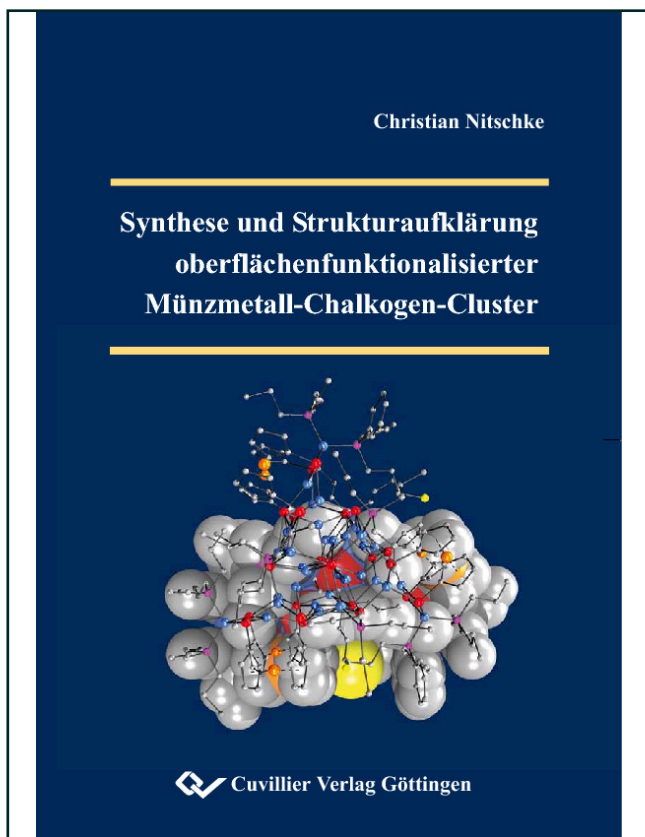




Christian Nitschke (Autor)  
**Synthese und Strukturaufklärung  
oberflächenfunktionalisierter Münzmetall-Chalkogen-  
Cluster**



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

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	13
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN	14
3.1	Allgemeines	14
3.2	Synthesekonzept	15
3.3	Aktivierung der Clusteroberfläche	17
3.4	Das Reaktionsverhalten von $\text{fc}(\text{SeSiMe}_3)_3$ gegenüber $[\text{Cu}(\text{I})\text{OAc}(\text{PR}_3)_2]$	20
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{fcSe}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ ( <b>2</b> )	21
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{fcSe}_2)_2(\text{PEt}_3)_4]$ ( <b>3</b> )	29
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{fcSe}_2)_2(\text{P}n\text{Pr}_3)_4]$ ( <b>4</b> )	30
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{fcSe}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Et})_4]$ ( <b>5</b> )	41
	Synthesen und Molekülstrukturen von $[\text{Cu}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PR}_2\text{R}')_4]$ ( <b>6</b> ) – ( <b>9</b> )	45
3.5	Das Reaktionsverhalten von $\text{fc}(\text{SeSiMe}_3)_3$ gegenüber $[\text{Cu}(\text{I})\text{OAc}(\text{PR}_3)_2]$ in Gegenwart von Bis-(trimethylsilyl)selenan	52
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{20}\text{Se}_6(\text{fcSe}_2)_4(\text{P}n\text{Pr}_3)_{10}]$ ( <b>10</b> )	53
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{12}(\text{fcSe}_2)_6(\text{PPh}n\text{Pr}_2)_{12}]$ ( <b>11</b> ) und $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{12}(\text{fcSe}_2)_6(\text{PPh}_2n\text{Pr})_{12}]$ ( <b>12</b> )	58
3.6	Das Reaktionsverhalten von $\text{fc}(\text{SeSiMe}_3)_3$ gegenüber $[\text{Cu}(\text{I})\text{OAc}(\text{PR}_3)_2]$ in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)sulfan	61
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_7\text{S}(\text{fcSe}_2)_3(\text{PPh}_3)_4]$ ( <b>13</b> )	62
	Synthesen und Molekülstrukturen von $[\text{Cu}_{14}\text{S}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8]$ ( <b>14</b> ) und $[\text{Cu}_{14}\text{S}(\text{fcSe}_2)_6(\text{PPh}_3)_8]$ ( <b>15</b> )	66
3.7	Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von $\text{fc}(\text{SeSiMe}_3)_2$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Reaktionen	69
	Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{P}n\text{Bu}_3)_8]$ ( <b>16</b> ) und $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PPh}_3)_8]$ ( <b>17</b> )	71
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{20}\text{S}_{10}(\text{P}n\text{Bu}_2t\text{Bu})_8]$ ( <b>18</b> )	75
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{70}\text{S}_{35}(\text{PiPr}_3)_{21}]$ ( <b>19</b> )	76

3.8	Funktionalisierung der Phosphanhülle	79
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{S})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{SH})_2]$ ( <b>20</b> )	80
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{Pn-C}_3\text{H}_6\text{S})_2(\text{Ph}_2\text{Pn-C}_3\text{H}_6\text{SH})_2]$ ( <b>21</b> )	82
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{14}\text{S}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-p-SMe})_3)_8]$ ( <b>22</b> )	87
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{12}(\text{fcSe}_2)_6(\text{PnPr}_3)_{10}(\text{Ph}_2\text{P-}n\text{-C}_3\text{H}_6\text{SH})_2]$ ( <b>23</b> )	90
3.9	Redoxstabilität der Clusterverbindungen	93
3.10	Modifikation des Ferrocen-Liganden	95
	Synthese und Molekülstruktur von [1,1'-Bis(chlormethyl)ferrocen] ( <b>24</b> )	96
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{fc}\{(\text{CH}_2\text{SNi}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5))_2\}]$ ( <b>25</b> )	98
	Synthese und Molekülstruktur von $[\{\text{fc}(\text{CH}_2\text{Se})_2\text{Zn}(\text{tmeda})\}_2]$ ( <b>26</b> )	99
3.11	Das Reaktionsverhalten von $\text{fc}(\text{SeSiMe}_3)_3$ gegenüber Silber(I)verbindungen	103
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PEt}_3)_4]$ ( <b>27</b> ), $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PnPr}_3)_4]$ ( <b>28</b> ), $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$ ( <b>29</b> ) und $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2t\text{Bu})_4]$ ( <b>30</b> )	104
	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{16}(\text{fcSe}_2)_8(\text{PPh}_2\text{Et})_6]$ ( <b>31</b> )	111
4	EXPERIMENTELLER 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 $[\text{CuOAc}]$	116
4.4.2	Synthese von $\text{PEt}_3$	116
4.4.3	Synthese von $\text{PnPr}_3$	117
4.4.4	Synthese von $\text{PPh}_2n\text{Pr}$	118
4.4.5	Synthese von $\text{PPh}_2n\text{Bu}$ und $\text{PPh}_2t\text{Bu}$	118
4.4.6	Synthese von $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-SMe}$	119
4.4.7	Synthese von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-SMe})_3$	120
4.4.8	Synthese von $\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$	121
4.4.9	Synthese von $\text{PPh}_2n\text{-C}_3\text{H}_6\text{SH}$	121
4.4.10	Synthese von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$	122

4.4.11	Synthese von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$	123
4.4.12	Synthese von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeSiMe}_3)_2]$	123
4.4.13	Synthese von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2]$	124
4.4.14	Synthese von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl})_2]$	125
4.4.15	Synthese von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{ESiMe}_3)_2]$	126
4.5	Darstellung der Komplex- und Clusterverbindungen	127
4.5.1	Darstellung von $[\text{Cu}(\text{I})\text{OAc}(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> )	127
4.5.2	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{fcSe}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ( <b>2</b> )	128
4.5.3	Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{fcSe}_2)_2(\text{PET}_3)_4]$ ( <b>3</b> )	129
4.5.4	Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{fcSe}_2)_2(\text{P}n\text{Pr}_3)_4]$ ( <b>4</b> )	130
4.5.5	Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{fcSe}_2)_2(\text{PET}_2\text{Ph})_4]$ ( <b>5</b> )	131
4.5.6	Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{P}i\text{Pr}_2\text{Ph})_4]$ ( <b>6</b> )	132
4.5.7	Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$ ( <b>7</b> )	133
4.5.8	Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2n\text{Bu})_4]$ ( <b>8</b> )	134
4.5.9	Darstellung von $[\text{Cu}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2t\text{Bu})_4]$ ( <b>9</b> )	135
4.5.10	Darstellung von $[\text{Cu}_{20}\text{Se}_6(\text{fcSe}_2)_4(\text{P}n\text{Pr}_3)_{10}]$ ( <b>10</b> )	136
4.5.11	Darstellung von $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{12}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}n\text{Pr}_2\text{Ph})_{12}]$ ( <b>11</b> )	138
4.5.12	Darstellung von $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{12}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}n\text{PrPh}_2)_{12}]$ ( <b>12</b> )	138
4.5.13	Darstellung von $[\text{Cu}_7\text{S}(\text{fcSe}_2)_3(\text{PPh}_3)_3]$ ( <b>13</b> )	139
4.5.14	Darstellung von $[\text{Cu}_{14}\text{S}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8]$ ( <b>14</b> )	140
4.5.15	Darstellung von $[\text{Cu}_{14}\text{S}(\text{fcSe}_2)_6(\text{PPh}_3)_8]$ ( <b>15</b> )	141
4.5.16	Darstellung von $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{P}n\text{Bu}_3)_6]$ ( <b>16</b> )	142
4.5.17	Darstellung von $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PPh}_3)_6]$ ( <b>17</b> )	143
4.5.18	Darstellung von $[\text{Cu}_{20}\text{S}_{10}(\text{P}n\text{Bu}_2t\text{Bu})_{10}]$ ( <b>18</b> )	144
4.5.19	Darstellung von $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{P}i\text{Pr}_3)_{21}]$ ( <b>19</b> )	145
4.5.20	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SH})_2]$ ( <b>20</b> )	146
4.5.21	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2n\text{-C}_3\text{H}_6\text{S})_2(\text{PPh}_2n\text{-C}_3\text{H}_6\text{SH})_2]$ ( <b>21</b> )	147
4.5.22	Darstellung von $[\text{Cu}_{14}\text{S}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-SMe})_3)_8]$ ( <b>22</b> )	148
4.5.23	Darstellung von $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{12}(\text{fcSe}_2)_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_{10}(\text{PPh}_2n\text{-C}_3\text{H}_6\text{SH})_2]$ ( <b>23</b> )	149
4.5.24	Darstellung von $[\text{fc}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ ( <b>24</b> )	150
4.5.25	Darstellung von $[\text{fc}\{(\text{CH}_2\text{SNi}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\}_2]$ ( <b>25</b> )	150
4.5.26	Darstellung von $[\text{fc}(\text{CH}_2\text{Se})_2\text{Zn}(\text{tmeda})_2]$ ( <b>26</b> )	151
4.5.27	Darstellung von $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PET}_3)_4]$ ( <b>27</b> )	152
4.5.28	Darstellung von $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{P}n\text{Pr}_3)_4]$ ( <b>28</b> )	153
4.5.29	Darstellung von $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$ ( <b>29</b> )	154
4.5.30	Darstellung von $[\text{Ag}_8(\text{fcSe}_2)_4(\text{PPh}_2t\text{Bu})_4]$ ( <b>30</b> )	155
4.5.31	Darstellung von $[\text{Ag}_{16}(\text{fcSe}_2)_8(\text{PPh}_2\text{Et})_6]$ ( <b>31</b> )	156

5	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	157
5.1	Allgemeine Vorgehensweis	157
5.2	[Cu(I)OAc(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	159
5.3	[Cu <sub>2</sub> (fcSe <sub>2</sub> )(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> )	160
5.4	[Cu <sub>4</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )	161
5.5	[Cu <sub>4</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PnPr <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>4</b> )	162
5.6	[Cu <sub>4</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> )	163
5.7	[Cu <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PiPr <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> ] ( <b>6</b> )	164
5.8	[Cu <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PPh <sub>2</sub> nPr) <sub>4</sub> ] ( <b>7</b> )	165
5.9	[Cu <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PPh <sub>2</sub> nBu) <sub>4</sub> ] ( <b>8</b> )	166
5.10	[Cu <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PPh <sub>2</sub> tBu) <sub>4</sub> ] ( <b>9</b> )	167
5.11	[Cu <sub>20</sub> Se <sub>6</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PnPr <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> ] ( <b>10</b> )	168
5.12	[Cu <sub>36</sub> Se <sub>12</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (PnPr <sub>2</sub> Ph) <sub>12</sub> ] ( <b>11</b> )	169
5.13	[Cu <sub>36</sub> Se <sub>12</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (PnPrPh <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ] ( <b>12</b> )	170
5.14	[Cu <sub>7</sub> S(fcSe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>13</b> )	171
5.15	[Cu <sub>14</sub> S(fcSe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (PnPr <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] ( <b>14</b> )	172
5.16	[Cu <sub>14</sub> S(fcSe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] ( <b>15</b> )	173
5.17	[Cu <sub>12</sub> S <sub>6</sub> (PnBu <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>16</b> )	174
5.18	[Cu <sub>12</sub> S <sub>6</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>17</b> )	175
5.19	[Cu <sub>20</sub> S <sub>10</sub> (PnBu <sub>2</sub> tBu) <sub>10</sub> ] ( <b>18</b> )	176
5.20	[Cu <sub>70</sub> Se <sub>35</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>21</sub> ] ( <b>19</b> )	177
5.21	[Cu <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -η <sup>2</sup> -PPh <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SH) <sub>2</sub> ] ( <b>20</b> )	178
5.22	[Cu <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -η <sup>2</sup> -PPh <sub>2</sub> n-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> n-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SH) <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> )	179
5.23	[Cu <sub>14</sub> S(fcSe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-SMe) <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] ( <b>22</b> )	180
5.24	[Cu <sub>36</sub> Se <sub>12</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (PnPr <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> (PPh <sub>2</sub> n-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SH) <sub>2</sub> ] ( <b>23</b> )	181
5.25	[fc(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> ] ( <b>24</b> )	182
5.26	[fc{(CH <sub>2</sub> SNi( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )} <sub>2</sub> ] ( <b>25</b> )	183
5.27	[fc(CH <sub>2</sub> Se) <sub>2</sub> Zn(tmeda)] <sub>2</sub> ( <b>26</b> )	184
5.28	[Ag <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>27</b> )	185
5.29	[Ag <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PnPr <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>28</b> )	186
5.30	[Ag <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PPh <sub>2</sub> nPr) <sub>4</sub> ] ( <b>29</b> )	187
5.31	[Ag <sub>8</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PPh <sub>2</sub> tBu) <sub>4</sub> ] ( <b>30</b> )	188
5.32	[Ag <sub>16</sub> (fcSe <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (PPh <sub>2</sub> Et) <sub>6</sub> ] ( <b>31</b> )	189

6 ZUSAMMENFASSUNG	190
7 ANHANG	197
8 Literatur	199