

Darstellung und Strukturuntersuchung von η^2 -Cycloheptin- und η^2 -Cyclooctin- Kupfer(I)-Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg



vorgelegt von

Gunther Gröger

Hamburg 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1995 bis November 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.
Man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das
Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe, „Italienreise“ (1787)

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens
Mitgutachter: Prof. Dr. G. Klar

Datum der mündlichen Prüfung: Februar 2000

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil.....	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Betrachtung der η^2 - Alkin-Kupfer(I)-Bindung.....	4
1.3	Auswahl geeigneter Cycloalkine und Zielsetzung der Arbeit	6
1.4	Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins (Halogenid = Cl, Br, I)	8
1.4.1	Einleitung	8
1.4.2	Osmometrische Molmassenbestimmungen und Pulveruntersuchungen der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins (Halogenid = Cl, Br, I)	9
1.4.2.1	Strukturanalyse von $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ (6)	12
1.4.2.2	Strukturanalyse von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (5b)	14
1.4.2.3	Strukturanalyse von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (8)	17
1.5	Mononukleare Komplexe des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins mit Kupfer(I)	20
1.5.1	Einleitung	20
1.5.2	Spaltung der Halogeno-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ (X = Cl, Br, I) durch N-haltige Lewis-Basen zu einkernigen Kupfer(I)-Komplexen	23
	Darstellung und Eigenschaften	24
1.5.2.2	Spektroskopische Untersuchungen	25
1.5.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	29
1.5.3	Spaltung der Halogeno-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ (X = Cl, Br) durch P-haltige Lewis-Basen zu einkernigen Kupfer(I)-Komplexen	33
1.5.3.1	Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Ergebnisse	34
1.5.3.2	Strukturanalyse von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (10a) und $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (10b)	37
1.5.3.3	Unsymmetrische Koordination des Cycloalkins 1 an Kupfer	40
1.6	Mono- und dinukleare Komplexe des Cyclooctins mit Kupfer(I)	42
1.6.1	Einleitung	42

1.6.2	Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ (X = Cl (11a), Br (11b), I (11c))	44
1.6.2.1	Röntgenstrukturanalyse der zweikernigen Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ (X = Cl (11a), Br (11b), I (11c))	47
1.6.3	Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Bis-Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (14a), Br (14b), I (14c))	51
1.6.3.1	Röntgenstrukturanalyse der einkernigen Bis-Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (14a), Br (14b), I (14c))	53
1.6.4	Darstellung und Eigenschaften der Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15), $[\text{CuCl}(\text{coct})(\text{HNEt}_2)]$ (16), $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (17), $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (18) und $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (19)	57
1.6.4.1	Strukturanalyse von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15)	61
1.6.4.2	Strukturanalyse von $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (17)	65
1.6.4.3	Strukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (19)	67
1.6.4.4	Strukturanalyse von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2 \text{ C}_5\text{H}_{10}$ (18)	69
1.7	Zusammenfassung	72
1.8	Summary	78
2	Experimenteller Teil	83
2.1	Allgemeine Arbeitstechnik	83
2.1.1	Präparative Methoden	83
2.1.2	Infrarot-Spektroskopie	83
2.1.3	NMR-Spektroskopie	83
2.1.4	Elementaranalysen	83
2.1.5	Thermische Analysen	84
2.1.6	Bestimmung molarer Massen	84
2.1.7	Pulverröntgen-Diffraktometrie	84
2.1.8	Einkristallröntgenstrukturanalyse	85
2.2	Darstellung der Verbindungen	87
2.2.1	Käuflich erworbene Chemikalien und deren Sicherheitsdaten	87
2.2.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	88
2.2.3	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NH}_3)]$ (9a)	89
2.2.4	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$ (9b)	90
2.2.5	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{py})]$ (9c)	91

2.2.6	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (9d).....	92
2.2.7	Synthese von $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (9e).....	93
2.2.8	Synthese von $[\text{CuI}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (9f).....	94
2.2.9	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (10a).....	95
2.2.10	Synthese von $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (10b)	96
2.2.11	Synthese von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ (8)	97
2.2.12	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (11a).....	98
2.2.13	Synthese von $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (11b)	99
2.2.14	Synthese von $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (11c)	100
2.2.15	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (14a)	101
2.2.16	Synthese von $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (14b).....	102
2.2.17	Synthese von $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (14c).....	103
2.2.18	Synthese von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15).....	104
2.2.19	Synthese von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (18).....	105
2.2.20	Synthese von $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (19).....	106
2.2.21	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{NHEt}_2)(\text{coct})]$ (16)	107
2.3	Entsorgung.....	108
3	Dank	109
4	Röntgenographischer Anhang	111
5	Publikationsliste	153
6	Literaturverzeichnis	155

Liste der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
^t Bu	tert.-Butyl
BTSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen
coct	Cyclooctin
Cp	Cyclopentadienyl
DMS	Dimethylsulfid
DPPE	Bis(diphenylphosphino)ethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
NHEt ₂	Diethylamin
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
R	Organischer Rest
SO ₂ -Alkin	3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1-dioxid
Si-Alkin	1,1,3,3,6,6-Hexamethyl-1-sila-4-cycloheptin
thd	2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
tmtch	3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Kupfer und seine Verbindungen sind an vielen Umsetzungen in der organischen Synthese beteiligt¹. Beispiele hierfür sind die Sandmeyer-Reaktion, die Ullmann-Kopplung, die 1,4-Addition von Organocupraten an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen oder die Kopplungsreaktionen von Alkinen. Kupferorganische Verbindungen sind ausschließlich in der Oxidationsstufe +I des Kupfers bekannt. Da Kupfer(I) eine weiche Lewis-Säure ist, können geeignete weiche Lewis-Basen, gemäß dem Pearsonschen HSAB-Prinzip, die polynuklearen Strukturen der Kupfer(I)-

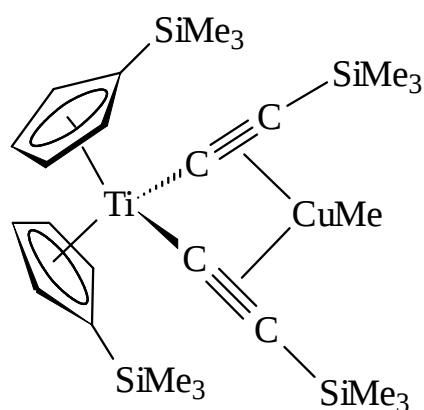


Abbildung 1: Struktur eines Bis(alkynyl)titanocen-Komplexes

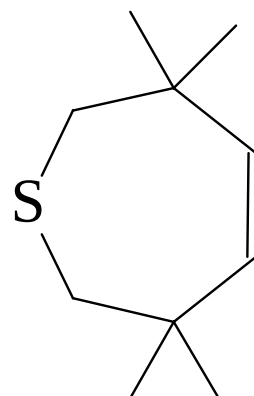
Verbindungen, wie sie unter anderem von Kupfer-Alkynyl-Verbindungen ausgebildet werden, aufbrechen und Aggregate mit niedriger Kernigkeit bilden. Die Stabilisierung des einwertigen Kupfers mit Elektronendonatoren der Gruppen 15, 16 und 17 des Periodensystems wird in der Literatur häufig diskutiert². Als Lewis-Basen sind dabei Phosphane^{3,4} besonders gut geeignet und dementsprechend häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Desweiteren werden auch Amine⁵ und Thioether^{6,7}

oft als Komplexliganden benutzt. Ist das Anion der Kupfer(I)-Verbindung ein organischer Rest wie Methyl, Ethyl oder Cyclopentadienyl, so verleihen die neutralen Basen diesen Komplexen oft erst die thermische Stabilität und ausreichende Löslichkeit, um sie einer detaillierten Untersuchung zugänglich zu machen. Kupfer(I)-Komplexe mit den deutlich schwächeren Elektronendonatoren wie den Alkenen und den Alkinen als Liganden sind in der Literatur weniger diskutiert worden.

In der letzten Zeit wurde gezeigt, daß auch bestimmte offenkettige Alkine, $RC\equiv CR$ ($R = Et$; $R = Ph$ oder $R = SiMe_3$) in der Lage sind, die oligomeren CuX -Strukturen aufzubrechen. Dabei bilden sich nur schwache Kupferalkinbindungen aus. Es wurden von den offenkettigen Alkinen nur einige wenige Halogenid-Strukturen oder Verbindungen mit zweizähligen Anionen erhalten und röntgenographisch untersucht. Eine starke Koordination gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen gehen dagegen titanorganische Bis-Alkine⁸ ein (Abb. 1). Die Stärke der Cu-Alkin-Bindung nimmt

dabei mit der Basizität der Gruppe R am CuR Fragment zu. Es bilden sich mit den titanorganischen Bis-Alkin-Liganden monomere heterodinukleare Komplexe, in denen das Kupfer von zwei Alkinen chelatisierend koordiniert wird.

Ein besonderes Dreifachbindungssystem findet man in stark gespannten, cyclischen Alkinen. Diese Acetylene sind durch die Ringspannung gegenüber einfachen, linearen Alkinen deutlich aktiviert und sind dadurch zu einer starken σ -Donor- wie auch zu einer starken π -Akzeptor-Wechselwirkung fähig. So sind die Cycloalkine bessere Liganden als die entsprechenden offenkettigen Alkine. Bei ihren Untersuchungen von Cycloalkinen mit möglichst kleiner Ringgröße konnten G.



1

Abbildung 2: 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin

Wittig et al. und A. Krebs et al. wenige stabile Kupfer-Cycloalkin-Komplexe^{9,10} isolieren. E. Weiss und seine Mitarbeiter synthetisierten erste stabile isolierbare Kupfer(I)-Komplexe des Cycloalkins 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (**1**, Abk. tmtch, Abb. 2) und konnten die Struktur des ersten Kupfer(I)-Komplexes des Cycloheptins **1**, [Cu(SPh)(tmtch)]₂, röntgenographisch aufklären¹¹ (siehe Abb. 3). In der Arbeitsgruppe von U. Behrens wurden in den letzten Jahren systematische Untersuchungen an Kupfer(I)-Verbindungen mit Alkinen als Lewis-Basenaddukten durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß das winkelgespannte thiacyclische Alkin **1** eine besonders stabile Kupfer-Alkin Koordination eingeht. In Tabelle 1 sind die bisher

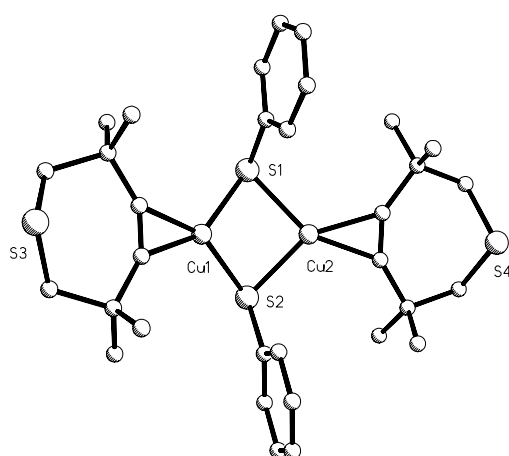


Abbildung 3: Kristallstruktur von [CuSPh(tmtch)]₂ ohne H-Atome

röntgenographisch untersuchten Kupfer-Komplexe mit dem Cycloalkin **1** als Ligand zusammengefaßt.

So können sogar stabile Alkoxid-, Amid-, Acetylid- und Cyclopentadienid-Kupfer(I)-Komplexe dargestellt und untersucht werden. Die große Überlegenheit des Cycloalkin **1** gegenüber linearen Alkinen wie den Bis(trimethylsilyl)-acetylen beim Stabilisieren von Kupfer(I)-Komplexen zeigt sich im direktem Vergleich der beiden Alkine. So kann, im Gegensatz zu dem offenkettigen einfachen Alkin Bis(trimethylsilyl)-

acetylen, das Cycloalkin **1** den Cyclopentadienyl-Kupfer(I)-Alkin-Komplex^{12,13}

[Cu(Cp)(Alkin)] so stabilisieren, daß es sogar möglich war, eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchzuführen.

Tabelle 1: Röntgenographisch untersuchte Kupfer-Komplexe mit dem Cycloalkin **1**

Komplex	Jahr, Literatur
<i>einkernig:</i>	
[(CuI(dms)(tmtch)]	1993 ¹⁴
[CuR(tmtch)], R = η^5 -Cp, (Me ₃ SiN-CPh-NSiMe ₃)	1993 ¹²
[Cu(L)(tmtch)], L = acac, thd	1996 ¹⁵
[CuCl(tmeda)(tmtch)]	1997 ²³
[{Cu(tmeda)(tmtch)} ⁺ {CuBr ₂ (tmtch)} ⁻]	1997 ²³
<i>zweikernig:</i>	
[Cu(SPh)(tmtch)] ₂	1990 ¹¹
[CuCl(tmtch)] ₂	1991 ¹⁶
[Cu(OPh)(tmtch)] ₂	1993 ¹⁷
[(CuX) ₂ (PPh ₃) ₂ (tmtch)], X = Cl, Br, I	1993 ¹⁸
[Cu(O ^t Bu)(tmtch)] ₂	1996 ¹⁹
[(CuBr) ₂ (dppe)(tmtch)] ₂	1997 ²³
[{Li(thf) ₄ } ⁺ {Cu ₂ (fluorenyl) ₃ (tmtch) ₂ } ⁻ · 2 Et ₂ O]	1997 ²³
[{Cu(tmeda)(tmtch)} ⁺ {Cu ₂ I ₃ (tmtch)} ⁻ · 1.5 C ₆ D ₆]	1997 ²³
[(CuC≡CPh)(tmtch)] ₂	1994 ²⁰
<i>dreikernig, vierkernig und polymer</i>	
[(CuCl) ₂ (dms)(tmtch)] _n	1991 ¹⁶
[{Cu(O ₂ CMe)} ₄ (tmtch)] ₂	1993 ¹⁷
[Cu(CN)(tmtch)] ₄ · THF	1993 ¹⁴
[(CuC≡C ^t Bu) ₄ (tmtch)] ₂	1994 ²⁰
[Cu ₄ (μ ⁴ -O)(μ ² -X) ₂ (tmtch) ₄], X = Cl, Br, OH, ⁱ Pr, (OH, ⁱ Pr)	1996 ²¹ , 1998 ²²
[Cu(OSO ₂ CF ₃)(tmtch)] _n	1996 ¹⁹
[{CuI(tmtch)} ₃ · C ₅ H ₁₀] _n	1997 ²³
[(CuCl) ₄ (dppe) ₂ (tmtch)] ₂	1997 ²³
[Cu{N(SiMe ₃) ₂ }(tmtch)] _n	1997 ²³
[{Cu(CH ₃ CN)(tmtch)} ⁺ {BF ₄ } ⁻] _n	1997 ²³

1.2 Betrachtung der η^2 - Alkin-Kupfer(I)-Bindung

Die Stabilität der Kupfer-Alkin-Bindung wird durch eine Ligand - Metall Hin- und eine Metall - Ligand Rückbindung erreicht, wobei Orbitale geeigneter Symmetrie miteinander wechselwirken²⁴ (Abb. 4).

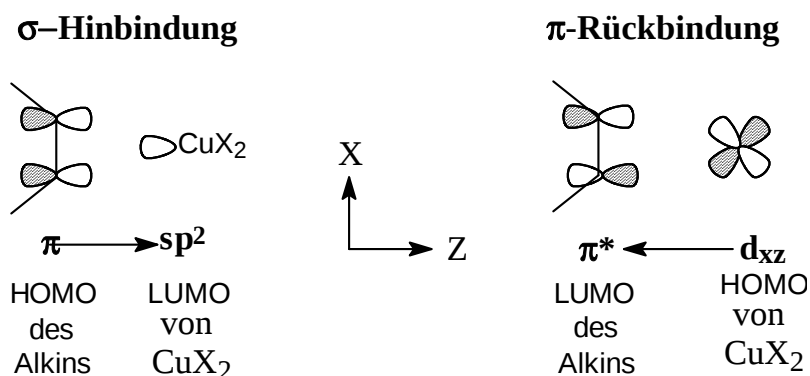


Abbildung 4: Metall-Alkin-Bindung

Bei der σ -Hinbindung wirkt der Alkinligand als Elektronenpaardonator. Dabei wechselwirkt ein besetztes, bindendes HOMO des Alkins mit einem leeren Orbital (LUMO) des CuX_2 -Fragmentes. Bei der π -Rückbindung dagegen wirkt der Alkinligand als Elektronenpaarakzeptor. Hierbei wird Elektronendichte aus einem besetzten d-Orbital (HOMO) des Metalls in ein antibindendes π^* -Orbital (LUMO) des Acetylens verschoben. Ferner werden zwei weitere wesentlich schwächere Bindungsanteile der η^2 -Alkin Kupfer(I)-Bindung diskutiert. Eine π -Hinbindung, bei der das orthogonal zur Molekülebene stehende π -Orbital des Alkins mit dem p_y -Orbital des Kupferions wechselwirkt und eine δ -Rückbindung, bei der Elektronendichte aus dem d_{xy} -Orbital des Kupfer-Ions in das senkrecht zur Molekülebene stehende antibindende Orbital des Alkins übertragen wird. Sowohl die Ligand-Metall Hinbindungen als auch die Metall-Ligand Rückbindungen führen zu einer Schwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung. Ferner kommt es bei der Koordination der Dreifachbindung an das Kupfer zu einer Abknickung des durch die sp -Hybridisierung der Orbitale vorgegebenen 180° Winkels im Alkin. Spektroskopisch kann die Verringerung des Bindungsgrades festgestellt werden. Im IR-Spektrum kommt es zu einer Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen in Richtung $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung.

Carbocyclische Alkine mit weniger als zehn Ringatomen zeigen eine immer größere Abweichung von dem idealen, durch die sp -Hybridisierung vorgegebenen 180° Winkel. Diese mit sinkender Ringgröße immer stärker werdende Abweichung von dem idealen

Winkel führt zu einer immer größer werdenden Ringspannung. Die Dreifachbindung in solchen Cycloalkinen ist gegenüber linearen Alkinen deutlich aktiviert. Dies zeigt sich in einer starken Neigung zu Di-, Tri- oder Oligomerisierungs-Reaktionen. *Ab initio*-Rechnungen²⁵ ergeben, daß die Energie der LUMO's in winkelgespannten Cycloalkinen mit zunehmender Deformation des C≡C-R Bindungswinkels stark abgesenkt wird, was die Metall-Alkin-Rückbindung begünstigt. Dies führt dazu, daß im Gegensatz zu den offenkettigen Acetylenen die π -Rückbindung einen entscheidenden Beitrag zur Metall-Alkin-Bindung liefert. Die Energie des HOMO's wird durch die Ringspannung weniger stark beeinflusst²⁶ (Abb. 5). Es wird leicht angehoben, was die Alkin-Metall-Hinbindung stärkt.

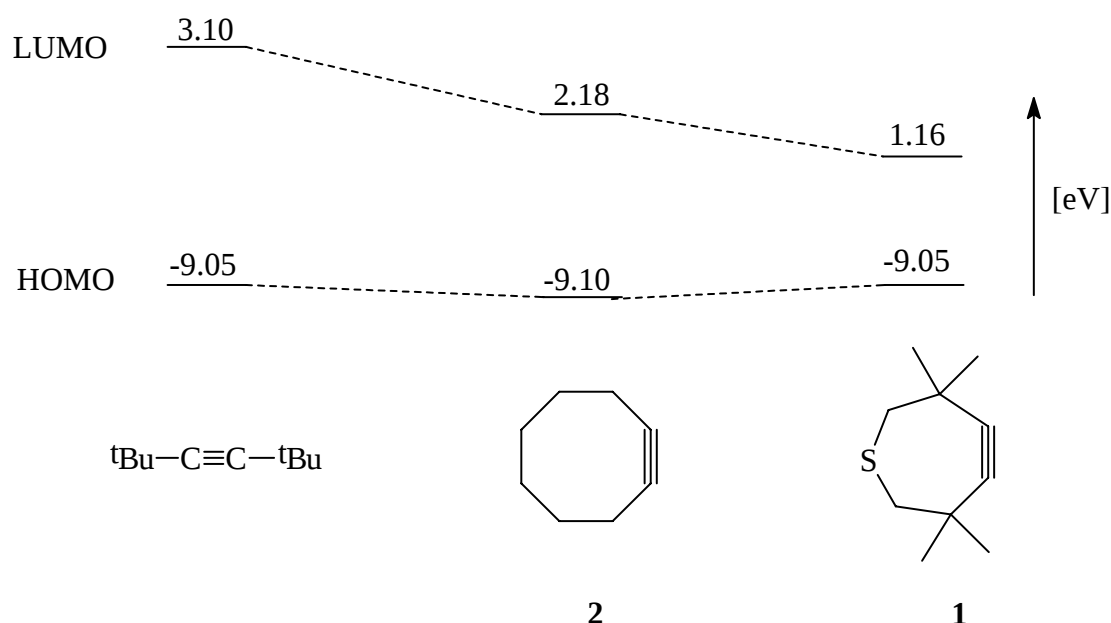


Abbildung 5: HOMO- und LUMO-Lagen von Alkin **1**, **2** und Di-*tert*-butylacetylen

Die Entartung der Energielagen der HOMO's und LUMO's wird im Gegensatz zu den offenkettigen Alkinen in den Cycloalkinen durch die Abknickung aufgehoben. Mit Hilfe der Elektronentransmissions- und der Photoelektronen-Spektroskopie werden diese Berechnungen für Cyclooctin **2** und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin **1** experimentell bestätigt^{27,28}.

Aufgrund der Orbitalgeometrie des Cycloalkins sind Kupfer(I)-Komplexe mit trigonal-planar umgebenen Kupferzentren (sp^2 -Hybridisierung) stark bevorzugt, da in diesem Fall ein p-Orbital des Kupfers für die zweite, wenn auch schwache, Ligand-Metall π -Hinbindung zur Verfügung steht. In seltenen Fällen kommen auch noch Alkin-Kupfer(I)-Komplexe mit einer 3+1-Koordination des Kupfers vor, wobei die Kupfer-

Alkin-Bindungen schon deutlich geschwächt sind (siehe Kap. 1.4.2.2 und 1.6.4.1). Kupfer-Alkin-Verbindungen, in denen das Kupferzentrum die Koordinationszahl 2 oder 4 besitzt, sind unbekannt.

Die vorliegende Arbeit und die aus anderen Arbeiten erhaltenen Erkenntnisse dienen der gezielten Untersuchung der Koordinationsstärke cyclischer, winkelgespannter Alkine.

1.3 Auswahl geeigneter Cycloalkine und Zielsetzung der Arbeit

Aufgrund der Besonderheit der Cycloalkin-Kupfer(I)-Bindung (siehe vorheriges Kapitel) kann durch Auswahl geeigneter Cycloalkine die Stabilität der Kupfer-Alkin-Komplexe erhöht oder die Darstellung erst ermöglicht werden.

Je kleiner der Ring in Cycloalkinen ist, desto größer ist die Spannungsenergie. Dies ist der Grund dafür, daß ab einer gewissen Ringgröße diese Alkine bei Raumtemperatur nicht mehr stabil sind. Andererseits sind die Cycloalkine mit einer kleinen Anzahl von Ringgliedern auch die mit der größten Ringspannung und damit besonders gute Liganden.

Cyclobutin und Cyclopentin sind nur als Zwischenstufen nachweisbar^{29,30}. Cyclohexin und Cycloheptin sind in verdünnter Lösung und bei tiefen Temperaturen einige Sekunden bis Minuten stabil³¹. Das von A.T. Blomquist et al.³² erstmals dargestellte Cyclooctin ist das kleinste stabile homonukleare, unsubstituierte Cycloalkin.

Durch den Einbau von vier Methylsubstituenten in α -Stellung zu der reaktiven $C\equiv C$ -Dreifachbindung wird die Ringspannung im Cycloheptin so herabgesetzt, daß das 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin¹⁰ in verdünnter Lösung bei 25°C eine Halbwertszeit von 24 Stunden besitzt. Aufgrund der sterischen Abschirmung der Acetylenfunktion durch die Methylsubstituenten erfolgt auch eine kinetische Stabilisierung des 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptins. Weiterhin ist durch das Fehlen von α -ständigem Wasserstoff die Isomerisierung zum Allen oder 1,3-Dien unmöglich geworden.

Eine weitere Möglichkeit Cycloalkine zu stabilisieren besteht darin, Heteroatome mit größerem Atomradius in den Ring einzufügen. Durch die Substitution eines Kohlenstoffatoms im 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin durch Schwefel^{10,33}, Silicium³⁴ oder einer Sulfongruppe^{35,36} gelangt man zu Cycloheptinen, die auch bei Raumtemperatur über eine längere Zeit stabil sind (Abb. 6).

Der Vorteil des bisher in unserem Arbeitskreis zur Darstellung der Kupfer(I)-Komplexe verwendeten Cycloheptin **1** ist, daß es die größte Ringspannung aller stabilen

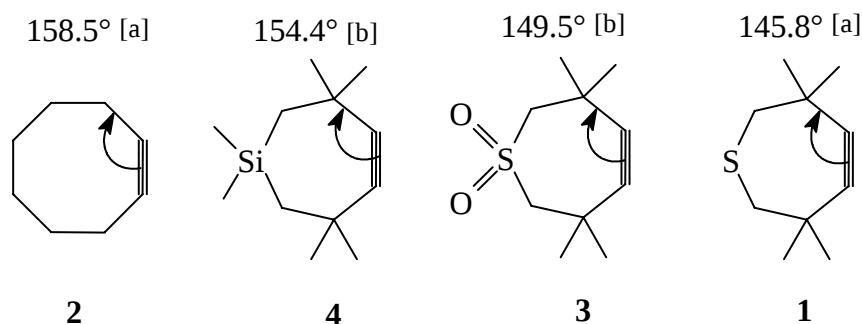


Abbildung 6: Auswahl stabiler Cycloalkine und deren C-C≡C-Winkel. [a] Elektronenbeugung, [b] Röntgenstrukturanalyse

Cycloheptine besitzt. Die Nachteile sind einerseits die mit dem Schwefelatom verbleibende weitere potentielle Koordinationsstelle, welche zu polymeren Strukturen wie z.B. im $[\{CuI(tmtch)\}_3 \cdot C_5H_{10}]_n$ führen kann und andererseits die präparativ recht aufwendige Darstellung der Verbindung. Die Cycloheptine **3** und **4** wurden in einer anderen Arbeit unseres Arbeitskreises untersucht. Sie besitzen zwar keine weitere mögliche Koordinationsstelle zum Kupfer(I), sind aber präparativ noch aufwendiger herzustellen. Dem Cyclooctin **2** fehlt im Gegensatz zu dem Cycloheptin **1** die weitere Koordinationsstelle und es ist präparativ leicht zugänglich. Es ist somit neben dem Cycloheptin **1** ein geeignetes Cycloalkin zur Untersuchung von Kupfer(I)-Alkin-Komplexen.

Ziel dieser Dissertation ist die Weiterführung der systematischen Arbeit an Kupfer(I)-Komplexen mit Cycloalkinen, wobei zum einen ein Schwerpunkt auf einkernige Kupfer-Alkin-Komplexe gelegt und zum anderen mit dem Cyclooctin als Lewis-Base ein völlig neuer Bereich von Kupfer(I)-Verbindungen bearbeitet werden soll.

1.4 Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins (Halogenid = Cl, Br, I)

1.4.1 Einleitung

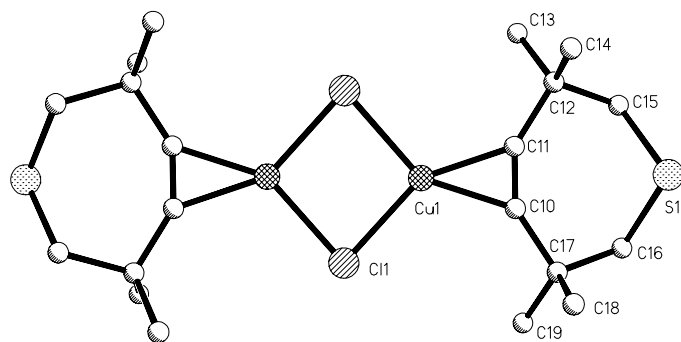


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$

Ausgangspunkt vieler Synthesen in unserem Arbeitskreis sind die Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]$ $[\text{X} = \text{Cl}$ (5), Br (6), I (7)]. Es wurde bisher davon ausgegangen, daß alle Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]$ $[\text{X} = \text{Cl}$ (5), Br (6), I (7)] sowohl im festen Zustand als auch in

schlecht koordinierenden Lösungsmitteln (wie z.B. Chloroform oder Tetrahydrofuran) in Form von dimeren Molekülen vorliegen. Sowohl eine Röntgenstrukturanalyse von dem Chloro-Komplex 5 (Abb. 8) (geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Chloroform erhalten) als auch eine osmometrisch in Chloroform durchgeführte Molmassenbestimmung stützten diese Annahme¹⁶. Es wurde in beiden Fällen eine dimere Struktur $[\text{CuX}(\text{tmtch})]_2$ $[\text{X} = \text{Cl}$ (5), I (7)] gefunden, wie sie auch schon z.B. von dem Thiolat-Komplex $[\text{Cu}(\text{SPh})(\text{tmtch})]_2$ (Abb. 3) bekannt war. Das

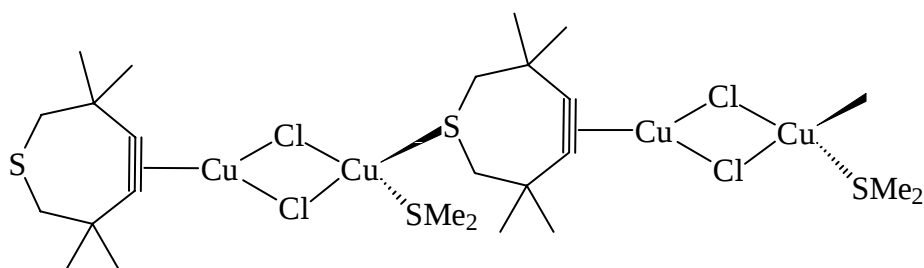


Abbildung 7: Polymere Kettenstruktur von $[(\text{CuCl})_2(\text{dms})(\text{tmtch})]_n$

thiacyclische Alkin **1** besitzt als potentielle Koordinationsstellen die durch die Ringspannung aktivierte Alkinfunktion und das Schwefelatom. Bei der Umsetzung des Alkins **1** mit Kupfer(I)-Verbindungen können dadurch auch Komplexe mit verbrückendem Alkin-Liganden gebildet werden, indem sowohl die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung als auch das S-Atom eine Koordination zum Kupfer(I)-Ion eingehen.

Das einzige bekannte Beispiel für eine polymere Verbindung mit Kupfer(I)-chlorid war bisher der $[(\text{CuCl})_2(\text{dms})(\text{tmtch})]_n$ Komplex¹⁶ (Abb. 7).

1.4.2 Osmometrische Molmassenbestimmungen und Pulveruntersuchungen der Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins (Halogenid = Cl, Br, I)

An allen drei Komplexen $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]$ (5), $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ (6) und $[\text{CuI}(\text{tmtch})]$ (7) wurden röntgenographische Pulveruntersuchungen vorgenommen (Pulverdiffraktometer, Messungen bei 20 °C) (Abb. 9).

Die drei Substanzen 5, 6 und 7 wurden dabei, wie in der Literatur¹⁶ beschrieben, aus

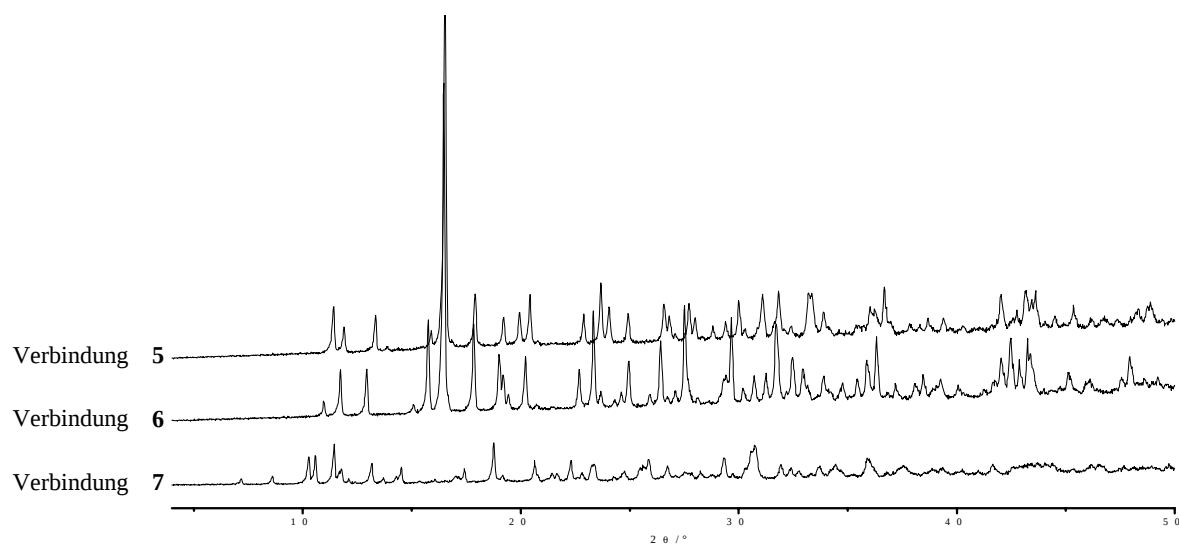


Abbildung 9: Gemessene Pulverdiffraktogramme von den Komplexen 5, 6 und 7

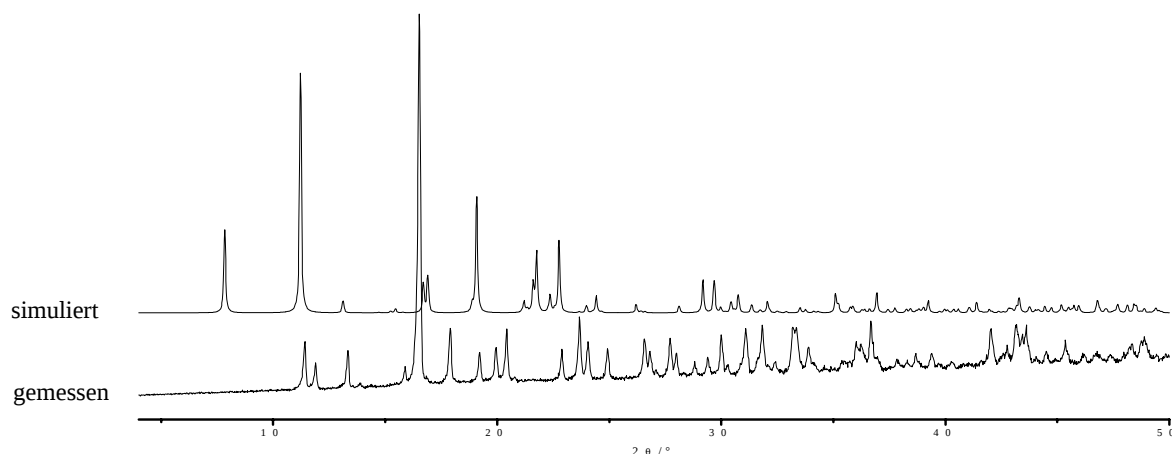


Abbildung 10: Vergleich von gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm für 5

Dimethylsulfid/*n*-Hexan kristallisiert. Sie fallen hierbei solvatrei als feine Kristallpulver an. Für den aus Chloroform kristallisierten dimeren Komplex $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ (**5a**) wurde aus den Einkristalldaten ein Pulverdiagramm berechnet. Das gemessene Pulverdiagramm von **5a** stimmt nicht mit dem aus den Einkristalldaten berechneten überein (Abb. 10).

Auch die gemessenen Pulverdiagramme der Verbindungen **6** und **7** ähneln nicht den Diffraktogrammen, die aus den Einkristalldaten des dimeren Moleküls $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ berechnet wurden. Es kristallisieren aus Dimethylsulfid/*n*-Hexan also völlig andere Festkörperstrukturen für die Kupfer(I)-Halogenid-Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**5**), Br (**6**), I (**7**)] als bisher angenommen.

Das gemessene Pulverdiagramm von **6** ist praktisch mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm identisch (Abb. 11).

Einkristalle und Kristallpulver von **6** besitzen somit dieselbe Struktur (vgl. Kap. 1.4.2.1). Die Pulverdiagramme von **5** und **6** sind sehr ähnlich (Abb. 9). Damit besitzt **5** eine zu **6**

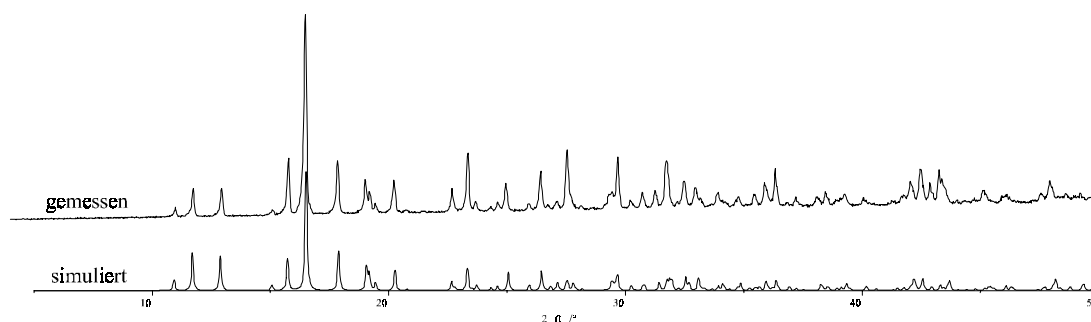


Abbildung 11: Vergleich von gemessenen und aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme für **6**

analoge polymere Kristallstruktur. Wird **5** aber aus Chloroform kristallisiert, so entsteht eine andere Festkörpermodifikation **5a**, die sich aus dimeren Molekülen $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ aufbaut.

Für ein umfassendes Verständnis der Strukturen wurden die Verbindungen $[\text{CuX}(\text{tmtch})]_n$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ auch osmometrisch in den Lösungsmitteln Acetonitril, Chloroform und Tetrahydrofuran untersucht. Die Komplexe (**5-7**) liegen in Acetonitril monomer vor. Bestimmt wurden die Werte: **5**: $M = 274$ (monomer, ber. 267.3); **6**: $M = 308$ (monomer, ber. 311.7); **7**: $M = 369$ (monomer, ber. 358.7). In Chloroform wurden die folgenden Werte bestimmt: **5**: $M = 620$ (im wesentlichen dimer, ber. 534.6); **6**: $M = 959$ (trimer, ber. 935.3); **7**: $M = 700$ (dimer, ber. 717.5). In THF wurden die

nachstehenden Werte gemessen; **5**: $M = 435$ (im wesentlichen dimer, ber. 534.6); **6**: $M = 857$ (trimer, ber. 935.3); **7**: $M = 696$ (dimer, ber. 717.5). Das gut koordinierende Lösungsmittel Acetonitril ist also in der Lage, die polymeren Festkörperstrukturen vollständig aufzubrechen, so daß die Komplexe in Lösung als monomere Einheiten vorliegen. Im Gegensatz dazu sind die nicht oder nur schwach koordinierenden Lösungsmittel Chloroform und THF lediglich in der Lage, die polymeren Verbindungen **5-7** in dimere und trimere Einheiten zu spalten, wobei bemerkenswerterweise beide Lösungsmittel für die jeweilige Struktur den gleichen Aggregationsgrad erreichen.

1.4.2.1 Strukturanalyse von $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ (6)

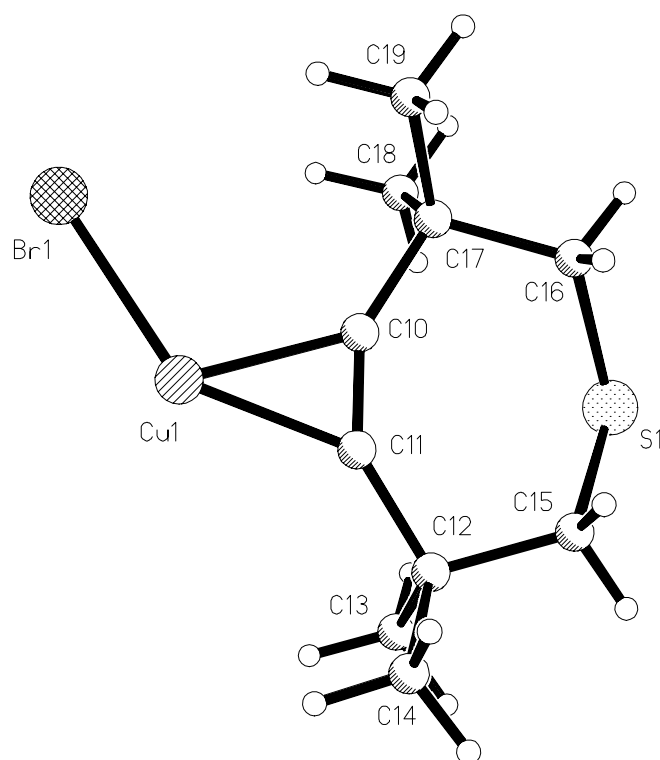


Abbildung 12: Asymmetrische Einheit von $\text{catena-}[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ (6)

Von dem Bromo-Komplex **6** konnten durch langsames Eindunsten einer Acetonitril-Lösung geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Ein farbloser Kristall von der Größe $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ wurde bei -100°C mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **6** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. In der Tabelle 2 sind ausgewählte Abstände und

Winkel aufgelistet. Die Verbindung kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pbca$. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten von 7.76 mm^{-1} wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS³⁷ durchgeführt. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ -Baugruppe (Abb. 12). Die Abbildung 13 zeigt die polymere Kettenstruktur, die der Bromo-Komplex **6** im festem Zustand ausbildet.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel $^\circ$ für $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ **6**

Bindungslängen [pm]			
Cu1-Br1	231.9(1)	Cu1-S1a	230.3(1) ^a
Cu1-C10	195.8(3)	Cu1-C11	197.6(3)
C10-C11	123.2(5)		
Bindungswinkel $^\circ$			
Br1-Cu1-S1a	107.5(1) ^a	Br1-Cu1-C10	107.0(1)
S1a-Cu1-C11	109.1(1)	C10-Cu1-C11	36.5(1)
C11-C10-C17	149.1(3)	C10-C11-C12	145.6(3)

^aSymmetrietransformation für das äquivalente Atom S1a: $x - 0.5, y, z + 1.5$

Das Kupfer(I)-Ion Cu1 ist trigonal-planar von dem Bromo-Liganden (Br1), dem Schwefelatom (S1a) des benachbarten Alkins **1** und der C≡C-Dreifachbindung (C10, C11) des Alkinliganden umgeben. Die C≡C-Dreifachbindung liegt dabei in der Ebene, die die Atome Cu1, Br1 und S1a bilden. Man beobachtet eine sehr kurze Cu1-Br1-Bindung von 231.9(1) pm. Der berechnete Wert für eine Cu(I)-Br-Bindung beträgt 234 pm⁵². Für den einkernigen Komplex [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (siehe Kap. 1.5.2.3), bei dem das Kupferatom ebenfalls trigonal-planar koordiniert ist, findet man eine deutlich längere Cu-Br-Bindung von 235.1(1) pm. Die hohe Basizität des N-Donorliganden

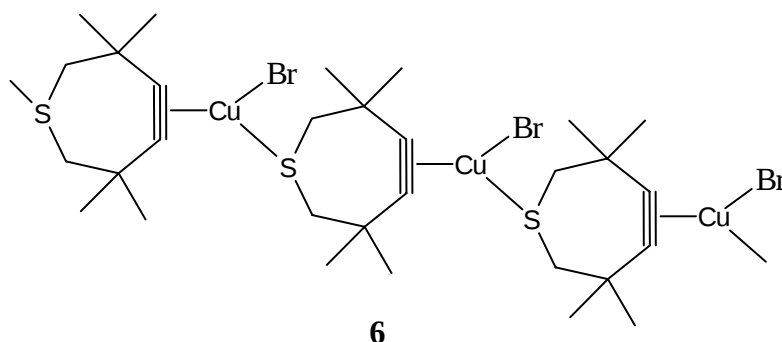


Abbildung 13: Ausschnitt aus der Polymerkette von catena-[CuBr(tmtch)] (**6**)

sorgt im Komplex [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] für ein elektronenreiches Cu(I)-Ion, so daß der Bromo-Ligand hier nicht zusätzlich als π -Donor wirken muß, was bei **6** die Cu-Br-Bindung verkürzt. Im Gegensatz dazu wird ein recht langer Cu1-S1a-Abstand von 230.3(1) pm beobachtet (berechneter Wert für eine Cu(I)-S-Einfachbindung: 226 pm). Beim einkernigen Iodo-Komplex [CuI(SMe₂)(tmtch)]¹⁴, der mit Ausnahme des unterschiedlichen Halogens dieselbe Koordination am Kupfer wie Komplex **6** besitzt, fanden wir eine Cu-S-Bindungslänge von lediglich 227.8(2) pm. Die Cu- η^2 (C≡C)-Bindungslängen (195.8(2) und 197.6(3) pm) liegen im erwarteten Bereich. Für die Komplexe [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] und [CuI(SMe₂)(tmtch)] werden Cu-C-Längen zwischen 194.2(4) und 197.5(6) pm beobachtet. Die Länge der koordinierten C≡C-Dreifachbindung beträgt 123.2(5) pm. Damit wird derselbe Wert wie im zweikernigen Chloro-Komplex [CuCl(tmtch)]₂ (123.5(3) pm) und einkernigen Bromo-Komplex [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (123.0(4) pm) gefunden. In einer ähnlichen Polymerkette, wie sie der Komplex **6** bildet, treten auch die tmtch-Kupfer(I)-trifluorsulfonat und -tetrafluoroborat-Komplexe [Cu(OSO₂CF₃)(tmtch)]_n¹⁹ (Abb. 14) und (Abb. 15) [Cu(BF₄)(CH₃CN)(tmtch)]_n²³ im festen Zustand auf. Für [Cu(OSO₂CF₃)(tmtch)]_n und [Cu(BF₄)(CH₃CN)(tmtch)]_n beobachtet man Cu-C-Bindungslängen zwischen 196.2(4)

und 197.0(4) pm, Cu-S-Längen von 229.9(2) [Cu(OSO₂CF₃)(tmtch)]_n bzw. 229.1(1) pm [Cu(BF₄)(CH₃CN)(tmtch)]_n und C≡C-Bindungslängen von 123.3(7) [Cu(OSO₂CF₃)(tmtch)]_n bzw. 123.2(4) [Cu(BF₄)(CH₃CN)(tmtch)]_n pm.

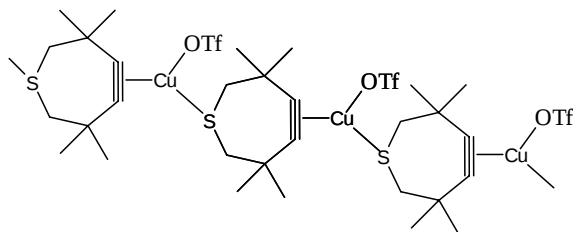


Abbildung 14: Kettenstruktur von [Cu(OSO₂CF₃)(tmtch)]_n

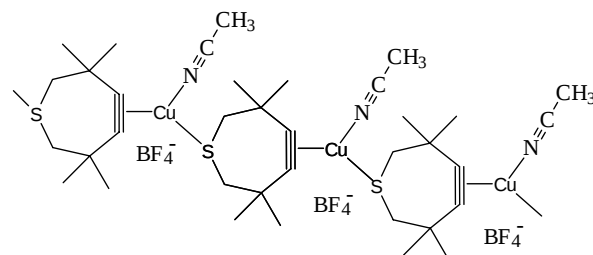


Abbildung 15: Kettenstruktur von [Cu(BF₄)(CH₃CN)(tmtch)]_n

1.4.2.2 Strukturanalyse von [CuCl(tmtch)]₆ · C₅H₁₀ (**5b**)

Vom Chloro-Komplex [CuCl(tmtch)] (**5**) konnte nach **5a** (dimere Moleküle: Abb. 9) eine weitere Festkörpermodifikation [CuCl(tmtch)]₆ · C₅H₁₀ (**5b**) erhalten werden. Beim Umkristallisieren des [CuCl(tmtch)]-Komplexes **5** aus warmem Cyclopentan beobachteten wir mehrfach die Bildung eines Cyclopentan-Solvates mit der Stöchiometrie {CuCl(tmtch)}₆ · C₅H₁₀. Die verschiedenen Festkörpermodifikationen **5a** und **5b** lassen sich leicht durch ihre IR-Spektren (KBr oder Nujol) unterscheiden. Während **5a** ν(C≡C)-Streckschwingungen bei 2007 und 1981 cm⁻¹ aufweist, liegen die entsprechenden Banden für **5b** bei 2019 und 1977 cm⁻¹. Ein farbloser Kristall von der Größe 0.6 x 0.3 x 0.3 mm³ wurde bei -100 °C mit Mo-K_α-Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **5a** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. In der Tabelle 3 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die röntgenographische Strukturbestimmung der Verbindung erbrachte überraschend, daß sich eine hexamere Modifikation **5b** der Ausgangsverbindung **5** gebildet hat. Abbildung 16 zeigt die asymmetrische Einheit mit Angabe der Atomnummerierung. Pro Hexamer kristallisiert ein fehlgeordnetes Molekül Cyclopentan als Kristallsolvens mit aus.

Die Festkörperstruktur von **5b** wird von zentrosymmetrischen, hexameren [CuCl(tmtch)]₆-Einheiten aufgebaut (Abb. 17). Man findet in dem Hexamer drei dimere Untereinheiten [CuCl(tmtch)]₂, wie sie als getrennte Moleküle in der Festkörpermodifikation **5a** vorliegen.

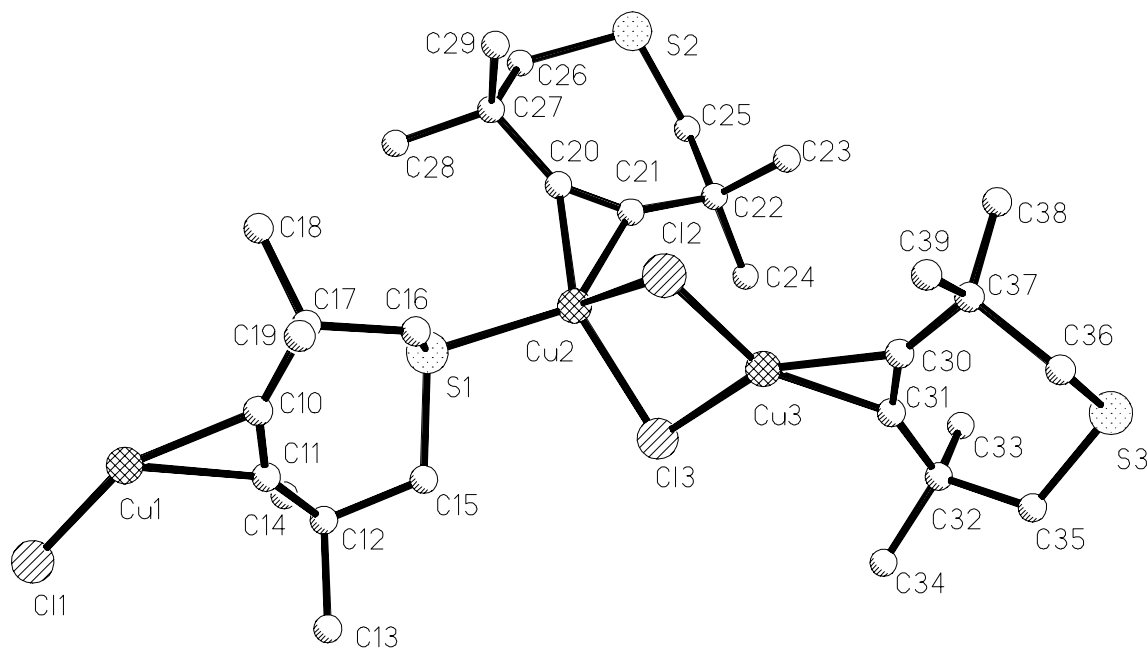


Abbildung 16: Asymmetrische Einheit von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**) ohne H-Atome und fehlgeordnete Cyclopentan-Kristallsolvensmoleküle

Die zentrale $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ -Untereinheit besitzt dabei einen völlig ebenen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Vierring (kristallographisches Symmetriezentrum im Ring: Cu1-Cl1 -Bindungslängen 227.9(2) und 234.5(2) pm), während die beiden anderen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Vierringe entlang der $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Achse deutlich gefaltet (140.7°) und sehr unsymmetrisch gebaut sind (Cu2-Cl2/3 271.8(2) bzw. 229.0(2) pm; Cu3-Cl2/3 221.8(2) bzw. 228.2(2) pm). Das Kupferzentrum Cu1 ist trigonal-planar von den beiden Chloro-Liganden und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkin-Liganden A umgeben (Cu-C10/11 196.2(6) bzw. 199.9(6) pm). Das Kupferion Cu2 dagegen ist verzerrt-tetraedrisch von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkin-Liganden B (Cu2-C20/21 199.1(6) bzw. 199.5(5) pm), dem S-Atom S1 des Alkins A (Cu2-S1 230.6(2) pm) und den beiden Chloro-Liganden Cl2 und Cl3 umgeben. Da der Cu2-Cl2 -Abstand mit 271.8(2) pm sehr groß ist, kann man am Cu2 -Ion auch von einer 3+1-Koordination sprechen. Das Kupferzentrum Cu3 ist trigonal-planar von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkin-Liganden C (Cu3-C30/31 194.5(6) bzw. 196.1(6) pm) und den beiden Chloro-Liganden Cl2 und Cl3 koordiniert. Die Ausbildung des Hexamers aus den drei dimeren $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ -Untereinheiten erfolgt über zwei Cu-S -Bindungen (Cu2-S1 und die hierzu symmetrieverwandte Bindung). Zwischen den hexameren Einheiten existieren noch schwache Wechselwirkungen, und zwar zeigt das Schwefelatom S2 eine schwache Koordination zu dem Kupferion Cu1 eines benachbarten symmetrie-verwandten Hexamers (S2-Cu1a

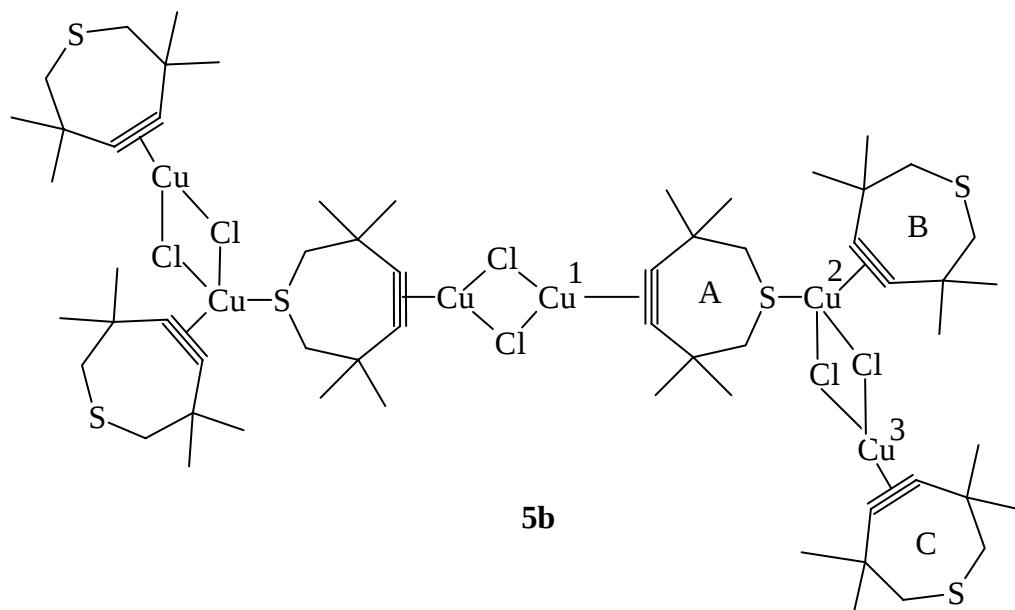


Abbildung 17: Ausschnitt aus der verzweigten polymeren Kette von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**)

276.6(2) pm). Somit tritt auch am Kupferzentrum Cu1 eine 3+1-Koordination auf. Die kürzesten $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen (194.5(6) und 196.1(6) pm) findet man erwartungsgemäß beim rein trigonal-planar koordinierten Kupferatom Cu3. Bei der Festkörpermodifikation **5a** wurden hier ähnliche Abstände (194.6(2) und 195.3(2) pm³⁸) beobachtet. An den verzerrt-tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Ionen Cu1 und Cu2 (KZ = 3+1) werden geringfügig längere Cu-C(Alkin)-Bindungslängen gefunden (Cu1-C10/11 196.2(6) bzw. 199.9(6) pm; Cu2-C20/21 199.1(6) bzw. 199.5(5) pm).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**)

Bindungslängen [pm]			
Cu1-Cl1	227.9(2)	Cu1-Cl1a	234.5(2)
Cu2-Cl2	271.8(2)	Cu2-Cl3	229.0(2)
Cu3-Cl2	221.8(2)	Cu3-Cl3	228.2(2)
Cu1-S2a	276.6(2)	Cu2-S1	230.6(2)
Cu1-C10	196.2(6)	Cu1-C11	199.9(6)
Cu2-C20	199.1(6)	Cu2-C21	199.5(5)
Cu3-C30	194.5(6)	Cu3-C31	196.1(6)
C10-C11	122.7(8)	C20-C21	118.9(8)
C30-C31	122.0(9)		
Bindungswinkel [°]			
Cu1-Cl1-Cu1a	84.1(1)	Cu2-Cl2-Cu3	76.6(1)
Cu2-Cl3-Cu3	84.8(1)	Cl1-Cu1-Cl1a	95.9(1)
Cl2-Cu2-Cl3	86.5(1)	Cl2-Cu3-Cl3	99.9(1)
Cl1-Cu1-S2a	102.1(1)	Cl1a-Cu1-S2a	94.0(1)
Cl2-Cu2-S1	101.3(1)	Cl3-Cu2-S1	104.9(1)

^aSymmetrietransformation für die äquivalenten Atome: Cl1a, Cu1a 1-x, 3-y, 1-z; S2a x, 1+y, z

1.4.2.3 Strukturanalyse von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**)

Es konnte neben den Kupfer(I)-chlorid-tmtch-Komplexen **5a** und **5b**, in denen das Kupferchlorid im Verhältnis 1:1 zum Alkin vorliegt, noch eine weitere Kupfer(I)-chlorid-tmtch-Verbindung $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**) erhalten werden. Das Kupferchlorid/Alkin Verhältnis ist im Komplex **8** 3:2. Die Verbindung **8** konnte durch die Umsetzung von $[\text{CuCl}(\text{DMS})]$ mit dem Cycloalkin **1** im Verhältnis 3:2 in THF erhalten werden. Nach dem Zutropfen des Alkins **1** zu einer $[\text{CuCl}(\text{DMS})]$ Suspension in THF erhält man bei Raumtemperatur sofort eine klare Lösung. Nach einigen Minuten Rühren fällt das Produkt unter Bildung eines Tetrahydrofuran-Solvates mit der Stöchiometrie $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**) aus. Durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF Lösung auf -60°C konnten geeignete Einkristalle für eine Einkristallröntgenstrukturbestimmung erhalten werden. Ein farbloser Kristall von der Größe $0.7 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ wurde bei -100°C mit Cu-K_α -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **8** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen.

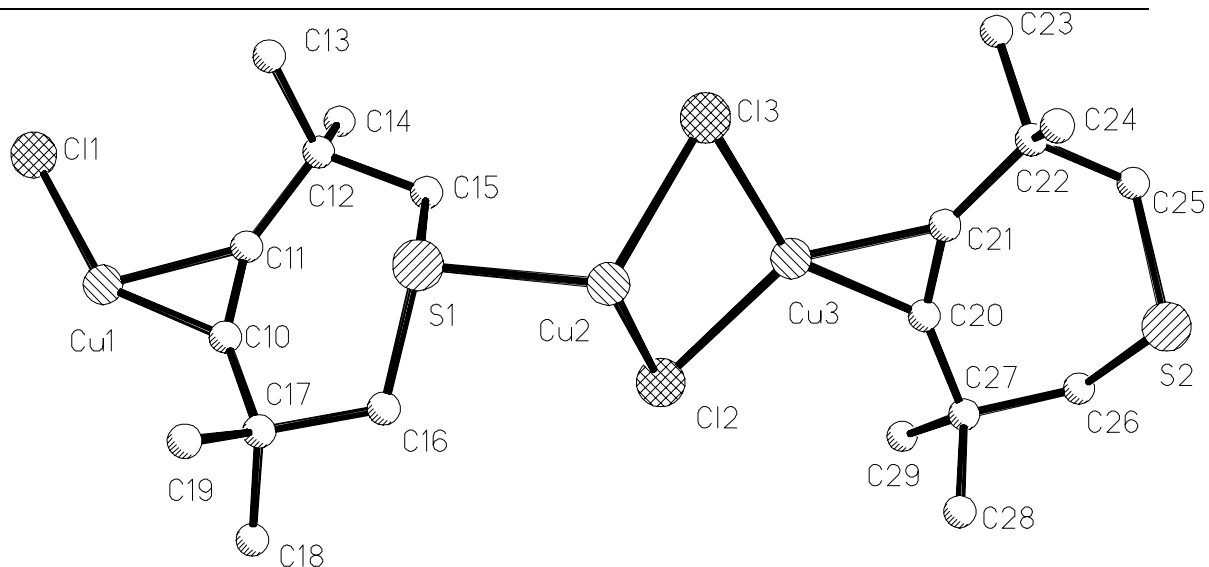


Abbildung 18: Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**) ohne H-Atome und ohne fehlgeordnetes THF

In der Tabelle 4 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$. Die röntgenographische Strukturbestimmung der Verbindung **8** zeigt, daß sich eine polymere Schichtstruktur gebildet hat. In Abbildung 18 ist die asymmetrische Einheit mit Angabe der Atomnummerierung dargestellt. Pro asymmetrische Einheit kristallisierten zwei fehlgeordnete THF-Moleküle als Kristallsolvens mit aus. Die Festkörperstruktur von **8** wird von zentrosymmetrischen $[(\text{CuCl})_6(\text{tmtch})_4]$ -Einheiten aufgebaut (Abb.19).

Im Molekülzentrum findet man eine dimere Untereinheit $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$, wie sie als

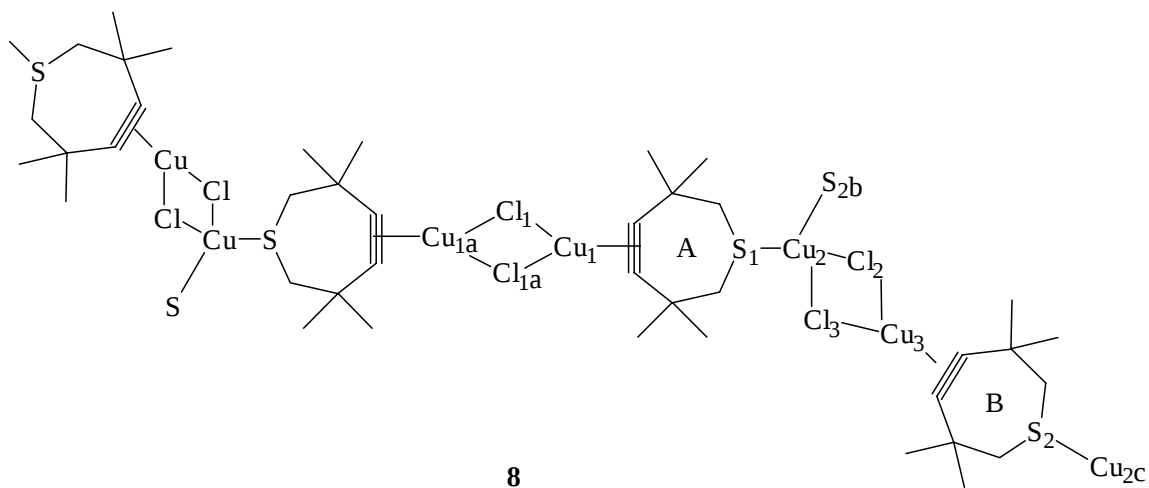


Abbildung 19: Bau des zentrosymmetrischen Moleküls $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ ohne THF Kristallsolvens

getrenntes Molekül in der Festkörpermodifikation **5a** vorliegt (Abb.8). Die zentrale $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ -Untereinheit besitzt dabei einen völlig ebenen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Vierring (kristallographisches Symmetriezentrum im Ring: Cu1-Cl1/1a -Bindungslängen 226.6(4) und 225.1(3) pm), während die beiden anderen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Vierringe entlang der $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Achse deutlich gefaltet (135.5°) und unsymmetrisch gebaut sind (Cu2-Cl2/3 247.6(3) bzw. 237.3(3) pm; Cu3-Cl2/3 224.5(3) bzw. 224.5(3) pm). Das Kupferzentrum Cu1 ist trigonal-planar von den beiden Chloro-Liganden und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkin-Liganden A umgeben (Cu-C10/11 195.0(7) bzw. 194.1(6) pm). Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung liegt dabei in der Cu1,Cl1,Cl1a -Ebene (Abweichung 2.7°). Das Kupferion Cu2 dagegen ist verzerrt-tetraedrisch von dem S-Atom S2b , dem symmetrieverwandten S2 Atom aus dem Alkin-Liganden B (Cu2-S2b 225.7(3) pm), dem S-Atom S1 des Alkins A (Cu2-S1 227.3(3) pm) und den beiden Chloro-Liganden Cl2 und Cl3 umgeben. Eine ähnliche Koordinationssphäre und ähnliche Bindungslängen (Cu-S1/S1a 226.6(3) bzw. 226.0(2) und Cu-Cl1/Cl2 254.0(2) bzw. 233.4(2) pm) findet man für ein Kupferatom im $[(\text{CuCl})_2(\text{dms})(\text{tmtch})]_n$ Komplex¹⁶. Es ist ebenfalls von zwei Schwefel- und zwei Chloro-Liganden umgeben (Abb.8). Das Kupferzentrum Cu3 ist trigonal-planar von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkin-Liganden B (Cu3-C20/21 193.9(6) bzw. 194.5(6) pm) und den beiden Chloro-Liganden Cl2 und Cl3 koordiniert. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung liegt in der Cu3,Cl2,Cl3 -Ebene (Abweichung 3.8°). Ähnlich kurze $\text{Cu-}\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen wie im Komplex **8** findet man beim ebenfalls trigonal-planar koordinierten Kupferatom der dimeren Festkörpermodifikation **5a** (194.6(2) und 195.3(2) pm³⁸). Die Ausbildung der polymeren Struktur erfolgt über vier Cu-S -Bindungen (Cu2-S1b , S1-Cu2c) und die hierzu symmetrieverwandten Bindungen.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für $[(\text{CuCl})_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**)

Bindungslängen [pm]			
Cu1-C11	1.941(6)	Cu3-C20	1.939(6)
Cu1-C10	1.950(7)	Cu3-C21	1.945(6)
Cu1-Cl1a	2.251(3)	Cu2-Cl3	2.373(3)
Cu1-Cl1	2.266(4)	Cu2-Cl2	2.476(3)
Cu3-Cl2	2.245(3)	Cu3-Cl3	2.245(3)
Cu1-Cu1a	2.972(4)	Cu2-Cu3	2.822(3)
Cu2-S2b	2.257(3)	Cu2-S1	2.273(3)
C10-C11	1.237(9)	C20-C21	1.236(8)
Bindungswinkel [°]			
Cu3-Cl2-Cu2	73.23(9)	C20-C21-C22	147.5(6)
Cu3-Cl3-Cu2	75.28(10)	C11-C10-C17	147.7(6)
S2b-Cu2-S1	124.37(10)	C10-C11-C12	148.1(6)
S2b-Cu2-Cl3	110.49(10)	Cu1a-Cl1-Cu1	82.30(11)
S1-Cu2-Cl3	111.32(10)	Cl1a-Cu1-Cl1	97.70(11)
S2b-Cu2-Cl2	110.93(11)	Cl3-Cu2-Cl2	93.50(11)
S1-Cu2-Cl2	101.38(10)	Cl2-Cu3-Cl3	103.76(11)
C21-C20-C27	148.3(6)		

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome: a = -x-1,-y,-z; b = -x+1/2,y-1/2,-z+1/2

1.5 Mononukleare Komplexe des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins mit Kupfer(I)

1.5.1 Einleitung

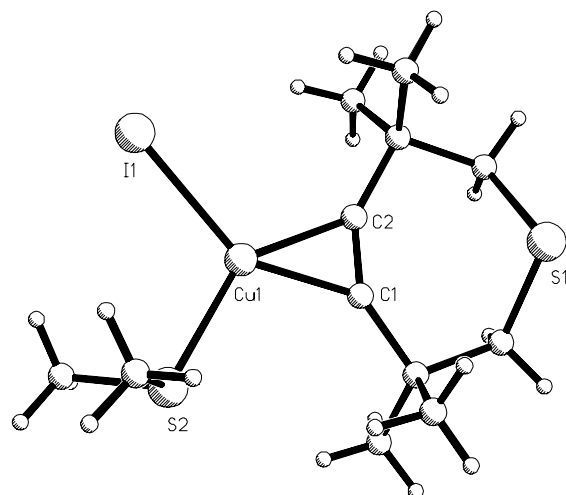


Abbildung 20: Kristallstruktur von $[(\text{CuI}(\text{dms})(\text{tmtch}))]$ ohne H-Atome

Bei der Umsetzung von $[\text{CuI}(\text{tmtch})]_n$ mit dem relativ schwachen Nukleophil Dimethylsulfid erhält man den mononuklearen Komplex $[(\text{CuI}(\text{dms})(\text{tmtch}))]$. Die Nukleophilie des Dimethylsulfides reicht dagegen nicht aus, den Chloro- oder Bromo-Komplex $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_n$ oder $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ zu spalten und die einkernigen Komplexe zu erhalten. Der Komplex $[(\text{CuI}(\text{dms})(\text{tmtch}))]^{14}$ (Abb.20)

ist das bisher einzige Beispiel für einen einkernigen η^2 -Alkin-Kupfer(I)-Komplex, der nicht mit einem zwei- oder mehrzähligen Chelatliganden stabilisiert ist.

Bisher konnten lediglich durch den Einsatz von zwei- oder mehrzähligen Liganden die oligo- oder polymeren Strukturen der Kupfer(I)-Alkin-Komplexe aufgebrochen und einkernige Kupfer(I)-Komplexe erhalten werden.

Zum Einsatz kamen dabei zum Beispiel chelatisierende Neutralliganden wie 2,2'-Dipyridylamin (Abb. 21) oder 1,10-Phenanthrolin. Auch das zyklische Triin (TBC) 1,2:5,6:9,10-Tribenzocyclododeca-1,5,9-trien-3,7,11-triin bildet mit $[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)]$ einen ein- (Abb. 22) wie auch einen dreikernigen Komplex. In dem einkernigen Komplex ist dabei das Cu(I)-Ion von drei Acetylenfunktionen η^2 -gebunden. Die zweizähligen β -Diketonat- und Benzamidinat-Anionen sind ebenfalls in der Lage, einkernige Kupfer(I)-Komplexe zu bilden (Abb. 23 und Abb. 24).

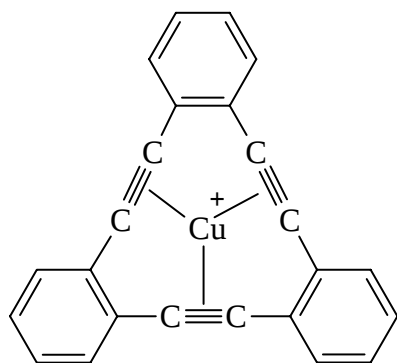


Abbildung 22: Einkerniger $[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{TBC})]$ -Komplex

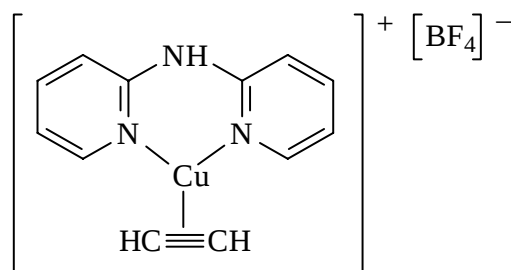


Abbildung 21: Einkerniger $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{HC}\equiv\text{CH})][\text{BF}_4]$ -Komplex

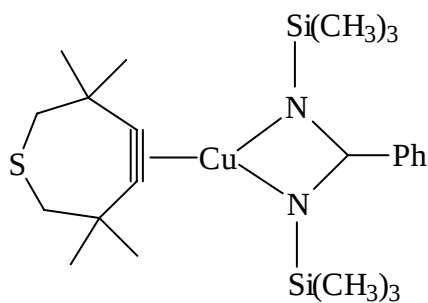


Abbildung 23: Einkerniger $[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiN-CPh-NSiMe}_3)(\text{tmth})]$ -Komplex

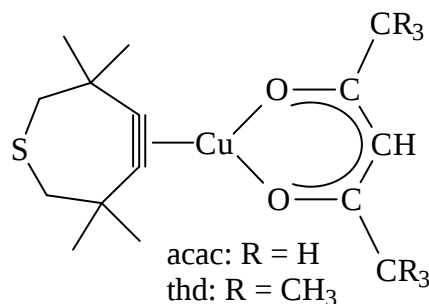


Abbildung 24: Einkernige $[\text{Cu}(\text{L})(\text{tmth})]$, L = acac, thd Komplexe

Das mehrzählige Cyclopentadienylanion ist ebenfalls in der Lage, oligonukleare Kupfer(I)-Komplexe zu mononuklearen abzubauen und zu stabilisieren^{12, 13} (Abb. 25).

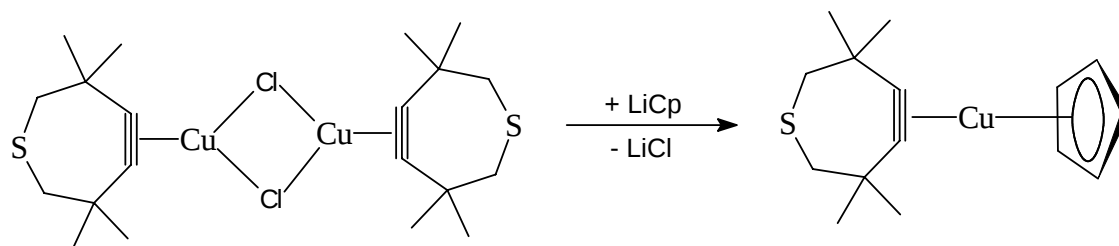


Abbildung 25: Darstellung des einkernigen [Cu(Cp)(tmtch)]-Komplexes

Zu monomeren bimetallicen Kupfer(I)-Komplexen kommt man auch durch den Einsatz des dreizähligen Liganden $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{O})\text{R}'_2]_3\}^-$ (Abb. 26). Ebenso bilden heteroatom-verbrückte Bisalkyne wie die des Typs $\text{RC}\equiv\text{C-L}_n\text{M-C}\equiv\text{CR}$ ($\text{L}_n\text{M}=(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}')_2$) monomere bimetalliche Kupfer(I)-Komplexe (Abb. 27).

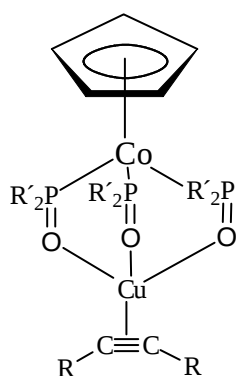


Abbildung 27: Heterodinuklearer $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{Cu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{O})\text{R}'_2]_3\}$ -Komplex

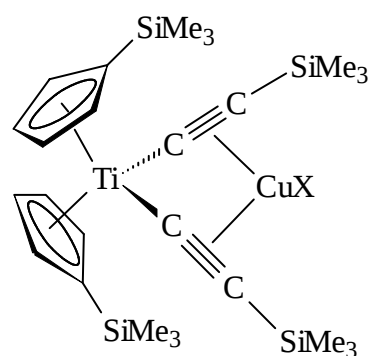


Abbildung 26: Heterodinuklearer Bisalkinyl-Komplex

1.5.2 Spaltung der Halogeno-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durch N-haltige Lewis-Basen zu einkernigen Kupfer(I)-Komplexen

Stickstoffhaltige Basen als Komplexliganden in Kupfer(I)-Verbindungen sind seit längerem bekannt. Einkernige (η^2 -Alkin)-Kupfer(I)-Komplexe mit Cu-N-Bindungen sind dagegen in der Literatur nur wenig beschrieben. Röntgenographisch untersucht wurden dabei nur die Komplexe mit 2,2'-Dipyridylamin^{39,40} (Abb. 22) und 1,10-Phenanthrolin⁴¹. Weiterhin konnte in unserer Arbeitsgruppe durch die Umsetzung von Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinat mit $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_n$ der einkernige [N,N'-Bis(trimethylsilyl)-benzamidinato]-(3,3,6,6-tetramthyl-1-thia-4-cycloheptin)kupfer(I)-Komplex (Abb. 25) und durch Einsatz des neutralen Chelatliganden N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) die Komplexe $[\text{CuCl}(\text{tmeda})(\text{tmtch})]$, $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{tmtch})\}^+\{\text{CuBr}_2(\text{tmtch})\}^-]$ und $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{tmtch})\}^+\{\text{Cu}_2\text{I}_3(\text{tmtch})_2\}^-]$ dargestellt und röntgenographisch untersucht werden. (Abb. 29, 30 und 31). Der TMEDA-Iodo-Komplex besitzt dabei bemerkenswerterweise ein zweikerniges Cuprat-Anion.

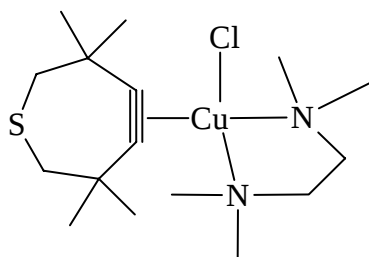


Abbildung 28: $[\text{CuCl}(\text{tmeda})(\text{tmtch})]$

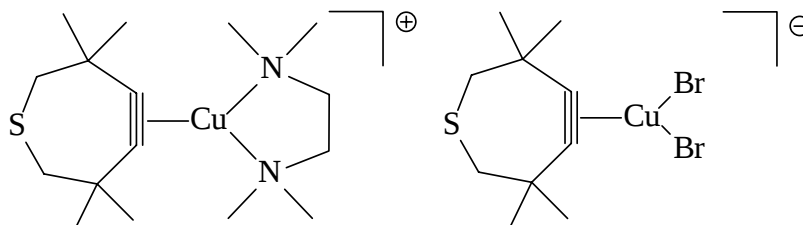
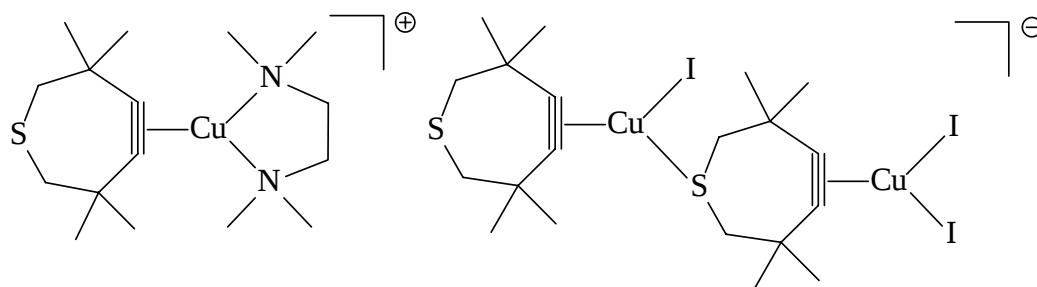
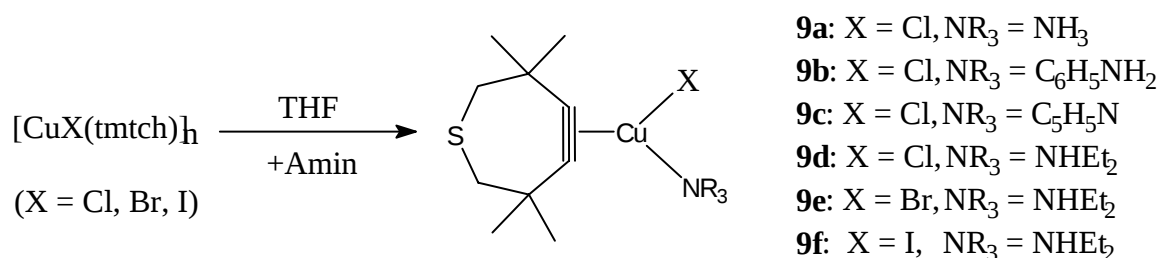


Abbildung 29: $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{tmtch})\}^+\{\text{CuBr}_2(\text{tmtch})\}^-]$

Abbildung 30: $[\{Cu(tmeda)(tmtch)\}^+ \{Cu_2I_3(tmtch)_2\}^-]$

1.5.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Halogeno-Alkin-Kupfer(I)-Komplexe $[CuX(\eta^2-tmtch)]_n$ ($X = Cl, Br, I$) reagieren in Tetrahydrofuran mit einem leichten Überschuß des entsprechendenamins (Amin (NR_3) = Ammoniak (NH_3), Anilin ($C_6H_5NH_2$), Pyridin (C_5H_5N) und Diethylamin ($NHEt_2$)) unter Spaltung der oligomeren und polymeren Strukturen zu den farblosen bis schwach gelblichen einkernigen Additionsprodukten $[CuX(\eta^2-tmtch)(NR_3)]$ (**9a**, **9b**, **9c**, und **9d** $X = Cl$ und $NR_3 = NH_3, C_6H_5NH_2, C_5H_5N$, und $NHEt_2$; **9e**, **9f** $X = Br, Cl$ und $NR_3 = NHEt_2$) (Abb.31).

Abbildung 31: Darstellung der Aminkomplexe **9**

Auch mit einem größeren Überschuß an Amin wird keine Substitution der am Kupfer(I)-Ion verbliebenen Halogenliganden beobachtet, wie z.B. in den ionischen TMEDA-Komplexen $[\{Cu(tmeda)(tmtch)\}^+ \{CuBr_2(tmtch)\}^-]$ oder $[\{Cu(tmeda)(tmtch)\}^+ \{Cu_2I_3(tmtch)_2\}^-]$. Ferner wird bei dem Einsatz eines größeren Überschusses an Amin auch nicht die Verdrängung des Alkinliganden aus den Halogeno-Komplexen beobachtet, wie es bei der Umsetzung der Halogeno-Komplexe mit der Lewis-Base Triphenylphosphan der Fall ist. Die Lewis-Basizität der Amine reicht auch nicht aus, die Sauerstoffbrücken oder Kohlenstoffbrücken in den dimeren Komplexen $[Cu(OPh)(tmtch)]_2$ und $[(CuC\equiv CPh)(tmtch)]_2$ zu spalten. Die Umsetzung von $[CuCl(\eta^2-Me_3SiC\equiv CsiMe_3)]_2$ (analog zu **5a** gebaut⁴²) mit den oben genannten Aminen lieferte keine isolierbaren Komplexe vom Typ **9**.

Die Aminliganden in den einkernigen Komplexen **9** lassen sich reversibel gegeneinander austauschen. Setzt man z.B. den Pyridinkomplex **9c** mit überschüssigem Diethylamin um, so entsteht in quantitativer Ausbeute der Komplex **9d**. Umgekehrt lässt sich der Diethylamin-Komplex **9d** durch Reaktion mit überschüssigem Pyridin wieder quantitativ in den Komplex **9c** überführen (Abb. 32).

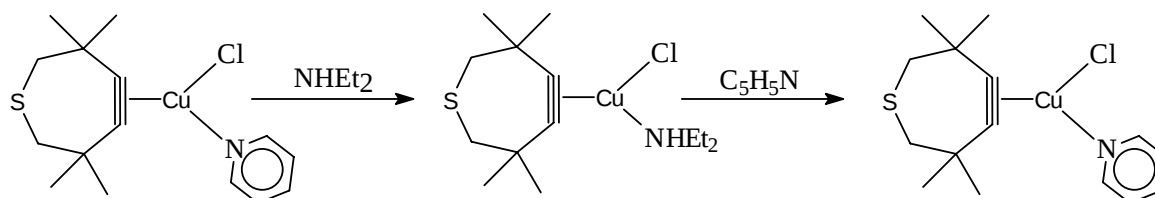


Abbildung 32: Reversibler Aminaustausch

Bei der Umsetzung des Aminkomplexes **9c** mit Triphenylphosphan entsteht der Komplex $[(\text{CuCl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$. Bei der Reaktion wird sowohl das Amin sowie zur Hälfte der Alkinligand durch Triphenylphosphan substituiert (Abb.33).

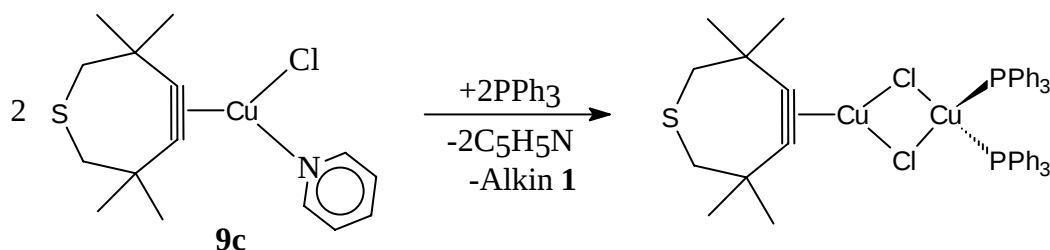


Abbildung 33: Reaktion von **9c** mit Triphenylphosphan

Die recht schwache Koordination der Aminliganden zeigt sich auch bei dem Versuch, die Chloro-Komplexe **9a-9d** zu sublimieren (150°C ; 0.25 Torr). Man beobachtet die Abspaltung desamins; im Sublimat wird ausschließlich der Ausgangskomplex $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_n$ gefunden.

1.5.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

In Tabelle 5 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten für die einkernigen Komplexe **9a-9f** aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte der Ausgangsverbindungen $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und des freien Alkins **1** aufgeführt. Man beobachtet eine geringfügige Verschiebung der Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von 9 bis 26 cm^{-1} zu kleineren Werten beim Übergang von den

Ausgangskomplexen zu **9**. Zwischen den verschiedenen Aminkomplexen **9b** bis **9f** ist für die C≡C-Streckschwingung kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Lediglich der Ammoniak-Komplex **9a** zeigt geringfügig höhere $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Werte als die übrigen Aminkomplexe **9**. Bei den ^{13}C -NMR-Daten ist ebenfalls keine wesentliche Änderung der C≡C-Resonanzen beim Übergang von den $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Komplexen zu den einkernigen Verbindungen **9** festzustellen. In der Reihe der Halogeno-Liganden nimmt die Tieffeldverschiebung des C≡C-Signals zum Iodo-Liganden hin leicht zu.

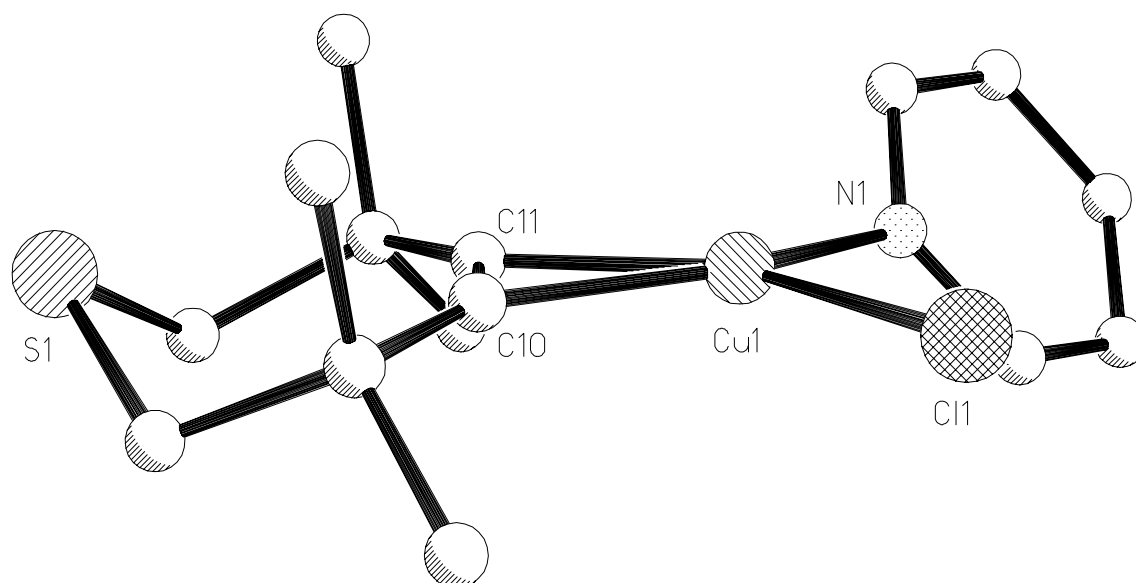


Abbildung 34: Molekülstruktur von **9c**

In den unsymmetrisch gebauten Komplexen **9** liegen die vier Kohlenstoffatome C-C≡C-C des Cycloalkins in einer Ebene. Die C-Atome der Methyl-Gruppen, der Methylen-Gruppen und das Schwefelatom liegen je nach Konformation des Siebenrings entweder oberhalb oder unterhalb dieser Ebene (Abb. 34). Die ^1H -NMR-Spektren (360 MHz; Lsgm. CD_2Cl_2) der Komplexe **9** zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. In Abbildung 36 ist diese Temperaturabhängigkeit am Beispiel des Aminkomplexes **9c** dargestellt.

Bei Raumtemperatur beobachtet man für die Protonen neben den Resonanzen des Aminliganden jeweils ein scharfes Singulett für die CH_2 - ($\delta = 2.79$ ppm) und CH_3 -Gruppen ($\delta = 1.22$ ppm) des Cycloalkin-Liganden im Verhältnis 1:3. Sowohl die Ringinversion des Siebenrings als auch die Rotation des Liganden um die Kupfer-Alkin-Bindung sind somit schnell. Bei Temperaturniedrigung verbreitern sich

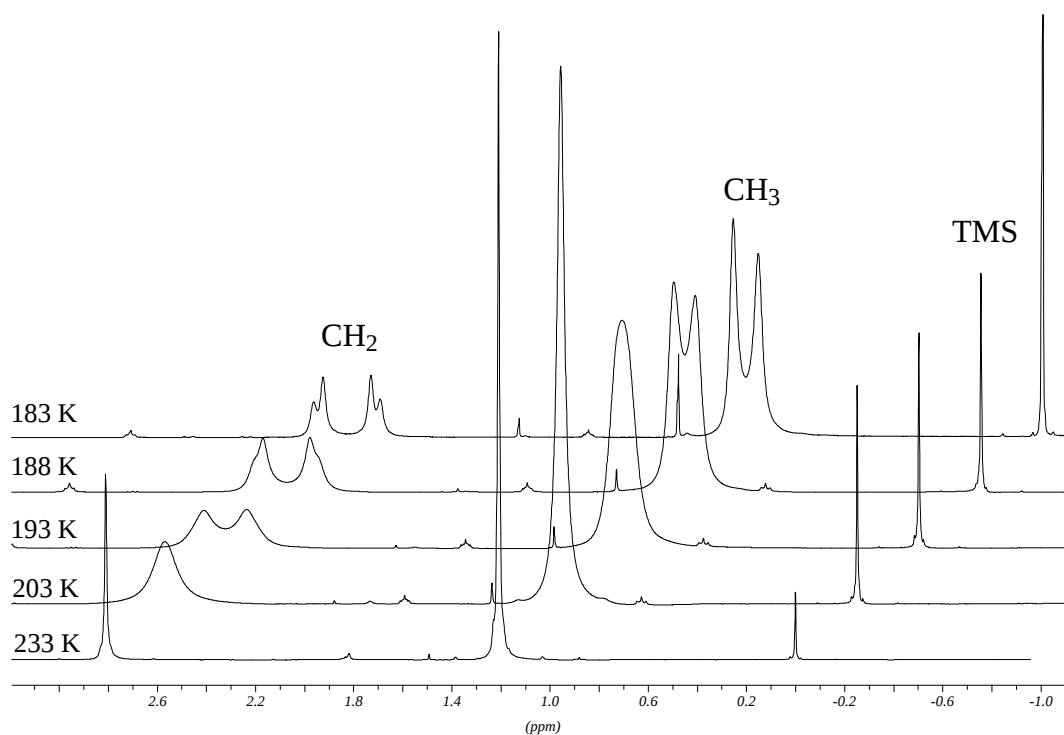


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektren (360 MHz; Lsgm. CD_2Cl_2) des Komplexes **9c** bei 233, 203, 193, 188 und 183 K

zunächst die beiden Singuletts und spalten schließlich unterhalb von 200 K zu zwei Singuletts im Falle der CH_3 -Resonanzen und zwei AB-Dubletts im Falle der CH_2 -Resonanzen auf. Die Ringinversion des Siebenrings, die axiale und äquatoriale Positionen ausmittelt, wird also langsam (Abb.35).

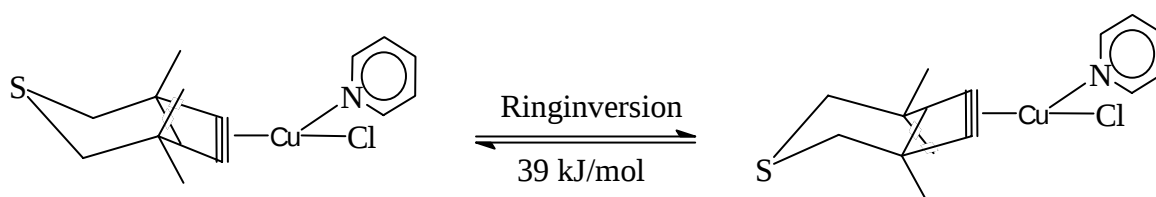


Abbildung 35: Darstellung der Ringinversion in dem Komplex **9c**

Tabelle 5: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **9a** – **9f** (zum Vergleich sind die Daten der Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und des freien Alkins **1** ebenfalls mit aufgeführt).

Komplex:	IR (cm^{-1} ; Nujol)	^{13}C -NMR
	$[\nu(\text{C}\equiv\text{C})]$	(ppm; CDCl_3)[$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$]
$[\text{CuCl}(\text{NH}_3)(\text{tmtch})]$ (9a)	1998, 1972	109.4
$[\text{CuCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{tmtch})]$ (9b)	1992, 1965	109.2
$[\text{CuCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{tmtch})]$ (9c)	1994, 1968	109.5
$[\text{CuCl}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (9d)	1992, 1965	106.8
$[\text{CuBr}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (9e)	1993, 1966	111.2
$[\text{CuI}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (9f)	1989, 1962	112.7
$[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (5b)	2007, 1981	109.1 ¹⁶
$[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ (6)	2005, 1981	110.5 ¹⁶
$[\text{CuI}(\text{tmtch})]_n$ (7)	2015, 1980	112.2 ¹⁶
Alkin (1)	2188, 2161	108.5 ¹⁸

Dadurch beobachtet man für die CH_2 -Gruppen ein AB-Spinsystem. Wäre die Rotation des Alkin-Liganden eingeschränkt und die Ringinversion noch schnell, so würde man zwei Singulets für die beiden CH_2 -Gruppen finden und man hätte so ein direktes Maß für die Summe der Bindungsenergien der nicht rotationssymmetrischen π -Hin-, π -Rück- und δ -Rückbindung. Für den Pyridin-Komplex **9c** beträgt die Energiebarriere $\Delta G^\ddagger$ der Siebenringinversion 39 kJ/mol (CH_3 -Gruppen: $T_c = 191^\circ\text{K}$ und $\delta\nu = 36.6$ Hz; CH_2 -Gruppen: $T_c = 198^\circ\text{K}$ und $\delta\nu = 83.9$ Hz. Praktisch der gleiche Wert $\Delta G^\ddagger = 40$ kJ/mol wird für den freien Cycloalkinliganden gemessen. Die Werte für $\Delta G^\ddagger$ wurden dabei mittels der Eyring-Gleichung berechnet⁴³.

1.5.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Strukturen der Komplexe **9a**, **9c**, **9d**, **9e** und **9f** wurden röntgenographisch bestimmt. Einkristalle wurden jeweils durch Übersichten von Lösungen der Verbindungen in Tetrahydrofuran mit Cyclopentan erhalten. Die Kristalle der Komplexe **9a**, **9c** und **9f** wurden bei -100°C und die der Komplexe **9d** und **9e** bei Raumtemperatur vermessen. Bei den Verbindungen **9a** und **9d** wurde dabei Cu-K_{α} -Strahlung und bei den Verbindungen **9c**, **9e** und **9f** Mo-K_{α} -Strahlung verwendet. **9a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$. Die Komplexe **9c** und **9f** kristallisieren jeweils in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$ und die Komplexe **9d** und **9e** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Die Kristalldaten für **9a-9f** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen wurden, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten (5.397 mm^{-1} für Verbindung **9a** und 4.043 für Verbindung **9d**) wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS für den Komplex **9a** und eine semiempirische Absorptionskorrektur aus Ψ -scans mit dem Programm XEMP für den Komplex **9d** durchgeführt. In der Tabelle 6 sind ausgewählte Abstände und Winkel der Komplexe aufgelistet. Die Abbildungen 37 bis 41 zeigen die Molekülstrukturen mit Angabe der Atomnummerierung.

Alle Komplexe **9a** – **9f** besitzen die gleiche Molekülstruktur. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar von dem Halogeno-Liganden, dem Amin und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkinliganden umgeben, wobei die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im wesentlichen in der Koordinationsebene liegt (max. Abweichung von der Cu, Hal, N-Ebene mit 17.3 pm für C(10) in Komplex **9c**). Die Kupfer-Halogen-Bindungslängen ($221.8 - 223.3\text{ pm}$ für die Chlorokomplexe **9a**, **9c**, **9d**; 235.1 pm für den Bromokomplex **9e** und 253.1 pm für den Iodokomplex **9f**) sind nur wenig kürzer ($1 - 3\text{ pm}$) als die entsprechenden Cu-Hal-Abstände in den Halogen-verbrückten zweikernigen Komplexen **5a** und $[(\text{CuX})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$. Die Cu-N-Bindungslängen liegen in einem engen Bereich zwischen 198.7 pm (**9a**) und 202.3 pm (**9d**). Das kleinste Amin (NH_3) bildet die kürzeste Bindung zum Cu(I)-Ion aus und nicht die stärkste Base NHEt_2 bzw. das Amin mit der besten Rückbindungsfähigkeit (Pyridin). Die Alkin-Kupfer-Bindungen variieren in ihrer Länge von 193.2 bis 196.5 pm , wobei kein deutlicher Einfluß des Halogenid- oder Amin-Liganden auf die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung festzustellen ist. Bei den zweikernigen Komplexen $[(\text{CuX})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$ nimmt dagegen der Cu-C-Abstand

vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin deutlich zu (194.4 pm für X=Cl, 196.4 pm für X=Br und 198.5 pm für X=I). Man beobachtet zwei etwas unterschiedliche Cu-C-Bindungslängen zum Alkin: einen etwas kürzeren Abstand (Cu-C(10)) trans zum Amin und einen etwas längeren Abstand (Cu-C(11)) trans zum Halogenid. Die Länge der C≡C-Dreifachbindung beträgt in allen Komplexen innerhalb der Standardabweichungen 123.7 pm (Mittelwert für alle fünf Komplexe **9**). Damit wird derselbe Wert wie im zweikernigen μ -Chloro-Komplex **5a** gefunden (123.5 pm).

Im Vergleich zum Dimethylsulfid-Komplex [(CuI(dms)(tmtch)] wird für Verbindung **9f** ein etwas längerer Cu-I Abstand (2.3 pm) gefunden. Demgegenüber ist die Cu-Alkin-Bindung in **9f** um 1.6 pm kürzer. Hier macht sich die deutlich stärkere Basizität desamins gegenüber dem Dimethylsulfid-Liganden bemerkbar. Das somit elektronenreichere Kupfer in Komplex **9f** kann den guten π -Akzeptor Cycloalkin fester binden als das Cu-Atom des Komplexes [(CuI(dms)(tmtch)].

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **9**

Bindungslänge:	9a	9c	9d	9e	9f
Cu-X	223.3(1)	221.8(1)	222.3(1)	235.1(1)	253.1(1)
Cu-N	198.7(2)	199.3(2)	202.3(3)	200.8(3)	200.8(3)
Cu-C10	193.9(2)	194.0(3)	193.2(4)	194.2(4)	194.8(3)
Cu-C11	194.9(2)	195.6(2)	196.0(4)	195.5(3)	196.5(3)
C10≡C11	124.1(3)	123.7(4)	124.5(5)	123.0(4)	123.2(4)
Bindungswinkel:					
X-Cu-N	102.6(1)	100.6(1)	101.4(1)	101.8(1)	101.6(1)
X-Cu-C10	107.2(1)	110.1(1)	108.7(1)	107.9(1)	108.5(1)
X-Cu-C11	144.3(1)	147.0(1)	145.9(1)	144.7(1)	145.0(1)
N-Cu-C11	112.8(1)	112.0(1)	112.7(1)	113.4(1)	113.3(1)
N-Cu-C10	150.0(1)	148.9(1)	149.8(1)	150.2(1)	150.0(1)
C11≡C10-C	147.3(2)	147.7(3)	146.3(4)	147.4(4)	147.5(3)
C10≡C11-C	146.3(2)	146.7(3)	146.6(4)	145.4(3)	146.3(3)

X = Halogen

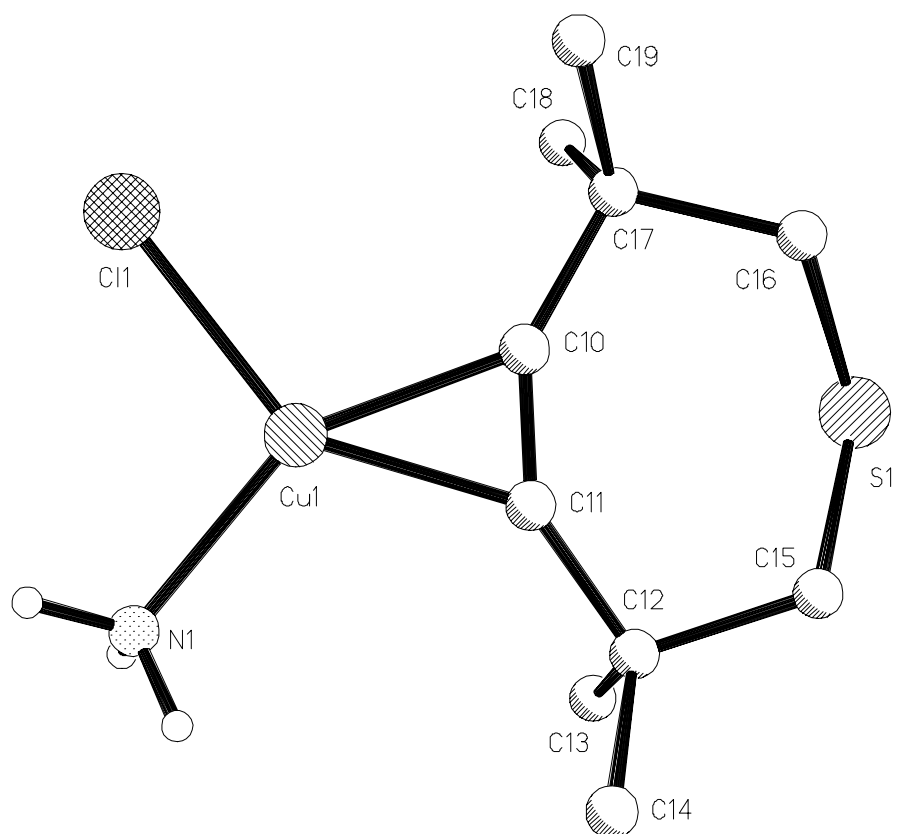


Abbildung 37: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)(\text{tmtch})]$ (**9a**)

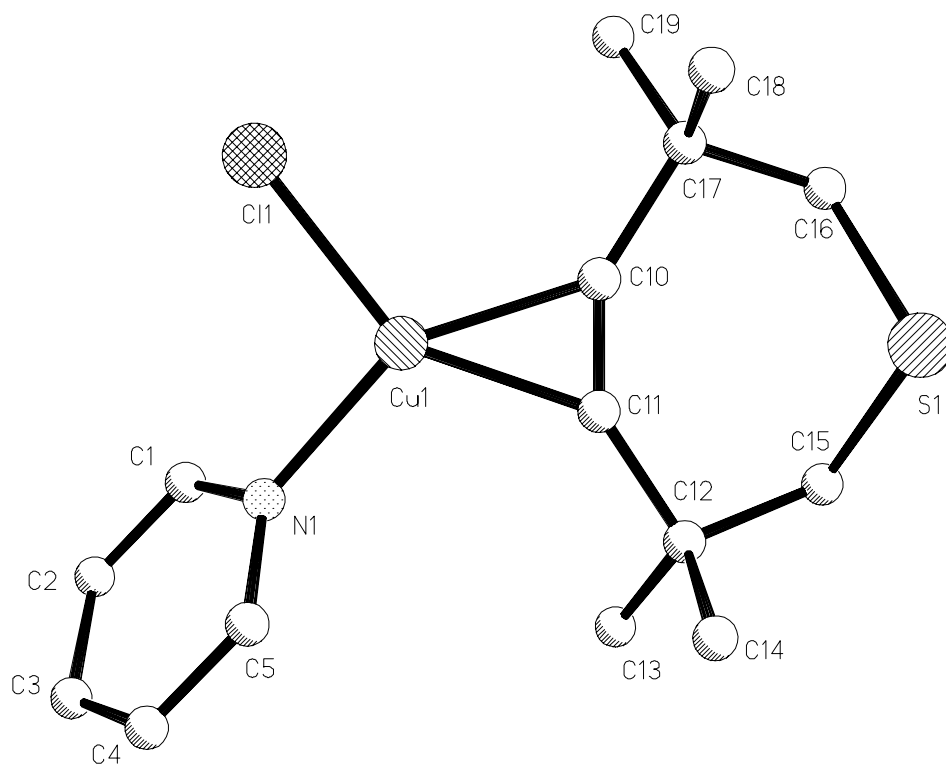


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{tmtch})]$ (**9c**)

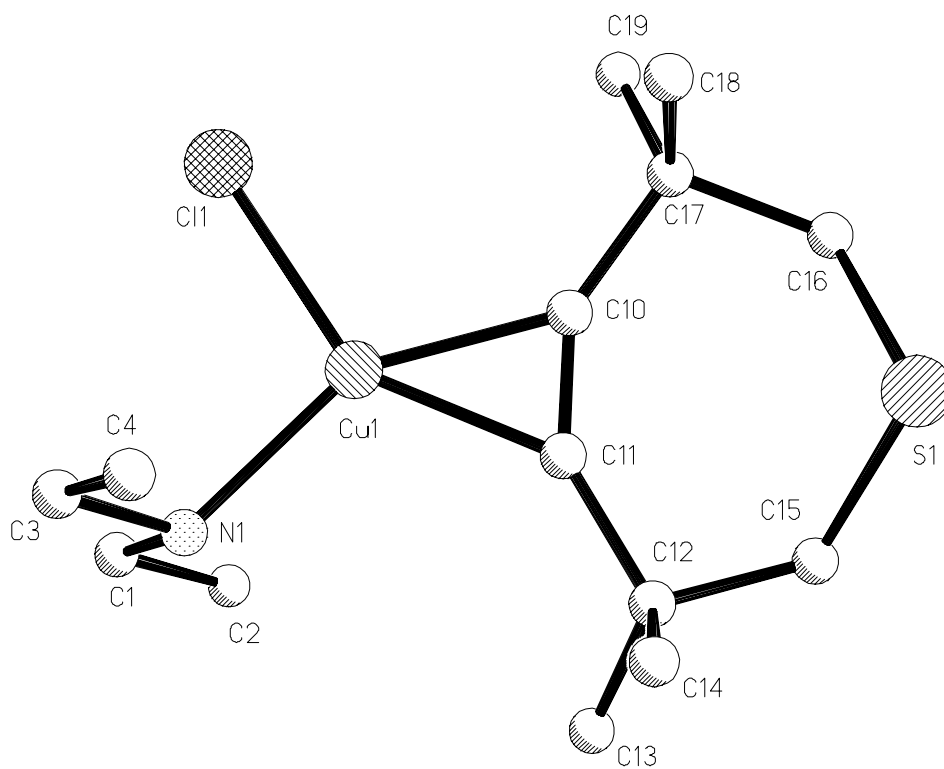


Abbildung 39: Molekülstruktur von [CuCl(NHEt₂)(tmtch)] (**9d**)

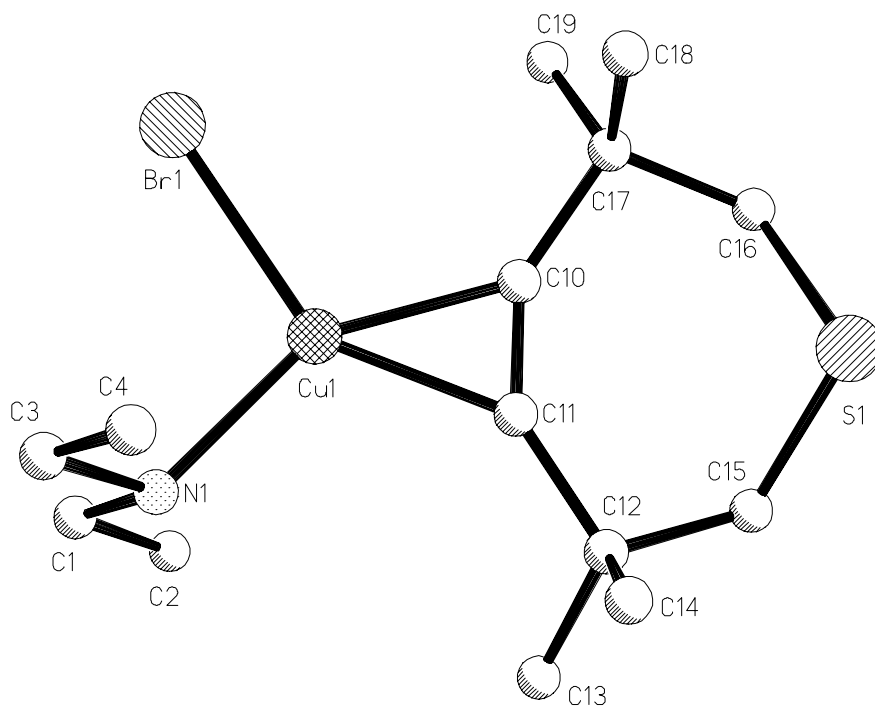


Abbildung 40: Molekülstruktur von [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (**9e**)

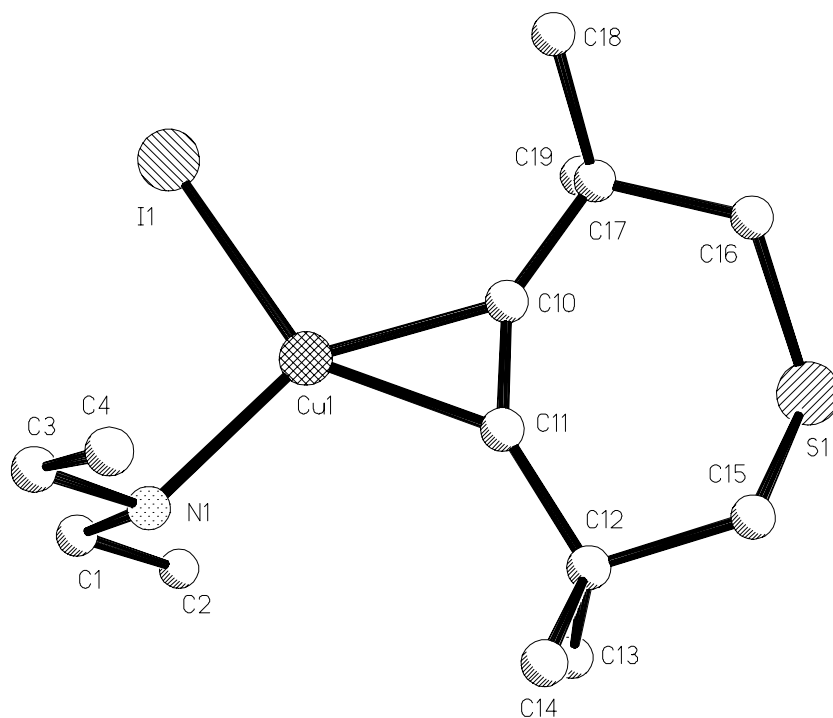
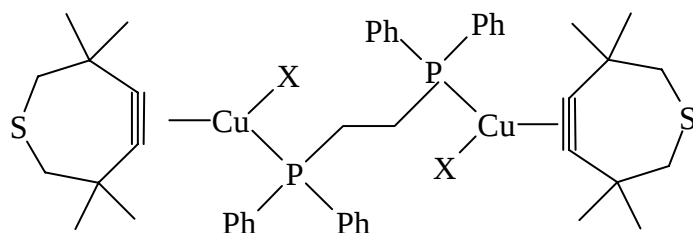


Abbildung 41: Molekülstruktur von $[\text{CuI}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9f**)

1.5.3 Spaltung der Halogeno-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durch P-haltige Lewis-Basen zu einkernigen Kupfer(I)-Komplexen

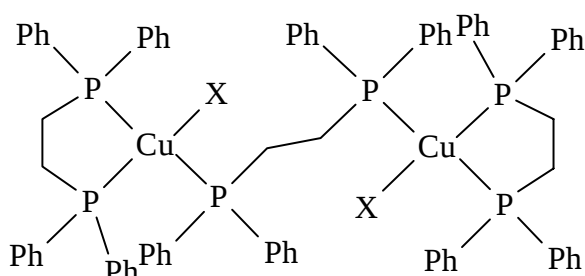
Phosphane (PR_3) als Komplexliganden in Kupfer(I)-Verbindungen sind seit längerem bekannt und ausführlich untersucht worden. $(\eta^2\text{-Alkin})$ -Kupfer(I)-Komplexe mit Cu-P-Bindungen sind dagegen in der Literatur nur wenig beschrieben. Lediglich zwei kompliziert gebaute Komplexe wurden röntgenographisch untersucht^{44,45}. Einkernige $(\eta^2\text{-Alkin})$ -Kupfer(I)-Komplexe mit Cu-P-Bindungen sind in der Literatur unbekannt.

Phosphane bilden, durch ihre Rückbindungsfähigkeit, im Gegensatz zu den Aminen sehr stabile Kupfer(I)-Verbindungen. Durch Umsetzung der Halogeno-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Triphenylphosphan wurden nicht, wie bei den Aminen (Kap.1.5.2.1), die monomeren Verbindungen $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)(\text{tmtch})]$ erhalten, sondern die zweikernigen $[(\text{CuX})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]^{18}$, wobei die Hälfte der Alkinliganden durch Triphenylphosphan substituiert wird. In diesen zweikernigen Komplexen wird ein Kupfer(I)-Ion durch zwei Halogenobrücken und durch das Alkin 1 trigonal-planar und

Abbildung 42: $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})_2]$ -Komplexe

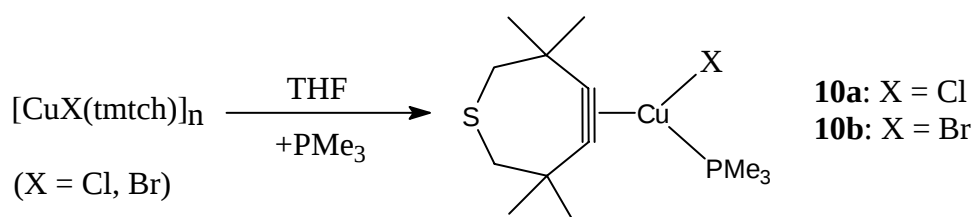
das andere Kupfer(I)-Atom durch die beiden Halogenbrücken und die beiden Phosphane tetraedrisch umgeben. Die Koordinationsstärke des Phosphans zeigt sich auch bei der Umsetzung des Aminkomplexes **9c** mit

Triphenylphosphan. Es entsteht ebenfalls der Komplex $[(\text{CuCl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$. Bei der Reaktion wird das Amin sowie zur Hälfte die Alkinliganden durch Triphenylphosphan aus dem Komplex verdrängt (Abb.33). Auch bei der Umsetzung der Halogenkomplexe mit dem zweizähnigen Phosphan Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) wird der Alkinligand **1** in den Komplexen substituiert. Dabei bilden sich zunächst die zweikernigen $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})_2]$ -Komplexe²³ (Abb.42). Bei längeren Reaktionszeiten werden jedoch sämtliche Alkinliganden aus den Komplexen verdrängt und man isoliert die alkinfreien $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})_3]$ -Komplexe²³ (Abb.43).

Abbildung 43: $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})_3]$ -Komplexe

1.5.3.1 Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Ergebnisse

Die Halogeno-Alkin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) reagieren in Tetrahydrofuran mit einem leichten Überschuß des Phosphans PMe_3 unter Spaltung der oligo- oder polymeren Strukturen zu den farblosen einkernigen Additionsprodukten $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (**10a** $\text{X} = \text{Cl}$ und **10b** $\text{X} = \text{Br}$) (Abb. 44).

Abbildung 44: Darstellung der Komplexe **10a** und **10b**

Durch den Einsatz des Phosphans PMe_3 wird keine Substitution der am Kupfer(I)-Ion gebundenen Halogenliganden beobachtet. Es kommt also nicht zu ionischen Komplexen $[\{\text{Cu}(\text{PMe}_3)_2(\text{tmtch})\}^+ \{\text{CuX}_2(\text{tmtch})\}^-]$ wie z.B. in den TMEDA-Komplexen $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{tmtch})\}^+ \{\text{CuBr}_2(\text{tmtch})\}^-]^{23}$ oder $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{tmtch})\}^+ \{\text{Cu}_2\text{I}_3(\text{tmtch})_2\}^-]^{23}$ (Abb. 29 und 30). Ferner wird bei der Reaktion des PMe_3 mit den Komplexen $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) keine Verdrängung des Alkinliganden aus den Halogeno-Komplexen beobachtet, wie es bei der Umsetzung der Halogeno-Komplexe mit der Lewis-Base Triphenylphosphan der Fall ist. Den einkernigen Komplex **10a** erhält man auch bei der Umsetzung des Pyridinkomplexes **9c** mit PMe_3 . Bei der Reaktion wird der Aminligand gegen PMe_3 ausgetauscht (Abb. 45).

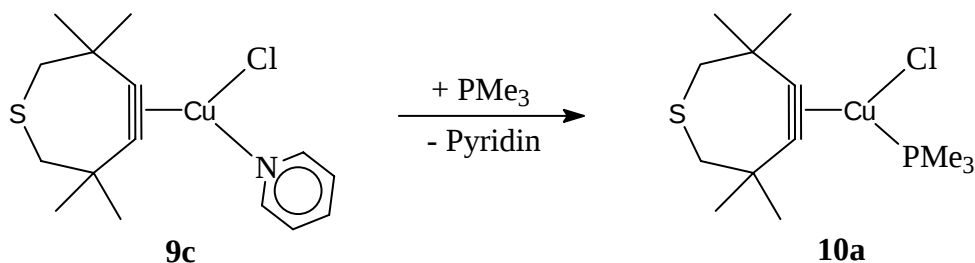


Abbildung 45: Substitution von Pyridin in Komplex **9c** durch PMe_3 zum Komplex **10a**

Bei der Umsetzung des Phosphankomplexes **10a** mit Triphenylphosphan erhält man als Hauptprodukt wieder die Ausgangsverbindung **10a** und nicht das Phosphan-Substitutionsprodukt $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{tmtch})]$ oder wie bei der Umsetzung der Verbindung **9c** mit Triphenylphosphan den Komplex $[(\text{CuCl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$.

In Tabelle 7 sind ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **10** und zum Vergleich die Daten der Komplexe $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), der Ausgangsverbindungen $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und des freien Alkins **1** ebenfalls mit aufgeführt. Die beiden einkernigen Komplexe **10** zeigen in den IR-Spektren für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung zwei gleiche Banden bei 1996 und 1973 cm^{-1} . Die Halogeno-Liganden haben hier keinen Einfluß auf die Lage der Banden. Man beobachtet eine geringfügige Verschiebung der Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von 8 bis 11 cm^{-1} zu kleineren Werten beim Übergang von den Ausgangs-Komplexen **5b** bzw. **6** zu **10**. Im Vergleich zu den Komplexen $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sind noch kleinere Differenzen zu beobachten. Bei den ^{13}C -NMR-Daten ist ebenfalls keine wesentliche Änderung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Resonanzen

beim Übergang von den $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Komplexen zu den einkernigen Verbindungen **10** festzustellen. Die Signale der Verbindung **10a** sind im Vergleich zum Komplex **10b** leicht hochfeldverschoben.

Tabelle 7: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **10** (zum Vergleich sind die Daten der Komplexe $[(\text{CuX})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), der Ausgangsverbindungen und des freien Alkins **1** ebenfalls mit aufgeführt).

Komplex:	IR (cm^{-1} ; Nujol)	^{13}C -NMR
	$[\nu(\text{C}\equiv\text{C})]$	(ppm; CDCl_3)[$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$]
$[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (10a)	1996, 1973	112.8
$[\text{CuBr}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (10b)	1996, 1973	111.9
$[(\text{CuCl})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})]^{23}$	1987, 1968	-
$[(\text{CuBr})_2(\text{dppe})(\text{tmtch})]^{23}$	1996, 1977	-
$[\text{CuCl}(\eta^2\text{-tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (5b)	2007, 1981	109.1 ¹⁶
$[\text{CuBr}(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ (6)	2005, 1981	110.5 ¹⁶
Alkin 1	2188, 2161	108.5 ¹⁸

1.5.3.2 Strukturanalyse von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (**10a**) und $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (**10b**)

Die Strukturen der Komplexe **10a** und **10b** wurden röntgenographisch bestimmt. Einkristalle wurden jeweils durch Abkühlen von gesättigten Lösungen (Cyclopentan / Tetrahydrofuran) erhalten. Die Kristalle der Komplexe **10a** und **10b** wurden bei -100°C vermessen. Bei der Verbindung **10b** wurde dabei Cu- K_α -Strahlung und bei der Verbindung **10a** Mo- K_α -Strahlung verwendet. **10a** und **10b** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe Cc. Die Kristalldaten für **10a** und **10b** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten (6.31 mm^{-1} für Verbindung **10b**) wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS durchgeführt. In der Tabelle 8 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Die Abbildungen 46 und 47 zeigen die Molekülstrukturen mit Angabe der Atomnummerierung.

Die Komplexe **10a** und **10b** besitzen die gleiche Molekülstruktur. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar von dem Halogeno-Liganden, dem Phosphan und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkinliganden umgeben, wobei die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im wesentlichen in der Koordinationsebene liegt (max. Abweichung von der Cu, Hal, P-Ebene mit 11.0 pm für C(10) in Komplex **10a**). Die Kupfer-Chlor-Bindungslänge ($222.2(1)\text{ pm}$ für den Komplex **10a**) liegt im Bereich der Bindungslängen, die für die entsprechenden Cu-Cl-Bindungen in den Aminkomplexen **9a**, **9c** und **9d** gefunden werden ($221.8 - 223.3\text{ pm}$). Sie sind nur wenig kürzer ($2.3 - 5.3\text{ pm}$) als in den Halogen-verbrückten zweikernigen Komplexen **5a** und $[(\text{CuCl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$. Die Kupfer-Brom-Bindungslänge ($236.3(2)\text{ pm}$ für den Komplex **10b**) liegt zwischen der des Aminkomplexes **9e** ($235.1(1)\text{ pm}$) und der des Komplexes $[(\text{CuBr})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmtch})]$ (237.6 pm) und sie ist nur wenig länger (4.4 pm) als der entsprechende Cu-Hal-Abstand in der Ausgangsverbindung **6**. Die Cu-P-Bindungslängen liegen bei $225.9(2)\text{ pm}$ (**10b**) und $226.1(1)\text{ pm}$ (**10a**) und sind so innerhalb der Standardabweichung gleich. In dem Komplex $[(\text{CuBr})_2(\text{dppe})_2(\text{tmtch})]$ findet man mit $227.6(2)\text{ pm}$ einen etwas größeren Bindungsabstand. Der Wert für die Alkin-Kupfer-Bindung liegt bei 198.1 pm für den Komplex **10a** und bei 197.3 pm für den Komplex **10b**. Die Cu-Alkin-Bindungen in den Verbindungen **9a – 9f** sind deutlich kürzer. Hier macht sich die stärkere Basizität des Amins gegenüber dem Phosphan-Liganden bemerkbar. Die Kupfer-Alkin-Bindung ist in dem Chloro-Komplex **10a** symmetrisch, d.h. beide Kohlenstoffatome der Alkinfunktion haben den gleichen

Abstand zum Kupferatom. Für C10-Cu1 liegt er bei 198.0(4) pm und für C11-Cu1 bei 198.1(4) pm. Im Bromo-Komplex **10b** dagegen beobachtet man zwei etwas unterschiedliche Cu-C-Bindungslängen zum Alkin: einen etwas kürzeren Abstand (Cu1-C10 = 196.1(6) pm) trans zum Phosphan und einen etwas längeren Abstand (Cu-C11 = 198.4(7) pm) trans zum Bromid. Dieser Effekt wurde auch schon bei allen Amin-Komplexen beobachtet (siehe nächstes Kap.). Die Länge der C≡C-Dreifachbindung beträgt im Chloro-Komplex 123.8(7) pm und im Bromo-Komplex 123.7(1) pm. Damit werden dieselben Werte wie in den Amin-Komplexen **9** gefunden (123.7 pm Mittelwert für alle fünf Komplexe **9**).

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für [CuCl(PMe₃)(tmtch)] und [CuBr(PMe₃)(tmtch)]

[CuCl(PMe ₃)(tmtch)]		[CuBr(PMe ₃)(tmtch)]	
Bindungslängen [pm]			
Cl1-Cu1	222.2(1)	Br1-Cu1	236.3(2)
Cu1-C10	198.0(4)	Cu1-C10	196.1(6)
Cu1-C11	198.1(4)	Cu1-C11	198.4(7)
Cu1-P1	226.1(1)	Cu1-P1	225.9(2)
C10-C11	123.8(6)	C10-C11	123.7(1)
Bindungswinkel [°]			
C10-Cu1-C11	36.4(2)	C10-Cu1-C11	36.6(3)
C10-Cu1-Cl1	105.0(1)	C10-Cu1-P1	155.9(3)
C11-Cu1-Cl1	141.4(1)	C11-Cu1-P1	119.4(2)
C10-Cu1-P1	151.7(1)	C10-Cu1-Br1	106.4(3)
C11-Cu1-P1	115.5(1)	C11-Cu1-Br1	142.9(2)
Cl1-Cu1-P1	103.0(1)	P1-Cu1-Br1	97.66(7)
C11-C10-C17	148.7(4)	C11-C10-C17	148.4(6)
C10-C11-C12	145.7(4)	C10-C11-C12	146.1(6)

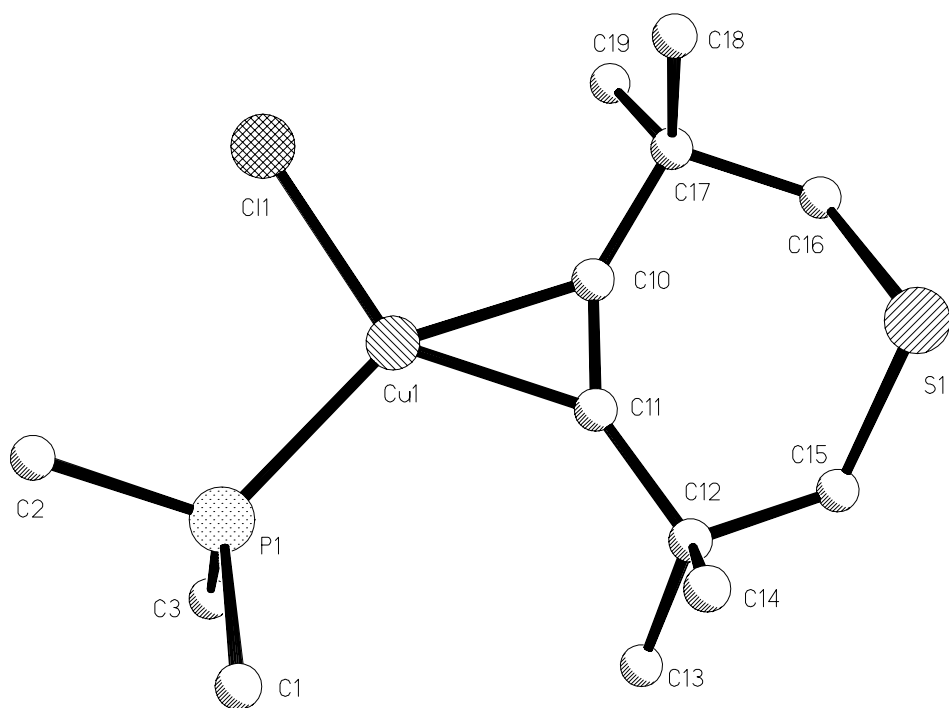


Abbildung 46: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10a**)

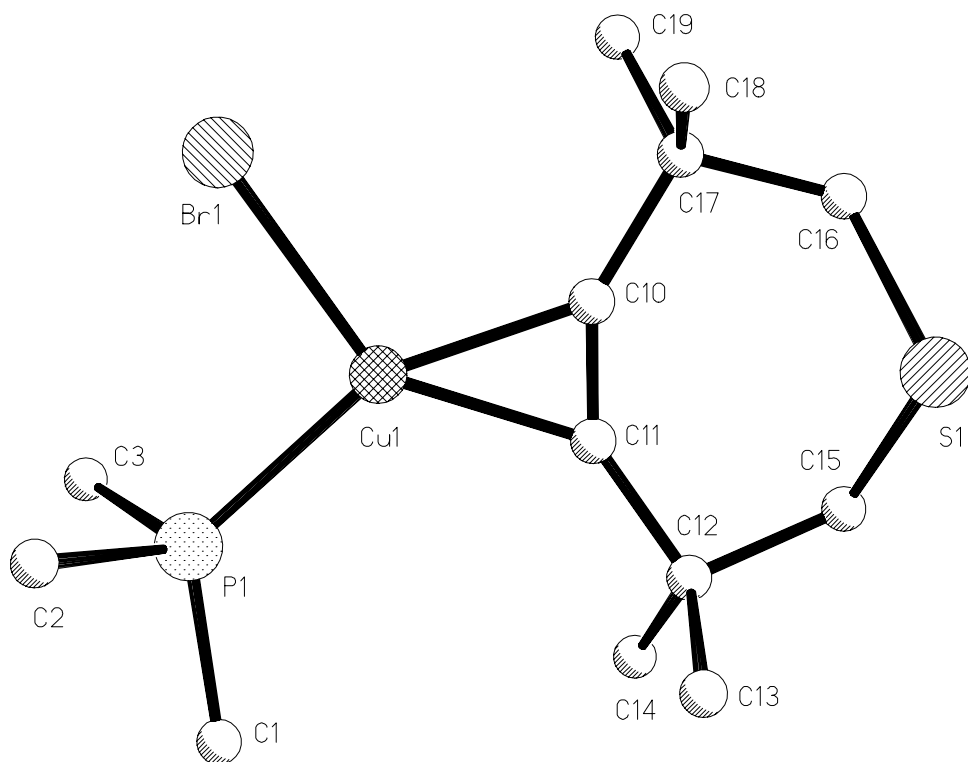
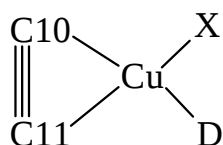


Abbildung 47: Molekülstruktur von $[\text{CuBr}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10b**)

1.5.3.3 Unsymmetrische Koordination des Cycloalkins **1** an Kupfer

Die unsymmetrische Koordination der Alkinfunktion des Cycloalkins **1** an das Kupfer(I)-Ion, mit einem etwas kürzeren Cu-C10 Abstand trans-ständig zum Donor-Ligand (D) und einem etwas längeren Cu-C11 Abstand trans-ständig zum Halogen, die bei den Amin-Komplexen beobachtet wird, zeigt sich auch in dem einkernigen



X = Cl, Br, I
D = N, P, S

Abbildung 48: Darstellung der Koordinationssphäre des Kupfers

Phosphan-Komplex **10b**. In der analog gebauten

Chloro-Verbindung **10b** dagegen kann dieser

Effekt nicht erkannt werden. In Abbildung 48 ist

zur Verdeutlichung die Koordinationssphäre des

Kupfers in den hier diskutierten Komplexen

dargestellt. Die in Tabelle 9 aufgeführten

Komplexe haben alle eine Moleküleinheit wie

sie in Abbildung 48 gezeigt ist. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar von einem Halogeno-Liganden, einem N-, S- oder P-Donorliganden und der C≡C-Dreifachbindung des Alkinliganden umgeben, wobei die C≡C-Bindung in der Koordinationsebene liegt. In dem Komplex [CuCl(NHEt₂)(tmtch)] (**9d**) ist dieser Effekt am größten, hier beträgt der Unterschied in den Cu-Alkin-Bindungslängen 2.8 pm. In den beiden Komplexen [CuCl(PMe₃)(tmtch)] und [CuI(dms)(tmtch)] ist der Unterschied sehr klein (0.1 pm für **10a** und 0.5 pm für [CuI(dms)(tmtch)]) und liegt innerhalb der Standardabweichung für die Bindungslängen. Wie man an der Tabelle 9 erkennt, kann man keinerlei Gesetzmäßigkeiten für die Stärke des trans-Einflusses erkennen. In der Reihe der Diethylaminkomplexe **9d**, **9e** und **9f** zeigt der Komplex mit dem kleinsten Halogenid **9d** den größten trans-Einfluss gefolgt von dem Iodokomplex **9f** und nicht, wie zu erwarten wäre, vom Bromokomplex **9e**. Ebenso kann man keine generelle Aussage über den Einfluß der N-, P- und S-Donorliganden machen. Bei den Chlorokomplexen zeigt die Verbindung **9d** mit der stärksten Base Diethylamin die größte Bindungslängendifferenz. Bei den Bromokomplexen ist es die Verbindung [(CuBr)₂(dppe)(tmtch)₂] mit dem Phosphan Bis(diphenylphosphino)ethan als Ligand, welcher im Vergleich zu den Aminen die bessere Rückbindungsfähigkeit besitzt. Der an das Kupferatom koordinierende Schwefel des tmtch-Liganden bewirkt bei den Iodokomplexen den größten trans-Einfluss. Es kann hier also keine eindeutige Aussage über die Gründe dieses Effektes gemacht werden.

Tabelle 9: Ausgewählte Halogeno-tmtch-Komplexe mit N-, P- oder S-Donorliganden

Verbindung	X-Cu	D-Cu	Cu- η^2 (C $\equiv$ C)	C10-Cu	C11-Cu	Λ
[CuCl(tmtch)(PMe ₃)] (10a)	222.2(1)	226.1(1)	198.1	198.0(4)	198.1(4)	0.1
[(CuI(dms)(tmtch)] ¹⁴	251.1(2)	227.5(3)	197.1	196.8(8)	197.3(7)	0.5
[CuCl(tmtch)(NH ₃)] (9a)	223.3(1)	198.7(2)	194.4	193.9(2)	194.9(2)	1.0
[CuBr(tmtch)(NHEt ₂)] (9e)	235.1(1)	200.8(3)	194.9	194.2(4)	195.6(3)	1.4
[CuCl(tmtch)(Py)] (9c)	221.8(1)	199.3(2)	194.8	194.0(3)	195.6(3)	1.6
[CuI(tmtch)(NHEt ₂)] (9f)	253.1(1)	200.8(3)	195.7	194.8(3)	196.5(3)	1.7
[CuBr(tmtch)] _n (6)	231.9(1)	230.3(1)	196.7	195.8(3)	197.6(3)	1.8
[{CuI(tmtch)} ₃ · C ₅ H ₁₀] _n ²³	251.5(2)	230.4(2)	198.4	197.4(6)	199.4(6)	2.0
[CuBr(tmtch)(PMe ₃)] (10b)	236.3(2)	225.9(2)	197.3	196.1(6)	198.4(7)	2.3
[(CuBr) ₂ (dppe)(tmtch) ₂] ²³	234.2(1)	227.6(2)	197.9	196.6(6)	199.1(6)	2.5
[CuCl(tmtch)(NHEt ₂)] (9d)	222.3(1)	202.3(3)	194.6	193.2(4)	196.0(4)	2.8

1.6 Mono- und dinukleare Komplexe des Cyclooctins mit Kupfer(I)

1.6.1 Einleitung

Bisher wurden in unserem Arbeitskreis ausschließlich Cycloheptine als Liganden in η^2 -Cycloalkin-Kupfer(I)-Verbindungen untersucht. Die eingesetzten unterschiedlichen Cycloheptine zeigten nur geringe Unterschiede im C-C $\equiv$ C-Winkel (s.Kap.1.3). Es soll durch den Einsatz eines neuen Cycloalkins der Einfluß der Ringspannung der

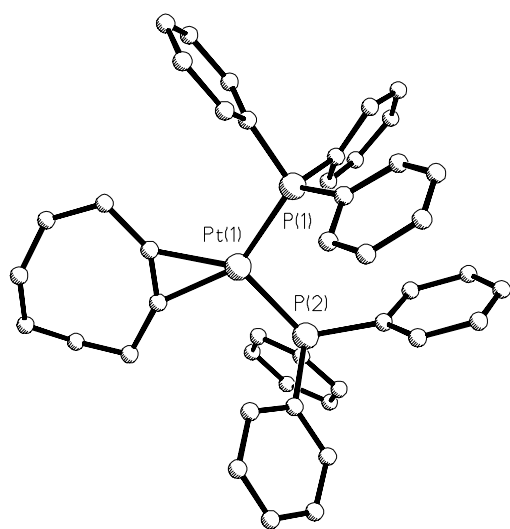


Abbildung 49: [Pt(coct)(PPh₃)₂]-Komplex

Cycloalkine auf die Stärke der Kupfer(I)-Alkin-Bindung überprüft werden. Dabei soll auch die Frage geklärt werden, ob ein Cycloalkin mit geringerer Ringspannung Kupfer(I)-Komplexe ebenso gut stabilisiert. Cyclooctin (2) ist das kleinste stabile unsubstituierte Cycloalkin. Es ist im Gegensatz zu den oben genannten tmtch (1), SO₂-Alkin (3) und Si-Alkin (4) präparativ leicht zugänglich und hat neben der Acetylenfunktion keine weitere potentielle Koordinationsstelle. Cyclooctin (2) als

Komplexligand in Übergangsmetall-Derivaten ist seit der Arbeit von G.Wittig und S. Fischer⁹ bekannt. Sie konnten dabei auch die beiden (η^2 -Alkin)-Kupfer(I)-Komplexe CuBr · coct und CuBr · 2(coct) darstellen. In einem kürzlich erschienenen Artikel von A.Kovacs und G.Frenking⁴⁶ wurden quantenmechanische Berechnungen an Alkin-Kupfer(I)-Komplexen vorgestellt. Ein Ergebnis dieser Berechnung ist, daß das Hinzufügen einer zweiten Acetylenfunktion zu einem Alkin-Kupfer(I)-Komplex nur einen sehr kleinen Energiegewinn bedeutet und es daher sehr unwahrscheinlich erscheint, Kupfer(I)-Verbindungen mit zwei unverbrückten Alkinen darstellen und isolieren zu können. Es ist daher besonders interessant, die Struktur des von G.Wittig und S. Fischer synthetisierten Komplexes CuBr · 2(coct) aufzuklären, um zu untersuchen, ob die C $\equiv$ C-Dreifachbindungen beider Cyclooctine an das gleiche Kupferzentrum koordinieren. Desweiteren sind auch Bis-Cyclooctin-Komplexe von Gold(I)-Bromid⁹ und Silber(I)-Nitrat⁴⁷ bekannt, wobei zu bemerken ist, daß die Silberhalogenide AgCl, AgBr und AgI nicht mit Cyclooctin reagieren. Röntgenographisch untersucht wurde bisher lediglich ein (η^2 -Cyclooctin)-Platin(0)-

Komplex^{48,49} (Abb. 49). Komplexe mit Cycloocten als Ligand wurden dagegen schon zahlreich untersucht. Von den fünf Cycloocten-Komplexen⁵⁰ der Münzmetalle sind die beiden Kupfer-Halogenid-Strukturen in Abbildung 50 und 51 aufgeführt.

Der Komplex $[\text{CuCl}(\text{cocten})]_n$ bildet eine CuCl Kettenstruktur, in der das Kupfer jeweils trigonal-planar von zwei Chloro- und einem Cycloalkenliganden umgeben ist. In dem zweikernigen Komplex $[(\text{CuCl})_2(\text{cocten})_3]$ gibt es zwei unterschiedlich koordinierte Kupferatome. Das eine Kupferatom ist trigonal-planar von zwei Chloro- und einem Cycloalkenliganden umgeben und das andere trigonal-planar von einem Chloro- und zwei Cycloalkenen. Da zusätzlich mit einem größeren Abstand an dieses Kupferatom noch ein zweiter Chloroligand koordiniert, kann man hier auch von einer verzerrt-tetraedrischen oder 3+1-Koordination des Kupfers sprechen.

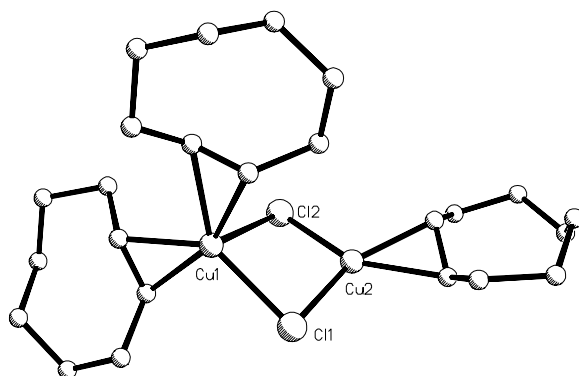


Abbildung 50: Dimere Molekülstruktur von $[(\text{CuCl})_2(\text{cocten})_3]$

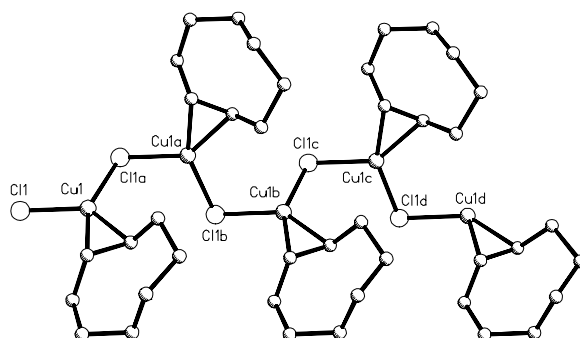


Abbildung 51: Polymere Kettenstruktur von $[\text{CuCl}(\text{cocten})]_n$

1.6.2. Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ (X = Cl (**11a**), Br (**11b**), I (**11c**))

Die Darstellung der drei dimeren Cyclooctin-Kupfer(I)-halogenid-Komplexe $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ (**11**) (X = Cl (**11a**), Br (**11b**), I (**11c**)) erfolgte durch direkte Umsetzung des Cyclooctins **2** im leichten Überschuß mit den Kupfer(I)-halogeniden in Tetrahydrofuran (Abb.52). Die farblosen, dimeren Verbindungen **11** entstanden dabei in Ausbeuten zwischen 60 (für **11a**) und 99 % (für **11b** und **11c**).

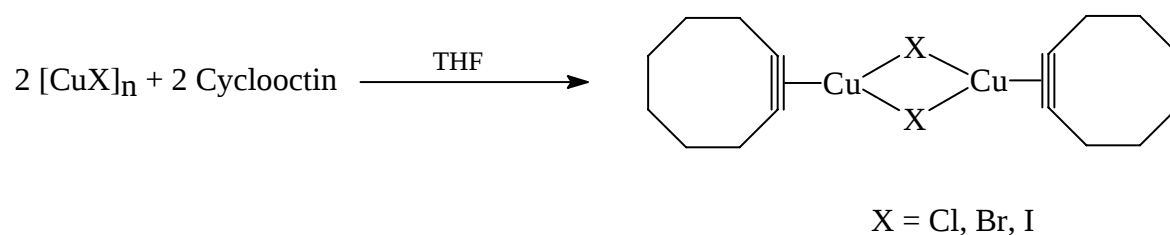


Abbildung 52: Darstellung der zweikernigen Cyclooctin-Komplexe $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$

Osmometrische Molmassenbestimmungen in Chloroform zeigen, daß die Komplexe **11** wie im Feststoff (siehe Kap. 1.6.2.1) als Dimere vorliegen. Es wurden folgende Werte bestimmt: **11a**: M = 452 (dimer, ber. 414.4); **11b**: M = 537 (dimer, ber. 503.3); **11c**: M = 578 (dimer, ber. 597.3). In Acetonitril wird dagegen nur die halbe Molmasse gefunden. Die Halogenobrücken der im festen Zustand dimer aufgebauten Komplexe **11** werden also durch das gut koordinierende Acetonitril gespalten. Es wurden folgende Werte bestimmt: **11a**: M = 219 (monomer, ber. 207.2); **11b**: M = 255 (monomer, ber. 251.6); **11c**: M = 299 (monomer, ber. 298.6).

Von dem Komplex $[\text{CuBr}(\text{coct})]$ (**11b**) wurde eine röntgenographische Pulveruntersuchung vorgenommen (Pulverdiffraktometer, Messungen bei 20 °C) (Abb. 53). Das gemessene Pulverdiagramm von **11b** ist praktisch mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm identisch. Einkristalle und Kristallpulver von **11b** besitzen somit dieselbe Struktur. Die leichte Verschiebung der Peaklagen im gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenüber dem aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm resultieren zum einen aus den unterschiedlichen Meßtemperaturen (-100°C bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse) und der damit unterschiedlich genau bestimmten Elementarzelle der Verbindung und zum anderen aus der Peakasymmetrie der gemessenen Peaks. Der Grund für die

Peakasymmetrie liegt in der axialen Divergenz der Röntgenstrahlung, welche von den Proben und der Detektorgeometrie des Pulverdiffraktometers abhängt⁵¹.

In der Tabelle 10 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten aufgelistet. Zu Vergleichszwecken sind ferner entsprechende Daten für die Komplexe $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**12a**), Br (**12b**), I (**12c**)) und die Bis(trimethylsilyl)acetylen-

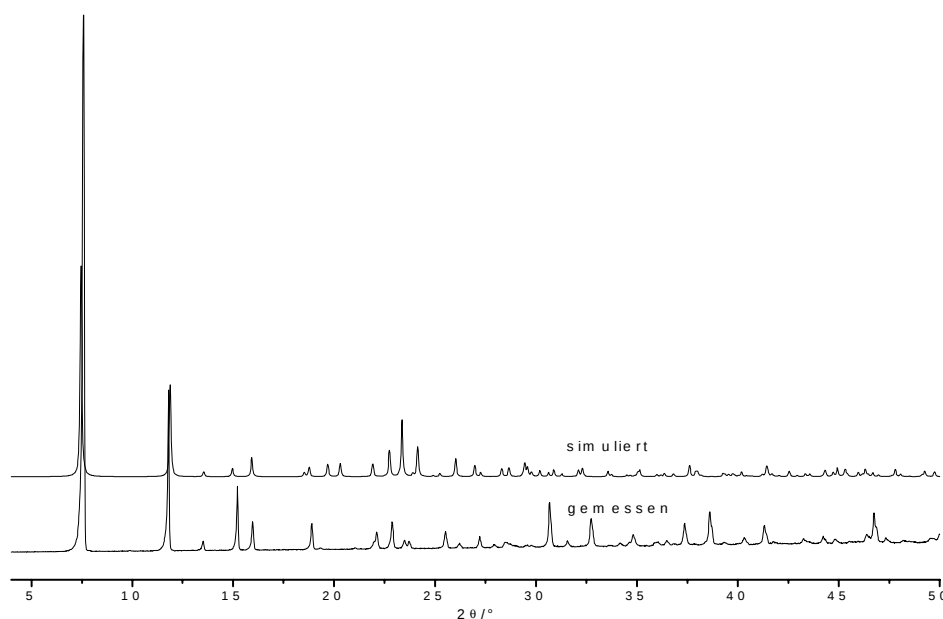


Abbildung 53: Gemessenes und aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von **11b**

Komplexe $[\text{CuX}(\text{BTSA})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**13a**), Br (**13b**), I (**13c**)) sowie für die freien Liganden **2**, **3** und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (BTSA) aufgeführt.

Im Vergleich zum freien Cyclooctin **2** sind die Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei den Komplexen **11** um 155 bis 174 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, welches die starke Koordination des Alkins belegt, da sowohl die Hin- als auch die Rückbindung die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung schwächen. Eine ähnliche Koordinationsverschiebung wurde für die $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ Komplexe (175 bis 184 cm^{-1}) und für die Komplexe **13** (157 bis 161 cm^{-1}) gefunden (siehe Tab. 10). Ein Einfluß des Halogeno-Liganden auf die Koordinationsverschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in den Komplexen **11** ist im Gegensatz zu den anderen Komplexen deutlich festzustellen, was auch mit der Abnahme der Stärke der $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindung vom Chloro- (197.6 pm) über den Bromo- (198 pm) zum Iodo-Komplex (201.5 pm) hin korreliert.

Die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung erfahren durch die Komplexierung

eine geringfügige Tieffeldverschiebung, die vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin etwas zunimmt. Auch bei den $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (**12a** – **12c**) Komplexen und den Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen (**13**) sind die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome im Vergleich zu den freien Liganden kaum verschoben (siehe Tab. 10).

Tabelle 10: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **11**, **12** und **13** sowie der freien Liganden **2**, **3** und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (BTSA)

Verbindung	IR ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) (cm^{-1})	^{13}C -NMR δ ($\text{C}\equiv\text{C}$) (ppm)
Cyclooctin 2	2216	94.7
$[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (11a)	2042	98.7
$[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (11b)	2050 ^a	99.5
$[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ (11c)	2061	100.9
SO_2 -Alkin 3	2177	101.7
$[\text{CuCl}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (12a)	2016, 1994	104.9
$[\text{CuBr}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (12b)	2019, 1995	105.3
$[\text{CuI}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (12c)	2020, 1994	107.6
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$	2110 ⁸	113.0
$[\text{CuCl}(\text{BTSA})]_2$ (13a)	1949 ⁸	115.2 ⁸
$[\text{CuBr}(\text{BTSA})]_2$ (13b)	1949 ⁸	115.2 ⁸
$[\text{CuI}(\text{BTSA})]_2$ (13c)	1953 ⁸	116.4 ⁸

^a In der Lösung von **11b** in CHCl_3 verschiebt sich die Lage der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Stretschwingung auf 2053 cm^{-1}

1.6.2.1 Röntgenstrukturanalyse der zweikernigen Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**11a**), Br (**11b**), I (**11c**))

Farblose Einkristalle der Komplexe $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ (**11a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **11b**: $\text{X} = \text{Br}$, **11c**: $\text{X} = \text{I}$) wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Cyclopentan-Lösung erhalten. Die Kristalle wurden bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ mit Mo-K_α -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **11a**, **11b** und **11c** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. Die Verbindungen **11a** und **11c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und die Verbindung **11b** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten (6.879 mm^{-1} für Verbindung **11b** und 5.427 mm^{-1} für Verbindung **11c**) wurde für **11b** eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS und eine semiempirische Absorptionskorrektur für den Komplex **11c** aus Ψ -scans mit dem Programm XEMP durchgeführt. Die Abbildungen 55 bis 57 zeigen die Molekülstrukturen mit Angabe der Atomnummerierung ohne Wasserstoffatome.

Die drei Substanzen besitzen dieselbe Molekülstruktur. Die asymmetrische Einheit wird in den Komplexen **11a** und **11c** jeweils von einem halben dimeren $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ -Molekül ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{I}$) gebildet. Im Komplex **11b** besteht die asymmetrische Einheit aus einem ganzen Molekül, wobei alle Atome des Moleküls fehlgeordnet sind und nur

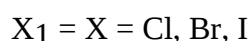
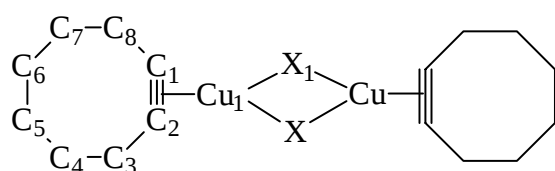


Abbildung 54: Molekülstruktur von den Komplexen **11**

mit der halben Besetzungsdichte verfeinert wurden. Die Kupfer(I)-Ionen sind trigonal-planar von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkins und von zwei verbrückenden Halogeno-Liganden umgeben. In der Tabelle 11 sind ausgewählte Bindungslängen und -

winkel gegenübergestellt. Zum direkten Vergleich sind entsprechende Daten für die Cycloalkin-Komplexe **12** und **5a** sowie für die Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexe⁴² **13a** und **13b** aufgeführt. Diese sechs Verbindungen besitzen die gleiche Molekülstruktur wie die Komplexe **11**. Der Cu-Cu-Abstand für **11** wird vom Chlorid ($293.6(1)\text{ pm}$) zum Bromid ($298.6(3)\text{ pm}$) größer, dies beobachtet man auch für die Komplexe **12** und **13**. Erstaunlicherweise ist der Cu-Cu-Abstand für den Iodid Komplex am kürzesten ($287.5(2)\text{ pm}$). Im Komplex **12c** ist er dagegen am längsten.

In der Halogenidreihe wird der X-Cu-X-Winkel vom Chloro- zum Iodo-Liganden hin

größer; entsprechend nimmt der Cu-X-Cu-Winkel ab. Die Cu-X-Abstände des planaren Cu(μ -X)₂Cu-Vierrings sind unterschiedlich. Die größte Differenz der Cu-X-Abstände hat dabei der Komplex **11b** mit 2.1 pm. Beim Vergleich der gemittelten gemessenen Cu-X-Abstände mit den berechneten Werten⁵² für eine kovalente Cu-X-Einfachbindung zeigt sich, daß für den Chloro-Komplex eine um 8 pm, für den Bromo-Komplex eine um 5 pm und für den Iodo-Komplex eine um 3 pm zu große Bindungslänge gefunden wird. Die gleichen Unterschiede der gemessenen und berechneten Cu-X-Abstände findet man auch in den Komplexen **12**. Dies kann mit dem erwartungsgemäß anwachsenden kovalenten Bindungsanteil der Cu-X-Bindung vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin erklärt werden. Die Cu- η^2 (C $\equiv$ C)-Bindungen sind 197.6 pm (**11a**), 198.0 pm (**11b**) bzw. 201.5 pm (**11c**) lang. Damit zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Halogeno-Liganden auf die Stärke der Cu-Alkin-Bindung, die also zum Iodo-Komplex hin wesentlich schwächer wird.

Die C $\equiv$ C-Dreifachbindungen im Bromo-Komplex **11b** mit 120.0(9) pm und im Iodo-Komplex **11c** mit 121.1(10) pm sind sehr kurz und liegen damit im Bereich der Bindungslänge des freien Cyclooctins^{33,53}. Im Chloro-Komplex dagegen wird mit 123.1(3) pm ein recht langer Bindungsabstand gefunden. Die C $\equiv$ C-C-Bindungswinkel sind bei allen drei Komplexen **11** innerhalb der Standardabweichungen gleich. Sie liegen zwischen 153.5(16)° für **11b** und 155.4(3)° für **11c**. Durch Elektronenbeugung³³ konnte für das freie Alkin **2** ein C $\equiv$ C-C-Bindungswinkel von 158.5(9)° bestimmt werden. Dieser Winkel verkleinert sich durch die Koordination an das Kupfer(I)-Ion. Auch in den zwei bisher röntgenographisch untersuchten Cyclooctin-Komplexen [Pt(coct)(PPh₃)₂] und [Pt(coct)(PPh₃)₂] · 0.5 Benzol und in acyclischen Acetylenen wird diese Verkleinerung des C $\equiv$ C-C-Bindungswinkels beobachtet. In den drei Cycloheptin-Komplexen **12** wird der C $\equiv$ C-C-Bindungswinkel durch die Koordination an das Kupfer(I)-Ion nicht verändert. Das freie Cyclooctin ist im wesentlichen planar gebaut, lediglich die Kohlenstoffatome C5 und C6 (s. Abb. 54) liegen 57.1 pm oberhalb bzw. unterhalb der Ebene. Auch das in dem Komplex [Pt(coct)(PPh₃)₂] · 0.5 Benzol koordinierte Cyclooctin zeigt diese Planarität, wobei aber die beiden Kohlenstoffatome C5 und C6 auf der gleichen Seite außerhalb der Ebene liegen. In dem Komplex [Pt(coct)(PPh₃)₂] und den Cyclooctin-Komplexen [CuX(coct)]₂ (**11a**: X = Cl, **11b**: X = Br, **11c**: X = I) bilden dagegen nur die vier Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C8 eine Ebene.

In den Verbindungen **11a** – **11c** findet man gegenüber den jeweils vergleichbaren Halogeno-Komplexen $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (**12**) und $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ (**5a**) einen bis zu 2.9 pm größeren Cu-C-Abstand. Die Cu-C-Bindungslängen sind für den Chloro-Komplex **11a** um 4.2 pm und für den Bromo-Komplex **11b** um 6.4 pm kürzer als in den entsprechenden Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen **13a** und **13b**. Hier zeigt sich die Überlegenheit eines gespannten, cyclischen Alkins im Vergleich zu einem linearen Alkin hinsichtlich der Koordinationsstärke der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, wobei man deutlich erkennt, daß das Cycloheptin tmtch (**1**) oder SO_2 -Alkin (**3**) mit der größeren Ringspannung auch die stärkere Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung an das Kupferion zeigt als das Cyclooctin (**2**).

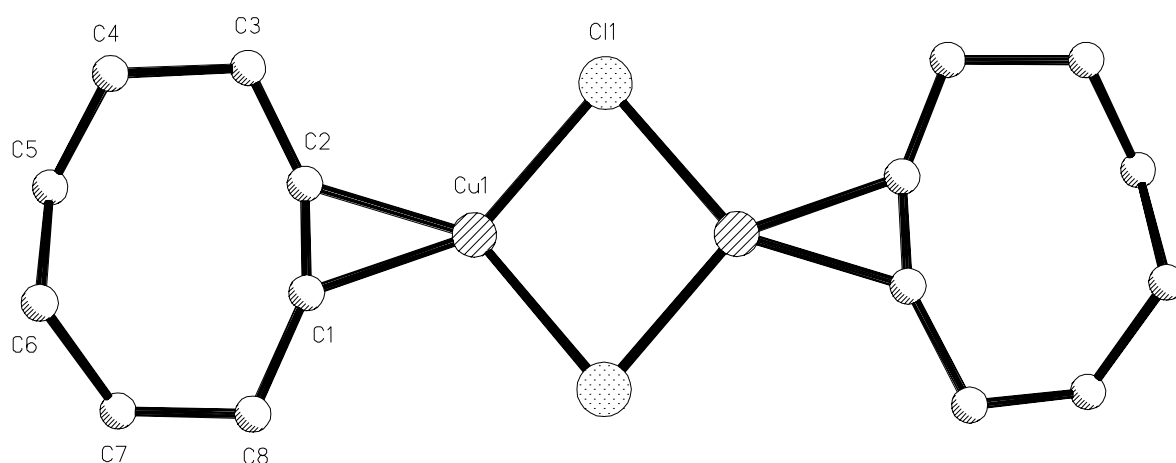


Abbildung 55: Molekülstruktur von **11a**

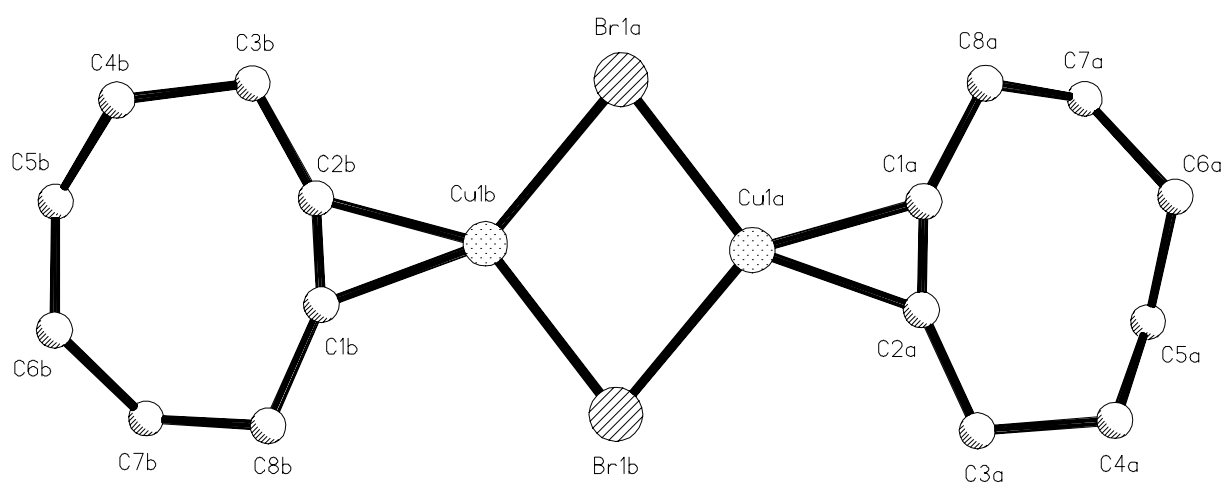
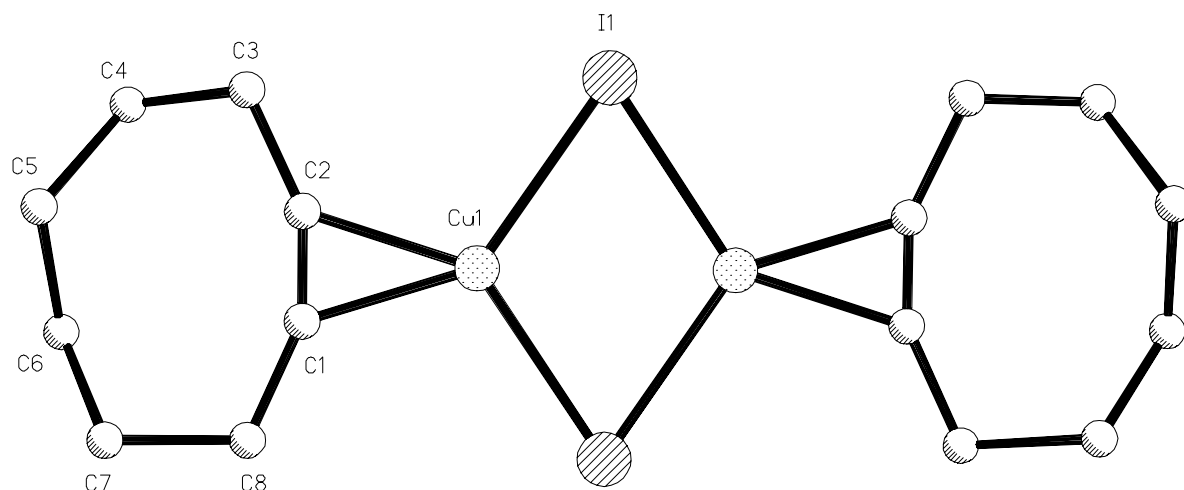


Abbildung 56 Molekülstruktur von **11b**

Abbildung 57: Molekülstruktur von **11c**Tabelle 11: Ausgewählte, gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Cyclooctin-Komplexe **11a** – **11c** und für die verwandten Komplexe **5a**, **12**, **13a** und **13b**

Bindung	5a (X=Cl)	11c (X=I)	11b (X=Br)	11a (X=Cl)	
Cu $\cdots$ Cu	301.7(1)	287.5(2)	298.6(3)	293.6(1)	
Cu-X	226.5(1)	255.8(2)	238.8(2)	226.8(1)	
Cu-C	194.9(2)	201.5(6)	198.0(9)	197.6(2)	
C $\equiv$ C	123.5(3)	121.1(10)	120.0(9)	123.1(3)	
X-Cu-X	96.5(1)	111.62(5)	102.56(7)	80.67(2)	
Cu-X-Cu	83.5(1)	68.38(5)	77.37(6)	99.33(2)	
C $\equiv$ C-C	147.3(2)	155.1(6)	153.5(16)	155.4(3)	
Bindung	13b (X=Br)	13a (X=Cl)	12c (X=I)	12b (X=Br)	12a (X=Cl)
Cu $\cdots$ Cu	313.0(1)	303.2(1)	308.4(1)	299.9(1)	294.9(1)
Cu-X	240.7(1)	228.0(1)	256.3(1)	239.2(1)	226.6(1)
Cu-C	204.4(7)	201.8(3)	198.6(4)	196.7(6)	194.7(2)
C $\equiv$ C	123.9(9)	122.7(5)	123.0(6)	122.7(8)	122.5(3)
X-Cu-X	98.9(1)	96.6(1)	104.4(1)	100.9(1)	97.8(1)
Cu-X-Cu	81.1(1)	83.4(1)	74.0(1)	77.6(1)	81.2(1)
C $\equiv$ C-C	164.0(8)	165.3(3)	148.9(5)	149.1(6)	148.8(2)

1.6.3 Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Bis-Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**14a**), Br (**14b**), I (**14c**))

Die zweikernigen Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-coct})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) **11** (siehe Kap. 1.6.2.) reagieren mit einem Überschuß an Cyclooctin unter Spaltung der Halogenobrücken zu den farblosen einkernigen Additionsprodukten $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (**14a**), $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (**14b**) und $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**) (Abb. 58). Bei der Umsetzung werden Ausbeuten zwischen 56% für $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (**14a**) und 83% für $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (**14b**)

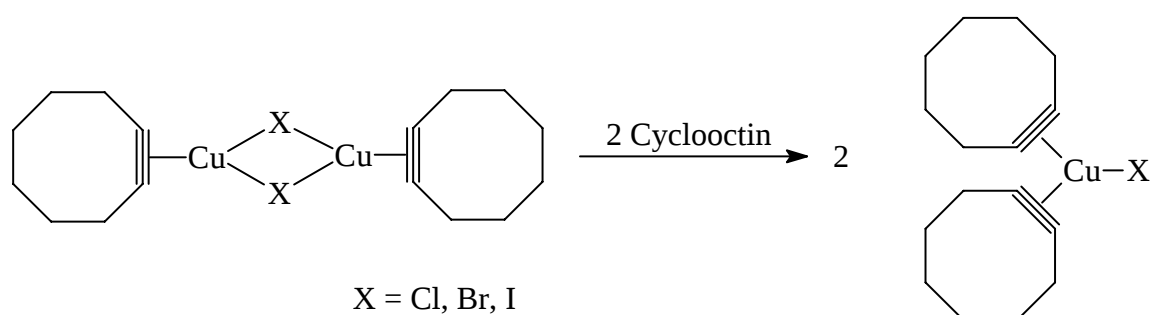


Abbildung 58: Darstellung der Komplexe **14**

erhalten. Auch mit einem größeren Überschuß an Cyclooctin wird keine Substitution der am Kupfer(I)-Ion verbliebenen Halogeno-Liganden und die Bildung von ionischen Komplexen wie z.B. $[\text{Cu}(\eta^2\text{-coct})_3]^- \text{X}^+$ beobachtet. Durch Erhitzen der einkernigen Komplexe **14** im Vakuum bilden sich unter Abspaltung von Cyclooctin die dimeren Kupfer(I)-Verbindungen **11** zurück (Abb.59). Ähnliches wurde auch schon bei den monomolekularen Amin-Komplexen **9a-9d** beobachtet. Bei ihnen wird das schwach koordinierende Amin abgespalten und es bildet sich der polymere Ausgangskomplex $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_n$ zurück (Kap. 1.5.2.1).

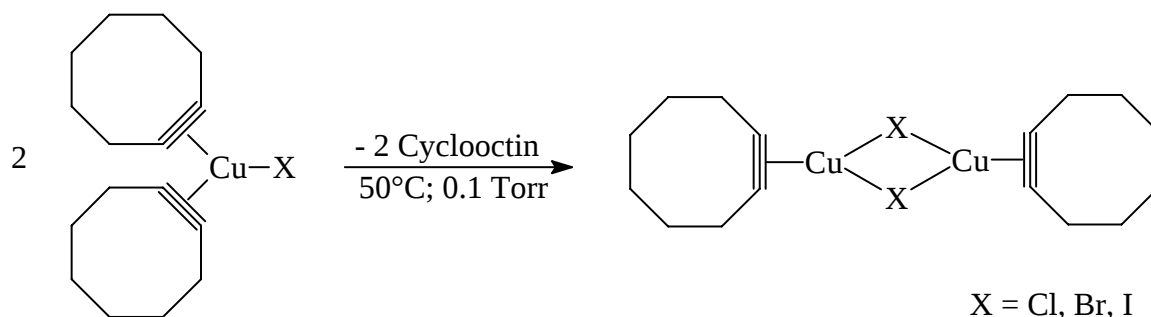


Abbildung 59: Abspaltung von Cyclooctin aus den Verbindungen **14** und Bildung der dimeren Komplexe **11**

Eine osmometrische Molmassenbestimmung in Chloroform zeigt, daß der Komplex **14b** in diesem schlecht koordinierenden Lösungsmittel wie auch im festen Zustand monomer vorliegt und sich nicht in freies Cyclooctin **2** und den dimeren Komplex $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (**11b**) aufspaltet. Es wurde folgender Wert bestimmt [g/mol]: **14b**: $M = 335$ (ber. 359.8).

In der Tabelle 12 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten aufgelistet. Zu Vergleichszwecken sind ferner entsprechende Daten für die Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-coct})]_2$ ($X = \text{Cl}$ (**11a**), Br (**11b**), I (**11c**)) sowie für das unkoordinierte Cyclooctin **2** aufgeführt.

Im Vergleich zum freien Cyclooctin **2** sind die Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei den Komplexen **14** nur um 140 bis 144 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Eine deutlich stärkere Koordinationsverschiebung wurde für die $[\text{CuX}(\eta^2\text{-coct})]_2$ Komplexe **11** (155 bis 174 cm^{-1}) gefunden.

Der Cycloalkinligand **2** ist in den Komplexen **14** also weniger stark gebunden, was mit den quantenmechanischen Berechnungen und der Eigenschaft der Komplexe bei Wärme im Vakuum korreliert. Einen Einfluß des Halogeno-Liganden auf die Koordinationsverschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in den Komplexen **14** ist im Gegensatz zu den Komplexen **11** nicht festzustellen. Die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung erfahren durch die Komplexierung nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung, die vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin etwas zunimmt. Auch bei den $[\text{CuX}(\eta^2\text{-coct})]_2$ (**11**) Komplexen sind die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome im Vergleich zum freien Liganden kaum verschoben (siehe Tab. 12).

Tabelle 12: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **14** und **11** sowie des freien Liganden **2**.

Verbindung	IR ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) [cm^{-1}]	^{13}C -NMR δ ($\text{C}\equiv\text{C}$) [ppm]
Cyclooctin 2	2216	94.7
$[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (11a)	2042	98.7
$[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (11b)	2050	99.5
$[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ (11c)	2061	100.9
$[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (14a)	2073	97.2
$[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (14b)	2076	98.2
$[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (14c)	2072	98.4

1.6.3.1 Röntgenstrukturanalyse der einkernigen Bis-Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (**14a**), Br (**14b**), I (**14c**))

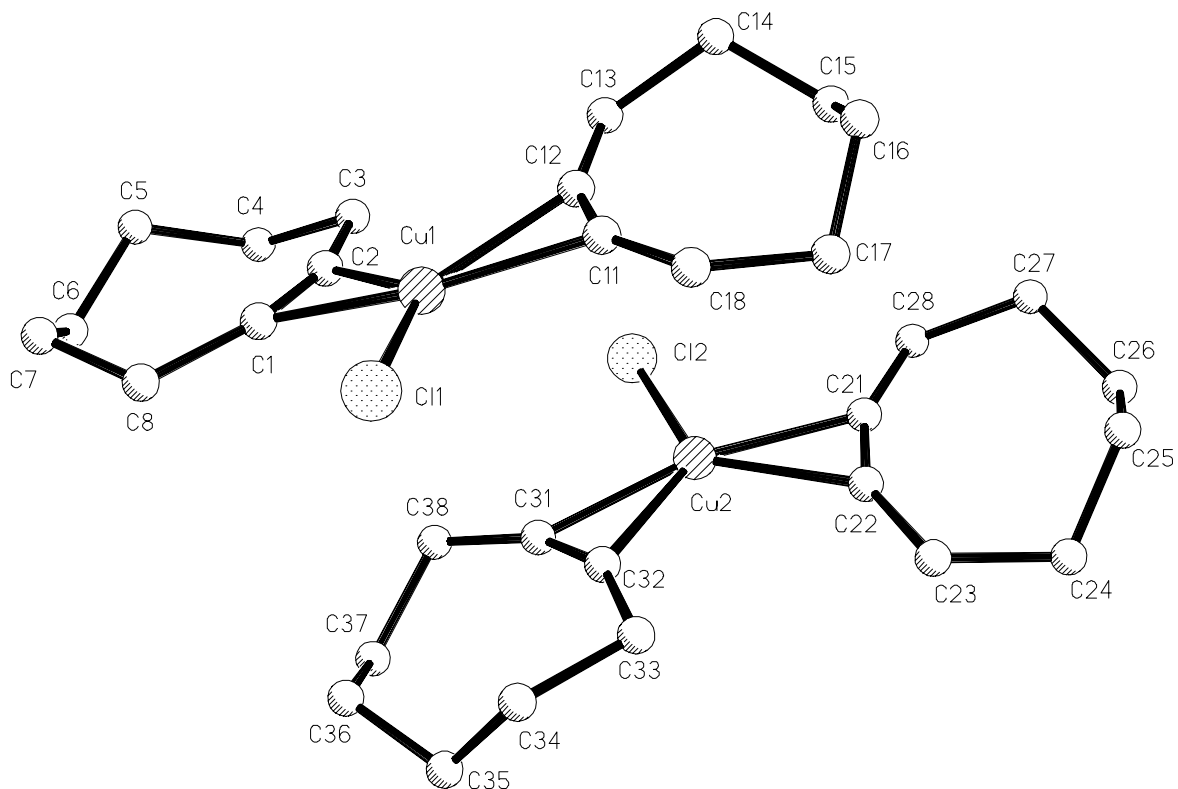
Nadelförmige farblose Einkristalle der Komplexe $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (**14a**), Br (**14b**), I (**14c**)) wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Cyclopentan-Lösung erhalten. Die Kristalle wurden bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ mit Mo- K_α -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **14a**, **14b** und **14c** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. Die Verbindungen **14b** und **14c** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und die Verbindung **14a** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Für alle Verbindungen **14** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS durchgeführt. Die Abbildungen 60 bis 62 zeigen die asymmetrische Einheit der Komplexe **14** mit Angabe der Atomnummerierung ohne Wasserstoffatome. In der Tabelle 13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt.

Die drei Substanzen besitzen dieselbe Molekülstruktur. Die asymmetrische Einheit wird in den Komplexen **14b** und **14c** jeweils von einem monomeren $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ -Molekül (X = Br, I) gebildet. Im Komplex **14a** besteht die asymmetrische Einheit aus zwei ganzen $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ -Molekülen. Die Kupfer(I)-Ionen sind trigonal-planar von den zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der Cyclooctine und von dem Halogeno-Liganden umgeben. Die maximale Abweichung von der besten berechneten Ebene ($\text{C1}\equiv\text{C2}$, $\text{C11}\equiv\text{C12}$, Cu und X (X = Cl, Br, I)) aus den vier Kohlenstoffatomen, der beiden koordinierenden Acetylenfunktionen, dem Kupfer(I)-Ion und dem Halogenoliganden beträgt 11.99 (14) pm für ein Kohlenstoffatom im Komplex $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (**14a**). Die Kupfer-Halogen-Bindungslängen (222.0 pm für den Chlorokomplex **14a**; 235.8 pm für den Bromokomplex **14b** und 253.5 pm für den Iodokomplex **14c**) sind nur wenig kürzer (2.3 – 4.8 pm) als die entsprechenden Cu-Hal-Abstände in den halogenverbrückten zweikernigen Komplexen **11**. Die gemittelten Alkin-Kupfer-Bindungslängen variieren von 206.1 bis 207.9 pm, wobei kein deutlicher Einfluß des Halogenid-Liganden auf die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung festzustellen ist. Die Alkin-Kupfer-Bindungslängen nehmen nur sehr wenig vom Chloro- über den Bromo- hin zum Iodo-Komplex zu. Bei den dimeren Komplexen $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (**12**) nimmt dagegen der Cu-C-Abstand vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin deutlich zu (194.7 pm für X = Cl, 196.7 pm für X

= Br und 198.6 pm für X = I). Man beobachtet zwei etwas unterschiedliche Cu-C-Bindungslängen zum Alkin. Das Kohlenstoffatom der Acetylenfunktion, welches näher zum Halogeno-Liganden steht, hat einen etwas kürzeren Abstand (Cu-C1/11) und das, welches abgewandt vom Halogeno-Liganden steht, hat einen etwas längeren Abstand (Cu-C2/12). Die größte Differenz von 4.8 pm findet man im Chloro-Komplex **14a**. Die Alkin-Kupfer-Bindungsabstände sind in den Komplexen **14** deutlich länger als die in den dimeren Cyclooctin-Komplexen [CuX(coct)]₂ (**11**). Durch die Addition einer zweiten Acetylenfunktion zu einer Alkin-Halogeno-Kupfer(I)-Verbindung wird also die Alkin-Kupfer-Bindungsstärke stark geschwächt. Dieses Ergebnis unterstützt die quantenmechanischen Berechnungen von A.Kovacs und G.Frenking⁴⁶ und bestätigt sowohl die IR-spektroskopischen Beobachtungen als auch die Eigenschaften der Verbindungen **14** bei Wärme im Vakuum (s. Kap 1.6.1 und 1.6.3). Ebenso wie die unterschiedlichen Cu-C-Bindungslängen zum Alkin beobachtet man auch zwei etwas unterschiedliche C≡C-C-Bindungswinkel im Cyclooctin-Liganden. Die Kohlenstoffatome mit den kürzeren Cu-C-Bindungsabständen besitzen auch, bis auf eine Ausnahme im Komplex **14a**, den größeren C≡C-C-Bindungswinkel. Die Länge der C≡C-Dreifachbindung beträgt in allen Komplexen innerhalb der Standardabweichungen 121.6 pm (Mittelwert für alle drei Komplexe **14**). Damit wird fast derselbe Wert wie der Mittelwert für die zweikernigen Halogeno-Komplexe **11** gefunden (121.4 pm).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **14**

	14a^a	14b	14c
Bindungslänge:			
Cu-X	222.01	235.8 (2)	253.48 (3)
Cu-C1	203.8	204.8 (5)	206.6 (3)
Cu-C2	208.3	208.2 (5)	209.2 (3)
C1≡C2	121.4	121.2 (7)	122.0 (4)
Cu-C11	204.4	205.5 (5)	206.2 (3)
Cu-C12	207.7	208.9 (2)	209.2 (3)
C11≡C12	121.8	121.2 (7)	121.8 (4)
Bindungswinkel:			
X-Cu-C1	97.71	97.3 (1)	96.58 (7)
X-Cu-C2	131.94	131.1(2)	130.41 (8)
X-Cu-C11	96.66	98.2 (1)	97.87 (7)
X-Cu-C12	130.54	132.0 (1)	131.81 (7)
C1≡C2-C	152.6	153.7 (5)	153.5 (3)
C2≡C1-C	156.2	156.0 (5)	155.1 (3)
C11≡C12-C	154.3	154.5 (5)	153.7 (3)
C12≡C11-C	154.3	155.8 (5)	154.1 (3)
X = Cl (14a), Br (14b), I (14c)			
^a berechnete Mittelwerte aus den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit			

Abbildung 60: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (**14a**) (Die asymmetrische Einheit wird aus zwei Molekülen gebildet.)

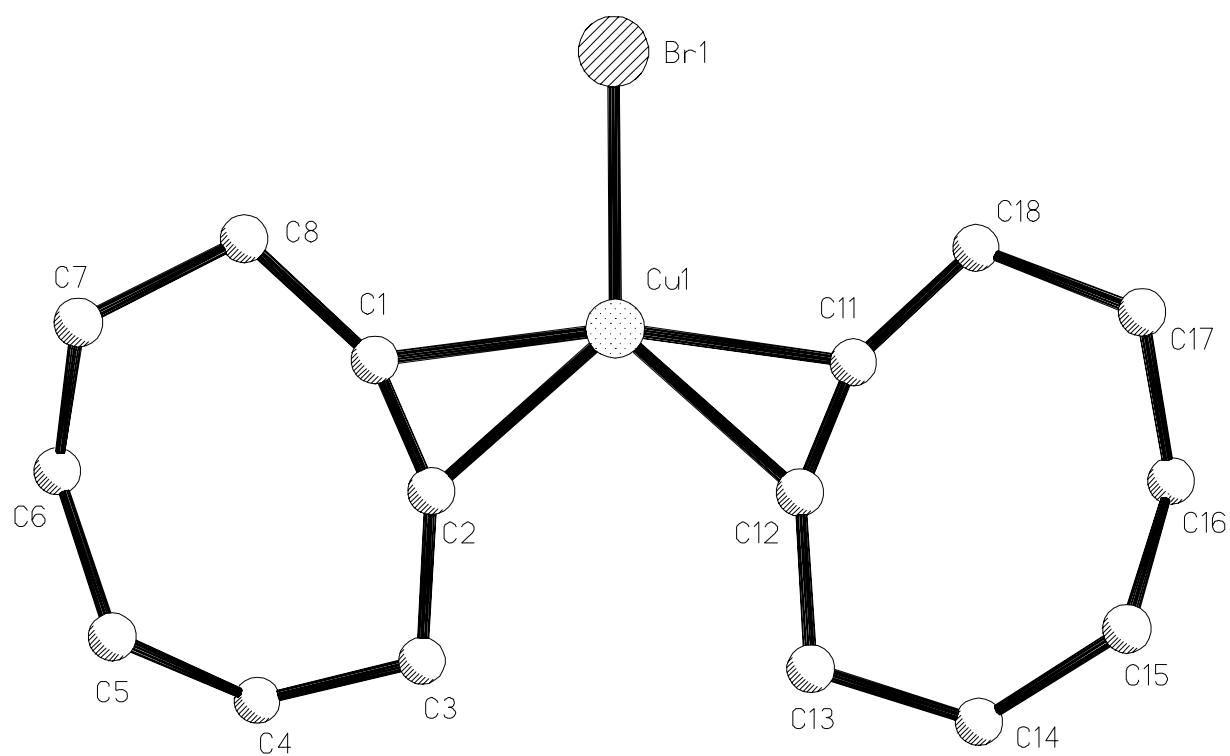


Abbildung 61: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (**14b**)

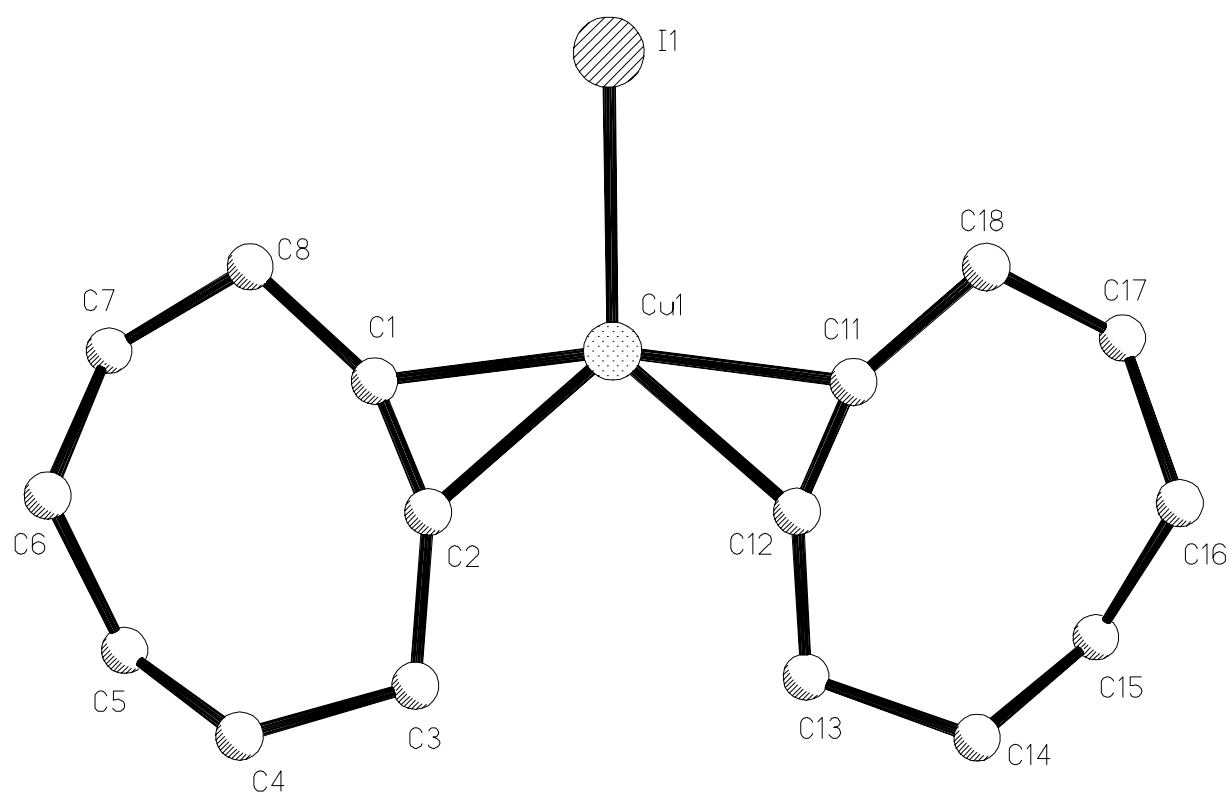


Abbildung 62: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**)

1.6.4 Darstellung und Eigenschaften der Cyclooctin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15), $[\text{CuCl}(\text{coct})(\text{HNEt}_2)]$ (16), $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (17), $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (18) und $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (19)

Ausgangspunkt für die Darstellung der Komplexe $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15), $[\text{CuCl}(\text{coct})(\text{HNEt}_2)]$ (16), $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (18) und $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (19) waren die dimeren Verbindungen $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (11b) und $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (11a) (siehe Abb.63).

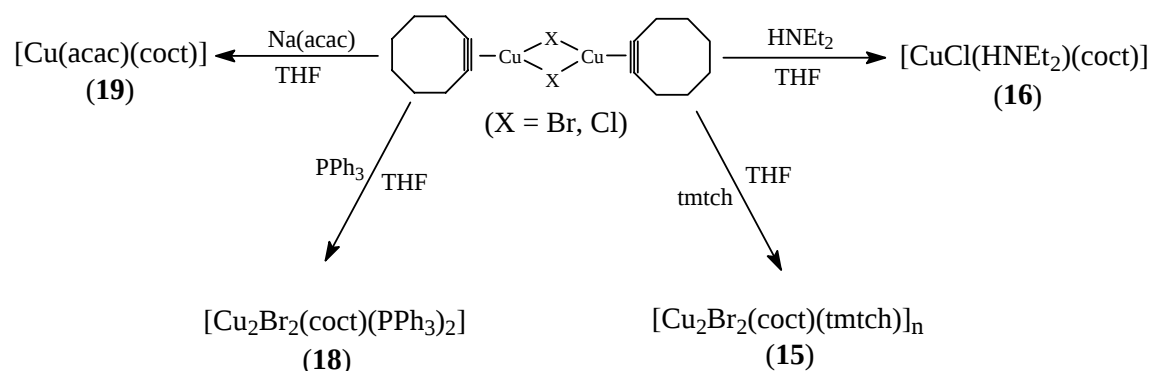


Abbildung 63: Darstellung der Cyclooctin-Komplexe 15, 16, 18 und 19

Die Darstellung des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15) erfolgt durch die Substitution eines Cyclooctins im dimeren Komplex 11b durch ein Cycloheptin in Tetrahydrofuran mit einer Ausbeute von 74%. Mit dem Komplex 15 ist es erstmals gelungen, eine Kupfer(I)-Verbindung mit zwei unterschiedlichen Cycloalkinen zu synthetisieren. Im Komplex 15 liegen die Alkine tmtch (1) und Cyclooctin (2) im Verhältnis 1:1 vor. Ebenso wie auch in den Komplexen $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ (6) und $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (11b), ist das Verhältnis Kupfer(I)-Bromid zu Cycloalkin 1:1. Der Halogeno-Alkin-Kupfer(I)-Komplex $[\text{CuCl}(\eta^2\text{-Cyclooctin})]_2$ reagiert mit einer Ausbeute von 88 %, in Tetrahydrofuran mit einem Überschuß des Amins (Diethylamin (HNEt_2)) unter Spaltung der Halogenobrücken zu dem schwach gelblichen einkernigen Additionsprodukt $[\text{CuCl}(\eta^2\text{-Cyclooctin})(\text{HNEt}_2)]$ (16). Ein direkt vergleichbarer monomerer Cycloheptin-Halogeno-Kupfer(I)-Komplex wurde im Kapitel 1.6 ausführlich beschrieben. Die gezielte Darstellung des Komplexes $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (17) durch Umsetzung von $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (11b) mit Dimethylsulfid oder wiederholte Umsetzung von $[\text{CuBr}(\text{dms})]_n$ mit Cyclooctin gelang nicht. Es konnten lediglich wenige Kristalle der Verbindung bei der Umsetzung von $[\text{CuBr}(\text{dms})]_n$ mit Cyclooctin in THF isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Durch Substitution der Hälfte der

Cyclooctin-Liganden im Komplex **11b** durch Triphenylphosphan entsteht in THF mit einer Ausbeute von 81% die Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**). Es konnte somit ebenfalls wie mit dem Cycloheptin tmtch ein Triphenylphosphan-Basenaddukt des Typs $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{Cycloalkin})(\text{PPh}_3)_2]$ ¹⁸ erhalten werden. Die monomere (η^2 -Cyclooctin)-Kupfer(I)-acetylacetonat-Verbindung $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) erhält man, in einer Ausbeute von 83 %, durch Umsetzung der Verbindung **11b** mit einem leichten Überschuß an Natriumacetylacetonat in THF. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) besitzt eine hohe Flüchtigkeit und wurde daher durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Die Lösung von $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) ist auch ohne die elektronenziehenden Substituenten wie CF_3 im Acetylacetonato-Baustein beständig^{54,55} und besitzt im Gegensatz zu $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$, welches in Lösung oberhalb von 25°C unter Abspaltung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ zu Cu^0 und $\text{Cu}^{+\text{II}}(\text{acac})_2$ disproportioniert⁵⁹ eine hohe Stabilität. Kontrollierbare Disproportionierungsreaktionen von Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexen als Precursor macht man sich zur Darstellung dünner, hochreiner Kupferfilme in der Mikroelektronik mittels der Chemical Vapor Deposition Technik (CVD) zunutze. Zum Einsatz kommen dabei bisher hauptsächlich Trialkylphosphan- und Triarylphosphan-Komplexe^{4,56}. Weiterhin finden aber auch Alken-⁵⁷ und Alkin-Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe^{15,55,58} dabei Verwendung. Eine osmometrische Molmassenbestimmung in Chloroform zeigt, daß der Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) genauso wie im kristallinen Zustand (s. Kap. 1.6.4.3) monomer vorliegt. Es wurde folgender Wert bestimmt [g/mol]: **19**: $M = 271$ (monomer, ber. 270.8).

In einer Lösung von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) in Chloroform wird, wie eine Molmassenbestimmung zeigt, die relativ starke Wechselwirkung des Schwefels eines tmtch-Liganden mit einem Kupferatom (siehe Kap. 1.6.4.1) gespalten. Die im Festkörper polymer vorliegende Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) wird in Lösung in die zweikernigen Einheiten $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]$ zerlegt. Es wurde folgender Wert bestimmt [g/mol]: **15**: $M = 604$ (zweikernig, ber. 563.4).

In der Tabelle 14 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten aufgelistet. Zu Vergleichszwecken sind ferner entsprechende Daten für die tmtch-Alkin-Komplexe $[\text{CuBr}(\text{NH}_2\text{Et}_2)(\text{tmtch})]$ (**9e**), $[\text{CuCl}(\text{coct})(\text{HNEt}_2)]$ (**16**), $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) und $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**), zusammen mit den Werten für die freien Liganden aufgeführt.

Tabelle 14: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **15**, **16**, **18** und **19**; des freien Liganden **1** und **2**, sowie einiger Komplexe zu Vergleichszwecken.

Verbindung	IR ν (C $\equiv$ C) (cm ⁻¹)	¹³ C-NMR δ (C $\equiv$ C) (ppm)
Alkin (1)	2188, 2161	108.5 ¹⁸
Cyclooctin (2)	2216	94.7
Me ₃ SiC $\equiv$ CSiMe ₃	2110 ⁸	113.0
[CuBr(coct) ₂] (14)	2076	98.2
[CuBr(coct)] ₂ (11b)	2050	99.5
[Cu ₂ Br ₂ (coct)(tmtch)] _n (15)	2078 ^a , 2003 ^b , 1981 ^b	99.4 ^a , 110.0 ^b
[CuBr(tmtch)] _n (6)	2005, 1981	110.5 ¹⁶
[CuCl(NHEt ₂)(coct)] (16)	2017	100.3
[CuBr(NHEt ₂)(tmtch)] (9e)	1993, 1966	111.2
[Cu ₂ Br ₂ (coct)(PPh ₃) ₂] (18)	2049	100.8
[Cu ₂ Br ₂ (tmtch)(PPh ₃) ₂] ¹⁸	2000, 1979	110.5
[Cu(acac)(coct)] (19)	2002	100.0
[Cu(acac)(BTSA)] ⁵⁹	1922	114.5
[Cu(acac)(tmtch)] ¹⁵	1961	108.2

^a Wert wird dem Cyclooctin zugeordnet

^b Wert wird dem tmtch zugeordnet

In den Cyclooctin-Komplexen **15-19** findet man gegenüber dem freien Alkin **2** Verschiebungen der C $\equiv$ C-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen im Bereich von 138 cm⁻¹ für den Komplex [Cu₂Br₂(tmtch)(coct)] (**15**) bis 214 cm⁻¹ für den Komplex [Cu(acac)(coct)] (**19**). In den vergleichbaren Cycloheptin-Komplexen werden die C $\equiv$ C-Streckschwingungen sogar um bis zu 227 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben, welches die stärkere Koordination des Cycloheptins **1** belegt. Da sowohl die Hin- als auch die Rückbindung die C $\equiv$ C-Dreifachbindung schwächen, zeigt sich sowohl in den Cyclooctin-Komplexen [CuCl(coct)(HNEt₂)] (**16**) und [Cu(acac)(coct)] (**19**) als auch in den Cycloheptin-Komplexen [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (**9e**) und [Cu(acac)(tmtch)] mit den relativ basischen Liganden Diethylamin und Acetylacetonat-Anion und der damit hohen Elektronendichte am Kupfer(I)-Zentrum die größte Verschiebung der C $\equiv$ C-Streckschwingung im Infrarot-Spektrum. Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes [Cu₂Br₂(coct)(tmtch)]_n (**15**) (Kap. 1.6.4.1)

zeigt, daß das Cyclooctin in der Verbindung im festen Zustand an ein tetraedrisch umgebenes Kupferzentrum koordiniert, was die niedrige Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen (138 cm^{-1}) für den Komplex $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) erklärt. Da der Komplex in Lösung weitestgehend zweikernig vorliegt (siehe Molmassenbestimmung), kann man davon ausgehen, daß das Cyclooctin in Lösung an ein trigonal-planar umgebenes Kupfer(I)-Ion koordiniert. Ein in Chloroform aufgenommenes IR-Spektrum der Verbindung zeigt auch eine wesentlich größere Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung des koordinierten Cyclooctins zu kleineren Wellenzahlen (164 cm^{-1}) (Abb.64). Eine Verschiebung der Wellenzahlen aufgrund eines Lösungsmittelleffekts erscheint unwahrscheinlich, da die Lage der Banden sich zu sehr unterscheidet. Der Unterschied der Lage der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung im IR-Spektrum des Komplexes **11b** in Lösung und im Feststoff beträgt beispielsweise lediglich 3 Wellenzahlen.

Die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung erfahren durch die Komplexbildung eine geringfügige Tieffeldverschiebung, die zwischen 4.7 ppm für $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) und 6.1 ppm für den Komplex $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) liegt. Bei den vergleichbaren tmtch-Komplexen sind die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome im Vergleich zu den freien Liganden weniger verschoben. Die größte Verschiebung mit 2.7 ppm erfolgt in dem Komplex $[\text{CuBr}(\text{NH}_4\text{Et}_2)(\text{tmtch})]$ (**9e**). Für den Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmtch})]$ beobachtet man sogar eine leichte Hochfeldverschiebung (0.3 ppm).

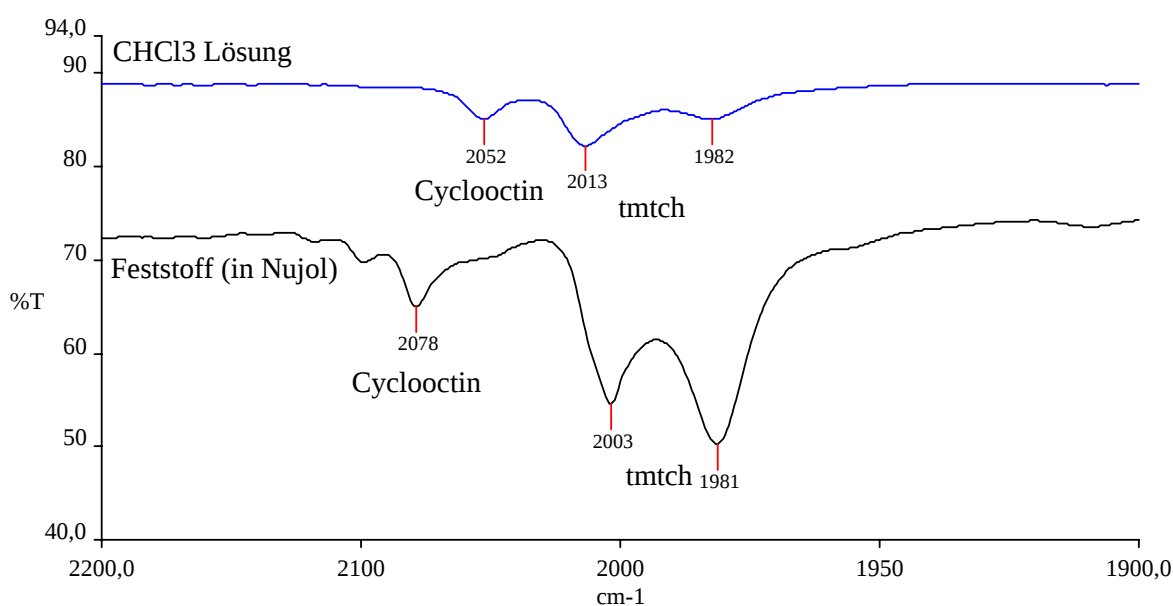


Abbildung 64: IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) in Lösung und im Feststoff

1.6.4.1 Strukturanalyse von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

Es konnte neben dem Cycloheptin-Bromo-Komplex $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_n$ (**6**) und dem dimeren Cyclooctin-Bromo-Komplex $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (**11b**) ein weiterer Alkin-Bromo-Komplex $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) erhalten werden.

Durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Cyclopentan (2:1) auf 7°C wurde ein farbloser Einkristall von der Größe 0.4 x 0.3 x 0.2 mm³ erhalten und bei -100°C mit Mo-K α -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **15** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. In der Tabelle 15 sind ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für den Cycloalkin-Komplex **15** und für die verwandten Komplexe **6** und **11b** aufgelistet. Abbildung 65 zeigt die asymmetrische Einheit mit Angabe der Atomnummerierung. Die Festkörperstruktur von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) wird von einer zweikernigen $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]$ -Einheit aufgebaut.

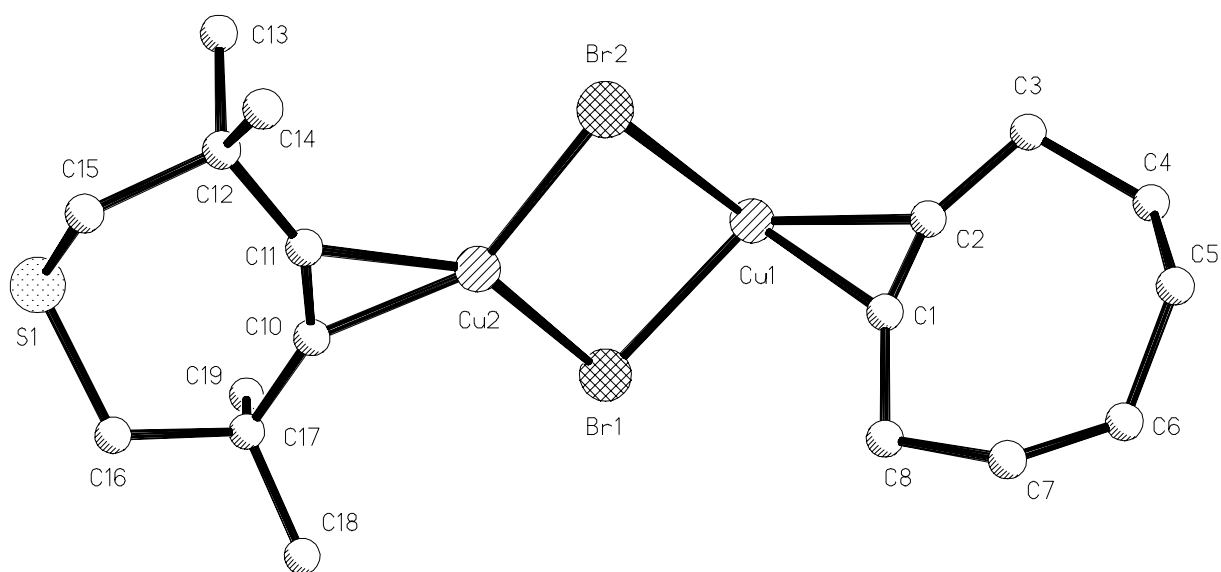


Abbildung 65: Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

In Abbildung 66 ist die polymere Kettenstruktur des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) dargestellt.

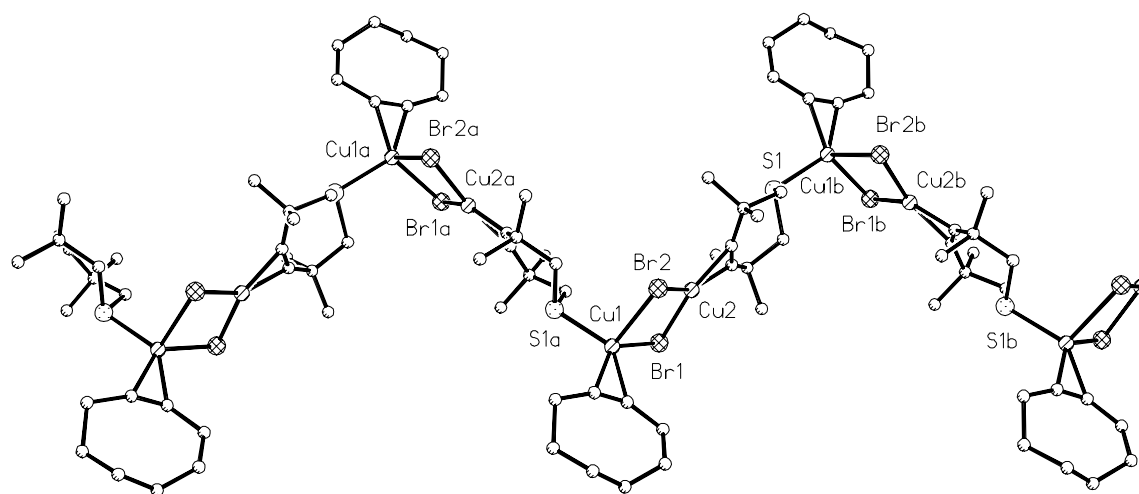


Abbildung 66: Polymere Kettenstruktur des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

Über das Schwefelatom des tmtch-Liganden werden die dinuklearen Einheiten zu einer polymeren Kette miteinander verbunden. Das Schwefelatom koordiniert dabei an das Kupfer(I)-Atom Cu2, welches des weiteren zwei Bromo- und einen Cyclooctin-Liganden als Koordinationssphäre besitzt. Das Kupferion Cu2 ist somit verzerrt-tetraedrisch von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyclooctin-Liganden (Cu2-C1/2 203.2(5) bzw. 204.0(5) pm), dem S-Atom S1 des tmtch-Liganden (Cu1-S1 230.7(1) pm) und den beiden Bromo-Liganden Br1 (246.5(1) pm) und Br2 (276.8(1) pm) umgeben. Da der Cu1-Br2 -Abstand mit 276.8(1) pm sehr groß ist, kann man am Cu1-Ion auch von einer 3+1-Koordination sprechen. In der vergleichbaren dimeren Kupferbromid-Cyclooctin-Verbindung $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (**11b**), in der das Kupfer trigonal-planar umgeben ist, findet man deutlich kürzere $\text{Cu-}\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen (Cu-C1/2 196.8(3) bzw. 198.2(3) pm). Auch in der Festkörpermodifikation $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**) und beim Iodo-Komplex $[\text{CuI}(\text{tmtch})]$ (**7**) sind die $\text{Cu-C}(\text{Alkin})$ -Bindungen zu den Kupferionen mit der Koordinationszahl 3 etwas kürzer als zum Kupferion mit der Koordinationszahl 3+1.

Das Kupferzentrum Cu1 ist trigonal-planar von den beiden Bromo-Liganden und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des tmtch-Alkin-Liganden umgeben. Dort findet man auch erwartungsgemäß die kürzeren $\text{Cu-}\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen (Cu-C10/11 196.6(5) bzw. 196.8(5) pm). Bei der Kupferbromid-tmtch-Verbindung (**6**), die ebenfalls ein trigonal-

planar umgebenes Kupfer(I)-Zentrum besitzt, wurden sehr ähnlich Abstände von 195.8(3) und 197.6(3) pm beobachtet. Die beiden Kohlenstoffatome C10 und C11 liegen mit 6.21(5) und 9.91(5) pm nur wenig außerhalb der CuBr₂-Ebene. Die zweikernige [Cu₂Br₂(coct)(tmtch)]-Untereinheit besitzt einen ebenen Cu₂(μ-Br)₂-Vierring. Die größte Abweichung von der Ebene zeigt das Cu₂ mit 6.53(3) pm.

Die C≡C-Dreifachbindungsängen im Komplex [Cu₂Br₂(coct)(tmtch)]_n (**15**) betragen für den tmtch-Ligand 122.4(7) pm bei einem C≡C-C-Bindungswinkel von 148.0° und 119.5(7) pm für den Cyclooctin-Liganden bei einem C≡C-C-Bindungswinkel von 155.6°. In den vergleichbaren Komplexen [CuBr(tmtch)] (**6**) und [CuBr(coct)]₂ (**11b**) sind die C≡C-Dreifachbindungsängen für die jeweiligen koordinierten Cycloalkine etwas größer (tmtch-Ligand 123.2(5); Cyclooctin-Ligand 120.0(9) pm), wobei auch erwartungsgemäß die entsprechenden C≡C-C-Bindungswinkel kleiner sind (tmtch-Ligand 147.4°; Cyclooctin-Ligand 153.6°)

Tabelle 15: Ausgewählte, Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für den Cycloalkin-Komplex **15** und für die verwandten Komplexe **6** und **11b**

	[CuBr(tmtch)] _n (6)	15	[CuBr(coct)] ₂ (11b)
Bindung			
Cu ^{III} -Cu	-	327.3(1)	298.6(3)
Cu-Br	231.9(1)	235.4(1)	-
Cu-Br	-	238.8(1)	-
Cu-Br	-	246.5(1)	239.9(1)
Cu-Br	-	276.8(1)	237.8(1)
Cu-S	230.3(1)	230.7(1)	-
Cu-C10	195.8(3)	196.6(5)	-
Cu-C11	197.6(3)	196.8(5)	-
Cu-C1	-	203.2(5)	196.8(9)
Cu-C2	-	204.0(5)	198.2(9)
C10≡C11	123.2(5)	122.4(7)	-
C1≡C2	-	119.5(7)	120.0(9)
Br-Cu-Br	-	91.28(3)/104.42(3)	102.56(7)
Cu-Br-Cu	-	84.80(3)/78.98(3)	77.37(6)
C10≡C11-C12	145.6(3)	148.9(5)	-
C11≡C10-C17	149.1(3)	147.1(5)	-
C1≡C2-C3	-	154.9(6)	152.9(16)
C2≡C1-C8	-	156.3(6)	154.2(17)

1.6.4.2 Strukturanalyse von [CuBr(coct)(SMe₂)] (17)

Die Struktur des Komplexes [CuBr(coct)(SMe₂)] (17) wurde röntgenographisch bestimmt. Wenige Einkristalle wurden als Nebenprodukt bei der Umsetzung von [CuBr(SMe₂)]_n mit Cyclooctin in Tetrahydrofuran erhalten. Ein farbloser Kristall von der Größe 1.0 x 0.3 x 0.1 mm³ wurde bei –100 °C mit Cu-K_α-Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für 17 sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. In der Tabelle 16 sind ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes 17 sowie der Komplexe [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (9e), [CuBr(PMe₃)(tmtch)] (10b) und [CuI(tmtch)(SMe₂)] zu Vergleichszwecken aufgelistet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2(1)/*c*. Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten (7.73 mm⁻¹) wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS durchgeführt. Abbildung 67 zeigt die asymmetrische Einheit mit Angabe der Atomnummerierung. Der Komplex 17 besitzt die gleiche einkernige Molekülstruktur wie die Amin-Komplexe 9, die Phosphan-Komplexe 10 und das Thioether-Addukt [CuI(tmtch)(SMe₂)]. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar von dem Bromo-Liganden, dem Dimethylsulfid und der C≡C-Dreifachbindung des Alkinliganden umgeben, wobei die C≡C-Bindung im wesentlichen in der Koordinationsebene liegt (maximale Abweichung von der Cu, Br, S-Ebene mit 26.9 pm für C(1)). Die Kupfer-Halogen-Bindungslänge liegt bei 234.8(1) pm und ist somit nur wenig kürzer (0.3 – 1.5 pm) als in den Bromokomplexen 9e und 10b. Der Cu-S-Bindungsabstand hat die Größe von 227.0(1) pm und ist damit praktisch gleich wie im vergleichbaren Iodo-Komplex [CuI(tmtch)(SMe₂)]. Die Cu-C-Bindungslänge des Cyclooctin-Komplexes 17 ist um 2.8 bis 5.2 pm länger als die in den vergleichbaren monomeren Cycloheptin-Komplexen 9e, 10b und [CuI(tmtch)(SMe₂)]. Man beobachtet zwei etwas unterschiedliche Cu-C-Bindungslängen zum Alkin: einen etwas kürzeren Abstand (Cu-C(10) 198.8(3) pm) trans zum Dimethylsulfid und einen etwas längeren Abstand (Cu-C(11) 201.4(3) pm) trans zum Bromid. Diese unsymmetrische Koordination der C≡C-Dreifachbindung an das Cu(I)-Ion wurde auch schon bei den Cycloheptin-Komplexen beobachtet. Alle diese Komplexe enthalten ein Molekülfragment, wie es in Abbildung 48 gezeigt ist. Die Länge der C≡C-Dreifachbindung beträgt 123.1(5) pm. Damit wird annähernd derselbe Wert wie in den einkernigen Komplexen 9e, 10b und [CuI(tmtch)(SMe₂)] gefunden.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **17** sowie zu Vergleichszwecken der Komplexe [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (**9e**), [CuBr(PMe₃)(tmtch)] (**10b**) und [CuI(tmtch)(SMe₂)].

	[CuI(tmtch)(SMe ₂)]	17	[CuBr(NHEt ₂)(tmtch)]	[CuBr(PMe ₃)(tmtch)]
Bindungslänge:				
Cu-X	251.1(2)	234.8 (1)	235.1(1)	236.3(2)
Cu-D	227.5(3)	227.0 (1)	200.8(3)	225.9(2)
Cu-C10	196.8(8)	198.8 (3)	194.2(4)	196.1(6)
Cu-C11	197.3(7)	201.4 (3)	195.5(3)	198.4(7)
C10≡C11	123.6(9)	123.1 (5)	123.0(4)	123.7(1)
Bindungswinkel:				
X-Cu-D	107.1(1)	105.27(3)	101.8(1)	97.66(7)
X-Cu-C10	110.8(2)	106.44(9)	107.9(1)	106.4(3)
X-Cu-C11	147.1(2)	142.01(9)	144.7(1)	142.9(2)
D-Cu-C11	105.4(2)	112.67(9)	113.4(1)	119.4(2)
D-Cu-C10	142.0(2)	147.30(9)	150.2(1)	155.9(3)
C11≡C10-C	149.4(7)	156.3(3)	147.4(4)	148.4(6)
C10≡C11-C	145.9(7)	153.8(3)	145.4(3)	146.1(6)

X = Br, I; D = N, P oder S

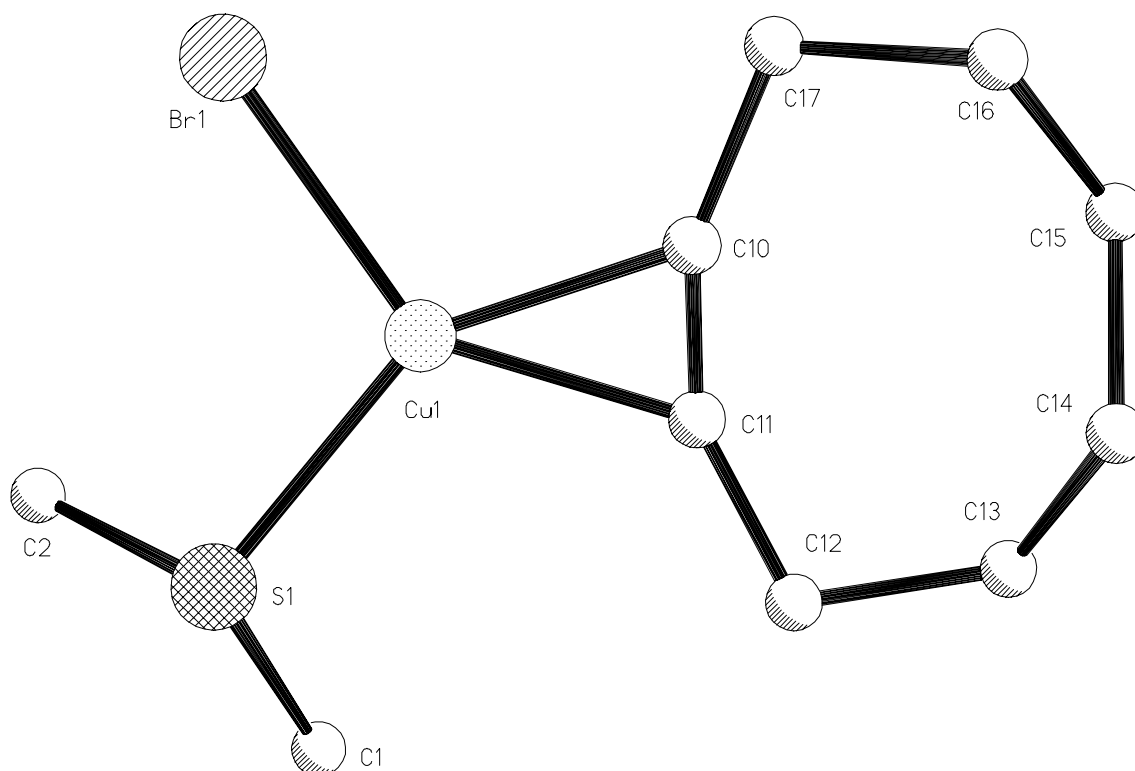


Abbildung 67: Molekülstruktur von [CuBr(coct)(SMe₂)] (**17**)

1.6.4.3 Strukturanalyse von [Cu(acac)(coct)] (19)

Von dem Komplex [Cu(acac)(coct)] (**19**) wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer mit dem Komplex gesättigten Cyclopentan-Lösung erhalten. Ein farbloser nadelförmiger Kristall wurde bei -100°C mit Cu-K α -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **19** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. Abbildung 68 zeigt die zwei Moleküle, die die asymmetrische Einheit bilden (mit Angabe der Atomnummerierung). In der Tabelle 17 sind ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes **19** und des Komplexes [Cu(acac)(tmtch)] zu Vergleichszwecken aufgelistet. Für Komplex **19** sind die Werte aus den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit gemittelt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2(1)/*c*. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS durchgeführt.

Tabelle 17: Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **19** und zu Vergleichszwecken für den Komplex [Cu(acac)(tmtch)].

	[Cu(acac)(tmtch)]	19
Bindungslänge:		
Cu-O1	191.9 (2)	192.4
Cu-O2	192.1(2)	192.8
Cu-C1	192.0 (2)	193.3
Cu-C2	192.5 (2)	193.0
C1≡C2	125.0 (3)	123.1
Bindungswinkel:		
O-Cu-O	97.7 (1)	97.1
C-Cu-C	37.9 (1)	37.2
C1≡C2-C	146.1(2)	151.3
C2≡C1-C	147.3 (2)	153.6

Die Molekülstruktur des Komplexes [Cu(acac)(coct)] (**19**) zeigt das gleiche Strukturelement, das auch bei den beiden einkernigen tmtch-Komplexen [Cu(acac)(tmtch)] und [Cu(thd)(tmtch)] und anderen mononuklearen Komplexen des Typs [Cu(β -diketonat)(Alkin)] (Alkin = PhC $\equiv$ CPh⁵⁵, Me₃C $\equiv$ CMe₃⁶⁰ und Me₃SiC $\equiv$ CSiMe₃¹⁵) gefunden wird. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar von den beiden Sauerstoffatomen des Chelat-Liganden und der C $\equiv$ C-Dreifachbindung des

Alkinliganden umgeben, wobei die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in der Koordinationsebene liegt (max. Abweichung von der Cu, O, O-Ebene mit 19.2 pm für C1). Das Kupferatom bildet mit dem Acetylacetonat einen im wesentlichen planaren Sechsring. Die Kupfer-Sauerstoff-Bindungslängen liegen bei 192.4 und 192.8 pm und sind damit denen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmtch})]$ sehr ähnlich. Die $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen, die ein Maß für die Koordinationsstärke des Alkins an das Cu(I)-Fragment sind, sind in $[\text{Cu}(\beta\text{-diketonat})(\text{Alkin})]$ Komplexen im allgemeinen recht kurz¹⁵ und in diesem Fall für den Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) die kürzesten, die für ein Kupfer-Cyclooctin bisher gefunden wurden. Sie betragen 193.0 und 193.3 pm und sind damit nur 0.8 bis 1 pm länger als im entsprechenden tmtch-Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmtch})]$. Im Gegensatz dazu sind die $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen im Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) um 1.3 pm kürzer als in dem zweikernigen heteroatomverbrückten Bisalkinyl-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2\text{S}(\text{C}\equiv\text{C}^i\text{Bu})_2]$ ⁶¹. Die Länge der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung beträgt im Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) 123.1 pm und hat damit denselben Wert wie der monomere Dimethylsulfid-Komplex $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (**17**) und der dimere Chloro-Komplex $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (**11a**). Passend zu den kurzen $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen findet man im Cyclooctin-Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) mit 151.3° und 153.6° auch die kleinsten $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel für den Cyclooctin-Liganden.

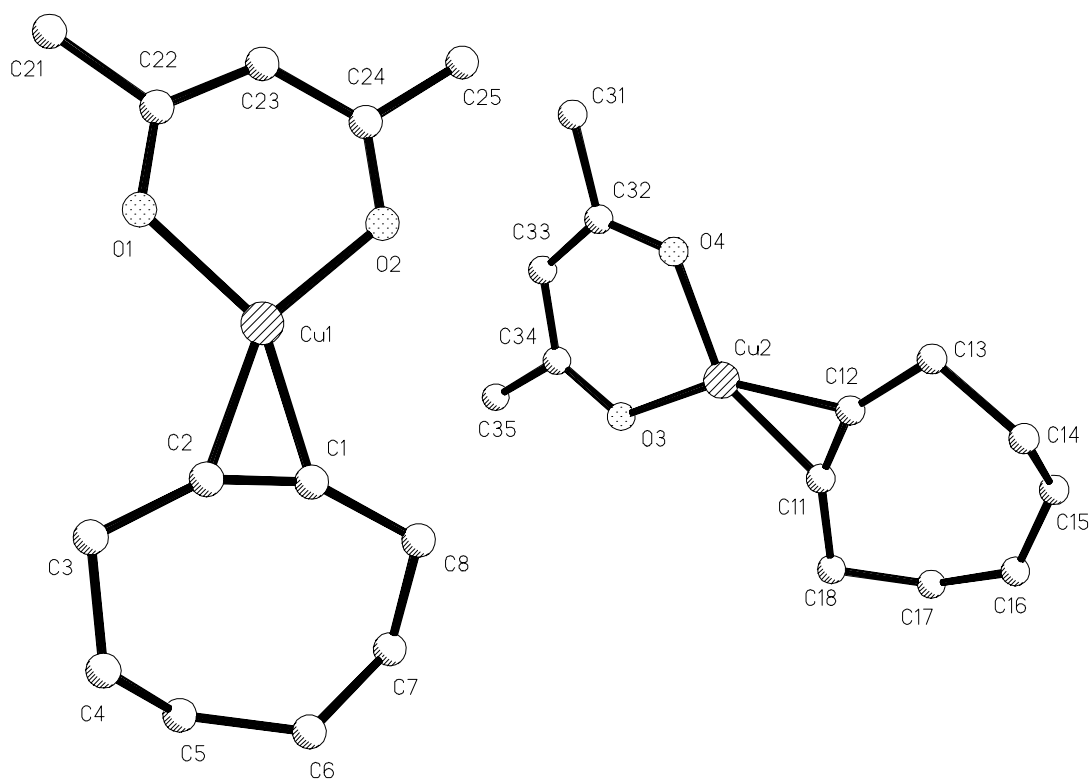


Abbildung 68: Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) (Die asymmetrische Einheit wird von zwei Molekülen gebildet.)

1.6.4.4 Strukturanalyse von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2 \text{ C}_5\text{H}_{10}$ (**18**)

Farblose plättchenförmige Einkristalle der Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2$ Cyclopentan (**18**) wurden durch Übersichten einer gesättigten Lösung des Komplexes in Tetrahydrofuran mit Cyclopentan erhalten. Ein farbloser Kristall der Größe $0.5 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}^2$ wurde bei -100°C mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Kristalldaten für **18** sind im röntgenographischen Anhang aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 2.1.8 beschrieben, vorgenommen. Pro Molekül $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) werden in der asymmetrischen Einheit noch zwei Lagen für Cyclopentanmoleküle als Kristallsolvens gefunden. Die Verfeinerung der Cyclopentanmoleküle mit einer Besetzungsdichte von 60% ergab die beste röntgenographische Anpassung. Abbildung 69 zeigt die asymmetrische Einheit ohne Kristallsolvens mit Angabe der Atomnummerierung. In der Tabelle 18 sind ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes **18** und des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{tmtch})(\text{PPh}_3)_2]$ zu Vergleichszwecken aufgelistet. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS durchgeführt.

Der zweikernige Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2$ Cyclopentan (**18**) besitzt den gleichen Bau wie die Cycloheptin-Komplexe $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{tmtch})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br (**20**), I). Die zwei Kupferatome sind unterschiedlich koordiniert. Das Cu1 ist trigonal planar von den beiden Bromid-Anion und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyclooctin-Liganden umgeben und das Cu2 tetraedrisch verzerrt von den beiden Bromatomen und den beiden Triphenylphosphan-Liganden. Es sind schon häufiger zweikernige Kupfer-Komplexe mit sowohl drei- als auch vierfach koordiniertem Kupfer beobachtet worden (z.B. $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}(\mu\text{-X})_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$, Br (**21**), I)⁶². In der Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) verbrücken, wie auch in den Komplexen **20** und **21**, die Bromid-Anionen die zwei Kupfer(I)-Kationen so, daß ein entlang der Br-Br -Achse leicht geknickter Vierring entsteht. Wie bei den Komplexen **20** und **21** findet man zwei unterschiedliche Cu-Br Abstände, wobei am tetraedrisch koordinierten Kupfer Cu2 deutlich größere Bindungslängen beobachtet werden (Cu1-Br1/2 236.0 und 236.8; Cu2-Br1/2 257.2 und 256.5 pm). Die Differenz in der Cu-Br Bindungslänge beträgt 20.6 pm und ist somit etwas kleiner als in dem vergleichbaren Komplex **20**, der eine Differenz von 22.1 pm aufweist.

Der Cu---Cu-Abstand beträgt 318.6 pm und liegt damit zwischen dem des zweikernigen Bromo-Komplexes $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (**11b**) mit 298.6 pm und dem des polymeren Komplexes

$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) mit 327.3 pm. Der $\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2\text{Cu}$ -Vierring in den Komplexen **11b** und **18** ist planar gebaut und der $\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2\text{Cu}$ -Vierring im Komplex **15** ist mit einem trigonal-planar und einem tetraedisch umgebenen Kupferatom leicht abgewinkelt. Die $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslänge beträgt im Cyclooctin-Komplex **18** 197.4 pm und ist somit nur um 1 pm länger als im Cycloheptin-Komplex **20**. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Cyclooctin-Liganden liegt in der Koordinationsebene und hat eine Länge von 122.2 pm.

Tabelle 18: Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **18** und zu Vergleichszwecken des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{tmtch})(\text{PPh}_3)_2]$.

	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2$ Cyclopentan (18)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{tmtch})(\text{PPh}_3)_2]$
Bindungslänge:		
Cu1-Cu2	312.2 (1)	318,6 (2)
Cu1-Br1	236,0 (1)	237,0 (2)
Cu1-Br2	236,8 (1)	238,4 (2)
Cu2-Br1	257,2 (1)	261,0 (2)
Cu2-Br2	256,5 (1)	258,6 (2)
Cu1-C1	197,4 (5)	195,4 (10)
Cu2-C2	197,4 (6)	197,3 (11)
Cu1-P1	226,6 (2)	226,4 (3)
Cu2-P2	227,1 (2)	226,4 (3)
C1≡C2	122,2 (8)	121,8 (17)
Bindungswinkel:		
Br1-Cu1-Br2	108,84 (19)	103,4 (1)
Br1-Cu2-Br2	101,68 (5)	91,7 (1)
Cu1-Br1-Cu2	78,40 (4)	79,4 (1)
Cu2-Br2-Cu2	78,41 (4)	79,6 (1)
C1≡C2-C3	154.8 (6)	148,6 (11)
C2≡C1-C8	152.1 (6)	147,6 (12)

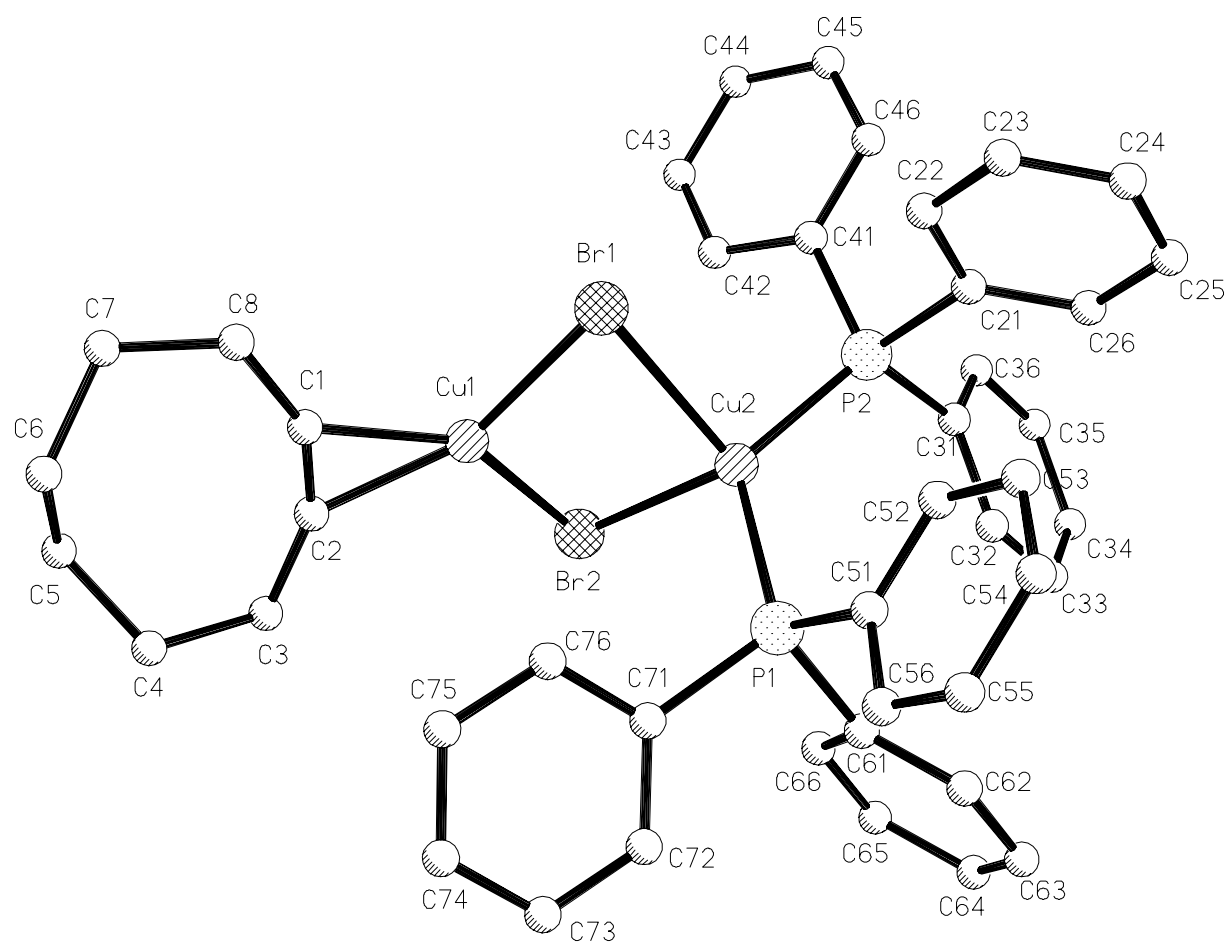


Abbildung 69: Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2 \text{ Cyclopentan (18)}$ ohne Kristallsolvens

1.7 Zusammenfassung

Durch ihre hohe Ringspannung und der damit verbundenen Aktivierung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung eignen sich insbesondere Cycloheptine aber auch Cyclooctin dazu, Kupfer(I)-Verbindungen zu stabilisieren. Cycloalkine mit weniger als sieben C-Atomen im Ring sind zu reaktiv, um als stabile Liganden eingesetzt werden zu können. In dieser Dissertation wurde die systematische Arbeit, das cyclische Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (tmtch) als Lewis-Base zur Komplexierung von Kupfer(I)-Verbindungen einzusetzen, weiter fortgeführt. Dabei wurde besonders das Gebiet der einkernigen Kupfer(I)-Cycloheptin-Komplexe bearbeitet. Diese konnten vor allem durch den Einsatz von unterschiedlichen Aminen und Phosphanen erhalten werden. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Darstellung und Strukturuntersuchung von neuartigen Kupfer(I)-Komplexen mit Cyclooctin als Lewis-Base. Es wurden zehn Kupfer-Cyclooctin-Komplexe synthetisiert (Abb. 78). Von neun dieser Komplexe konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Im einzelnen wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

Die oligomeren Kupfer(I)-halogenid-Komplexe $[CuX(tmtch)]_n$ [tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin; X = Cl, Br, I] reagieren mit Trimethylphosphan bzw. den N-haltigen Lewis-Basen Ammoniak, Anilin, Pyridin und Diethylamin unter Bildung der einkernigen Verbindungen $[CuX(N\text{-Base})(tmtch)]$ (**9a**: X = Cl, Base = Ammoniak; **9b**: X = Cl, Base = Anilin; **9c**: X = Cl, Base = Pyridin; **9d**: X = Cl, Base =

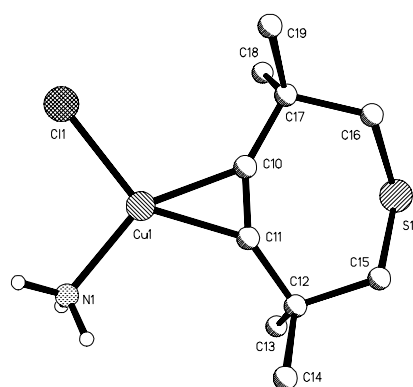


Abbildung 70: Molekülstruktur von $[CuCl(NH_3)(tmtch)]$ (**9a**)

Diethylamin; **9e**: X = Br, Base = Diethylamin; **9f**: X = I, Base = Diethylamin) und $[CuX(PMe_3)(tmtch)]$ (**10a**: X = Cl; **10b**: X = Br). Von allen Verbindungen (mit Ausnahme von **9b**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Es zeigte sich, daß trigonal-planar koordinierte, einkernige Komplexe vorliegen; die $C\equiv C$ -Dreifachbindung (123.7 pm) liegt dabei in der Koordinationsebene. Es wird eine starke Cu(I)-Alkin-Wechselwirkung mit zwei leicht

unterschiedlichen Cu-C Bindungslängen gefunden: einem kürzeren Abstand zum Kohlenstoffatom in trans-Position zur N- oder P-Base und einem längeren Abstand zum C-Atom in trans-Position zum Halogenid-Liganden. Erstaunlicherweise bildet das kleinste Amin (NH_3) die kürzeste Bindung zum Cu(I)-Ion aus (Abb. 70) und nicht die stärkste Base (NH_3) bzw. das Amin mit der besten Rückbindungsfähigkeit (Pyridin).

Ferner wurden die Strukturen der bekannten und häufig als Edukte für weitere Synthesen eingesetzten Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]$ (**5**: $\text{X} = \text{Cl}$, **6**: $\text{X} = \text{Br}$) ebenfalls röntgenographisch bestimmt (Einkristall- und Pulvermethoden). Die bisherige Annahme, die Komplexe $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]$ (**5**) und $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ (**6**) würden im festen Zustand immer als Dimer vorliegen, erwies sich als falsch. Die Komplexe **5** (Abb. 72) und **6** (Abb. 73) bilden eine einfache polymere Kette, wenn man aus Dimethylsulfid/*n*-

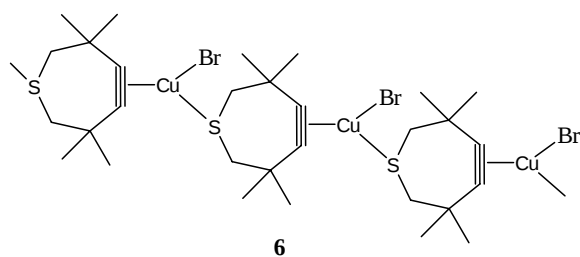


Abbildung 73: Ausschnitt aus der Polymerkette von catena- $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ (**6**)

Hexan kristallisiert. Die polymeren Strukturen bilden sich jeweils über eine Kupfer-Schwefel-Bindung aus, wobei im Komplex **6** alle Kupferatome trigonal-planar umgeben sind und im Komplex **5** neben den trigonal-planar koordinierten auch noch verzerrt tetraedrisch umgebene Kupferatome vorkommen. Kristallisiert man dagegen **5** aus Chloroform, entsteht das bekannte dimere Molekül $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$. Der polymere Komplex $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 2 \text{ THF}$ (**8**) (Abb. 71), in dem ein Kupfer zu Alkin-Verhältnis von 3:2 vorliegt, zeigt ebenfalls zwei unterschiedlich koordinierte Cu-Zentren. Die Kupferatome, die von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung eines tmtch-Liganden umgeben sind, besitzen eine trigonal-planare Koordination und die

Kupferatome, die Schwefel in der Koordinationsphäre besitzen, sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Cyclooctin (coct) (**2**) reagiert mit äquimolaren Mengen der Kupfer(I)-halogenide CuCl , CuBr , CuI zu den zweikernigen Komplexen $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**11a**), $\text{X} = \text{Br}$ (**11b**) bzw. $\text{X} = \text{I}$ (**11c**)). Röntgenstrukturanalysen von allen drei Komplexen **11a-11c**

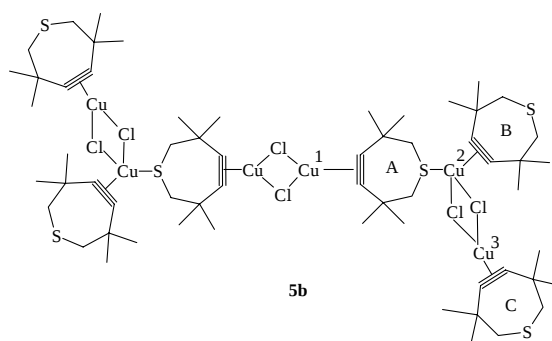


Abbildung 72: Ausschnitt aus der verzweigten polymeren Kette von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**)

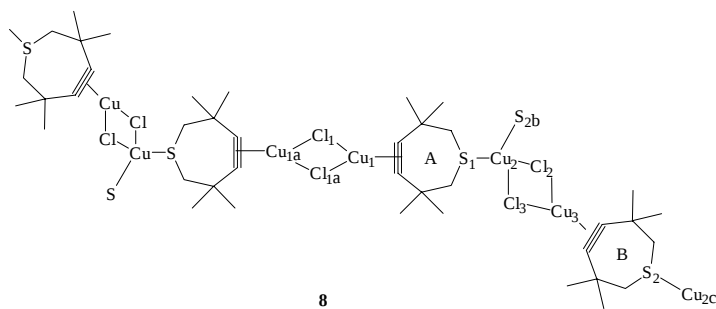
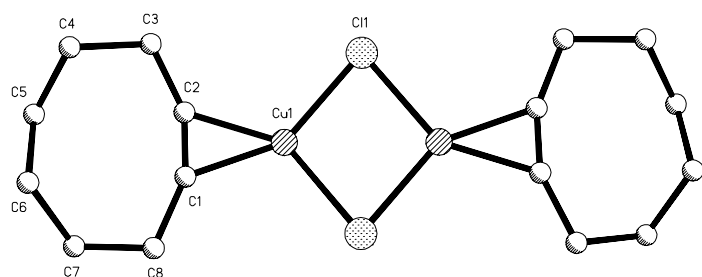


Abbildung 71: Bau des zentrosymmetrischen Moleküls $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ ohne THF Kristallsolvens (**8**)

zeigen, daß die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung in der Reihenfolge der Halogenid-

Abbildung 74: Molekülstruktur von **11a**

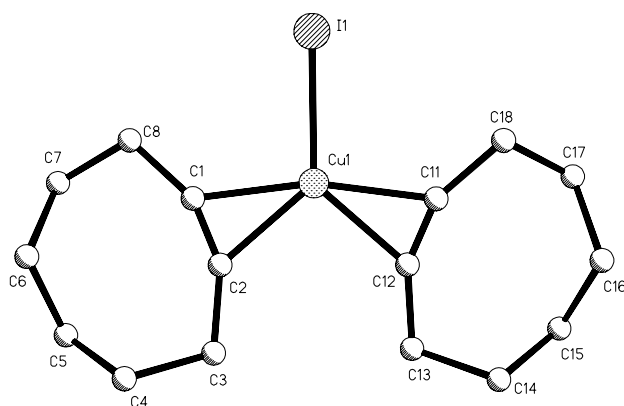
Anionen $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ abnimmt. Der kovalente Bindungsanteil in der Cu-X Bindung steigt erwartungsgemäß vom Chloro- zum Iodo-Komplex an. Die Komplexe **11a-11c** (Abb. 74) sind isostrukturell und besitzen

den gleichen Bau wie die zweikernigen Komplexe $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$. Die Kupferzentren sind trigonal-planar von zwei Halogeno-Liganden und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyclooctins umgeben, wobei die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung im wesentlichen in der Cu, X, X-Ebene liegen. Osmometrische Molmassenbestimmungen in Chloroform ergeben, daß die Komplexe **11a-11c** auch in Lösung dimer vorliegen. In dem gut koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril dagegen werden die Halogenobrücken gespalten und die Komplexe liegen als Monomere vor.

Ausgehend von den zweikernigen Komplexen **11a-11c** konnten, entgegen der Annahme, daß Kupfer(I)-Verbindungen mit zwei nichtverbrückten Alkinfunktionen an einem Kupferzentrum instabil sind, durch Umsetzungen mit weiterem Cyclooctin die mononuklearen Bis(cyclooctin)-Komplexe

$[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (**14a**), X = Br (**14b**) bzw. X = I (**14c**)) dargestellt werden (Abb. 75). Die

röntgenographischen Untersuchungen der Komplexe **14a-14c** ergaben, daß die monomeren Komplexe isotyp gebaut

Abbildung 75: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**)

sind. Das Kupferion ist trigonal-planar von dem Halogen und den zwei Alkinen umgeben, wobei die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen, das Kupferion und der Halogeno-Ligand weitestgehend in einer Ebene liegen. Die Alkin-Kupfer-Bindungen sind deutlich schwächer als in den dimeren Ausgangsverbindungen. Die Bindungslängen variieren von 206.1 bis 207.9 pm, wobei kein merklicher Einfluß des Halogenid-Liganden auf die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung festzustellen ist. Die schwächere Koordination der Cyclooctine in den Komplexen **14a-14c** macht sich auch

im Verhalten der Verbindungen im Vakuum bemerkbar. Durch Erwärmen (50 °C) der monomeren Komplexe im Vakuum (0.1 Torr) wird ein Cyclooctinligand abgespalten und man erhält die dimeren Komplexe **11a-11c**. Ein weiterer einkerniger Cyclooctin-Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) wurde durch die Umsetzung von **11b** mit Natriumacetylacetonat dargestellt. Die leichtflüchtige Verbindung besitzt die gleiche Struktur wie die Cycloheptin-Verbindung $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmtch})]$. Der Komplex (**19**) (Abb.

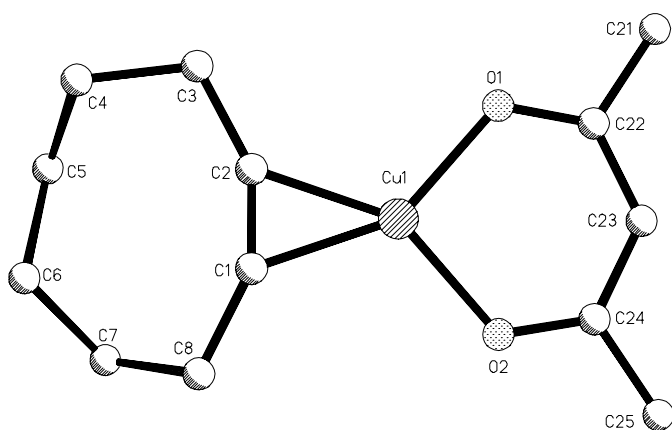


Abbildung 76: Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**)

76) besitzt den kürzesten $\text{Cu}-\eta^2\text{-(C}\equiv\text{C)}$ -Abstand, der in einer Cyclooctin-Kupfer(I)-Verbindung bisher gefunden wurde. Der stark basische Chelatligand und das Cyclooctin umgeben das Kupferzentrum trigonal-planar. Die Atome der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung liegen dabei in der Ebene, die aus dem Kupferatom und den beiden Sauerstoffatomen gebildet wird.

Die zweikernig Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) (Abb. 77) konnte durch Substitution eines Cyclooctins in **11b** durch Triphenylphosphan erhalten werden. Die Kristallstrukturbestimmung von **18** zeigt, daß zwei unterschiedlich koordinierte Kupferatome in dieser Verbindung vorliegen. Das eine Kupferatom ist trigonal-planar von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und

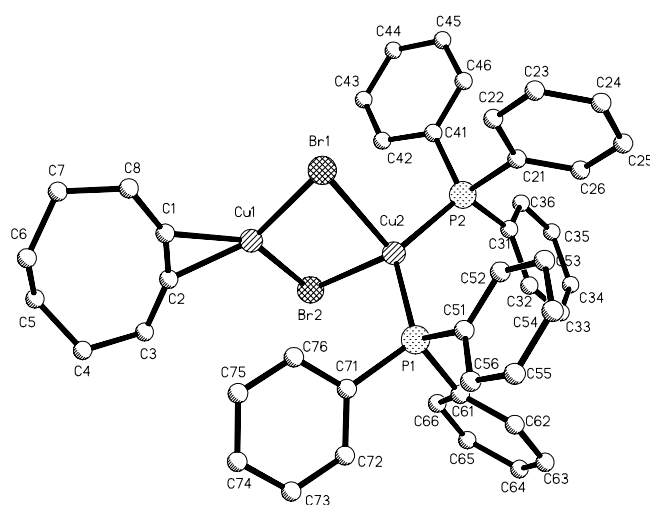


Abbildung 77: Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2$ Cyclopentan (**18**) ohne Kristallsolvens

von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und zwei verbrückenden Bromatomen umgeben und das andere Kupferatom ist tetraedrisch von den zwei verbrückenden Bromatomen und zwei Triphenylphosphan-Liganden koordiniert. Man findet zwei unterschiedliche $\text{Cu}-\text{Br}$ -Abstände, wobei am tetraedrisch koordinierten Kupfer um 20.6 pm größere Bindungslängen beobachtet werden.

Durch den Austausch eines Cyclooctin-Liganden im Komplex **11b** gegen das Cycloheptinmolekül tmtch (**1**) gelang die Darstellung eines Komplexes, in dem erstmals zwei verschiedene Cycloalkine in einem Komplex vorkommen. Im Komplex **15** (Abb. 79) liegen die Alkine tmtch (**1**) und coct (**2**) im Verhältnis 1:1 vor. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, baut die Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) im festen Zustand eine polymere Kette auf. Die $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]$ -Einheiten werden dabei über die Thioetherfunktion des tmtch-Liganden und dem thiophilen Cu(I)-Ion, welches von dem Cyclooctin koordiniert wird, miteinander verbunden. Es liegen so wie im Komplex **18** zwei unterschiedlich koordinierte Kupferatome vor.

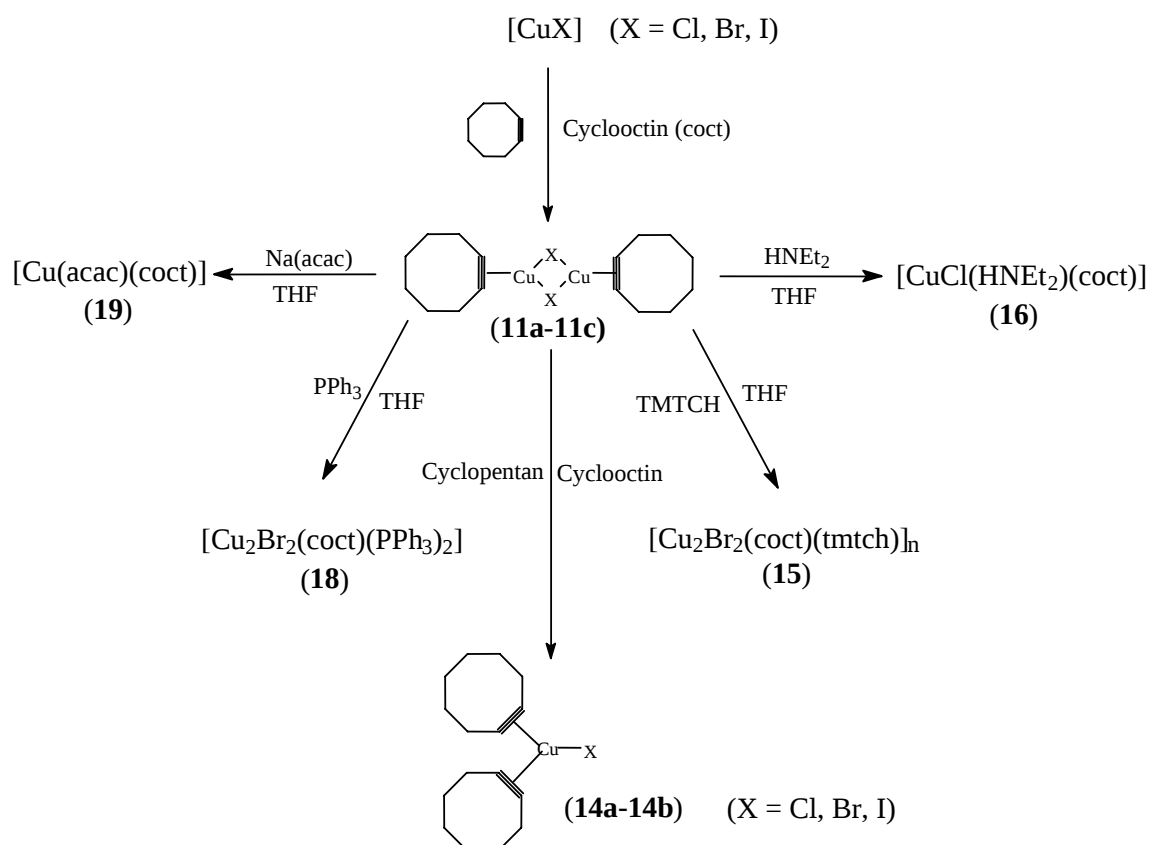


Abbildung 78: Darstellung der Cyclooctin Komplexe

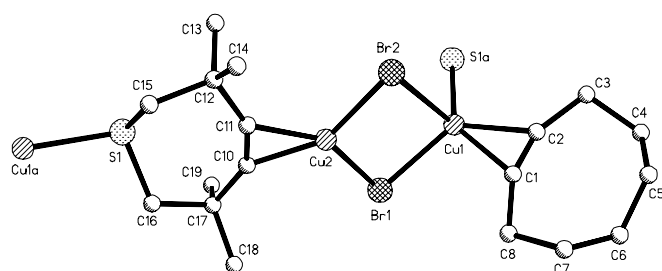


Abbildung 79: Ausschnitt aus der polymeren Kette des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15)

Ein Kupferatom wird von den zwei verbrückenden Bromatomen und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des tmtch-Liganden trigonal-planar umgeben und ein Kupferatom wird, für Kupfer(I)-Alkin-Komplexe ungewöhnlich, von

zwei verbrückenden Bromatomen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyclooctins und einem Schwefelatom verzerrt-tetraedrisch koordiniert. Erstaunlich ist dabei, daß das verzerrttetraedrisch umgebene Kupferatom zwei sehr unterschiedliche Cu-Br-Bindungslängen besitzt. Ein direktes Maß für die Stärke der Alkinkoordination sind die $\text{Cu}-\eta^2-(\text{C}\equiv\text{C})$ -Abstände. Die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der Cyclooctin-Komplexe sind in allen synthetisierten Komplexen länger als die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der vergleichbaren Komplexe der Cycloheptine. Auf der anderen Seite sind die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der Cyclooctin-Komplexe aber auch kürzer als die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der vergleichbaren Kupfer-Alkin-Komplexe mit offenkettigen Alkinen. Dies ist ein Beleg dafür, daß gespannte Cycloalkine durch ihre Ringspannung und damit aktivierter $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bessere Ligandeneigenschaften haben, um Kupfer(I)-Ionen zu stabilisieren, als offenkettige Alkine und daß mit zunehmender Ringspannung auch ebenfalls die Kupfer-Alkinbindung gestärkt wird.

1.8 Summary

Cycloheptynes and also cyclooctyne are very useful to stabilize copper(I) compounds, because of their activated $C\equiv C$ triple bond due to the high angular strain in the ring system. Cycloalkynes with less than seven C atoms in the ring are too reactive to be applied as stable ligands. Within this thesis the methodical work to use the cyclic alkyne 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne (tmtch) as Lewis base for complexation of copper(I) compounds was expanded. A focus was set on the field of mononuclear Cu(I)-cycloheptyne complexes. Such complexes could be obtained by the use of different amines and phosphanes. Another aim of this work was the synthesis and structure determination of novel Cu(I) complexes with cyclooctyne as Lewis base. Ten Cu(I) cyclooctyne-complexes have been synthesized (fig. 89). Nine of them have been characterized by single-crystal X-ray diffraction studies. In particular the following examinations were made: The oligomeric Cu(I) halide complexes $[CuX(tmtch)]_n$ [tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne; X = Cl, Br, I] react with trimethylphosphane and with the nitrogen containing Lewis bases ammonia, aniline, pyridine and diethylamine to form the mononuclear

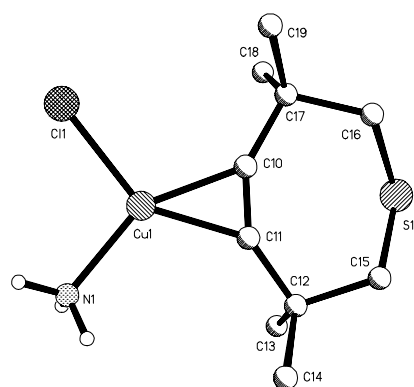


Figure 80: Molecular structure of $[CuCl(NH_3)(tmtch)]$ (**9a**)

pyridine and diethylamine to form the mononuclear compounds $[CuX(N\text{-base})(tmtch)]$ (**9a**: X = Cl, base = ammonia; **9b**: X = Cl, base = aniline; **9c**: X = Cl, base = pyridine; **9d**: X = Cl, base = diethylamine; **9e**: X = Br, base = diethylamine; **9f**: X = I, base = diethylamine) und $[CuX(PMe_3)(tmtch)]$ (**10a**: X = Cl; **10b**: X = Br). X-ray diffraction studies on all compounds (except **9b**) reveal mononuclear trigonally coordinated Cu(I) complexes with the triple bond (123.7 pm) in the coordination plane. A strong Cu(I)

alkyne interaction with two slightly different Cu-C-bond lengths is found: a shorter distance to the carbon atom in trans position to the N- or P-base and a longer one to the carbon atom in trans position to the halide ligand. Remarkably the shortest N-Cu(I) bond is found for the smallest amine (ammonia) (fig. 80) and not for the strongest base (diethylamine) or the amine with the best electron back bonding ability (pyridine). Furthermore the structures of the known complexes $[CuX(tmtch)]$ (**5**: X = Cl, **6**: X = Br), which were often used by our group as starting products for the synthesis of other Cu(I) complexes were investigated by X-ray crystallography (single crystal and powder

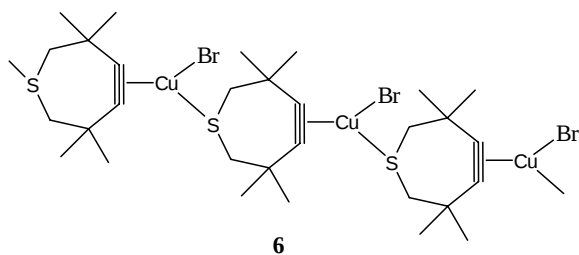


Figure 81: section of the polymeric chain of catena-[CuBr(tmtch)] (**6**)

crystallized from DMS/*n*-hexane. The polymeric structures are built up by Cu(I)-S bonds. While all Cu(I) ions in **6** are trigonal-planar coordinated the Cu(I) ions in complex **5** are trigonal-planar or tetrahedrally distorted coordinated. When complex **5** is crystallized from chloroform the known dimeric complex [CuCl(tmtch)]₂ is formed.

The polymeric complex [Cu₃Cl₃(tmtch)₂]_n · 2 THF (**8**) (fig. 83) with the copper to alkyne ratio of 3:2 also shows two different coordinated copper(I) centres. The copper ions which are coordinated to the C≡C triple bond of the tmtch ligand exhibit a trigonal-planar coordination sphere, while the copper ions which are coordinated to sulfur atoms show a distorted tetrahedral coordination.

Cyclooctyne (coct) (**2**) reacts with equimolar amounts of the copper(I) halides CuCl, CuBr, CuI to form the dinuclear complexes [CuX(coct)]₂ (X = Cl (**11a**), X = Br (**11b**), and X = I (**11c**)). X-ray diffraction studies on all three compounds **11a-11c** exhibit a decrease in strength of the copper-alkyne bonding when going from (X = Cl to X = Br and X = I). The covalent

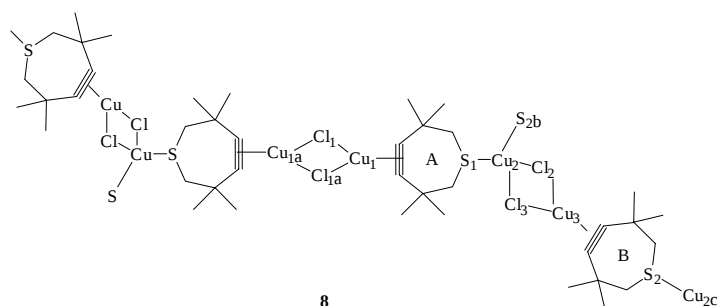


Figure 83: Structure of the centrosymmetric molecule [Cu₃Cl₃(tmtch)₂]_n without THF Crystalsolvens (**8**)

portion of the Cu(I)-X bond increases when going from the chloro to the iodo complex as expected. The complexes **11a-11c** (fig. 84) are isostructural. The compounds are built up as the

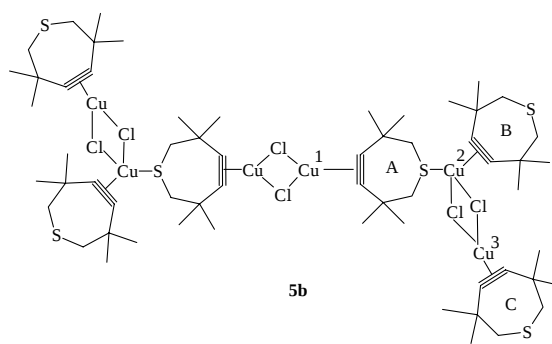
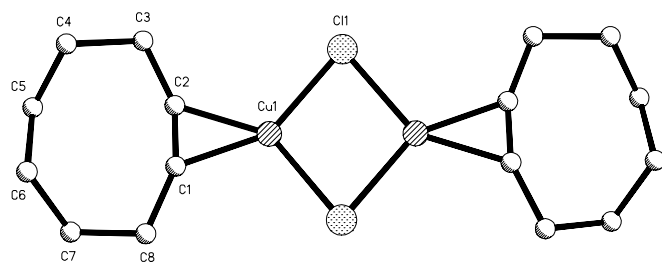


Figure 82: section of the polymeric chain of [CuCl(tmtch)]₆ · C₅H₁₀ (**5b**)

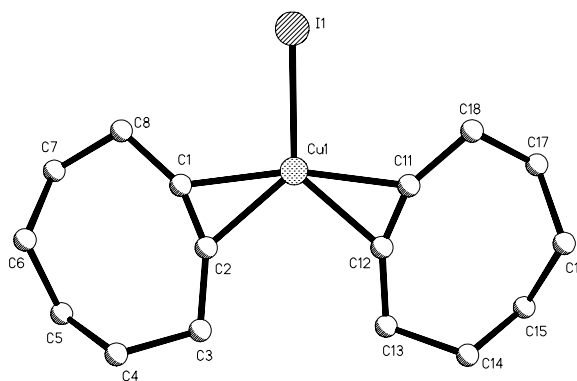
are isostructural. The compounds are built up as the

Figure 84: Structure of $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (**11a**)

dinuclear complexes $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-alkyne})]_2$. The copper ions are trigonal-planar coordinated by two halides and the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond of the cyclooctyne with the two acetylene C atoms laying more or less in the Cu, X, X plane.

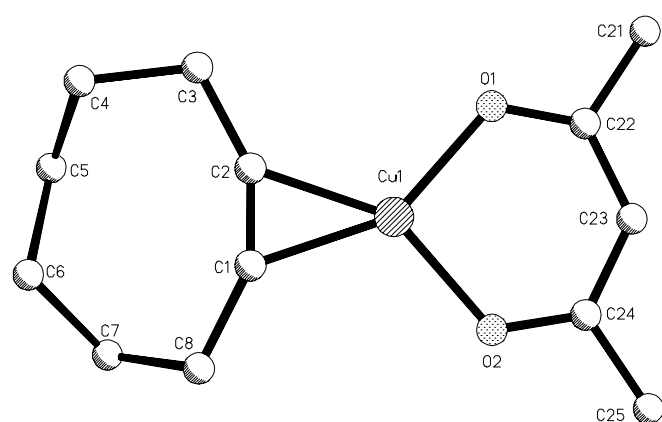
Osmometric molecular weight

determinations in chloroform revealed that the complexes **11a-11c** exist as dimers in solution. Dissolving the compounds in the well-coordinating solvent acetonitrile clears the halide bridges and leads to monomeric complexes. The adding of further cyclooctyne to the dinuclear complexes **11a-11c** yielded the mononuclear bis(cyclooctyne) complexes $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (**14a**), X = Br (**14b**) and X = I (**14c**)) (fig. 85), which is supposed to be impossible because of the high instability of two non-bridging alkyne functions coordinating one Cu(I)

Figure 85: Structure of $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**)

ion. X-ray diffraction studies on all three complexes **14a-14c** show that the monomeric complexes are built up isotypically. The copper(I) ion is trigonal-planar surrounded by

the halide ligand and two alkynes with the two $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bonds, the copper ion and the halide laying in a common plane. The copper(I)-alkyne bonds are distinctly weaker than those of the dimeric starting compounds. The Cu-C bond lengths vary from 206.1 to 207.9 pm with no distinct influence of the specific halide observable.

Figure 86: Structure of $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**)

The weaker coordination of the cyclooctyne ligands in the complexes **14a-14c** can also be deduced from the behaviour of the compounds in vacuum: Warming the

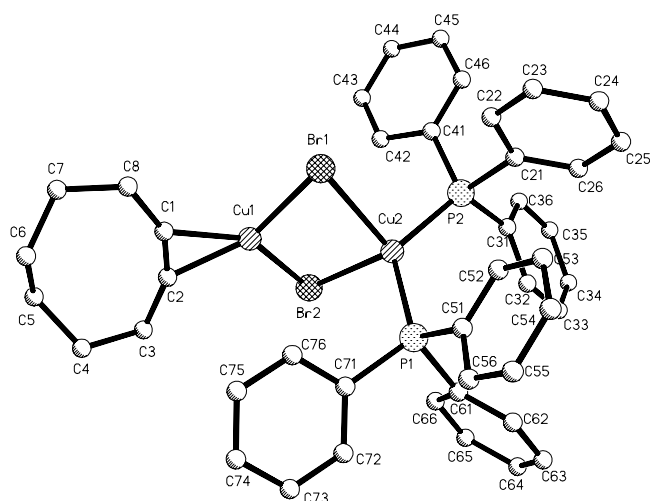


Figure 87: Asymmetric unit of $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) without crystalsolvents

The shortest $\text{Cu}-\eta^2-(\text{C}\equiv\text{C})$ distance among all investigated copper(I) cyclooctyne complexes is found for compound **19** (fig. 86). The very strong chelating ligand acac and the cyclooctyne surround the copper centre in a trigonal-planar fashion.

monomeric compounds to 50 °C at 0.1 Torr leads to the release of one cyclooctyne ligand and to the formation of the dimeric complexes **11a-11c**. Another mononuclear cyclooctyne complex, $[\text{Cu}(\text{acac})-(\text{coct})]$ (**19**), was synthesized by adding sodium acetylacetonate to **11b**. The highly volatile compound has the same structure as the cycloheptyne complex $[\text{Cu}(\text{acac})-$

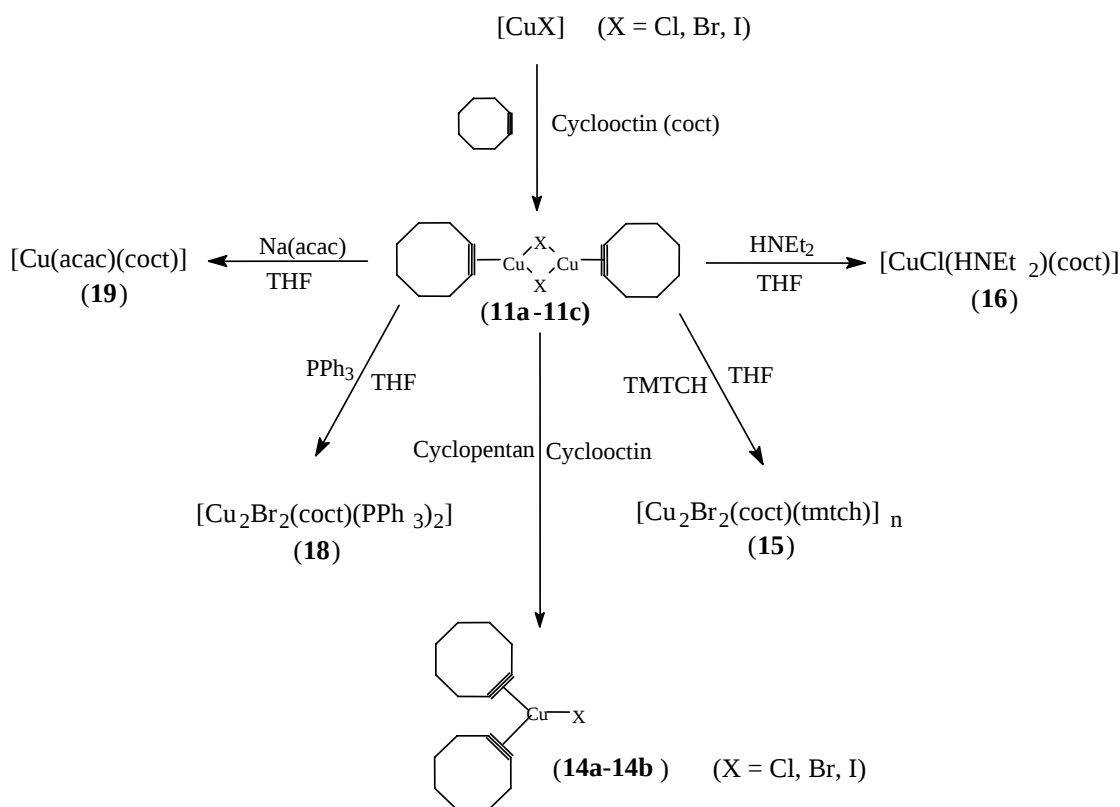


Figure 88: Synthesis of the cyclooctyne complexes

The two C atoms of the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond are located in the plane built up by the copper ion and the two O atoms. The binuclear compound $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) (fig. 87) was obtained through substitution of one cyclooctyne ligand in complex **11b** by one

triphenylphosphane ligand. The determination by X-ray diffraction shows that compound **18** possesses two differently coordinated copper(I) ions. One copper ion is trigonal-planar coordinated by the C≡C triple bond and two bridging bromide ligands while the other one is tetrahedrally coordinated by two bridging bromide ligands and

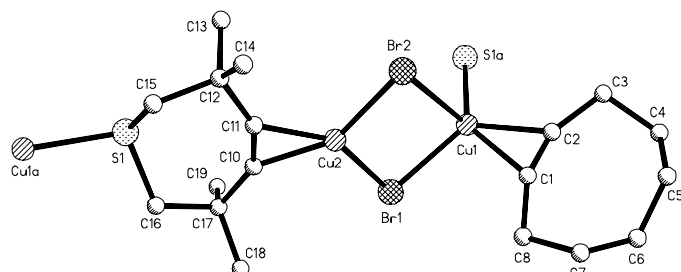


Figure 89: Part of the polymeric chain of $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

two triphenylphosphane ligands. Two different Cu-Br distances were observed with a 20.6 pm longer Cu-Br distance found for the tetrahedrally coordinated copper(I) ion. The exchange of one cyclooctyne ligand in complex **15** for the cycloheptyne

molecule tmtch (**1**) leads to the formation of a complex with two different cycloalkynes in one compound, which was never observed before. In the complex **15** (fig. 88) the ratio of the alkynes tmtch (**1**) and coct (**2**) is 1:1. The single-crystal X-ray diffraction analysis of the compound $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) reveals a polymeric chain structure. The $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]$ -subunits are connected to each other via thioether sulfur atoms of the tmtch ligands and the thiophilic copper(I) ion, which is coordinated by the cyclooctyne ligand. Analogous to complex **18** two differently coordinated copper(I) centres are found. One copper(I) ion is trigonal-planar coordinated by the two bridging bromide ligands and by the C≡C triple bond of the tmtch ligand, whereas the other one is coordinated by two bridging bromide ligands, the C≡C triple bond of the cyclooctyne and a sulfur atom in a tetrahedral distorted fashion. This finding is very unusual for copper(I) alkyne complexes. Surprisingly the distorted tetrahedral coordinated copper(I) ion possesses two very different Cu-Br distances.

An useful indication for the strength of the alkyne coordination are the $\text{Cu}-\eta^2-(\text{C}\equiv\text{C})$ distances. The copper(I) alkyne distances of all synthesized cyclooctyne complexes are longer than those of the comparable copper(I) cycloheptyne complexes. On the other hand the copper(I) alkyne distances of the cyclooctyne complexes are shorter than those of the comparable copper(I) alkyne complexes with non-cyclic alkynes. These results clearly demonstrate that cycloalkynes with a high angular strain and therefore activated C≡C triple bond have a better ability to stabilize Cu(I) ions than non-cyclic alkynes and that an increasing ring strain causes a stronger Cu(I)-alkyne bond.

2 Experimenteller Teil

2.1 Allgemeine Arbeitstechnik

2.1.1 Präparative Methoden

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik; geschlossene Apparaturen mit Quecksilber-Überdruckventilen). Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufdestillationsanlagen nach den üblichen Laboratoriumsmethoden von Wasser- und Sauerstoff-Spuren befreit.

2.1.2 Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-spektroskopische Messungen wurden an einem FT-IR-Gerät 1720 der Firma Perkin-Elmer im mittleren Infrarot-Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Zur Präparation wurden luft- und hydrolyseempfindliche Festsubstanzen unter N_2 -Schutzgas als Nujol-Verreibung vermessen. Flüssigkeiten wurden direkt als Film zwischen KBr-Fenstern vermessen.

2.1.3 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte bei einer Meßfrequenz von 200.0 MHz und die der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei einer Meßfrequenz von 50.3 MHz auf dem Gerät Gemini 200 der Fa. Varian nach dem Puls-Fourier-Transformprinzip bei Raumtemperatur. Als interne Standards dienten Referenzsignale der jeweils verwendeten, absolutierten Lösungsmittel oder zugesetztes Tetramethylsilan. Die dynamischen ^1H -NMR-Untersuchungen erfolgten an dem Gerät Bruker 360 AM bei einer Meßfrequenz von 360.14 MHz, in Temperaturschritten von 5 bzw. 10 K.

2.1.4 Elementaranalysen

Die Bestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerten erfolgte nach den üblichen Methoden der Verbrennungsanalyse mit dem Elementaranalysator CHN-O-RAPID der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (früher Firma Heraeus) in der Analytikabteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie.

2.1.5 Thermische Analysen

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an dem Gerät DSC 27 HP der Fa. Mettler bestimmt. Die Proben wurden in einem Aluminiumtiegel abgewogen und dann mit einem gelochten Deckel zugenetet. Als Referenz wurde ein leerer Aluminiumtiegel verwendet. Mit Hilfe dieser kalorimetrischen Methode werden Wärmestromdifferenzen zwischen Probe und Referenz ermittelt. Die Proben wurden in einem Temperaturprogramm von 30 - 500 °C mit einer konstanten Heizrate von 5 - 10 K · min⁻¹ vermessen.

2.1.6 Bestimmung molarer Massen

Die molaren Massen der Verbindungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer bestimmt. In der sehr konstant temperierten Meßzelle stellt sich der Sättigungsdampfdruck P_0 über dem Lösungsmittel ein. In der Meßzelle befinden sich zwei temperaturabhängige Widerstandsdrähte (Meßsonden), die über eine Wheatstone'sche Meßbrücke geschaltet sind, als Temperaturfühler. Nach einem Nullabgleich dieser beiden Meßsonden wird an eine Meßsonde ein Lösungsmitteltropfen und an die andere Meßsonde ein Lösungstropfen gehängt. Der Lösungstropfen hat zunächst einen geringeren Dampfdruck (Dampfdruckerniedrigung nach Raoult) als der Lösungsmitteltropfen. Es kondensiert aus dem Dampfraum so viel Lösungsmittel heran, bis der Lösungstropfen durch die Kondensationswärme so warm geworden ist, daß sein Dampfdruck dem in der Meßzelle herrschenden Dampfdruck entspricht. Es stellt sich zwischen den Meßsonden eine Temperatur- bzw. eine Widerstandsdifferenz ΔT ein. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Tropfen ist proportional der Dampfdruckdifferenz beider Tropfen bzw. der Konzentration der Lösung. Das Temperatur-Meßgerät zeigt die Temperaturdifferenz bzw. Widerstandsdifferenz ΔR direkt an. Das Auflösungsvermögen des Temperatur-Meßgerätes ist 0.0002 °C.

2.1.7 Pulverröntgen-Diffraktometrie

Die Pulverröntgendiagramme wurden auf einem Theta-Theta-Diffraktometer X'Pert MPD der Fa. Philips aufgenommen. Die Messungen erfolgten unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung und einem sekundären Graphitmonochromator. Die Präparation der Proben erfolgte im Backloading Verfahren. Die bestrahlte Fläche der Proben betrug 1cm².

2.1.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Präparation:

Unter Schutzgasatmosphäre wurde ein Teil der erhaltenen Kristalle in ein inertes, viskoses Paraffinöl (PAO 100; Fa. Burmah Oil Technology GmbH) überführt, in welchem die luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen einige Minuten haltbar sind. Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein optisch geeigneter Kristall ausgesucht und mit Hilfe eines zähflüssigen Öls auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare befestigt und in den Goniometerkopf eingespannt. Der Goniometerkopf wurde auf das Diffraktometer montiert. Durch den Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage (-100°C) wurde der Kristall im Öl eingefroren.

Messung:

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturdaten geschah mit Hilfe von rechnergesteuerten, automatischen Diffraktometern, die mit Tieftemperaturanlagen ausgestattet waren. Zur Verfügung standen zwei Vierkreisdiffraktometer der Universität Hamburg und der Universität Bremen, sowie ein Dreikreisdiffraktometer der Universität Magdeburg:

1) CAD4 der Firma Enraf-Nonius, betrieben mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm). Die Datensammlung erfolgte mit dem firmeneigenen CAD4-Steuerungsprogramm EXPRESS, die Datenreduktion mit dem Programm CADSHEL⁶³.

2) P4 der Firma Siemens, betrieben mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Datensammlung und Datenreduktion erfolgte mit dem Programm XSCANS der Fa. Siemens.

3) SMART CCD der Firma Siemens, betrieben mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT⁶⁴ ausgelesen.

Die Kristalle wurden auf den Geräten optisch zentriert und zur Ermittlung der Streuqualität wurde ein Rotationsphoto angefertigt. Bei den Vierkreisdiffraktometern wurden mit Hilfe der Photos ca.15 Reflexe ausgewählt und anschließend vermessen. Mittels LSQ-Rechnung wurde damit ein vorläufiges Gitter festgelegt. Anhand der gefundenen Zellparameter konnten 25 stärkere Reflexe im höheren θ -Bereich ausgewählt und damit das vorläufige Gitter verfeinert werden. Es wurde mit der $\omega/2\theta$ -scan-Methode und Graphitmonochromator gemessen. In kontinuierlichen Abständen wurde die Orientierung und Intensität ausgewählter Reflexe geprüft. Die vorläufigen Zellparameter und die Orientierungsmatrix bei den Messungen mit dem CCD-Gerät

ergaben sich durch LSQ-Verfeinerung von Reflexen, die in drei unterschiedlichen Sätzen von 15 Frames im Bereich $0^\circ < \theta < 23^\circ$ gefunden wurden. Die volle Kugel des reziproken Gitters wurde jeweils mit 1271 Frames in drei Sätzen gemessen, wobei die Frame-Weite 0.3° in 2θ betrug.

Strukturlösung und –verfeinerung:

Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund von systematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP⁶⁵ vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe Direkter Methoden durch das Programm SHELXS-86⁶⁶ gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97⁶⁷ verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Wasserstoffatome der Liganden wurden in Gruppen zusammengefaßt und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem „riding model“ verfeinert.

Notwendige empirische Absorptionskorrekturen wurden mit den Programmen DIFABS⁶⁸ und SADABS⁶⁹ vorgenommen. Semiempirische Absorptionskorrekturen erfolgten mit dem Programm XEMP⁶⁵. Zur Erstellung der Hinterlegungsdaten wurde das Programm CIFTAB⁶⁵ und XTEXT⁶⁵ genutzt. Sämtliche Molekülstrukturzeichnungen wurden mit dem Programm XP⁶⁵, der Firma Siemens erstellt. Die in den „kristallographischen Daten“ (röntgenographischer Anhang) angegebenen Gütefaktoren R und wR sind wie folgt definiert:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^4}}$$

Für alle vermessenen Verbindungen sind im röntgenographischen Anhang (Kap.5) die kristallographischen Daten, jeweils ein Strukturmodell mit gekennzeichneten Atomen, sowie eine Zellzeichnung aufgeführt.

2.2 Darstellung der Verbindungen

2.2.1 Käuflich erworbene Chemikalien und deren Sicherheitsdaten

In der Tabelle 16 sind die mit Hilfe des Programms ChemCat⁷⁰ erstellten Bezugsquellen, die Namen, die Gefahrensymbole und die R- und S-Sätze der gekauften Chemikalien angegeben.

Tabelle 16:

Merck	Aceton	F		11	9,16,23.2
Merck	Acetonitril	T	F	11,23/24/25	16,27,44
Merck	Ammoniak	T		34,37	7,26
Merck	Anilin	T		23/24/25,11	16,27,44
Linde	Argon				3,7
Merck	Benzil	Xi		36/38	
Merck	Benzophenon			1	22,24/25
Fluka	Blei(IV)-acetat	Xn		20/22,33	13,20/21
Merck	Brom	C		26,35	7/9,26
Merck	tert-Butylalkohol			10,20	16
Merck	n-Butyllithium	C	F+	15,17,34	16,43
Merck	Calciumhydrid	F		15	7/8,24/25,43
Gerling	Chlor	T	N	23-36/37/38-50	9-45-61
Merck	Chloroform	Xn		20,40	2,24/25
Merck	Cycloocten	F	Xn	11	24/25
Merck	Cyclopentan	F		11	9,16,29
Merck	Dichlormethan	Xn		40	23.2,24/25,36/37
Merck	Diethylamin	Xi	F	11,36/37	16,26,29
Merck	Diethylether	F+		12,19	9,16,29
Merck	Diisopropylamin	Xi	F	11,36/37/38	9,16
Merck	Dimethylsulfid	F	Xn	11,22,36/38	9,16,26
Merck	Eisessig	C		10,35	2,23.2,26
Merck	Ethanol	F		11	7,16
Merck	n-Hexan	F	Xn	11,20,48	9,16,24/25
Merck	Hydrazinhydrat	T+		45.3,24/25,34	53,26,36/37/39
Merck	Hydraziniumdichlorid	T		24/25,45.2,23	53,44
Merck	Isopropanol	F		11	7-16
Merck	Kalium	C	F	14/15,34	5,8,43.6-45
Merck	Kalium-tert-butylat	C	F	11,14,34	8,16,26-36/37/39-43.3-45
Aldrich	Kaliumhydroxid	C		35	2,26,37/39
Fluka	Kupfer(I)-bromid	Xi		36/37/38	26-36
Fluka	Kupfer(I)-chlorid	Xn		22	22

Fluka	Kupfer(I)-Iodid	Xn		22-36/37/38	26-36
Merck	Magnesiumsulfat				
Merck	Natrium	F	C	14/15,34	5.3,8,43.7
Merck	Natriumhydroxid	C		35	2,26,27
Merck	Natriumsulfat			20/21/22,36/37/38	22,24/25
Aldrich	Natriumsulfid			34,31	26
Merck	Phosphorpentoxid	C		35	22,26
Merck	Pivalinsäure	C		21/22-34	26-36/37/39-45
Merck	Pyridin	Xn	F	11,20/21/22	26,28
Merck	Salpetersäure	C		35	2,23.2,26
Merck	Salzsäure	C		34,37	2,26
Merck	Schwefelsäure	C	Xi	35,36/38	2,26,30
Merck	Tetrahydrofuran	F	Xi	11,19,36/37	16,29,33
Merck	Toluol	Xn	F	47,11,20	53,16,25
Merck	Tributylhexadecylphosphoniumbromid	Xn		22	
Fluka	Trimethylchlorsilan	F	C	11,14,34	16,26,36/37/39
Fluka	Trimethylphosphin-Lsg. in THF	F	Xi	11-36/37/38	7/9-16-26-33-36/37/39
Merck	Triphenylphosphin	Xn	N	22-43-48/20/22-50/53	26-36/37/39-61

2.2.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert: $[\text{CuCl}(\text{dms})]^{71}$, $[\text{CuBr}(\text{dms})]^{71}$, $[\text{CuI}(\text{dms})]^7$, tmtch ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$)²⁴, $[\text{CuX}(\text{tmtch})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)²⁴, Cyclooctin⁷², Natriumacetylacetonat⁵⁶.

2.2.3 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NH}_3)]$ (9a)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ in 40 ml THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 0.20 ml (4.0 mmol) getrocknetem Ammoniak in 10 ml THF getropft. Man entfernt das Kältebad und rührt ca. 1 h, wobei die Lösung aufklart. Es wird wieder auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit weiteren 0.20 ml (4.0 mmol) Ammoniak versetzt und noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf wenige Milliliter eingengt und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet. Nach 15h kristallisieren farblose Nadeln aus.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

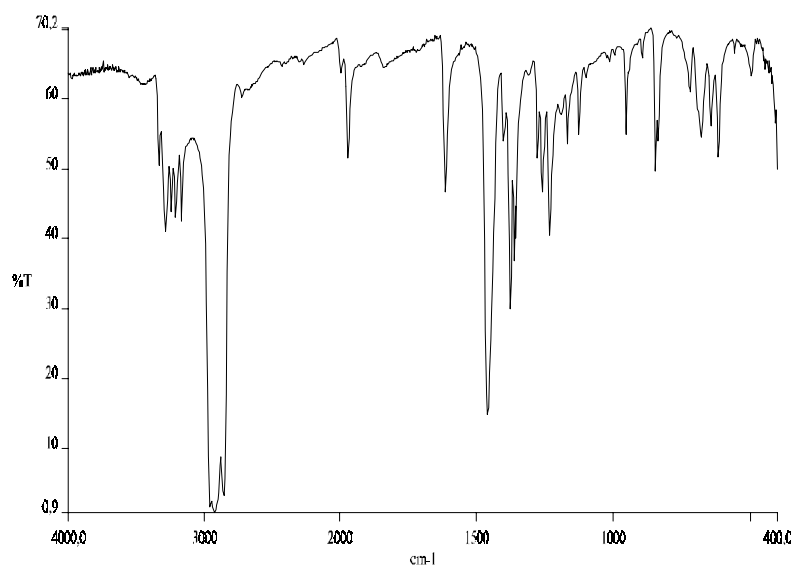
Ausbeute: 0.50g (1.77 mmol, 94%)

Schmp.: $240\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClCuNS}$ (284.3 g/mol)

berechnet: C 42.2 H 6.7 N 4.9 [%]

gefunden: C 42.7 H 6.6 N 4.1 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NH}_3)]$
 (Nujol, cm^{-1}): 3337,
 3287, 3245, 3212 (NH);
 1998, 1972 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1615,
 1403, 1363, 1357, 1278,
 1262, 1235, 846, 836
 cm^{-1} .

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): 1.20 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.20 (s, 3H, NH_3); 2.77 (s, 4H, SCH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 62 MHz): 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 51.6 (SCH_2); 110.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.4 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$ (9b)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ in 40 ml THF wird eine Lösung aus 0.687 ml (7.52 mmol) getrocknetem, frisch destillierten Anilin in 10 ml THF getropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum

abdestilliert, der Rückstand in 5 ml THF gelöst, die Lösung filtriert und mit 70 ml Cyclopentan überschichtet. Bei 7 °C kristallisieren nach 15h farblose Nadeln aus.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

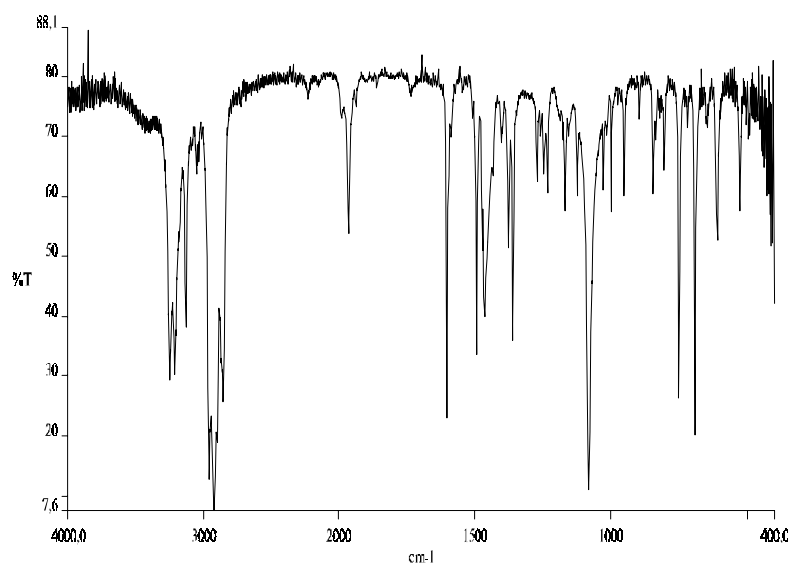
Ausbeute: 0.64g (1.77 mmol, 94%)

Schmp.: 244 °C (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClCuNS}$ (360.4 g/mol)

berechnet: C 53.3 H 6.4 N 3.9 [%]

gefunden: C 53.2 H 6.5 N 3.7 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$
 (Nujol, cm^{-1}): 3248, 3213,
 3132 (NH); 1992, 1966
 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1605, 1496, 1363,
 1360, 1274, 1248, 1235,
 1083, 753 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 1.21 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.80 (s, 4H, SCH_2); 6.70 - 7.15 (m, 5H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): 26.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 35.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 51.5 ($\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 109.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 115.5 (p- C_6H_5); 119.0 (o- C_6H_5); 129.3 (m- C_6H_5) ppm.

2.2.5 Synthese von [CuCl(tmtch)(py)] (9c)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) [CuCl(tmtch)]₂ in 40 ml THF wird bei -19 °C eine Lösung aus 0.22 ml (2.8 mmol) getrocknetem Pyridin in 10 ml THF getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene klare, leicht gelbe Lösung wird bis auf ca. 6 ml Volumen eingeeengt und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet. Nach 15h kristallisieren leicht gelbliche Würfel aus.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

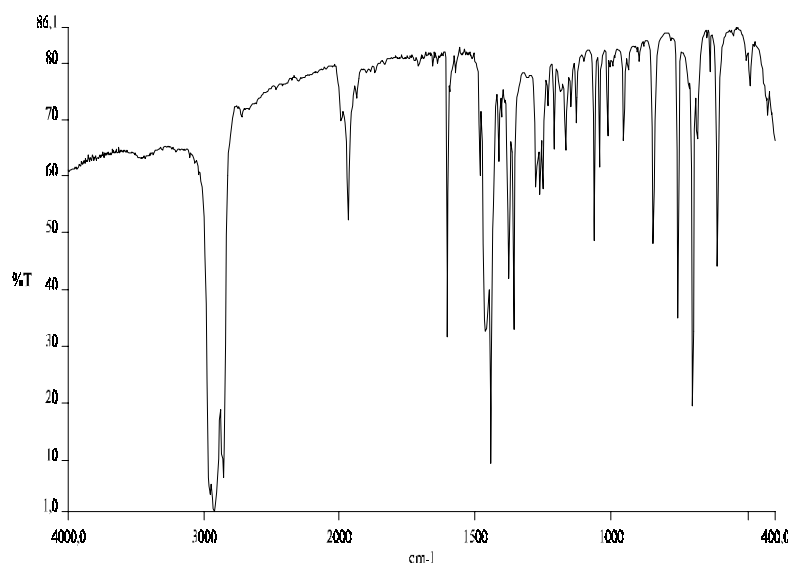
Ausbeute: 0.49g (1.41 mmol, 75%)

Schmp.(DSC T_{onset}): 222 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C₁₅H₂₁ClCuNS (346.4 g/mol)

berechnet: C 52.0 H 6.1 N 4.0 [%]

gefunden: C 52.1 H 6.1 N 4.2 [%]



IR-Spektrum von
[CuCl(tmtch)(py)] (Nujol,
cm⁻¹): 1994, 1968 (C≡C);
1604, 1484, 1444, 1415,
1360, 1279, 1264, 1254,
1065, 847, 757 cm⁻¹.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 360 MHz): 1.22 (s, 12H, C(CH₃)₂); 2.79 (s, 4H, SCH₂); 7.50 (m, 2H, py), 7.90 (m, 1H, py), 8.77 (m, 2H, py) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): 26.5 (C(CH₃)₂); 35.9 (C(CH₃)₂); 51.5 (SCH₂); 109.5 (C≡C); 125.0 (Cβ,Cβ' Pyridin); 138.3 (Cγ, Pyridin); 150.3 (Cα,Cα' Pyridin) ppm.

2.2.6 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (9d)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ in 40 ml THF wird bei $-19\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 0.22 ml (2.8 mmol) getrocknetem Diethylamin in 10 ml THF getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene klare, leicht gelbe Lösung wird bis auf ca. 6 ml Volumen eingeeengt und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet. Es kristallisieren farblose Nadeln.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

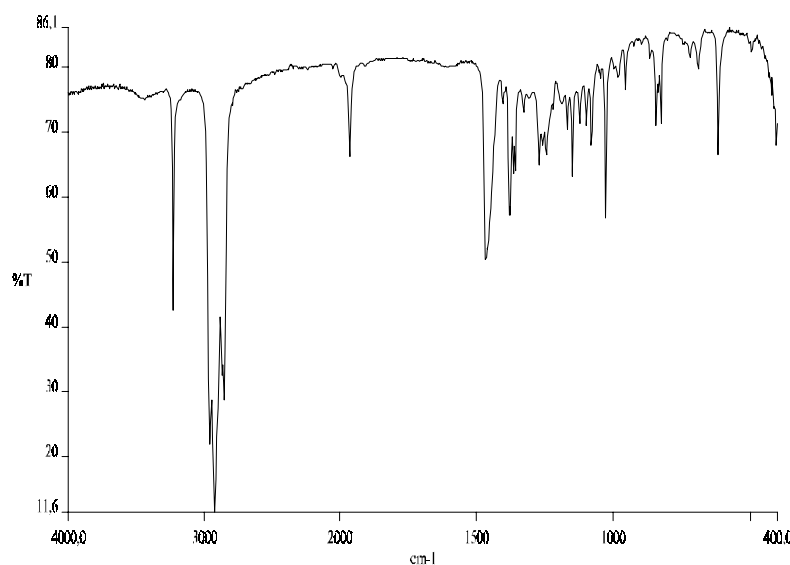
Ausbeute: 0.54g (1.58 mmol, 84%)

Schmp.(DSC T_{onset}): $291\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ClCuNS}$ (340.4 g/mol)

berechnet: C 49.4 H 8.0 N 4.1 [%]

gefunden: C 49.3 H 8.1 N 3.8 [%]



IR-Spektrum von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (Nujol, cm^{-1}): 3230 (NH); 2052, 1965 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1366, 1358, 1328, 1273, 1259, 1247, 1152, 1081, 1029, 844, 826 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 1.26 (s, 12H, CH_3); 1.36 (t, 6H, NCH_2CH_3); 2.78 (s, 4H, SCH_2); 2.91 (q, 4H, NCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): 15.5 (NCH_2CH_3); 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46.0 (NCH_2CH_3); 51.5 (SCH_2); 106.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.7 Synthese von $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (9e)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.80 mmol) $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_2$ in 40 ml THF wird bei $-19\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 0.32 ml (3.2 mmol) getrocknetem Diethylamin in 10 ml THF getropft. Die entstandene klare Lösung wird zur Trockene eingengt, das erhaltene farblose Pulver in 75 ml warmem Cyclopentan gelöst und die leicht trübe Lösung filtriert. Bei Raumtemperatur fallen 0.21 g Edukt aus. Die überstehende Lösung wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei 0.17 g farblose Nadeln auskristallisieren.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

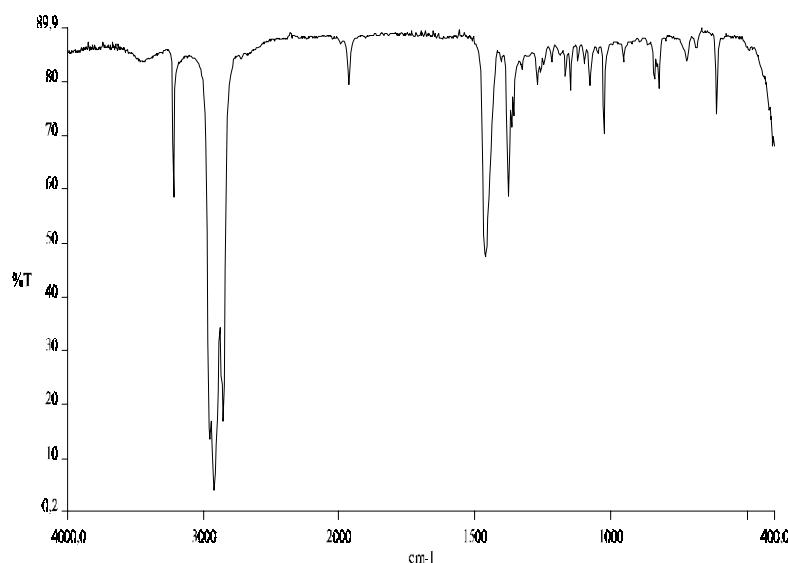
Ausbeute: 0.36g (0.94 mmol, 59%)

Schmp.: $248\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BrCuNS}$ (384.9 g/mol)

berechnet: C 43.7 H 7.1 N 3.6 [%]

gefunden: C 43.4 H 6.9 N 3.4 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$
 (Nujol, cm^{-1}): 3224 (NH);
 1993, 1966 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1365,
 1361, 1323, 1272, 1260,
 1246, 1149, 1076, 1024,
 844, 822 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 1.28 (s, 12H, CH_3); 1.36 (t, 6H, NCH_2CH_3); 2.80 (s, 4H, SCH_2); 2.93 (q, 4H, NCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): 15.5 (NCH_2CH_3); 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46.3 (NCH_2CH_3); 51.6 (SCH_2); 111.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.8 Synthese von $[\text{CuI}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$ (9f)

Zu einer gelblichen Suspension von 0.21 g (0.29 mmol) $[\text{CuI}(\text{tmtch})]_2$ in 20 ml THF wird bei $-19\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 0.12 ml (1.2 mmol) getrocknetem Diethylamin in 5 ml THF getropft. Die entstandene klare, gelbliche Lösung wird bis auf ca. 3 ml eingeeengt und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet, wobei nach einiger Zeit farblose, tafelförmige Kristalle ausfallen.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

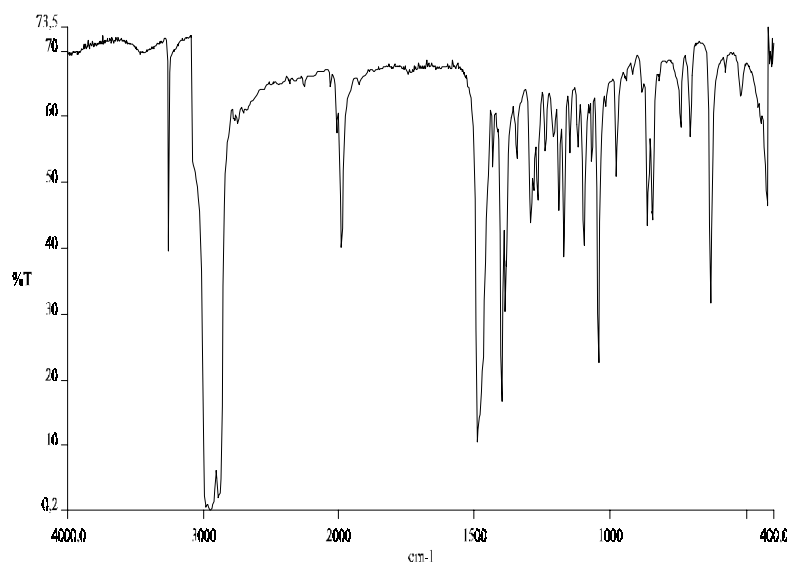
Ausbeute: 0.16 g (0.37 mmol, 63%)

Schmp.: $280\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{CuINS}$ (431.9 g/mol)

berechnet: C 38.9 H 6.3 N 3.2 [%]

gefunden: C 38.9 H 6.2 N 3.3 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuI}(\text{tmtch})(\text{NHEt}_2)]$
 (Nujol, cm^{-1}): 3260 (NH);
 1989, 1962 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1369,
 1361, 1323, 1274, 1260,
 1248, 1150, 1074, 1008,
 846, 827 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 1.29 (s, 12H, CH_3); 1.32 (t, 6H, NCH_2CH_3); 2.82 (s, 4H, SCH_2); 2.94 (q, 4H, NCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): 15.2 (NCH_2CH_3); 27.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46.6 (NCH_2CH_3); 51.8 (SCH_2); 112.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.9 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (10a)

a) Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ in 30 ml THF tropft man bei RT 2.256 ml einer 1M PMe_3 -Lösung in THF. Die entstandene klare Lösung wird 20 Stunden gerührt und danach vom Lösungsmittel befreit. Das farblose Rohprodukt wird in einer Mischung aus 10 ml Cyclopentan und 5 ml THF wieder gelöst und filtriert. Das Produkt kristallisiert nach 2 Stunden bei RT als farblose Nadeln aus.

Ausbeute: 0.39g (1.14 mmol, 60%)

b) Zu einer klaren Lösung aus 0.66 g (1.91 mmol) $[\text{CuCl}(\text{py})(\text{tmtch})]_2$ in 30 ml THF tropft man bei RT 1.905 ml einer 1M PMe_3 -Lösung in THF. Die klare Lösung wird 20 Stunden gerührt und danach vom Lösungsmittel befreit. Das farblose Rohprodukt wird in einer Mischung aus 10 ml Cyclopentan und 5 ml THF wieder gelöst und filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingengt und auf 7°C abgekühlt. Das Produkt kristallisiert in farblosen Nadeln aus.

Ausbeute: 0.50g (1.46 mmol, 76%)

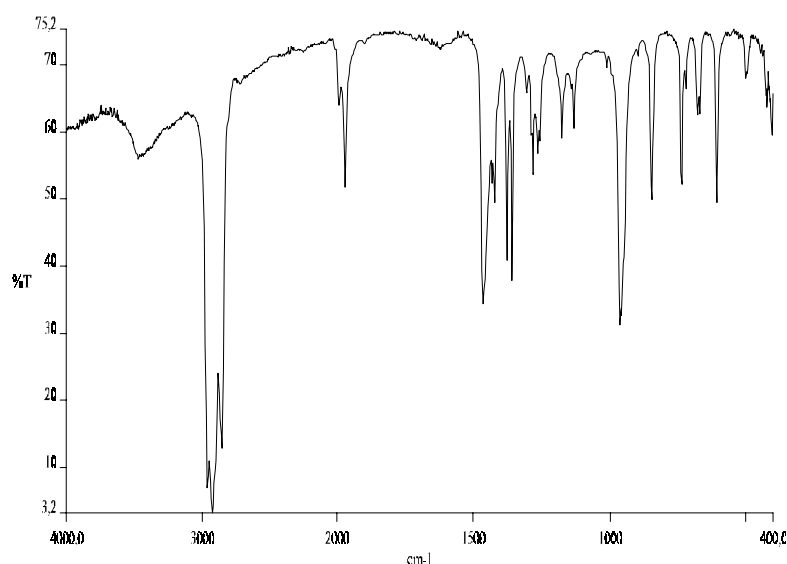
Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

Schmp.(DSC T_{onset}): 161°C

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{Cl}_1\text{Cu}_1\text{P}_1\text{S}_1$ (343.38 g/mol)

berechnet: C 45.47 H 7.34 [%]

gefunden: C 45.35 H 7.40 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$
 (Nujol, cm^{-1}): 1996, 1973
 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1424, 1360, 1306,
 1283, 1265, 1176, 1132,
 1040, 965, 848, 738, 722,
 672, 608.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 360 MHz): 1.22 (s, 12H, CH_3); 1.39 (d, 9H, PCH_3); 2.81 (s, 4H, SCH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 50.3MHz): 14.3 ($\text{P}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 26.7 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 36.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 52.2 ($\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 112.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.10 Synthese von $[\text{CuBr}(\text{tmtch})(\text{PMe}_3)]$ (10b)

Zu einer farblosen Suspension von 0.10 g (0.16 mmol) $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]_2$ in 10 ml THF tropft man bei RT 0.353 ml einer 1M PMe_3 -Lösung in THF. Die entstandene klare Lösung wird 2 Stunden gerührt und danach vom Lösungsmittel befreit. Das farblose Rohprodukt wird in einer Mischung aus 3 ml Cyclopentan und 1 ml THF wieder gelöst und filtriert. Das Produkt kristallisiert nach 2 Stunden bei 7°C als farblose Nadeln aus.

Ausbeute: 0.09g (0.23 mmol, 73%)

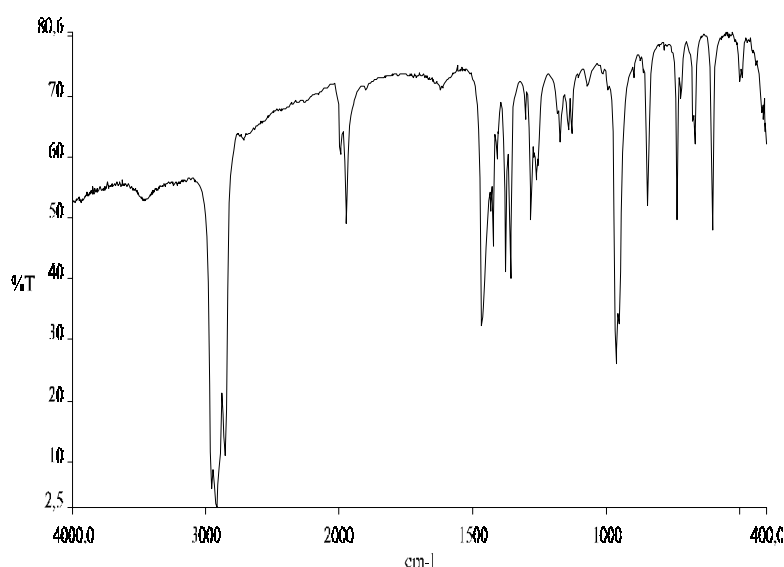
Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

Schmp.(DSC T_{onset}): 162 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{Br}_1\text{Cu}_1\text{P}_1\text{S}_1$ (387.83 g/mol)

berechnet: C 40.26 H 6.50 [%]

gefunden: C 40.09 H 6.41 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuBr}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$
 (Nujol, cm^{-1}): 1996, 1973
 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1434, 1425, 1361,
 1305, 1282, 1264, 1175,
 1131, 1072, 965, 955,
 848, 739, 722, 671, 606.

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 1.28 (s, 12H, CH_3); 1.44 (d, 9H, $\text{P}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 2.84 (s, 4H, $\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.3MHz): 14.6 ($\text{P}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 26.7 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 36.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 52.1 ($\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 111.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.11 Synthese von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ (8)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (3.10 mmol) $[\text{CuCl}(\text{DMS})]_n$ in 50 ml THF tropft man bei RT 358 μl (2.1 mmol) tmtch. Die entstandene klare Lösung wird 2 Stunden gerührt. Dabei fällt das farblose Produkt aus der Lösung aus. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 0.43g (0.68 mmol, 65%)

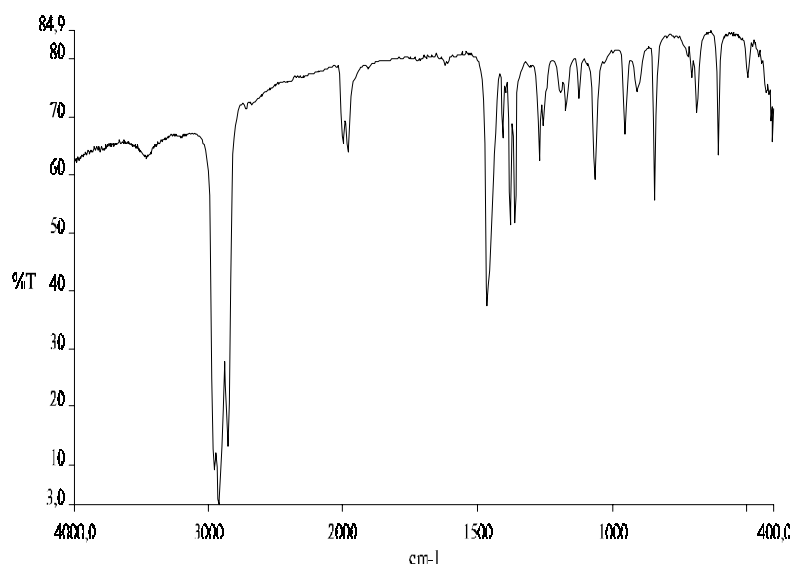
Löslichkeit: gut in Acetonitril, schlecht in THF, Chloroform *n*-Hexan und Cyclopentan.

Schmp.(DSC T_{onset}): 204°C

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{S}_2$ (633.61 g/mol)

berechnet: C 37.92 H 5.09 [%]

gefunden: C 35.49 H 5.13 [%]



IR-Spektrum von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ (Nujol, cm^{-1}): 2001, 1981 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1406, 1363, 1272, 1256, 1195, 1173, 1123, 1065, 954, 910, 844, 721, 706, 687, 608.

^1H -NMR (CD_3CN , 200 MHz): 1.20 (s, 12H, CH_3); 2.82 (s, 4H, SCH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 50.3MHz): 26.0 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 36.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 51.1 ($\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 109.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.12 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (11a)

Bei Raumtemperatur wird unter Rühren zu einer Suspension von 1.53 g (15.45 mmol) Kupfer-(I)-chlorid in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran 2 g (18.49 mmol) Cyclooctin gegeben. Innerhalb von 45 Minuten erhält man eine klare, leicht gelbe Lösung, die über eine G4-Fritte filtriert wird. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und das Rohprodukt aus 55 ml heißem Cyclopentan umkristallisiert.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Dichlormethan, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

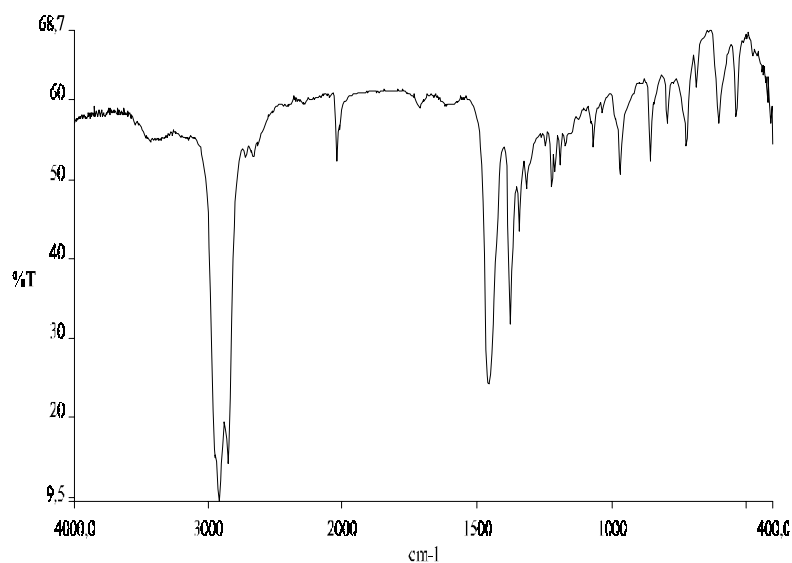
Ausbeute: 1.92 g (4.63 mmol, 60 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 113 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ (414.36 g/mol)

berechnet: C 46.38 H 5.84 [%]

gefunden: C 46.37 H 5.97 [%]



IR-Spektrum von $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (Nujol, cm^{-1}): 2042 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1344, 1319, 1248, 1224, 1211, 1194, 1174, 1069, 971, 859, 795, 722, 688, 605.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 1.69 (m, 8H, CH_2 , C-5, C-6), 1.91 (m, 8H, CH_2 , C-4, C-7), 2.49 (m, 8H, CH_2 , C-3, C-8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): 23.9 (s, 4C, C-3, C-8), 29.2 (s, 4C, C-5, C-6), 32.5 (s, 4C, C-4, C-7), 98.7 (s, 4C, $\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.13 Synthese von $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (11b)

Bei Raumtemperatur werden unter Rühren zu einer Suspension von 6.04 g (42.11 mmol) Kupfer(I)-bromid in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran 6 g (55.46 mmol) Cyclooctin gegeben. Innerhalb von 45 Minuten erhält man eine bläuliche, leicht trübe Lösung, die über eine G4-Fritte filtriert wird. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und das Rohprodukt aus heißem Cyclopentan umkristallisiert.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Dichlormethan, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

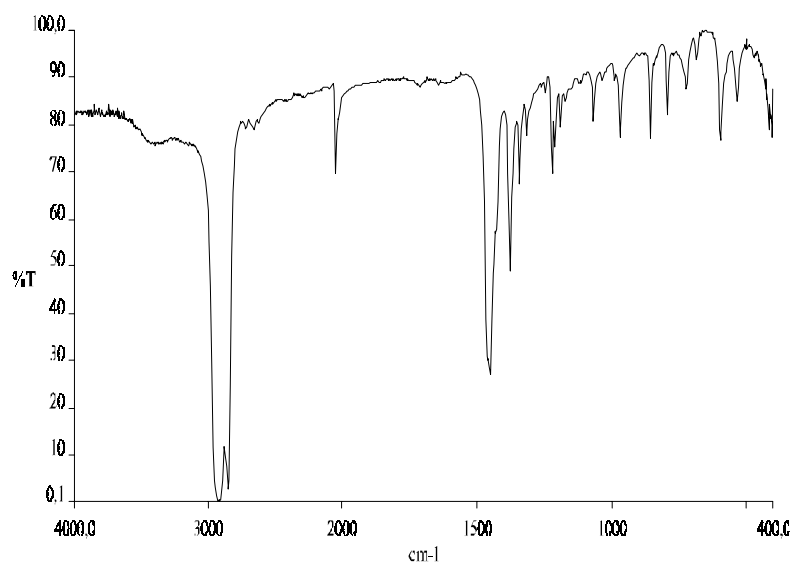
Ausbeute: 10.48 g (20.82 mmol, 99 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 120 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{Br}_2$ (503.27 g/mol)

berechnet: C 38.19 H 4.81 [%]

gefunden: C 39.23 H 4.87 [%]



IR-Spektrum von $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (Nujol, cm^{-1}): 2050 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1713, 1343, 1318, 1248, 1222, 1211, 1192, 1068, 1036, 970, 858, 794, 722, 687.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 1.71 (m, 8H, CH_2 , C-5, C-6), 1.87 (m, 8H, CH_2 , C-4, C-7), 2.45 (m, 8H, CH_2 , C-3, C-8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): 24.7 (s, 4C, C-3, C-8), 29.2 (s, 4C, C-5, C-6), 32.8 (s, 4C, C-4, C-7), 99.5 (s, 4C, $\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.14 Synthese von $[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ (11c)

Bei Raumtemperatur wird unter Rühren zu einer Suspension von 2.93 g (15.38 mmol) Kupfer-(I)-iodid in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran 2 g (18.49 mmol) Cyclooctin gegeben. Nach der Zugabe des Cyclooctins wird die Lösung zunächst klar und braun-gelb. Nach einer weiteren halben Stunde wird die Lösung leicht trübe und nach weiterem Rühren über Nacht werden weitere 0.5 g (4.62 mmol) Cyclooctin zugetropft. Die Lösung wird daraufhin klar. Da nur noch wenig Bodenkörper vorhanden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt aus 85 ml heißem Cyclopentan umkristallisiert.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Dichlormethan, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

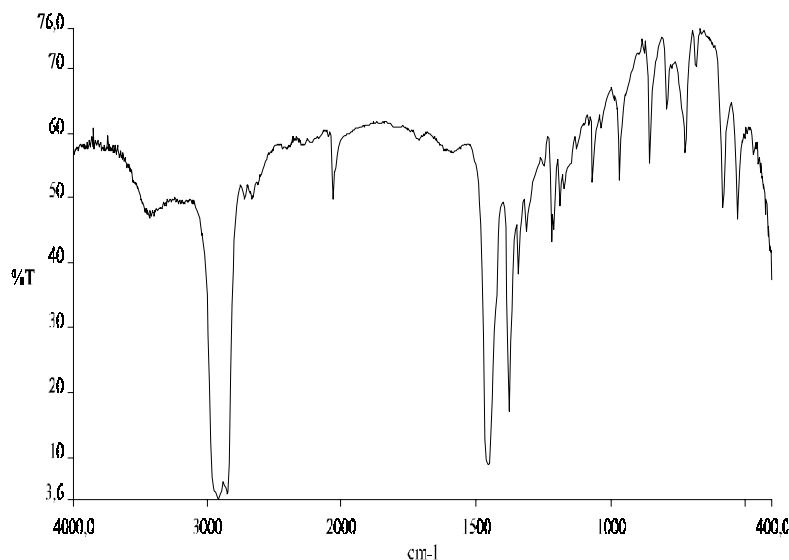
Ausbeute: 2.9 g (4.86 mmol, 63%)

Schmp.(DSC T_{onset}): 134 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{I}_2$ (597.26 g/mol)

berechnet: C 32.18 H 4.05 [%]

gefunden: C 32.68 H 4.13 [%]



IR-Spektrum von $[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ (Nujol, cm^{-1}): 2061 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1344, 1314, 1250, 1220, 1211, 1190, 1176, 1128, 1081, 1068, 1036, 969, 878, 857, 792, 723, 685, 585, 530.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 1.67 (m, 8H, CH_2 , C-5, C-6), 1.85 (m, 8H, CH_2 , C-4, C-7), 2.43 (m, 8H, CH_2 , C-3, C-8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): 26.8 (s, 4C, C-3, C-8), 29.3 (s, 4C, C-5, C-6), 33.2 (s, 4C, C-4, C-7), 100.9 (s, 4C, $\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.15 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (14a)

Es werden 350 mg (0.845 mmol) $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und unter Rühren 0.55 g (5.07 mmol) Cyclooctin zugegeben. Es bildet sich eine klare Lösung. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt und danach bis fast zur Trockene vom Lösungsmittel befreit. Der entstandene Niederschlag wird in 30 ml Cyclopentan gelöst. Bei 7 °C kristallisieren nach 15h farblose Nadeln aus. Die Mutterlauge wird dekantiert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Löslichkeit: gut in THF und Chloroform mäßig in *n*-Hexan und Cyclopentan.

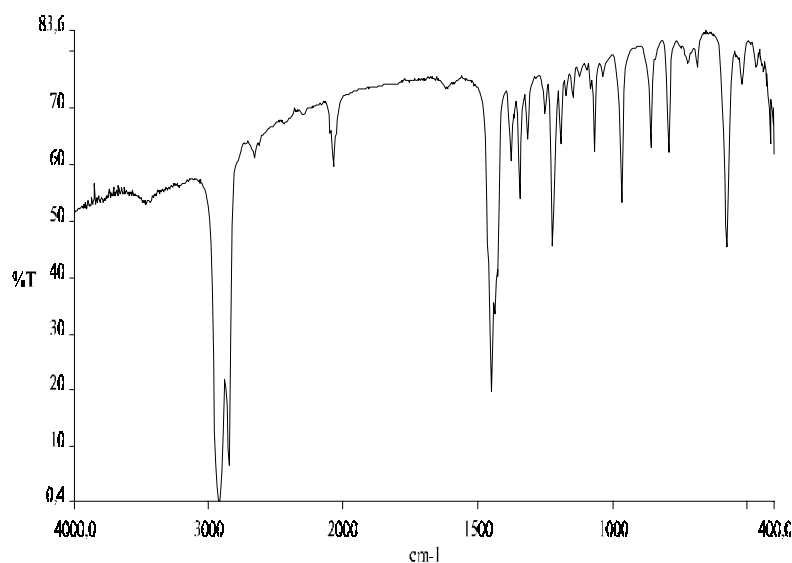
Ausbeute: 300 mg (0.95 mmol, 56 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 103 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cu}_1\text{Cl}_1$ (315.36 g/mol)

berechnet: C 60.94 H 7.67 [%]

gefunden: C 59.26 H 7.23 [%]



IR-Spektrum von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (Nujol, cm^{-1}): 2073 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1451, 1427, 1346, 1317, 1251, 1226, 1195, 1150, 1124, 1069, 1038, 968, 859, 794, 722, 689, 578, 521.

^1H -NMR von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (200 MHz, CDCl_3): 1.69 (m, 8H, CH_2 , C-5, C-6), 1.90 (m, 8H, CH_2 , C-4, C-7), 2.48 (m, 8H, CH_2 , C-3, C-8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): 24.0 (s, 4C, C-3, C-8), 29.2 (s, 4C, C-5, C-6), 33.2 (s, 4C, C-4, C-7), 97.2 (s, 4C, $\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.16 Synthese von [CuBr(coct)₂] (14b)

Es werden 3.02 g (6 mmol) [CuBr(coct)]₂ in 100 ml trockenem Cyclopentan suspendiert. Zum vollständigen Lösen des Komplexes, wird die Lösung vorsichtig erwärmt und unter Rühren 2 g (18.49 mmol) Cyclooctin zugegeben. Es fällt sofort ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Nach Erkalten wird die Lösung über eine G4-Fritte abfiltriert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wird fast bis zur Trockene eingeeengt, der ausgefallene Feststoff in 10 ml trockenem Cyclopentan aufgenommen, vorsichtig umkristallisiert und anschließend filtriert.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, mäßig in *n*-Hexan und Cyclopentan.

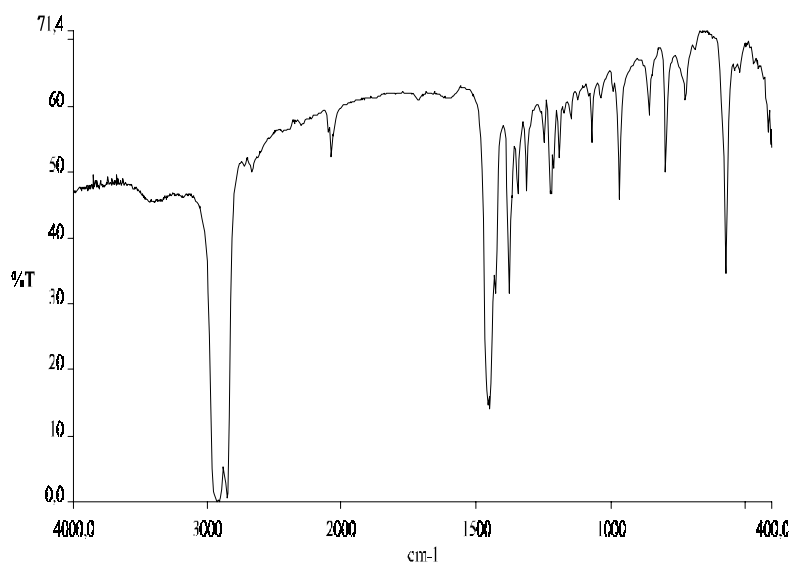
Ausbeute: 3.58 g (9.95 mmol, 83 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 115 °C

Elementaranalyse: C₁₆H₂₄CuBr₁ (359.82 g/mol)

berechnet: C 53.41 H 6.72 [%]

gefunden: C 53.62 H 6.76 [%]



IR-Spektrum von [CuBr(coct)₂] (Nujol, cm⁻¹): 2076 (C≡C), 1449, 1427, 1345, 1313, 1250, 1221, 1210, 1192, 1149, 1124, 1071, 1038, 991, 969, 859, 797, 722, 574.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1.68 (m, 8H, CH₂, C-5, C-6), 1.90 (m, 8H, CH₂, C-4, C-7), 2.47 (m, 8H, CH₂, C-3, C-8) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃): 25.2 (s, 4C, C-3, C-8), 29.6 (s, 4C, C-5, C-6), 33.7 (s, 4C, C-4, C-7), 98.2 (s, 4C, C≡C) ppm.

2.2.17 Synthese von $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**)

Es werden 310 mg (0.519 mmol) $[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ in 15 ml trockenem Cyclopentan gelöst und unter Rühren 0.17 g (1.76 mmol) Cyclooctin dazugegeben. Es fällt nach kurzer Zeit ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte abfiltriert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aus dem Filtrat kristallisieren bei 7 °C farblose Nadeln aus. Die Mutterlauge wird dekantiert und das Produkt ebenfalls im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Löslichkeit: gut in THF und Chloroform, mäßig in *n*-Hexan und Cyclopentan.

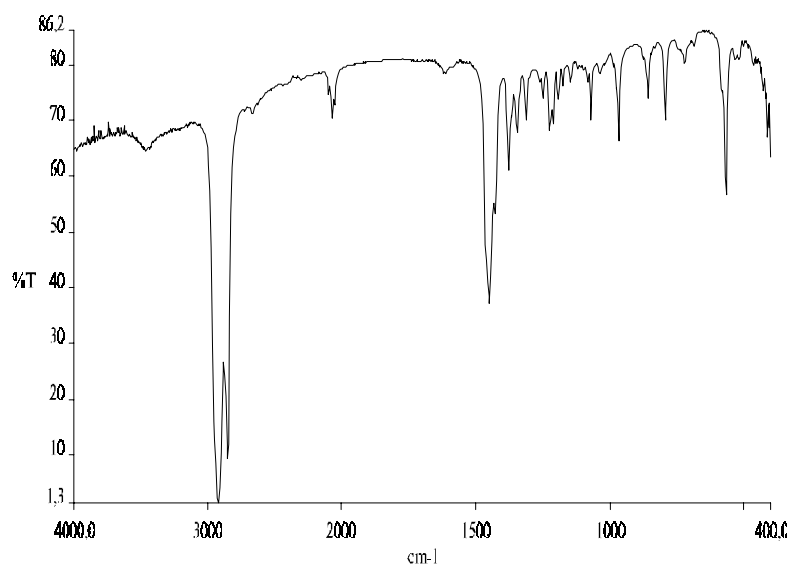
Ausbeute: 270 mg (0.664 mmol, 64 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 106 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cu}_1\text{I}_1$ (406.81 g/mol)

berechnet: C 47.24 H 5.95 [%]

gefunden: C 47.01 H 6.16 [%]



IR-Spektrum von $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (Nujol, cm^{-1}): 2072 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1449, 1428, 1346, 1314, 1249, 1227, 1193, 1176, 1149, 1072, 1038, 968, 858, 795, 722, 570.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 1.69 (m, 8H, CH_2 , C-5, C-6), 1.91 (m, 8H, CH_2 , C-4, C-7), 2.50 (m, 8H, CH_2 , C-3, C-8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): 25.4 (s, 4C, C-3, C-8), 28.4 (s, 4C, C-5, C-6), 32.7 (s, 4C, C-4, C-7), 98.4 (s, 4C, $\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.18 Synthese von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15)

Zu einer Suspension von 0.75 g (1.49 mmol) $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ in 20 ml THF tropft man bei RT 0.251 ml (1.49 mmol) tmtch. Die klare Lösung wird 20 Stunden gerührt und danach bis auf wenige Milliliter vom Lösungsmittel befreit. Die verbleibende Lösung wird mit 10 ml Cyclopentan überschichtet. Bei 7°C kristallisiert das Produkt in leicht bräunlichen Blöcken.

Ausbeute: 0.62g (1.10 mmol, 74%)

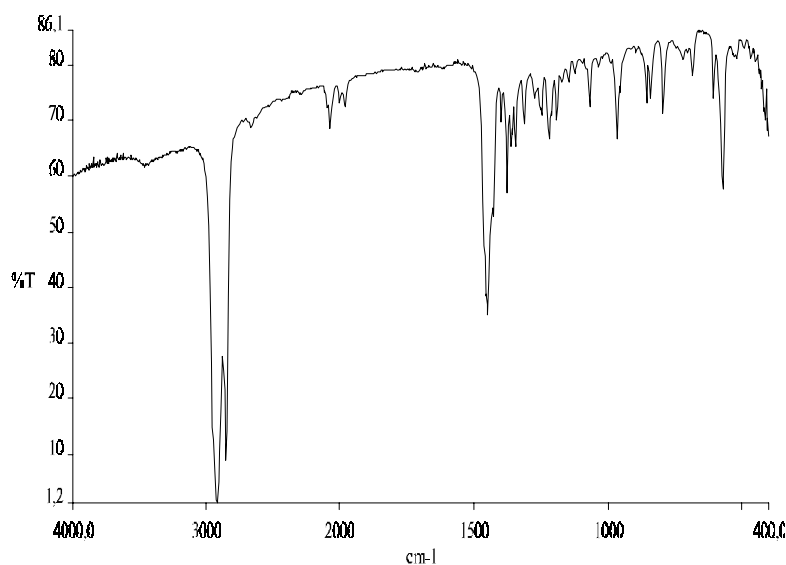
Löslichkeit: gut in THF, Chloroform, Acetonitril und Toluol, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

Schmp.(DSC T_{onset}): 180°C (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{S}_1$ (563.39 g/mol)

berechnet: C 38.38 H 5.01 [%]

gefunden: C 38.43 H 5.00 [%]



IR-Spektrum von
 $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{tmtch})]$
 (Nujol, cm^{-1}): 2078, 1981
 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1449, 1362, 1346,
 13134, 1220, 1192, 1071,
 968, 857, 844, 686, 608,
 575.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 360 MHz): 1.27 (s, 12H, CH_3); 1.68 (m, 8H, CH_2 , C-5, C-6), 1.87 (m, 8H, CH_2 , C-4, C-7), 2.45 (m, 8H, CH_2 , C-3, C-8); 2.92 (s, 4H, SCH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 50.3MHz): 24.7 (C-3, C-8), 26.7 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$); 29.2 (C-5, C-6), 32.5 (C-4, C-7), 36.3 ($\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 52.6 (SCH_2); 99.4 (C-1, C-2, $\text{C}\equiv\text{C}$); 110.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm.

2.2.19 Synthese von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (18)

Zu einer farblosen Lösung von 0.5 g (0.99 mmol) $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ in 50 ml THF gibt man bei RT 473 mg (1.99 mmol) PPh_3 . Die Lösung wird leicht erwärmt und eine Stunde bei RT gerührt. Dann wird die Lösung bis auf ca. 10 ml eingeeengt, filtriert und das Filtrat mit 50 ml Cyclopentan überschichtet, wobei nach einiger Zeit bei -20°C farblose, plättchenförmige Kristalle ausfallen.

Ausbeute: 0.74g (0.80 mmol, 81%)

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Acetonitril, schlecht in *n*-Hexan und Cyclopentan.

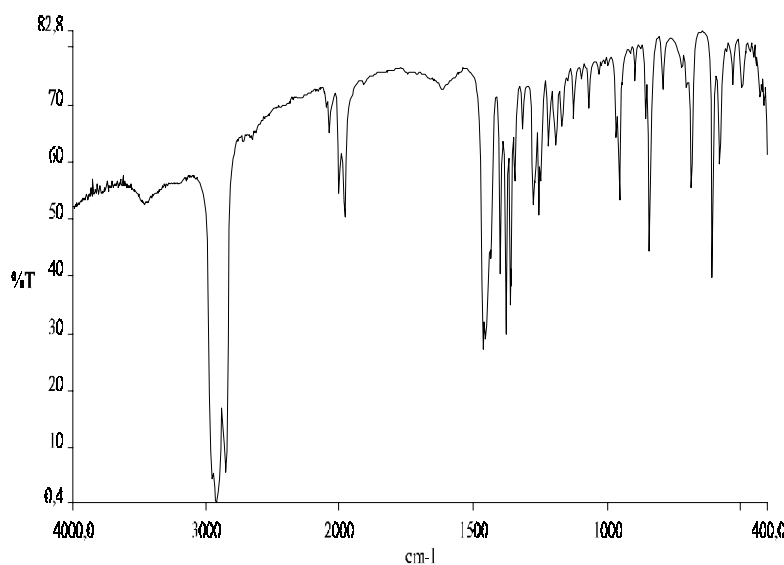
Schmp.(DSC T_{onset}): 160°C

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{P}_2$ (919.67 g/mol)

berechnet:* C 59.46 H 5.30 [%]

gefunden: C 58.60 H 5.30 [%]

* berechnet für $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.5$ Cyclopentan



IR-Spektrum von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ (Nujol, cm^{-1}): 3046 (C-H arom.); 2049 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1586 ($\text{C}=\text{C}$ arom.); 1479, 1433, 1310, 1183, 1157, 1095, 1069, 1028, 998, 746, 696, 602.

^1H -NMR (CD_3CN , 200 MHz): 1.60 (m, 4H, CH_2 , C-5, C-6); 1.83 (m, 4H, CH_2 , C-4, C-7); 2.25 (m, 4H, CH_2 , C-3, C-8); 7.25 - 7.49 m, 30H, arom.) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 50.3MHz): 25.1 (s, 2C, C-3, C-8); 29.4 (s, 2C, C-5, C-6); 32.8 (s, 2C, C-4, C-7); 100.8 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.6, 129.9, 134.1, 134.3 (36C, $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

2.2.20 Synthese von [Cu(acac)(coct)] (19)

Es werden unter Rühren und unter Eiskühlung bei 0°C 291.14 mg (2.38 mmol) Natriumacetylacetonat, gelöst in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran, zu einer Lösung von 500 mg (0.99 mmol) [CuBr(coct)]₂, gelöst in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran, gegeben. Die Lösung von [CuBr(coct)]₂ in Tetrahydrofuran wird leicht gelblich. Bei Zugabe der Natriumacetylacetonat/THF-Lösung wird die Lösung wieder farblos und anschließend durch ausfallendes Natriumbromid weiß und milchig-trüb. Danach wird die Lösung über eine G4-Fritte abfiltriert und man erhält eine klare, lindgrüne Lösung, von der das Lösungsmittel abdestilliert wird. Das Rohprodukt wird aus 40 ml heißem Cyclopentan umkristallisiert und über eine G4-Fritte abfiltriert, wobei ein grüner Feststoff auf der Fritte zurückbleibt. Die klare, farblose Lösung wird zum Auskristallisieren über Nacht in die Tiefkühltruhe bei -60°C verbracht. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum ($2.6 \cdot 10^{-3}$ Torr = $3.47 \cdot 10^{-3}$ mbar, Ölbadtemperatur 75°C) sublimiert und man erhält feine, farblose Kristalle.

Eigenschaften und Löslichkeit: weißes Pulver, nach Sublimation farblose Kristalle gut löslich in Aceton, Cyclopentan, Diethylether, Tetrahydrofuran und mäßig löslich in Petrolether (60-70°C)

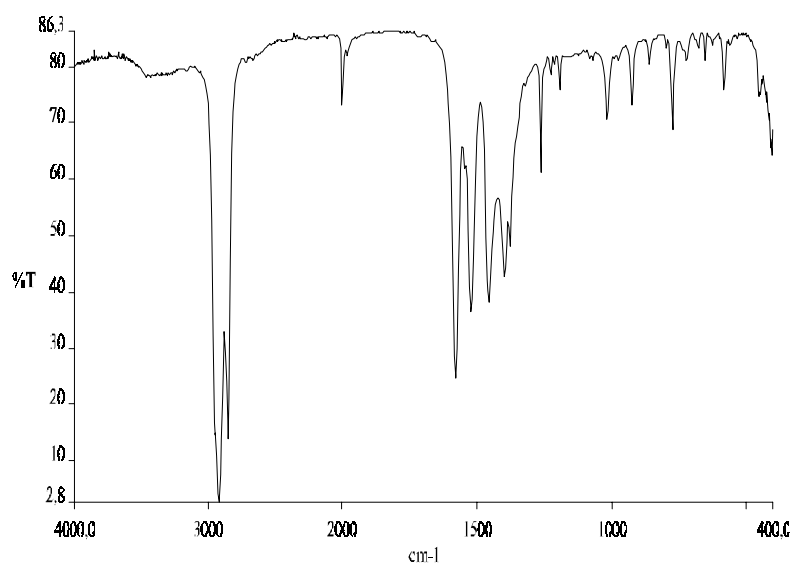
Ausbeute: 0.45 g (1.66 mmol, 84 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 105 °C

Elementaranalyse: C₁₃H₁₉CuO₂ (270.84 g/mol)

berechnet: C 57.65 H 7.07 O 10.74 [%]

gefunden: C 57.58 H 7.42 O 11.74 [%]



IR-Spektrum von
[Cu(acac)(coct)] (Nujol,
cm⁻¹): 2002 (C≡C), 1982,
1588, 1521, 1397, 1264,
1227, 1212, 1194, 1082,
1071, 1016, 975, 925,
860, 798, 774, 722, 680,
655, 627, 584.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 1.65 (m, 4H, CH_2 , C-5, C-6), 1.82 (m, 4H, CH_2 , C-4, C-7), 1.98 (s, 6H, CH_3 (acac)), 2.53 (m, 4H, CH_2 , C-3, C-8), 5.38 (s, 1H, CH (acac)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): 23.4 (s, 2C, C-3, C-8 (coct)), 27.98 (s, 2C, C-1, C-5 (acac)), 28.8 (s, 2C, C-5, C-6 (coct)), 31.2 (s, 2C, C-4, C-7 (coct)), 98.8 (s, 1C, C-3 (acac)), 100.0 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$ (coct)), 190.5 (s, 2C, C-2, C-4 (acac)) ppm.

2.2.21 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{NHEt}_2)(\text{coct})]$ (16)

Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 0.50 g (1.21 mmol) $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Es entsteht dabei eine klare, gelbe Lösung. Zu dieser Lösung werden 1.589 g (2.269 ml, 21.72 mmol) Diethylamin gegeben. Nach kurzzeitigem Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert. Dabei verfärbt sich die Lösung nach braungelb. Das Rohprodukt wird in 30 ml Cyclopentan aufgenommen, wobei ein dunkler Niederschlag entsteht. Beim Abfiltrieren erhält man eine klare, leicht gelbe Lösung, die zum Auskristallisieren über Nacht in die Tiefkühltruhe bei -60°C verbracht wurde.

Das Lösungsmittel wird abdekantiert und das gelbe, ölige Produkt im Vakuum getrocknet.

Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, mäßig in *n*-Hexan und Cyclopentan.

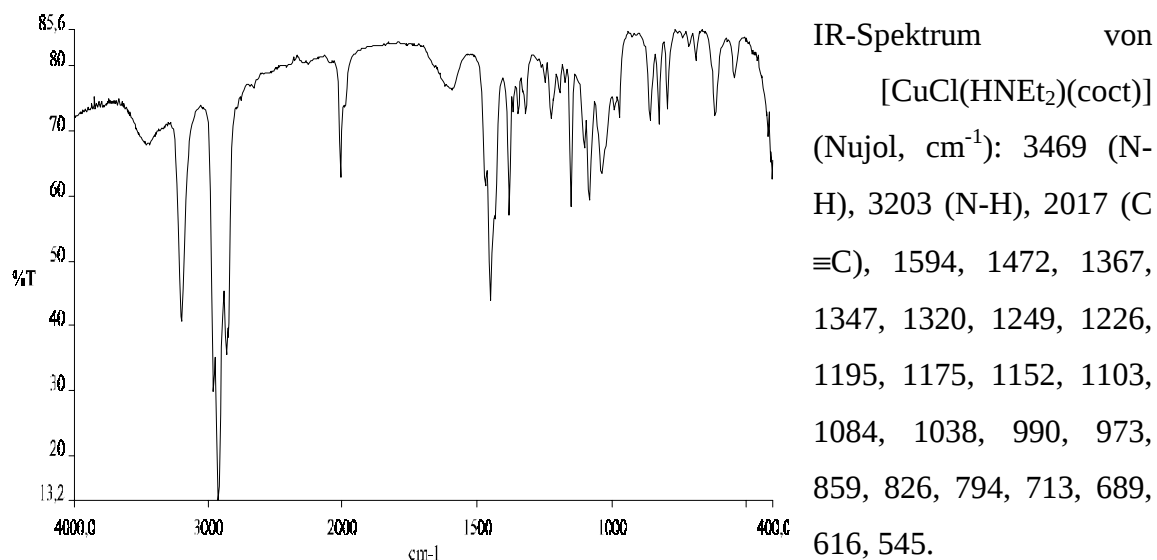
Ausbeute: 0.60 g (2.14 mmol, 88 %)

Schmp.(DSC T_{onset}): 43°C

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Cl}_1\text{Cu}_1\text{N}_1$ (280.32 g/mol)

berechnet: C 51.42 H 8.27 N 5.00 [%]

gefunden: C 50.99 H 8.01 N 4.66 [%]



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1.39 (t, 6H, CH₃ (Diethylamin)), 1.67 (m, 4H, CH₂, C-5, C-6 (coct)), 1.82 (m, 4H, CH₂, C-4, C-7 (coct)), 2.45 (m, 4H, CH₂, C-3, C-8 (coct)), 2.87 (q, 4H, CH₂ (Diethylamin)) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃): 14.9 (s, 2C, CH₃ (Diethylamin)), 24.2 (s, 4C, C-3, C-8 (Cyclooctin)), 29.0 (s, 4C, C-5, C-6 (Cyclooctin)), 31.8 (s, 4C, C-4, C-7), 45.7 (s, 2C, CH₂ (Diethylamin)), 100.3 (s, 2C, C≡C) ppm.

2.3 Entsorgung

Kupfer(I)-Verbindungen werden in einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30%-igem Wasserstoffperoxid (1:1) aufgeschlossen. Dabei werden die organischen Bestandteile oxidativ zersetzt. Das Kupfer verbleibt als Kupfer(II)-sulfat in der schwefelsauren wässrigen Lösung, welche in einem Behälter für schwermetallsalzhaltige Säuren gesammelt wird.

Die metallfreien organischen Lösungsmittelabfälle werden getrennt nach halogenhaltig und halogenfrei in entsprechende bruchssichere Sammelbehälter überführt.

3 Dank

Ohne die schonungslose Mithilfe einiger Freunde und Kollegen im Hause AC wäre meine Arbeit sicherlich nicht in dieser Form möglich gewesen.

Keller:

Der NMR-Abteilung und insbesondere Gabi Eggers möchte ich für die oft spontane Vermessung meiner vielfach sagenhaft stinkenden Proben danken. Heinz Gräske danke ich für die Versorgung mit allem, was ein Chemikerherz so begehrt.

EG (meinem Heimatflur):

Hier möchte ich mich zuerst ganz herzlich bei meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens für alles, was man zum Promovieren benötigt (Arbeitsplatz, finanzielle Unterstützung... und natürlich die wissenschaftliche Betreuung) bedanken. Auch im privaten Bereich konnte Uli mich als unerfahrenen Vater aufmunternd unterstützen („Arne ist sechzehn Jahre alt und schläft jetzt durch“). Meinem Abzugsnachbarn Falk, der unaufhörlich sprudelnden Ideenquelle, meinem Labornachbarn Swen, dem Denker und Thomas, dem kreativen Element, möchte ich für vieles danken, was im einzelnen den Rahmen einer Danksagung wohl sprengen dürfte. Vielen Dank! Bei Joachim möchte ich mich für die Durchsicht der kritischen Kapitel dieser Arbeit bedanken. Karsten Fehler, der im Rahmen seines Praktikums, kompetent und motiviert für mich tätig war möchte ich auch danken.

1. Stock:

Hier gilt den außergewöhnlich hilfsbereiten Kolleginnen und Kollegen besonderer Dank. Uta Sazama für die Anleitung am DSC-Gerät und andere hilfreiche Tips im Laboralltag, Sigrid Zeckert für Hilfestellung bei vielen Verwaltungsangelegenheiten nicht nur für das Grundpraktikum und Stefan Ebbinghaus hat meine Computer-Quiz-Aufgaben immer mit spielerischer Leichtigkeit gelöst. Außerdem danke ich Bernd für die Hilfe bei der Erstellung der Pulverdiffraktogramme.

2. Stock:

Ich hoffe, die Computerfachleute vom AK-Heck können auch in Zukunft ihre Fluchtgefühle bei meinem Auftauchen in ihrem Stockwerk unterdrücken (meine Computer laufen [im Moment] einwandfrei). Außerdem danke ich den Heckenschützen,

die sich als hartnäckige Sparringspartner auf dem Fußballfeld zur Verfügung gestellt haben. Dem Glasbläserteam Thorsten und Jens danke ich für die Hilfe bei der individuellen Gestaltung meines Glassatzes.

3. Stock:

Wie wohl alle im Hause danke ich Jan Hanss für sehr sehr Vieles (Die AC vermisst Dich!).

4. Stock:

Ute Gralla danke ich für die Hilfe bei speziellen IR Problemlösungen, Isabelle für die Aufnahme einiger röntgenographischer Messungen und Hilka für die Einarbeitung in WinNMR.

5. Stock:

Ich erinnere mich immer gerne an viele gemeinsame Aktivitäten mit Hauke und Hugo besonder außerhalb der Universität. Ich freue mich auf Weiteres.

Außerhalb unseres Instituts, aber noch am Fachbereich, gebührt weiterhin Stefan aus den Katakomben des Organischen Institutes Dank. Er hat sich, als wahrer „PC-Doktor“, der Computer unseres Arbeitskreises hingabevoll angenommen. Vielen Dank!!! ;-)
Ebenso danke ich Gaby Gräske für die Durchführung der Elementaranalysen.

Elternhaus:

Meinen lieben Eltern möchte ich für das andauernde Interesse an der Entstehung meiner Dissertation und die finanzielle Unterstützung danken.

Eggerstedtstraße.60:

Dem Homeadministrator Martin Schemm danke ich für viele unterhaltsame und lehrreiche Stunden an meinem Rechenautomaten.

Last but not least danke ich meiner Inspiration Henri und Gisela. Gisela hat diesen „pageturner“ bestimmt öfter gelesen als alle anderen Bücher in ihrem Leben.

4 Röntgenographischer Anhang

Im röntgenographischen Anhang befinden sich die kristallographischen Daten folgender Verbindungen:

Nr.	Verbindung	CCDC-Nr.	Seite
1.	[CuBr(tmtch)] _n (6)	118691	113
2.	[CuCl(tmtch)] ₆ · C ₅ H ₁₀ (5b)	118690	115
3.	[Cu ₃ Cl ₃ (tmtch) ₂] _n · 3 THF (8)		117
4.	[CuCl(NH ₃)(tmtch)] (9a)	407994	119
5.	[CuCl(C ₅ H ₅ N)(tmtch)] (9c)	407995	121
6.	[CuCl(NHEt ₂)(tmtch)] (9d)	407996	123
7.	[CuBr(NHEt ₂)(tmtch)] (9e)	407997	125
8.	[CuI(NHEt ₂)(tmtch)] (9f)	407998	127
9.	[CuCl(PMe ₃)(tmtch)] (10a)	135278	129
10.	[CuBr(PMe ₃)(tmtch)] (10b)	135279	131
11.	[CuCl(coct)] ₂ (11a)		133
12.	[CuBr(coct)] ₂ (11b)		135
13.	[CuI(coct)] ₂ (11c)		137
14.	[CuCl(coct) ₂] (14a)		139
15.	[CuBr(coct) ₂] (14b)		141
16.	[CuI(coct) ₂] (14c)		143
17.	[Cu ₂ Br ₂ (coct)(tmtch)] _n (15)		145
18.	[CuBr(coct)(SMe ₂)] (17)		147
19.	[Cu ₂ Br ₂ (coct)(PPh ₃) ₂] · 1.2 C ₅ H ₁₀ (18)		149
20.	[Cu(acac)(coct)] (19)		151

Die kompletten Datensätze können auf Wunsch bei

Prof. Dr. U. Behrens

Universität Hamburg

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Martin-Luther-King-Platz 6

20146 Hamburg

eingesehen werden.

Die vollständigen kristallographischen Daten einiger Verbindungen wurden außerdem beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können dort unter der oben angegebenen CCDC-Nummer angefordert werden (email: eched@chemcrys.cam.ac.uk).

1. Kristallographische Daten von [CuBr(tmtch)]_n (6)

Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ BrCuS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	311.7
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellparameter	a = 1296.4(3) pm b = 1137.6(4) pm c = 1617.8(5) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	2386(1)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.736
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.76
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.3 x 0.2
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	153
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 20
Unabhängige Reflexe	2506
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2382
Verfeinerte Parameter	125
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.037
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.101
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.34/-1.52
CCDC-Hinterlegungsnummer	118691
File-Bezeichnung (intern)	[CuBr(tmtch)]

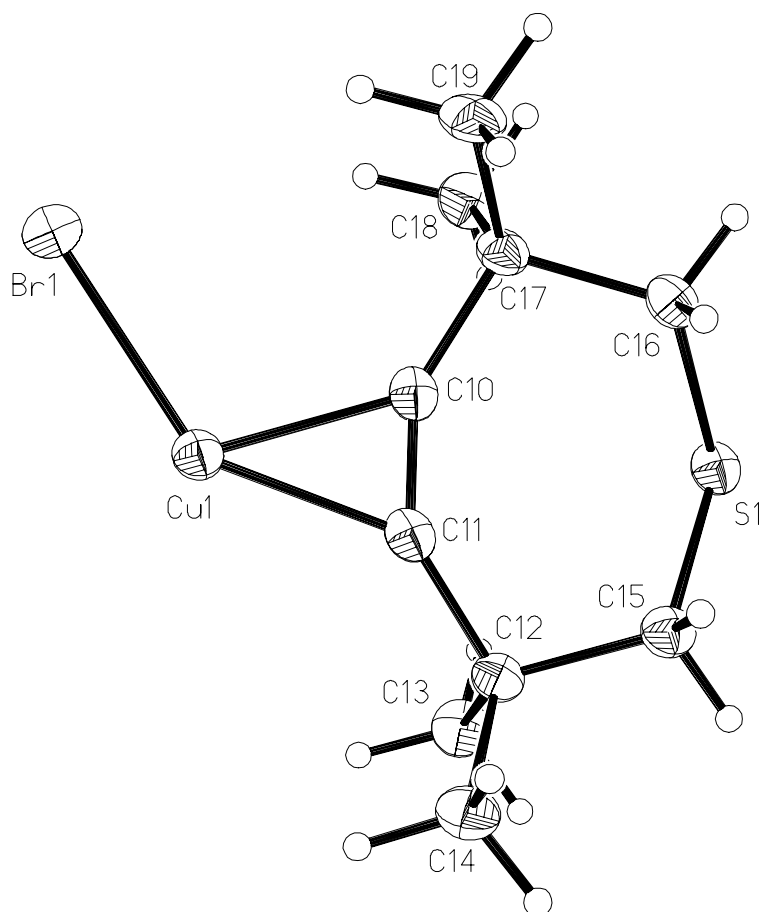


Abbildung 90: Asymmetrische Einheit von catena-[CuBr(tmtch)] (**6**) (50% Ellipsoide)

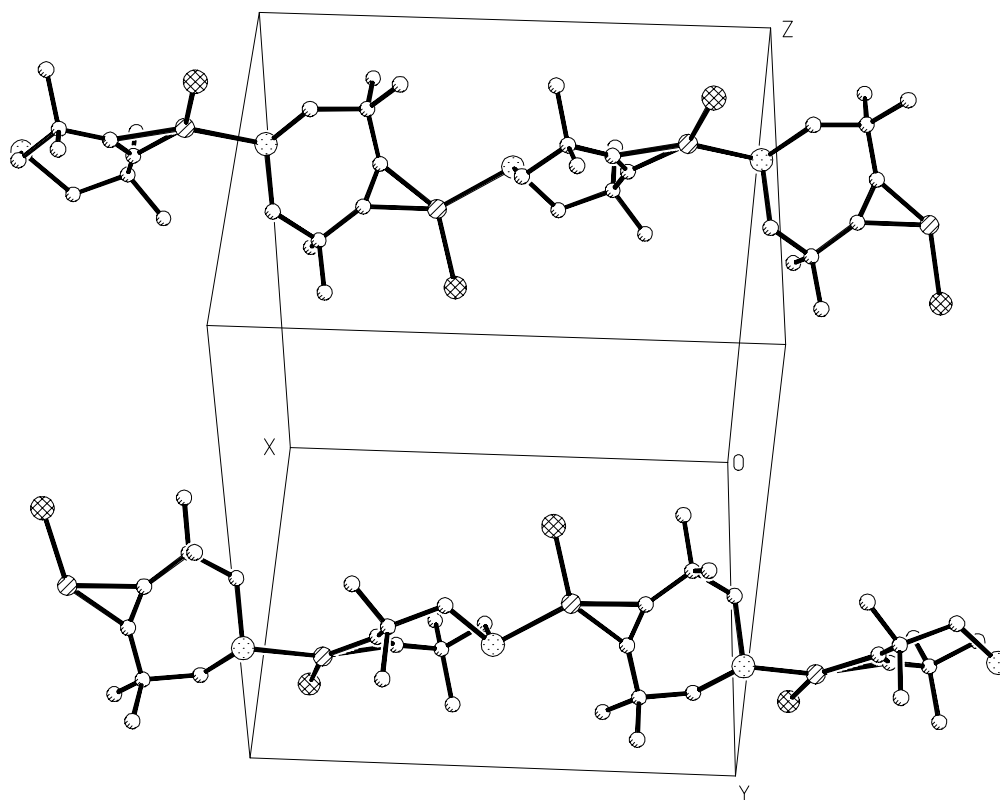


Abbildung 91: Zellzeichnung von [CuBr(tmtch)] (**6**) (ohne H-Atome)

2. Kristallographische Daten von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**)

Summenformel	$\text{C}_{65}\text{H}_{106}\text{Cl}_6\text{Cu}_6\text{S}_6$
Formelmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	1673.9
Diffraktometer	P4
Temperatur $[\text{° C}]$	-100
Wellenlänge $[\text{pm}]$	71.073 $[\text{Mo-K}_\alpha]$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter	$a = 926.2(2) \text{ pm}$
	$b = 1347.5(3) \text{ pm}$
	$c = 1863.1(3) \text{ pm}$
	$\alpha = 72.63(1)^\circ$
	$\beta = 81.32(1)^\circ$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	$\gamma = 68.70(1)^\circ$
	1912(1)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte $[\text{g/cm}^3]$	1.454
Linearer Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	2.05
Kristalldimension $[\text{mm}]$	0.6 x 0.3 x 0.3
Beugungswinkel $[2\theta_{\text{max}};^\circ]$	50
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$
Unabhängige Reflexe	6655
Signifikante Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	4399
Verfeinerte Parameter	412
Gütefaktor $R [F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.055
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.137
Restelektronendichte $[\text{e nm}^{-3}]$	0.97/-0.66
CCDC-Hinterlegungsnummer	118690
File-Bezeichnung (intern)	$[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6$

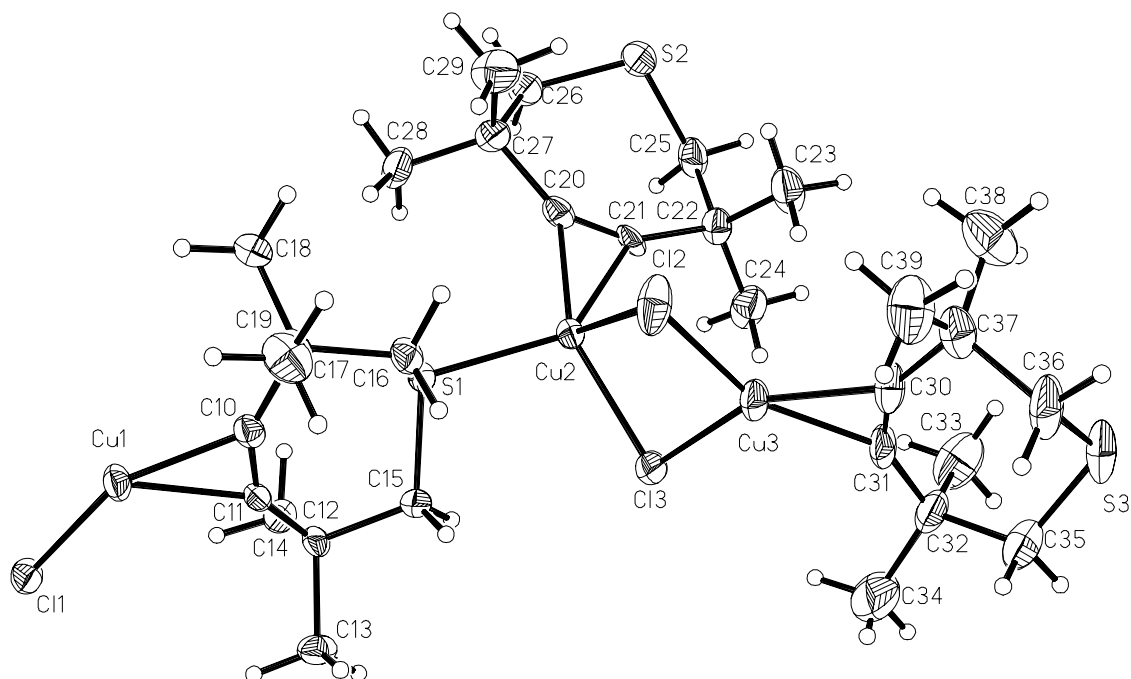


Abbildung 92: Asymmetrische Einheit von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**) (ohne Kristallsolvens; 50% Ellipsoide)

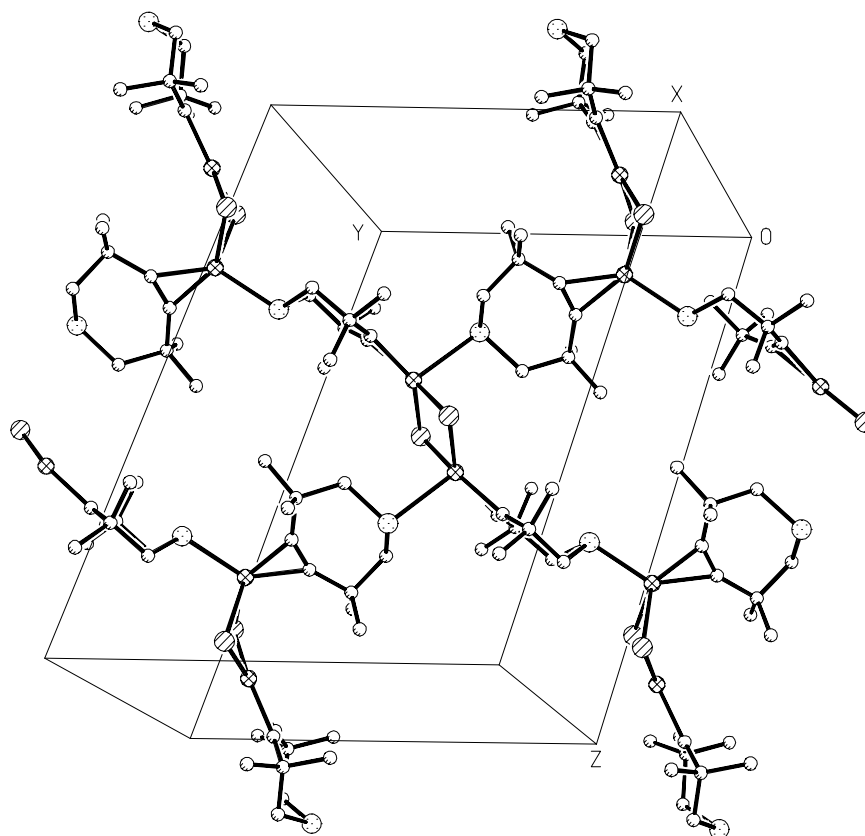


Abbildung 93: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**) (ohne Kristallsolvens)

3. Kristallographische Daten von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 3 \text{ THF}$ (**8**)

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{O}_3\text{S}_2$
Formelmasse [g mol^{-1}]	849.86
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [$^\circ \text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu- K_α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 904.4(14) \text{ pm}$ $b = 1145.4(11) \text{ pm}$ $c = 3908.2(44) \text{ pm}$ $\beta = 90.57(11)^\circ$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	4048(9)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.394
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.831
Kristalldimension [mm]	0.7 x 0.3 x 0.2
Beugungswinkel [$2\theta_{\text{max}};^\circ$]	116.22
Indexbereich	$0 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 0, -43 \leq l \leq 34$
Unabhängige Reflexe	5232
Signifikante Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	4150
Verfeinerte Parameter	408
Gütefaktor R [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	0.0757
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1456
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	1.10/-0.53
File-Bezeichnung (intern)	[Cu3Cl3(tmtch)2]

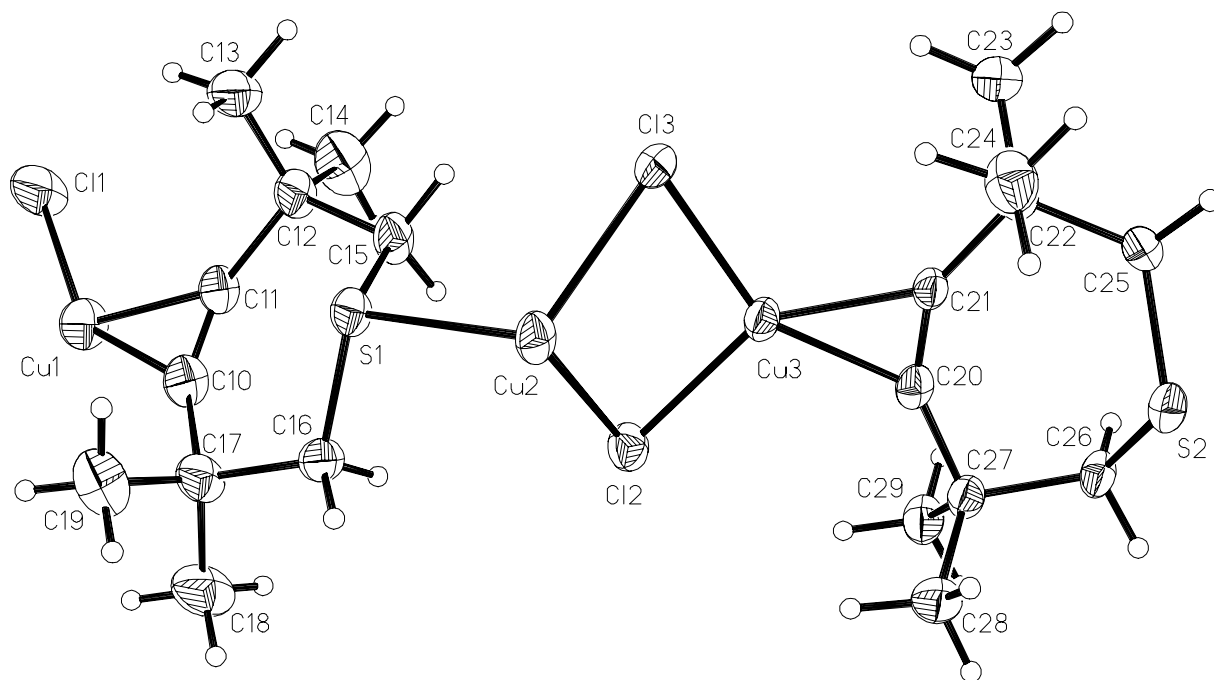


Abbildung 94: Asymmetrische Einheit von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 2 \text{ THF}$ (**8**) (ohne Kristallsolvens; 50% Ellipsoide)

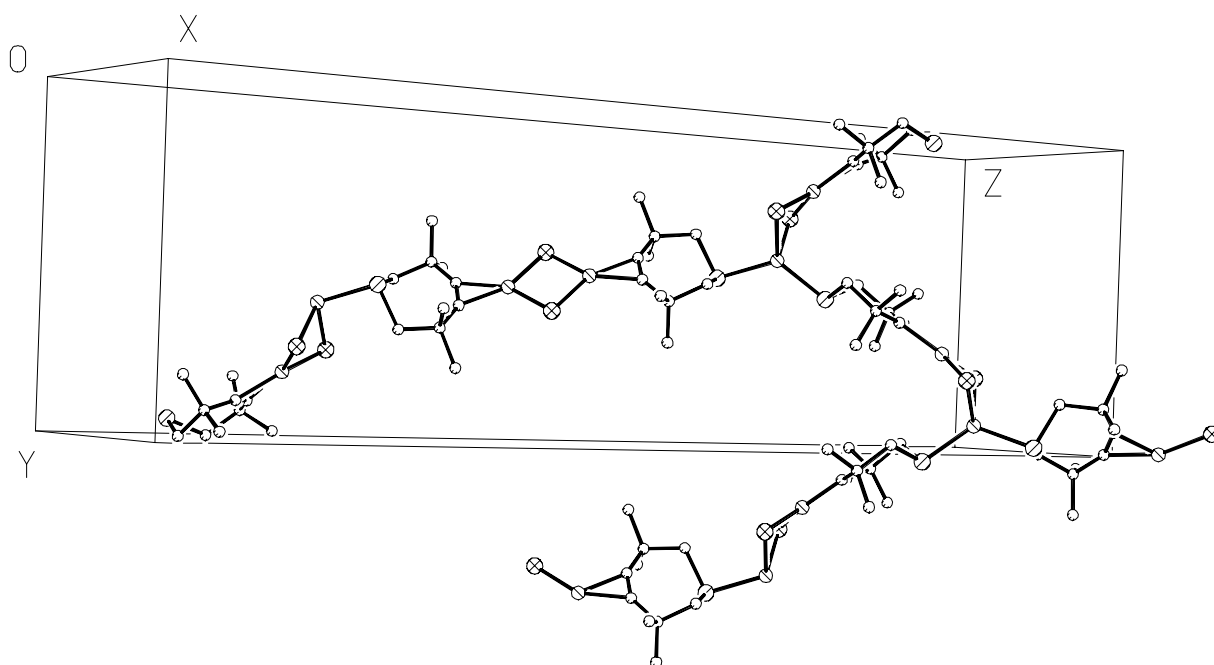


Abbildung 95: Zellzeichnung von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 2 \text{ THF}$ (**8**) (ohne H-Atome; ohne Kristallsolvens)

4. Kristallographische Daten von [CuCl(NH₃)(tmtch)] (**9a**)

Summenformel	C ₁₀ H ₁₉ ClCuNS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	284.31
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
Zellparameter	a = 594.3(1) pm b = 1633.9(3) pm c = 1371.2(2) pm β = 98.57(1)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1316.6(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.434
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.397
Kristalldimension [mm]	0.1 x 0.1 x 0.5
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	153
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -20 ≤ k ≤ 0, 0 ≤ l ≤ 17
Unabhängige Reflexe	2779
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2703
Verfeinerte Parameter	139
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.037
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.106
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.69/-0.50
CCDC-Hinterlegungsnummer	407994
File-Bezeichnung (intern)	[CuCl(NH ₃)(tmtch)]

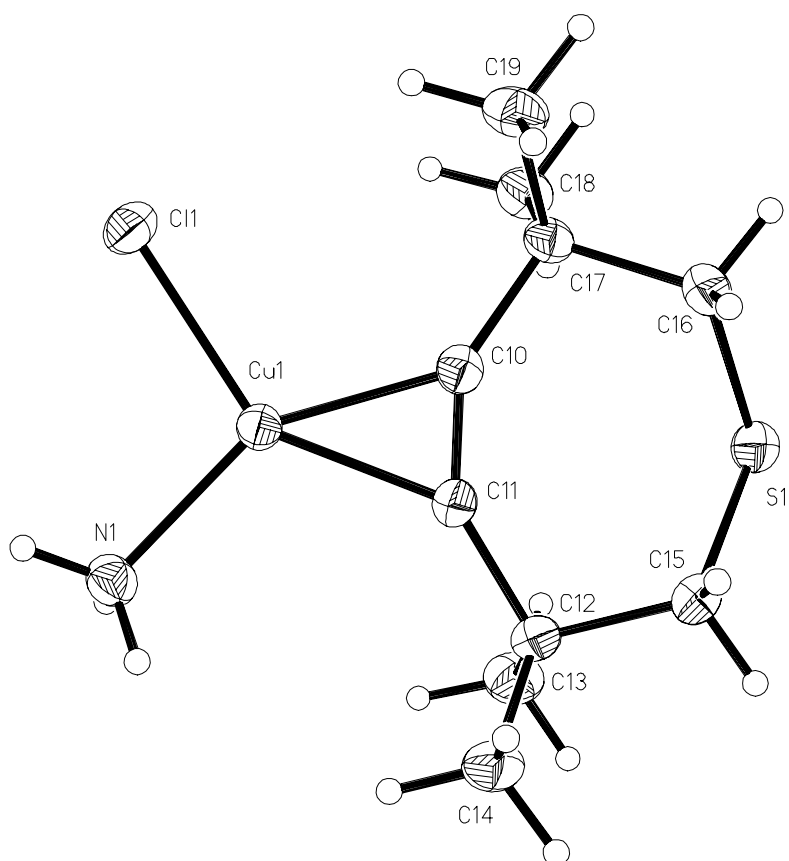


Abbildung 96: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)(\text{tmtch})]$ (**9a**) (50% Ellipsoide)

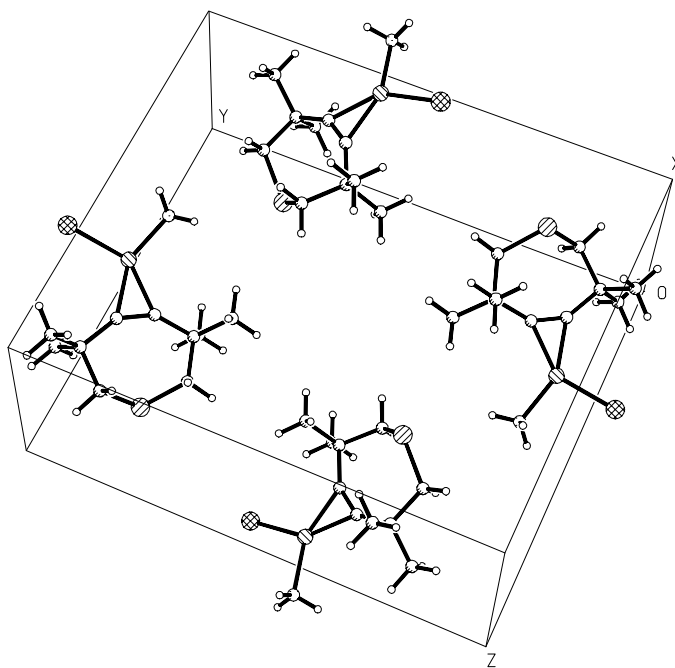


Abbildung 97: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)(\text{tmtch})]$ (**9a**)

5. Kristallographische Daten von [CuCl(C₅H₅N)(tmtch)] (**9c**)

Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ ClCuNS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	346.38
Diffraktometer	P4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> = 900.75(7) pm <i>b</i> = 2083.9(2) pm <i>c</i> = 943.77(7) pm <i>β</i> = 110.27(1)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1661.8(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.384
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.587
Kristalldimension [mm]	0.3 x 0.3 x 0.4
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	49
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Unabhängige Reflexe	2436
Signifikante Reflexe <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	2291
Verfeinerte Parameter	180
Gütefaktor <i>R</i> [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.030
Gütefaktor <i>wR</i> (alle Daten)	0.075
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.27/-0.31
CCDC-Hinterlegungsnummer	407995
File-Bezeichnung (intern)	[CuCl(C ₅ H ₅ N)(tmtch)]

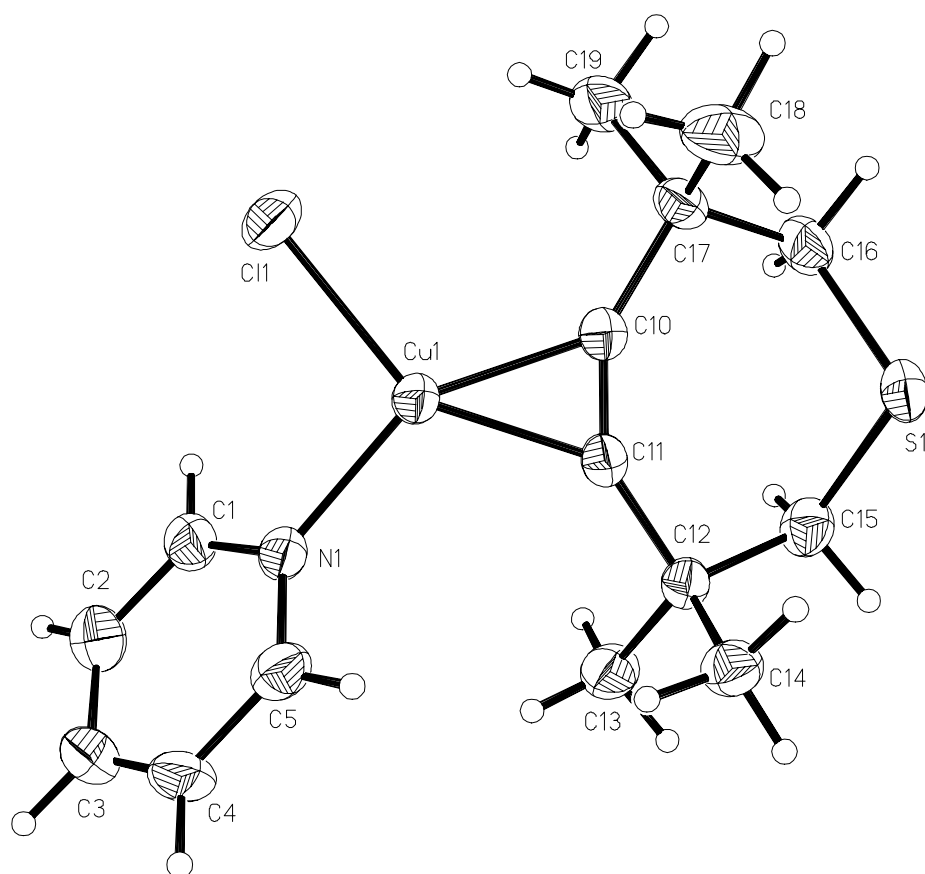


Abbildung 98: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{tmtch})]$ (**9c**) (50% Ellipsoide)

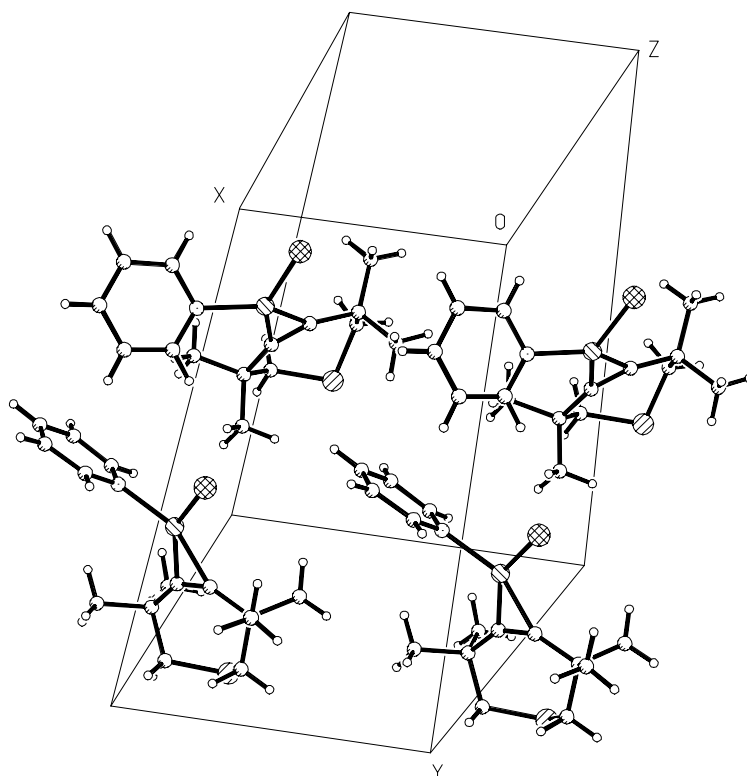


Abbildung 99: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{tmtch})]$ (**9c**)

6. Kristallographische Daten von [CuCl(NHEt₂)(tmtch)] (**9d**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ ClCuNS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	340.42
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	20
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter	a = 1298.0(2) pm b = 1405.4(2) pm c = 1966.7(3) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3587.7(9)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.260
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.043
Kristalldimension [mm]	0.1 x 0.2 x 0.5
Meßbereich [2θ;°]	130
Indexbereich	-5 ≤ h ≤ 16, -5 ≤ k ≤ 17, -4 ≤ l ≤ 24
Unabhängige Reflexe	3060
Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	2429
Verfeinerte Parameter	175
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.047
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.138
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.44/-0.25
CCDC-Hinterlegungsnummer	407996
File-Bezeichnung (intern)	[CuCl(NHEt ₂)(tmtch)]

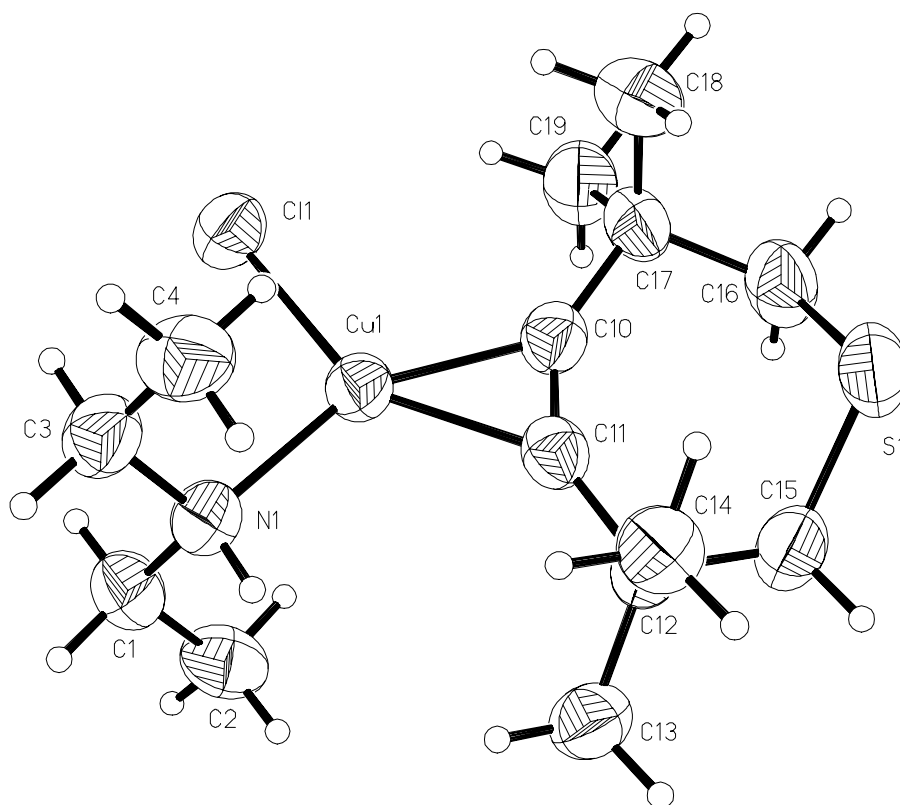


Abbildung 100: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9d**) (50% Ellipsoide)

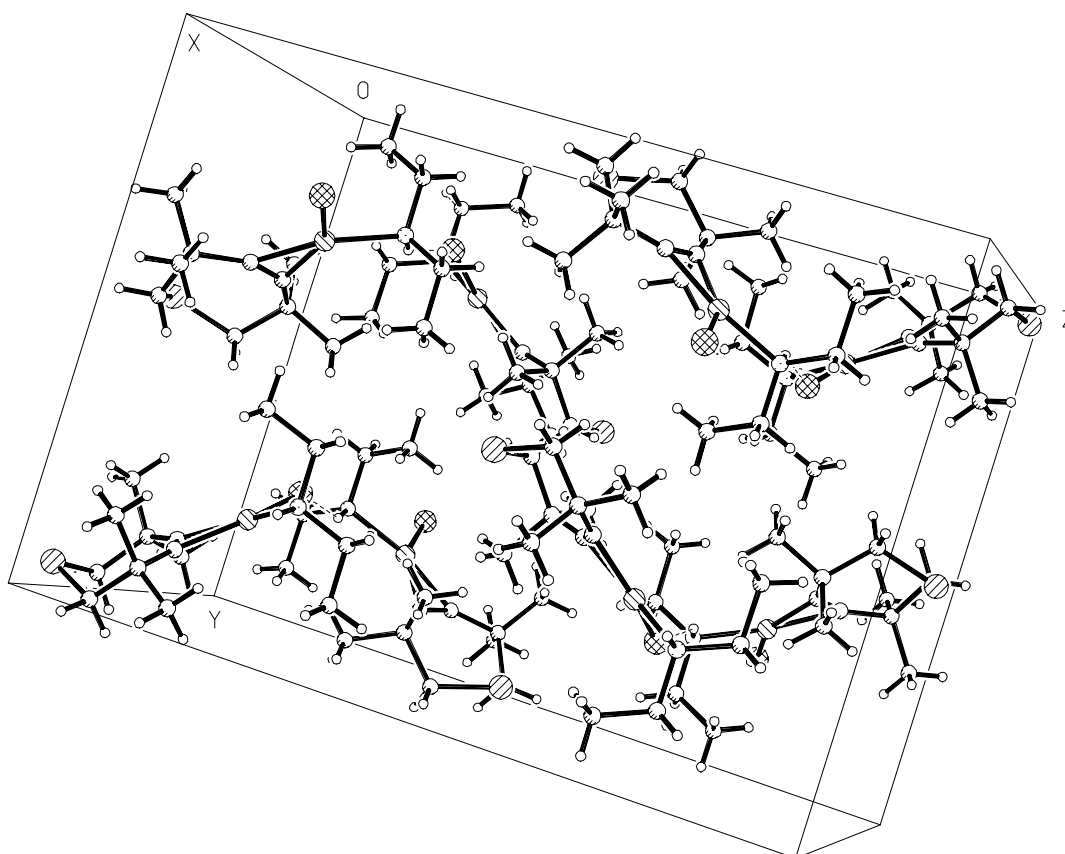


Abbildung 101: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9d**)

7. Kristallographische Daten von [CuBr(NHEt₂)(tmtch)] (**9e**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ BrCuNS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	384.88
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	22
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter	a = 1333.57(2) pm b = 1439.41(2) pm c = 1970.88(4) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3783.2(1)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.351
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.364
Kristalldimension [mm]	0.2 x 0.2 x 0.6
Meßbereich [2θ;°]	46
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 23
Unabhängige Reflexe	2631
Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	2234
Verfeinerte Parameter	175
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.029
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.073
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.32/-0.33
CCDC-Hinterlegungsnummer	407997
File-Bezeichnung (intern)	[CuBr(NHEt ₂)(tmtch)]

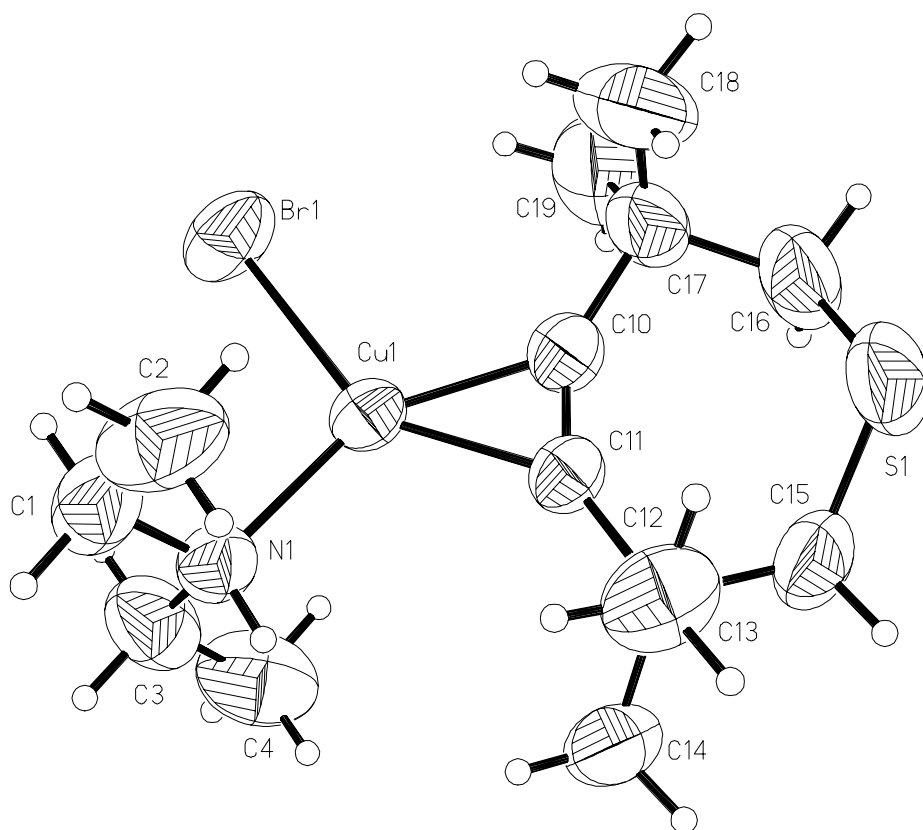


Abbildung 102: Molekülstruktur von $[\text{CuBr}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9e**) (50% Ellipsoide)

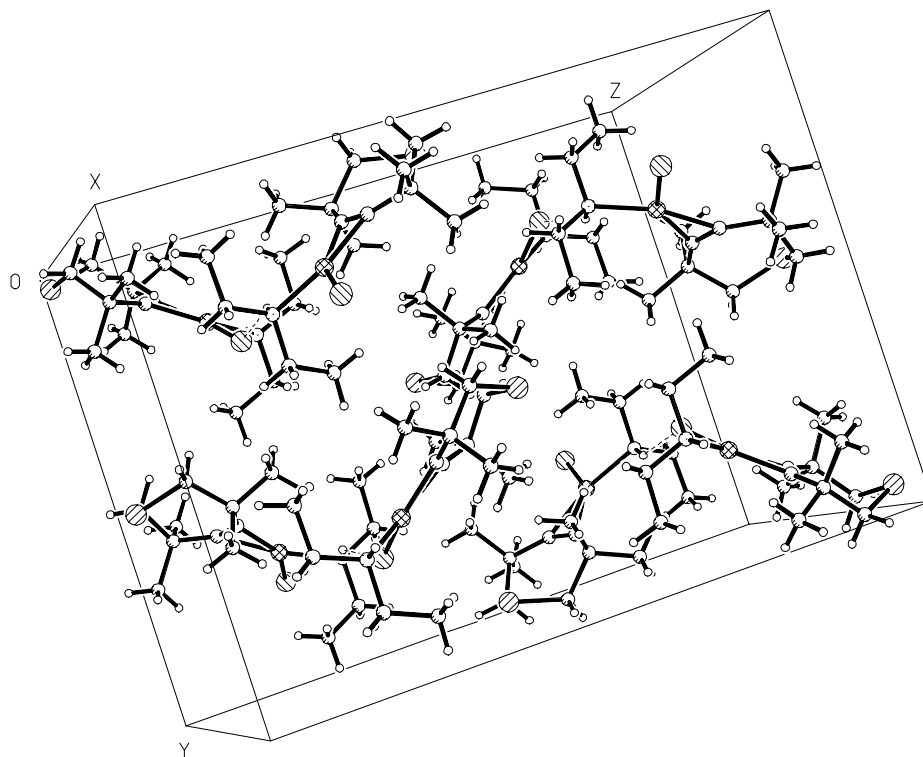


Abbildung 103: Zellzeichnung von $[\text{CuBr}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9e**)

8. Kristallographische Daten von [CuI(NHEt₂)(tmtch)] (**9f**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ ICuNS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	431.87
Diffraktometer	P4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> = 1018(2) pm <i>b</i> = 1436.4(3) pm <i>c</i> = 1233.9(2) pm <i>β</i> = 91.44(3)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1804.1(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.590
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.024
Kristalldimension [mm]	0.1 x 0.1 x 0.4
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	55
Indexbereich	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -1 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Unabhängige Reflexe	4139
Signifikante Reflexe <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	3364
Verfeinerte Parameter	173
Gütefaktor <i>R</i> [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.038
Gütefaktor <i>wR</i> (alle Daten)	0.094
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.37/-1.52
CCDC-Hinterlegungsnummer	407998
File-Bezeichnung (intern)	[CuI(NHEt ₂)(tmtch)]

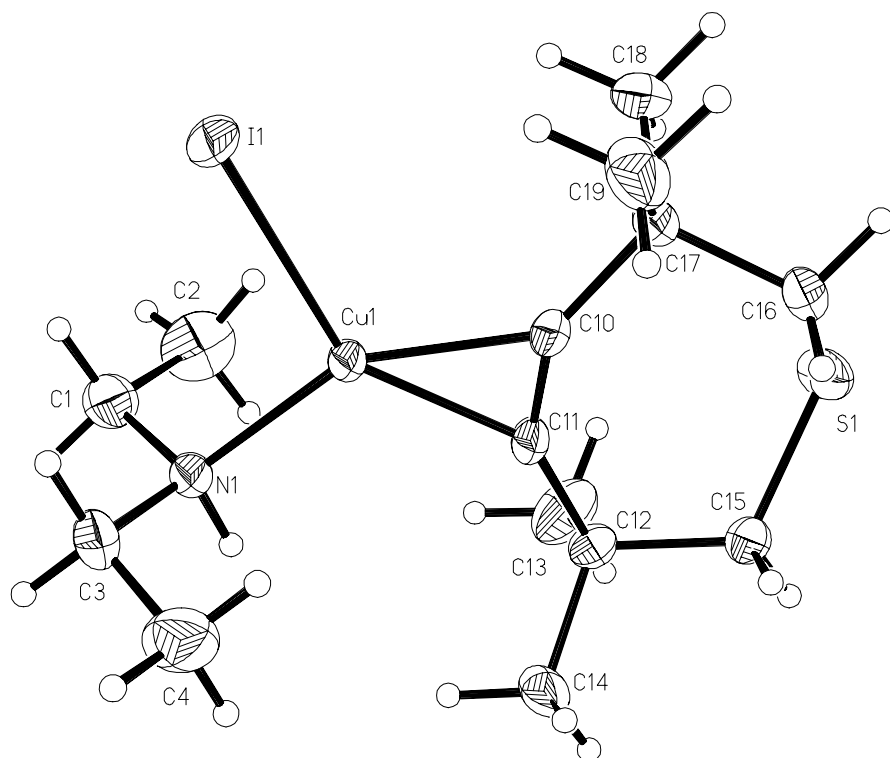


Abbildung 104: Molekülstruktur von $[\text{CuI}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9f**) (50% Ellipsoide)

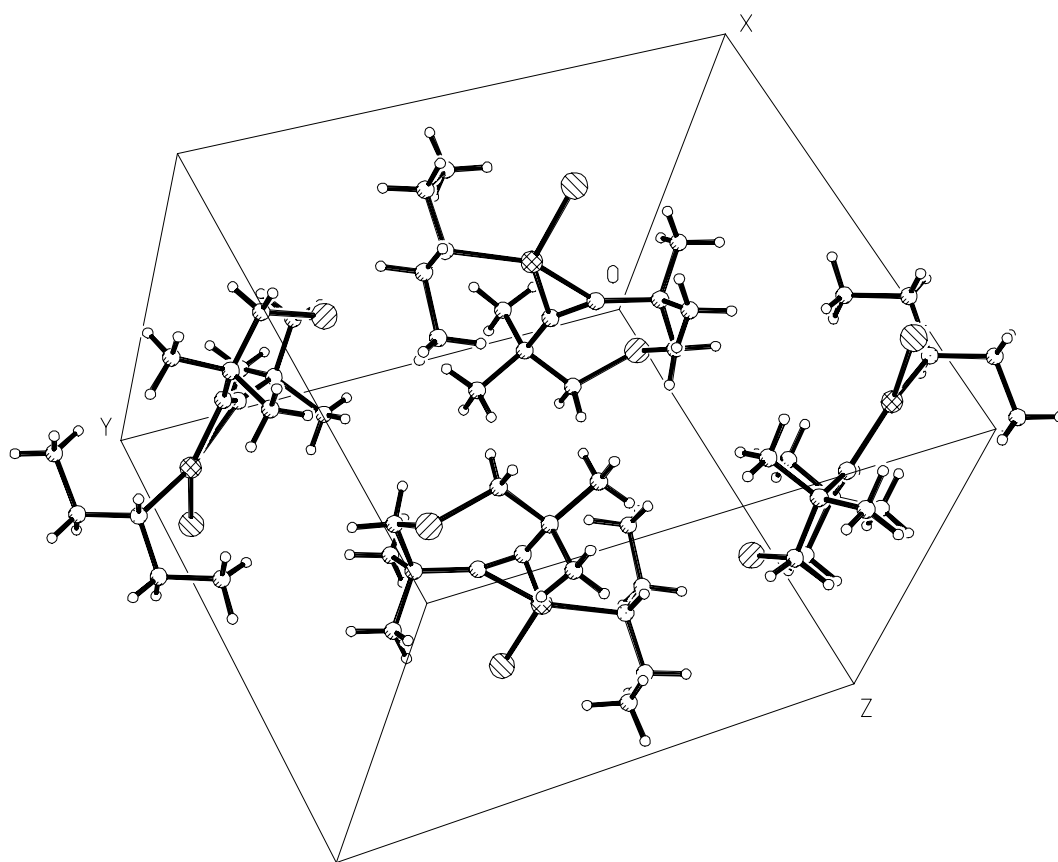


Abbildung 105: Zellzeichnung von $[\text{CuI}(\text{NHEt}_2)(\text{tmtch})]$ (**9f**)

9. Kristallographische Daten von [CuCl(PMe₃)(tmtch)] (**10a**)

Summenformel	C ₁₃ H ₂₅ ClCuPS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	343.4
Diffraktometer	P4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	a = 1553.0(3) pm b = 1102.4(2) pm c = 1181.1(2) pm β = 122.15(5)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1712.0(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.332
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.63
Kristalldimension [mm]	0.9 x 0.3 x 0.2
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	55
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 7
Unabhängige Reflexe	2505
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2451
Verfeinerte Parameter	165
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.046
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.107
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.74/-0.80
Flack-Parameter	0.02(2)
File-Bezeichnung (intern)	[CuCl(PMe ₃)(tmtch)]

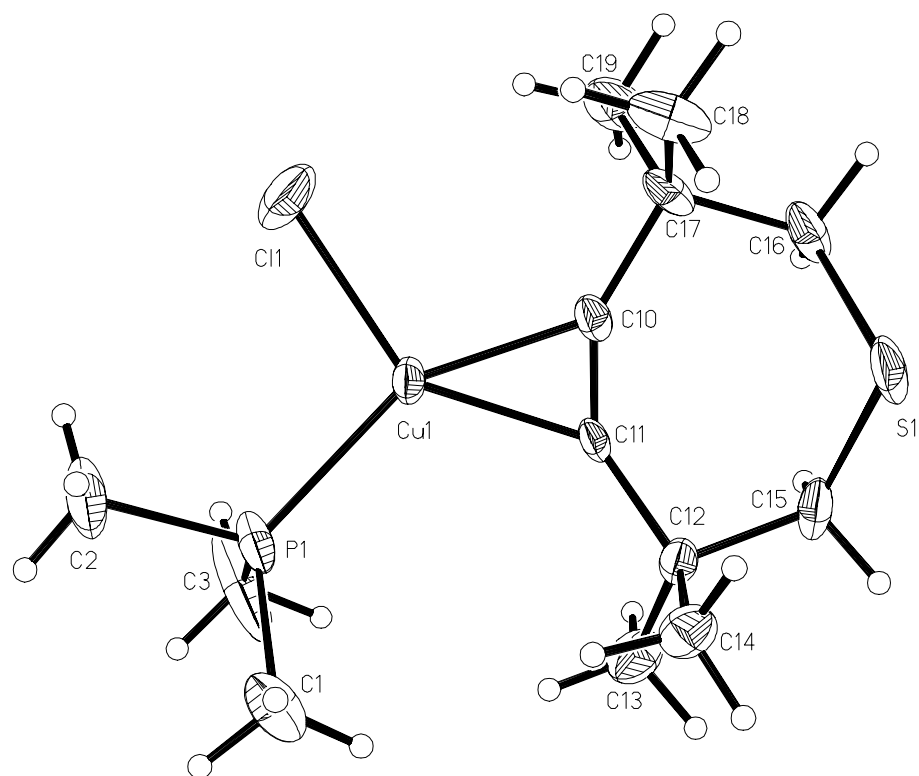


Abbildung 106: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10a**) (50% Ellipsoide)

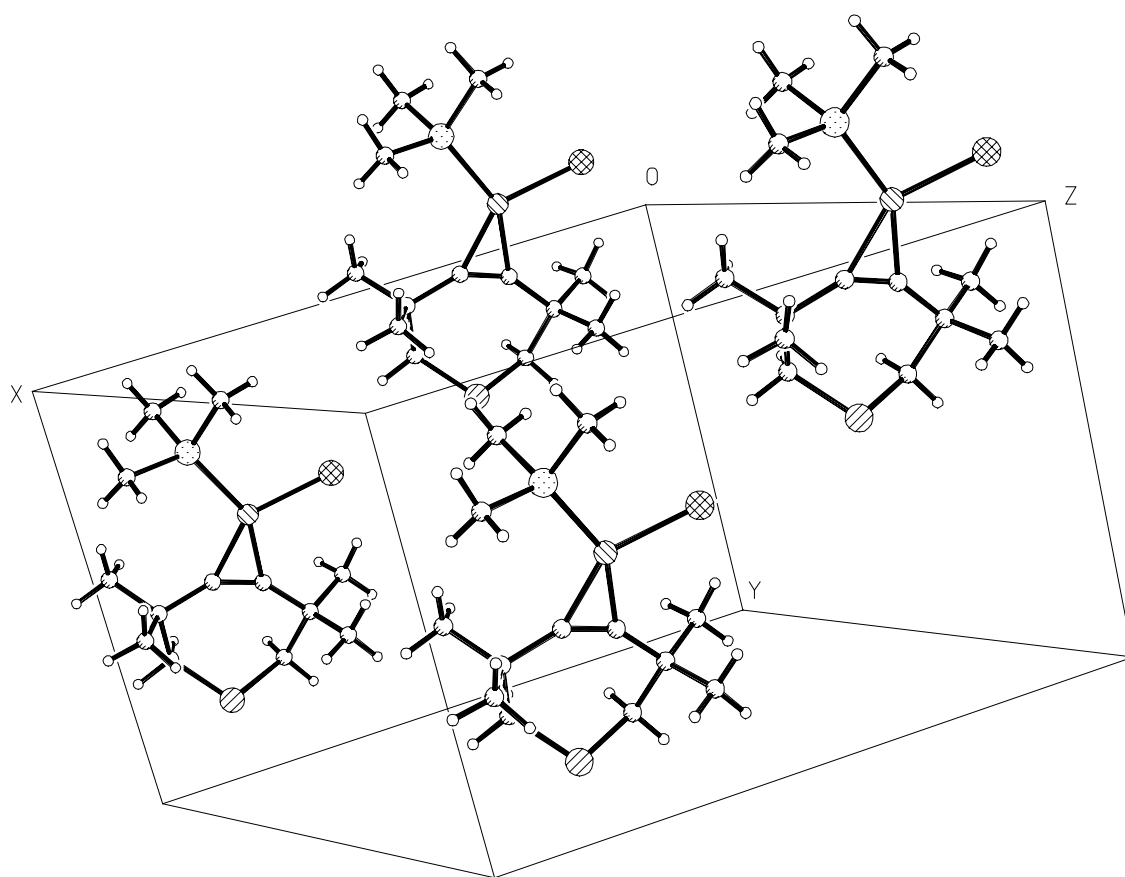


Abbildung 107: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10a**)

10. Kristallographische Daten von [CuBr(PMe₃)(tmtch)] (**10b**)

Summenformel	C ₁₃ H ₂₅ BrCuPS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	387.8
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	a = 1618.0(8) pm b = 1117.8(3) pm c = 1110.7(5) pm β = 124.00(3)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1730.2(12)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.489
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.31
Kristalldimension [mm]	0.8 x 0.3 x 0.2
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	153
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 14
Unabhängige Reflexe	2534
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2534
Verfeinerte Parameter	163
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.061
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.166
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.18/-1.08
Flack-Parameter	0.05(4)
File-Bezeichnung (intern)	[CuBr(PMe ₃)(tmtch)]

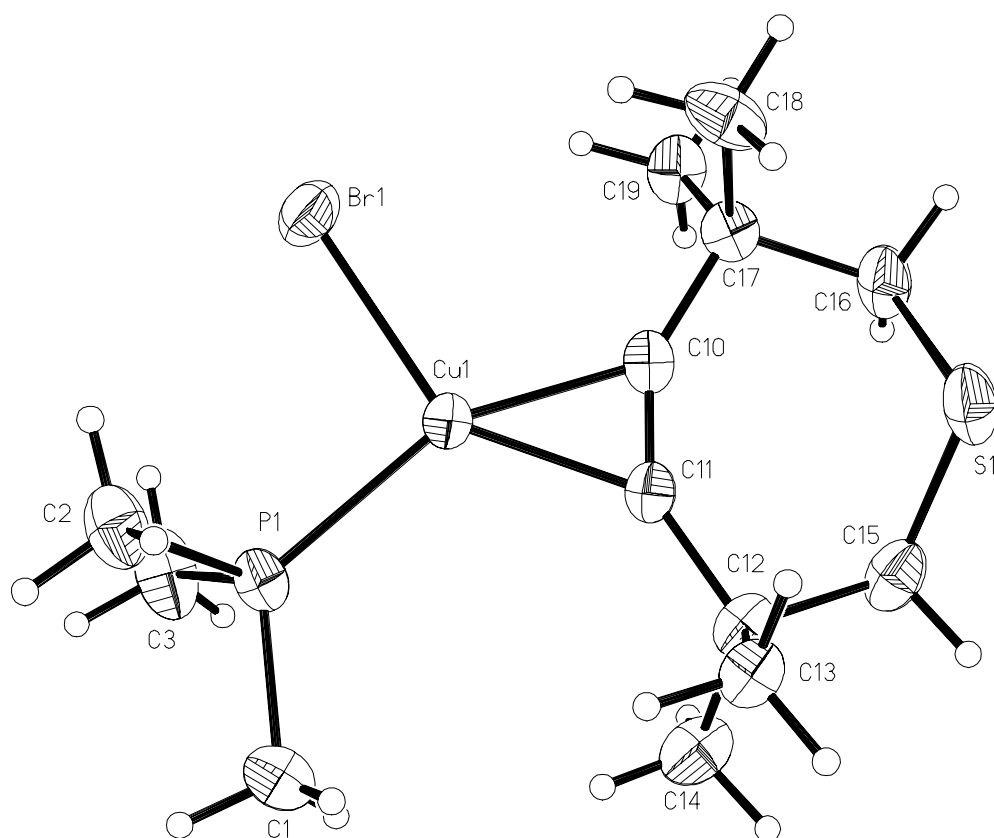


Abbildung 108: Molekülstruktur von $[\text{CuBr}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10b**) (50% Ellipsoide)

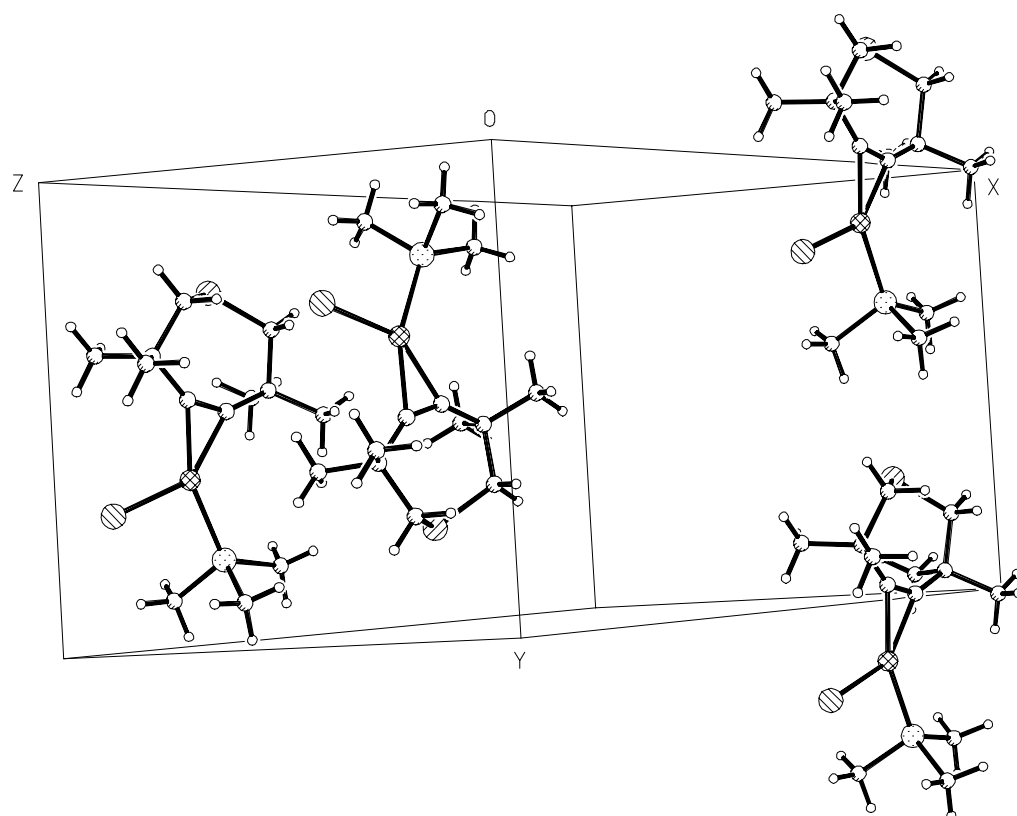


Abbildung 109: Zellzeichnung von $[\text{CuBr}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10b**)

11. Kristallographische Daten von $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (**11a**)

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClCu}$
Formelmasse [g mol^{-1}]	207.17
Diffraktometer	P4
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo- K_{α}]
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter	$a = 527.30(10) \text{ pm}$ $b = 762.0(2) \text{ pm}$ $c = 1097.2(2) \text{ pm}$ $\alpha = 83.21(1)^{\circ}$ $\beta = 89.00(2)^{\circ}$ $\gamma = 82.02(2)^{\circ}$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	433.53(16)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.587
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.75
Kristalldimension [mm]	0.9 x 0.3 x 0.2
Beugungswinkel [$2\theta_{\text{max}};^{\circ}$]	55
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 6, -9 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 14$
Unabhängige Reflexe	1981
Signifikante Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	1848
Verfeinerte Parameter	92
Gütefaktor R [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	0.034
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.098
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	0.81/-1.09
File-Bezeichnung (intern)	$[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$

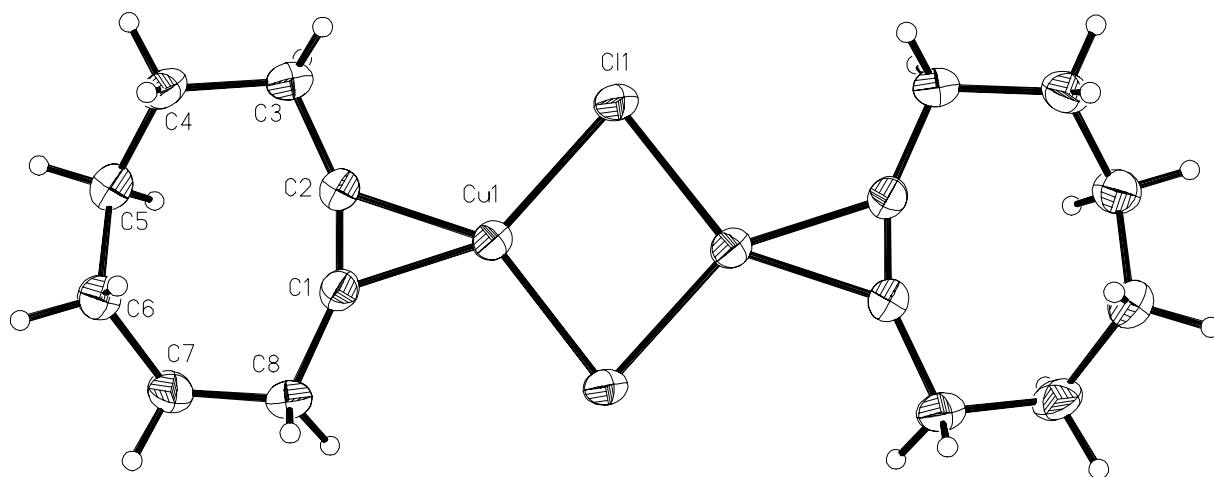


Abbildung 110: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (**11a**) (50% Ellipsoide)

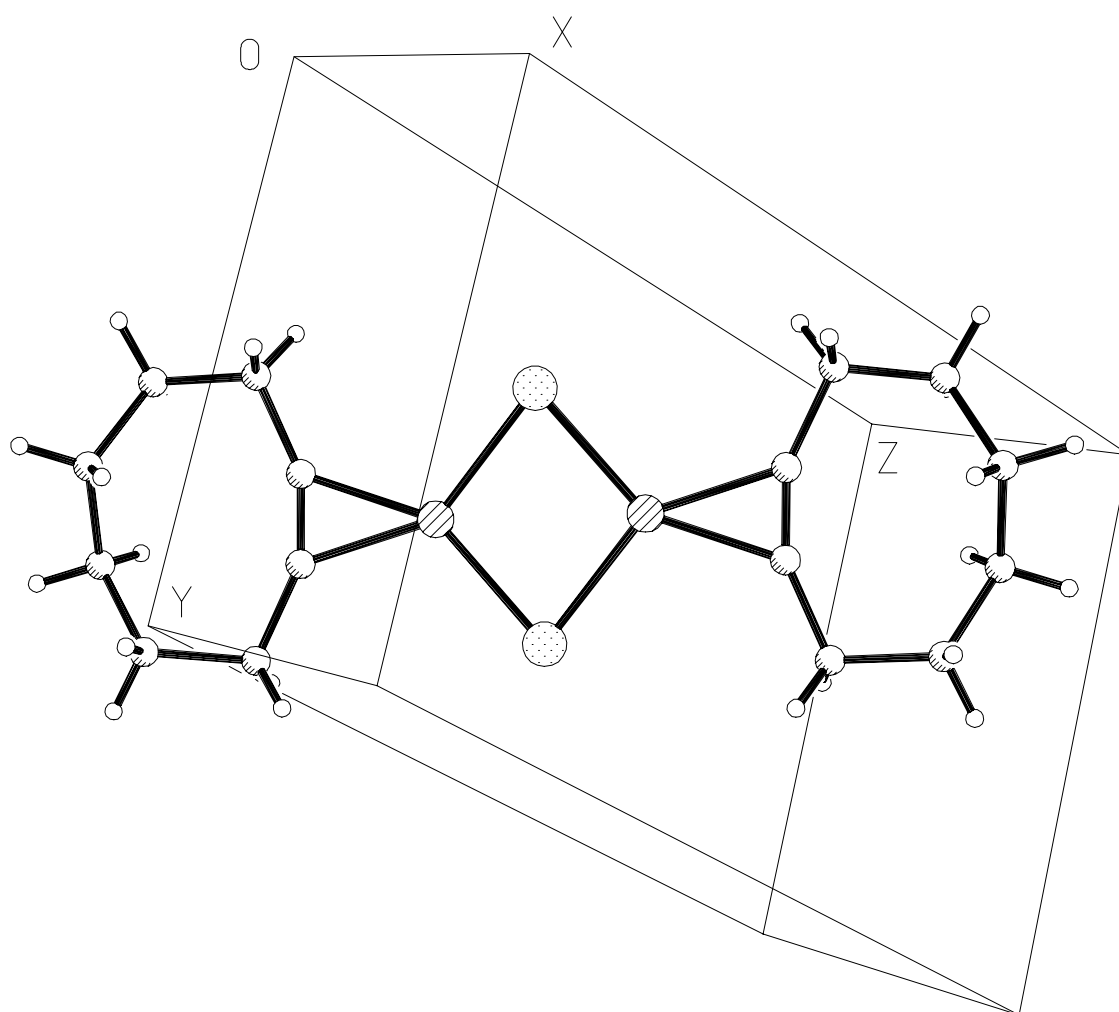


Abbildung 111: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (**11a**)

12. Kristallographische Daten von [CuBr(coct)]₂ (**11b**)

Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ Br ₂ Cu ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	503.25
Diffraktometer	P4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> = 478.9(2) pm <i>b</i> = 783.70(10) pm <i>c</i> = 2369.7(5) pm <i>β</i> = 92.52(3)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	888.5(4)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.881
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.88
Kristalldimension [mm]	0.9 x 0.3 x 0.1
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	45
Indexbereich	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 3, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Unabhängige Reflexe	1101
Signifikante Reflexe <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	865
Verfeinerte Parameter	182
Gütefaktor <i>R</i> [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.0317
Gütefaktor <i>wR</i> (alle Daten)	0.0762
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.36/-0.31
File-Bezeichnung (intern)	[CuBr(coct)] ₂

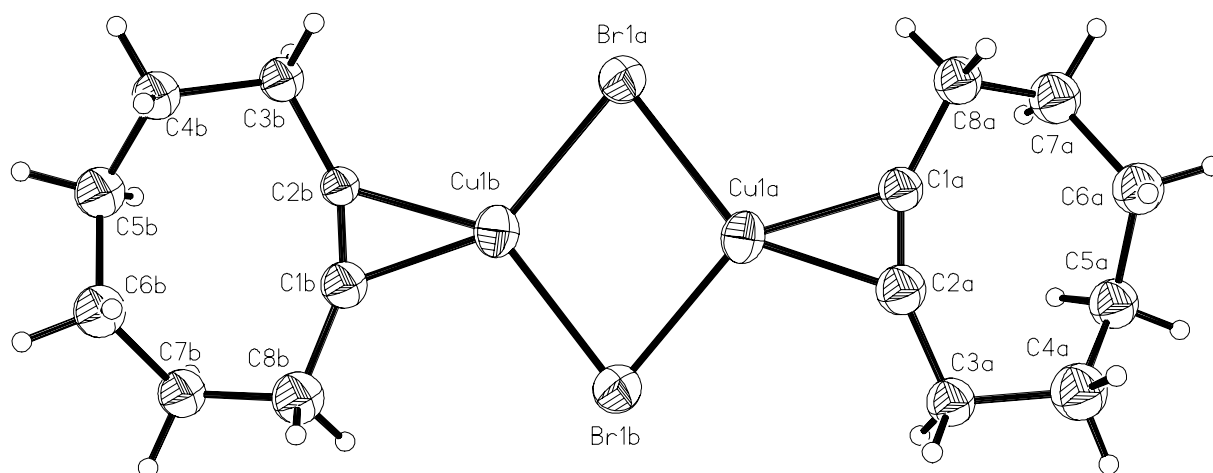


Abbildung 112: Molekülstruktur von $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (**11b**) (50% Ellipsoide)

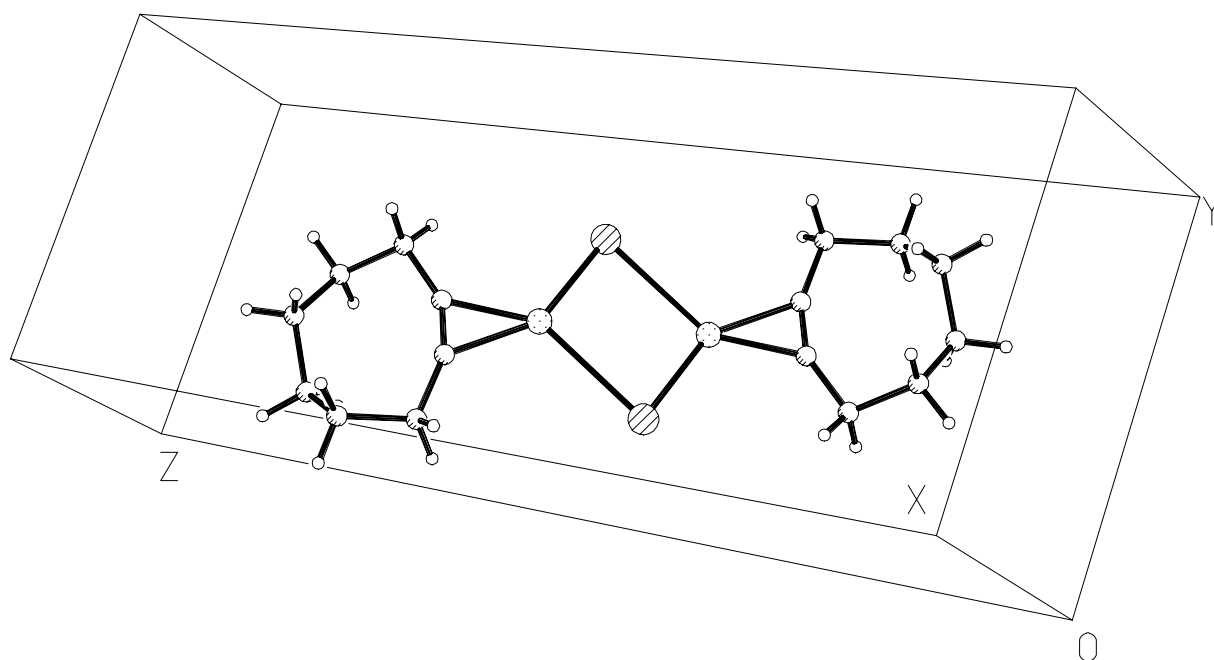


Abbildung 113: Zellzeichnung von $[\text{CuBr}(\text{coct})]_2$ (**11b**)

13. Kristallographische Daten von [CuI(coct)]₂ (**11c**)

Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ Cu ₂ I ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	597.23
Diffraktometer	P4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter	a = 498.1(3) pm b = 9.192(4) pm c = 10.763(6) pm α = 85.39(4)° β = 80.17(6)° γ = 81.45(5)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	479.4(4)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.069
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.34 (PsiKorr)
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.8 x 0.3
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	55
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 4, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
Unabhängige Reflexe	2201
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2007
Verfeinerte Parameter	109
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.0596
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1564
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.78/-1.93
File-Bezeichnung (intern)	[CuI(coct)] ₂

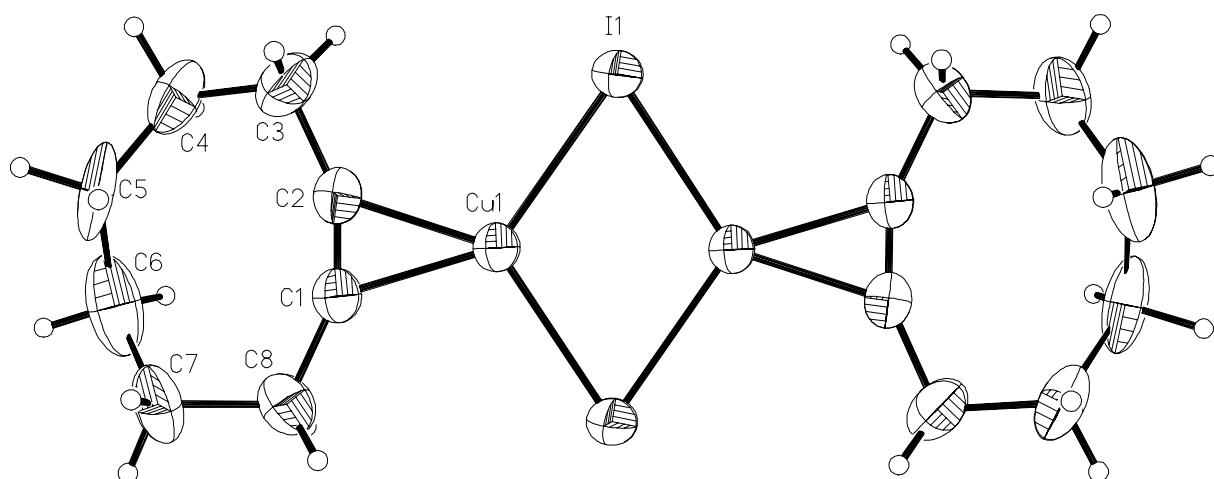


Abbildung 114: Molekülstruktur von $[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ (**11c**) (50% Ellipsoide)

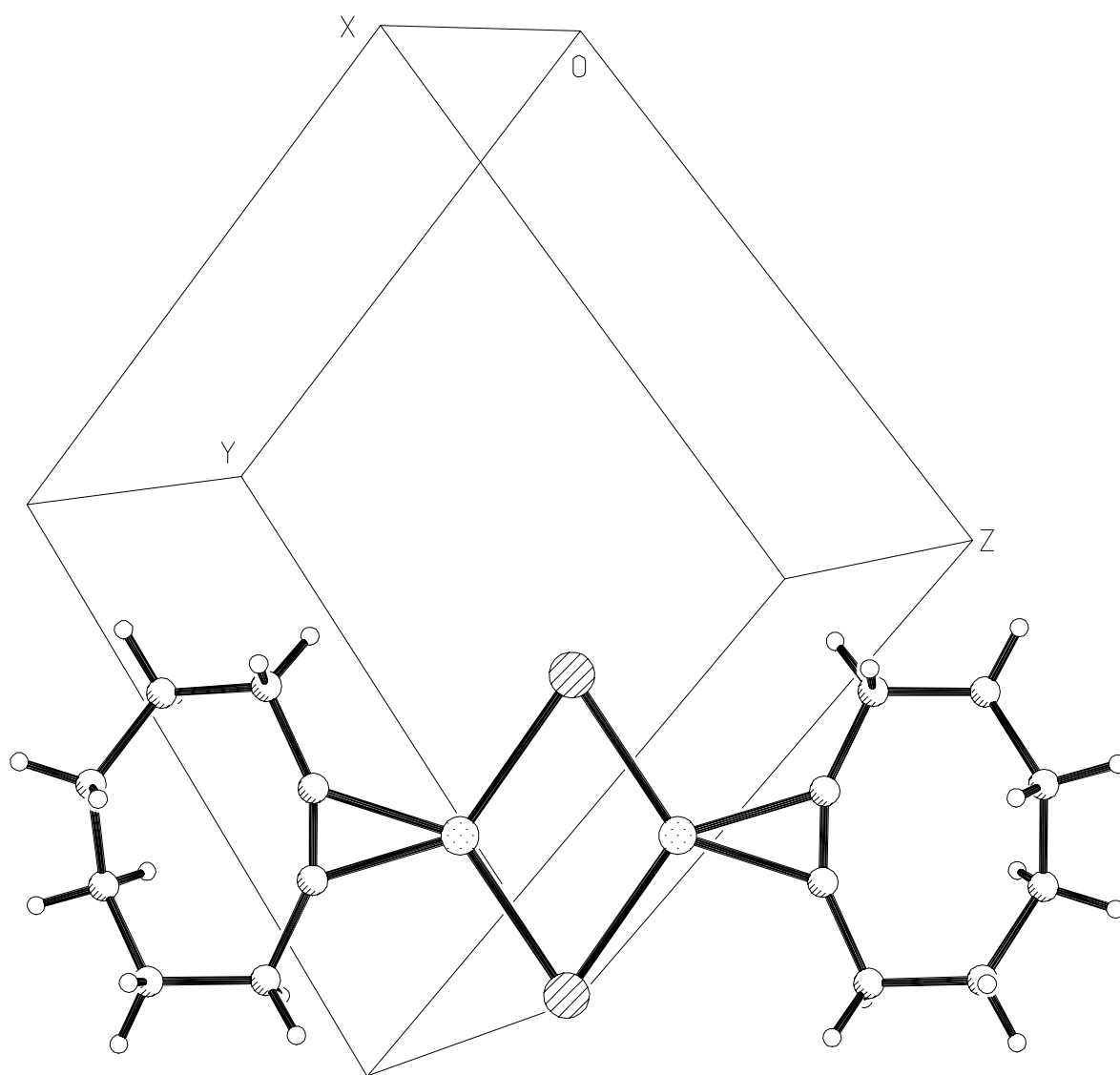


Abbildung 115: Zellzeichnung von $[\text{CuI}(\text{coct})]_2$ (**11c**)

14. Kristallographische Daten von [CuCl(coct)₂] (**14a**)

Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ ClCu
Formelmasse [g mol ⁻¹]	315.34
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> = 1310.12(2) pm <i>b</i> = 1599.06(3) pm <i>c</i> = 1516.61(10) pm <i>β</i> = 106.166(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3051.61(8)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.373
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.59 (SADABS)
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.4 x 0.3
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	58
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Unabhängige Reflexe	7874
Signifikante Reflexe <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	6192
Verfeinerte Parameter	344
Gütefaktor <i>R</i> [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.0360
Gütefaktor <i>wR</i> (alle Daten)	0.0813
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.45/-0.51
File-Bezeichnung (intern)	[CuCl(coct)2]

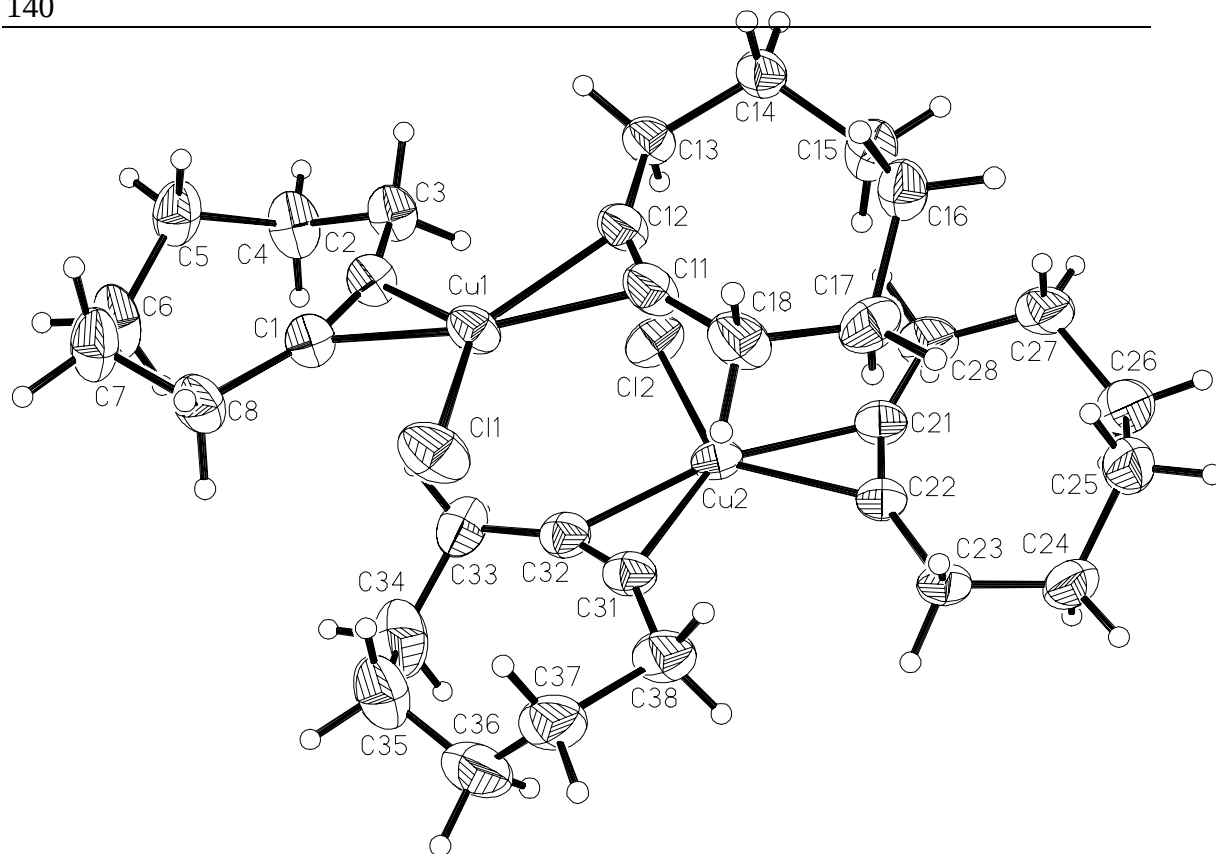


Abbildung 116: Asymmetrische Einheit von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (**14a**) (50% Ellipsoide)

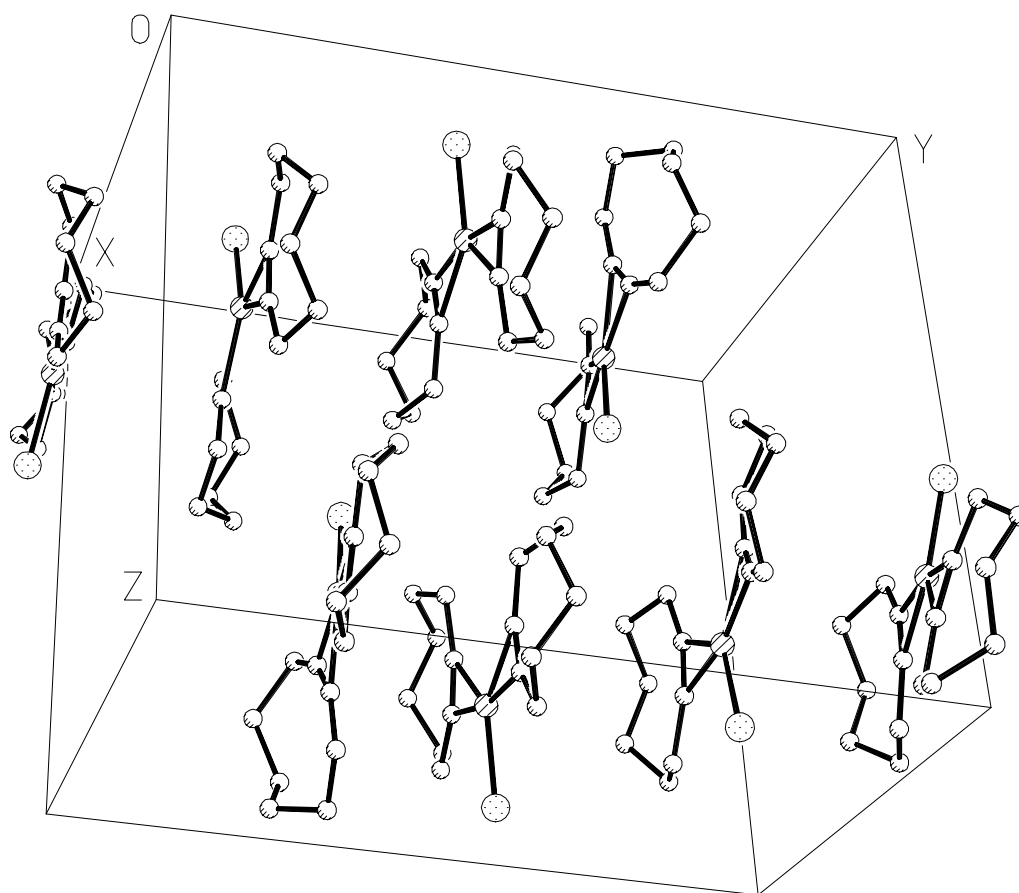


Abbildung 117: Zellzeichnung von $[\text{CuCl}(\text{coct})_2]$ (**14a**) (ohne H-Atome)

15. Kristallographische Daten von [CuBr(coct)₂] (**14b**)

Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ BrCu
Formelmasse [g mol ⁻¹]	359.80
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellparameter	a = 1479.0(9) pm b = 931.5(7) pm c = 2209.3(15) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3043.73(4)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.571
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.92 (DIFABS)
Kristalldimension [mm]	0.2 x 0.2 x 0.4
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	153
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 2, -27 ≤ l ≤ 10
Unabhängige Reflexe	3193
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2131
Verfeinerte Parameter	164
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.0483
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1417
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.62/-0.63
File-Bezeichnung (intern)	[CuBr(coct)2]

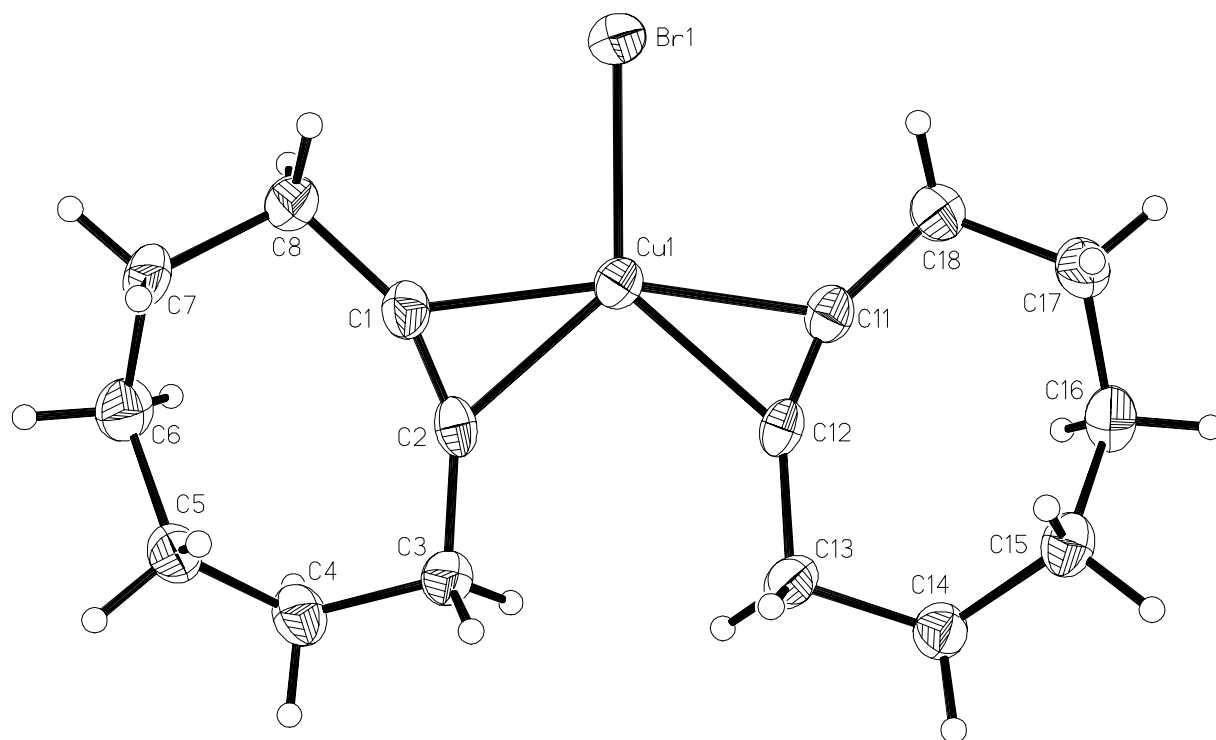


Abbildung 118: Molekülstruktur von $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (**14b**) (50% Ellipsoide)

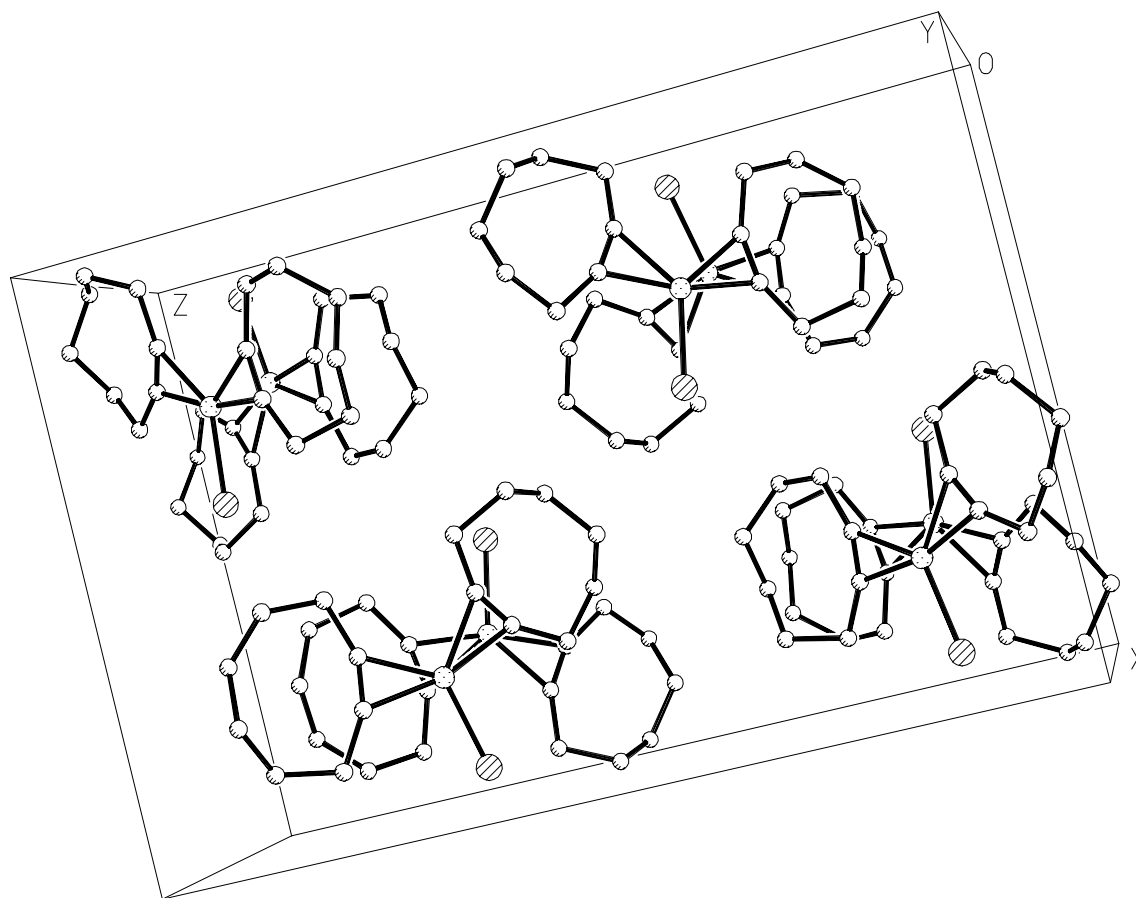


Abbildung 119: Zellzeichnung von $[\text{CuBr}(\text{coct})_2]$ (**14b**) (ohne H-Atome)

16. Kristallographische Daten von [CuI(coct)₂] (**14c**)

Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ CuI
Formelmasse [g mol ⁻¹]	406.79
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K _α]
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellparameter	a = 1510.90(1) pm b = 932.98(1) pm c = 2267.94(2) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3196.98(5)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.690
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.38 (SADABS)
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.4 x 0.2
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	57
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 30
Unabhängige Reflexe	3967
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	3239
Verfeinerte Parameter	165
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.0310
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.0723
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.30/-1.28
File-Bezeichnung (intern)	[CuI(coct)2]

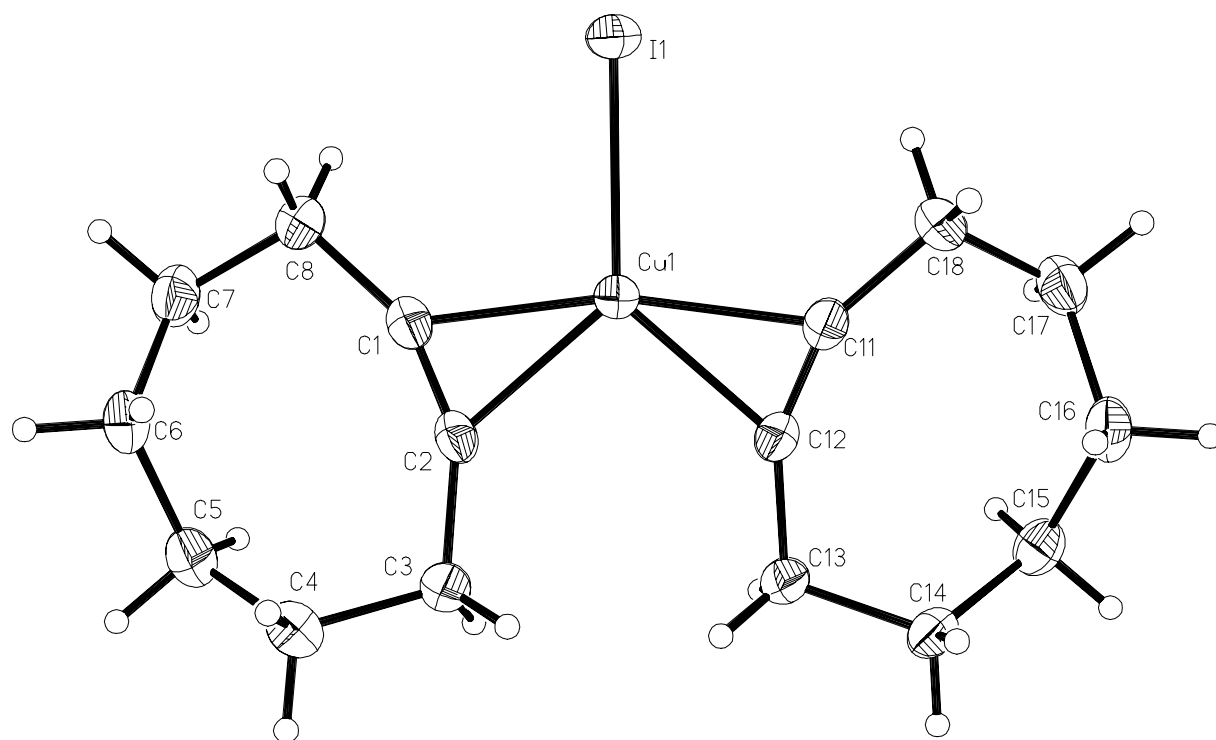


Abbildung 120: Molekülstruktur von $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**) (50% Ellipsoide)

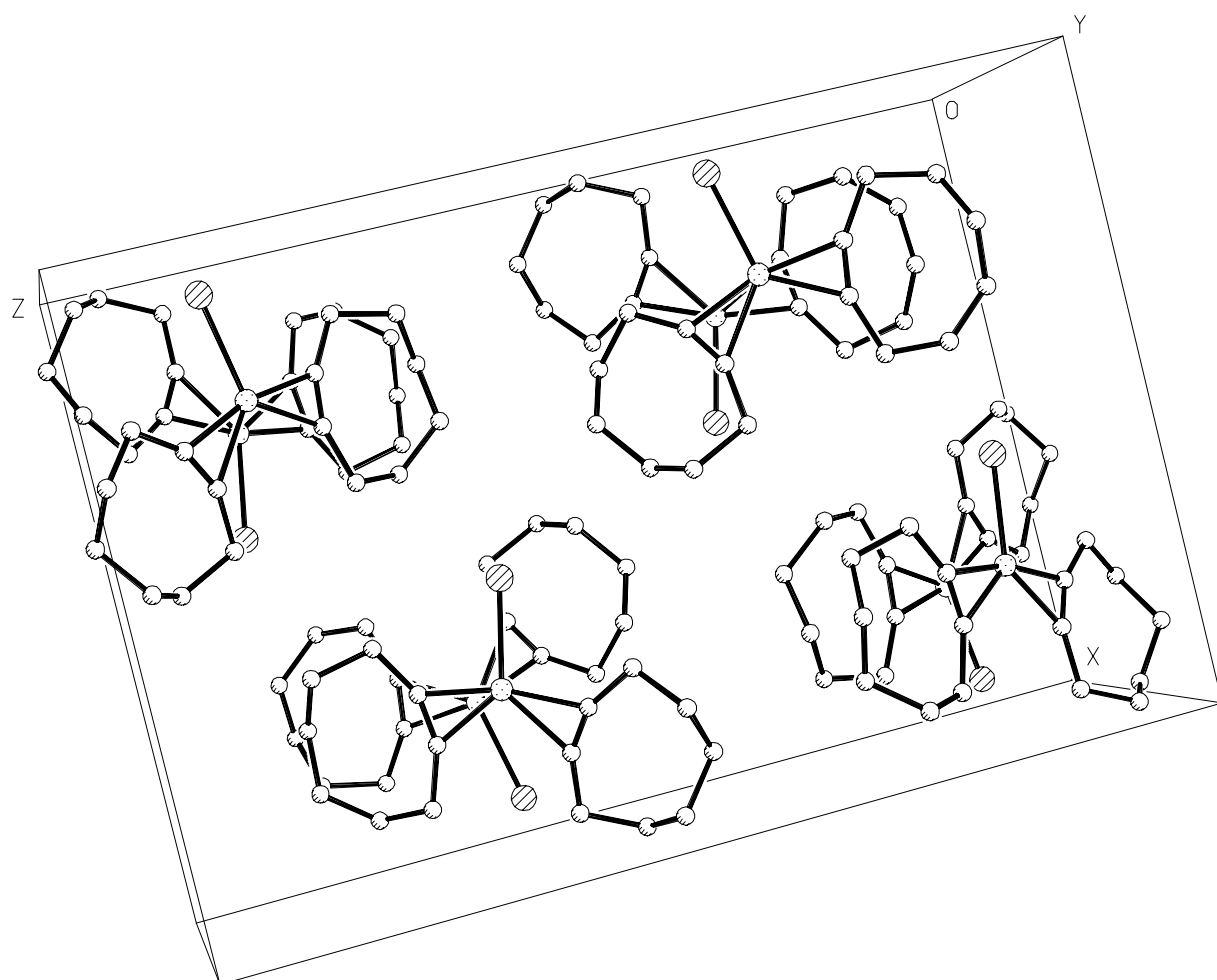


Abbildung 121: Zellzeichnung von $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**) (ohne H-Atome)

17. Kristallographische Daten von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{S}$
Formelmasse [g mol^{-1}]	563.36
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo- K_{α}]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 1340.5(3) \text{ pm}$ $b = 1160.5(2) \text{ pm}$ $c = 1483.1(3) \text{ pm}$ $\beta = 110.06(3)^{\circ}$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	2167.2(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.727
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.74 (SADABS)
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2
Beugungswinkel [$2\theta_{\text{max}};^{\circ}$]	58
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 15, -14 \leq l \leq 20$
Unabhängige Reflexe	5533
Signifikante Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	3390
Verfeinerte Parameter	215
Gütefaktor R [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	0.0466
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1183
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	1.30/-0.95
File-Bezeichnung (intern)	[Cu2Br2(coct)(tmtch)]

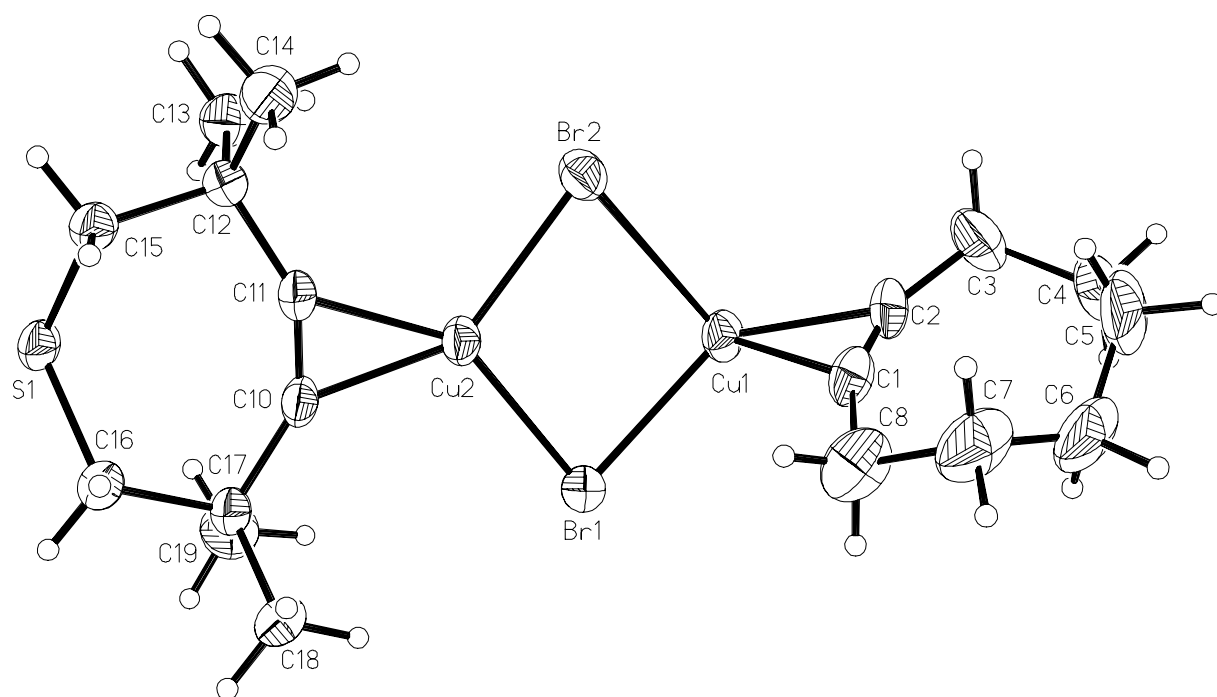


Abbildung 122: Asymmetrische Einheit von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15) (50% Ellipsoide)

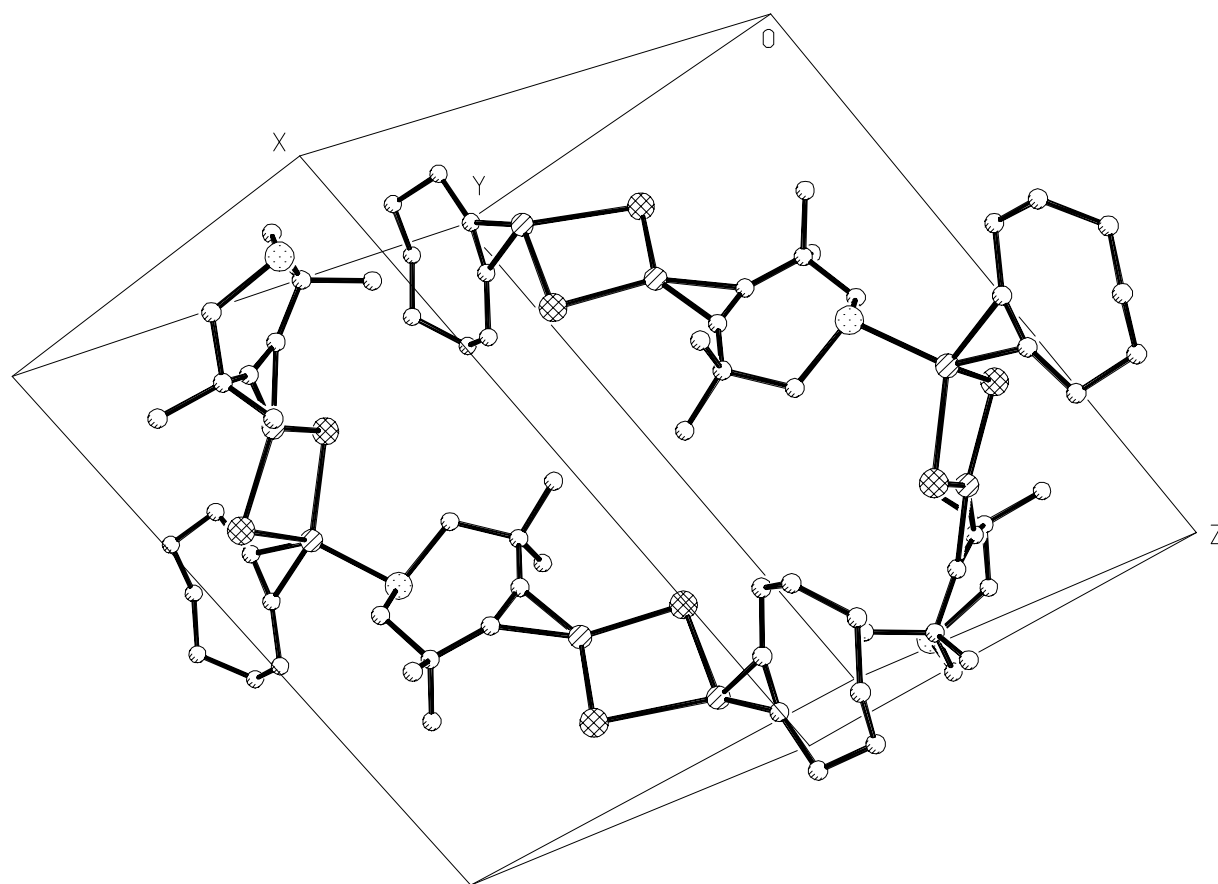


Abbildung 123: Zellzeichnung von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (15) (ohne H-Atome)

18. Kristallographische Daten von [CuBr(coct)(SMe₂)] (17)

Summenformel	C ₁₀ H ₁₈ BrCuS
Formelmasse [g mol ⁻¹]	313.75
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
Zellparameter	a = 1022.5(2) pm b = 1448.4(2) pm c = 812.0(2) pm β = 94.76(2)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1198.4(4)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.739
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.73
Kristalldimension [mm]	1.0 x 0.3 x 0.1
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	153
Indexbereich	12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 0
Unabhängige Reflexe	2515
Signifikante Reflexe F _o >4σ(F _o)	2279
Verfeinerte Parameter	123
Gütefaktor R [F _o >4σ(F _o)]	0.0385
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1060
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.72/-1.09
File-Bezeichnung (intern)	[CuBr(coct)(SMe2)]

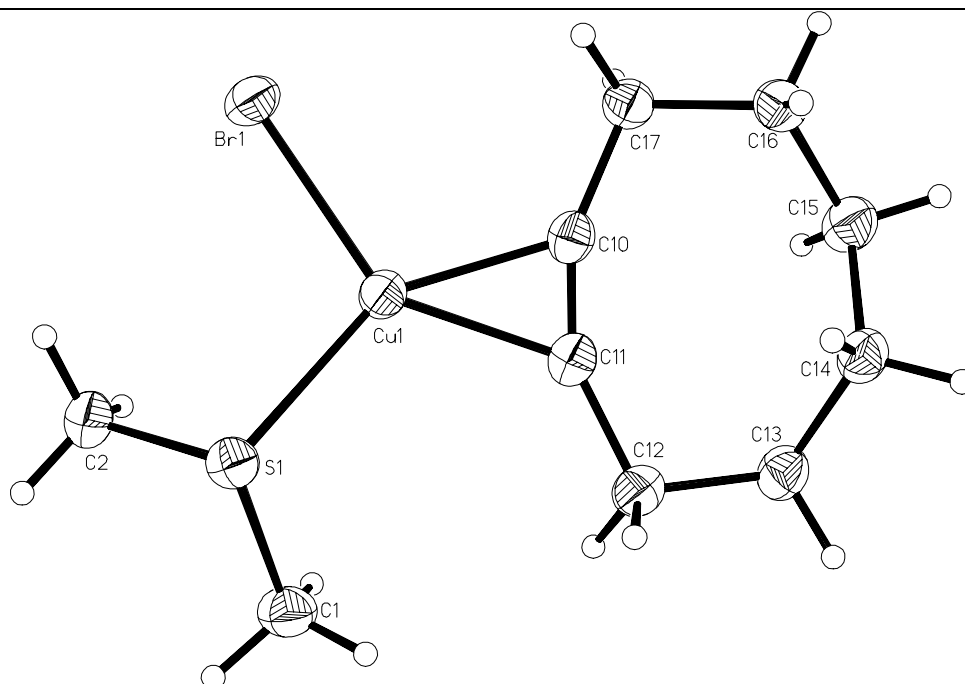


Abbildung 124: Molekülstruktur von $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (**17**) (50% Ellipsoide)

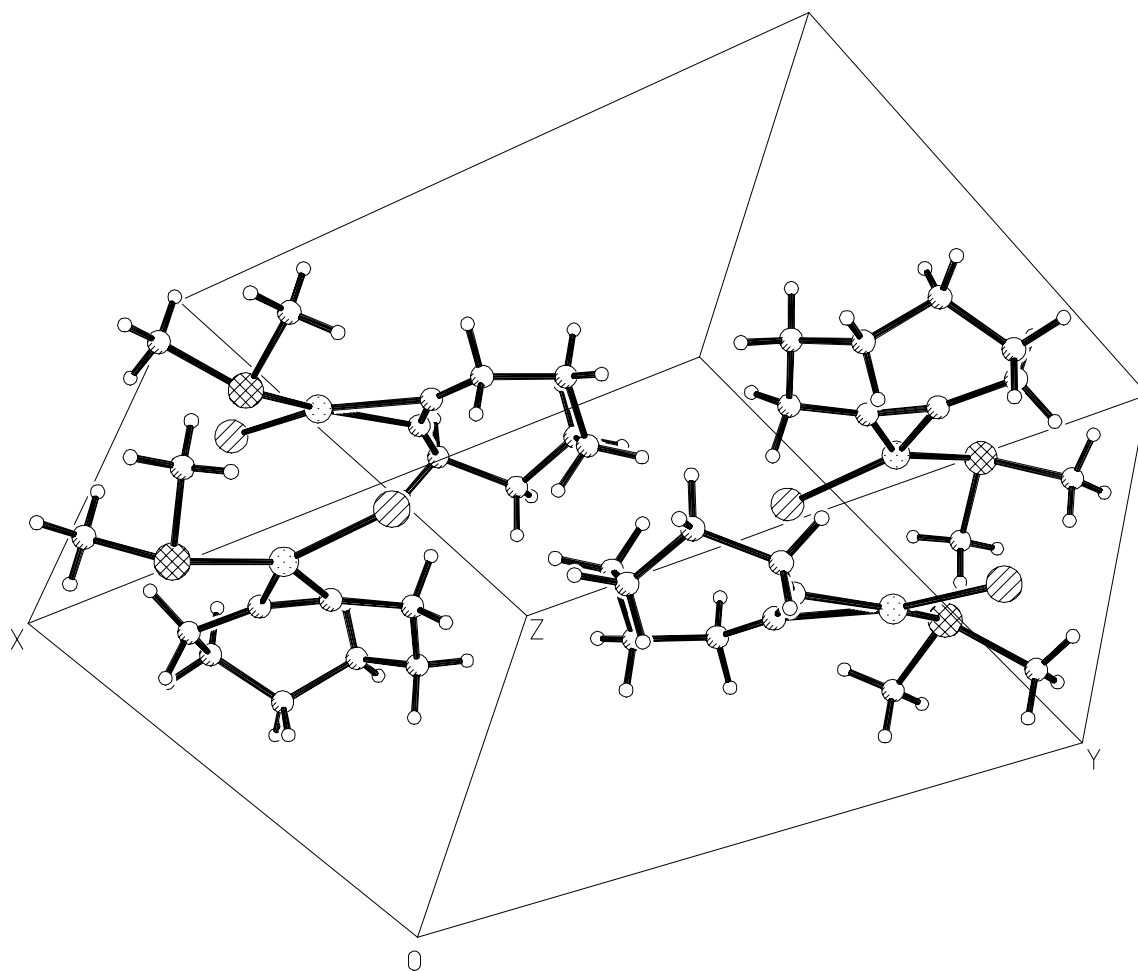


Abbildung 125: Zellzeichnung von $[\text{CuBr}(\text{coct})(\text{SMe}_2)]$ (**17**)

19. Kristallographische Daten von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**)

Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{P}_2$
Formelmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	1003.77
Diffraktometer	P4
Temperatur $[\text{° C}]$	-100
Wellenlänge $[\text{pm}]$	71.073 $[\text{Mo-K}_\alpha]$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter	$a = 1252.8(4) \text{ pm}$ $b = 1305.6(3) \text{ pm}$ $c = 1679.6(4) \text{ pm}$ $\alpha = 76.62(2)^\circ$ $\beta = 74.77(3)^\circ$ $\gamma = 64.34(3)^\circ$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	2367.4(11)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte $[\text{g/cm}^3]$	1.408
Linearer Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	2.69
Kristalldimension $[\text{mm}]$	0.6 x 0.7 x 0.5
Beugungswinkel $[2\theta_{\text{max}};^\circ]$	55
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$
Unabhängige Reflexe	9480
Signifikante Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$	6479
Verfeinerte Parameter	521
Gütefaktor $R [F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0591
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1623
Restelektronendichte $[\text{e nm}^{-3}]$	1.04/-0.87
File-Bezeichnung (intern)	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$

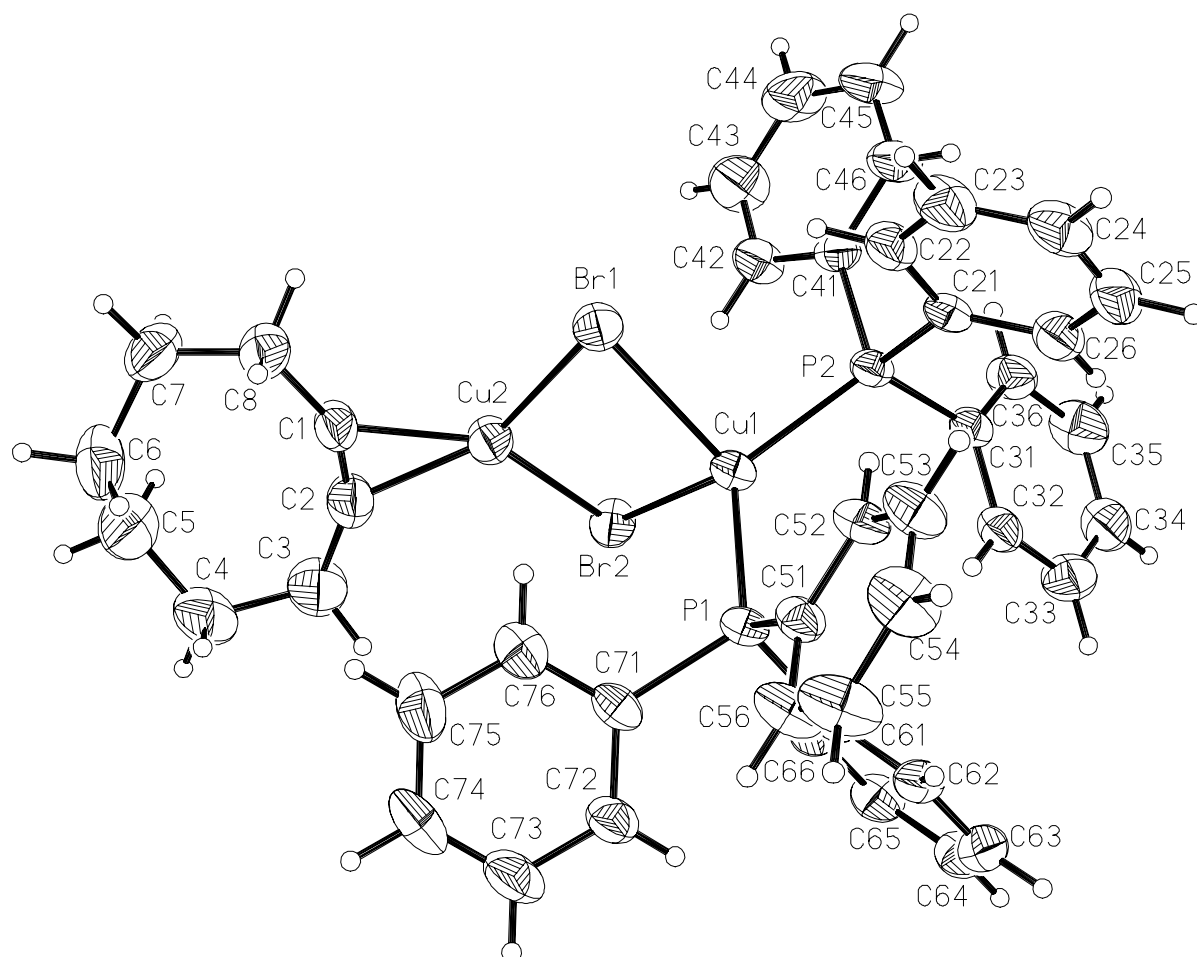


Abbildung 126: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) (50% Ellipsoide)

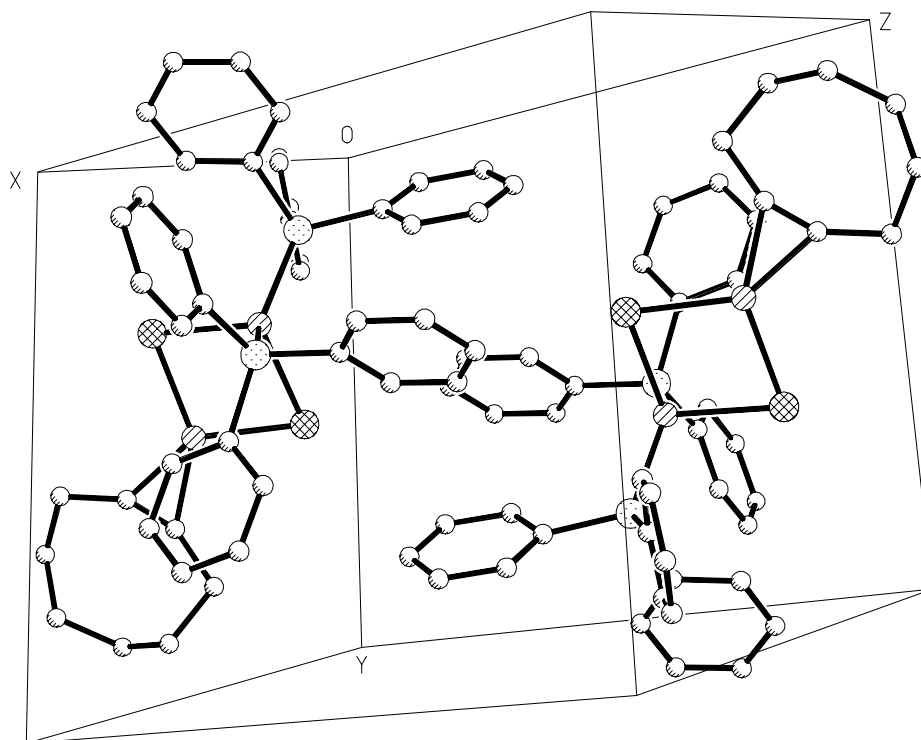


Abbildung 127: Zellzeichnung von $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) (ohne H-Atome)

20. Kristallographische Daten von [Cu(acac)(coct)] (**19**)

Summenformel	C ₁₃ H ₁₉ CuO ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	270.82
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K _α]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> = 2563.2(5) pm <i>b</i> = 473.40(10) pm <i>c</i> = 2086.6(4) pm <i>β</i> = 92.71(3)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	2529.1(9)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.423
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.30 (DIFABS)
Kristalldimension [mm]	0.2 x 0.2 x 0.4
Beugungswinkel [2θ _{max} ;°]	153
Indexbereich	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -2 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Unabhängige Reflexe	5219
Signifikante Reflexe <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	3956
Verfeinerte Parameter	316
Gütefaktor <i>R</i> [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.0519
Gütefaktor <i>wR</i> (alle Daten)	0.1864
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.67/-0.48
File-Bezeichnung (intern)	[Cu(acac)(coct)]

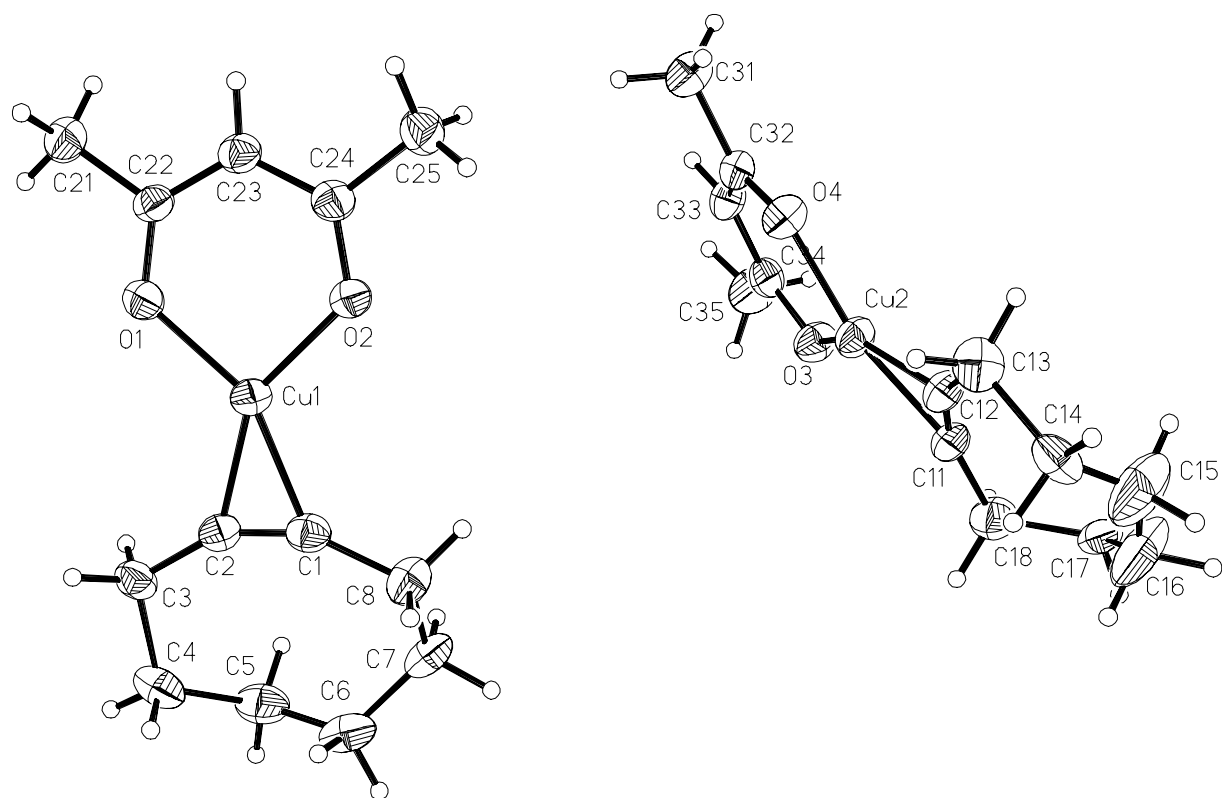


Abbildung 128: Asymmetrische Einheit von $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) (50% Ellipsoide)

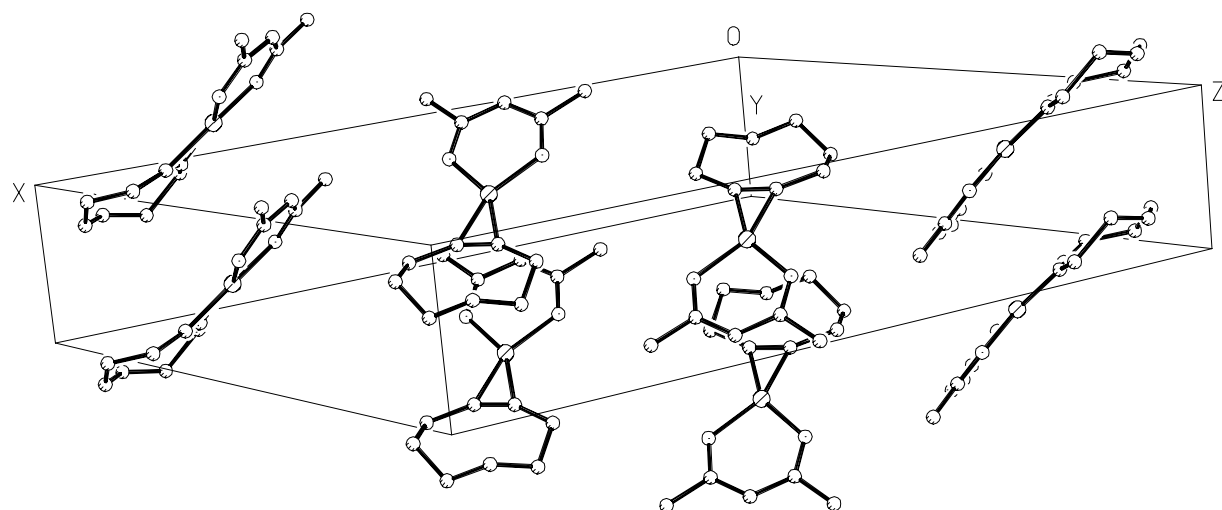


Abbildung 129: Zellzeichnung von $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) (ohne H-Atome)

5 Publikationsliste

- 1) Metallorganische Verbindungen des Kupfers. Synthese und Struktur von Komplexen des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins mit Kupfer(I)-Alkoxiden und – Carboxylaten
F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 448 (1993) C10-C12.
- 2) Metallorganische Verbindungen des Kupfers XI. Synthese und Struktur von zwei vierkernigen Alkin- μ^2 -Halogeno- μ^4 -Oxo-Kupfer(I)-Komplexen; Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin
G. Gröger, F. Olbrich, E. Weiss, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 514 (1996) 81-86.
- 3) Metallorganische Verbindungen des Kupfers XIV. Spaltung der Halogeno-Brücken in den zweikernigen Alkin-Kupfer(I)-Komplexen $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$ (X = Cl, Br, I; tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) durch die N-haltigen Lewis-Basen Ammoniak, Anilin, Pyridin und Diethylamin
G. Gröger, F. Olbrich, P. Schulte, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 557 (1998) 251
- 4) Metallorganische Verbindungen des Kupfers XVI. Synthese und Struktur von Alkin-Halogeno-Kupfer(I)-Komplexen des Typs $[\text{CuX}(\eta^2\text{-Cycloalkin})]_n$ (X = Cl, Br, I; Cycloalkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1-dioxid und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)
P. Schulte, G. Gröger, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 584 (1999) 1.
- 5) Metallorganische Verbindungen des Kupfers XVII. Zur Reaktion der Alkin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\text{S-Alkin})]$ (X = Cl, Br, I; S-Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) mit dem Chelat-Liganden N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (tmeda)
P. Schulte, G. Gröger, U. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. 625 (1999) 1447-1452.

- 6) Crystal structure of bis(isopropoxo)(oxo)tetrakis(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-cyclohept-4-yne)tetracopper(I)-n-hexane (1/1), $[\text{Cu}_4(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{O})(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, of hydroxo-isopropoxo-oxo-tetrakis(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-cyclohept-4-yne)tetracopper(I), $[\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})(\text{O})(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_4]$ and of dihydroxo-oxo-tetrakis(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-cyclohept-4-yne)tetracopper(I), $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{O})(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_4]$
F. Olbrich, G. Gröger, U. Behrens, Z. Kristallogr. NCS 214 (1999) 195-200
- 7) Metallorganische Verbindungen des Kupfers XVIII. Zur Reaktion der Alkin-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\text{S-Alkin})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{S-Alkin} = 3,3,6,6\text{-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin}$) mit den Phosphanen PMe_3 und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe)
P. Schulte, G. Gröger, U. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* 109 (1997) 194-213.
- ² P. D. Akrivos, H. J. Katsikis, A. Koumoutsis, *Coordination Chemistry Reviews* 167 (1997) 95-204.
- ³ J. T. Gill, J. J. Mayerle, P. S. Welcker, D. F. Lewis, D. A. Ucko, D. J. Barton, D. Stowens, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1155.
- ⁴ H. -K. Shin, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, T. T. Kodas, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 2954.
- ⁵ J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 839.
- ⁶ H. Maelger, Dissertation Universität Hamburg, 1993.
- ⁷ J. S. Filippio, L. E. Zyontz, J. Potenza, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1667.
- ⁸ a) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85-94.
b) M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D. M. Grove, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* 14 (1995) 1098-1100.
- ⁹ G. Wittig, S. Fischer, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3542-3552.
- ¹⁰ a) A. Krebs, H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* (1974) 2074-2084.
b) A. Krebs, H. Kimling, *Tetrahedron Lett.* (1970) 761-764.
c) A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* 83 (1971) 540-541.
- ¹¹ F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs, S. Müller, *Acta. Crystallogr., Sect. C* 46 (1990) 1650-1652.
- ¹² F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) 299-303.
- ¹³ D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Sec.* 105 (1983) 5325.
- ¹⁴ F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) 293-298.
- ¹⁵ G. Schmidt, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 509 (1996) 49-55.
- ¹⁶ F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 418 (1991) 421-429.
- ¹⁷ F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 448 (1993) C10-C12.
- ¹⁸ F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 463 (1993) 249-254.

- ¹⁹ Y. Brussaard, F. Olbrich, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 519 (1996) 115-123.
Y. Brussaard, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (1995).
- ²⁰ F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 472 (1994) 365-370.
- ²¹ G. Gröger, F. Olbrich, E. Weiss, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 514 (1996) 81-86.
- ²² F. Olbrich, G. Gröger, U. Behrens, Z. Kristallogr. NCS 214 (1999) 195-200.
- ²³ P. Schulte, Dissertation, Universität Hamburg (1997).
- ²⁴ F. Olbrich, Dissertation, Universität Hamburg (1992).
- ²⁵ R. W. Strozier, P. Caramella, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1340.
- ²⁶ A. Krebs, J. Wilke, Top. Curr. Chem. 109 (1983) 189-233.
- ²⁷ H. Schmidt, A. Schweig, A. Krebs, Tetrahedron Lett. (1974) 1471-1474.
- ²⁸ L. Ng, K. D. Jordan, A. Krebs, W. Rüger, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 7414.
- ²⁹ a) R. D. Adams, G. Chen, X. Qu, W. Wu, J. H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10977-10978.
b) R. D. Adams, G. Chen, X. Qu, W. Wu, J. H. Yamamoto, Organometallics 12 (1993) 3029-3035.
- ³⁰ G. Wittig, R. Pohlke, Chem. Ber. 94 (1961) 3276-3286.
- ³¹ G. Wittig, J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711 (1968) 65-75.
- ³² A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2153-2154.
- ³³ J. Haase, A. Krebs, Z. Naturforsch. 26a (1971) 1190-1193.
- ³⁴ W. Petersen (Arbeitsgruppe A. Krebs), Dissertation, Hamburg 1995.
- ³⁵ U. Höpfner, Dissertation, Universität Heidelberg 1979.
- ³⁶ H. H. Bartsch, H. Colberg, A. Krebs, Z. Kristallogr. 156 (1981) 10-12.
Anm.: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle mit unterschiedlicher Ringspannung. C-C≡C-Bindungswinkel: Molekül I = 151.8(6)°, 151.7(6)°; Molekül II = 146.0(8)°, 148.5(8)°.
- ³⁷ a) A. L. Spek, DIFABS, Teil des Programmsystems PLATON95, Acta Crystallogr. A46 (1990) C34.
b) N. Walker, D. Stuart, DIFABS, An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, Acta Crystallogr. A39 (1983) 158.
- ³⁸ P. Schulte, G. Schmidt, C.-P. Kramer, A. Krebs, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 530 (1997) 95.
- ³⁹ J. S. Thompson, J. F. Whitney, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5488-5490.
- ⁴⁰ J. S. Thompson, J. F. Whitney, Inorg. Chem. 23 (1984) 2813-2819.

- ⁴¹ M. Munakata, S. Kitagawa, I. Kawada, M. Maekawa, H. Shimono, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1992) 2225-2230.
- ⁴² a) G. G. Aleksandrow, I. R. Gol'ding, S. R. Sterling, A. M. Stadkov, Yu. T. Struchkow, I. A. Garbuzova and V. T. Aleksanyan, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. 12 (1980) 2679 (Engl. Transl. p. 1857).
b) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, Angew. Chem. Suppl. (1982) 1061-1071.
- ⁴³ • $G^{\ddagger} = 19.12 \cdot T_c [9.97 + \log(T_c/\bullet \cdot)]$, [J * mol⁻¹], T_c in K, • • in Hz; H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 2. Aufl. (1983).
- ⁴⁴ O. M. A. Salah, M. I. Bruce, A. D. Redhouse, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 855 (1974).
- ⁴⁵ Vivian Wing-Wah Yam, Sam Wing-Kin Choi, Chui-Ling Chan, Kung-Kai Cheung, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 2067 (1996).
- ⁴⁶ A. Kovacs, G. Frenking, Organometallics 18 (1999) 887-894.
- ⁴⁷ G. Wittig, H.-L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711 (1968) 46.
- ⁴⁸ Glen B. Robertson, Peter O. Whimp, Aust. J. Chem. 33 (1980) 1373-9.
- ⁴⁹ Ljubica Manojlovic'-Muir, Kenneth W. Muir, Robert Walker, Acta Cryst. B35 (1979) 2416-2418.
- ⁵⁰ a) P. Ganis, U. Lepore, E. Martuscelli, J. Phys. Chem. 74 (1970) 2439.
b) D. B. Dell' Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, H. Weiss, Organometallics 6 (1987) 1207.
c) P. H. M. Budzelaar, P. J. J. A. Timmermans, A. Mackor, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, Acta Crystallogr. Sect. C (Cr. Str. Comm.), 43 (1987) 2298.
d) I. Rencken, J. C. A. Boeyens, S. W. Orchard, J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 18 (1988) 293.
- ⁵¹ L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat; J. Appl. Cryst. 27 (1994) 892-900.
- ⁵² Der kovalente Radius für ein sp²-hybridisiertes Cu(I)-Ion (120 pm) wurde aus den CuR-Bindungslängen der Komplexe [(C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂]CuR, R = Methyl, Mesityl [Lit.: (a) M. D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 4817; (b) M. D. Janssen, M. Herres, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 925], und -C≡CSiMe₃ [Lit.: M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D. M. Grove, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, Organometallics 14 (1995) 1098] berechnet: Der Cu-C(Methyl)-Abstand

beträgt 196.6 pm (minus 76.5 pm für den Radius des sp^3 -C-Atoms ergibt einen Cu-Radius von 120.1 pm); der Cu-C(Mesityl)-Abstand beträgt 194.7 pm (minus 74.2 pm für den Radius des sp^2 -C-Atoms ergibt einen Cu-Radius von 120.5 pm); der Cu-C $\equiv$ CSiMe₃-Abstand beträgt 189.8 pm (minus 70.4 pm für den Radius des sp -C-Atoms ergibt einen Cu-Radius von 119.4 pm). Die Kovalenzradien der entsprechend hybridisierten C-Atome wurden [Lit.: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1987) S1] entnommen. Für die Kovalenzradien der Halogene (Cl: 99 pm, Br: 114 pm, I: 133 pm) wurde die Hälfte des Halogen-Halogen-Abstandes im gasförmigen Molekül verwendet.

- ⁵³ Der geschätzte Betrag der C $\equiv$ C-Dreifachbindungslänge liegt bei 121 pm. Die von J. Haase und A. Krebs bestimmte Länge von 123.2 pm³³ erscheint zu lang und nicht zuverlässig. Auch die von Ihnen für das Cyclooctin bestimmten Bindungslängen für die C-C-Bindungslängen von einem sp - zu einem sp^3 - (145.9 pm) und von einem sp^3 - zu einem sp^3 - (149.1 - 158.4 pm) hybridisierten Kohlenstoffatom erscheinen zu kurz bzw. zu lang. Die geschätzte C $\equiv$ C-Dreifachbindungslänge von Cyclooctin liegt zwischen Cyclononin (121.2(4) pm)^a und dem Cycloheptin TMTCH (120.9(9) pm)^b.

^a V. Typke, J. Haase, A. Krebs: J. Mol. Struct. 56 (1979) 77.

^b J. Haase, A. Krebs, Z. Naturforsch., 27a (1972) 624-627.

- ⁵⁴ T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, The Chemistry of Metal CVD, VCH Verlagsgesellschaft, (1994) und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁵ K. M. Chi, H. -K. Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, Inorg. Chem. 30 (1991) 4293.
- ⁵⁶ a) H.-K. Shin, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, T. T. Kodas, Polyheron 10 (1991) 645.
 b) H.-K. Shin, K. M. Chi, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, Inorg. Chem. 31 (1992) 424.
 c) K. M. Chi, T. S. Corbitt, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, J. Organomet. Chem. 449 (1993) 181.
 d) D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. A (1970) 367.
- ⁵⁷ a) G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, Organometallics 4 (1985) 830.
 b) J. A. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts, A. K. Hochberg, J. de Phys. IV Col. C2 (1991) 271.

- c) K. M. Chi, H. -K. Shin, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, T. T. Kodas, *Polyheron* 10 (1991) 2293.
- d) T. H. Baum, C. E. Larson, G. May, *J. Organomet. Chem.* 425 (1992) 189.
- 58 a) T. H. Baum, C. E. Larson, *Chem. Mater.* 4 (1991) 365.
- b) T. H. Baum, C. E. Larson, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 154.
- 59 H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, *Chem. Ber.* 128 (1995) 525.
- 60 T. H. Baum, C. E. Larson, *Chem. Mater.* 4 (1992) 4293.
- 61 G. Schmidt, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 503 (1995) 101-109.
- 62 a) V. G. Albano, P. L. Bellon, G. Ciani, M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 171.
- b) P. G. Eller, G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2454.
- 63 H. C. Rübcke, J. Kopf, CADSHEL, Program for data reduction of Enraf-Nonius CAD4 data, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg (1987).
- 64 Siemens Industrial Automation, SAINT, Program for data reduction, 1995.
- 65 G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS-Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- 66 G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- 67 G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- 68 N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. C.(Cr. Str. Comm.)* 44 (1988) 272.
- 69 Siemens Analytical X-Ray Instruments, SADABS, Program for area detector absorption corrections.
- 70 ChemCAT1,
Ausgabe 3/98, Merck KGaA, Darmstadt.
- 71 H. O. House, C.-Y. Chu, J. M. Wilkins, M. J. Umen, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1460.
- 72 L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Synthesis* (1978) 290.