

Christian Nitschke (Autor) Synthese und Strukturaufklärung oberflächenfunktionalisierter Münzmetall-Chalkogen-Cluster



https://cuvillier.de/de/shop/publications/1994

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Inhaltsverzeichnis

1 Einl	EITUNG	1
2 Aufo	GABENSTELLUNG	13
3 Ergi	EBNISSE UND DISKUSSIONEN	14
3.1	Allgemeines	14
3.2	Synthesekonzept	15
3.3	Aktivierung der Clusteroberfläche	17
3.4	Das Reaktionsverhalten von fc(SeSiMe ₃) ₃ gegenüber [Cu(I)OAc(PR ₃) ₂]	20
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_2(fcSe_2)(PiPr_3)_2]$ (2)	21
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_3)_4]$ (3)	29
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PnPr_3)_4]$ (4)	30
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PPh_2Et)_4]$ (5)	41
	Synthesen und Molekülstrukturen von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PR_2R^{\circ})_4]$ (6) – (9)	45
3.5	Das Reaktionsverhalten von fc(SeSiMe ₃) ₃ gegenüber [Cu(I)OAc(PR ₃) ₂] in	
	Gegenwart von Bis-(trimethylsilyl)selenan	52
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{20}Se_6(fcSe_2)_4(PnPr_3)_{10}]$ (10)	53
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PPh_nPr_2)_{12}]$ (11) und $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PPh_2nPr)_{12}]$ (12)	58
3.6	Das Reaktionsverhalten von fc(SeSiMe ₃) ₃ gegenüber [Cu(I)OAc(PR ₃) ₂] in	
	Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)sulfan	61
	Synthese und Molekülstruktur von [Cu ₇ S(fcSe ₂) ₃ (PPh ₃) ₄] (13)	62
	Synthesen und Molekülstrukturen von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PnPr_3)_8]$ (14) und $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PPh_3)_8]$ (15)	66
3.7	Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von fc(SeSiMe ₃) ₂ in Abhängigkeit	
	von der Zusammensetzung der Reaktionen	69
	Synthese und Molekülstrukturen von $[Cu_{12}S_6(PnBu_3)_8](16)$ und $[Cu_{12}S_6(PPh_3)_8](17)$	71
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{20}S_{10}(PnBu_2tBu)_8](18)$	75
	Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{70}S_{35}(PiPr_3)_{21}]$ (19)	76

	3.8	Funktionalisierung der Phosphanhülle	79
		Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_2(\mu_2-\eta^2-Ph_2PC_2H_4S)_2(Ph_2PC_2H_4SH)_2]$ (20)	80
		Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_2(u_2-n^2-Ph_2Pn-C_3H_6S)_2(Ph_2Pn-C_3H_6SH)_2]$ (21)	82
		Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P(C_6H_5-p-SMe)_3)_8]$ (22)	87
		Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PnPr_3)_{10}(Ph_2P-n-C_3H_6SH)_2]$ (23)	90
	3.9	Redoxstabilität der Clusterverbindungen	93
	3.10	Modifikation des Ferrocen-Liganden	95
		Synthese und Molekülstruktur von [1,1`-Bis(chlormethyl)ferrocen (24)	96
		Synthese und Molekülstruktur von [$fc \{ (CH_2SNi(iPr_2Im)_2(C_6F_5)\}_2 \}$] (25)	98
		Synthese und Molekülstruktur von $[{fc(CH_2Se)_2Zn(tmeda)}_2]$ (26)	99
	3.11	Das Reaktionsverhalten von fc(SeSiMe ₃) ₃ gegenüber Silber(I)verbindungen	103
		Synthese und Molekülstruktur von $[Ag_8(fcSe_2)_4(PEt_3)_4]$ (27), $[Ag_8(fcSe_2)_4(PnPr_3)_4]$ (28), $[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2nPr)_4]$ (29) und $[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2tBu)_4]$ (30)	104
		Synthese und Molekülstruktur von $[Ag_{16}(fcSe_2)_8(PPh_2Et)_6]$ (31)	111
4	Expe	ERIMENTELLER TEIL	114
	4.1	Arbeitstechniken	114
	4.2	Lösungsmittel	114
	4.3	Spektroskopische Untersuchungen	115
	4.4	Darstellung der Ausgangsverbindungen	116
	4.4.1	Synthese von [CuOAc]	116
	4.4.2	Synthese von PEt ₃	116
	4.4.3	Synthese von $PnPr_3$	117
	4.4.4	Synthese von PPh ₂ <i>n</i> Pr	118
	4.4.5	Synthese von PPh ₂ <i>n</i> Bu und PPh ₂ <i>t</i> Bu	118
	4.4.6	Synthese von PPh ₂ C ₆ H ₄ -p-SMe	119
	4.4.7	Synthese von $P(C_6H_4$ -p-SMe) ₃	120
	4.4.8	Synthese von PPh ₂ C ₂ H ₄ SH	121
	4.4.9	Synthese von PPh ₂ <i>n</i> -C ₃ H ₆ SH	121
	4.4.1	0 Synthese von S(SiMe ₃) ₂	122

4.4.11 Synthese von Se(SiMe ₃) ₂	123
4.4.12 Synthese von $[Fe(C_5H_4SeSiMe_3)_2]$	123
4.4.13 Synthese von $[Fe(C_5H_4CH_2OH)_2]$	124
4.4.14 Synthese von $[Fe(C_5H_4CH_2Cl)_2]$	125
4.4.15 Synthese von $[Fe(C_5H_4CH_2ESiMe_3)_2]$	126
4.5 Darstellung der Komplex- und Clusterverbindungen	127
4.5.1 Darstellung von $[Cu(I)OAc(PPh_3)_2](1)$	127
4.5.2 Darstellung von $[Cu_2(fcSe_2)(PiPr_3)_2]$ (2)	128
4.5.3 Darstellung von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_3)_4]$ (3)	129
4.5.4 Darstellung von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PnPr_3)_4]$ (4)	130
4.5.5 Darstellung von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_2Ph)_4]$ (5)	131
4.5.6 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PiPr_2Ph)_4]$ (6)	132
4.5.7 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2nPr)_4]$ (7)	133
4.5.8 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2nBu)_4]$ (8)	134
4.5.9 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2tBu)_4](9)$	135
4.5.10 Darstellung von $[Cu_{20}Se_6(fcSe_2)_4(PnPr_3)_{10}]$ (10)	136
4.5.11 Darstellung von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PnPr_2Ph)_{12}]$ (11)	138
4.5.12 Darstellung von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PnPrPh_2)_{12}]$ (12)	138
4.5.13 Darstellung von $[Cu_7S(fcSe_2)_3(PPh_3)_3]$ (13)	139
4.5.14 Darstellung von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PnPr_3)_8]$ (14)	140
4.5.15 Darstellung von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PPh_3)_8]$ (15)	141
4.5.16 Darstellung von $[Cu_{12}S_6(PnBu_3)_6]$ (16)	142
4.5.17 Darstellung von $[Cu_{12}S_6(PPh_3)_6]$ (17)	143
4.5.18 Darstellung von $[Cu_{20}S_{10}(PnBu_2tBu)_{10}]$ (18)	144
4.5.19 Darstellung von $[Cu_{70}Se_{35}(PiPr_3)_{21}]$ (19)	145
4.5.20 Darstellung von $[Cu_2(\mu_2-n^2-PPh_2C_2H_4S)_2(PPh_2C_2H_4SH)_2]$ (20)	146
4.5.21 Darstellung von $[Cu_2(\mu_2-n^2-PPh_2n-C_2H_6S)_2(PPh_2n-C_2H_6SH)_2]$ (21)	147
4.5.22 Darstellung von $[Cu_{14}S(fcSe_{2})_{\ell}(P(C_{\ell}H_{4}-n-SMe_{2})_{\ell})]$ (22)	148
4.5.23 Darstellung von [Cu ₂ /Se ₂ /($rcSe_2$ /($PPPr_2$)/(PPh_2Pr_2)/(PPh_2Pr_2)/($rcSe_2$)/($rcSe_2$)/(PPh_2Pr_2)/($rcSe_2$	149
4.5.24 Darstellung von [$fc(CH_2CI)_2$] (24)	150
4.5.25 Darstellung von [fc{(CH ₂ SNi(iPr_2 Im) ₂ (C ₂ F ₂)} ₂] (25)	150
4.5.26 Darstellung von [fc(CH-Se), 7n(tmeda)], (26)	150
4.5.27 Darstellung von $[A_{\alpha}, (fcSe_{\alpha}), (PEt_{\alpha})]$ (20)	151
$4.5.27 \text{ Darstellung von } [Ag_8(1CSC_2)_4(1Et_3)_4](27)$	152
$4.5.20 \text{Darstellung von } [Ag(10302)4(\Gamma /(\Gamma 13)4)] (20)$	155
4.5.29 Darstellung von $[Ag_8(1CSe_2)_4(\Gamma \Gamma \Pi_2 n \Gamma \Gamma)_4]$ (29)	154
4.5.30 Darstellung von $[Ag_8(ICSe_2)_4(PPn_2IBu)_4]$ (30)	100
4.5.31 Darstellung von $[Ag_{16}(tcSe_2)_8(PPh_2Et)_6]$ (31)	156

5	Kris	STALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	157
	5.1	Allgemeine Vorgehensweis	157
	5.2	$[Cu(I)OAc(PPh_3)_2]$ (1)	159
	5.3	$[Cu_2(fcSe_2)(PiPr_3)_2]$ (2)	160
	5.4	$[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_3)_4]$ (3)	161
	5.5	$[Cu_4(fcSe_2)_2(PnPr_3)_4]$ (4)	162
	5.6	$[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_2Ph)_4]$ (5)	163
	5.7	$[Cu_8(fcSe_2)_4(PiPr_2Ph)_4]$ (6)	164
	5.8	$[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2nPr)_4]$ (7)	165
	5.9	$[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2nBu)_4] (8)$	166
	5.10	$[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2tBu)_4](9)$	167
	5.11	$[Cu_{20}Se_{6}(fcSe_{2})_{4}(PnPr_{3})_{10}] (10)$	168
	5.12	$[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_{2})_{6}(PnPr_{2}Ph)_{12}] (11)$	169
	5.13	$[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_{2})_{6}(PnPrPh_{2})_{12}] (12)$	170
	5.14	$[Cu_7S(fcSe_2)_3(PPh_3)_3]$ (13)	171
	5.15	$[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PnPr_3)_8]$ (14)	172
	5.16	$[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PPh_3)_8]$ (15)	173
	5.17	$[Cu_{12}S_6(PnBu_3)_6]$ (16)	174
	5.18	$[Cu_{12}S_6(PPh_3)_6]$ (17)	175
	5.19	$[Cu_{20}S_{10}(PnBu_2tBu)_{10}] (18)$	176
	5.20	$[Cu_{70}Se_{35}(PiPr_3)_{21}] (19)$	177
	5.21	$[Cu_{2}(\mu_{2}-\eta^{2}-PPh_{2}C_{2}H_{4}S)_{2}(PPh_{2}C_{2}H_{4}SH)_{2}] (\textbf{20})$	178
	5.22	$[Cu_{2}(\mu_{2}-\eta^{2}-PPh_{2}n-C_{3}H_{6}S)_{2}(PPh_{2}n-C_{3}H_{6}SH)_{2}] (21)$	179
	5.23	$[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P(C_6H_4-p-SMe)_3)_8]$ (22)	180
	5.24	$[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_{2})_{6}(PnPr_{3})_{10}(PPh_{2}n-C_{3}H_{6}SH)_{2}] (23)$	181
	5.25	$[fc(CH_2Cl)_2]$ (24)	182
	5.26	$[fc{(CH_2SNi(iPr_2Im)_2(C_6F_5))_2}]$ (25)	183
	5.27	$[fc(CH_2Se)_2Zn(tmeda)]_2$ (26)	184
	5.28	$[Ag_8(fcSe_2)_4(PEt_3)_4]$ (27)	185
	5.29	$[Ag_8(fcSe_2)_4(PnPr_3)_4]$ (28)	186
	5.30	$[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2nPr)_4]$ (29)	187
	5.31	$[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2tBu)_4]$ (30)	188
	5.32	$[Ag_{16}(fcSe_2)_8(PPh_2Et)_6]$ (31)	189

6	ZUSAMMENFASSUNG	190
7	Anhang	197
8	Literatur	199