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 $fc(SeSiMe_3)_3$ gegenüber $[Cu(I)OAc(PR_3)_2]$ 20

Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_2(fcSe_2)(P\textit{i}Pr_3)_2]$ (**2**) 21
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_3)_4]$ (**3**) 29
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_4(fcSe_2)_2(P\textit{n}Pr_3)_4]$ (**4**) 30
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PPh_2Et)_4]$ (**5**) 41
Synthesen und Molekülstrukturen von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PR_2R`)_4]$ (**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 $[Cu_{20}Se_6(fcSe_2)_4(P\textit{n}Pr_3)_{10}]$ (**10**) 53
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PPh\textit{n}Pr_2)_{12}]$ (**11**) und $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(PPh_2\textit{n}Pr)_{12}]$ (**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 $[Cu_7S(fcSe_2)_3(PPh_3)_4]$ (**13**) 62
Synthesen und Molekülstrukturen von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_3)_8]$ (**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 $[Cu_{12}S_6(P\textit{n}Bu_3)_8]$(**16**) und $[Cu_{12}S_6(PPh_3)_8]$ (**17**) 71
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{20}S_{10}(P\textit{n}Bu_2\textit{t}Bu)_8]$ (**18**) 75
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{70}S_{35}(P\textit{i}Pr_3)_{21}]$ (**19**) 76

3.8 Funktionalisierung der Phosphanhülle 79

Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}Ph_2PC_2H_4S)_2(Ph_2PC_2H_4SH)_2]$ (**20**) 80
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}Ph_2P\textit{n}\text{-}C_3H_6S)_2(Ph_2P\textit{n}\text{-}C_3H_6SH)_2]$ (**21**) 82
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P(C_6H_5\text{-}p\text{-}SMe)_3)_8]$ (**22**) 87
Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_3)_{10}(Ph_2P\text{-}\textit{n}\text{-}C_3H_6SH)_2]$(**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 $[fc\{(CH_2SNi(\textit{i}Pr_2Im)_2(C_6F_5)\}_2]$ (**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**), $[Ag_8(fcSe_2)_4(P\textit{n}Pr_3)_4]$ (**28**), $[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Pr)_4]$ (**29**) und $[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{t}Bu)_4]$ (**30**) 104
Synthese und Molekülstruktur von $[Ag_{16}(fcSe_2)_8(PPh_2Et)_6]$ (**31**) 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 [CuOAc] 116
4.4.2 Synthese von PEt_3 116
4.4.3 Synthese von $P\textit{n}Pr_3$ 117
4.4.4 Synthese von $PPh_2\textit{n}Pr$ 118
4.4.5 Synthese von $PPh_2\textit{n}Bu$ und $PPh_2\textit{t}Bu$ 118
4.4.6 Synthese von $PPh_2C_6H_4$-p-SMe 119
4.4.7 Synthese von $P(C_6H_4\text{-}p\text{-}SMe)_3$ 120
4.4.8 Synthese von $PPh_2C_2H_4SH$ 121
4.4.9 Synthese von $PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6SH$ 121
4.4.10 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 $[Cu_2(fcSe_2)(P\textit{i}Pr_3)_2]$ (**2**) 128
4.5.3 Darstellung von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_3)_4]$ (**3**) 129
4.5.4 Darstellung von $[Cu_4(fcSe_2)_2(P\textit{n}Pr_3)_4]$ (**4**) 130
4.5.5 Darstellung von $[Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_2Ph)_4]$ (**5**) 131
4.5.6 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(P\textit{i}Pr_2Ph)_4]$ (**6**) 132
4.5.7 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Pr)_4]$ (**7**) 133
4.5.8 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Bu)_4]$ (**8**) 134
4.5.9 Darstellung von $[Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{t}Bu)_4]$ (**9**) 135
4.5.10 Darstellung von $[Cu_{20}Se_6(fcSe_2)_4(P\textit{n}Pr_3)_{10}]$ (**10**) 136
4.5.11 Darstellung von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_2Ph)_{12}]$ (**11**) 138
4.5.12 Darstellung von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}PrPh_2)_{12}]$ (**12**) 138
4.5.13 Darstellung von $[Cu_7S(fcSe_2)_3(PPh_3)_3]$ (**13**) 139
4.5.14 Darstellung von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_3)_8]$ (**14**) 140
4.5.15 Darstellung von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PPh_3)_8]$ (**15**) 141
4.5.16 Darstellung von $[Cu_{12}S_6(P\textit{n}Bu_3)_6]$ (**16**) 142
4.5.17 Darstellung von $[Cu_{12}S_6(PPh_3)_6]$ (**17**) 143
4.5.18 Darstellung von $[Cu_{20}S_{10}(P\textit{n}Bu_2\textit{t}Bu)_{10}]$ (**18**) 144
4.5.19 Darstellung von $[Cu_{70}Se_{35}(P\textit{i}Pr_3)_{21}]$ (**19**) 145
4.5.20 Darstellung von $[Cu_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}PPh_2C_2H_4S)_2(PPh_2C_2H_4SH)_2]$ (**20**) 146
4.5.21 Darstellung von $[Cu_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6S)_2(PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6SH)_2]$ (**21**) 147
4.5.22 Darstellung von $[Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P(C_6H_4\text{-}p\text{-}SMe)_3)_8]$ (**22**) 148
4.5.23 Darstellung von $[Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_3)_{10}(PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6SH)_2]$ (**23**) 149
4.5.24 Darstellung von $[fc(CH_2Cl)_2]$ (**24**) 150
4.5.25 Darstellung von $[fc\{(CH_2SNi(\textit{i}Pr_2Im)_2(C_6F_5)\}_2]$ (**25**) 150
4.5.26 Darstellung von $[fc(CH_2Se)_2Zn(tmeda)]_2$ (**26**) 151
4.5.27 Darstellung von $[Ag_8(fcSe_2)_4(PEt_3)_4]$ (**27**) 152
4.5.28 Darstellung von $[Ag_8(fcSe_2)_4(P\textit{n}Pr_3)_4]$ (**28**) 153
4.5.29 Darstellung von $[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Pr)_4]$ (**29**) 154
4.5.30 Darstellung von $[Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{t}Bu)_4]$ (**30**) 155
4.5.31 Darstellung von $[Ag_{16}(fcSe_2)_8(PPh_2Et)_6]$ (**31**) 156

5 KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN 157

5.1 Allgemeine Vorgehensweis 157
5.2 [Cu(I)OAc(PPh_3)$_2$] (**1**) 159
5.3 [$Cu_2(fcSe_2)(P\textit{i}Pr_3)_2$] (**2**) 160
5.4 [$Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_3)_4$] (**3**) 161
5.5 [$Cu_4(fcSe_2)_2(P\textit{n}Pr_3)_4$] (**4**) 162
5.6 [$Cu_4(fcSe_2)_2(PEt_2Ph)_4$] (**5**) 163
5.7 [$Cu_8(fcSe_2)_4(P\textit{i}Pr_2Ph)_4$] (**6**) 164
5.8 [$Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Pr)_4$] (**7**) 165
5.9 [$Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Bu)_4$] (**8**) 166
5.10 [$Cu_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{t}Bu)_4$] (**9**) 167
5.11 [$Cu_{20}Se_6(fcSe_2)_4(P\textit{n}Pr_3)_{10}$] (**10**) 168
5.12 [$Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_2Ph)_{12}$] (**11**) 169
5.13 [$Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}PrPh_2)_{12}$] (**12**) 170
5.14 [$Cu_7S(fcSe_2)_3(PPh_3)_3$] (**13**) 171
5.15 [$Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_3)_8$] (**14**) 172
5.16 [$Cu_{14}S(fcSe_2)_6(PPh_3)_8$] (**15**) 173
5.17 [$Cu_{12}S_6(P\textit{n}Bu_3)_6$] (**16**) 174
5.18 [$Cu_{12}S_6(PPh_3)_6$] (**17**) 175
5.19 [$Cu_{20}S_{10}(P\textit{n}Bu_2\textit{t}Bu)_{10}$] (**18**) 176
5.20 [$Cu_{70}Se_{35}(P\textit{i}Pr_3)_{21}$] (**19**) 177
5.21 [$Cu_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}PPh_2C_2H_4S)_2(PPh_2C_2H_4SH)_2$] (**20**) 178
5.22 [$Cu_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6S)_2(PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6SH)_2$] (**21**) 179
5.23 [$Cu_{14}S(fcSe_2)_6(P(C_6H_4\text{-}p\text{-}SMe)_3)_8$] (**22**) 180
5.24 [$Cu_{36}Se_{12}(fcSe_2)_6(P\textit{n}Pr_3)_{10}(PPh_2\textit{n}\text{-}C_3H_6SH)_2$] (**23**) 181
5.25 [$fc(CH_2Cl)_2$] (**24**) 182
5.26 [$fc\{(CH_2SNi(\textit{i}Pr_2Im)_2(C_6F_5)\}_2$] (**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 [$Ag_8(fcSe_2)_4(P\textit{n}Pr_3)_4$] (**28**) 186
5.30 [$Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{n}Pr)_4$] (**29**) 187
5.31 [$Ag_8(fcSe_2)_4(PPh_2\textit{t}Bu)_4$] (**30**) 188
5.32 [$Ag_{16}(fcSe_2)_8(PPh_2Et)_6$] (**31**) 189

6 ZUSAMMENFASSUNG 190

7 ANHANG 197

8 Literatur 199