g (62%)

4.3 Darstellung der Komplexverbindungen

4.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{PhCO}_2)_8(\text{thf})_6]$ (**1**)

In einem Schlenkkolben werden 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF gelöst. Zu klaren und hellgelben Lösung werden anschließend 226 mg (1.00 mmol) Benzoesäureanhydrid in 5 mL THF dazugegeben. Die Lösung wird über fünf Minuten erhitzt. Die Farbe wechselt von hellgelb nach hellgrün. Die Reaktionsmischung wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen und innerhalb von drei Tagen bilden sich in der Lösung gelbe Kristalle von (**1**).

Ausbeute: 0.19 g (78 %)

4.3.2 Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (**2**)

Die Lösungen von 100 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid in 5 mL DME und 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL DME werden gemischt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss zwei Stunden gekocht. Die Farbe der Lösung wechselt von gelb nach hellgrün und ein rotes Pulver fällt aus. Das Pulver wird abfiltriert und die Lösung bis auf etwa 2 mL einkondensiert. Am Ende wird 1 mL Pentan dazugegeben und bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen. Nach zwei Tagen kristallisieren blaue Kristalle von (**2**).

Ausbeute: 0.14 g (60 %)

Schmelzpunkt: $257\text{ }^\circ\text{C}$

Elementaranalyse von $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cu}_2\text{O}_{18}$: ber. C 47.94, H 6.03; gef. C 47.39, H 5.93 %

IR (CsI, Nujol): $\tilde{\nu} = 1725, 1675, 1625$ (COO^- , $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1}

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ 659 nm (110)

4.3.3 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (**3**)

Eine Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL DME wird zu einer Lösung von 100 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid in 5 mL DME gegeben. Dann werden 0.15 mL (0.11 g, 1.00 mmol) TMEDA dazugegeben. Die Lösungsfarbe wechselt sehr schnell von gelb nach grün und ein rotes Pulver fällt aus. Die Reaktionsmischung wird über zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das rote Pulver wird abfiltriert

und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der verbleibende Feststoff wird in 5 mL Toluol gelöst. Anschließend wird 1 mL Pentan zugegeben und nach zwei Tagen bei 4 °C fallen blaue Kristalle von **(3)** aus.

Ausbeute: 0.22 g (82 %)

Schmelzpunkt: 173 °C

Elementaranalyse von C₂₂H₃₈CuN₂O₈: ber. C 50.61, H 7.34, N 5.37; gef. C 49.43, H 7.12, N 5.40 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1718, 1640, 1562 (COO⁻, C=O) cm⁻¹

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ 677 nm (118)

4.3.4 Darstellung von [Cu₂(CO₂C₂H₂CO₂^tBu)₂(dppm)]₂ (**4**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu und 100 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in 10 mL Toluol gelöst. Die klare, gelbe Lösung wird über fünf Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe wechselt von gelb nach hellgrün. Anschließend wird eine Lösung von 385 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL Toluol dazugegeben. Die Farbe der Lösung wechselt nach gelb und nach der Filtration wird das Filtrat bei -40 °C stehen gelassen. Nach einer Woche entstehen farblose Kristalle von **(4)**.

Ausbeute: 0.18 g (41 %)

Schmelzpunkt: 186 °C

Elementaranalyse von C₈₂H₈₈Cu₄O₁₆P₄: ber. C 57.67, H 5.19; gef. C 56.54, H 5.06 %

IR (CsI, Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1777, 1727, 1713, 1642, 1582 (COO⁻) cm⁻¹

³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-DMSO, 25 °C, 121.498 MHz, 85% H₃PO₄): δ = -6.14 (s, PPh₂) ppm

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 25 °C, 300 MHz, TMS): δ = 7.6 -7.1 (m, 40H ar.), δ = 6.25 (d, ³J = 12.3 Hz, 4H), δ = 5.9 (d, ³J = 12.3 Hz, 4H), δ = 1.4 (s, 36H, O^tBu) ppm

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz, TMS): δ = 175.7, 161.9 (COO⁻, COO^tBu), δ = 132.9-128.7 (C ar.), δ = 68.1 (s, O-C, THF), δ = 31.0 (s, CH₂CH₂, THF), δ = 28.1 (s, O^tBu) ppm

4.3.5 Darstellung von [Cu₂(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₄(dme)₂] (**5**)

In einem Dreihalskolben werden 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu und 148 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 15 mL THF gelöst. Die Lösung ist klar und gelb.

Die Reaktionsmischung wird anschließend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. In dieser Zeit färbt sich die Lösung blau und es bildet sich ein roter Niederschlag. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und das blaugrüne Pulver in 5 mL DME gelöst. Zu dieser klaren Lösung wird 1 mL Toluol gegeben und der Kolben bei 4 °C stehen gelassen. Innerhalb von zwei Tagen entstehen blaue Kristalle von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})_2]$ (**5**).

Ausbeute: 0.23 g (71.5 %)

Schmelzpunkt: 240 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{Cu}_2\text{O}_{22}$ (mit eine DME Molekül): C 56.20, H 6.45; gef: C 56.38, H 6.05 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu} = 1721, 1627, 1596$ (COO^- , C=O) cm^{-1}

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ 669 nm (184)

4.3.6 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$ (**6**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu und 148 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid werden in 15 mL DME gelöst. Die Lösung ist klar und gelbgrün. Die Mischung wird zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe wechselt dabei von gelb nach grün. Durch Zugabe von 0.15 mL (0.11 g, 1.00 mmol) TMEDA erhält die Lösung eine dunkelgrüne Farbe und gleichzeitig fällt ein rotes Pulver aus. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel wird bis auf 3 mL abgezogen. Anschließend wird 1 mL Hexan dazu gegeben. Innerhalb von zwölf Stunden bei 4 °C bilden sich blaue Kristalle von (**6**).

Ausbeute: 0.52 g (83 %)

Schmelzpunkt: 214 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{CuN}_2\text{O}_8$: ber. C 57.91, H 6.80, N 4.50; gef. C 57.60, H 6.90, N 4.50 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu} = 1721, 1612, 1586, 1558$ (COO^- , C=O) cm^{-1}

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ 677 nm (114)

4.3.7 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2\text{dppm}]$ (**7**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu werden zusammen mit 148 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 10 mL THF gelöst. Innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur wechselt die Farbe von gelb nach gelbgrün. Danach wird zu dieser Mischung eine Lösung von 193 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL THF gegeben. Die Farbe wird intensiv gelb. Nach Filtration wird das Lösungsmittel bis auf 5 mL abgezogen. Anschließend wird auf die THF Lösung zunächst eine Schicht THF/Hexan (3:1) gegeben und danach eine Schicht Hexan. Nach einer Woche bei Raumtemperatur entstehen in der Lösung farblose Kristalle von $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2\text{dppm}]$ (**7**).

Ausbeute: 0.41 g (86 %)

Schmelzpunkt: 220°C

Elementaranalyse von $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{O}_8\text{P}_2$: ber. C 61.69, H 5.07; gef. C 61.62, H 4.89 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1726, 1607, 1588, 1565$ (COO^-); 1484, 1436 (P-Ph); 737, 692 (C-H ar.) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO, 25°C, 161.975 MHz, 85% H_3PO_4): $\delta = -6.6$ (s, PPh_2) ppm

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO, 25°C, 400 MHz, TMS): $\delta = 7.8\text{-}6.9$ (m, 26H ar., dppm und Phthalsäureanhydrid), $\delta = 3.2$ (m, 2H, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$), $\delta = 1.4$ (s, 18H, O^tBu) ppm

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO, 25°C, 100.61 MHz, TMS): $\delta = 173.62$ (s, COO^- aus Säuregruppe), $\delta = 168.28$ (COO^tBu), $\delta = 133.9\text{-}127.7$ (C ar.) ppm, $\delta = 81.3$ (s, O^tBu), $\delta = 28.1$ (s, O^tBu) ppm

4.3.8 Darstellung von $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-}3\text{-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)]$ (**8**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu wird in einem Schlenk-Gefäß in 10 mL THF gelöst. Danach wird eine Lösung von 157 mg (1.00 mmol) 2,3-Pyridindicarbonsäure-anhydrid in 5 mL dazugegeben. Sehr schnell fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung von 524 mg (2.00 mmol) PPh_3 in 10 mL THF versetzt. Der Niederschlag löst sich auf und die Lösung ist klar und gelb. Nach Filtration wird das THF bis auf 5 mL abgezogen und die Lösung wird langsam mit einer Mischung THF/Hexan (3 : 1) und dann mit Hexan überschichtet. Nach einer Woche bei Raumtemperatur entstehen farblose Kristalle von $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-}3\text{-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)]$ (**8**).

Ausbeute: 0.53 g (76 %)

Schmelzpunkt: 109 °C

Elementaranalyse von $C_{47}H_{42}CuNO_4P_2$: ber. C 69.66, H 5.22, N 1.73; gef. C 69.47, H 5.07, N 1.89 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu} = 1716, 1594$ (COO⁻, C = O), 1571, 1550 (C – N) cm^{-1}

$^{31}P\{H\}$ -NMR (CDCl₃, 25°C, 161.975 MHz, 85% H₃PO₄): $\delta = -2.28$ (s, PPh₃) ppm

1H -NMR (CDCl₃, 25°C, 400 MHz, TMS): $\delta = 8.6$ (s.) und 8.14 (m. 2H ar. von 2,3-dicarboxylat-pyridinsäureanhydrid), $\delta = 7.38-7.24$ (m, 15H ar.), $\delta = 3.8$ (m, 4H, THF), $\delta = 1.4$ (s, 9H, O^tBu) ppm

$^{13}C\{H\}$ -NMR (CDCl₃, 25°C, 400 MHz, TMS): $\delta = 167.60$ (s. COO⁻), $\delta = 138.29 - 128.69$ (C ar.), $\delta = 27.95$ (s, O^tBu) ppm

4.3.9 Darstellung von [Sb(CO₂Ph-*o*-CO₂Me)₂(OMe)(tmeda)] (**9**)

In einem Schlenkkolben werden 215 mg (1.00 mmol) Sb(OMe)₃ in 10 mL THF gelöst. Zu der Lösung wird eine Lösung von 296 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 5 mL THF gegeben. Sehr schnell bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 0.15 mL (1.00 mmol) TMEDA löst sich der Niederschlag auf. Die Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird bis auf 3 mL abgezogen. Das Schlenkgefäß wird eine Woche bei 4 °C stehen gelassen. In dieser Zeit entstehen farblose Kristalle von (**9**).

Ausbeute: 0.53 g (76 %)

Schmelzpunkt: 109 °C

Elementaranalyse von C₂₉H₄₁N₂O₁₀Sb (mit einer THF Molekül): ber. C 49.80, H 5.91, N 4.01; gef. C 49.43, H 5.95, N 4.38 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu} = 1373, 1332, 1294, 1256, 1112, 1076, 1029$ (-OMe); 1722, 1643, 1570 (COO⁻, C=O) cm^{-1}

4.3.10 Darstellung von [Co₃(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₆(dme)₂] (**10**)

In einem Schlenkgefäß werden 110 mg (0.50 mmol) CoBr₂ in 10 mL THF aufgelöst und mit einer Lösung von 150 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 5 mL THF versetzt. Die Reaktion wird über zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird

eine Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF zugegeben. Sehr schnell fällt ein weiß-gelber Niederschlag aus. Nach Filtration wird das THF abgezogen. Der Rückstand wird in 3 mL DME gelöst und mit wenigen (ca. 1 mL) Tropfen Hexan versetzt. Die violette, klare Lösung wird bei 4°C stehen gelassen und innerhalb von zwei Wochen entstehen violette Kristalle von $[\text{Co}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ **(10)**.

Alternative:

50 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid wird in 10 mL THF gelöst. Danach werden 0.10 mL (74 mg 1.00 mmol) $^t\text{BuOH}$ und 140 mL (101 mg, 1.00 mmol) NET_3 dazugegeben. In einem anderem Kolben werden 110 mg (0.50 mmol) CoBr_2 in THF gelöst. Die zwei Lösungen werden zusammen gegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das THF abgezogen. Anschließend wird der violette Rückstand in DME gelöst und mit 1 mL Hexan versetzt. Die klare, violette Lösung wird bei 4 °C stehen gelassen und innerhalb einer Woche entstehen violette Kristalle von $[\text{Co}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ **(10)**.

Ausbeute: 0.23 g (78 %)

Schmelzpunkt: 231 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{Co}_3\text{O}_{30}$ (mit einem DME Molekül): ber. C 56.85, H 6.13; gef. C 56.45, H 6.10 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu} = 1723, 1609, 1569, 1402, 1307, 1253$ (COO^-) cm^{-1}

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) 590 \text{ nm}$ (13)

4.3.11 Darstellung von $[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ **(11)**

In einem Schlenkkolben werden 63 mg (0.50 mmol) FeCl_2 in 10 mL THF aufgelöst und mit 148 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 5 mL THF versetzt. Die Reaktion wird über zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF dazugegeben. Sehr schnell fällt ein weiß-gelber Niederschlag aus. Nach Filtration wird das THF abgezogen und das braun-gelbe Pulver wird in DME gelöst. Nach Zugabe von 1 mL Hexan wird die braune, klare Lösung bei 4 °C stehen gelassen. Vier Tage später sind gelbe Kristalle von $[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$ **(11)** entstanden.

Ausbeute: 0.21 g (72 %)

Schmelzpunkt: 154 °C

Elementaranalyse von $C_{84}H_{108}Fe_3O_{30}$ (mit einem DME Molekül): ber. C 57.15, H 6.17; gef. C 57.82, H 6.20 %

IR (CsJ, Nujol): $\tilde{\nu} = 1719, 1610, 1587, 1566, 1304, 1257$ (COO⁻) cm^{-1}

4.3.12 Darstellung von $[Mn_3(CO_2Ph-o-CO_2^tBu)_6(dme)_2]$ (**12**)

In einem Schlenkkolben werden 63 mg (0.50 mmol) $MnCl_2$ in 10 mL THF aufgelöst und mit 150 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 5 mL THF versetzt. Die Reaktion wird über zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird eine Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF gegeben und eine Stunde gerührt. Das in dieser Zeit entstandene weiße Pulver wird abfiltriert und das THF abgezogen. Das verbleibende hellrosafarbene Pulver wird in 2 mL DME gelöst. Die klare Lösung wird bei 4 °C gelagert und innerhalb von zwölf Stunden entstehen hellrosafarbene Kristalle von $[Mn_3(CO_2Ph-o-CO_2^tBu)_6(dme)_2]$ (**12**).

Ausbeute: 0.25 mg (89 %)

Schmelzpunkt: 135 °C

Elementaranalyse von $C_{84}H_{108}Mn_3O_{30}$ (mit einem DME Molekül): ber. C 57.4, H 5.9; gef. C 56.5, H 5.9 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1717, 1608, 1589, 1406, 1306, 1255$ (COO⁻) cm^{-1}

4.3.13 Darstellung von $[Ni_3(CO_2Ph-o-CO_2^tBu)_6(dme)_2]$ (**13**)

In einem Schlenkkolben werden 230 mg (0.50 mmol) $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ in 10 mL CH_3CN aufgelöst und mit 150 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in 5 mL CH_3CN versetzt. Die Reaktion wird zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL CH_3CN dazugegeben. Sehr schnell fällt ein weißer Rückstand aus. Dieser wird abfiltriert und das CH_3CN wird abgezogen. Das hellgrüne Pulver wird in DME gelöst und nach Zugabe von 1 mL Hexan im Kühlschrank (4 °C) stehen gelassen. Nach zwölf Stunden entstehen farblose Kristalle von NEt_4Cl . Diese werden abfiltriert und innerhalb von einer Woche fallen aus dem Filtrat bei RT gelbe Kristalle von $[Ni_3(CO_2Ph-o-CO_2^tBu)_6(dme)_2]$ aus (**13**).

Ausbeute: 0.34 g (65 %)

Schmelzpunkt: 147 °C

Elementaranalyse von $C_{84}H_{108}Ni_3O_{30}$ (mit einem DME Molekül): ber. C 56.88, H 6.14; gef. C 56.32, H 6.20 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720, 1607, 1590, 1308, 1252$ (COO⁻) cm^{-1}

4.3.14 Darstellung von $[Cu_2\{(CO_2)_2C_6H_2(CO_2^tBu)_2\}(dppm)_2]_2$ (**14**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu wird in 5 mL Toluol gelöst und dazu wird 110 mg (0.50 mol) Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wird 15 Minuten unter Rückfluss erwärmt. Nach dieser Zeit wird eine Lösung von 385 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL Toluol zugegeben. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur über 2 Stunden gerührt. Die Lösung wird abfiltriert, bis auf 3 mL eingengt und 3 mL THF vermischt. Nach zwei Tagen bei -40 °C fallen farblose Kristalle von $[Cu_2\{(CO_2)_2C_6H_2(CO_2^tBu)_2\}dppm_2]_2$ (**14**) aus.

Ausbeute: 0.58 g (68 %)

Schmelzpunkt: 232 °C

Elementaranalyse von $C_{136}H_{128}Cu_4O_{16}P_8$: ber. C 64.8, H 5.10; gef. C 65.3, H 5.40 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1718, 1591$ (COO⁻), 1433 (P-Ph), 735, 692 (C-H ar.) cm^{-1}

$^{31}P\{H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 25°C, 161.975 MHz, 85% H_3PO_4): $\delta = -12.0, -8.2$ (s, PPh_2) ppm

1H -NMR ($CDCl_3$, 25°C, 400 MHz, TMS): $\delta = 7.7-6.9$ (m, 22H ar.), $\delta = 3.8$ (m, 4H, THF), $\delta = 3.2$ (m, 2H, $Ph_2PCH_2PPh_2$), $\delta = 1.9$ (m, 4H, THF), $\delta = 1.8$ (s, 18H, O^tBu) ppm

$^{13}C\{H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 25°C, 400 MHz, TMS): $\delta = 132.9-128.7$ (C ar.), $\delta = 68.1$ (s, O-C, THF), $\delta = 31.0$ (s, CH_2CH_2 , THF), $\delta = 28.1$ (s, O^tBu) ppm

4.3.15 Darstellung von $[Cu_2\{(CO_2)_2C_{10}H_4(CO_2^tBu)_2\}(dppm)_2]_2$ (**15**)

134 mg (0.50 mmol) 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid wird in 5 mL DME suspendiert. Dazu wird eine klare, gelbe Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 5 mL DME gegeben. Die Reaktion wird dann 30 Minuten unter Rückfluss erwärmt. Die Lösung ist klar und orange. Anschließend wird eine Lösung von 385 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL DME zugegeben. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel bis auf 5 mL abgezogen. Nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur erhält man farblose Kristalle von (**15**).

Ausbeute: 0.55 g (70 %)

Schmelzpunkt: 185 °C

Elementaranalyse von $C_{156}H_{162}Cu_4O_{22}P_8$ (mit drei DME-Molekülen): ber. C 64.81, H 5.65; gef. C 64.50, H 5.30 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1712, 1593$ (COO⁻), 1434 (P-Ph), 735, 691 (C-H ar.) cm^{-1}

Die Kristalle lösen sich nicht in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, THF, DME, CH₂Cl₂, CHCl₃ und DMSO.

4.3.16 Darstellung von **(16)**

In einem Schlenkkolben werden 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu und 268 mg (1.00 mmol) 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid in 15 mL THF zusammen gelöst. Die Lösung ist gelb-orange. Das 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid ist nicht sehr gut löslich in THF. Die Mischung wird eine Stunde unter Rückfluss erwärmt. In die klare orange Lösung wird eine Lösung von 385 mg (1 mmol) dppm in 10 mL gegeben. Die Lösungsfarbe wechselt von orange nach gelb. Nach Filtration wird das Lösungsmittel bis auf 4 mL abgezogen. Nach der Zugabe von 1 mL Hexan wird der Kolben eine Woche im Kühlschrank (4 °C) gelagert. In dieser die Zeit entstehen gelb-orange Kristalle von $[Cu_2\{CO_2-2-CO_2^tBu-Naphtyl-5,6-(CO)_2O\}_2(dppm)_2]$ **(16)**.

Ausbeute: 0.64 g (82%)

Schmelzpunkt: 205 °C

Elementaranalyse von $C_{110}H_{118}Cu_2O_{20}P_4$ (mit fünf THF Moleküle): ber. C 65.69, H 5.91; gef. C 65.22, H 5.93 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1712, 1593$ (COO⁻), 1434 (P-Ph), 735, 691 (C-H ar.) cm^{-1}

4.3.17 Darstellung von $[Cu_2(C_5H_4NO)_2dppm]_2$ **(17)**

In einem Schlenkkolben wird eine Lösung von 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF und eine Lösung von 95.0 mg (1.00 mmol) 2-Hydroxypyridin in 10 mL gemischt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 30 Minuten wird eine Lösung von 193 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL zugegeben. Nach der dppm-Zugabe löst sich der Niederschlag auf und die Lösung wird klar und gelb. Nach Filtration wird die konzentrierte Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach zwei Tagen haben sich farblose Kristalle von $[\{Cu_2(C_5H_4NO)_2(dppm)\}_2]$ **(17)** gebildet.

Ausbeute: 0.29 g (68 %)

Schmelzpunkt: 275 °C

Elementaranalyse von $C_{70}H_{60}Cu_4N_4O_4P_4$: ber. C 60.0, H 4.30, N 4.00; gef. C 59.7, H 4.30, N 3.80 %

IR (CsJ, Nujol), $\tilde{\nu}$ = 1586 (C-N), 1465 (P-C) cm^{-1}

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]DMSO$, 25°C, 161.96 MHz, 85% H_3PO_4): $\delta = -11.2$ (br. s, PPh) ppm

1H -NMR ($[D_6]DMSO$, 25°C, 400 MHz, TMS): $\delta = 8.6-6.9$ (m, 26H, H ar.), $\delta = 3.6$ (m, 4H, THF), $\delta = 1.8$ (m, 4H, THF), $\delta = 3.3$ (br. s, 2H, $Ph_2PCH_2PPh_2$) ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]DMSO$, 25°C, 400 MHz, TMS): 133.0 – 127.9 (C ar.), 67.0, 25.1 (s., THF), 27.8 (s, CH_2PPh_2) ppm

4.3.18 Darstellung von $[Cu_{16}(C_5H_4NO)_{16}(dppm)_8]$ (**18**)

137 mg (1.00 mmol) von CuO^tBu wird in 10 mL THF gelöst und mit einer Lösung von 95 mg (1.00 mmol) 3-Hydroxypyridin in 5 mL THF versetzt. Die Reaktion wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit fällt ein weißes Pulver aus. Der Niederschlag löst sich nach Zugabe von 193 mg (0.50 mmol) dppm in 5 mL THF auf. Nach Filtration wird die gelbe Lösung bis auf 3 mL eingeeengt. Am Ende wird 1 mL Hexan dazugegeben und der Schlenkkolben bei -40 °C gelagert. Innerhalb von zwei Tagen entstehen farblose Kristalle von $[Cu_{16}(C_5H_4NO)_{16}(dppm)_8]$ (**18**).

Ausbeute: 0.38 g (90 %)

Schmelzpunkt: 209 °C

Elementaranalyse von $C_{280}H_{240}Cu_{16}N_{16}O_{16}P_{16}$: ber. C 60.0, H 4.32, N 4.00; gef. C 59.0, H 4.30, N 4.00 %

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ = 1564, 1544 (C-N), 1468 (P-C) cm^{-1}

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 25°C, 161.96 MHz, 85% H_3PO_4) $\delta = -13.0$ (br. s, PPh) ppm

1H -NMR ($CDCl_3$, 25°C, 400 MHz, TMS) $\delta = 8.1-6.9$ (m, 26H, H ar.), $\delta = 3.8$ (m, 4H, THF), $\delta = 1.8$ (m, 4H, THF), $\delta = 3.2$ (br. s, 2H, $Ph_2PCH_2PPh_2$) ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]DMSO$, 25°C, 400 MHz, TMS) $\delta = 132.9-128.5$ (C ar.), $\delta = 68.0$, 25.6 (s., THF), $\delta = 34.1$ (s, CH_2PPh_2) ppm

4.3.19 Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{PPh}_3]_\infty$ (**19**)

In einem Schlenkkolben werden 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF gelöst. Zu der klaren, gelbe Lösung gibt man eine Lösung von 95 mg (1.00 mmol) 3-Hydroxypyridin in 5 mL THF. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe einer Lösung von 262 mg (1 mmol) PPh_3 in 5 mL THF löst sich das Pulver auf und die Lösung wird klar und gelb. Nach Filtration wird die Lösung bis auf 3 mL eingeeengt. Die restliche Lösung wird zuerst mit THF/Hexan (3:1) dann mit Hexan überschichtet. Nach ein paar Tagen bei Raumtemperatur entstehen farblose Kristalle von $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{PPh}_3]$ (**19**).

Ausbeute: 0.56 g (91 %)

Schmelzpunkt: 209 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{Cu}_1\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_1$: ber. C 64.0, H 4.95, N 6.80; gef. C 64.48, H 5.18, N 6.90 %

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ = 1562, 1546 (C-N), 1464 (P-C) cm^{-1}

4.3.20 Darstellung von (**20**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu wird in 10 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 150 mg (1.00 mmol) 6-Hydroxychinolin in 10 mL THF. Die Reaktion wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Zugabe von 385 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL THF löst sich dieser Niederschlag auf. Nach Filtration wird das braune Filtrat bis auf 5 mL eingeeengt. Zu der Lösung wird 1 mL Hexan gegeben und der Schlenk-kolben wird bei -40 °C gelagert. Nach einer Woche sind farblose Kristalle von

$[\{\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{dppm})_3\}\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{NO})\}]$ (**20**) entstanden.

Ausbeute: 0.45 g (68 %)

Schmelzpunkt: 206 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{471}\text{H}_{385}\text{Cu}_{12}\text{N}_{19}\text{O}_{19}\text{P}_{24}$: ber. C 69.70, H 4.80, N 3.30; gef. C 68.90, H 4.30, N 3.20%

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ = 3456 (OH), 1605, 1579 (C-N), 1462 (P-C) cm^{-1}

$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C, 161.96 MHz, 85% $\text{H}_3\text{P}(\text{O})_4$) δ = -13.0 (br. s, PPh) ppm

¹H-NMR ([D₆]DMSO, 25°C, 400 MHz, TMS) δ = 8.8-6.8 (m, 26H, H ar.),
δ = 3.6 (m, 4H, THF), δ = 1.7 (m, 4H, THF), δ = 3.4 (br. s, 2H, Ph₂PCH₂PPh₂) ppm

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO, 25°C, 400 MHz, TMS) δ = 132.8-127.9 (C ar.),
δ = 67.0, 25.1 (s., THF), δ = 30.9 (s, CH₂PPh₂) ppm

4.3.21 Darstellung von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (**21**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu und 150 mg (1.00 mmol) 6-Hydroxychinolin werden in 15 mL THF gelöst. Die Lösung ist gelb-grün und trübe. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, dabei entsteht ein gelber Niederschlag. Anschließend wird eine Lösung von 262 mg (1.00 mmol) PPh₃ in 5 mL THF dazugegeben und der Niederschlag löst sich auf. Die Lösung ist orange und klar. Nach der Filtration wird die Lösung bis auf 3 mL eingeeengt. Die restliche Lösung wird zuerst mit THF/Hexan (3:1) dann mit Hexan überschichtet. Innerhalb einer Woche entstehen gelbe Kristalle von $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (**21**).

Ausbeute: 0.32g (68 %)

Schmelzpunkt: 197 °C

Elementaranalyse von C₅₄H₄₂Cu₂N₂O₂P₂: ber. C 69.00, H 4.50, N 3.00; gef. C 68.74, H 4.53, N 3.16 %

IR (CsI, nujol), $\tilde{\nu}$ = 1592, 1572 (C-N) cm⁻¹

Die entstandenen Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, THF, DME, CH₂Cl₂, CH₃CN, Et₂O und DMSO unlöslich.

4.3.22 Darstellung von (**22**)

Zu einer Lösung von 95 mg (1 mmol) 3-Hydroxypyridin in 10 mL THF wird eine Lösung 0.588 mL (1 mmol; 1.7 M in Pentan) Li^tBu gegeben. Sehr schnell fällt ein weißer Niederschlag aus. Anschließend wird mit einer Lösung von 137 mg (1 mmol) CuO^tBu in 5 mL versetzt. Die Reaktion wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. In dieser Zeit entsteht ein gelber Niederschlag.

In einem Schlenkrohr werden zu 274 mg (2 mmol) CuO^tBu in 10 mL THF eine Lösung von 100 mg (1 mmol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Die Lösung wird eine Stunde

bei Raumtemperatur gerührt und danach mit einer Lösung von 770 mg (2 mmol) dppm in 10 mL versetzt. Die entstandene Lösung ist klar und hellgelb.

Nach einer Stunde wird die hellgelbe Lösung mit dem gelben Niederschlag gemischt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde gerührt und unter Rückfluss gekocht. Die Lösung ist klar und orange. Durch langsame Diffusion von Pentan zu der THF Lösung entstehen farblose Kristalle

von $1/\infty[\text{Cu}_3(3\text{-pyO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_3\text{PCHPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$ (**22**).

Ausbeute: 0.74 g (52%)

Schmelzpunkt: 253 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{Cu}_3\text{N}_1\text{O}_{7.5}\text{P}_4$ (mit 2.5 THF Moleküle): ber. C 63.04, H 5.72, N 1.00; gef. C 63.45, H 5.62, N 1.20 %

IR (KBr), $\tilde{\nu} = 1725$ (COO⁻), 1578, 1561 (C-N) cm^{-1}

Die entstandenen Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, THF, DME, CH_2Cl_2 , CH_3CN , Et_2O , DMS unlöslich.

4.3.23 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$ (**23**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu werden in 10 mL THF aufgelöst. Zu der klaren, gelben Lösung wird eine Lösung von 145 mg (1.00 mmol) Phthalimid in 5 mL THF gegeben. Nach der Zugabe fällt sehr schnell ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 385 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL THF dazugegeben und der weiße Niederschlag löst sich auf. Nach Filtration wird das Lösungsmittel bis auf 3 mL abgezogen und 1 mL Hexan dazugegeben. Das Reaktionsgefäß wird bei Raumtemperatur stehen gelassen und innerhalb von drei Tagen später entstehen farblose Kristalle von $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{dppm}_2]$ (**23**).

Ausbeute: 0.56 g (83 %)

Schmelzpunkt: 255 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{74}\text{H}_{68}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (mit zwei THF Moleküle): ber. C 66.72, H 3.93, N 2.10; gef. C 66.71, H 4.12, N 2.61 %

IR (KBr), $\tilde{\nu} = 1716$ (C=O), 1636, 1594, 1296 (C – N), 1442 (P-C) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C, 161.96 MHz, 85% H_3PO_4) $\delta = -10.14$ (br. s, PPh) ppm

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 25°C , 400 MHz, TMS) $\delta = 7.8\text{--}7.0$ (m, 26H, H ar; dppm und Phthalimid.), $\delta = 3.61$ (m, 4H, THF), $\delta = 1.75$ (m, 4H, THF), $\delta = 3.25$ (br. s, 2H, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) ppm

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 25°C , 400 MHz, TMS) $\delta = 132.4\text{--}128.1$ (C ar; dppm und Phthalimid), $\delta = 72.3, 67.0, 25.1$ (s., THF) ppm

4.3.24 Darstellung von $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ (**24**)

170 mg (1.00 mmol) $\text{Mg}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ werden in 10 mL THF gelöst. Zu der klaren, farblosen Lösung werden 145 mg (1.00 mmol) 6-Hydroxyquinolin in 10 mL THF gegeben. Die Farbe wechselt von farblos nach gelb-violett. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bildet sich in der Lösung ein wenig Niederschlag. Anschließend wird eine Lösung von 360 mg (2.00 mmol) 1,10-Phenantrolin in 5 mL THF dazugegeben. Nach der Zugabe löst sich der Niederschlag auf, die Lösung ist gelb-grün und klar. Nach Filtration wird das Lösungsmittel bis auf 3 mL abgezogen. Danach wird eine Schicht einer Mischung THF/Hexan (3 : 1) dazugegeben und danach eine Schicht Hexan. Nach eine Woche sind hellgelbe Kristalle von $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$ (**24**) entstanden.

Ausbeute: 0.58 g (71 %)

Schmelzpunkt: 252°C

Elementaranalyse von $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{MgN}_6\text{O}_4$ (mit 2 THF Moleküle): ber. C 73.48, H 5.43, N 7.83; gef. C 73.53, H 5.56, N 7.80 %

IR (KBr), $\tilde{\nu} = 1603, 1581$ (C-N), 440, 419 (Mg – O und Mg – N) cm^{-1}

4.3.25 Darstellung von $[\text{Na}(1,10\text{-Phe})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$ (**25**)

96 mg (1 mmol) NaO^tBu wird in 10 mL THF gelöst. Danach wird eine Lösung von 290 mg (2 mmol) 6-Hydroxyquinolin dazugegeben. Die Reaktion wird zwei Stunden gerührt und in dieser Zeit fällt ein grüner Niederschlag aus. Anschließend wird der Rückstand mit einer Lösung von 540 mg (3 mmol) 1,10-Phenantrolin in 10 mL THF versetzt. Der Niederschlag löst sich auf und die Lösung ist grün und klar. Nach Filtration wird das THF abgezogen und das grüne Pulver wird in 5 mL DME gelöst.

Der Schlenk Kolben wird bei 4 °C stehen gelassen und nach zwei Tagen entstehen gelbe Kristalle von $[\text{Na}(1,10\text{-Phe})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$ **(25)**.

Ausbeute: 0.79 g (82 %)

Schmelzpunkt: 90 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{MgN}_6\text{O}_4$ (mit einem DME Molekül): ber. C 73.87, H 5.02, N 11.88; gef. C 74.09, H 4.83, N 11.30 %

IR (KBr), $\tilde{\nu} = 1682, 1620, 1601, 1581, 1562$ (C-N) cm^{-1}

4.3.26 Darstellung von $[\text{Cu}_5(\text{dppm})(\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3)_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **(26)**

In einem Schlenkrohr wird 137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu in 10 mL DME gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 385 mg (1.00 mmol) dppm in 5 mL DME dazu gegeben. Die Reaktion wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. In dieser Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das gewonnene Pulver löst sich nicht mehr in DME, jedoch in einer Mischung aus DME und CH_2Cl_2 (2:1 ; 5 mL). Es entsteht eine klare und braune Lösung. Nach vier Tagen bei -40° C fallen farblose Kristalle von $[\text{Cu}_5(\text{dppm})(\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3)_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **(26)** aus.

Ausbeute: 0.23 g (68 %)

Schmelzpunkt: 262 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{80}\text{H}_{75}\text{Cl}_4\text{Cu}_5\text{OP}_6$ (mit einem CH_2Cl_2 -Molekül): ber. C 56.59, H 4.45; gef. C 57.07, H 4.45 %

IR (CsI, nujol), $\tilde{\nu} = 1182, 1154, 811, (\text{OCMe}_3), 1433$ (P-Ph), 737, 691 (C-H ar.) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 25°C, 161.96 MHz, 85% H_3PO_4) $\delta = -13.4, -11.0$ (br. s, PPh) ppm

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 25°C, 400 MHz, TMS) $\delta = 7.8\text{-}6.9$ (m, 20H ar., Ph), $\delta = 5.75$ (s, 2H, CH_2Cl_2), $\delta = 3.6$ (br. m. 1H, $\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2$), $\delta = 3.2$ (br. m, 2H, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$), $\delta = 1.21$ (s, 9H, O^tBu) ppm

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 25°C, 400 MHz, TMS) $\delta = 134.7\text{-}128.6$ (C ar.), $\delta = 54.3$ (s, CH_2Cl_2), $\delta = 32.4$ (C- CH_3) ppm

4.3.27 Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (**27**)

137 mg (1.00 mmol) CuO^tBu und 385 mg (1.00 mmol) dppm werden in 20 mL DME gelöst. Danach werden 2 mL CH_2Br_2 dazu gegeben und das Reaktionsgemisch zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösungsfarbe ändert sich von gelb nach braun. Nach der Filtration wird das Filtrat bis auf 3 mL eingengt. Auf die Lösung wird langsam eine Schicht DME/Hexan (3:1; 5 mL) gegeben und noch eine Schicht Hexan. Innerhalb von zwei Tagen erhält man farblose Kristalle von $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$ (**27**).

Ausbeute: 0.29 g (61 %)

Schmelzpunkt: 288 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{83}\text{H}_{86}\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{O}_4\text{P}_6$ (mit zwei CH_2Cl_2 Moleküle): ber. C 52.27, H 4.55; gef. C 52.26, H 4.36 %

IR (CsI, nujol), $\tilde{\nu} = 1433$ (P-Ph), 738, 691 (C-H ar.) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C, 161.96 MHz, 85% H_3PO_4) $\delta = -17.0$ (br. s, PPh) ppm

^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C, 400 MHz, TMS) $\delta = 7.95$ -6.86 (m, 20H ar., Ph), $\delta = 4.8$ (s, 2H, CH_2Br_2), $\delta = 3.4$ (br. m, 2H, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) ppm

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C, 400 MHz, TMS) $\delta = 134.7$ -128.6 (C ar.), $\delta = 29.9$ (s, CH_2Cl_2), $\delta = 32.4$ ppm

4.3.28 Darstellung von $[\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})_2]$ (**28**)

In einem Schlenkkolben werden 218 mg (1.00 mmol) CoBr_2 in 10 mL THF gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 288 mg (3.00 mmol) NaO^tBu in 10 mL THF dazugegeben. Die Reaktion wird 24 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit wird ausgefallenes NaBr abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der blaue Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert. Nach Filtration wird die blaue Lösung bis auf 3 mL eingengt. Nach 2 Tagen bei -40°C fallen blaue Kristalle von $[\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})_2]$ (**28**) aus.

Ausbeute: 0.30 g (80 %)

Schmelzpunkt: 298 °C

Elementaranalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{Co}_2\text{Na}_2\text{O}_7$ (mit einem THF Molekül): ber. C 49.80, H 9.20; gef. C 49.70, H 9.10 %

IR (KBr), $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1201, 1094$ (C-O), 475 (Metal-O)

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ 511nm (118), 601nm (139), 684 nm (82)

4.3.29 Darstellung von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (**29**)

In einem Schlenkkolben wird 218 mg (1.00 mmol) von CoBr_2 in 10 mL gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 336 mg (3.00 mmol) KO^tBu in 10 mL THF dazugegeben. Die Reaktion wird 24 Stunden gerührt. Das entstandene KBr wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird abgezogen und der blaue Rückstand wird mit 20 mL Hexan extrahiert. Nach Filtration wird die blaue Lösung bis auf 3 mL eingeeengt. Innerhalb von 2 Tagen entstehen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ blaue Kristalle von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (**29**).

Ausbeute: 0.2 g (63 %)

Schmelzpunkt: $260\text{ }^\circ\text{C}$

Elementaranalyse von $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{K}_2\text{O}_6$: ber. C 46.60, H 8.70; gef. C 46.90, H 8.70 %

IR (CsJ, Nujol), $\tilde{\nu}$ = 1202, 1077 (C-O), 464, 398 (Metal-O)

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ 510nm (115), 610nm (130), 670 nm (150)

4.3.30 Darstellung von $[\text{Rb}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})]$ (**30**)

In einem Schlenkkolben werden 218 mg (1.00 mmol) von CoBr_2 in 10 mL THF gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 475.5 mg (3.00 mmol) RbO^tBu in 10 mL THF dazugegeben. Die Reaktion wird 24 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit wird das entstandene RbBr abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der blaue Feststoff wird mit 20 mL Hexan extrahiert. Nach Filtration wird die blaue Lösung bis auf 3 mL eingeeengt. Nach zwei Tagen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ fallen blaue Kristalle von $[\text{Rb}_2\text{Co}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})]$ (**30**) aus.

Ausbeute: 0.15 g (57 %)

Schmelzpunkt: $315\text{ }^\circ\text{C}$ (die Farbe wird von blau bis grün wechseln), $339\text{ }^\circ\text{C}$ (die Farbe wird von grün bis blau wechseln);

Elementaranalyse von $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{Rb}_2\text{O}_7$ (mit halbes THF Molekül): ber. C 40.90, H 7.60; gef. C 40.90, H 7.60 %

IR (CsJ, Nujol), $\tilde{\nu}$ = 1195, 1003 (C-O), 490 (Metal-O) cm^{-1}

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ 503nm (151), 604nm (220), 670 nm (330)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden an Einkristallen auf STOE IPDS Flächendetektordiffraktometern (Imaging Plate Diffraction System, Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung: $\lambda = 71,073$ pm, 2θ -Bereich: $7-52^\circ$) oder STOE STADI IV-Diffraktometern mit CCD-Detektoren durchgeführt.

Sie lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

- i. Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter von 200-2000 Reflexen aus dem 2θ -Bereich.
- ii. Aufnahme der Beugungsbilder in Abhängigkeit vom Drehwinkel des Kristalles.
- iii. Datenreduktion: Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F^2 -Werte anhand der Referenzreflexe.^[204] Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
- iv. Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen mit den Programmen SHELXS-97,^[151] SHELXL-97^[152] sowie SHELXP 5.05^[150] an einer Silicon Graphics Powerchallenge 6R8000 unter UNIX oder an einem PC-Cluster unter LINUX.
- v. Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei wurde folgende Gewichtungsfunktion verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_C^2}{3}$$

Die Koeffizienten a und b wurden von SHELXL-97 bestimmt. Für die so ermittelten Güterwerte gilt:

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_C|}{\sum |F_0|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}; \quad GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{(n-p)}}$$

Debye und Waller führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 einen temperaturabhängigen Faktor B ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit:} \quad B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atomes senkrecht zur Netzebene.

Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoides beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit: $a_{i,j}$ = Gitterkonstanten; $a_{i,j}^*$ = reziproke Gitterkonstanten

In den folgenden Tabellen sind die Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} in 10^4 pm^2 angegeben. Die R_1 - und wR_2 -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$).

5.2 Kristallographische Daten

5.2.1 $[\text{Cu}_8(\text{OOCPh})_8(\text{thf})_6]$ (1)

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_8\text{Cu}_8\text{O}_{22}$
Molare Masse [g/mol]	1909.82
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P1$
Zellkonstanten	a
	12.052(2) Å
	b
	12.108(2) Å
	c
	15.081(3) Å
	α
	105.41(3)°
	β
	109.10(3)°
	γ
	101.47(3)°
Volumen [Å ³]	1903.6(7)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.666
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.266
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich 2θ [°]	7.36 – 63.26
Gemessene Reflexe	15353
Unabhängige Reflexe	10702 ($R_{\text{int}} = 0.0707$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5848
Anzahl der verfeinerten Parameter	993
Max. / min Restelektronendichte [Å ⁻³]	0.07 / -0.76
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0722$, $wR_2 = 0.1799$
$ E^2 - 1 $	0.782
Goof	0.988
Flack-Parameter	0.20(3)

CCDC Numer: 271634

5.2.2 $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$ (2)

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cu}_2\text{O}_{18}$
Molare Masse [g/mol]	901.87
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	9.1022(18) Å
	b
	9.3096(19) Å
	c
	12.803(3) Å
	α
	98.98(3)°
	β
	105.38(3)°
	γ
	98.72(3)°
Volumen [Å ³]	1011.8(4)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.480
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.126
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2 θ [°]	6.30 – 63.54
Gemessene Reflexe	8031
Unabhängige Reflexe	4437 ($R_{\text{int}} = 0.025$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3687
Anzahl der verfeinerten Parameter	271
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.44/ -0.51
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0363$, $wR_2 = 0.1033$
$ E^2 - 1 $	0.871
GooF	1.061

CCDC Numer: 239948

5.2.3 [Cu(CO₂C₂H₂CO₂^tBu)(tmeda)] (3)

Summenformel	C ₄₄ H ₇₆ Cu ₂ N ₄ O ₁₆ ·1.5 Toluol
Molare Masse [g/mol]	2356.71
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellkonstanten	a
	10.526(2) Å
	b
	16.625(3) Å
	c
	36.636(7) Å
	β
	96.86(3)°
Volumen [Å ³]	6365(2)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.234
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.731
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2θ [°]	7.60 – 63.58
Gemessene Reflexe	47483
Unabhängige Reflexe	14556 (R _{int} = 0.0527)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	8204
Anzahl der verfeinerten Parameter	665
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.42 / -0.42
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0545, wR ₂ = 0.1504
E ² -1	0.935
GooF	0.985

CCDC Numer: 239949

5.2.4 [Cu₂(CO₂C₂H₂CO₂^tBu)₂(dppm)]₂ (4)

Summenformel	C ₁₀₂ H ₁₂₈ Cu ₄ O ₂₁ P ₄
Molare Masse [g/mol]	2068.08
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Zellkonstanten	a
	26.369(5) Å
	b
	14.867(3) Å
	c
	26.187(5) Å
Volumen [Å ³]	10266(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.338
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.947
Messtemperatur [K]	150(2)
Messbereich 2θ [°]	3.08 – 56.38
Gemessene Reflexe	39760
Unabhängige Reflexe	11198 (R _{int} = 0.0775)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	6709
Anzahl der verfeinerten Parameter	580
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.60 / -0.46
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0681, wR ₂ = 0.1831
E ² -1	0.938
Goof	0.998

CCDC Numer: 239950

5.2.5 $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]$ (**5**)

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{Cu}_2\text{O}_{22}$
Molare Masse [g/mol]	1282.34
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	11.227(2) Å
	b
	12.896(3) Å
	c
	12.998(3) Å
	α
	108.07(3)°
	β
	108.36(3)°
	γ
	104.57(3)°
Volumen [Å ³]	1565.6(5)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.360
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.755
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2 θ [°]	7.78 – 63.82
Gemessene Reflexe	8290
Unabhängige Reflexe	6343 ($R_{\text{int}} = 0.0284$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4246
Anzahl der verfeinerten Parameter	379
Max. / min Restelektronendichte [Å ⁻³]	1.15 / -0.66
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0480$, $wR_2 = 0.1223$
$ E^2 - 1 $	0.848
GooF	0.776

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	0.4720(1)	1.0654(1)	0.4456(1)	0.022(1)
O(1)	0.6273(2)	1.1932(2)	0.5881(2)	0.030(1)
O(2)	0.6796(2)	1.0801(2)	0.6818(2)	0.026(1)
O(3)	0.8913(3)	1.1704(3)	0.9820(3)	0.054(1)
O(4)	0.7234(2)	1.2346(2)	0.9255(2)	0.029(1)
O(5)	0.3510(2)	1.0902(2)	0.5225(2)	0.026(1)
O(6)	0.3984(2)	0.9747(2)	0.6143(2)	0.029(1)
O(7)	0.1943(3)	1.2819(2)	0.5639(3)	0.046(1)
O(8)	0.3797(2)	1.3063(2)	0.7173(2)	0.030(1)
O(9)	0.4356(2)	1.1759(2)	0.3504(2)	0.030(1)
O(10)	0.2855(3)	1.2039(3)	0.1338(3)	0.051(1)
O(11)	0.1062(5)	0.4886(4)	0.4283(4)	0.097(2)
C(1)	0.7023(3)	1.1756(3)	0.6709(3)	0.023(1)
C(2)	0.8351(3)	1.2756(3)	0.7582(3)	0.024(1)
C(3)	0.9025(3)	1.2897(3)	0.8751(3)	0.028(1)
C(4)	1.0342(4)	1.3748(3)	0.9460(3)	0.035(1)
C(5)	1.0962(4)	1.4463(3)	0.9022(4)	0.039(1)
C(6)	1.0287(4)	1.4340(3)	0.7891(3)	0.034(1)
C(7)	0.8979(3)	1.3492(3)	0.7166(3)	0.030(1)
C(8)	0.8390(3)	1.2220(3)	0.9317(3)	0.032(1)
C(9)	0.6412(4)	1.1750(3)	0.9753(3)	0.033(1)
C(10)	0.7199(4)	1.2218(4)	1.1092(4)	0.050(1)
C(11)	0.5954(5)	1.0429(3)	0.9099(4)	0.045(1)
C(12)	0.5215(4)	1.2112(4)	0.9463(4)	0.048(1)
C(13)	0.3351(3)	1.0378(3)	0.5869(3)	0.023(1)
C(14)	0.2281(3)	1.0451(3)	0.6310(3)	0.025(1)
C(15)	0.1841(3)	1.1379(3)	0.6434(3)	0.026(1)
C(16)	0.0759(4)	1.1347(3)	0.6740(3)	0.036(1)
C(17)	0.0118(4)	1.0404(3)	0.6921(4)	0.039(1)
C(18)	0.0563(4)	0.9496(3)	0.6811(4)	0.038(1)
C(19)	0.1632(3)	0.9510(3)	0.6506(3)	0.031(1)
C(20)	0.2516(3)	1.2478(3)	0.6334(3)	0.029(1)
C(21)	0.4611(4)	1.4246(3)	0.7363(3)	0.033(1)
C(22)	0.4841(5)	1.4207(4)	0.6270(4)	0.046(1)
C(23)	0.3937(5)	1.5088(3)	0.7715(4)	0.051(1)
C(24)	0.5929(4)	1.4554(4)	0.8380(4)	0.061(1)
C(25)	0.5479(4)	1.2531(3)	0.3485(4)	0.038(1)
C(26)	0.3177(4)	1.2036(3)	0.3235(3)	0.033(1)
C(27)	0.2259(4)	1.1485(4)	0.1934(4)	0.040(1)
C(28)	0.2008(5)	1.1529(6)	0.0089(4)	0.069(2)
C(29)	0.0137(6)	0.4514(5)	0.4639(5)	0.066(1)
C(30)	0.1298(6)	0.4002(5)	0.3523(5)	0.072(2)

5.2.6 [Cu₂(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₂(tmeda)] (6)

Summenformel	C ₃₀ H ₄₂ CuN ₂ O ₈
Molare Masse [g/mol]	622.20
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	9.0590(18) Å
	b
	12.597(3) Å
	c
	14.246(3) Å
	α
	94.95(3)°
	β
	97.42(3)°
	γ
	96.40(3)°
Volumen [Å ³]	1593.7(5)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.297
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.734
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2 θ [°]	7.42 – 63.82
Gemessene Reflexe	11149
Unabhängige Reflexe	6944 ($R_{\text{int}} = 0.0857$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3719
Anzahl der verfeinerten Parameter	370
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.57 / -1.02
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0725$, $wR_2 = 0.1731$
$ E^2 - 1 $	0.852
GooF	0.913

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	-0.0122(1)	-0.2561(1)	-0.0738(1)	0.037(1)
O(1)	-0.1749(3)	-0.3369(2)	-0.1670(2)	0.038(1)
O(2)	-0.0029(4)	-0.4457(2)	-0.1351(2)	0.041(1)
O(3)	0.0916(4)	-0.6314(3)	-0.3051(3)	0.050(1)
O(4)	0.0293(3)	-0.4702(2)	-0.3454(2)	0.036(1)
O(5)	0.1034(4)	-0.1958(2)	-0.1692(2)	0.039(1)
O(6)	-0.0548(4)	-0.0809(3)	-0.1353(2)	0.042(1)
O(7)	-0.2349(4)	0.0602(3)	-0.3058(3)	0.053(1)
O(8)	-0.1906(4)	-0.1102(2)	-0.3451(2)	0.037(1)
N(1)	0.1675(5)	-0.2259(3)	0.0281(3)	0.045(1)
N(2)	-0.1409(5)	-0.2630(3)	0.0320(3)	0.043(1)
C(1)	-0.1252(5)	-0.4279(3)	-0.1776(3)	0.034(1)
C(2)	-0.2206(5)	-0.5165(3)	-0.2411(3)	0.034(1)
C(3)	-0.1570(5)	-0.5879(3)	-0.3002(3)	0.034(1)
C(4)	-0.2433(6)	-0.6781(4)	-0.3475(3)	0.041(1)
C(5)	-0.3932(6)	-0.6989(4)	-0.3381(4)	0.049(1)
C(6)	-0.4589(6)	-0.6279(4)	-0.2815(4)	0.052(1)
C(7)	-0.3716(5)	-0.5371(4)	-0.2336(4)	0.042(1)
C(8)	0.0038(5)	-0.5668(4)	-0.3150(3)	0.037(1)
C(9)	0.1799(5)	-0.4246(4)	-0.3608(3)	0.041(1)
C(10)	0.2375(6)	-0.4963(4)	-0.4361(4)	0.050(1)
C(11)	0.1503(6)	-0.3179(4)	-0.3961(4)	0.051(1)
C(12)	0.2830(6)	-0.4096(4)	-0.2662(4)	0.047(1)
C(13)	0.0445(5)	-0.1090(4)	-0.1807(3)	0.036(1)
C(14)	0.1084(5)	-0.0349(3)	-0.2454(3)	0.036(1)
C(15)	0.0160(6)	0.0198(4)	-0.3045(3)	0.040(1)
C(16)	0.0783(6)	0.0989(4)	-0.3541(4)	0.050(1)
C(17)	0.2306(7)	0.1254(4)	-0.3458(4)	0.056(2)
C(18)	0.3241(7)	0.0709(4)	-0.2874(4)	0.057(2)
C(19)	0.2633(6)	-0.0082(4)	-0.2384(4)	0.045(1)
C(20)	-0.1501(6)	-0.0057(4)	-0.3167(3)	0.038(1)
C(21)	-0.3475(5)	-0.1586(4)	-0.3575(4)	0.041(1)
C(22)	-0.4047(6)	-0.1528(4)	-0.2623(4)	0.047(1)
C(23)	-0.4427(6)	-0.1050(5)	-0.4307(4)	0.055(1)
C(24)	-0.3375(7)	-0.2737(4)	-0.3945(4)	0.054(1)
C(25)	0.1114(8)	-0.2545(5)	0.1163(4)	0.068(2)
C(26)	-0.0373(8)	-0.2159(5)	0.1190(4)	0.062(2)
C(27)	0.2808(7)	-0.2955(5)	0.0052(5)	0.068(2)
C(28)	0.2393(7)	-0.1135(4)	0.0422(4)	0.057(1)
C(29)	-0.2059(7)	-0.3729(4)	0.0443(4)	0.053(1)
C(30)	-0.2640(8)	-0.1972(5)	0.0130(5)	0.070(2)

5.2.7 $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]$ (7)

Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{O}_8\text{P}_2$
Molare Masse [g/mol]	953.89
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten	a
	12.194(2) Å
	b
	21.224(4) Å
	c
	17.133(3) Å
	β
	92.14(3)°
Volumen [Å ³]	4431.0(15)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.430
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.086
Messtemperatur [K]	100(2)
Messbereich 2 θ [°]	3.84 – 56.64
Gemessene Reflexe	7831
Unabhängige Reflexe	6565 ($R_{\text{int}} = 0.1215$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2442
Anzahl der verfeinerten Parameter	526
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.45 / -0.43
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1061$, $wR_2 = 0.1489$
$ E^2 - 1 $	0.827
GooF	0.979

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	-0.1002(2)	0.6830(1)	0.8078(1)	0.020(1)
Cu(2)	-0.0795(2)	0.8046(1)	0.7923(1)	0.021(1)
P(1)	-0.0562(4)	0.6783(1)	0.9313(2)	0.022(1)
P(2)	-0.0312(4)	0.8199(1)	0.9135(2)	0.020(1)
O(1)	-0.2589(11)	0.6941(3)	0.7744(5)	0.025(3)
O(2)	-0.2357(12)	0.7977(4)	0.7546(6)	0.029(3)
O(3)	-0.4037(13)	0.6039(4)	0.6843(5)	0.035(3)
O(4)	-0.4491(11)	0.6100(4)	0.8122(5)	0.029(3)
O(5)	-0.0279(10)	0.6883(3)	0.7078(5)	0.024(3)
O(6)	0.0013(12)	0.7924(3)	0.6948(5)	0.027(3)
O(7)	0.1792(11)	0.6222(3)	0.7038(6)	0.025(3)
O(8)	0.0622(10)	0.5631(3)	0.6264(5)	0.024(3)
C(1)	-0.1294(17)	0.6221(5)	0.9934(9)	0.028(4)
C(2)	-0.1070(16)	0.5587(5)	0.9865(9)	0.030(5)
C(3)	-0.1602(17)	0.5159(5)	1.0299(10)	0.034(5)
C(4)	-0.2391(15)	0.5355(5)	1.0815(9)	0.028(4)
C(5)	-0.2646(17)	0.5978(5)	1.0893(8)	0.031(5)
C(6)	-0.2110(18)	0.6415(5)	1.0431(8)	0.031(5)
C(7)	0.0867(15)	0.6620(4)	0.9568(8)	0.019(4)
C(8)	0.1596(17)	0.6556(5)	0.8982(9)	0.027(4)
C(9)	0.2711(19)	0.6433(5)	0.9166(10)	0.038(5)
C(10)	0.3031(17)	0.6393(5)	0.9961(10)	0.035(5)
C(11)	0.2270(20)	0.6454(6)	1.0541(10)	0.048(7)
C(12)	0.1203(18)	0.6571(5)	1.0350(9)	0.034(5)
C(13)	0.1129(15)	0.8229(5)	0.9397(7)	0.023(4)
C(14)	0.1906(16)	0.8273(5)	0.8817(8)	0.023(4)
C(15)	0.2955(15)	0.8312(5)	0.9001(9)	0.023(4)
C(16)	0.3381(18)	0.8340(5)	0.9780(9)	0.034(5)
C(17)	0.2597(19)	0.8299(6)	1.0357(9)	0.032(5)
C(18)	0.1501(16)	0.8245(5)	1.0194(9)	0.026(4)
C(19)	-0.0898(15)	0.8910(5)	0.9557(8)	0.022(4)
C(20)	-0.1389(15)	0.9358(5)	0.9044(8)	0.023(4)
C(21)	-0.1755(19)	0.9919(5)	0.9300(8)	0.038(5)
C(22)	-0.1689(15)	1.0055(5)	1.0107(8)	0.026(4)
C(23)	-0.1232(16)	0.9620(5)	1.0622(9)	0.027(4)
C(24)	-0.0801(15)	0.9064(5)	1.0355(8)	0.023(4)
C(25)	-0.0830(14)	0.7563(5)	0.9758(7)	0.023(4)
C(26)	-0.2929(14)	0.7478(5)	0.7559(7)	0.019(4)
C(27)	-0.4134(7)	0.7531(4)	0.7374(5)	0.021(4)
C(28)	-0.4795(8)	0.6997(3)	0.7344(6)	0.031(5)
C(29)	-0.5919(8)	0.7055(3)	0.7196(6)	0.028(4)
C(30)	-0.6382(7)	0.7647(4)	0.7078(6)	0.034(5)
C(31)	-0.5722(8)	0.8181(3)	0.7108(6)	0.041(6)
C(32)	-0.4598(8)	0.8123(3)	0.7256(6)	0.031(5)
C(33)	-0.4357(15)	0.6325(5)	0.7406(7)	0.018(3)
C(34)	-0.4158(16)	0.5428(6)	0.8287(9)	0.025(4)
C(35)	-0.4897(19)	0.4982(6)	0.7820(9)	0.034(5)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(36)	-0.3020(20)	0.5333(6)	0.8156(10)	0.039(5)
C(37)	-0.4445(18)	0.5371(6)	0.9158(8)	0.032(5)
C(38)	0.0106(17)	0.7351(5)	0.6698(8)	0.030(5)
C(39)	0.0613(10)	0.7221(3)	0.5949(4)	0.016(3)
C(40)	0.1053(10)	0.6630(3)	0.5802(4)	0.018(4)
C(41)	0.1417(9)	0.6487(3)	0.5063(5)	0.031(4)
C(42)	0.1341(10)	0.6935(3)	0.4472(4)	0.028(4)
C(43)	0.0902(11)	0.7525(3)	0.4618(4)	0.027(4)
C(44)	0.0537(10)	0.7668(3)	0.5357(5)	0.033(5)
C(45)	0.1222(14)	0.6143(5)	0.6457(8)	0.019(3)
C(46)	0.0593(16)	0.5088(5)	0.6817(10)	0.034(5)
C(47)	-0.0130(20)	0.4633(6)	0.6356(10)	0.043(6)
C(48)	-0.0007(18)	0.5301(6)	0.7538(10)	0.036(5)
C(49)	0.1684(16)	0.4825(5)	0.6986(9)	0.031(4)

5.2.8 [Cu(2-CO₂-3-CO₂^tBu-Py)(PPh₃)₂] (8)

Summenformel	C ₄₇ H ₄₂ CuNO ₄ P ₂
Molare Masse [g/mol]	810.30
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	10.386(2) Å
	b
	13.422(3) Å
	c
	14.809(3) Å
	α
	96.50(3)°
	β
	101.62(3)°
	γ
	97.12(3)°
Volumen [Å ³]	1985.9(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.335
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.676
Messtemperatur [K]	110(2)
Messbereich 2 θ [°]	3.08 – 54.10
Gemessene Reflexe	4281
Unabhängige Reflexe	4015 ($R_{\text{int}} = 0.0411$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1743
Anzahl der verfeinerten Parameter	496
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.43 / -0.40
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0582$, $wR_2 = 0.1139$
$ E^2 - 1 $	0.896
GooF	0.888

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	0.2793(1)	0.2949(1)	0.3003(1)	0.040(1)
N(1)	0.5517(10)	0.1600(5)	0.0989(11)	0.062(5)
P(1)	0.2182(2)	0.1858(1)	0.3926(3)	0.042(1)
P(2)	0.2248(2)	0.4505(1)	0.2866(2)	0.039(1)
O(1)	0.4435(7)	0.2557(4)	0.2400(8)	0.048(3)
O(2)	0.2401(7)	0.2187(4)	0.1497(6)	0.041(3)
O(3)	0.2212(7)	0.2968(4)	-0.0477(8)	0.059(4)
O(4)	0.1103(6)	0.1403(4)	-0.0518(7)	0.044(3)
C(1)	0.2359(9)	0.2313(5)	0.5167(10)	0.038(4)
C(2)	0.2383(11)	0.1697(6)	0.5824(12)	0.045(5)
C(3)	0.2476(11)	0.2061(7)	0.6784(12)	0.057(6)
C(4)	0.2546(10)	0.3107(7)	0.7010(12)	0.051(5)
C(5)	0.2512(11)	0.3744(7)	0.6371(13)	0.057(6)
C(6)	0.2414(11)	0.3355(6)	0.5411(11)	0.049(5)
C(7)	0.0412(10)	0.1401(5)	0.3510(10)	0.034(4)
C(8)	-0.0023(10)	0.1055(6)	0.2558(10)	0.041(4)
C(9)	-0.1319(11)	0.0648(6)	0.2182(10)	0.049(4)
C(10)	-0.2265(10)	0.0615(6)	0.2739(11)	0.044(5)
C(11)	-0.1834(11)	0.1003(6)	0.3680(11)	0.043(4)
C(12)	-0.0525(10)	0.1375(5)	0.4070(10)	0.044(4)
C(13)	0.2852(9)	0.0659(6)	0.3880(9)	0.040(4)
C(14)	0.4158(9)	0.0656(6)	0.3743(10)	0.043(4)
C(15)	0.4690(9)	-0.0239(6)	0.3726(11)	0.052(5)
C(16)	0.3985(10)	-0.1126(6)	0.3861(10)	0.046(4)
C(17)	0.2716(10)	-0.1144(6)	0.4016(10)	0.048(4)
C(18)	0.2164(10)	-0.0246(6)	0.4040(11)	0.052(5)
C(19)	0.3068(10)	0.5236(6)	0.2136(10)	0.038(4)
C(20)	0.3510(11)	0.6283(6)	0.2323(11)	0.045(4)
C(21)	0.4139(12)	0.6793(7)	0.1749(11)	0.047(5)
C(22)	0.4280(12)	0.6270(7)	0.0899(12)	0.053(5)
C(23)	0.3847(11)	0.5232(6)	0.0719(11)	0.053(5)
C(24)	0.3261(10)	0.4727(6)	0.1305(11)	0.044(4)
C(25)	0.2528(11)	0.5388(6)	0.3938(10)	0.050(5)
C(26)	0.1468(10)	0.5703(6)	0.4317(10)	0.048(5)
C(27)	0.1756(12)	0.6330(7)	0.5161(12)	0.055(5)
C(28)	0.3047(13)	0.6649(7)	0.5665(11)	0.050(5)
C(29)	0.4100(12)	0.6331(7)	0.5298(12)	0.060(6)
C(30)	0.3815(10)	0.5694(6)	0.4446(10)	0.045(4)
C(31)	0.0484(9)	0.4425(5)	0.2343(10)	0.045(4)
C(32)	-0.0414(11)	0.3717(6)	0.2590(11)	0.054(5)
C(33)	-0.1769(11)	0.3629(6)	0.2234(12)	0.048(5)
C(34)	-0.2225(10)	0.4265(6)	0.1590(11)	0.045(4)
C(35)	-0.1340(11)	0.4956(7)	0.1342(12)	0.060(6)
C(36)	0.0024(10)	0.5056(6)	0.1705(10)	0.040(4)
C(37)	0.4212(10)	0.1824(6)	0.0827(10)	0.037(4)
C(38)	0.3462(11)	0.1647(6)	-0.048(11)	0.037(4)
C(39)	0.3901(8)	0.1273(5)	-0.0832(8)	0.022(3)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(40)	0.5181(11)	0.1045(6)	-0.0625(11)	0.047(5)
C(41)	0.5981(11)	0.1205(6)	0.0234(11)	0.047(5)
C(42)	0.3664(11)	0.2212(6)	0.1657(10)	0.037(4)
C(43)	0.2157(10)	0.2083(6)	-0.0369(10)	0.047(5)
C(44)	-0.0244(10)	0.1699(7)	-0.0810(12)	0.047(5)
C(45)	-0.0371(12)	0.2010(8)	-0.1726(14)	0.059(6)
C(46)	-0.1161(10)	0.0724(7)	-0.0812(12)	0.064(6)
C(47)	-0.0430(9)	0.2527(7)	-0.0048(10)	0.051(5)

5.2.9 [Sb(CO₂Ph-*o*-CO₂Me)₂(OMe)(tmeda)] (9)

Summenformel	C ₂₉ H ₄₁ N ₂ O ₁₀ Sb
Molare Masse [g/mol]	699.39
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellkonstanten	a
	14.199(3) Å
	b
	26.279(5) Å
	c
	8.5215(17) Å
	β
	96.69(3)°
Volumen [Å ³]	3157(11)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.471
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.930
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2θ [°]	4.24 – 51.78
Gemessene Reflexe	15104
Unabhängige Reflexe	5883 (R _{int} = 0.0412)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	4868
Anzahl der verfeinerten Parameter	379
Max. / min Restelektronendichte [Å ⁻³]	0.91 / -0.78
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.968
E ² -1	0.931
GooF	0.853

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sb(1)	0.1468(1)	0.6265(1)	1.7885(1)	0.024(1)
O(1)	0.2227(2)	0.6622(1)	2.0053(3)	0.038(1)
O(2)	0.3395(2)	0.6288(1)	1.8887(4)	0.048(1)
O(3)	0.4080(2)	0.5633(1)	2.1657(4)	0.057(1)
O(4)	0.5617(2)	0.5817(1)	2.1738(4)	0.046(1)
O(5)	0.0259(2)	0.6589(1)	1.8774(3)	0.033(1)
O(6)	0.0168(2)	0.5931(1)	2.0412(3)	0.044(1)
O(7)	-0.1598(2)	0.5474(1)	2.2281(3)	0.050(1)
O(8)	-0.1745(2)	0.5538(1)	1.9639(3)	0.043(1)
O(9)	0.1572(2)	0.6928(1)	1.6877(3)	0.031(1)
O(10)	0.6984(3)	0.6365(2)	1.5966(6)	0.085(1)
N(1)	0.0226(2)	0.6075(1)	1.5652(4)	0.036(1)
N(2)	0.2310(2)	0.6068(1)	1.5409(3)	0.031(1)
C(1)	0.3790(2)	0.6758(1)	2.1262(4)	0.029(1)
C(2)	0.4581(2)	0.6499(1)	2.1977(4)	0.028(1)
C(3)	0.5232(2)	0.6753(1)	2.3061(4)	0.035(1)
C(4)	0.5087(3)	0.7257(1)	2.3440(5)	0.041(1)
C(5)	0.4297(3)	0.7517(1)	2.2728(5)	0.040(1)
C(6)	0.3653(2)	0.7267(1)	2.1661(4)	0.036(1)
C(7)	0.3091(2)	0.6527(1)	1.9987(4)	0.031(1)
C(8)	0.4703(2)	0.5940(1)	2.1749(4)	0.033(1)
C(9)	0.5845(3)	0.5281(2)	2.1692(7)	0.064(1)
C(10)	-0.0987(2)	0.6588(1)	2.0367(4)	0.029(1)
C(11)	-0.1660(2)	0.6300(1)	2.1048(4)	0.030(1)
C(12)	-0.2407(2)	0.6540(1)	2.1671(5)	0.040(1)
C(13)	-0.2494(3)	0.7066(2)	2.1583(6)	0.053(1)
C(14)	-0.1855(3)	0.7354(1)	2.0868(6)	0.054(1)
C(15)	-0.1098(2)	0.7112(1)	2.0264(5)	0.042(1)
C(16)	-0.0122(2)	0.6335(1)	1.9844(4)	0.028(1)
C(17)	-0.1638(2)	0.5727(1)	2.1095(4)	0.034(1)
C(18)	-0.1688(4)	0.4986(2)	1.9509(7)	0.069(1)
C(19)	0.1317(3)	0.7400(1)	1.7554(5)	0.038(1)
C(20)	0.0684(3)	0.5810(2)	1.4393(5)	0.051(1)
C(21)	0.1577(3)	0.6071(2)	1.4032(5)	0.046(1)
C(22)	-0.0279(3)	0.6534(2)	1.5040(6)	0.064(1)
C(23)	-0.0422(3)	0.5705(2)	1.6257(6)	0.061(1)
C(24)	0.2742(3)	0.5570(1)	1.5736(5)	0.049(1)
C(25)	0.3061(3)	0.6430(2)	1.5101(5)	0.047(1)
C(26)	0.6460(6)	0.6528(3)	1.7206(8)	0.096(2)
C(27)	0.5884(5)	0.6098(3)	1.7651(10)	0.108(2)
C(28)	0.5978(4)	0.5696(2)	1.6385(9)	0.087(2)
C(29)	0.6897(4)	0.5837(2)	1.5832(7)	0.068(1)

5.2.10 [Co₃(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₆(dme)₂] (10)

Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₈ Co ₃ O ₃₀
Molare Masse [g/mol]	1774.49
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	10.285(2) Å
	b
	15.012(3) Å
	c
	16.023(3) Å
	α
	117.44(3)°
	β
	91.53(3)°
	γ
	95.64(3)°
Volumen [Å ³]	2177.8(8)
Z	1
Röntgenographische Dichte [cm ⁻¹]	1.353
Diffraktometer	STOE STADI 4
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.645
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich 2 θ [°]	7.92 – 63.64
Gemessene Reflexe	8345
Unabhängige Reflexe	7382 ($R_{\text{int}} = 0.0417$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5490
Anzahl der verfeinerten Parameter	529
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.99 / -0.59
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0654$, $wR_2 = 0.1616$
$ E^2 - 1 $	0.984
GooF	1.099

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Co(1)	0.6084(1)	-0.1778(1)	0.5455(1)	0.024(1)
Co(2)	0.5000	0.0000	0.5000	0.025(1)
O(1)	0.4163(5)	-0.2288(4)	0.5189(4)	0.031(1)
O(2)	0.3534(6)	0.0940(4)	0.5118(4)	0.031(1)
O(3)	0.2198(10)	-0.4200(6)	0.5393(6)	0.073(3)
O(4)	0.1995(6)	-0.2539(5)	0.6253(4)	0.033(1)
O(5)	0.6414(6)	-0.2788(4)	0.3929(4)	0.030(1)
O(6)	0.6226(6)	-0.1175(5)	0.4513(4)	0.035(2)
O(7)	0.7044(7)	-0.4640(6)	0.1683(7)	0.069(3)
O(8)	0.5226(6)	-0.3853(4)	0.2080(4)	0.032(1)
O(9)	0.4198(6)	-0.0496(5)	0.3651(4)	0.037(2)
O(10)	0.3820(6)	0.0676(5)	0.3210(4)	0.035(2)
O(11)	0.1468(6)	0.0269(5)	0.1824(5)	0.039(2)
O(12)	0.3155(6)	0.0475(5)	0.1040(5)	0.040(2)
O(13)	0.6685(6)	-0.2922(5)	0.5741(4)	0.032(1)
O(14)	0.8227(6)	-0.1470(5)	0.5555(5)	0.040(2)
O(15)	0.9404(10)	-0.4283(10)	-0.0488(8)	0.098(4)
C(1)	0.2052(7)	-0.2434(7)	0.4514(6)	0.025(2)
C(2)	0.1511(8)	-0.3257(7)	0.4651(6)	0.031(2)
C(3)	0.0422(9)	-0.3881(8)	0.4074(7)	0.047(3)
C(4)	-0.0145(10)	-0.3690(9)	0.3399(8)	0.051(3)
C(5)	0.0360(10)	-0.2897(9)	0.3267(8)	0.055(3)
C(6)	0.1478(10)	-0.2272(8)	0.3806(7)	0.042(2)
C(7)	0.3337(8)	-0.1837(6)	0.4992(5)	0.023(2)
C(8)	0.1954(9)	-0.3392(7)	0.5460(7)	0.035(2)
C(9)	0.2385(11)	-0.2442(9)	0.7178(7)	0.050(3)
C(10)	0.1412(15)	-0.3115(14)	0.7404(11)	0.103(6)
C(11)	0.2240(20)	-0.1356(12)	0.7824(10)	0.0118(7)
C(12)	0.3738(13)	-0.2666(13)	0.7204(10)	0.083(4)
C(13)	0.7091(8)	-0.1999(6)	0.2981(6)	0.027(2)
C(14)	0.7135(8)	-0.2877(7)	0.2166(7)	0.032(2)
C(15)	0.7864(9)	-0.2860(8)	0.1452(7)	0.041(2)
C(16)	0.8495(11)	-0.1937(10)	0.1571(8)	0.053(3)
C(17)	0.8366(12)	-0.1054(9)	0.2364(9)	0.056(3)
C(18)	0.7663(9)	-0.1057(7)	0.3101(7)	0.036(2)
C(19)	0.6496(8)	-0.1991(7)	0.3845(6)	0.027(2)
C(20)	0.6459(9)	-0.3885(7)	0.1965(6)	0.036(2)
C(21)	0.4326(10)	-0.4732(7)	0.1999(7)	0.043(2)
C(22)	0.4123(11)	-0.5521(8)	0.0968(7)	0.052(3)
C(23)	0.3099(14)	-0.4245(11)	0.2335(13)	0.106(7)
C(24)	0.4900(20)	-0.5143(12)	0.2617(11)	0.116(8)
C(25)	0.3644(8)	-0.1041(6)	0.2043(5)	0.025(2)
C(26)	0.3036(9)	-0.0899(7)	0.1324(6)	0.031(2)
C(27)	0.2884(10)	-0.1695(8)	0.0408(7)	0.044(2)
C(28)	0.3256(11)	-0.2621(8)	0.0203(7)	0.050(3)
C(29)	0.3843(10)	-0.2752(8)	0.923(7)	0.044(2)
C(30)	0.4020(9)	-0.1979(8)	0.1823(7)	0.042(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(31)	0.3920(8)	-0.0220(7)	0.3047(6)	0.028(2)
C(32)	0.2471(9)	0.0027(7)	0.1457(6)	0.034(2)
C(33)	0.2704(11)	0.1302(8)	0.0900(7)	0.044(3)
C(34)	0.2651(12)	0.2214(7)	0.1855(7)	0.051(3)
C(35)	0.1381(12)	0.0942(9)	0.0337(9)	0.057(3)
C(36)	0.3758(13)	0.1509(10)	0.0348(10)	0.071(4)
C(37)	0.5932(10)	-0.3880(7)	0.5339(8)	0.046(3)
C(38)	0.8048(9)	-0.3007(8)	0.5616(8)	0.045(3)
C(39)	0.8795(9)	-0.1984(8)	0.6004(7)	0.042(2)
C(40)	0.8897(10)	-0.0486(9)	0.5835(9)	0.054(3)
C(41)	0.9883(17)	-0.3799(15)	-0.0990(14)	0.106(6)
C(42)	1.0264(16)	-0.4688(14)	-0.0169(13)	0.0102(7)

5.2.11 [Fe₃(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₆(dme)₂] (11)

Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₈ Fe ₃ O ₃₀
Molare Masse [g/mol]	1765.3
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	10.370(2) Å
	b
	15.180(3) Å
	c
	16.090(3) Å
	α
	117.64(3)°
	β
	91.64(3)°
	γ
	95.54(3)°
Volumen [Å ³]	2225.6(8)
Z	2
Röntgenographische Dichte [cm ⁻¹]	1.317
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.561
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich 2 θ [°]	2.65 - 25.89
Gemessene Reflexe	6707
Unabhängige Reflexe	5467 (R _{int} = 0.0993)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4 σ (F ₀)	2750
Anzahl der verfeinerten Parameter	530
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.63 / -0.62
R-Werte [I < 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0908, wR ₂ = 0.2221
E ² -1	0.930
Goof	1.019

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Fe(2)	0.3902(1)	0.1777(1)	1.4528(1)	0.028(1)
Fe(3)	0.5000	0.0000	1.5000	0.029(1)
O(1)	0.3817(7)	0.1209(4)	1.5543(6)	0.033(2)
O(2)	0.3527(7)	0.2780(5)	1.6061(6)	0.034(2)
O(3)	0.2997(8)	0.4677(5)	1.8369(9)	0.068(4)
O(4)	0.4760(7)	0.3869(4)	1.7918(7)	0.036(2)
O(5)	0.4131(8)	-0.0460(5)	1.3657(7)	0.047(2)
O(6)	0.3841(7)	0.0691(4)	1.3157(6)	0.034(2)
O(7)	0.1476(8)	0.0257(5)	1.1787(7)	0.044(2)
O(8)	0.3141(8)	0.0435(5)	1.0972(7)	0.042(2)
O(9)	0.6485(8)	0.0939(4)	1.4863(7)	0.040(2)
O(10)	0.5868(7)	0.2280(5)	1.4798(6)	0.032(2)
O(11)	0.7852(12)	0.4192(6)	1.4623(10)	0.075(4)
O(12)	0.8027(7)	0.2540(5)	1.3758(7)	0.037(2)
O(13)	0.1762(8)	0.1473(5)	1.4429(7)	0.040(2)
O(14)	0.3269(7)	0.2932(5)	1.4258(6)	0.034(2)
O(15)	0.0634(11)	0.4324(11)	2.0537(12)	0.081(5)
C(1)	0.3470(10)	0.2024(7)	1.6195(9)	0.031(3)
C(2)	0.2921(9)	0.2021(7)	1.7020(8)	0.027(3)
C(3)	0.2845(10)	0.2904(7)	1.7861(9)	0.032(3)
C(4)	0.2142(12)	0.2888(10)	1.8584(11)	0.047(4)
C(5)	0.1478(13)	0.1969(12)	1.8450(14)	0.061(5)
C(6)	0.1601(13)	0.1089(9)	1.7652(12)	0.049(4)
C(7)	0.2320(11)	0.1104(8)	1.6916(11)	0.041(3)
C(8)	0.3525(12)	0.3923(8)	1.8061(10)	0.041(3)
C(9)	0.5648(12)	0.4740(7)	1.8008(10)	0.047(4)
C(10)	0.5040(20)	0.5184(15)	1.7438(18)	0.122(11)
C(11)	0.6859(15)	0.4268(10)	1.7661(17)	0.097(9)
C(12)	0.5910(14)	0.5517(9)	1.9003(12)	0.057(4)
C(13)	0.3880(10)	-0.0208(7)	1.3021(9)	0.033(3)
C(14)	0.3610(10)	-0.1036(6)	1.2018(8)	0.028(2)
C(15)	0.3035(11)	-0.0919(7)	1.1280(10)	0.037(3)
C(16)	0.2843(14)	-0.1732(8)	1.0376(11)	0.050(4)
C(17)	0.3254(14)	-0.2637(7)	1.0194(10)	0.051(4)
C(18)	0.3810(12)	-0.2760(7)	1.0922(11)	0.046(4)
C(19)	0.4020(11)	-0.1956(8)	1.1812(11)	0.042(3)
C(20)	0.2461(10)	-0.0009(8)	1.1414(10)	0.036(3)
C(21)	0.2720(12)	0.1289(8)	1.0884(11)	0.047(4)
C(22)	0.3707(16)	0.1478(11)	1.0316(13)	0.063(4)
C(23)	0.1378(14)	0.0957(10)	1.0310(12)	0.058(4)
C(24)	0.2712(15)	0.2181(7)	1.1822(12)	0.059(5)
C(25)	0.6661(10)	0.1824(7)	1.4991(9)	0.033(3)
C(26)	0.7966(10)	0.2443(7)	1.5495(10)	0.037(3)
C(27)	0.8512(11)	0.3237(7)	1.5381(10)	0.034(3)
C(28)	0.9574(11)	0.3864(9)	1.5949(11)	0.042(3)
C(29)	1.0136(13)	0.3703(10)	1.6649(13)	0.058(5)
C(30)	0.9642(13)	0.2891(11)	1.6755(16)	0.062(5)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(31)	0.8540(11)	0.2266(8)	1.6186(11)	0.041(3)
C(32)	0.8085(12)	0.3401(7)	1.4549(11)	0.041(3)
C(33)	0.7657(14)	0.2446(9)	1.2828(12)	0.050(4)
C(34)	0.6272(15)	0.2693(15)	1.2831(15)	0.073(5)
C(35)	0.8603(18)	0.3100(16)	1.2596(17)	0.093(8)
C(36)	0.7730(30)	0.1330(12)	1.2150(18)	0.115(10)
C(37)	0.1182(11)	0.1983(8)	1.3997(11)	0.043(3)
C(38)	0.1906(11)	0.3017(8)	1.4423(10)	0.038(3)
C(39)	0.4055(14)	0.3907(8)	1.4664(13)	0.061(5)
C(40)	0.1083(11)	0.0500(9)	1.4178(12)	0.056(4)
C(41)	0.0100(18)	0.3798(13)	2.1007(17)	0.081(6)
C(42)	-0.258(15)	0.4649(14)	2.0149(19)	0.087(8)

5.2.12 [Mn₃(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₆(dme)₂] (12)

Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₈ Mn ₃ O ₃₀
Molare Masse [g/mol]	1762.52
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	10.466(2) Å
	b
	15.125(3) Å
	c
	16.049(3) Å
	α
	117.33(3)°
	β
	91.31(3)°
	γ
	96.12(3)°
Volumen [Å ³]	2236.7(8)
Z	1
Röntgenographische Dichte [cm ⁻¹]	1.309
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.495
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich 2 θ [°]	4.64 – 51.72
Gemessene Reflexe	14075
Unabhängige Reflexe	8035 ($R_{\text{int}} = 0.0524$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5675
Anzahl der verfeinerten Parameter	549
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.39 / -0.47
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0495$, $wR_2 = 0.1182$
$ E^2 - 1 $	0.938
GooF	1.004

CCDC-Numer: 271637

5.2.13 [Ni₃(CO₂Ph-*o*-CO₂^tBu)₆(dme)₂] (13)

Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₈ Ni ₃ O ₃₀
Molare Masse [g/mol]	1773.83
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	10.227(2) Å
	b
	14.992(3) Å
	c
	16.030(3) Å
	α
	117.59(3)°
	β
	91.49(3)°
	γ
	95.84(3)°
Volumen [Å ³]	2159.4(7)
Z	1
Röntgenographische Dichte [cm ⁻¹]	1.364
Diffraktometer	STOE STADI 4
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.728
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich 2 θ [°]	7.54 – 63.96
Gemessene Reflexe	13710
Unabhängige Reflexe	9297 (R _{int} = 0.0600)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4 σ (F ₀)	4763
Anzahl der verfeinerten Parameter	529
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.93 / -1.31
R-Werte [I < 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0647, wR ₂ = 0.1576
E ² -1	0.934
GooF	0.961

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ni(1)	-0.3855(1)	-0.1808(1)	0.5385(1)	0.021(1)
Ni(2)	-0.5000	0.0000	0.5000	0.021(1)
O(1)	-0.3794(3)	-0.1148(3)	0.4500(2)	0.023(1)
O(2)	-0.3548(4)	-0.2750(3)	0.3927(2)	0.025(1)
O(3)	-0.2960(5)	-0.4612(3)	0.1647(4)	0.057(1)
O(4)	-0.4779(4)	-0.3832(3)	0.2075(3)	0.026(1)
O(5)	-0.5778(3)	-0.2290(3)	0.5149(3)	0.023(1)
O(6)	-0.3515(4)	0.0942(3)	0.4881(3)	0.026(1)
O(7)	-0.7822(6)	-0.4203(3)	0.5434(4)	0.060(2)
O(8)	-0.7960(4)	-0.2516(3)	0.6266(3)	0.030(1)
O(9)	-0.3841(3)	-0.0713(3)	0.6723(2)	0.023(1)
O(10)	-0.5821(4)	-0.0514(3)	0.3663(2)	0.026(1)
O(11)	-0.1481(4)	-0.0322(3)	0.8124(3)	0.031(1)
O(12)	-0.3167(4)	0.0538(3)	0.8917(3)	0.033(1)
O(13)	-0.1775(4)	-0.1493(3)	0.5506(3)	0.029(1)
O(14)	-0.3345(4)	-0.2903(3)	0.5758(3)	0.026(1)
O(15)	0.9385(6)	-0.4305(5)	-0.514(5)	0.078(2)
C(1)	-0.3499(5)	-0.1984(4)	0.3816(4)	0.024(1)
C(2)	-0.2927(5)	-0.1949(4)	0.2983(4)	0.024(1)
C(3)	-0.2828(5)	-0.2841(4)	0.2150(4)	0.025(1)
C(4)	-0.2076(6)	-0.2802(5)	0.1452(4)	0.034(1)
C(5)	-0.1453(6)	-0.1913(5)	0.1568(4)	0.041(2)
C(6)	-0.1596(6)	-0.0997(5)	0.2393(5)	0.040(2)
C(7)	-0.2332(5)	-0.1021(4)	0.3098(4)	0.029(1)
C(8)	-0.3505(6)	-0.3858(5)	0.1939(4)	0.031(1)
C(9)	-0.5648(6)	-0.4735(4)	0.1986(4)	0.035(1)
C(10)	-0.5034(11)	-0.5166(7)	0.2556(7)	0.103(4)
C(11)	-0.6889(9)	-0.4274(6)	0.2357(7)	0.097(4)
C(12)	-0.5893(7)	-0.5517(5)	0.0957(4)	0.043(2)
C(13)	-0.6629(5)	-0.1833(4)	0.4986(3)	0.020(1)
C(14)	-0.7934(5)	-0.2448(4)	0.4513(4)	0.022(1)
C(15)	-0.8476(5)	-0.3267(4)	0.4647(4)	0.025(1)
C(19)	-0.8541(6)	-0.02291(5)	0.3827(4)	0.032(1)
C(16)	-0.9581(6)	-0.3919(5)	0.4081(4)	0.035(1)
C(17)	-1.0156(6)	-0.3737(5)	0.3400(4)	0.045(2)
C(18)	-0.9656(6)	-0.2921(5)	0.3273(4)	0.042(2)
C(20)	0.8014(5)	-0.3398(4)	0.5480(4)	0.029(1)
C(21)	-0.7575(6)	-0.2400(5)	0.7213(4)	0.036(1)
C(22)	-0.6217(8)	-0.2624(8)	0.7257(6)	0.083(3)
C(23)	-0.7669(13)	-0.1316(7)	0.7832(6)	0.110(4)
C(24)	-0.8534(9)	-0.3053(9)	0.7448(6)	0.096(4)
C(25)	-0.3913(5)	0.0192(4)	0.6914(3)	0.021(1)
C(26)	-0.3648(5)	0.0996(4)	0.7920(4)	0.023(1)
C(27)	-0.3075(6)	0.0843(4)	0.8638(4)	0.028(1)
C(28)	-0.2914(6)	0.1625(4)	0.9564(4)	0.036(1)
C(29)	-0.3318(7)	0.2573(5)	0.9809(4)	0.040(2)
C(30)	-0.3850(6)	0.2718(4)	0.9086(4)	0.038(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(31)	-0.4016(6)	0.1947(4)	0.8159(4)	0.031(1)
C(32)	-0.2488(6)	-0.0083(4)	0.8486(4)	0.028(1)
C(33)	-0.2652(7)	-0.1347(5)	0.9063(4)	0.037(2)
C(34)	-0.2573(7)	-0.2262(5)	0.8109(5)	0.048(2)
C(35)	-0.3713(8)	-0.1566(6)	0.9637(5)	0.055(2)
C(36)	-0.1333(7)	-0.0955(5)	0.9622(5)	0.047(2)
C(37)	-0.1083(6)	-0.484(4)	0.5814(4)	0.036(1)
C(38)	-0.1217(5)	-0.2006(5)	0.5972(4)	0.034(1)
C(39)	-0.1984(5)	-0.3044(4)	0.5577(4)	0.032(1)
C(40)	-0.4142(6)	-0.3865(4)	0.5341(4)	0.035(1)
C(41)	0.9905(9)	-0.3773(7)	-0.0950(7)	0.080(3)
C(42)	1.0283(8)	-0.4640(7)	-0.0125(7)	0.079(3)

5.2.14 [Cu₂{(CO₂)₂C₆H₂(CO₂^tBu)₂}(dppm)₂]₂ (14)

Summenformel	C ₁₈₀ H ₂₁₆ Cu ₄ O ₂₇ P ₈
Molare Masse [g/mol]	3313.45
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Zellkonstanten	a
	14.286(3) Å
	b
	22.927(5) Å
	c
	28.716(6) Å
	β
	98.54(3)°
Volumen [Å ³]	9301(3)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.183
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.582
Messtemperatur [K]	150(2)
Messbereich 2θ [°]	2.86 – 54.12
Gemessene Reflexe	50971
Unabhängige Reflexe	20213 (R _{int} = 0.0753)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	12617
Anzahl der verfeinerten Parameter	871
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.84 / -0.63
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0687, wR ₂ = 0.2137
E ² -1	0.931
GooF	0.962

CCDC Numer: 271635

5.2.15 [Cu₂{(CO₂)₂C₁₀H₄(CO₂^tBu)₂}(dppm)₂]₂ (15)

Summenformel	C ₁₆₄ H ₁₈₂ Cu ₄ O ₂₆ P ₈
Molare Masse [g/mol]	3071.02
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	12.996(3) Å
	b
	17.257(4) Å
	c
	20.513(4) Å
	α
	108.73(3)°
	β
	93.92(3)°
	γ
	90.18(3)°
Volumen [Å ³]	4345.1(15)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.174
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.618
Messtemperatur [K]	150(2)
Messbereich 2 θ [°]	3.9 – 50.0
Gemessene Reflexe	13309
Unabhängige Reflexe	10398
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6587
Anzahl der verfeinerten Parameter	856
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	1.07 / -0.62
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0867$, $wR_2 = 0.2735$
$ E^2 - 1 $	0.884
GooF	1.015

CCDC Numer: 271636

5.2.16 [Cu{(CO₂-2-CO^tBu)C₁₀H₄-5,6-(CO)₂O}(dppm)]₂ (16)

Summenformel	C ₁₁₀ H ₁₂₈ Cu ₂ O ₂₀ P ₄
Molare Masse [g/mol]	2021.08
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Zellkonstanten	a
	18.855(4) Å
	b
	23.594(5) Å
	c
	24.410(5) Å
	β
	107.42(3)°
Volumen [Å ³]	10361(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.296
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.540
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich 2θ [°]	2.46 – 52.16
Gemessene Reflexe	26175
Unabhängige Reflexe	15106 (R _{int} = 0.0988)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	5246
Anzahl der verfeinerten Parameter	1201
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	1.16 / -0.49
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0800, wR ₂ = 0.1909
E ² -1	0.855
GooF	0.877

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	-0.1095(1)	0.2987(1)	-0.1675(1)	0.045(1)
Cu(2)	-0.2061(1)	0.2530(1)	-0.1009(1)	0.046(1)
P(1)	-0.0220(2)	0.2442(1)	-0.1074(1)	0.048(1)
P(2)	-0.1146(2)	0.2170(1)	-0.0289(1)	0.048(1)
P(3)	-0.1194(2)	0.3876(1)	-0.1395(1)	0.047(1)
P(4)	-0.2486(2)	0.3424(1)	-0.1066(1)	0.046(1)
O(1)	-0.1587(5)	0.2650(2)	-0.2432(3)	0.047(2)
O(2)	-0.0468(6)	0.2677(2)	-0.2594(3)	0.053(3)
O(3)	-0.1373(6)	0.3399(2)	-0.3518(3)	0.059(3)
O(4)	-0.0236(7)	0.3423(3)	-0.3646(3)	0.082(4)
O(5)	-0.2306(5)	0.0267(2)	-0.4259(3)	0.059(3)
O(6)	-0.1149(6)	0.1045(2)	-0.5387(3)	0.064(3)
O(7)	-0.1769(5)	0.0692(2)	-0.4841(3)	0.053(3)
O(8)	-0.2518(5)	0.1997(2)	-0.1653(3)	0.050(2)
O(9)	-0.3573(5)	0.2153(2)	-0.1432(3)	0.052(2)
O(10)	-0.3447(5)	0.0927(2)	-0.1211(2)	0.050(2)
O(11)	-0.4453(5)	0.1274(2)	-0.0988(3)	0.054(2)
O(12)	-0.4778(7)	0.1513(2)	-0.4464(3)	0.083(4)
O(13)	-0.6528(7)	0.0762(3)	-0.3837(4)	0.084(4)
O(14)	-0.5613(7)	0.1121(3)	-0.4131(3)	0.077(4)
C(1)	-0.0171(8)	0.1702(3)	-0.1269(4)	0.049(3)
C(2)	-0.0816(8)	0.1426(3)	-0.1572(4)	0.053(4)
C(3)	-0.0813(8)	0.0853(3)	-0.1708(5)	0.060(4)
C(4)	-0.0154(9)	0.0552(4)	-0.1521(5)	0.074(5)
C(5)	0.0540(10)	0.0821(4)	-0.1227(5)	0.091(6)
C(6)	0.0517(10)	0.1391(4)	-0.1085(5)	0.079(6)
C(7)	0.0693(8)	0.2719(3)	-0.1014(5)	0.057(4)
C(8)	0.0973(11)	0.2641(5)	-0.1466(5)	0.075(5)
C(9)	0.1640(14)	0.2869(7)	-0.1443(6)	0.112(9)
C(10)	0.2087(13)	0.3169(6)	-0.0961(7)	0.107(8)
C(11)	0.1787(10)	0.3252(5)	-0.0516(6)	0.074(5)
C(12)	0.1082(9)	0.3043(4)	-0.0546(5)	0.070(5)
C(13)	-0.1103(7)	0.1403(3)	-0.0230(4)	0.051(4)
C(14)	-0.1709(8)	0.1088(3)	-0.0536(4)	0.058(4)
C(15)	-0.1722(8)	0.0499(3)	-0.0456(5)	0.059(4)
C(16)	-0.1118(10)	0.0237(4)	-0.0080(5)	0.078(5)
C(17)	-0.0502(8)	0.0532(3)	0.0227(5)	0.065(4)
C(18)	-0.0497(8)	0.1124(3)	0.0143(5)	0.055(3)
C(19)	-0.1168(8)	0.2387(3)	0.0429(4)	0.055(4)
C(20)	-0.0575(8)	0.2304(3)	0.0920(4)	0.055(4)
C(21)	-0.0631(10)	0.2456(4)	0.1455(5)	0.068(5)
C(22)	-0.1286(11)	0.2685(4)	0.1512(5)	0.072(5)
C(23)	-0.1871(10)	0.2779(4)	0.1017(5)	0.074(5)
C(24)	-0.1811(8)	0.2631(3)	0.0484(5)	0.055(4)
C(25)	-0.0237(7)	0.2408(3)	-0.0330(4)	0.049(3)
C(26)	-0.0300(8)	0.4195(3)	-0.1032(4)	0.047(3)
C(27)	-0.0037(8)	0.4331(3)	-0.0462(4)	0.056(4)

C(28)	0.0689(9)	0.4560(4)	-0.0233(5)	0.065(5)
C(29)	0.1132(9)	0.4639(4)	-0.0557(5)	0.065(4)
C(30)	0.0893(13)	0.4506(6)	-0.1136(6)	0.102(8)
C(31)	0.0160(12)	0.4275(6)	-0.1352(6)	0.090(6)
C(32)	-0.1607(7)	0.4401(3)	-0.1955(4)	0.046(3)
C(33)	-0.1617(8)	0.4980(3)	-0.1832(4)	0.060(4)
C(34)	-0.1882(8)	0.5358(3)	-0.2259(5)	0.056(4)
C(35)	-0.2129(8)	0.5192(3)	-0.2825(5)	0.056(4)
C(36)	-0.2118(9)	0.4626(3)	-0.2956(4)	0.060(4)
C(37)	-0.1833(7)	0.4226(3)	-0.2525(4)	0.043(3)
C(38)	-0.3029(8)	0.3582(3)	-0.0599(4)	0.048(3)
C(39)	-0.3685(10)	0.3269(4)	-0.0666(6)	0.068(4)
C(40)	-0.4115(9)	0.3348(4)	-0.0320(6)	0.072(4)
C(41)	-0.3929(10)	0.3752(4)	0.0127(5)	0.074(5)
C(42)	-0.3310(10)	0.4057(4)	0.0189(5)	0.065(4)
C(43)	-0.2849(9)	0.3977(3)	-0.0153(5)	0.064(4)
C(44)	-0.3077(7)	0.3663(3)	-0.1765(4)	0.050(3)
C(45)	-0.3405(9)	0.4201(3)	-0.1835(4)	0.063(4)
C(46)	-0.3826(9)	0.4371(4)	-0.2374(5)	0.069(4)
C(47)	-0.3935(9)	0.4006(4)	-0.2854(5)	0.070(5)
C(48)	-0.3618(9)	0.3479(3)	-0.2785(5)	0.062(4)
C(49)	-0.3179(7)	0.3314(3)	-0.2239(4)	0.051(3)
C(50)	-0.1737(7)	0.3937(3)	-0.0878(4)	0.049(3)
C(51)	-0.1409(7)	0.2094(3)	-0.3200(4)	0.044(3)
C(52)	-0.1773(7)	0.1633(3)	-0.3074(4)	0.046(3)
C(53)	-0.1952(7)	0.1167(3)	-0.3447(4)	0.051(3)
C(54)	-0.1774(7)	0.1176(3)	-0.3955(4)	0.045(3)
C(55)	-0.1211(7)	0.1628(3)	-0.4610(4)	0.049(3)
C(56)	-0.0888(8)	0.2085(3)	-0.4786(4)	0.054(4)
C(57)	-0.0750(7)	0.2584(3)	-0.4438(4)	0.052(3)
C(58)	-0.0936(7)	0.2608(3)	-0.3936(4)	0.046(3)
C(59)	-0.1244(7)	0.2132(3)	-0.3729(4)	0.043(3)
C(60)	-0.1412(7)	0.1644(3)	-0.4108(4)	0.044(3)
C(61)	-0.0883(10)	0.3191(4)	-0.3656(4)	0.055(4)
C(62)	-0.1117(8)	0.2530(3)	-0.2694(4)	0.046(3)
C(63)	-0.1973(8)	0.0677(3)	-0.4341(4)	0.058(4)
C(64)	-0.1341(8)	0.1115(3)	-0.4977(5)	0.050(3)
C(65)	-0.0078(14)	0.4034(5)	-0.3447(6)	0.119(9)
C(66)	0.0680(20)	0.4105(10)	-0.3504(10)	0.250(20)
C(67)	-0.0634(16)	0.4417(5)	-0.3833(6)	0.170(14)
C(68)	-0.0023(10)	0.4064(4)	-0.2819(5)	0.083(6)
C(69)	-0.3655(7)	0.1716(3)	-0.2319(4)	0.044(3)
C(70)	-0.3419(8)	0.1893(3)	-0.2778(4)	0.053(4)
C(71)	-0.3826(9)	0.1766(3)	-0.3337(4)	0.060(4)
C(72)	-0.4496(9)	0.1478(3)	-0.3440(4)	0.058(4)
C(73)	-0.5426(8)	0.1003(3)	-0.3098(4)	0.056(4)
C(74)	-0.5683(8)	0.0814(3)	-0.2657(5)	0.064(4)
C(75)	-0.5226(8)	0.0882(3)	-0.2083(4)	0.052(3)
C(76)	-0.4554(7)	0.1151(3)	-0.1955(4)	0.047(3)
C(77)	-0.4302(7)	0.1381(3)	-0.2401(4)	0.042(3)

C(78)	-0.4745(7)	0.1278(3)	-0.2981(4)	0.046(3)
C(79)	-0.3209(8)	0.1963(3)	-0.1742(4)	0.044(3)
C(80)	-0.4937(10)	0.1387(4)	-0.4042(5)	0.069(5)
C(81)	-0.5922(10)	0.0945(4)	-0.3705(5)	0.066(5)
C(82)	-0.4056(8)	0.1114(3)	-0.1335(4)	0.044(3)
C(83)	-0.4100(8)	0.1263(4)	-0.0353(4)	0.054(4)
C(84)	-0.3427(9)	0.1632(4)	-0.0173(5)	0.071(5)
C(85)	-0.3946(10)	0.0649(4)	-0.0166(5)	0.084(6)
C(86)	-0.4739(10)	0.1517(5)	-0.0144(5)	0.076(5)
O(15)	0.3747(6)	0.6803(3)	-0.5789(3)	0.070(3)
C(87)	0.3402(12)	0.6267(5)	-0.5804(7)	0.103(7)
C(88)	0.2958(10)	0.6272(4)	-0.5416(5)	0.077(5)
C(89)	0.2840(8)	0.6885(3)	-0.5318(4)	0.064(4)
C(90)	0.3178(9)	0.7182(4)	-0.5747(5)	0.071(5)
O(16)	0.5213(8)	0.5575(3)	-0.1037(4)	0.107(5)
C(91)	0.5094(11)	0.5078(4)	-0.0755(6)	0.095(7)
C(92)	0.5052(15)	0.4629(7)	-0.1088(10)	0.123(8)
C(93)	0.4753(14)	0.4846(8)	-0.1664(10)	0.121(7)
C(94)	0.5067(15)	0.5431(7)	-0.1642(6)	0.145(13)
O(17)	1.2079(9)	0.4975(5)	-0.2440(4)	0.119(6)
C(95)	1.2320(17)	0.4472(6)	-0.2045(10)	0.159(12)
C(96)	1.2768(11)	0.4833(6)	-0.1497(6)	0.093(6)
C(97)	1.2879(14)	0.5402(7)	-0.1704(9)	0.117(8)
C(98)	1.2625(17)	0.5378(7)	-0.2270(9)	0.140(11)
O(18)	0.2939(19)	0.7203(14)	-0.2305(10)	0.280(20)
C(99)	0.3540(40)	0.6776(14)	-0.2207(18)	0.470(70)
C(100)	0.4120(30)	0.6967(12)	-0.1742(18)	0.210(20)
C(101)	0.3770(20)	0.7395(18)	-0.1478(12)	0.230(20)
C(102)	0.3130(30)	0.7610(19)	-0.1968(18)	0.350(50)
O(19)	-0.2352(17)	0.0897(11)	0.1265(13)	0.336(15)
C(103)	-0.1960(20)	0.0700(20)	0.1830(17)	0.780(10)
C(104)	-0.1314(17)	0.0423(8)	0.1739(10)	0.171(9)
C(105)	-0.0986(16)	0.0902(12)	0.1530(13)	0.237(14)
C(106)	-0.1740(20)	0.1125(10)	0.1112(11)	0.208(12)
O(20)	0.1210(20)	0.8185(16)	0.7070(16)	0.770(80)
C(107)	0.1318(15)	0.8032(13)	0.6542(11)	0.250(30)
C(108)	0.0780(11)	0.7639(5)	0.6212(5)	0.080(5)
C(109)	0.0422(14)	0.7446(5)	0.6643(9)	0.169(12)
C(110)	0.0452(16)	0.8039(8)	0.6944(6)	0.189(19)

5.2.17 [Cu₂(C₅H₄NO)dppm]₂ (17)

Summenformel	C ₇₈ H ₇₆ Cu ₄ N ₄ O ₆ P ₄
Molare Masse [g/mol]	1543.47
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	b
	c
	α
	β
	γ
Volumen [Å ³]	1735.5(6)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.477
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.359
Messtemperatur [K]	203(2)
Messbereich 2 θ [°]	3.82-31.75
Gemessene Reflexe	8788
Unabhängige Reflexe	6912 (R _{int} = 0.0301)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4 σ (F ₀)	5121
Anzahl der verfeinerten Parameter	433
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.80/ -0.95
R-Werte [I < 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0410, wR ₂ = 0.1142
E ² -1	0.942
Goof	1.104

CCDC-Numer: 285878

5.2.18 [Cu₁₆(C₅H₄NO)₁₆dppm₁₆] (18)

Summenformel	C ₄₂₂ H ₅₂₆ Cu ₁₆ N ₁₆ O ₅₀ P ₁₆
Molare Masse [g/mol]	8134.75
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	20.577(4) Å
	b
	21.376(4) Å
	c
	24.778(5) Å
	α
	74.86(3)°
	β
	79.86(3)°
	γ
	74.60(3)°
Volumen [Å ³]	10075(4)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.341
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.958
Messtemperatur [K]	173(2)
Messbereich 2 θ [°]	2.62-54.22
Gemessene Reflexe	80497
Unabhängige Reflexe	40850 (R _{int} = 0.0768)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4 σ (F ₀)	23020
Anzahl der verfeinerten Parameter	1911
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	1.17 / -0.74
R-Werte [I < 2 σ (I)]	R ₁ = 0.04110, wR ₂ = 0.1217
E ² -1	0.896
GooF	0.986

CCDC-Numer: 285877

5.2.19 $1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{PPh}_3]_\infty$ (19)

Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}$
Molare Masse [g/mol]	780.96
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellkonstanten	a
	14.420(3) Å
	b
	11.679(2) Å
	c
	21.595(4) Å
	β
	92.03(3)°
Volumen [Å ³]	3634.6(13)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.427
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.978
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ [°]	3.78 – 54.12
Gemessene Reflexe	7555
Unabhängige Reflexe	4728 ($R_{\text{int}} = 0.0413$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4181
Anzahl der verfeinerten Parameter	427
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.31 / -0.32
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0317$, $wR_2 = 0.0819$
$ E^2 - 1 $	0.692
GooF	0.675
Flack-Parameter	-0.001(11)

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	0.1864(1)	-0.2329(1)	0.2563(1)	0.018(1)
P(1)	0.3094(1)	-0.1228(1)	0.2533(1)	0.017(1)
N(1)	0.1829(3)	-0.3467(2)	0.3296(1)	0.020(1)
N(2)	0.1541(2)	-0.3377(2)	0.1807(1)	0.018(1)
N(3)	0.0617(3)	-0.1439(2)	0.2529(2)	0.020(1)
O(1)	0.2443(3)	-0.3393(2)	0.4926(1)	0.031(1)
O(2)	0.2789(2)	-0.5186(2)	0.0761(1)	0.030(1)
O(3)	-0.0588(2)	-0.0084(2)	0.1235(1)	0.030(1)
C(1)	0.3076(3)	-0.0292(3)	0.1853(2)	0.020(1)
C(2)	0.3133(3)	0.0910(3)	0.1887(2)	0.022(1)
C(3)	0.3035(3)	0.1571(3)	0.1348(2)	0.027(1)
C(4)	0.2902(3)	0.1055(3)	0.0775(2)	0.027(1)
C(5)	0.2858(3)	-0.0135(3)	0.0738(2)	0.026(1)
C(6)	0.2931(3)	-0.0798(3)	0.1272(2)	0.025(1)
C(7)	0.3228(3)	-0.0226(3)	0.3184(2)	0.021(1)
C(8)	0.2427(3)	0.0134(3)	0.3468(2)	0.025(1)
C(9)	0.2472(4)	0.0941(3)	0.3940(2)	0.033(1)
C(10)	0.3330(4)	0.1383(3)	0.4134(2)	0.034(1)
C(11)	0.4132(4)	0.0997(3)	0.3877(2)	0.033(1)
C(12)	0.4086(3)	0.0206(3)	0.3391(2)	0.027(1)
C(13)	0.4220(3)	-0.1935(3)	0.2521(2)	0.021(1)
C(14)	0.4926(3)	-0.1623(3)	0.2137(2)	0.030(1)
C(15)	0.5770(4)	-0.2196(4)	0.2150(2)	0.034(1)
C(16)	0.5916(3)	-0.3096(3)	0.2563(2)	0.030(1)
C(17)	0.5227(4)	-0.3416(3)	0.2951(2)	0.034(1)
C(18)	0.4374(3)	-0.2859(3)	0.2929(2)	0.028(1)
C(19)	0.2081(3)	-0.3114(3)	0.3870(2)	0.022(1)
C(20)	0.2186(3)	-0.3850(3)	0.4375(2)	0.023(1)
C(21)	0.2020(4)	-0.5012(3)	0.4275(2)	0.027(1)
C(22)	0.1746(3)	-0.5378(3)	0.3688(2)	0.028(1)
C(23)	0.1653(3)	-0.4590(3)	0.3209(2)	0.024(1)
C(24)	0.2230(3)	-0.3886(3)	0.1510(2)	0.022(1)
C(25)	0.2080(3)	-0.4687(3)	0.1026(2)	0.022(1)
C(26)	0.1152(3)	-0.4910(3)	0.0841(2)	0.023(1)
C(27)	0.0447(3)	-0.4373(3)	0.1143(2)	0.023(1)
C(28)	0.0658(3)	-0.3620(3)	0.1628(2)	0.023(1)
C(29)	0.0419(3)	-0.0899(3)	0.1991(2)	0.023(1)
C(30)	-0.0485(3)	-0.0593(3)	0.1796(2)	0.024(1)
C(31)	-0.1211(3)	-0.0849(3)	0.2180(2)	0.024(1)
C(32)	-0.1001(3)	-0.1391(3)	0.2747(2)	0.027(1)
C(33)	-0.0090(3)	-0.1670(3)	0.2896(2)	0.025(1)
C(34)	0.4773(4)	0.7077(3)	0.5127(2)	0.038(1)
C(35)	0.5466(4)	0.3483(4)	0.5275(3)	0.050(1)
Cl(1)	0.4617(1)	0.8174(1)	0.4566(1)	0.052(1)
Cl(2)	0.5954(1)	0.6785(1)	0.5299(1)	0.041(1)
Cl(3)	0.5173(2)	0.4017(1)	0.4532(1)	0.081(1)
Cl(4)	0.4662(1)	0.2429(1)	0.5500(1)	0.045(1)

5.2.20 [Cu₃(C₉H₆NO)₂(dppm)₃][(C₉H₇NO)₂(C₉H₆NO)] (20)

Summenformel	C ₅₉₁ H ₆₂₅ Cu ₁₂ N ₁₉ O ₄₉ P ₂₄
Molare Masse [g/mol]	10284.00
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	14.489(3) Å
	b
	28.050(3) Å
	c
	32.873(3) Å
	α
	101.811(6)°
	β
	98.220(6)°
	γ
	95.810(6)°
Volumen [Å ³]	12825(3)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.331
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.633
Messtemperatur [K]	120(2)
Messbereich 2 θ [°]	2.56 – 54.3
Gemessene Reflexe	103909
Unabhängige Reflexe	52591 (R _{int} = 0.0855)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4 σ (F ₀)	2278
Anzahl der verfeinerten Parameter	910
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	1.23 / -0.64
R-Werte [I < 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0831, wR ₂ = 0.2391
E ² -1	0.975
GooF	0.909

CCDC-Numer: 285879

5.2.21 $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$ (21)

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Molare Masse [g/mol]	939.92
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten	a
	14.237(3) Å
	b
	10.811(2) Å
	c
	28.538(6) Å
	β
	101.95(3)°
Volumen [Å ³]	4297.3(15)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.453
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.111
Messtemperatur [K]	100(2)
Messbereich 2θ [°]	5.78 – 57.02
Gemessene Reflexe	12264
Unabhängige Reflexe	7438 ($R_{\text{int}} = 0.0469$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5745
Anzahl der verfeinerten Parameter	559
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.79 / -0.96
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0507$, $wR_2 = 0.1396$
$ E^2 - 1 $	0.928
GooF	1.076

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	0.2293(1)	0.3091(1)	0.3034(1)	0.011(1)
Cu(2)	0.2723(1)	0.4630(1)	0.2148(1)	0.011(1)
P(1)	0.2505(1)	0.3209(1)	0.3807(1)	0.011(1)
P(2)	0.2298(1)	0.3903(1)	0.1426(1)	0.012(1)
O(1)	0.3501(2)	0.3697(3)	0.2753(1)	0.012(1)
O(2)	-0.1623(2)	-0.0717(4)	0.2477(1)	0.013(1)
N(1)	0.6933(3)	0.1451(4)	0.2644(1)	0.013(1)
N(2)	0.1975(3)	0.1411(4)	0.2673(1)	0.014(1)
C(1)	0.7428(3)	0.1903(5)	0.2337(2)	0.017(1)
C(2)	0.7185(4)	0.2975(5)	0.2071(2)	0.015(1)
C(3)	0.6375(4)	0.3617(5)	0.2112(2)	0.013(1)
C(4)	0.5825(3)	0.3178(5)	0.2440(2)	0.012(1)
C(5)	0.4957(3)	0.3755(5)	0.2483(2)	0.012(1)
C(6)	0.4372(3)	0.3268(5)	0.2774(2)	0.012(1)
C(7)	0.4743(3)	0.2271(5)	0.3077(2)	0.014(1)
C(8)	0.5590(3)	0.1699(5)	0.3047(2)	0.013(1)
C(9)	0.6139(3)	0.2124(5)	0.2710(2)	0.012(1)
C(10)	0.2525(3)	0.1070(5)	0.2374(2)	0.014(1)
C(11)	0.2284(4)	0.0146(5)	0.2025(2)	0.018(1)
C(12)	0.1413(3)	-0.0430(5)	0.1973(2)	0.015(1)
C(13)	0.0780(3)	-0.0086(5)	0.2278(2)	0.013(1)
C(14)	-0.0137(3)	-0.0621(5)	0.2232(2)	0.014(1)
C(15)	-0.0751(3)	-0.0272(5)	0.2531(2)	0.011(1)
C(16)	-0.0385(3)	0.0589(5)	0.2904(2)	0.014(1)
C(17)	0.0497(3)	0.1137(5)	0.2955(2)	0.015(1)
C(18)	0.1107(3)	0.0813(5)	0.2636(1)	0.012(1)
C(19)	0.1510(3)	0.3185(6)	0.4126(2)	0.017(1)
C(20)	0.0905(4)	0.4205(6)	0.4061(2)	0.024(1)
C(21)	0.0168(4)	0.4316(8)	0.4312(2)	0.032(2)
C(22)	0.0033(4)	0.3360(7)	0.4629(2)	0.031(2)
C(23)	0.0609(4)	0.2340(7)	0.4682(2)	0.034(2)
C(24)	0.1363(4)	0.2241(6)	0.4437(2)	0.024(1)
C(25)	0.3160(3)	0.4524(5)	0.4098(2)	0.012(1)
C(26)	0.3329(4)	0.4703(5)	0.4597(2)	0.021(1)
C(27)	0.3846(4)	0.5690(6)	0.4810(2)	0.022(1)
C(28)	0.4199(4)	0.6568(6)	0.4529(2)	0.021(1)
C(29)	0.4027(4)	0.6420(5)	0.4038(2)	0.020(1)
C(30)	0.3517(4)	0.5409(5)	0.3820(2)	0.017(1)
C(31)	0.3262(3)	0.1909(5)	0.4046(2)	0.013(1)
C(32)	0.2951(4)	0.0718(5)	0.3910(2)	0.017(1)
C(33)	0.3547(4)	-0.0311(5)	0.4031(2)	0.016(1)
C(34)	0.4477(4)	-0.0130(6)	0.4272(2)	0.024(1)
C(35)	0.4808(4)	0.1047(7)	0.4408(2)	0.029(1)
C(36)	0.4203(4)	0.2052(5)	0.4303(2)	0.019(1)
C(37)	0.2803(3)	0.2450(5)	0.1256(2)	0.014(1)
C(38)	0.2307(4)	0.1699(6)	0.0889(2)	0.020(1)
C(39)	0.2719(4)	0.0579(6)	0.0792(2)	0.024(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(40)	0.3596(4)	0.0212(6)	0.1059(2)	0.025(1)
C(41)	0.4082(4)	0.0940(6)	0.1424(2)	0.021(1)
C(42)	0.3690(4)	0.2079(5)	0.1518(2)	0.018(1)
C(43)	0.2450(4)	0.4981(5)	0.0955(2)	0.017(1)
C(44)	0.2318(4)	0.6219(6)	0.1038(2)	0.025(1)
C(45)	0.2353(5)	0.7110(8)	0.0690(2)	0.035(2)
C(46)	0.2539(5)	0.6731(8)	0.0252(2)	0.038(2)
C(47)	0.2698(4)	0.5514(7)	0.0165(2)	0.029(2)
C(48)	0.2653(4)	0.4604(6)	0.0515(2)	0.022(1)
C(49)	0.1005(3)	0.3581(5)	0.1268(2)	0.017(1)
C(50)	0.0388(4)	0.4115(6)	0.0886(2)	0.019(1)
C(51)	-0.0595(4)	0.3823(7)	0.0792(2)	0.028(1)
C(52)	-0.0943(4)	0.2999(7)	0.1089(2)	0.028(1)
C(53)	-0.0331(4)	0.2473(6)	0.1475(2)	0.022(1)
C(54)	0.0640(4)	0.2765(5)	0.1569(2)	0.016(1)

5.2.22 $1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$ (22)

Summenformel	$\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{Cu}_3\text{NO}_{7.5}\text{P}_4$
Molare Masse [g/mol]	1417.89
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellkonstanten	a
	44.249(3) Å
	b
	14.038(2) Å
	c
	25.111(3) Å
	β
	115.616(4)°
Volumen [Å ³]	14065.6(14)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.339
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.043
Messtemperatur [K]	120
Messbereich 2θ [°]	3.08 – 52.00
Gemessene Reflexe	49858
Unabhängige Reflexe	13840 ($R_{\text{int}} = 0.1860$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6622
Anzahl der verfeinerten Parameter	785
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	1.75 / -0.77
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0962$, $wR_2 = 0.2439$
$ E^2 - 1 $	0.913
GooF	1.028

CCDC-Numer: 285880

5.2.23 [Cu₂(C₈H₄NO₂)₂(dppm)₂] (23)

Summenformel	C ₇₄ H ₆₈ Cu ₂ N ₂ O ₈ P ₄
Molare Masse [g/mol]	1364.26
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellkonstanten	a
	19.557(4) Å
	b
	13.890(3) Å
	c
	23.205(5) Å
	β
	96.11(3)°
Volumen [Å ³]	6268(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.446
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.842
Messtemperatur [K]	150(2)
Messbereich 2θ [°]	3.54 – 56.44
Gemessene Reflexe	25962
Unabhängige Reflexe	15158 (R _{int} = 0.0516)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	9755
Anzahl der verfeinerten Parameter	752
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.52 / -0.80
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.1264
E ² -1	0.921
GooF	0.876

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Cu(1)	0.2462(1)	0.6916(1)	0.5694(1)	0.023(1)
Cu(2)	0.2541(1)	0.8316(1)	0.4308(1)	0.024(1)
P(1)	0.1748(1)	0.8203(2)	0.5613(1)	0.023(1)
P(2)	0.2461(1)	0.9588(2)	0.4869(1)	0.020(1)
P(3)	0.2540(1)	0.5646(2)	0.5130(1)	0.024(1)
P(4)	0.3250(1)	0.7037(2)	0.4387(1)	0.023(1)
N(1)	0.2742(5)	0.6864(7)	0.6532(4)	0.032(2)
N(2)	0.2245(4)	0.8345(7)	0.3462(3)	0.024(2)
O(1)	0.3141(5)	0.8438(5)	0.6669(3)	0.035(2)
O(2)	0.2289(4)	0.5404(5)	0.6735(3)	0.034(2)
O(3)	0.2721(5)	0.9871(6)	0.3269(4)	0.043(2)
O(4)	0.1854(4)	0.6792(6)	0.3330(3)	0.034(2)
C(1)	0.1349(4)	0.8230(7)	0.6278(4)	0.024(2)
C(2)	0.1513(6)	0.8873(7)	0.6708(5)	0.034(2)
C(3)	0.1272(6)	0.8815(9)	0.7260(5)	0.046(3)
C(5)	0.0710(7)	0.7301(11)	0.6936(5)	0.050(3)
C(4)	0.0892(7)	0.7936(10)	0.7362(6)	0.050(3)
C(6)	0.0943(6)	0.7434(8)	0.6402(4)	0.030(2)
C(7)	0.1017(6)	0.8266(9)	0.5052(4)	0.035(2)
C(8)	0.1054(6)	0.7698(8)	0.4534(5)	0.033(3)
C(9)	0.0515(6)	0.7791(8)	0.4078(3)	0.038(3)
C(10)	-0.0048(5)	0.8339(11)	0.4147(6)	0.058(4)
C(11)	-0.0099(6)	0.8823(9)	0.4655(5)	0.035(3)
C(12)	0.0407(6)	0.8794(8)	0.5104(5)	0.034(2)
C(13)	0.3277(5)	1.0196(7)	0.4976(4)	0.023(2)
C(14)	0.3696(5)	1.0240(8)	0.5517(5)	0.030(2)
C(15)	0.4318(6)	1.0687(8)	0.5560(5)	0.036(3)
C(16)	0.4567(6)	1.1088(8)	0.5073(5)	0.035(3)
C(17)	0.4204(5)	1.1033(8)	0.4549(4)	0.030(2)
C(18)	0.3541(6)	1.0570(8)	0.4503(5)	0.032(2)
C(19)	0.1904(5)	1.0532(7)	0.4563(4)	0.030(2)
C(20)	0.1922(4)	1.1477(7)	0.4801(4)	0.026(2)
C(21)	0.1487(7)	1.2150(9)	0.4583(5)	0.048(3)
C(22)	0.1010(6)	1.1955(10)	0.4114(5)	0.038(3)
C(23)	0.0909(6)	1.1049(7)	0.3854(4)	0.029(2)
C(24)	0.1386(6)	1.0379(7)	0.4105(4)	0.027(2)
C(25)	0.2185(5)	0.9383(6)	0.5575(4)	0.021(2)
C(26)	0.3127(4)	0.4676(6)	0.5422(4)	0.021(2)
C(27)	0.3598(6)	0.4928(8)	0.5891(5)	0.030(2)
C(28)	0.4027(6)	0.4151(10)	0.6084(5)	0.037(3)
C(29)	0.4030(6)	0.3225(9)	0.5878(4)	0.031(2)
C(30)	0.3517(4)	0.3012(6)	0.5421(4)	0.023(2)
C(31)	0.3061(5)	0.3760(7)	0.5184(4)	0.032(2)
C(32)	0.1689(5)	0.5040(6)	0.4975(4)	0.022(2)
C(33)	0.1310(5)	0.4972(7)	0.4450(4)	0.025(2)
C(34)	0.0654(5)	0.4509(8)	0.4410(4)	0.029(2)
C(35)	0.0418(6)	0.4119(8)	0.4894(5)	0.032(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(36)	0.0829(6)	0.4192(8)	0.5440(5)	0.036(3)
C(37)	0.1437(5)	0.4647(7)	0.5494(4)	0.024(2)
C(38)	0.3666(6)	0.7030(8)	0.3709(3)	0.030(2)
C(39)	0.4083(6)	0.7802(8)	0.3596(5)	0.038(3)
C(40)	0.4325(6)	0.7886(8)	0.3056(5)	0.033(2)
C(41)	0.4151(5)	0.7191(7)	0.2620(4)	0.032(2)
C(42)	0.3720(7)	0.6505(9)	0.2726(4)	0.041(3)
C(43)	0.3511(7)	0.6329(9)	0.3263(5)	0.039(3)
C(44)	0.3967(4)	0.7001(7)	0.4967(4)	0.022(2)
C(45)	0.4522(6)	0.6417(8)	0.4904(4)	0.031(2)
C(46)	0.5079(7)	0.6404(11)	0.5348(6)	0.049(3)
C(47)	0.5030(6)	0.6964(9)	0.5852(4)	0.042(3)
C(48)	0.4444(6)	0.7543(10)	0.5899(5)	0.048(3)
C(49)	0.3915(6)	0.7509(8)	0.5459(4)	0.030(2)
C(50)	0.2862(6)	0.5838(8)	0.4396(4)	0.029(2)
C(51)	0.2929(6)	0.7635(8)	0.6876(5)	0.030(2)
C(52)	0.2810(5)	0.7452(7)	0.7477(4)	0.022(2)
C(53)	0.2909(7)	0.8080(10)	0.7960(5)	0.042(3)
C(54)	0.2677(8)	0.7687(10)	0.8467(5)	0.047(3)
C(55)	0.2438(7)	0.6733(9)	0.8492(4)	0.048(3)
C(56)	0.2360(7)	0.6183(10)	0.8006(5)	0.042(3)
C(57)	0.2554(5)	0.6546(5)	0.7486(4)	0.024(2)
C(58)	0.2514(5)	0.6197(7)	0.6896(5)	0.032(2)
C(59)	0.2494(5)	0.9082(7)	0.3119(3)	0.026(2)
C(60)	0.2436(6)	0.8659(8)	0.2492(4)	0.036(3)
C(61)	0.2642(6)	0.9086(8)	0.2008(4)	0.028(2)
C(62)	0.2574(7)	0.8496(8)	0.1499(5)	0.046(3)
C(63)	0.2282(8)	0.7592(10)	0.1504(5)	0.048(3)
C(64)	0.2113(7)	0.7190(8)	0.2017(4)	0.035(3)
C(65)	0.2159(6)	0.7708(8)	0.2507(5)	0.033(2)
C(66)	0.2056(5)	0.7509(7)	0.3146(3)	0.023(2)
O(5)	0.4629(3)	0.7149(4)	0.7498(3)	0.053(1)
C(67)	0.4363(6)	0.6135(8)	0.7530(5)	0.066(3)
C(68)	0.5026(5)	0.5551(6)	0.7316(3)	0.057(2)
O(6)	0.0309(12)	0.8040(16)	0.2428(12)	0.244(10)
C(69)	0.0586(5)	0.9057(6)	0.2659(4)	0.054(2)
C(70)	-0.0300(60)	0.9710(70)	0.2860(50)	0.740(80)
O(7)	0.4940(5)	1.0182(6)	0.1927(4)	0.093(2)
C(71)	0.4506(5)	1.0323(6)	0.2154(4)	0.048(2)
C(72)	0.4438(5)	1.0520(7)	0.2743(4)	0.062(2)
O(8)	-0.0400(60)	0.4560(70)	0.7960(40)	0.950(80)
C(73)	0.0615(6)	0.4930(9)	0.7732(5)	0.071(3)
C(74)	0.0287(6)	0.4680(7)	0.7104(4)	0.061(2)

5.2.24 [Mg(C₉H₆NO)₂(1,10-Phe)₂] (24)

Summenformel	C ₅₀ H ₄₄ MgN ₆ O ₄
Molare Masse [g/mol]	817.22
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	10.484(2) Å
	b
	14.795(3) Å
	c
	14.843(3) Å
	α
	113.51(3)°
	β
	95.87(3)°
	γ
	99.61(3)°
Volumen [Å ³]	2044.9(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.327
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.099
Messtemperatur [K]	100(2)
Messbereich 2 θ [°]	3.04 – 56.62
Gemessene Reflexe	16273
Unabhängige Reflexe	9174 ($R_{\text{int}} = 0.0866$)
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4627
Anzahl der verfeinerten Parameter	550
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.59 / -0.66
R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1373$
$ E^2 - 1 $	0.921
Goof	0.908

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Mg(1)	-0.5334(1)	0.1683(1)	0.3165(1)	0.025(1)
O(1)	-0.6458(3)	0.1948(2)	0.2191(2)	0.032(1)
O(2)	-0.5895(2)	0.2418(2)	0.4445(2)	0.029(1)
O(3)	-0.8484(3)	0.1221(2)	-0.1913(2)	0.037(1)
O(4)	-0.5788(4)	-0.2268(3)	0.0144(4)	0.100(2)
N(1)	-0.7586(3)	0.5243(2)	0.1650(2)	0.032(1)
N(2)	-1.0619(3)	0.3129(2)	0.5623(2)	0.031(1)
N(3)	-0.3564(3)	0.2904(2)	0.3626(2)	0.027(1)
N(4)	-0.4009(3)	0.1099(2)	0.2019(2)	0.026(1)
N(5)	-0.6593(3)	0.0138(2)	0.2532(2)	0.027(1)
N(6)	-0.4320(3)	0.0825(2)	0.3870(2)	0.024(1)
C(1)	-0.8212(4)	0.5098(3)	0.0771(3)	0.033(1)
C(2)	-0.8678(4)	0.4145(3)	-0.0043(3)	0.034(1)
C(3)	-0.8474(4)	0.3305(3)	0.0072(2)	0.030(1)
C(4)	-0.7495(3)	0.2584(2)	0.1161(2)	0.026(1)
C(5)	-0.6791(4)	0.2703(2)	0.2051(3)	0.030(1)
C(6)	-0.6407(4)	0.3722(2)	0.2847(3)	0.032(1)
C(7)	-0.6688(4)	0.4529(2)	0.2699(2)	0.032(1)
C(8)	-0.7371(4)	0.4405(2)	0.1776(2)	0.028(1)
C(9)	-0.7800(3)	0.3404(2)	0.0989(2)	0.026(1)
C(10)	-1.0622(4)	0.3714(2)	0.6566(3)	0.034(1)
C(11)	-0.9480(4)	0.4193(2)	0.7312(3)	0.033(1)
C(12)	-0.8282(4)	0.4049(2)	0.7062(2)	0.030(1)
C(13)	-0.7019(3)	0.3249(2)	0.5741(2)	0.027(1)
C(14)	-0.6991(3)	0.2627(2)	0.4746(2)	0.025(1)
C(15)	-0.8228(3)	0.2215(2)	0.4057(2)	0.028(1)
C(16)	-0.9391(4)	0.2385(2)	0.4349(2)	0.028(1)
C(17)	-0.9419(3)	0.2989(2)	0.5364(2)	0.026(1)
C(18)	-0.8210(3)	0.3433(2)	0.6058(2)	0.026(1)
C(19)	-0.3351(4)	0.3795(2)	0.4409(2)	0.029(1)
C(20)	-0.2249(4)	0.4583(2)	0.4649(3)	0.033(1)
C(21)	-0.1314(4)	0.4421(3)	0.4042(3)	0.033(1)
C(22)	-0.0534(4)	0.3253(3)	0.2574(3)	0.037(1)
C(23)	-0.0747(4)	0.2334(3)	0.1781(3)	0.038(1)
C(24)	-0.2211(4)	0.0617(3)	0.0741(3)	0.036(1)
C(25)	-0.3357(4)	-0.0062(3)	0.0565(3)	0.035(1)
C(26)	-0.4241(4)	0.0207(2)	0.1224(2)	0.031(1)
C(27)	-0.2866(3)	0.1773(2)	0.2184(2)	0.027(1)
C(28)	-0.2627(4)	0.2748(2)	0.3036(2)	0.028(1)
C(29)	-0.1481(4)	0.3487(3)	0.3221(3)	0.031(1)
C(30)	-0.1916(4)	0.1577(3)	0.1560(3)	0.032(1)
C(31)	-0.7684(4)	-0.0196(3)	0.1850(2)	0.031(1)
C(32)	-0.8433(4)	-0.1195(3)	0.1451(3)	0.033(1)
C(33)	-0.8032(4)	-0.1861(3)	0.1781(3)	0.034(1)
C(34)	-0.6368(4)	-0.2189(2)	0.2888(3)	0.034(1)
C(35)	-0.5251(4)	-0.1832(2)	0.3583(2)	0.030(1)
C(36)	-0.3340(4)	-0.0418(3)	0.4651(2)	0.032(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(37)	-0.2675(4)	0.0574(3)	0.4945(3)	0.032(1)
C(38)	-0.3208(4)	0.1167(2)	0.4531(2)	0.027(1)
C(39)	-0.4968(3)	-0.0162(2)	0.3570(2)	0.026(1)
C(40)	-0.6176(3)	-0.0527(2)	0.2854(2)	0.026(1)
C(41)	-0.6874(4)	-0.1549(2)	0.2493(2)	0.028(1)
C(42)	-0.4500(4)	-0.0808(2)	0.3945(2)	0.029(1)
C(43)	-0.8160(4)	0.1796(3)	-0.2479(3)	0.037(1)
C(44)	-0.9279(4)	0.1383(3)	-0.3372(3)	0.037(1)
C(45)	-0.9838(4)	0.0294(2)	-0.3504(3)	0.033(1)
C(46)	-0.9013(4)	0.0210(2)	-0.2647(3)	0.034(1)
C(47)	-0.6288(7)	-0.3215(6)	-0.0778(6)	0.101(2)
C(48)	-0.5967(8)	-0.4046(4)	-0.0566(3)	0.084(2)
C(49)	-0.5078(5)	-0.3568(4)	0.0419(5)	0.078(2)
C(50)	-0.4764(5)	-0.2453(4)	0.0682(4)	0.056(1)

5.2.25 [Na(1,10-Phe)₃][(C₉H₇NO)(C₉H₆NO)] (25)

Summenformel	C ₅₈ H ₄₇ N ₈ NaO ₄
Molare Masse [g/mol]	959.03
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Zellkonstanten	a
	13.344(3) Å
	b
	11.265(2) Å
	c
	32.352(7) Å
	β
	100.66(3)°
Volumen [Å ³]	4779.2(17)
Z	4
Röntgenographische Dichte [cm ⁻¹]	1.330
Diffraktometer	STOE STADI 4
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.095
Messtemperatur [K]	150(2)
Messbereich 2θ [°]	7.36 – 63.78
Gemessene Reflexe	37107
Unabhängige Reflexe	11406 (R _{int} = 0.0858)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	7029
Anzahl der verfeinerten Parameter	645
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	1.54 / -1.72
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0899, wR ₂ = 0.2254
E ² -1	1.018
GooF	1.485

Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Na(1)	0.9637(1)	0.3624(1)	0.3654(1)	0.028(1)
N(1)	0.9069(2)	0.3800(2)	0.4334(1)	0.031(1)
N(2)	1.0225(2)	0.1927(2)	0.4133(1)	0.034(1)
N(3)	0.8265(2)	0.3057(2)	0.3082(1)	0.030(1)
N(4)	1.0254(2)	0.2428(2)	0.3072(1)	0.027(1)
N(5)	1.1244(2)	0.4708(2)	0.3818(1)	0.026(1)
N(6)	0.9426(2)	0.5816(2)	0.3504(1)	0.028(1)
N(7)	0.4084(2)	0.1456(2)	-0.0022(1)	0.033(1)
N(8)	0.6007(2)	0.6586(3)	0.1233(1)	0.040(1)
C(1)	0.8515(3)	0.4675(3)	0.4437(1)	0.038(1)
C(2)	0.8414(3)	0.4927(3)	0.4845(1)	0.046(1)
C(3)	0.8922(3)	0.4248(4)	0.5166(1)	0.047(1)
C(4)	0.9523(3)	0.3302(3)	0.5075(1)	0.039(1)
C(5)	1.0086(3)	0.2564(4)	0.5393(1)	0.051(1)
C(6)	1.0633(3)	0.1642(4)	0.5295(1)	0.050(1)
C(7)	1.0696(3)	0.1391(3)	0.4870(1)	0.038(1)
C(8)	1.1242(3)	0.0411(3)	0.4756(1)	0.048(1)
C(9)	1.1263(3)	0.0225(3)	0.4349(1)	0.052(1)
C(10)	1.0751(3)	0.1005(3)	0.4047(1)	0.043(1)
C(11)	1.0176(2)	0.2119(3)	0.4544(1)	0.030(1)
C(12)	0.9571(2)	0.3105(3)	0.4649(1)	0.029(1)
C(13)	0.7302(2)	0.3367(3)	0.3067(1)	0.037(1)
C(14)	0.6475(3)	0.2860(3)	0.2803(1)	0.042(1)
C(15)	0.6657(3)	0.1975(3)	0.2541(1)	0.041(1)
C(16)	0.7659(2)	0.1586(3)	0.2541(1)	0.030(1)
C(17)	0.7893(3)	0.0639(3)	0.2284(1)	0.035(1)
C(18)	0.8859(3)	0.0283(3)	0.2296(1)	0.033(1)
C(19)	0.9693(2)	0.0882(3)	0.2561(1)	0.027(1)
C(20)	1.0711(3)	0.0576(3)	0.2567(1)	0.034(1)
C(21)	1.1470(2)	0.1183(3)	0.2816(1)	0.033(1)
C(22)	1.1199(2)	0.2109(3)	0.3062(1)	0.032(1)
C(23)	0.9490(2)	0.1829(2)	0.2819(1)	0.023(1)
C(24)	0.8450(2)	0.2170(3)	0.2816(1)	0.025(1)
C(25)	1.2115(2)	0.4199(3)	0.3984(1)	0.031(1)
C(26)	1.3059(2)	0.4772(3)	0.4039(1)	0.034(1)
C(27)	1.3088(2)	0.5919(3)	0.3905(1)	0.034(1)
C(28)	1.2177(2)	0.6497(3)	0.3729(1)	0.029(1)
C(29)	1.2163(3)	0.7688(3)	0.3578(1)	0.037(1)
C(30)	1.1275(3)	0.8224(3)	0.3414(1)	0.038(1)
C(31)	1.0316(2)	0.7620(3)	0.3388(1)	0.030(1)
C(32)	0.9373(3)	0.8167(3)	0.3227(1)	0.037(1)
C(33)	0.8491(3)	0.7551(3)	0.3212(1)	0.037(1)
C(34)	0.8559(2)	0.6371(3)	0.3353(1)	0.032(1)
C(35)	1.0308(2)	0.6433(3)	0.3524(1)	0.025(1)
C(36)	1.1264(2)	0.5858(3)	0.3695(1)	0.024(1)
C(37)	0.3863(3)	0.2531(3)	-0.0176(1)	0.038(1)
C(38)	0.3627(3)	0.3484(3)	0.0067(1)	0.041(1)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(39)	0.3594(3)	0.3306(3)	0.0485(1)	0.036(1)
C(40)	0.3829(2)	0.1928(3)	0.1088(1)	0.031(1)
C(41)	0.4076(2)	0.0803(3)	0.1254(1)	0.029(1)
C(42)	0.4313(2)	-0.0099(3)	0.0979(1)	0.030(1)
C(43)	0.4310(2)	0.0133(3)	0.0565(1)	0.029(1)
C(44)	0.4074(2)	0.1275(3)	0.0395(1)	0.025(1)
C(45)	0.3821(2)	0.2175(3)	0.0664(1)	0.027(1)
C(46)	0.5784(3)	0.5516(3)	0.1069(1)	0.044(1)
C(47)	0.5501(3)	0.4552(3)	0.1286(1)	0.038(1)
C(48)	0.5466(2)	0.4663(3)	0.1703(1)	0.033(1)
C(49)	0.5752(2)	0.5955(3)	0.2338(1)	0.027(1)
C(50)	0.5985(2)	0.7060(3)	0.2522(1)	0.028(1)
C(51)	0.6207(2)	0.8004(3)	0.2259(1)	0.030(1)
C(52)	0.6199(2)	0.7842(3)	0.1839(1)	0.032(1)
C(53)	0.5969(2)	0.6724(3)	0.1649(1)	0.029(1)
C(54)	0.5724(2)	0.5770(3)	0.1905(1)	0.027(1)
C(55)	0.6778(5)	0.2153(5)	0.5213(1)	0.087(2)
C(56)	0.6459(4)	0.1818(5)	0.4478(1)	0.076(2)
C(57)	0.6918(3)	0.1654(3)	0.4102(1)	0.047(1)
C(58)	0.7743(4)	0.0335(4)	0.3723(1)	0.070(1)
O(1)	0.4108(2)	0.0521(2)	0.1656(1)	0.040(1)
O(2)	0.5999(2)	0.7288(2)	0.2921(1)	0.037(1)
O(4)	0.7470(2)	0.0600(2)	0.4111(1)	0.057(1)
O(3)	0.7191(4)	0.1875(4)	0.4822(1)	0.238(2)

5.2.26 [Cu₅(Ph₂PCHPh₂)₂(dppm)(O^tBu)Cl₂] (26)

Summenformel	C _{79.30} H _{73.60} Cl _{2.60} Cu ₅ OP ₆
Molare Masse [g/mol]	1638.27
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/m</i>
Zellkonstanten	a
	12.5830(6) Å
	b
	23.0010(19) Å
	c
	13.4990(12) Å
	β
	111.710(7)°
Volumen [Å ³]	3629.8(5)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.499
Diffraktometer	STOE STADI 4
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.714
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2θ [°]	7.82 – 55.00
Gemessene Reflexe	26241
Unabhängige Reflexe	8010 (R _{int} = 0.0668)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	5462
Anzahl der verfeinerten Parameter	441
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	2.38 / -1.09
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0573, wR ₂ = 0.1413
E ² -1	0.991
GooF	1.076

CCDC-Numer: 613496

5.2.27 [Cu₃(dppm)₃Br₂][CuBr₂] (27)

Summenformel	C ₈₃ H ₈₆ Br ₄ Cu ₄ O ₄ P ₆
Molare Masse [g/mol]	1907.14
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten	a
	15.8093(2) Å
	b
	25.1947(5) Å
	c
	40.2646(6) Å
Volumen [Å ³]	16037.8(4)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.580
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.208
Messtemperatur [K]	110(2)
Messbereich 2θ [°]	3.20 – 52.06
Gemessene Reflexe	72288
Unabhängige Reflexe	15754 (R _{int} = 0.0500)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	12277
Anzahl der verfeinerten Parameter	910
Max. / min Restelektronendichte [Å ⁻³]	2.73 / -1.29
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0413, wR ₂ = 0.1074
E ² -1	0.950
GooF	1.042

CCDC-Numer: 613497

5.2.28 [Co₂Na₂(O^tBu)₆(thf)₂] (28)

Summenformel	C ₃₂ H ₇₀ Co ₂ Na ₂ O ₈
Molare Masse [g/mol]	746.72
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten	a
	15.166(3) Å
	b
	15.301(3) Å
	c
	17.863(4) Å
Volumen [Å ³]	4145.2(14)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.197
Diffraktometer	STOE STADI 4
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.861
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2θ [°]	4.34 – 31.95
Gemessene Reflexe	26890
Unabhängige Reflexe	5441 (R _{int} = 0.0379)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	3865
Anzahl der verfeinerten Parameter	199
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.88 / -0.41
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.04110, wR ₂ = 0.1217
E ² -1	1.184
Goof	1.150

CCDC-Numer: 258123

5.2.29 [Co₂K₂(O^tBu)₆] (29)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ Co ₂ K ₂ O ₆
Molare Masse [g/mol]	634.74
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a
	9.895(2) Å
	b
	10.070(2) Å
	c
	10.295(2) Å
	α
	61.69(3)°
	β
	65.47(3)°
	γ
	80.57(3)°
Volumen [Å ³]	820.9(2)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.284
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.294
Messtemperatur [K]	213(2)
Messbereich 2 θ [°]	3.29-26.01
Gemessene Reflexe	6433
Unabhängige Reflexe	2961 (R _{int} = 0.0317)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4 σ (F ₀)	2662
Anzahl der verfeinerten Parameter	262
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.32 / -0.34
R-Werte [I < 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0299, wR ₂ = 0.0784
E ² -1	0.862
GooF	1.079

CCDC-Numer: 258124

5.2.30 [Co₂Rb₂(O^tBu)₆(thf)] (30)

Summenformel	C ₂₈ H ₆₂ Co ₂ O ₈ Rb ₂
Molare Masse [g/mol]	815.58
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellkonstanten	a
	10.837(2) Å
	b
	12.684(3) Å
	c
	13.937(3) Å
	β
	93.55(3)°
Volumen [Å ³]	1912.0(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.417
Diffraktometer	STOE CCD
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.435
Messtemperatur [K]	200(2)
Messbereich 2θ [°]	2.17 – 28.17
Gemessene Reflexe	5862
Unabhängige Reflexe	3431 (R _{int} = 0.0513)
Unabhängige Reflexe mit F ₀ > 4σ (F ₀)	2319
Anzahl der verfeinerten Parameter	181
Max. / min Restelektronendichte [Å ³]	0.72 / -0.56
R-Werte [I < 2σ(I)]	R ₁ = 0.0611, wR ₂ = 0.1369
E ² -1	0.862
GooF	1.036

CCDC-Numer: 258125

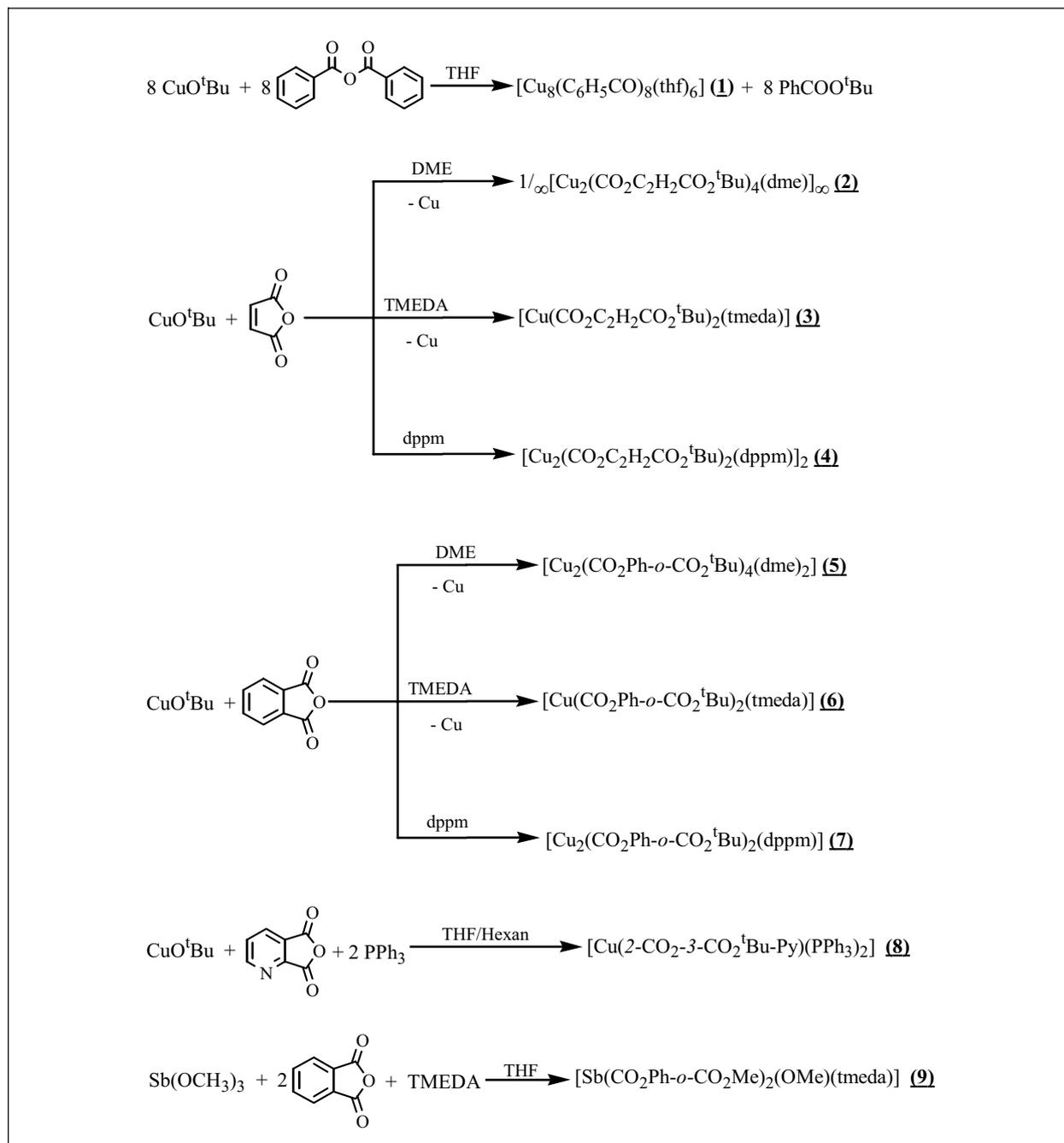
6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte:

1. Die Untersuchungen neuer Komplexe von Metallalkoxyverbindungen mit Mono- und Dicarbonsäureanhydriden.
2. Der zweite Teil beinhaltet die Reaktionen von Metallalkoxiden mit *N*-Donor-Liganden.
3. Im dritten Teil werden Reaktionen von CuO^tBu mit Phosphanen beschrieben.
4. Der letzte Teil befasst sich mit der Darstellung neuer Alkoxy metallalkoxide des Kobalt.

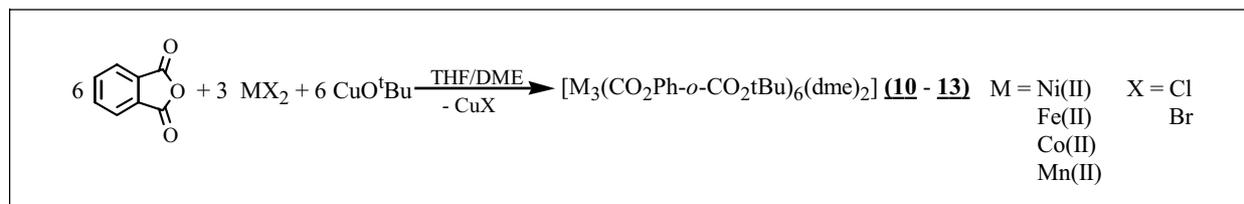
6.1 Die Reaktionen von Metallalkoxiden mit Mono- und Dicarbonsäureanhydriden

Bei den im ersten Teil diskutierten Synthesen von CuO^tBu mit Monocarbonsäureanhydriden bilden sich neue Carboxyl-Kupferverbindungen **(1)** – **(8)** (Schema 6.1). Durch die Umsetzung von CuO^tBu mit organischen Anhydriden und Variation der Reaktionsbedingungen konnten neuartige ein- oder zweiwertige Kupfer-Carboxyl-Komplexe **(2)** – **(8)** dargestellt werden. Die entstandene Verbindungen enthalten neue esterfunktionalisierte Carboxyl-Liganden. Zur Modifikation der Reaktionen wurden neue Metallalkoxyverbindungen. Durch Umsetzung von Sb(OMe)₃ mit Phthalsäureanhydrid und TMEDA wurde die Verbindung **(9)** erhalten (Schema 6.1).



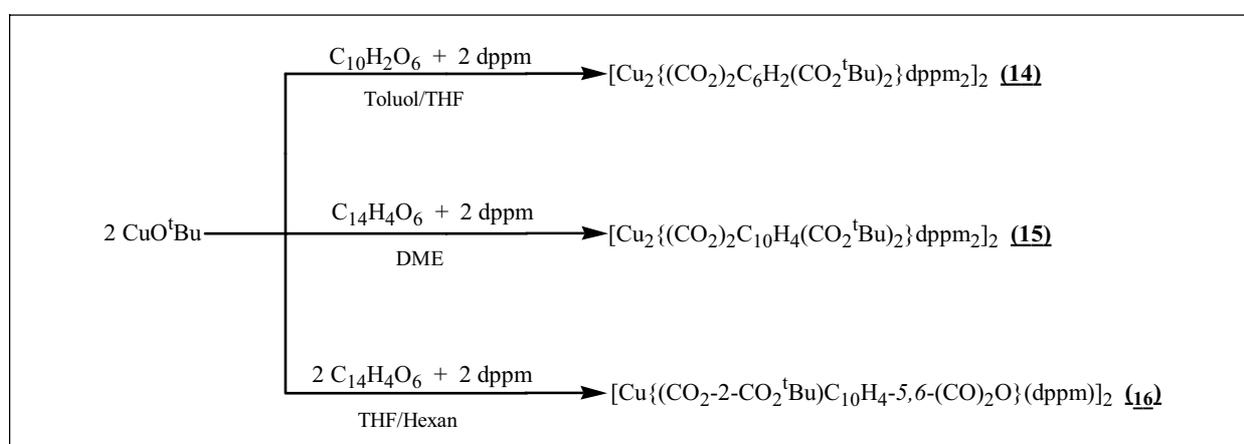
Schema 6.1 Übersicht über die Reaktionen von Metallalkoxiden und Monocarbonsäureanhydriden

CuO^tBu wurde auch in Metathesereaktionen eingesetzt, wobei neue Carboxyl-Verbindungen (**10** - **13**) der zweiwertigen Metalle Mn, Fe, Co und Ni erhalten wurden (Schema 6.2).



Schema 6.2 Metathesereaktion von CuO^tBu, Phthalsäureanhydrid mit zweiwertigen Metallsalzen.

Als weitere Modifikationen wurden CuO^tBu mit Dicarbonsäureanhydride so wie Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-dianhydrid und 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid umgesetzt und neue Verbindungen **(10)** – **(12)** erhalten (Schema 6.3).



Schema 6.3 Übersicht über die Darstellung der Verbindungen **(10)** bis **(12)**

6.2 Die Reaktionen von Metallalkoxiden mit N-Donor-Liganden

Durch Umsetzung von CuO^tBu mit Hydroxy-N-Donor-Liganden konnten die Verbindungen **(17)** – **(23)** (Abbildung 6.4) in einkristalliner Form isoliert werden. Während der Reaktionen deprotoniert CuO^tBu die Hydroxygruppe und die Liganden können als Brückenliganden binden. Über Auswechslung der Hydroxyliganden und Phosphan-Liganden wurde die makrozyklische Verbindung **(18)**, die ionische Verbindung **(20)** oder das 2-D-Polymer **(21)** erhalten. Die Verbindung **(22)** ist das erste einwertige Kupfer-1D-Polymer das eine Carboxyl-Estergruppe und eine 3-Hydroxypyridingruppe bestehen enthält.

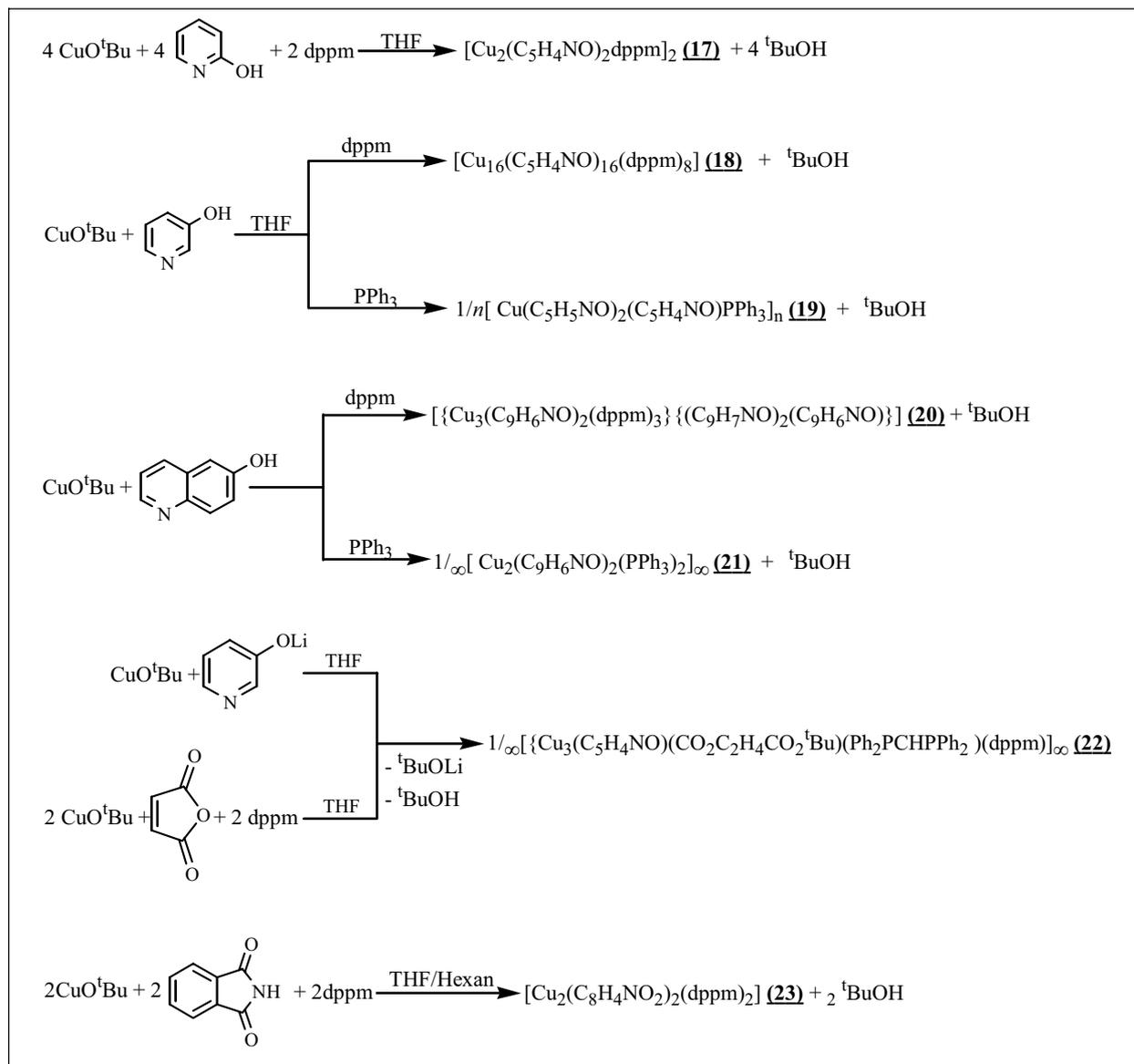
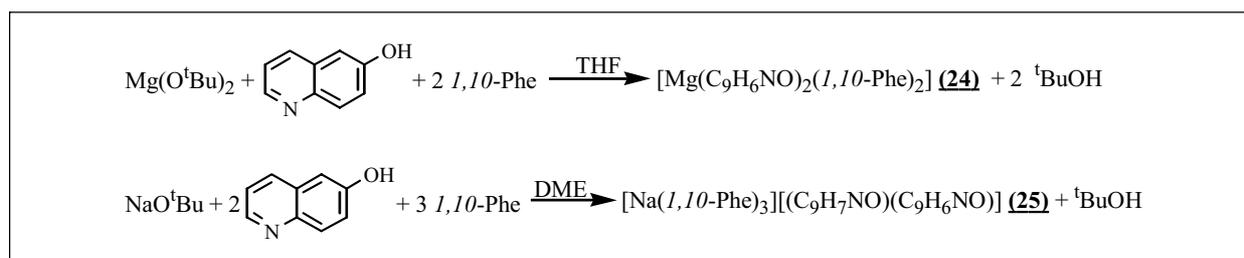


Abbildung 6.4 Umsetzung von CuO^tBu mit N-Donor-Liganden

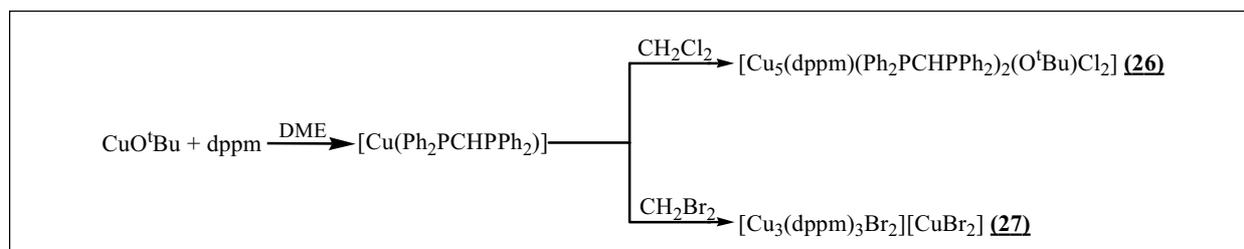
Bei Reaktionen von NaO^tBu und Mg(O^tBu)₂ mit N-Donor-Liganden erhält man die Verbindungen (24) und (25) erhalten (Schema 6.5). NaO^tBu und Mg(O^tBu)₂ reagieren wie zuvor CuO^tBu mit N-H aziden Verbindungen.



Schema 6.5 Übersicht über die Reaktionen von Metallalkoxiden und N-Donor-Liganden

6.3 Reaktionen von CuO^tBu mit Phosphanen

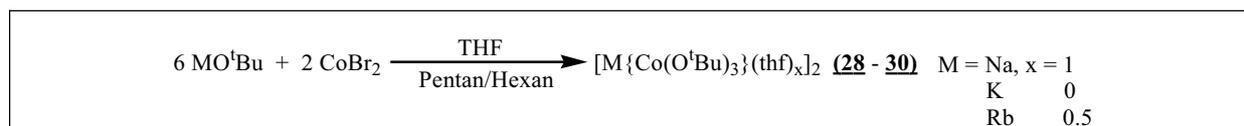
Bei der Reaktion von CuO^tBu mit dppm in DME bildet sich ein unlöslicher Niederschlag, der sich durch Zusatz von CH₂Cl₂ oder CH₂Br₂ auflöst, wobei die Verbindungen **(25)** und **(26)** entstehen (Schema 6.6).



Schema 6.6 Synthese von Verbindungen **(25)** und **(26)**

6.4 Darstellung neuer Alkalimetall-Kobalt-Alkoxide

Die Reaktionen von Alkalimetallalkoxiden und CoBr₂ in polaren Lösungsmitteln ergeben die drei neuen Verbindungen **(28)** – **(30)** (Schema 6.7). Die drei Komplexe unterscheiden sich durch die THF-Koordination. Anhand von **(29)** konnte mit Hilfe von DFT-Untersuchungen gezeigt werden, dass keine agostischen Wechselwirkungen in **(29)** vorliegen und kurze Metall-H-Abstände das Resultat von Packungseffekten sind.



Schema 6.7 Umsetzung der Alkalimetallalkoxiden mit CoBr₂

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass CuO^tBu in Reaktionen mit organischen Säureanhydriden sehr reaktiv ist. Die Stabilität des einwertigen Kupfers hängt vom eingesetzten Lösungsmittel ab, aber auch von den eingesetzten Liganden. CuO^tBu wird auch zu einer Metathesereaktion angewendet. Durch Verwendung des CuO^tBu und Bildung unlöslicher in organischen Lösungsmitteln CuCl oder CuBr könnten die zweiwertigen Metall-Carboxyl-Komplexe hergestellt werden. Die Arbeit zeigt auch, dass die Metallalkoxide in Säure-Base Reaktionen die Hydroxy-*N*-Donor-Liganden deprotonieren können. Durch Verwendung unterschiedlicher Phosphan-Liganden kann man die Synthese

modifizieren und verschiedene Verbindungen erhalten;
z.B. Makrozyklen oder Schicht-Polymere.

7 Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

7.1.1 Allgemeine Abkürzungen

Me	Methyl	-CH ₃
MeO	Methoxy	-OCH ₃
EtO	Ethoxy	-OC ₂ H ₅
ⁱ PrO	<i>iso</i> -Propoxy	-OC ₃ H ₇
^t BuO	<i>tert</i> -Butoxy	-OC ₄ H ₉
PhO	Benzoxy	-OC ₆ H ₅
Py	Pyridin	C ₅ H ₅ N
2-PyOH	2-Hydroxypyridin	C ₅ H ₅ NO
3-PyOH	3-Hydroxypyridin	C ₅ H ₅ NO
6-QOH	6-Hydroxychinolin	C ₉ H ₇ NO
THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
DME	1,2-Dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂
Et ₂ O	Diethylether	(C ₂ H ₅) ₂ O
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan	CH ₂ {P(C ₆ H ₅) ₂ } ₂
PPh ₃	Triphenylphosphin	P(C ₆ H ₅) ₃
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
1,10-Phe	1,10-Phenantrolin	C ₁₂ H ₈ N ₂
2,2'-bpy	2,2'-Bipyridyl	C ₁₀ H ₈ N ₂

7.1.2 NMR-Spektroskopie

δ	Chemische Verschiebung	
s	Singulett	
d	Dublett	
t	Triplett	
m	Multiplett	

7.2 Nummerierung der Verbindungen

- (1)** $[\text{Cu}_8(\text{OOCPh})_8(\text{thf})_6]$
- (2)** $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]_\infty$
- (3)** $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{tmeda})]$
- (4)** $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]_2$
- (5)** $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_4(\text{dme})]$
- (6)** $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$
- (7)** $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_2(\text{dppm})]$
- (8)** $[\text{Cu}(2\text{-CO}_2\text{-}3\text{-CO}_2^t\text{Bu-Py})(\text{PPh}_3)_2]$
- (9)** $[\text{Sb}(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{tmeda})]$
- (10)** $[\text{Co}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$
- (11)** $[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$
- (12)** $[\text{Mn}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$
- (13)** $[\text{Ni}_3(\text{CO}_2\text{Ph-}o\text{-CO}_2^t\text{Bu})_6(\text{dme})_2]$
- (14)** $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$
- (15)** $[\text{Cu}_2\{(\text{CO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{CO}_2^t\text{Bu})_2\}(\text{dppm})_2]_2$
- (16)** $[\text{Cu}\{(\text{CO}_2\text{-}2\text{-CO}^t\text{Bu})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-}5,6\text{-}(\text{CO})_2\text{O}\}(\text{dppm})]_2$
- (17)** $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{dppm}]_2$
- (18)** $[\text{Cu}_{16}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_{16}\text{dppm}_{16}]$
- (19)** $1/\infty[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})\text{PPh}_3]_\infty$
- (20)** $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{dppm})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$
- (21)** $1/\infty[\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]_\infty$
- (22)** $1/\infty[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2^t\text{Bu})(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)(\text{dppm})]_\infty$
- (23)** $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{dppm})_2]$
- (24)** $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(1,10\text{-Phe})_2]$
- (25)** $[\text{Na}(1,10\text{-Phe})_3][(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})]$
- (26)** $[\text{Cu}_5(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)_2(\text{dppm})(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$
- (27)** $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2][\text{CuBr}_2]$
- (28)** $[\text{Co}_2\text{Na}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})_2]$
- (29)** $[\text{Co}_2\text{K}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$
- (30)** $[\text{Co}_2\text{Rb}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{thf})]$

8 Literatur

- [1] R. M. Barrer, *Zeolites* **1982**, 2, 239.
- [2] M. T. Weller, S. E. Dann, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 137.
- [3] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3268.
- [4] J. M. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3589.
- [5] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557.
- [6] G. Ferey, *Comptes Rendus Chimie* **1998**, 1, 1.
- [7] F. Schuth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629.
- [8] S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 47.
- [9] A. Muller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2328.
- [10] P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1999**, 55, 627.
- [11] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubietta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2639.
- [12] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1461.
- [13] R. Robson, *Dalton Trans.* **2000**, 3735.
- [14] S. R. Batten, *CrystEngComm* **2001**.
- [15] G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3084.
- [16] G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 37.
- [17] G. Ferey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 187.
- [18] A. Clearfield, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 268.
- [19] J. G. Mao, Z. K. Wang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2334.
- [20] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319.
- [21] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [22] M. J. Zaworotko, *Nature* **1999**, 402, 242.
- [23] M. J. Zaworotko, *Nature* **1997**, 386, 220.
- [24] P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 279.
- [25] P. H. Dinolfo, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3113.
- [26] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.
- [27] S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2082.
- [28] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3843.
- [29] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3395.

- [30] K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392.
- [31] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 375.
- [32] E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574.
- [33] Y. H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. T. Xu, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204.
- [34] L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383.
- [35] X. L. Xu, M. Nieuwenhuizen, S. L. James, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 764.
- [36] J. Zhu, X. H. Bu, P. Y. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11563.
- [37] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Ferey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *41*, 281.
- [38] P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2779.
- [39] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283.
- [40] C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Ferey, J. C. Schon, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4103.
- [41] A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3269.
- [42] B. Moulton, J. J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2821.
- [43] D. Hagrman, P. J. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3165.
- [44] L. R. MacGillivray, R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2676.
- [45] N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H. C. zur Loye, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 583.
- [46] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562.
- [47] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2127.
- [48] C. R. Desiraju, *Crystal Engineering The Design of Organic Solids*, Amsterdam, **1990**.
- [49] L. R. Macgillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [50] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792.
- [51] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [52] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287.
- [53] G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 5*, Toronto, **1987**.
- [54] R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, London, **1983**.

- [55] V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar, *Dalton Trans.* **1983**, 2167.
- [56] G. Davey, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 103.
- [57] I. Goldberg, Herbstei.Fh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, B 29, 246.
- [58] Y. Liao, W. W. Shum, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9336.
- [59] R. Kiriyama, H. Ibamoto, K. Matsuo, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1954**, 7, 482.
- [60] Stalhand.Ci, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 1525.
- [61] Hatibaru.J, G. S. Parry, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, B 28, 3099.
- [62] B. Kozlevcar, N. Lah, S. Makuc, P. Segedin, F. Pohleven, *Acta Chim. Slov.* **2000**, 47, 421.
- [63] S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.* **2000**, 1095.
- [64] C. Cadiou, R. A. Coxall, A. Graham, A. Harrison, M. Helliwell, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2002**, 1106.
- [65] D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2002**, 762.
- [66] M. Eshel, A. Bino, I. Felner, D. C. Johnston, M. Luban, L. L. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1376.
- [67] J. G. Mao, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2319.
- [68] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1994**, 2363.
- [69] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 2774.
- [70] J. Legendziewicz, M. G. Borzechowska, G. Oczko, G. Meyer, *New J. Chem.* **2000**, 24, 53.
- [71] I. Kutlu, G. Meyer, G. Oczko, J. Legendziewicz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 231.
- [72] L. Brammer, M. D. Burgard, M. D. Eddleston, C. S. Rodger, N. P. Rath, H. Adams, *CrystEngComm* **2002**, 239.
- [73] J. C. M. Rivas, L. Brammer, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 43.
- [74] Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, *J. Solid State Chem.* **2002**, 166, 279.
- [75] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4536.
- [76] J. Sanchiz, Y. Rodriguez-Martin, C. Ruiz-Perez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1624.

- [77] B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 789.
- [78] B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, G. Bernardinelli, F. Balegroune, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 321.
- [79] E. V. Brusau, J. C. Pedregosa, G. E. Narda, G. Echeverria, G. Punte, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 1.
- [80] E. V. Brusau, G. E. Narda, J. C. Pedregosa, G. Echeverria, G. M. Punte, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 174.
- [81] B. Rather, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2003**, 830.
- [82] J. Perles, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Commun.* **2003**, 346.
- [83] Y. Q. Zheng, J. L. Lin, Z. P. Kong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 357.
- [84] Y. Q. Zheng, J. L. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 578.
- [85] J. Sun, Y. Q. Zheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1001.
- [86] I. G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Dalton Trans.* **2000**, 3360.
- [87] A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, C. E. Price, *Dalton Trans.* **2000**, 3845.
- [88] N. Guillou, S. Pastre, C. Livage, G. Ferey, *Chem. Commun.* **2002**, 2358.
- [89] C. Livage, C. Egger, G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410.
- [90] F. Serpaggi, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2737.
- [91] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [92] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590.
- [93] M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3052.
- [94] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [95] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376.
- [96] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368.
- [97] B. L. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559.
- [98] M. Eddaoudi, H. L. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391.

- [99] B. L. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021.
- [100] O. M. Yaghi, *Chem. Innov.* **2000**, *30*, 3.
- [101] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633.
- [102] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [103] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, 401.
- [104] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. M. Li, H. L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861.
- [105] O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [106] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [107] S. Kaskel, in *Handbook of Porous Solids*, Weinheim, **2002**.
- [108] R. Q. Snurr, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *AIChE J.* **2004**, *50*, 1090.
- [109] X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, *306*, 1012.
- [110] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- [111] F. Stallmach, S. Groger, V. Kunzel, J. Karger, O. M. Yaghi, M. Hesse, U. Muller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2123.
- [112] J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, *268*, 265.
- [113] C. P. Landee, M. Melville, J. S. Miller, *Magnetic Molecular Materials*, Dordrecht, **1991**.
- [114] S. Willemin, B. Donnadiou, L. Lecren, B. Henner, R. Clerac, C. Guerin, A. Meyer, A. V. Pokrovskii, J. Larionova, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 919.
- [115] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Kahn, K. Boubekeur, P. Batail, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 626.
- [116] F. Sapina, E. Coronado, D. Beltran, R. Burriel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7940.
- [117] M. Ohba, N. Maruono, H. Okawa, T. Enoki, J. M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566.
- [118] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397.
- [119] L. Toma, R. Lescouezec, J. Vaissermann, P. Herson, V. Marvaud, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 210.

- [120] R. C. Mehrotra, A. Singh, in *Prog. Inorg. Chem.*, Vol 46, Vol. 46, **1997**, pp. 239.
- [121] S. Yamasaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4066.
- [122] D. A. Ward, E. I. Ho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 421.
- [123] J. R. Fulton, A. W. Holland, D. J. Fox, R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 44.
- [124] R. D. Simpson, R. G. Bergman, *Organometallics* **1992**, 11, 4306.
- [125] D. S. Glueck, L. J. N. Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, 10, 1462.
- [126] D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 929.
- [127] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Alkoxides and Aryloxides*, Oxford, **1995**.
- [128] L. Lochmann, D. Lim, J. Coupek, *Chem. Abstr.* **1971**, 87355.
- [129] D. C. Bradley, M. R. C., D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, New York, **1978**.
- [130] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5020.
- [131] D. C. Bradley, M. A. Saad, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2002.
- [132] N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, *J. Chem. Soc.* **1950**, 538.
- [133] D. C. Bradley, M. A. Saad, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1091.
- [134] I. M. Thomas, *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 1386.
- [135] I. D. Verma, R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2966.
- [136] R. C. Mehrotra, G. Chander, *J. Indian Chem. Soc.* **1962**, 39, 235.
- [137] R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2266.
- [138] R. C. Kapoor, R. C. Mehrotra, *J. Less-Common Met.* **1964**, 7, 98.
- [139] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **1977**, 71, 71.
- [140] J. W. Bruno, T. J. Marks, L. R. Morss, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6824.
- [141] M. F. Kharech, O. Reinmuth, *Grignard Reaktionen of Nonmetallic Substances*, New York, **1954**.
- [142] M. H. Abraham, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4130.
- [143] L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* **1948**, 78, 753.
- [144] L. B. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinkman, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 523.
- [145] L. B. Handy, F. E. Brinkman, *Chem. Commun.* **1970**, 214.
- [146] M. E. Redwood, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1893.
- [147] A. Mehrotra, R. C. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2170.
- [148] R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, *Dalton Trans.* **1972**, 1203.
- [149] K. Brandenburg, *DIAMOND Visual Crystal structure information system, Version 3.0*, Bonn, **2004**.
- [150] G. M. Sheldrick, *SHELXP 5.05, Program for Molecular Graphics*, Göttingen, **1994**.

- [151] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, **1997**.
- [152] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [153] D. A. Edwards, R. Richards, *Dalton Trans.* **1973**, 2463.
- [154] J. R. Hagadorn, T. I. Zahn, L. Que, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2003**, 1790.
- [155] L. Boniak, M. M. Borel, F. Busnot, A. Leclaire, *Rev. Chim. Miner.* **1979**, *16*, 501.
- [156] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6072.
- [157] S. Dalai, P. S. Mukherjee, G. Rogez, T. Mallah, M. G. B. Drew, N. R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3292.
- [158] D. B. Dell'Amico, R. Alessio, F. Calderazzo, F. Della Pina, U. Englert, G. Pampaloni, V. Passarelli, *Dalton Trans.* **2000**, 2067.
- [159] Y. F. Song, P. Gamez, A. F. Stassen, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4073.
- [160] B. Kozlevcar, I. Leban, M. Petric, O. Roubeau, J. Reedijk, P. Segedin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4220.
- [161] R. J. Drensbourg, E. M. Longridge, B. Khandelwal, J. H. Reibenspies, *J. Coord. Chem.* **1994**, *32*, 27.
- [162] E. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, V. Fulop, L. Parkanyi, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3787.
- [163] G. A. Horley, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5052.
- [164] H. Fleischer, H. Bayram, S. Elzner, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2001**, 373.
- [165] G. A. Horley, M. F. Mahon, K. C. Molloy, M. M. Venter, P. W. Haycock, C. P. Myers, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1652.
- [166] E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, A. G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1997**, 653.
- [167] S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 991.
- [168] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1920.
- [169] A. E. Malkov, T. B. Mikhailova, G. G. Aleksandrov, E. V. Pakhmutova, I. M. Egorov, A. A. Sidorov, I. G. Fomina, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, Moiseev, II, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 2485.

- [170] Y. B. Go, X. Q. Wang, E. V. Anokhina, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8265.
- [171] R. A. Reynolds, W. R. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1232.
- [172] S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J. J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666.
- [173] G. Fernandez, M. Corbella, J. Mahia, M. A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2502.
- [174] P. Angaridis, F. A. Cotton, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 318.
- [175] J. Diez, P. Gamasa, J. Gimeno, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Dalton Trans.* **1990**, 1027.
- [176] P. J. Prest, J. S. Moore, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 2176.
- [177] C. Floriani, P. Fiaschi, A. Chiesivilla, C. Guastini, P. F. Zanazzi, *Dalton Trans.* **1988**, 1607.
- [178] O. Castillo, A. Luque, S. Iglesias, P. Vitoria, P. Roman, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 771.
- [179] D. M. Ho, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4079.
- [180] V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Organometallics* **1998**, *17*, 3293.
- [181] W. Y. Lo, C. H. Lam, V. W. W. Yarn, N. Y. Zhu, K. K. Cheung, S. Fathallah, S. Messaoudi, B. Le Guennic, S. Kahlal, J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7300.
- [182] I. Dubuc, M. A. Dubois, F. Belanger-Gariepy, D. Zargarian, *Organometallics* **1999**, *18*, 30.
- [183] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, G. Sanchez, G. Lopez, J. L. Serrano, L. Garcia, J. Perez, E. Perez, *Dalton Trans.* **2004**, 3970.
- [184] L. S. Skogareva, L. K. Minacheva, V. S. Sergienko, N. A. Minaeva, T. V. Filippova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2004**, *49*, 853.
- [185] J. Marek, P. Kopel, Z. Travnicek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, M399.
- [186] C. Qian, B. Wang, Y. Xin, Y. Lin, *Dalton Trans.* **1994**, 2109.
- [187] M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Dalton Trans.* **1995**, 805.
- [188] B. J. Liaw, T. S. Lobana, Y. W. Lin, J. C. Wang, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9921.
- [189] R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933.
- [190] J. P. Lang, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6308.
- [191] J. K. Bera, M. Nethaji, A. G. Samuelson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 218.

- [192] R. D. Willett, G. Pon, C. Nagy, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4342.
- [193] Y. K. Gunko, U. Cristmann, V. G. Kessler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1029.
- [194] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [195] F. Weigend, M. Haser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [196] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [197] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [198] S. D. Bunge, T. J. Boyle, H. D. Pratt, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6035.
- [199] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3142.
- [200] H. Tang, H. G. Richey, *Organometallics* **2001**, *20*, 1569.
- [201] H. Thoms, M. Epple, H. Viebrock, A. Reller, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 589.
- [202] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337.
- [203] G. Gattow, F. J. Kaesberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 193.
- [204] S. C. GmbH, *Stoe IPDS Steuersoftware V 2.73*, Darmstadt, **1996**.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Łukasz Ponikiewski

Geburtsdatum: 19. April 1978

Geburtsort: Elk

Staatsangehörigkeit: polnisch

Ausbildung:

Seit 09/2003 Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie an der Universität Karlsruhe und der Technical University of Gdansk (Polen) unter Anleitung von Herrn Prof. D. Fenske und Herrn Prof. W. Wojnowski

09/2002 bis 09/2003 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Technical University of Gdansk (Polen)

09/1997 bis 6/2002 Studium zum Dipl.Ing.(TH) im Institut für Anorganische Chemie der Technical University of Gdansk (Polen)

Titel der in der Anorganischen Chemie unter Anleitung von Frau Dr. B. Becker angefertigten Diplomarbeit:
„Tri-*tert*-butoxysilanethiolates of nickel“

Juli 2001 The solid state chemistry seminars in Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science in Wroclaw

09/1993 bis 06/1997 Allgemeinbildende Oberschule (Chemie-Biologien Profil) in Olecko (Polen)

09/1985 bis 06/1993 Grundschule in Świętajno

Wissenschaftliche Publikationen

- [1] L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Insertion reactions of organic anhydrides into the Cu-O bond of [Cu^{*t*}O^{*t*}Bu]: syntheses and structures of functionalised copper(I) and copper(II) carboxylates*, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1322.
- [2] C. E. Anson, R. Langer, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Insertion reactions of organic anhydrides and the Cu(I) alkoxide [Cu^{*t*}O^{*t*}Bu]*, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3967.
- [3] N. V. Izarowa, M. N. Sokolov, A. Rothenberger, L. Ponikiewski, D. Fenske, V. P. Fedin, *Synthesis and crystal structure of a new metal-organic coordination polymer [Fe(4,4'-bpy)₃(H₂O)₂](PF₆)₂·2 (4,4'-bpy)·5 H₂O with nanosized channels clathrate large organic molecules*, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1005.
- [4] C. E. Anson, W. Klopfer, S. Lie, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *A close look at short C-CH₃ Potassium Contacts: Synthetic and theoretical investigations of [M₂CO₂(μ₃-O^{*t*}Bu)₂(μ₂-O^{*t*}Bu)₄(thf)_{*n*}] (M = Na, K, Rb, thf = tetrahydrofuran)*, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2032.
- [5] C. E. Anson, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Synthesis, structures and reactivity of N-donor-functionalised Cu(I) aryloxides*, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2263.
- [6] C. E. Anson, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Halide abstraction from organic solvents in reactions of a Cu(I) alkoxide: Synthesis and crystal structures of [Cu₅(dppm)(dppm⁻)₂(O^{*t*}Bu)Cl₂] and [Cu₃(dppm)₃Br₂][CuBr₂]*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2402-2404.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. D. Fenske für die großzügige Unterstützung. Diese hatte ich nicht nur in chemischen Angelegenheiten.

Herrn Prof. Dr. W. Wojnowski danke ich für die Betreuung meiner Arbeit, sehr nette Aufnahme, wenn ich manchmal in Polen war, Diskussionsbereitschaft und die vielen fachlichen Anregungen.

Dr. Alexander Rothenberger danke ich für die interessante Themenstellung, die außerordentliche Freiheit bei der Bearbeitung des Themas, die vielen fachlichen Anregungen und am Ende für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit bedanke ich mich herzlich auch bei Dr. Claudia. Persau, sowie dem Rechtsschreib- und Grammatikgott Dipl. Chem. Benjamin Reiser, der bestimmt auch in dieser Danksagung noch den einen oder anderen Fehler finden wird. Die freundliche Mithilfe von Dipl. Chem. Heino Sommer und Dipl. Chem. Bettina Bechlars soll an dieser Stelle Nennung finden, die mit ihren wertvollen Anregungen zum guten Gelingen der Arbeit wesentlich beitragen.

Frau Baust, Herr Maisch, Gabi Kuhne und Sigrid Maurer danke ich für die freundliche Unterstützung in diversen Belagen und die netten Gespräche die oftmals damit einher gingen.

Meine Azubi, Linda Wunsche, die ich in Teilen ihrer Lehrzeit betreuen durfte, danke ich besonderes für die super Atmosphäre im Labor und sehr interessante Gespräche.

Weiter möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls I für Anorganische Chemie an der Universität und den Mitarbeiter des INT, namentlich (in alphabetischer Folge) Mark Backes, Anette Baust, Bettina Bechlars, Dr. W. Bensmann, Dr. Soheila Chitsaz, Prof. Stefanie Dehnen, Christian Döring, Simon Dürr, Dr. Andreas Eichhöfer, Dr. Lucia Fernandez Recio, Dr. Olaf Fuhr, Dr. Mitra Ghassenzadeh, Dr. H. Goesmann, Dr. Daniel Himmel, Dr. Ibrahim Issac, Nicole Klaassen, Dr. Sven Koenig, Rober Langer, Sabine Lude, Klaus Maich, Dr. Maike Melullis, Dr. Donna Nikolova, Dr. Christian Nitschke, Dr. Klaudia Persau, Dr. Udo Radius, Benjamin Reiser, Dr. Alexander Rothenberger, Eugen Ruzin, Dr. E. Sattler, Thomas Schaub, Dr. Paloma Sevillano, Dr. Maryam Shafei-Fallah, Dr. Weifeng Shi, Heino Sommer, Jens Treptow, Stephan Wieber, Linda Wünsche, Dr. Jürgen Zeller bedanken als auch bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise Feldmann, Powell, Schnöckel und Scheer.

Weiterer Dank gebührt:

- Herrn Schucker und dem gesamten Team der Werkstatt;
- Herrn Keilhauer für Glasarbeiten und –Reparaturen;
- Der NMR-Abteilung Herrn Dr. Matern und Frau Berberich;

Meiner Familie danke ich ganz herzlich für ihre moralische Unterstützung. Besonderer Dank gilt hierbei meinen Eltern und Schwester, auf deren Unterstützung ich jederzeit zählen konnte.

Es gibt immer Kraft zu wissen, dass es jemanden gibt auf den man sich stets, ohne Vorbehalt verlassen kann.

Dr. Kasia Baranowska, Dr. Marcin Gonsior, Dr. Sergej Konchenko, Prof. Dr. Jerzy Pikies, Dr. Nikolai Pushkarevskiy, Tatiana Mitkina, Dr. Jola Olkowska-Oetzel, Basia Kugiel Rachwalska, Jarek Rachwalski, Eugen Ruzin, Dr. Aksana Zharkouskaya, Pavel Petrov, für die spätschichtigen unvergesslichen „Seminare“.

Ganz besonderen Dank gebührt Julia Herbst für ihr Verständnis und ihre andauernde Unterstützung während der nervösen Zeit.

Irma und Gerd Becha, Dr. Kasia Baranowska, Eugen Ruzin, Marcin Kobak danke ich für die super ruhige Atmosphäre zu Hause.

