Liganden mit N/S-Donorsets in der Münzmetallchemie:

Modellkomplexe für Methanobactin und multinukleare, lumineszierende Pyrazolat-Komplexe

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Ann Christin Jahnke
aus Göttingen

Göttingen 2012

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Korreferent: Prof. Dr. Ulf Diederichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2012

Inhaltsverzeichnis

VERSCHIEDENE ASPEKTE DER MÜNZMETALLCHEMIE 1

I KUPFER(I)-KOMPLEXE INSPIRIERT VOM METHANOBACTIN 3

I.1 Einleitung 3

I.1.1 Kupfer in biologischen Prozessen 3

I.1.2 Der Kupfertransport in methanotrophen Bakterien 5

I.1.3 Kupferkomplexe mit $\{N_2S_2\}$-Donorset 8

I.2 Zielsetzung 11

I.3 Liganden 12

I.3.1 Synthese des Grundbausteins **VIII** 12

I.3.2 Synthese bidentater Liganden 13

I.3.3 Versuche zur Synthese tetradentater Liganden 15

I.3.4 Zusammenfassung 19

I.4 Kupfer(I)-Komplexe 21

I.4.1 Synthese und Struktur 21

I.4.2 Untersuchungen in Lösung 24

I.4.3 Zusammenfassung 28

II SYNTHESE PYRAZOLAT-BASIERTER MÜNZMETALL-KOMPLEXE MIT DOPPELRING-STRUKTUR UND UNTERSUCHUNG IHRER LUMINESZENZ-EIGENSCHAFTEN 29

II.1 Einleitung 29

II.1.1 Strukturelle Eigenschaften von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen 29

II.1.2 Lumineszenz-Eigenschaften von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen 35

II.1.3 Pyrazolat-Komplexe mit chelatisierenden Seitenarmen 37

II.2 Zielsetzung 41

II.3 Liganden 43

II.3.1 Synthese der Grundbausteine 43

II.3.2 Synthese der Liganden $\mathbf{HL^{1H}}$ - $\mathbf{HL^{4H}}$ und $\mathbf{HL^{1Ph}}$ - $\mathbf{HL^{4Ph}}$ 45

II.3.3 Zusammenfassung 46

II.4 Precursor-Komplexe 47
II.4.1 Silberkomplexe des Typs [$\mathbf{L^x}$Ag]$_3$ 47
II.4.1.1 Synthese und Struktur 47
II.4.1.2 Untersuchungen in Lösung 53
II.4.2 Goldkomplexe des Typs [$\mathbf{L^x}$Au]$_3$ 56
II.4.2.1 Synthese und Struktur 56
II.4.2.2 Untersuchungen in Lösung 62
II.4.3 Zusammenfassung 64
II.5 Doppelring-Komplexe 65
II.5.1 Pyrazolat-Komplexe des Typs [$\mathbf{L^x}$M^{1}M^2(Y)]$_n$ (M^1 = Au; M^2 = Ag) 65
II.5.1.1 Synthese und Struktur von [$\mathbf{L^x}$AuAg(BF$_4$)]$_4$ 65
II.5.1.2 Untersuchung von [$\mathbf{L^x}$AuAg(BF$_4$)]$_4$ in Lösung 70
II.5.1.3 Synthese und Struktur von [$\mathbf{L^x}$AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ und [$\mathbf{L^x}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$ 75
II.5.1.4 Untersuchung von [$\mathbf{L^x}$AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ und [$\mathbf{L^x}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$ in Lösung 80
II.5.1.5 Zusammenfassung 80
II.5.2 Pyrazolat-Komplexe des Typs [$\mathbf{L^x}$M^{1}M^2(Y)]$_n$ (M^1 = M^2 = Ag) 82
II.5.2.1 Synthese und Struktur von [$\mathbf{L^x}$Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ 82
II.5.2.2 Untersuchung von [$\mathbf{L^x}$Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ in Lösung 85
II.5.2.3 Synthese und Struktur von [$\mathbf{L^{3Ph}}$Ag$_2$(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ und [$\mathbf{L^{1Ph}}$Ag$_2$(SbF$_6$)]$_4$ 88
II.5.2.4 Untersuchung von [$\mathbf{L^{1Ph}}$Ag$_2$(SbF$_6$)]$_4$ und [$\mathbf{L^{3Ph}}$Ag$_2$(SbF$_6$)]$_4$ in Lösung 93
II.5.2.5 Zusammenfassung 94
II.5.3 Pyrazolat-Komplexe des Typs [$\mathbf{HL^x}$Ag(Y)]$_n$ 95
II.5.3.1 Synthese und Struktur von [$\mathbf{HL^{4Ph}}$Ag(SbF$_6$)]$_n$ 95
II.5.3.2 Untersuchung von [$\mathbf{HL^{4Ph}}$Ag(SbF$_6$)]$_2$ in Lösung 97
II.5.3.3 Zusammenfassung 98
II.5.4 Pyrazolat-Komplexe mit multidentaten Seitenarmen 99
II.5.4.1 Synthese von [$\mathbf{L^S}$Ag]$_3$ und Untersuchung des Komplexes in Lösung 99
II.5.4.2 Synthese von [$\mathbf{L^S}$Ag$_2$Y]$_n$ und Untersuchung in Lösung 100

II.5.4.3 Zusammenfassung 102
II.5.5 Ausblick 103
II.6 Lumineszenz-Eigenschaften 104
II.6.1 Lumineszenz-Eigenschaften von Komplexen des Typs [$\mathbf{L^x}M^1M^2(Y)]_4$ in Lösung 104
II.6.1.1 Untersuchung der Komplexe [$\mathbf{L^x}AuAg(Y)]_4$ in Lösung 105
II.6.1.2 Untersuchung der Komplexe [$\mathbf{L^x}Ag_2(Y)]_4$ in Lösung 109
II.6.1.3 Zusammenfassung 110
II.6.2 Lumineszenz-Eigenschaften von Komplexen des Typs [$\mathbf{L^x}M^1M^2(Y)]_4$ im Festkörper 111
II.6.2.1 Untersuchung der Komplexe [$\mathbf{L^x}AuAg(Y)]_4$ im Festkörper 111
II.6.2.2 Untersuchung der Komplexe [$\mathbf{L^x}Ag_2(Y)]_4$ im Festkörper 114
II.6.2.3 Untersuchung des Komplexes [$\mathbf{L^{3H}}AuAg(BF_4)]_4$ (**12$^{\mathbf{H}}$**) auf Vapochromismus 116
II.6.2.4 Zusammenfassung 118
II.6.3 Ausblick 119
III ZUSAMMENFASSUNG 120
III.1 Kapitel I 120
III.2 Kapitel II 121
IV EXPERIMENTELLER TEIL 127
IV.1 Allgemeines und Analytik 127
IV.2 Synthesen 129
IV.2.1 Allgemeine Synthesevorschriften 129
IV.2.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift A 129
IV.2.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift B 129
IV.2.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift C 130
IV.2.1.4 Allgemeine Synthesevorschrift D 130
IV.2.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift E 131
IV.2.1.6 Allgemeine Synthesevorschrift F 131
IV.2.1.7 Allgemeine Synthesevorschrift G 132
IV.2.2 Ligandsynthese 133

IV.2.2.1 Synthese (Z)-4-((Ethylthio)methylen)-2-phenyl-5(4H)-oxazolon (**L**^{Et}) 133
IV.2.2.2 (Z)-4-((2-Methoxyphenylthio)methylen)-2-phenyl-5(4H)-oxazolon (**L**^{PhOMe}) 134
IV.2.2.3 3,5-Bis((methylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL**^{1Ph}) 134
IV.2.2.4 3,5-Bis((4-fluorphenylthio)methyl)-1H-pyrazol (**HL**^{2H}) 135
IV.2.2.5 3,5-Bis((4-fluorphenylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL**^{2Ph}) 136
IV.2.2.6 3,5-Bis((phenylthio)methyl)-1H-pyrazol (**HL**^{3H}) 137
IV.2.2.7 3,5-Bis((phenylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL**^{3Ph}) 137
IV.2.2.8 3,5-Bis((benzylthio)methyl)-1H-pyrazol (**HL**^{4H}) 138
IV.2.2.9 3,5-Bis((benzylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL**^{4Ph}) 138
IV.2.3 Synthese der Kupfer(I)-Komplexe 139
IV.2.3.1 Synthese von [**L**^{Et}Cu(SO_3CF_3)]$_2$ (**1**) 139
IV.2.3.2 Synthese von [**L**^{PhOMe}Cu(SO_3CF_3)]$_2$ (**2**) 140
IV.2.4 Synthese der Komplexe vom Typ [**L**^{x}M^{1}]$_3$ (M^{1} = Ag, Au) 141
IV.2.4.1 Synthese von [**L**^{1H}Ag]$_3$ (**3**^{H}) 141
IV.2.4.2 Synthese von [**L**^{1Ph}Ag]$_3$ (**3**^{Ph}) 142
IV.2.4.3 Synthese von [**L**^{2H}Ag]$_3$ (**4**^{H}) 143
IV.2.4.4 Synthese von [**L**^{2Ph}Ag]$_3$ (**4**^{Ph}) 144
IV.2.4.5 Synthese von [**L**^{3H}Ag]$_3$ (**5**^{H}) 145
IV.2.4.6 Synthese von [**L**^{3Ph}Ag]$_3$ (**5**^{Ph}) 146
IV.2.4.7 Synthese von [**L**^{4H}Ag]$_3$ (**6**^{H}) 147
IV.2.4.8 Synthese von [**L**^{4Ph}Ag]$_3$ (**6**^{Ph}) 148
IV.2.4.9 Synthese von [**L**^{1H}Au]$_3$ (**7**^{H}) 149
IV.2.4.10 Synthese von [**L**^{2H}Au]$_3$ (**8**^{H}) 149
IV.2.4.11 Synthese von [**L**^{2Ph}Au]$_3$ (**8**^{Ph}) 150
IV.2.4.12 Synthese von [**L**^{3H}Au]$_3$ (**9**^{H}) 151
IV.2.4.13 Synthese von [**L**^{3Ph}Au]$_3$ (**9**^{Ph}) 152
IV.2.4.14 Synthese von [**L**^{4H}Au]$_3$ (**10**^{H}) 153
IV.2.4.15 Synthese von [**L**^{4Ph}Au]$_3$ (**10**^{Ph}) 154
IV.2.5 Synthese von Komplexen des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ 155
IV.2.5.1 Synthese von [**L**^{2H}AuAg(BF_4)]$_4$ (**11**^{H}) 155
IV.2.5.2 Synthese von [**L**^{2Ph}AuAg(BF_4)]$_4$ (**11**^{Ph}) 156
IV.2.5.3 Synthese von [**L**^{3H}AuAg(BF_4)]$_4$ (**12**^{H}) 157

IV.2.5.4 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{3Ph}}$AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**12$^{\mathbf{Ph}}$**) 158
IV.2.5.5 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4H}}$AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**13$^{\mathbf{H}}$**) 159
IV.2.5.6 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4Ph}}$AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**13$^{\mathbf{Ph}}$**) 160
IV.2.5.7 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{2Ph}}$AuAg(SO$_3CF_3$)]$_4$ (**14$^{\mathbf{Ph}}$**) 161
IV.2.5.8 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4H}}$AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ (**15$^{\mathbf{H}}$**) 162
IV.2.5.9 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4Ph}}$AuAg(SO$_3CF_3$)]$_4$ (**15$^{\mathbf{Ph}}$**) 163
IV.2.5.10 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{2Ph}}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$ (**16$^{\mathbf{Ph}}$**) 164
IV.2.5.11 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4H}}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$ (**17$^{\mathbf{H}}$**) 165
IV.2.5.12 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4Ph}}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$ (**17$^{\mathbf{Ph}}$**) 166
IV.2.6 Synthese von Komplexen des Typs [$\mathbf{L}^{\mathbf{x}}$Ag$_2$(Y)]$_4$ 167
IV.2.6.1 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{2H}}$Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ (**18$^{\mathbf{H}}$**) 167
IV.2.6.2 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{2Ph}}Ag_2$(BF$_4$)]$_4$ (**18$^{\mathbf{Ph}}$**) 168
IV.2.6.3 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{3H}}$Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ (**19$^{\mathbf{H}}$**) 169
IV.2.6.4 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{3Ph}}Ag_2$(BF$_4$)]$_4$ (**19$^{\mathbf{Ph}}$**) 170
IV.2.6.5 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{4H}}$Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ (**20$^{\mathbf{H}}$**) 171
IV.2.6.6 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{1Ph}}Ag_2$(SbF$_6$)]$_4$ (**21$^{\mathbf{Ph}}$**) 172
IV.2.6.7 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{3Ph}}Ag_2$(SO$_3CF_3$)]$_2$ (**22$^{\mathbf{Ph}}$**) 173
IV.2.6.8 Synthese von [$\mathbf{HL}^{\mathbf{4Ph}}$Ag(SbF$_6$)]$_2$ (**23$^{\mathbf{Ph}}$**) 174
IV.2.7 Synthese von Komplexe mit multidentaten Seitenarmen 175
IV.2.7.1 Synthese von [$\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$Ag]$_3$ (**24$^{\mathbf{H}}$**) 175

IV.3 Röntgenographischer Anhang 176
IV.3.1 Verbindung **L$^{\mathbf{Et}}$**, **1**, **2**, **3$^{\mathbf{H}}$**, **11$^{\mathbf{H}}$**, **12$^{\mathbf{Ph}}$** und **19$^{\mathbf{Ph}}$** 176
IV.3.2 Verbindungen **4$^{\mathbf{Ph}}$**, **5$^{\mathbf{Ph}}$**, **8$^{\mathbf{H}}$**, **8$^{\mathbf{Ph}}$**, **9$^{\mathbf{Ph}}$**, **10$^{\mathbf{Ph}}$**, **12$^{\mathbf{H}}$**, **15$^{\mathbf{H}}$**, **16$^{\mathbf{Ph}}$**, **17$^{\mathbf{Ph}}$**, **22$^{\mathbf{Ph}}$** und **23$^{\mathbf{Ph}}$** 176
IV.3.3 Verbindung **21$^{\mathbf{Ph}}$** 176

Anhang A 186

Anhang B 187

Anhang C 195

V ALLGEMEINER ANHANG 203

V.1 Literaturverzeichnis 203

V.2 Formelübersicht 210

V.3 Abkürzungsverzeichnis 216

Verschiedene Aspekte der Münzmetallchemie

Etwa im 7. Jahrhundert vor Christus wurde die erste Münze aus Edelmetallen geprägt. Dieses Ereignis beeinflusste den direkten Handel nachhaltig.[1] Selbst in der Neuzeit werden immer noch Edelmetalle in der Münzprägung verwendet, da sich diese durch ihre Korrosionsbeständigkeit über Jahrhunderte bewährt haben. Zur Gruppe dieser Edelmetalle, die häufig aufgrund ihrer Anwendung als Münzmetalle bezeichnet werden, gehören die Elemente Kupfer, Silber und Gold.[1-2]

Obwohl die Metalle derselben Gruppe im Periodensystem zugeordnet sind, existieren deutliche Unterschiede wie z.B. bei den Oxidationsstufen und dem Koordinationsverhalten. So liegen Kupferionen hauptsächlich in den Oxidationsstufen +I/+II und Silberionen in der Oxidationsstufe +I vor, wohingegen Goldionen bevorzugt in den Oxidationsstufen +I und +III auftreten. Ebenso wie die verschiedenen Oxidationsstufen variieren auch die Koordinationszahlen der Metalle in Komplexverbindungen. So bevorzugen z.B. die monovalenten Metallionen von Silber und Gold die Koordinationszahl Zwei, wohingegen die analogen Kupfer(I)-Ionen eine Koordinationszahl von Drei oder Vier anstreben.[2]

Unabhängig von ihrem unterschiedlichen Koordinationsverhalten entsprechen die monovalenten Münzmetalle nach dem *Pearson-Konzept* weichen Lewis-Säuren. Sie bevorzugen demnach Bindungspartner mit S-Liganden sowie weiche N-Donoren, wie sie in Pyridinen, Pyrazolen, Imidazolen oder Nitrilen vorliegen.[2-3]

Bei Betrachtung der monovalenten Münzmetalle aus biologischer Sicht sind in erster Linie nur die Kupferionen von essentieller Bedeutung. Ein klassisches Beispiel für einen in der Natur vorkommenden Kupfer(I)-Komplex ist das aktive Zentrum von Blauen Kupferproteinen. Die Aufgabe der Kupferionen innerhalb dieses Proteins liegt im reversiblen Elektronentransport. Neben diesem existieren zahlreiche weitere Beispiele, die in ihrem aktiven Zentrum Kupfer(I)-bzw. Kupfer(II)-Ionen besitzen. Die Aufgaben der Kupferionen innerhalb dieser Proteine sind sehr vielfältig und umfassen neben dem reversiblen Elektronentransport wichtige Funktionen beim Sauerstoff-Metabolismus sowie der Beseitigung von zellschädigenden Substanzen. Darüber hinaus besitzen die einzelnen Organismen teilweise aufwendige Transportmechanismen, die die Zugäng-

lichkeit der Kupferionen gewährleisten.[3-4] Diesem Aspekt widmet sich das Kapitel I dieser Doktorarbeit.

Neben den bisher genannten Aufgaben wurden bei einigen Proteinen, unabhängig von ihrer chemischen Funktion, besondere physikalische Eigenschaften beobachtet. So weisen Metallothioneine, die aufgrund ihrer schwefelreichen Umgebung in der Lage sind eine Vielzahl von Metallionen der d^{10}-Konfiguration zu koordinieren, eine Photolumineszenz auf.[5] Dieses Phänomen wurde bereits seit den 80er Jahren in polynuklearen d^{10}-Metall-Komplexen beobachtet. Neben besonders schwefelreichen Liganden (vgl. Metallothioneine) werden bei diesen Metall-Komplexen häufig auch Liganden mit Stickstoffdonoren vorgefunden.[6] Aufgrund ihrer ausgeprägten Lumineszenz-Eigenschaften sind Komplexe mit Pyrazolat-Liganden eine wichtige Klasse auf diesem Gebiet geworden.[7-10] Das Kapitel II dieser Arbeit beschreibt die Synthese von neuartigen Komplexen dieser Verbindungsklasse und die Studie ihrer Lumineszenz-Eigenschaften.

I Kupfer(I)-Komplexe inspiriert vom Methanobactin

I.1 Einleitung

I.1.1 Kupfer in biologischen Prozessen

Das Element Kupfer ist an diversen biologischen Prozessen beteiligt und wird sowohl im menschlichen Körper als auch in Pflanzen und Tieren vorgefunden. Kupferionen sind Bestandteil von aktiven Zentren einiger Proteine und Enzyme, die wichtige Aufgaben beim Elektronentransport, Metabolismus von Sauerstoff und der Beseitigung von zellschädigenden Substanzen übernehmen.[3-4]

Die klassischen Oxidationsstufen, die für Kupferionen in Metalloproteinen gefunden werden, sind +I und +II. Nach dem *Pearson-Konzept* entsprechen Kupfer(I)-Ionen weichen Lewis-Säuren, wohingegen Kupfer(II)-Ionen als mittelharte Lewis-Säuren betrachtet werden. Diese Einordnung erklärt warum Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen unterschiedliche Donoratome innerhalb der Koordinationsumgebungen bevorzugen. Darüber hinaus bewirken die unterschiedlichen Oxidationsstufen und die daraus resultierenden Elektronenkonfigurationen unterschiedliche Koordinationsgeometrie.[2-3]

Kupfer(I)-Ionen besitzen eine d^{10}-Elektronenkonfiguration und somit eine geschlossene Valenzschale. Die bevorzugten Koordinationszahlen und korrespondierenden Geometrien sind zwei (linear), drei (trigonal-planar) sowie vier (tetraedrisch). Aufgrund des weichen Charakters werden diese Kupfer(I)-Ionen bevorzugt von S-Liganden sowie weichen N-Donoren, wie sie in Pyridinen, Imidazolen oder Nitrilen gefunden werden, koordiniert.[2-3]

Kupfer(II)-Ionen besitzen eine d^9-Elektronenkonfiguration. Die bevorzugten Koordinationszahlen und Geometrien sind vier (quadratisch-planar), fünf (quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal) sowie sechs (verzerrt-oktaedrisch), wobei die Verzerrung im oktaedrischen Fall durch den Jahn-Teller-Effekt bedingt ist. Durch den vergleichsweise harten Lewis-Säure Charakter werden Kupfer(II)-Ionen bevorzugt von O-Liganden wie z.B. Carboxylat, sowie aliphatischen N-Donoren koordiniert.[2-3, 11]

Damit Metallionen den aktiven Zentren der entsprechenden Proteine zur Verfügung stehen, müssen diese zunächst vom Organismus absorbiert, transportiert und gegebenenfalls gespeichert werden. Um unerwünschte Reaktionen durch ungebundene

Metallionen zu vermeiden, unterliegen alle Prozesse einer strengen Regulierung. Der Eisen-Metabolismus ist der bisher am besten untersuchte Prozess, da Eisen in biologischen Systemen am häufigsten vorkommt. Für andere Elemente wie zum Beispiel Kupfer existieren deutlich weniger Studien. Prinzipiell wird aber ein vergleichbarer Mechanismus angenommen.[4]

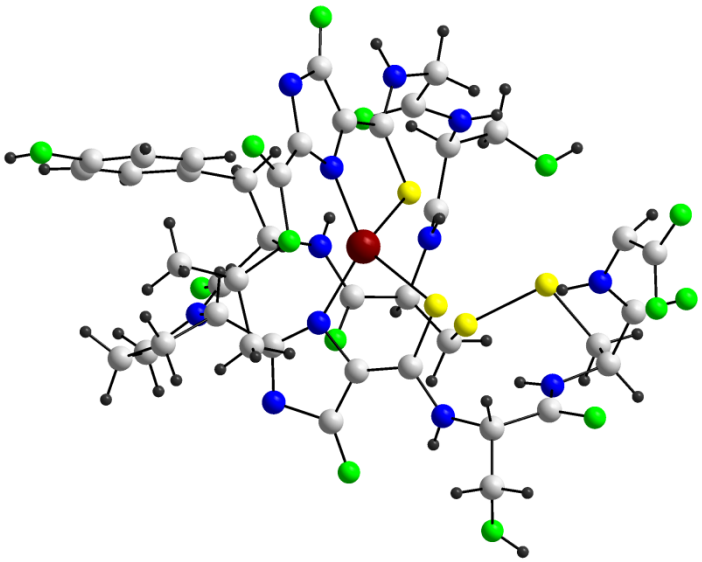
Bezogen auf die Aufnahme und den Transport der Eisenionen lassen sich die Organismen in drei Klassen unterteilen. Mikroorganismen wie Hefe, Bakterien oder Pilze besitzen niedermolekulare Verbindungen, die gesammelt unter dem Begriff Siderophore geführt werden. Bei Pflanzen wird in passender Analogie der Begriff Phytosiderophore verwendet. In höheren Organismen werden die Aufnahme und der Transport nicht länger von niedermolekularen Verbindungen, sondern von mittelgroßen Proteinen durchgeführt, wodurch die einzelnen Vorgänge deutlich komplexer sind.[4, 12-13]

Ein Vergleich des Kupfertransportweges mit dem der Eisenionen ergab ähnlich komplexe Vorgänge für höhere Organismen.[14-16] In Mikroorganismen jedoch wurden abweichende Transportwege vorgefunden. So besitzen Hefe-Zellen einen Kupfer-Transportweg, der mit dem in höheren Organismen vergleichbar ist, wohingegen der in Bakterien zu diesem generell verschieden ist.[14-18] In methanotrophen Bakterien wurde eine Reihe kleinerer Moleküle gefunden, die am Kupfer-Metabolismus beteiligt sind. Diese sind vergleichbar mit den niedermolekularen Verbindungen des Eisentransports und werden häufig unter dem Begriff *copper-binding compounds* (CBCs) zusammengefasst.[19-21]

I.1.2 Der Kupfertransport in methanotrophen Bakterien

In vielen auf Methanbasis lebenden Bakterien wurde abweichend ein außergewöhnlich großer Kupferanteil festgestellt. In diesen Bakterien übernehmen Kupferionen die Aufgaben, die in anderen Organismen von Eisenionen bewerkstelligt werden.[22-24]

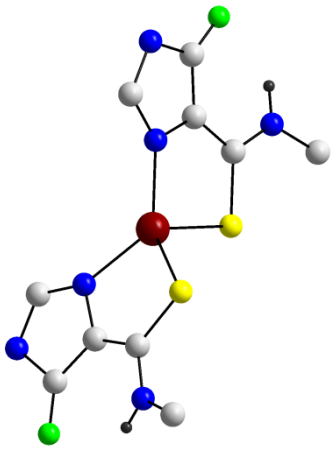
Analog zu dem erhöhten Kupferbedarf dieser Bakterien wurde auch eine größere Anzahl an niedermolekularen Verbindungen gefunden, die am Kupfer-Metabolismus beteiligt sind. Diese sogenannten *copper-binding compounds* (CBCs) konnten jedoch zunächst nicht vollständig charakterisiert werden.[22, 24-27] KIM und Mitarbeitern ist es 2004 erstmals gelungen eine kristalline Probe aus *Methylosinus trichlosporium* OB3b zu isolieren, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet war (Abbildung I.1.1).[19]



Ia

Abbildung I.1.1: Molekülstruktur des Methanobactins. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Gegenionen nicht dargestellt.[19]

Das Strukturmotiv von einem Kupfer(I)-Ion, dass durch zwei Stickstoff- und zwei Schwefelatome verzerrt-tetraedrisch koordiniert wird, wurde durch XAS-[28] und ESR-Studien[28-29] bestätigt. In Abbildung I.1.2 ist das aktive Zentrum des Methanobactins als Ausschnitt der Molekülstruktur dargestellt.



Ia

Abbildung I.1.2: Molekülstruktur des Methanobactins; Ausschnitt des aktiven Zentrums. [19]

Aufgrund der Ähnlichkeit des sogenannten Methanobactins zu den Siderophoren (Eisen-Transportproteine), wird in der Literatur auch der Begriff Chalkophor verwendet.[19] Mit der strukturellen Aufklärung des Methanobactins wurde erstmals ein tieferer Einblick in den Kupfer-Metabolismus der methanotrophen Bakterien ermöglicht. Im weiteren Verlauf wurden die bis dahin strukturunbekannten CBCs in *Methylosinus trichlosporium* OB3b als Teilfragmente des Methanobactins identifiziert.[19]

Neben der Entdeckung des Chalkophors aus *Methylosinus trichlosporium* OB3b wurden in einer Reihe weiterer methanotropher Bakterien ähnliche Verbindungen vorgefunden.[20-21] Alle Verbindungen weisen jedoch strukturelle Ähnlichkeit zum Methanobactin auf.[30]

Weiterführende Experimente beschäftigten sich mit der Selektivität der Chalkophore gegenüber Kupfer(I)-, Kupfer(II)- sowie isoelektronischer Metallionen. Das Resultat war eine besonders starke Affinität gegenüber Kupfer(I)-Ionen.[31] Darüber hinaus besitzen das Methanobactin und strukturverwandte Chalkophore die Fähigkeit Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I) zu reduzieren.[30, 32] Die Reduktion der Kupferionen wurde in diesem Zusammenhang mit Hilfe von ESR- sowie Fluoreszenz- und UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen nachvollzogen,[29, 33-34] jedoch konnte der Reduktionsprozess bisher nicht vollständig aufgeklärt werden. Lediglich die zuvor postulierte Annahme, dass die Reduktion der Kupferionen mit der Ausbildung von Disulfidbrücken einhergeht[33] wurde widerlegt.[32]

2008 wurde die bereits bekannte Struktur des Methanobactins von GALLAGHER und Mitarbeitern nach weiteren Messungen leicht korrigiert (Abbildung I.1.3, **Ib**). Mittels ^{15}N-NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass es sich anstelle des Hydroxyimidazol von **Ia**[19] um ein Oxazolon handelt, das an der Koordination des Kupferions beteiligt ist. Darüber hinaus endet der N-Terminus von **Ib** mit einer Isobutyl-Gruppe anstatt eines Isopropylester-Restes.[28]

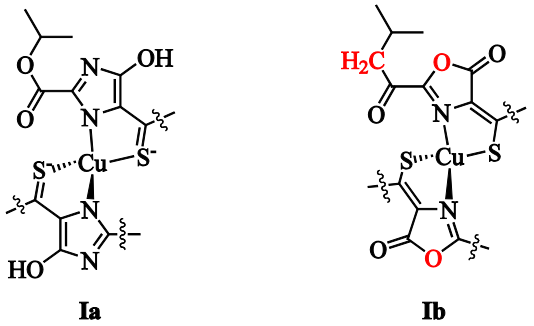


Abbildung I.1.3: Vereinfachte Darstellung des aktiven Zentrums des Methanobactins. Ursprünglich vorgeschlagenes Strukturmotiv (**Ia**)[19] und korrigiertes (**Ib**).[28] Die Änderungen sind in rot markiert.

Neben der Fähigkeit Kupferionen aus unterschiedlichen Quellen zu mobilisieren und in die Zellen zu transportieren, besitzt das Methanobactin darüber hinaus noch weitere wichtige Aufgaben.[35-37] So wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Kupfer-transport und der Aktivität der Methan-Monooxygenase (MMO) beobachtet, welcher jedoch noch nicht abschließend geklärt werden konnte.[30, 35, 38] Es konnte belegt werden, dass die Menge an verfügbaren Kupferionen innerhalb der Zelle die Aktivierung der unterschiedlichen Methan-Monooxygenasen steuert. Bei geringer Kupferionen-Verfügbarkeit wird die lösliche Methan-Monooxygenase (sMMO) aktiviert und bei hoher Konzentration die membrangebundene Methan-Monooxygenase (pMMO).[39] Der genaue Mechanismus der Aktivierung ist bislang jedoch noch unklar.[32]

Aufgrund der hohen Kupferaffinität übernimmt das Methanobactin zu den bereits genannten Aufgaben auch noch eine detoxifizierende Aufgabe innerhalb der Zelle.[35] Neben der Detoxifizierung durch Koordination von freien Kupferionen, besitzt auch das kupferbeladene Methanobactin eine entgiftende Wirkung in Form einer Superoxid-Dismutase-Aktivität.[24, 40]

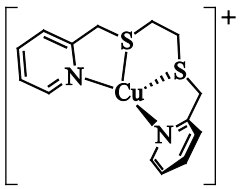
Neben dem Interesse am biochemischen Verständnis des Kupfer-Metabolismus innerhalb der methanotrophen Bakterien[32] existiert auch ein medizinisches Interesse an dieser

Verbindungsklasse. Aufgrund der hohen Selektivität und Bindungskonstante hinsichtlich Kupfer(I)-Ionen wurde das Methanobactin in ersten Studien an Ratten als mögliches Therapeutikum bezüglich der *Wilson-Krankheit* getestet.[41] Hierbei handelt es sich um eine Kupferspeicherkrankheit, die sich in der Unfähigkeit zur Absonderung der in der Leber eingelagerten Kupferionen äußert. Durch die Anhäufung von Kupferionen innerhalb der Leber verläuft die Krankheit bei Nichtbehandlung relativ schnell tödlich.[42]

I.1.3 Kupferkomplexe mit $\{N_2S_2\}$-Donorset

In der Literatur existiert bisher kein Modellkomplex für das Methanobactin. Jedoch existieren zahlreiche Beispiele für Kupfer(I)-Komplexe mit einem $\{N_2S_2\}$-Donorset auf Basis von Thioether-Liganden, die als Modellkomplexe für das aktive Zentrum von Blauen Kupferproteinen verwendet werden.[43-57] Einige von ihnen sind mit dem Koordinationsmotiv des Methanobactins vergleichbar.

Mit dem 1,8-Bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoktan-Liganden konnten BRUBAKER und Mitarbeiter sowohl den Kupfer(I)-Komplex (**II**) (Abbildung I.1.4) als auch den analogen Kupfer(II)-Komplex synthetisieren. Hintergrund dieser Arbeiten war die Untersuchung der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie, die zur Stabilisierung der Oxidationsstufen, wie sich auch bei Blauen Kupferproteinen auftreten, benötigt wird. Dieses Modell lässt sich begrenzt mit dem Methanobactin vergleichen, da es das Kupfer(I)-Ion durch ein $\{N_2S_2\}$-Donorset in einer schwach verzerrt-tetraedrischen Umgebung koordiniert. Die Pyridin-Substituenten können hierbei als struktureller Ersatz der Oxazolon-Substituenten betrachtet werden.[43]

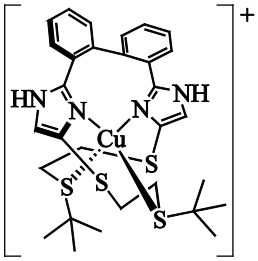


II

Abbildung I.1.4: [1,8-Bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoktan]Kupfer(I)-Komplexe von BRUBAKER und Mitarbeitern.[43]

Ein analoger Modellkomplex wurde von KNAPP, POTENZA, SCHUGAR und Mitarbeitern dargestellt (Abbildung I.1.5). Der $\{N_2S_2\}$-Ligand mit Imidazol- und Thioether-

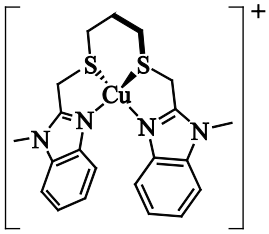
Substituenten koordiniert das Kupfer(I)-Ion ebenfalls in einer verzerrt-tetraedrisch Geometrie. Die Imidazol-Substituenten in diesem Beispiel sind als strukturelle Analoga für Histidin-Liganden zu betrachten, die im aktiven Zentrum der Blauen Kupferproteine gefunden werden. Ein Vergleich kann darüber hinaus auch zu den Oxazolon-Einheiten des Methanobactins hergestellt werden. Die Darstellung des analogen Kupfer(II)-Komplexes mit diesem Liganden war nicht möglich, so dass der Komplex **III** nur bedingt als Modell für Blaue Kupferproteine geeignet ist.[44]



III

Abbildung I.1.5: Kupfer(I)-Komplex mit dem $\{N_2S_2\}$-Liganden von KNAPP, POTENZA, SCHUGAR und Mitarbeitern.[44]

KAIM und Mitarbeiter veröffentlichten 2011 einen Kupfer(I)-Komplex (**IV**) mit Benzimidazol- und Thioether-Donoren (Abbildung I.1.6). Die Koordinationsgeometrie ist ähnlich wie in Verbindung **II** und **III** verzerrt-tetraedrisch. Analog zu den Imidazol-Substituenten von Komplex **III** ahmen auch die Benzimidazol-Liganden die histidin-reiche Umgebung innerhalb der blauen Kupferproteine nach.[45]



IV

Abbildung I.1.6: Kupfer(I)-Komplex von Kaim und Mitarbeitern.[45]

Neben der Darstellung des analogen Kupfer(II)-Komplexes konnte Verbindung **IV** auch reversibel oxidiert werden, wodurch dieser Komplex als Modell für die Blauen Kupferproteine geeignet ist.[45] Die ähnliche Koordinationsgeometrie sowie das strukturverwandte Ligandsystem erlauben darüber hinaus einen Vergleich mit dem aktiven Zentrum des Methanobactins.

Abschließend muss jedoch nochmals betont werden, dass die angeführten Beispiele Modellkomplexe für Blaue Kupferproteine, nicht jedoch für das Methanobactin darstellen. So weisen sie weder die charakteristische Oxazolon-Einheit noch die Enthiolat-Donofunktion auf.

I.2 Zielsetzung

Bisher konnte kein Modellkomplex für das aktive Zentrum des Methanobactins synthetisiert werden (Abbildung I.2.1). Ziel dieser Arbeit ist daher die Darstellung verschiedener Kupfer(I)-Komplexe, die als entsprechende Modellsysteme betrachtet werden können.

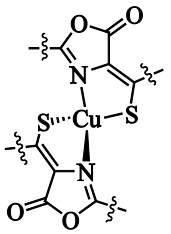


Abbildung I.2.1: Aktives Zentrum des Methanobactins.[28]

Ausgehend von nur wenigen literaturbekannten Oxazolon-Derivaten mit Enthiolat-Substituenten sollen zunächst unterschiedliche Liganden synthetisiert werden (Abbildung I.2.2). Die Struktur aller Liganden orientiert sich direkt am aktiven Zentrum des Methanobactins, wobei der Zugang zu bis- als auch tetradentaten Systemen mit {NS}-Donorsets ermöglicht werden soll.

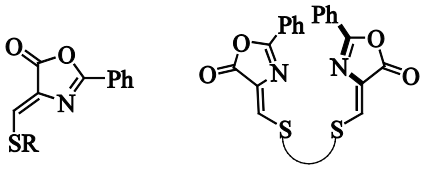


Abbildung I.2.2: Grundstruktur der darzustellenden Liganden.

Im Anschluss an die Ligandsynthese sollen diese mit Kupfer(I)-Salzen zu dem gewünschten Strukturmotiv (vgl. Abbildung I.2.1) umgesetzt werden.

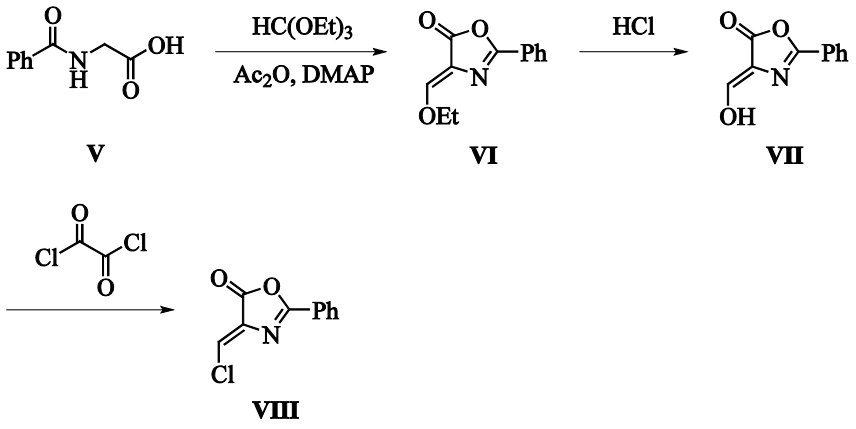
Die entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe sollen als Modellsysteme für das aktive Zentrum des Methanobactins dienen. Darüber hinaus soll ihre Struktur im Festkörper und in Lösung untersucht werden.

I.3 Liganden

Wie in der Einleitung erwähnt besteht das Methanobactin aus zwei Oxazolon-Einheiten, die durch eine Peptidkette verbunden sind und somit ein Kupfer(I)-Ion in einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie koordinieren können. Oxazolon-Derivate wie diese werden in der organischen Chemie als Precursoren für die Darstellung von heterozyklischen Komponenten sowie der Synthese biologisch wichtiger Bausteine eingesetzt.[58-73] Oxazolon-Derivate mit einem Enthiolat-Substituenten, wie im aktiven Zentrum des Methanobactins, existieren in der Literatur wenige.[74-75] Ausgehend von diesem Standpunkt behandelt dieses Kapitel Syntheserouten zur Darstellung von Oxazolon-Liganden nach dem Vorbild des Methanobactins. Die Synthese ist in zwei Stufen unterteilt. Im ersten Schritt wird ein Grundbaustein synthetisiert, der im weiteren Verlauf den Zugang zu verschiedenen Chelatliganden ermöglicht.

I.3.1 Synthese des Grundbausteins VIII

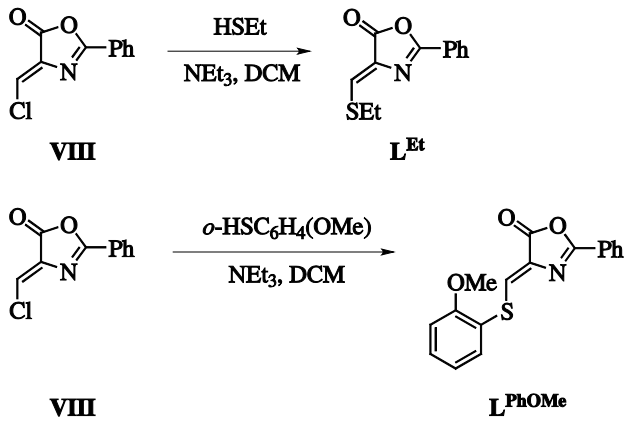
Bei dem Grundbaustein **VIII** handelt es sich um das (*Z*)-4-(Chlormethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon, das analog zur Literatur über eine dreistufige Syntheseroute dargestellt werden konnte (Schema I.3.1).[76-77] Im ersten Schritt bilden Hippursäure (**V**) und Triethylorthoformiat, in Anwesenheit von Acetanhydrid und katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP), durch Ringschluss das (*Z*)-4-(Ethoxymethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**VI**). Dessen Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure lieferte nach Aufarbeitung das (*Z*)-4-(Hydroxymethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**VII**), das anschließend durch Chlorierung mit Oxalylchlorid das (*Z*)-4-(Chlormethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**VIII**) ergab.



Schema I.3.1: Synthese von (*Z*)-4-(Chlormethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**VIII**).[76-77]

I.3.2 Synthese bidentater Liganden

Durch Umsetzen des Grundbausteins **VIII** mit kommerziell erhältlichen Thiolen (HSEt, *o*-$HSC_6H_4(OMe)$), konnten die Liganden $\mathbf{L^{Et}}$ und $\mathbf{L^{PhOMe}}$ dargestellt werden (Schema I.3.2).[75] Der Ligand $\mathbf{L^{Et}}$, der in früheren Arbeiten über eine alternative Syntheseroute mit harschen Reaktionsbedingungen dargestellt wurde,[74] konnte in dieser Arbeit unter deutlich milderen Konditionen synthetisiert werden. Durch Kristallisation bei –32°C aus einer Dichlormethan/Diethylether Mischung (1:1) konnte der jeweilige Ligand in analytisch reiner Form erhalten werden.



Schema I.3.2: Synthese der bidentaten Liganden $\mathbf{L^{Et}}$ und $\mathbf{L^{PhOMe}}$.

Für $\mathbf{L^{Et}}$ wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung des Ligandens blass gelbe Kristalle erhalten, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung I.3.1 dargestellt.

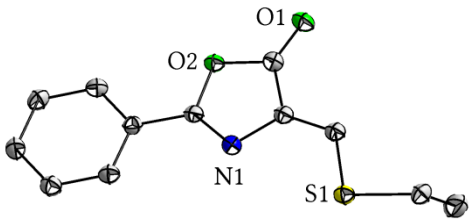
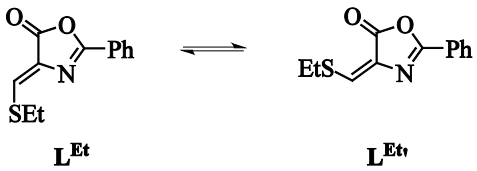


Abbildung I.3.1: Molekülstruktur von $\mathbf{L^{Et}}$ im Festkörper. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Der Ligand kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit. Aus der Molekülstruktur geht hervor, dass $\mathbf{L^{Et}}$ im Festkörper in der *Z*-Konfiguration vorliegt (Abbildung I.3.1), was wiederholt im Verlauf dieser Arbeit bestätigt werden konnte.

In einer Studie mit Amino-Oxazolonen beobachteten HUDECZ und Mitarbeiter durch HPLC-Analysen, dass es sich in Lösung generell um ein Gemisch aus zwei Komponenten handelt. Bei den Verbindungen konnte es sich in ihrem Fall entweder um die Tautomere der Verbindungen oder um die geometrischen Isomere handeln.[78] Aufgrund dieser Beobachtung wurde mittels NMR-Spektroskopie eine mögliche Isomerisierung von $\mathbf{L^{Et}}$ in Lösung untersucht (Schema I.3.3).



Schema I.3.3: Mögliche Isomere von $\mathbf{L^{Et}}$ in Lösung.

Ausgehend von einer frisch gelösten Probe kristallinem *Z*-Isomers in $CDCl_3$ (Abbildung I**.3.2**, oben) war nach wenigen Stunden ein zweiter Signalsatz im ^{1}H-NMR-Spektrum zu beobachten, der dem *E*-Isomer von $\mathbf{L^{Et}}$ entsprach. Die Zuordnung der Signale des jeweiligen Isomers kann der Charakterisierung im Experimentellen Teil (IV.2.2.1) entnommen werden. Für den Liganden $\mathbf{L^{Et}}$ stellte sich nach fünf Tagen bei 60°C ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren im Verhältnis von *Z*/*E* 10:1 ein (Abbildung I.3.2, unten).

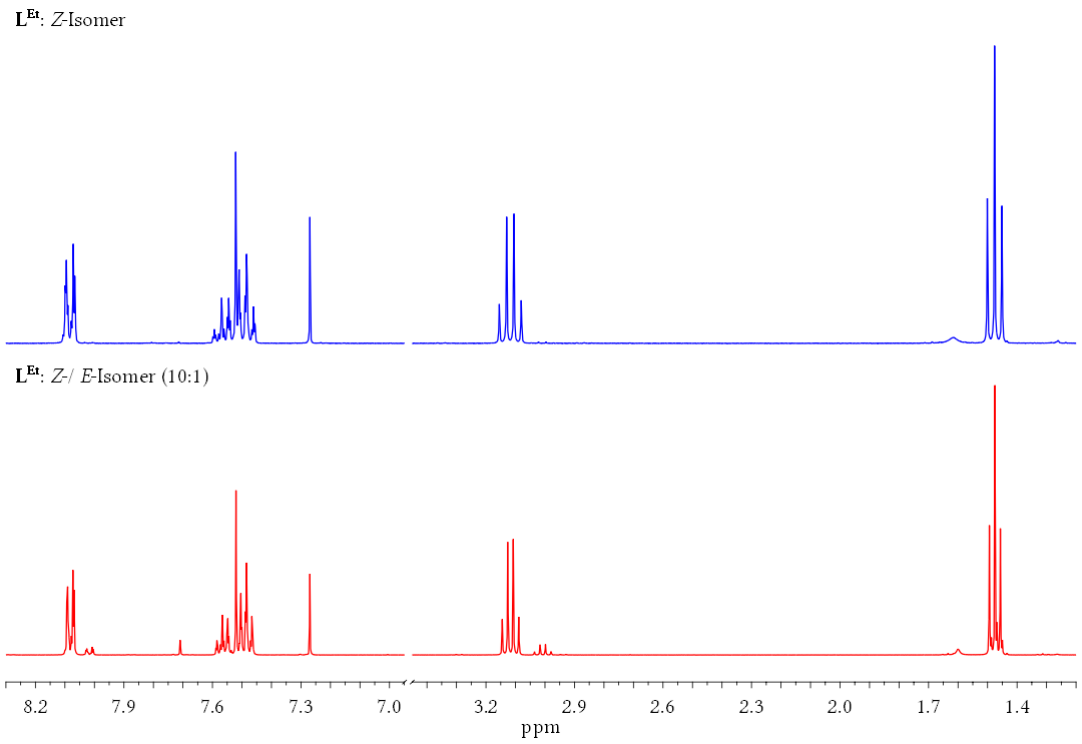


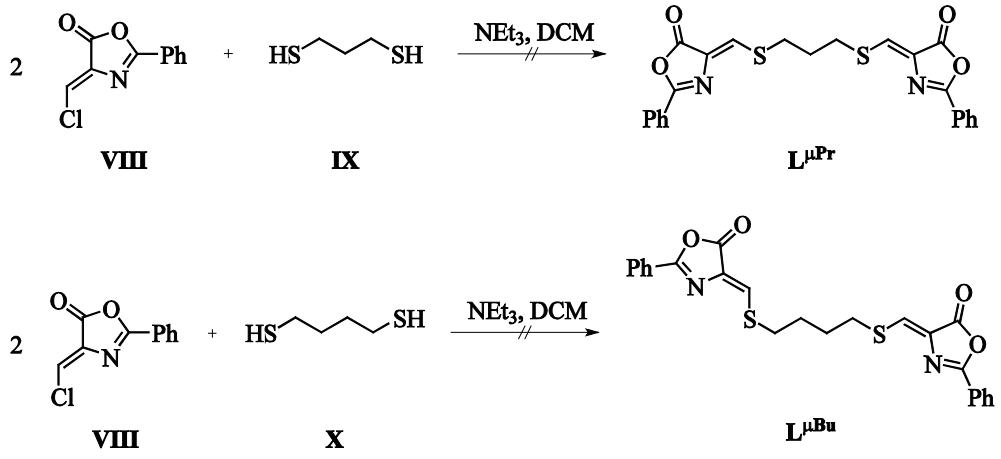
Abbildung I.3.2: ^{1}H-NMR-Spektren von $\mathbf{L^{Et}}$ in $CHCl_3$ direkt nach dem Lösen (oben, blau) und nach fünf Tagen bei 60°C (unten, rot).

Im Vergleich zu $\mathbf{L^{Et}}$ ergaben die Untersuchungen von $\mathbf{L^{PhOMe}}$, dass diese Verbindung zur geringen Isomerisierung in Lösung neigt. Dieses Ergebnis lässt sich auf den sterischen Anspruch des größeren Restes an dem Thioether-Substituenten und der daraus resultierenden Bevorzugung des *Z*-Isomers zurückführen.

I.3.3 Versuche zur Synthese tetradentater Liganden

Zur Synthese tetradentater Liganden wurden drei unterschiedliche Syntheserouten verfolgt. Zunächst stellte die Schlüsselverbindung **VIII** auch die Ausgangssubstanz für die Synthese tetradentater Liganden ($\mathbf{L^{\mu Pr}}$, $\mathbf{L^{\mu Bu}}$) dar (Schema I.3.4). Die Reaktion wurde unter analogen Bedingungen wie die Darstellung der bidentaten Liganden durchgeführt.[75] Da in diesem Fall zwei Oxazolon-Bausteine über ein Dithiol verknüpft werden sollten, musste die Stöchiometrie der Edukte (Oxazolon: Dithiol; 2:1) angepasst werden. Die verwendeten Dithiole (**IX**, **X**) waren kommerziell erhältlich und wurden aufgrund ihrer Kettenlänge ausgewählt. Die Kettenlänge zwischen den Thio-Funktionen ist für die spätere Komplexierung mit Kupfer(I)-Salzen entscheidend, da für eine erfolgreiche

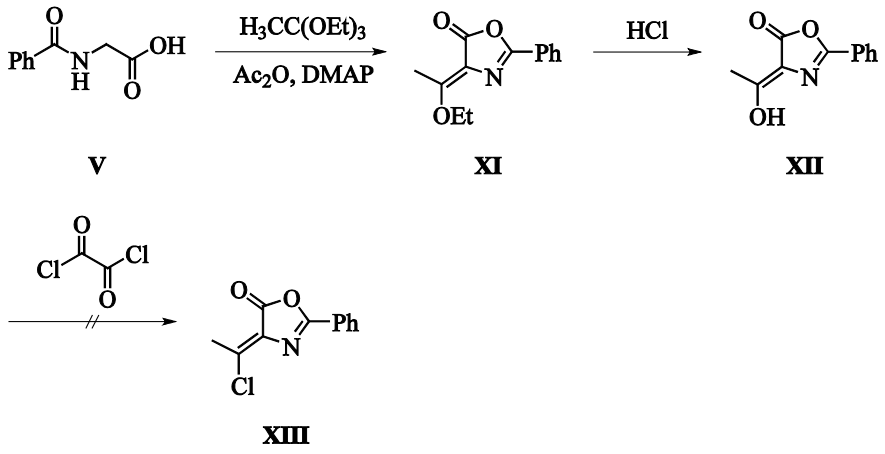
Komplexbildung stabile Ringgrößen benötigt werden (*hier*: Propandiyl (Sechsring), Butandiyl (Siebenring)).



Schema I.3.4: Syntheseroute zur Darstellung tetradentater Liganden ausgehend von **VIII**.

Im Gegensatz zur Darstellung der bidentaten Liganden lieferten die Reaktionen nicht die gewünschten Zielverbindungen. Als Produkt wurde in beiden Fällen eine schwerlösliche Verbindung erhalten, die nicht näher charakterisiert werden konnte. Es wurde vermutet, dass neben der gewünschten Reaktion von zwei Oxazolon-Einheiten mit einem Dithiol auch Produkte mit nur einer Oxazolon-Einheit entstehen könnten. Um einen weiteren nukleophilen Angriff am gleichen Oxazolon von dem bereits gebundenen oder einem anderen Thiol und damit eine Vielzahl von Nebenprodukten auszuschließen, wurde am exozyklischen Kohlenstoffatom eine Methylgruppe eingeführt.

Um die Methylgruppe am exozyklischen Kohlenstoffatom einzufügen, wurde eine Syntheseroute analog der Darstellung des Grundbausteins **VIII** verwendet (Schema I.3.5). Durch Einsatz von Triethylorthoacetat anstelle des Triethylorthoformiats im ersten Reaktionsschritt bildete sich durch Ringschluss die methylierte Verbindung **XI**, das (*Z*)-4-(Ethoxyethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon.[76] Ausgehend von dieser literaturbekannten Verbindung wurden die weiteren Schritte analog zur Synthese in Schema I.3.1 durchgeführt. Die Umsetzung von **XI** mit konzentrierter Salzsäure lieferte nach Aufarbeitung das (*Z*)-4-(Hydroxyethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**XII**).[79] Die anschließende Chlorierung mit Oxalylchlorid zum (*Z*)-4-(Chlorethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**XIII**) lieferte jedoch nicht die gewünschte Verbindung. Unter den literaturbekannten Reaktionsbedingungen sowie bei zusätzlicher Reaktionszeit wurde keine Umsetzung des Hydroxids **XII** beobachtet.

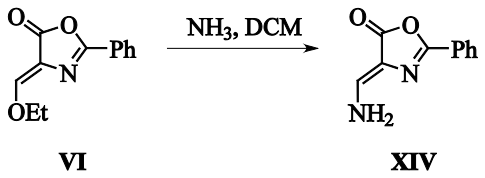


Schema I.3.5: Syntheseroute zur Darstellung von (*Z*)-4-(Chlorethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**XV**).

Da das Chlorid **XIII** auf diesem Wege nicht zugänglich war, wurde die Synthese der tetradentaten Liganden ausgehend von den Zwischenstufen **XI** und **XII** getestet. Unter den bekannten Reaktionsbedingungen aus Schema I.3.4 wurde in beiden Fällen jedoch keine Umsetzung der Edukte beobachtet.[75]

Da die gewünschte Abgangsgruppe am methylierten Grundbaustein nicht eingeführt werden konnte und die nukleophile Substitution von den funktionalisierten Oxazolon-Einheiten **XI** und **XII** mit einem Dithiol nicht die gewünschten tetradentaten Liganden lieferte, wurde eine weitere alternative Synthesestrategie angewendet.

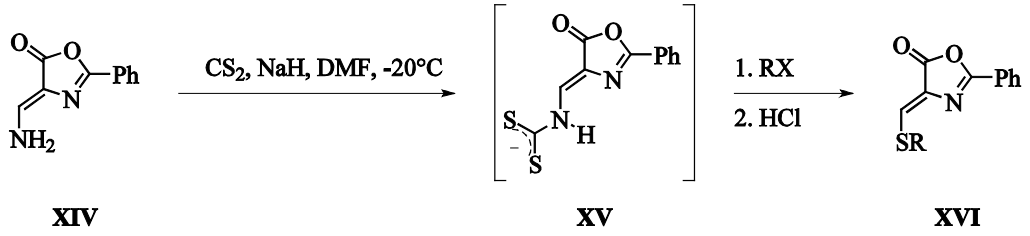
Die Schlüsselverbindung der neuen Syntheseroute war das (*Z*)-4(Aminomethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**XIV**), welches ausgehend von (*Z*)-4-(Ethoxymethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**VI**) in ammoniakalischem Dichlormethan dargestellt werden konnte (Schema I.3.6).[76, 80]



Schema I.3.6: Synthese von (*Z*)-4(Aminomethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**XIV**). [76, 80]

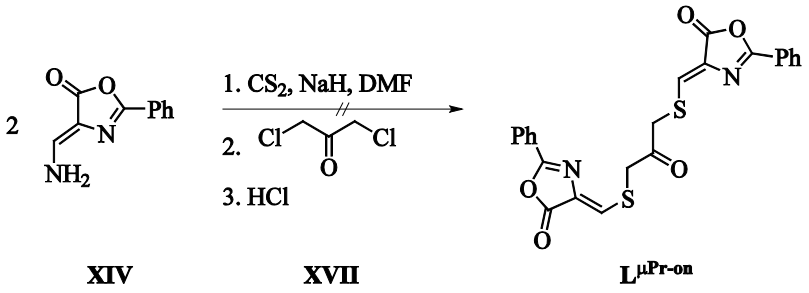
Ausgehend von diesem Amino-Oxazolon **XIV** wird in der Literatur eine Synthese zur Darstellung von Alkylthio-Oxazolonen **XVI** über eine zweistufige Eintopfreaktion beschrieben (Schema I.3.7).[74] Das Amino-Oxazolon **XIV** bildet hierbei nach Zugabe von Kohlenstoffdisulfid und Natriumhydrid zunächst die Zwischenstufe **XV**, die in

Anwesenheit eines Alkylierungsmittels (*hier*: RX = Alkylhalogenid), unter Abspaltung von Isothiocyansäure, zum gewünschten Alkylthio-Oxazolon **XVI** reagiert.



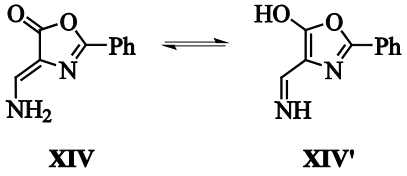
Schema I.3.7: Synthese von Alkylthio-Oxazolonen **XVI** ausgehend vom Amino-Oxazolon **XIV**.[74]

Analog zur beschriebenen Reaktion, wurde die Darstellung des tetradentaten Ligandens $\mathbf{L^{\mu Pr\text{-}on}}$, ausgehend vom Amino-Oxazolon **XIV** und dem kommerziell erhältlichen 1,3-Dichloraceton (**XVII**), durchgeführt (Schema I.3.8).[74] Da das Alkylierungsmittel 1,3-Dichloraceton (**XVII**) zwei Oxazolon-Einheiten nach der Reaktion verbrücken sollte, wurde die Stöchiometrie entsprechend angepasst.



Schema I.3.8: Alternative Syntheseroute zur Darstellung eines tetradentaten Ligandens.

Im Gegensatz zur Darstellung der Alkylthio-Oxazolonen **XVI** (Schema I.3.7) lieferte die Reaktion nicht die gewünschte Zielverbindung $\mathbf{L^{\mu Pr\text{-}on}}$. Als Produkt wurde eine schwerlösliche Verbindung erhalten, die nicht näher charakterisiert werden konnte. Neben der erneuten Möglichkeit, dass sich Produkte mit nur einer Oxazolon-Einheit bildeten, kann die Verbindung **XIV** zu Beginn der Reaktion in Lösung in einem tautomeren Gleichgewicht vorliegen (Schema I.3.9).[78]



Schema I.3.9: Tautomeres Gleichgewicht von **XIV** und **XIV'** in Lösung. [78]

Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde in $CDCl_3$ ein Gleichgewicht Amin: Aldimin von 3:1 bestimmt. Die Aktivierung des Eduktes mit Natriumhydrid wäre grundsätzlich mit beiden Verbindungen möglich, womit eine Vielzahl potentieller Produkte denkbar wäre. Da eine Charakterisierung des Reaktionsproduktes von **XIV** mit 1,3-Dichloraceton (**XVII**) (Schema I.3.8) nicht möglich war, kann keine genauere Aussage zum Einfluss des tautomeren Gleichgewichtes auf die Reaktion gemacht werden.

Weitere Versuche zur Darstellung von tetradentaten Liganden, ausgehend von den vorhandenen Grundbausteinen, wurden aufgrund fehlender Untersuchungsmöglichkeiten der schwerlöslichen Reaktionsprodukte und dem daraus resultierenden fehlenden Verständnis des Reaktionsverlaufes nicht unternommen.

I.3.4 Zusammenfassung

Ausgehend vom Chlorid **VIII** ist es gelungen, zwei bidentate Oxazolon-Liganden (**L**$^{\mathbf{Et}}$, **L**$^{\mathbf{PhOMe}}$) zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren, wobei der Ligand **L**$^{\mathbf{Et}}$ bereits in einer früheren Quelle beschrieben wurde.[74] Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung von **L**$^{\mathbf{Et}}$ konnten Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Es konnte damit erstmals die Festköper-Konfiguration von **L**$^{\mathbf{Et}}$ bestimmt und darüber hinaus auch das Gleichgewichtsverhältnis des (*Z*/*E*)-Isomers in Lösung ermittelt werden. Es wurde außerdem versucht tetradentate Liganden entlang drei verschiedener Syntheserouten darzustellen. Der Versuch die tetradentaten Oxazolon-Liganden ausgehend vom Chlorid **VIII** zu synthetisieren, lieferte lediglich schwerlösliche Produkte, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Als mögliche Ursache wurde ein zweiter Angriff des Dithiols an derselben Oxazolon-Einheit vermutet. Der Versuch den Grundbaustein an der exozyklischen Position mit Hilfe einer Methylgruppe gegen einen weiteren Angriff zu schützen, scheiterte in der Syntheseroute auf der Stufe des Oxazolon-Derivats **XIII**. Die alternative Syntheseroute ausgehend vom Amino-Oxazolon **XIV** lieferte ebenfalls nur ein schwer lösliches Produkt, das nicht näher charakterisiert werden konnte. Neben dem bekannten Problem eines weiteren Angriffs an derselben Oxazolon-Einheit wurde bei dem Amin ein tautomeres Gleichgewicht in Lösung beobachtet. Ausgehend von diesem Gleichgewicht wäre eine Vielzahl von Reaktionen denkbar.

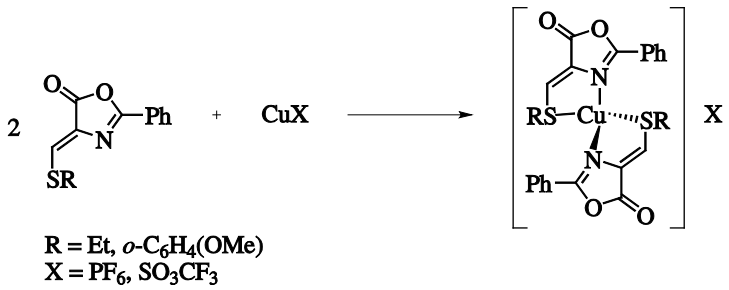
Es wurden daher zur Komplexierung von Kuper(I)-Ionen ausschließlich die bidentaten Liganden $\mathbf{L^{Et}}$ und $\mathbf{L^{PhOMe}}$ eingesetzt.

I.4 Kupfer(I)-Komplexe

In der Literatur existieren zahlreiche Beispiele für Kupfer(I)-Komplexe mit einem $\{N_2S_2\}$-Donorset auf Basis von Thioether-Liganden.[44, 46-57] Diese Verbindungen werden insbesondere als Modellkomplexe für das aktive Zentrum von Blauen Kupferproteinen verwendet. Auf dem Gebiet der Oxazolon-Chemie existieren vergleichsweise nur wenige bekannte Beispiele[81-82] und Kupfer(I)-Komplexe mit chelatisierenden Oxazolon-Derivaten, die einen dazugehörigen S-Donor beinhalten, sind bis hierhin völlig unbekannt. Die beiden Oxazolon-Liganden aus Kapitel I.3.2 haben als Gemeinsamkeit ein potentiell chelatisierendes {NS}-Donorset, womit sie zudem als Modellliganden für das aktive Zentrum des Methanobactins fungieren.[19, 28, 32] In diesem Kapitel werden das Koordinationsverhalten der bidentaten Liganden sowie die Struktur der synthetisierten Kupfer(I)-Komplexe dargestellt. Diese repräsentieren die ersten Komplexverbindungen mit einem $\{N_2S_2\}$-Donorset auf Basis eines Oxazolon-Derivats.

I.4.1 Synthese und Struktur

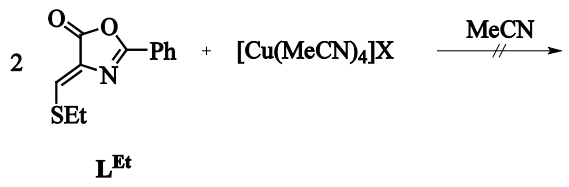
Die allgemeine Komplexsyntheseroute der Kupfer(I)-Komplexe ist in Schema I.4.1 dargestellt. Da die Liganden ($\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$, $\mathbf{L}^{\mathbf{PhOMe}}$) eine bidentate Koordinationstasche bereitstellen, wurden zur Komplexierung zwei Äquivalente des Ligandens mit dem jeweiligen Kupfer(I)-Salz umgesetzt, um den tetraedrischen Komplex $[\mathbf{L}_2Cu]^+$ zu realisieren.



Schema I.4.1: Allgemeine Synthese tetraedrischer Kupfer(I)-Komplexe mit bidentaten Liganden.

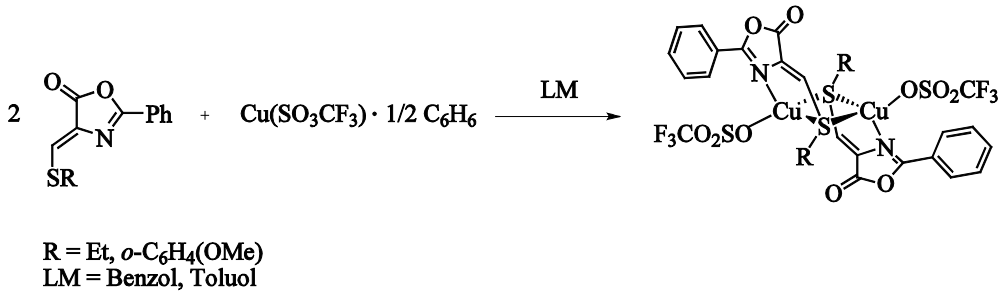
In einem ersten Ansatz wurden verschiedene Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Salze für die Komplexierung verwendet (Schema I.4.2). Zur Synthese wurde entweder der Ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$ oder das Kupfer(I)-Salz unter inerten Bedingungen in Acetonitril vorgelegt und nach

kurzer Zeit entsprechend das Kupfer(I)-Salz oder $\mathbf{L^{Et}}$ zugegegeben. Die Kristallisation wurde durch Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung realisiert. Die erhaltenen blass gelblichen Kristalle wurden röntgenographisch untersucht und zeigten in allen Fällen den freien Liganden (Abbildung I.3.1). Diese Beobachtung ließ schlussfolgern, dass der $[Cu(MeCN)_4]^+$-Komplex im Vergleich zum gewünschten $[(\mathbf{L^{Et}})_2Cu]^+$-Komplex eine höhere Stabilität aufweist, so dass unter diesen Reaktionsbedingungen keine Komplexierung stattfindet.



Schema I.4.2: Komplexsynthese ausgehend von $[Cu(MeCN)_4]X$ (X = PF_6, SO_3CF_3).

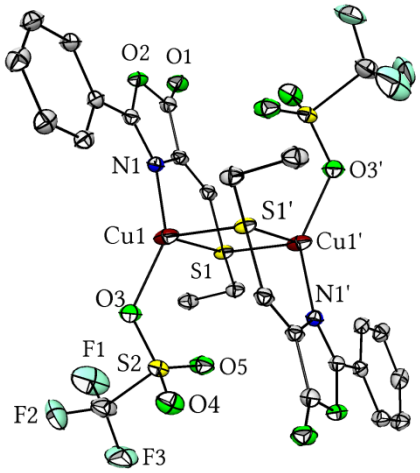
Für weitere Komplexsynthesen wurden daher das $Cu(SO_3CF_3)\cdot 1/2\ C_6H_6$ als ein weniger stark koordiniertes Kupfer(I)-Salz sowie nicht-koordinierende Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol eingesetzt (Schema I.4.3). Die Kristallisation durch Diffusion von Diethylether in die jeweilige Reaktionslösung (Benzol ($\mathbf{L^{Et}}$) und Toluol ($\mathbf{L^{PhOMe}}$)) lieferte für Komplexe mit $\mathbf{L^{Et}}$ orange Kristalle sowie für $\mathbf{L^{PhOMe}}$ gelbe Kristalle. Beide waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.



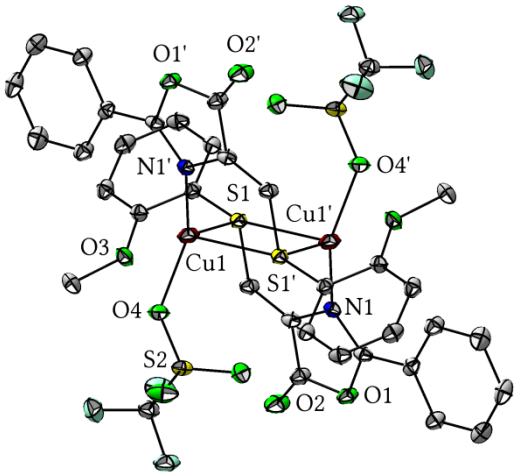
Schema I.4.3: Synthese der Kupfer(I)-Komplexe mit bidentaten Liganden und schwach koordiniertem Kupfer(I)-Salz.

Trotz des Einsatzes von zwei Äquivalenten Oxazolon bezogen auf ein Äquivalent Kupfer(I)-Salz bildeten beide Komplexe im Festkörper ein Dimer mit zwei verbrückten Kupferzentren (Abbildung I.4.1). Die Variation des Lösungsmittels sowie verschiedene Verhältnisse von Kupfer(I)-Salz zu Ligand führten wiederholt zum identischen Ergebnis. Das entsprechende Kristallsystem, die Raumgruppe und ausgewählte strukturelle

Parameter sind in Tabelle I.4.1 zusammengefasst. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind den Tabellen C.1 und C.2 (Anhang C) zu entnehmen.



$[\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}Cu(SO_3CF_3)]_2$ (**1**)



$[\mathbf{L}^{\mathbf{PhOMe}}Cu(SO_3CF_3)]_2$ (**2**)

Abbildung I.4.1: Molekülstruktur von **1** (links) und **2** (rechts). Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome (‘): –x+1, –y+1, –z+1.

Tabelle I.4.1: Ausgewählte kristallographische und strukturelle Parameter für Komplex **1** und **2.**

	1	**2**
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Z	2	4
S–Cu–S [°]	97.9	99.2
Cu–S–Cu [°]	82.1	80.8
d(Cu···Cu) [Å]	3.27	3.39

Komplex **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und Komplex **2** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Beide besitzen ein halbes Molekül pro asymmetrischer Einheit. Beide Komplexe bilden im Festkörper ein Dimer, in welchem die beiden Kupferatome durch die Schwefelatome der Thioether-Substituenten verbrückt werden. Der Cu1···Cu1‘ Abstand innerhalb der rautenförmigen $\{Cu_2S_2\}$-Einheit beträgt 3.27 Å (**1**)

bzw. 3.39 Å (**2**). Die $\{Cu_2S_2\}$-Einheiten sind planar, wobei die S–Cu–S und Cu–S–Cu Winkel in der Summe 360° ergeben. Alle Kupferatome haben eine stark verzerrt tetraedrische Koordination, die in beiden Verbindungen durch die verbrückenden Schwefelatome, das Stickstoffatom des Oxazolons sowie ein Sauerstoffatom des Triflat-Anions gebildet wird. Da die Cu–S Bindungslängen unterschiedlich lang sind, könnte den Kupferionen auch eine trigonal pyramidale Koordinationsgeometrie mit einer schwachen Cu···S Wechselwirkung zugeordnet werden. Die unterschiedlichen Cu–S Bindungslängen werden besonders deutlich im Komplex **2** (2.37 Å *versus* 2.84 Å). Der zusätzliche Sauerstoff-Donor aus der Anisol-Funktion in **2** liegt mit einem Abstand von Cu···O = 3.06 Å außerhalb einer möglichen Wechselwirkung mit dem Zentralatom.

1 und **2** sind erst das zweite bzw. dritte Beispiel in der Literatur in dem eine Thioether-Funktion in einer $\{Cu_2S_2\}$-Einheit als ein verbrückender Ligand fungiert.[83] Bekanntere Beispiele für diesen $\{Cu_2S_2\}$-Typ enthalten durch Thioharnstoff, Thiolat oder Thiocyanat verbrückte Kupferatome. Die Cu–S Bindungslängen sowie die Cu···Cu Abstände in **1** und **2** sind vergleichbar mit denen der literaturbekannten analogen Verbindung.[83] In Komplex **1** und **2** fungiert das Triflat-Anion als Coligand. Die gefundene gemittelte Cu–O Bindungslänge von 1.98 Å deckt sich mit Literaturdaten für anderer Kupfer(I)-Triflat-Komplexe, z.B. $[(Ph_3P)_2Cu(MeCN)(SO_3CF_3)]$ (2.18 Å)[84] oder η^2-C*yclo*octen (2.05 Å),[85] sowie Bis(pyrazolyl)methan-basierende CO-Komplexe mit Kupfer(I)-Ionen (2.14 Å).[86] Die Cu–O Bindungslänge scheint in Abhängigkeit zur Art der weiteren koordinierenden Liganden zu stehen, denn beispielsweise zeigen eine Reihe von Kupfer(I)-Triflat-Komplexen mit 4,7-Phenanthrolin Cu–O Bindungslängen zwischen 2.33 Å und 2.61 Å.[87]

Um zu überprüfen, ob die Bildung des dimeren Komplexes lediglich im Festkörper bevorzugt wird, wurde die Verbindungen **1** und **2** in Lösung untersucht.

I.4.2 Untersuchungen in Lösung

Die Bildung und das Verhalten der Komplexe in Lösung wurden mit unterschiedlichen Methoden analysiert. Um zunächst die Empfindlichkeit bzw. Stabilität der Komplexe gegenüber der Anwesenheit von Sauerstoff zu untersuchen, wurden die Proben der Atmosphäre ausgesetzt. Im Festkörper konnte keine Sensibilität gegenüber Sauerstoff

beobachtet werden. Für Lösungen der Komplexe **1** und **2** wurde festgestellt, dass erst nach Stunden ein sehr langsamer Farbwechsel von blass gelb zu grün auftritt. Die Grünfärbung ist ein Indiz für die Bildung einer Kupfer(II)-Spezies, die vermutlich aus der Oxidation mit Sauerstoff resultiert. Aus diesem Experiment konnte geschlussfolgert werden, dass die Liganden eine hohe Affinität zu Kupfer(I)-Ionen besitzen und diese in dieser Oxidationsstufe stabilisieren können. Trotz dieser Erkenntnis wurden alle weiteren Untersuchungen unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Im ESI-MS-Spektrum wurde neben dem dominierenden Peak für die Zusammensetzung $[\mathbf{L}_2\mathrm{Cu}]^+$ (*m/z* = 529 für **1** und *m/z* = 685 für **2**) auch Peaks für die Zusammensetzungen $[\mathbf{L}\mathrm{Cu}]^+$ und $[\mathbf{L}_2\mathrm{Cu}_2(\mathrm{SO}_3\mathrm{CF}_3)]^+$ gefunden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Kristallen der Verbindung **1** in CDCl_3 zeigte zunächst einen einzigen, scharfen Signalsatz (Abbildung I.4.2, unten). Die Verschiebung gegenüber dem freien Liganden $\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$ (Abbildung I.4.2, oben) ließ sich am deutlichsten an den vinylischen Protonen (7.52 ppm für $\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$ und 7.85 ppm für **1**) sowie den *ortho*-Protonen der Phenylgruppe (8.07 ppm für $\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$ und 8.42 ppm für **1**) erkennen.

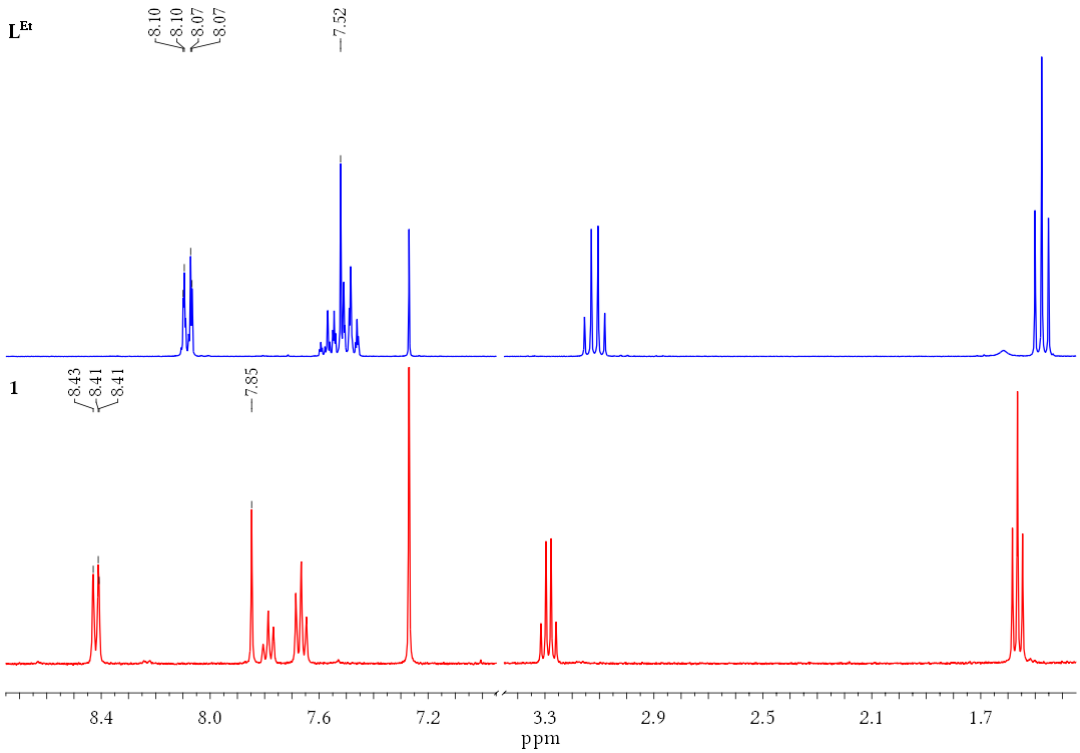


Abbildung I.4.2: ^{1}H-NMR-Spektren von $\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$ (oben, blau) und **1** (unten, rot) in CDCl_3.

Ob die Verbindung in Lösung jedoch als Monomer $[\mathbf{L}\mathrm{Cu}(\mathrm{SO}_3\mathrm{CF}_3)]$ oder Dimer $[\mathbf{L}\mathrm{Cu}(\mathrm{SO}_3\mathrm{CF}_3)]_2$ vorliegt, konnte erst mittels ^{1}H-DOSY-Experimenten bestimmt werden. Es wurden Diffusionskoeffizienten für $\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$ ($1.58\cdot10^{-10}$ $\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$) und für **1** ($1.38\cdot10^{-10}$ $\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$)

ermittelt. Aus der Größenordnung ergibt sich deutlich, dass der Wert für den Komplex keinem Dimer, jedoch sehr gut einem Monomer [**L**Cu(SO_3CF_3)] zugeordnet werden kann. In einem anschließenden ^{19}F-DOSY-Experiment wurde der Komplex dem freien Triflat-Anion gegenüber gestellt (Abbildung I.4.3). Die Diffusionskoeffizienten ($2.09 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1} für das freie Triflat-Anion, $1.38 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1} für [**L**Cu(SO_3CF_3)]) bestätigen das Ergebnis aus dem ^{1}H-DOSY-Experiment. Somit konnte das Vorliegen einer monomeren Spezies der Form [**L**Cu(SO_3CF_3)] in Lösung nachgewiesen werden.

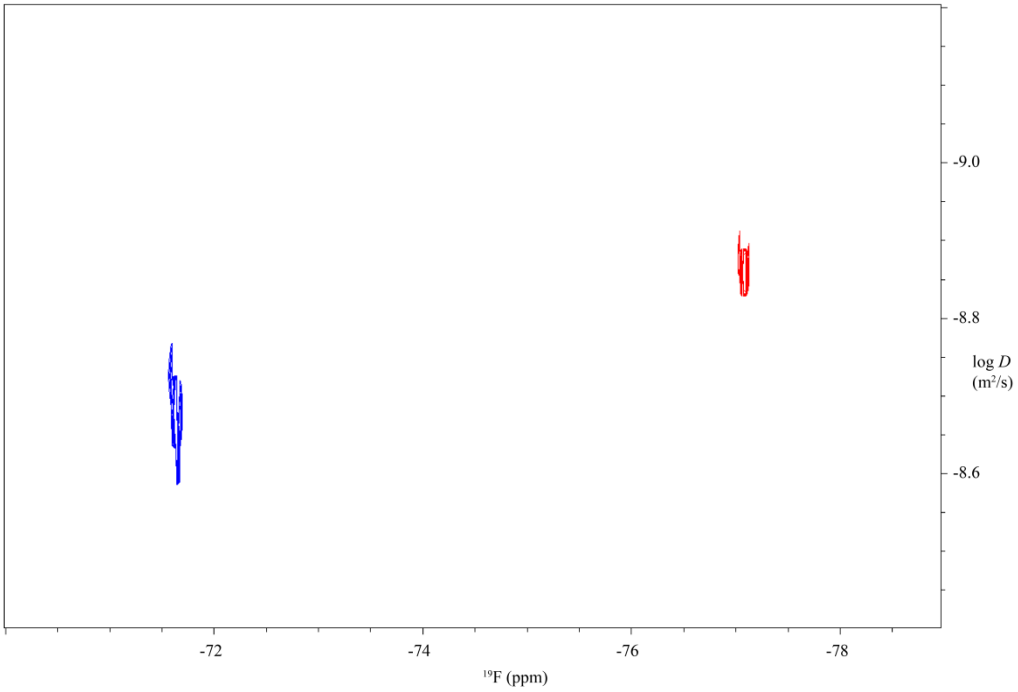


Abbildung I.4.3: ^{19}F-DOSY-NMR von freiem Triflat-Anion (blau) und [**L**Cu(SO_3CF_3)] (rot). Die Spektren wurden bei 25°C unter Verwendung einer LED Sequenz mit 2 ms bipolaren Gradienten, einem Diffusionsdelay von 50 ms und einem Relaxationsdelay von 5 s aufgenommen.

Weiterhin wurde festgestellt, dass analog zu dem freien Liganden (Abbildung I.3.2), nach einigen Stunden im ^{1}H-NMR-Spektrum ein weiterer Signalsatz zu beobachten ist (Abbildung I.4.4). In dieser unbekannten Verbindung **1‘** zeigte sich eine deutliche Verschiebung der Signale für das vinylische Proton (8.66 ppm) sowie für die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe (8.23 ppm). Für den Diffusionskoeffizienten von **1‘** wurde im ^{1}H-DOSY-NMR-Spektrum ein Wert von $1.29 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1} ermittelt, der sich nur wenig von dem für den monomeren Komplex von **1** unterscheidet. Das endgültige Gleichgewicht zwischen **1** und **1‘** stellte sich nach zehn Tagen bei 60°C, mit einem Verhältnis

von 4:1 ein. Anhand von Tieftemperatur-Experimenten wurde der Zusammenhang zwischen den beiden Verbindungen untersucht. Hierbei wurde lediglich eine Verbreiterung der Signale beobachtet, die auf eine sehr langsam Umwandlung der beiden Spezies ineinander deutete.

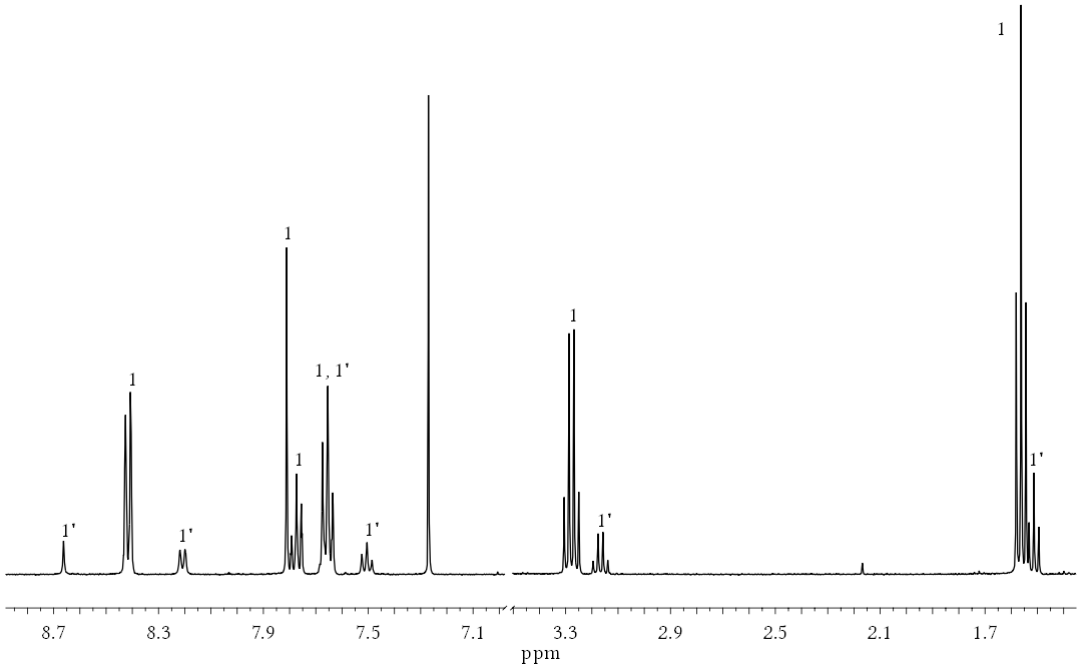
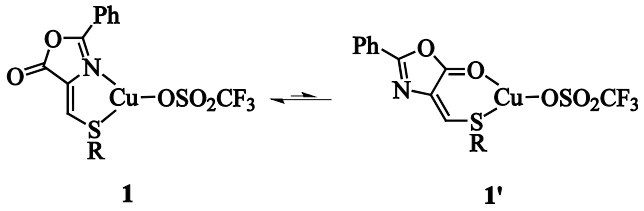


Abbildung I.4.4: ^{1}H-NMR-Spektrum von **1** nach zehn Tagen bei 60°C in $CDCl_3$.

Anhand der Verschiebungen im ^{15}N-NMR-Spektrum (–145 ppm für $\mathbf{L^{Et}}$, –199 ppm für **1**, –189 ppm für **1‘**) konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Signalsatz **1‘** um den freien Liganden handelte. Die stark vergrößerte $^{3}J_{H,(C=O)}$-Kopplung ($^{3}J_{H,(C=O)}$ = 3.5 Hz für $\mathbf{L^{Et}}$ und **1**, $^{3}J_{H,(C=O)}$ = 11 Hz für **1‘**) lieferte den entscheidenden Hinweis. **1** und **1‘** sind Isomere der exozyklischen Doppelbindung (Schema I.4.4), wobei im Komplex **1‘** das Kupfer(I)-Ion nicht länger über das Stickstoffatom koordiniert ist, sondern stattdessen über das Sauerstoffatom der Carbonyl-Funktion.



Schema I.4.4: Gleichgewicht zwischen **1** und **1‘** in $CDCl_3$.

Identische Beobachtungen wurden für den Komplex **2** bzw. **2‘** in analogen NMR-Experimenten gemacht, wobei das Gleichgewicht vergleichsweise stark zu **2** verschoben ist (**2‘** <5%).

Alle Kristallisationsversuche aus den NMR-Lösungen lieferten stets wieder das jeweilige Dimer der gelösten Verbindung (**1**, **2**).

Neben den bisher genannten Verbindungen wurden in ^{1}H-NMR-Spektren direkt aus den Reaktionslösungen noch eine Vielzahl weiterer Signale beobachtet, die zu keiner der bisher beschriebenen Verbindungen (**1**, **1‘** sowie **2**, **2‘**) passten. Eine Zuordnung dieser Signale zu möglichen weiteren Komplexspezies konnte nicht gemacht werden.

I.4.3 Zusammenfassung

Beide bidentate Liganden ($\mathbf{L}^{\mathbf{Et}}$, $\mathbf{L}^{\mathbf{PhOMe}}$) lieferten durch Umsetzung mit $Cu(SO_3CF_3)\cdot 1/2\ C_6H_6$ Komplexe der Zusammensetzung $[\mathbf{L}Cu(SO_3CF_3)]_2$, die sowohl röntgenographisch als auch in Lösung untersucht werden konnten. Die gewünschte Zielverbindung $[\mathbf{L}_2Cu]^+$ konnte mit den eingesetzten Liganden nicht realisiert werden, da die Verbindungen im Festkörper bevorzugt als Dimer der Einheit $\{\mathbf{L}Cu(SO_3CF_3)\}$ vorliegen. Die Verbindungen **1** und **2** sind allerdings erst das zweite bzw. dritte Beispiel in der Literatur für Komplexe mit einer verbrückenden Thioether-Funktion in einem $\{Cu_2S_2\}$-Strukturmotiv. Die Untersuchungen in Lösung zeigten die Dissoziation in monomere Spezies $[\mathbf{L}Cu(SO_3CF_3)]$ an. Sowohl die freien Liganden als auch die Komplexe zeigten eine langsame Isomerisierung der exozyklischen Doppelbindung. Die Lage des Gleichgewichts korrelierte hierbei mit der sterischen Hinderung des Thioether-Substituenten.

II Synthese Pyrazolat-basierter Münzmetall-Komplexe mit Doppelring-Struktur und Untersuchung ihrer Lumineszenz-Eigenschaften

II.1 Einleitung

Seit den ersten Veröffentlichungen von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen in den 80er Jahren[88-91] ist das Interesse an dieser Klasse von Verbindungen stetig gestiegen. Neben dem Verständnis für die Bildung konkreter geometrischer Formen[8-10] liegt ein besonderes Augenmerk auf den ausgeprägten Lumineszenz-Eigenschaften, die eine Vielzahl dieser Verbindungen mit sich bringen.[7, 92-105]

II.1.1 Strukturelle Eigenschaften von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen

Pyrazolate bilden mit monovalenten Münzmetallen in selbstorganisierten Prozessen stabile, neutrale Komplexe. Am häufigsten kommt es dabei zur Ausbildung von linearen (Abbildung II.1.1, **A**) und zyklisch-trinuklearen Anordnungen (**B**). Daneben existieren auch noch sattelförmige, tetranukleare (**C**) sowie hexanukleare Strukturmotive (**D**).[7-10, 91, 99-100, 106]

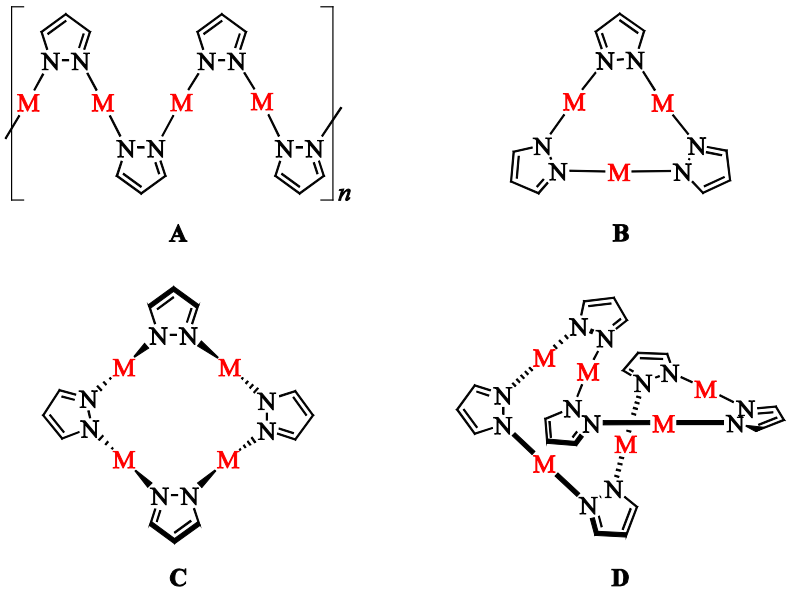


Abbildung II.1.1: Vereinfachte Darstellung verschiedener Anordnungen von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen im Festkörper.

Die Bildung eines bestimmten Strukturmotivs hängt von mehreren Faktoren ab: Dem Ionenradius des jeweiligen Münzmetalls, den Substituenten des Pyrazols in 3- und 5-Position sowie von den gewählten Reaktionsbedingungen. Der Einfluss des Radius und der Substituenten auf die Struktur der Reaktionsprodukte wurde von FUJISAWA und Mitarbeitern detailliert untersucht.[7] Für die Studie wurden verschieden substituierte Pyrazolat-Einheiten mit monovalenten Münzmetallen (Cu^+, Ag^+, Au^+) zu Komplexen der Zusammensetzung $[M(\mu\text{-pz})]_n$ umgesetzt.

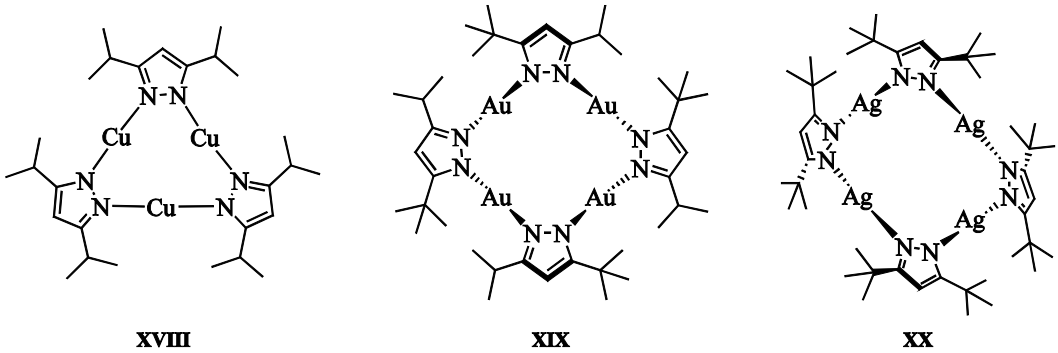


Abbildung II.1.2: Ausgewählte Beispiele für gefundene Komplexstrukturen in der Studie von FUJISAWA und Mitarbeitern.[7, 107-108]

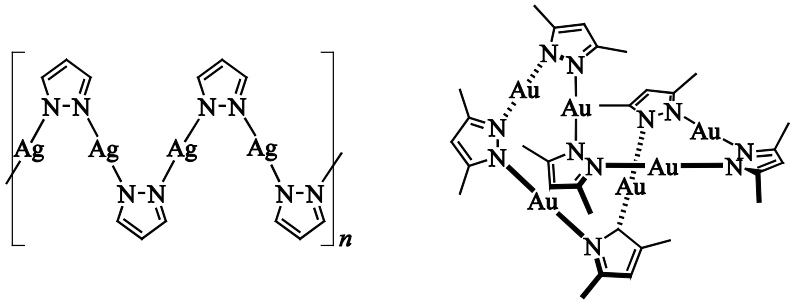
Die kleinste gefundene Einheit (Abbildung II.1.2, **XVIII**) entspricht einer trinuklearen Zusammensetzung.[108] Sterisch anspruchsvollere Systeme bilden tetranukleare Strukturen (**XIX**),[7] die in Abhängigkeit der Substituenten auch eine leicht verzerrte Anordnung aufweisen können (**XX**).[7, 107] In Tabelle II.1.1 sind die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Mit zunehmendem Radius ($r(Cu^+)<r(Au^+)<r(Ag^+)$) sowie bei wachsendem sterischen Anspruch der Substituenten in 3- und 5-Position des Pyrazols ergibt sich eine bevorzugte Bildung höher nuklearer Strukturen. Darüber hinaus kommt es bei einem großen Raumbedarf der Substituenten im Fall der tetranuklearen Systeme zu einer starken Abweichung von der annähernd quadratischen Anordnung der Metallionen (vgl. Abbildung II.1.2, **XX**).[7]

Tabelle II.1.1: Übersicht der beobachten Strukturmotive nach FUJISAWA.[7]

M^+	$(3,5\text{-}(i\text{-Pr})_2pz)^-$	$(3\text{-}t\text{-Bu-}5\text{-}i\text{-Pr-}pz)^-$	$(3,5\text{-}(t\text{-Bu})_2pz)^-$
Cu^+	3	4	4
Ag^+	3	3	4
Au^+	3	4	4

Neben den bereits behandelten zyklischen Strukturen von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen existieren, wie eingangs erwähnt, auch lineare (Typ **A**) bzw. seltenere hexamere Formen (Typ **D,** Abbildung II.1.3). Die Bildung entsprechender Komplexe wird durch spezielle Reaktionsbedingungen hervorgerufen.[89-90, 109-111]



XXI **XXII**

Abbildung II.1.3: Darstellung eines linearen (**XXI**)[111] und hexanuklearen (**XXII**)[89] Strukturmotivs.

Der hexanukleare Komplex **XXII** besitzt eine propellerartige Struktur mit einer D_2-Symmetrie und entsteht aus der Reaktion von $AuCl{\cdot}PPh_3$ (2.0 eq) mit $Na(3,5\text{-}(CH_3)_2pz)$ (3.0 eq) in Anwesenheit von Silberbenzoat (0.6 eq).[89] Lineare Komplexe wie **XXI** bilden sich unter strak basischen Reaktionsbedingungen (z.B. 20% NH_4OH).[111] Häufig werden lineare Strukturen auch als Polymere der Form $[M(\mu\text{-pz})]_n$ beschrieben.[110-111]

In den Strukturmotiven **A - C** befinden sich die Metallionen näherungsweise innerhalb einer Ebene. Durch diese Anordnung können intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Metallatomen auftreten, welche zunächst nur in Goldverbindungen als sogenannte aurophile Wechselwirkungen beobachtet wurden.[112-114] Da entsprechende Wechselwirkungen auch für andere d^{10}-Metalle festgestellt wurden, wird heute im Allgemeinen von metallophilen Wechselwirkungen gesprochen.[6, 115-119] In den

meisten Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen sind intramolekulare Wechselwirkungen jedoch nur schwach ausgeprägt, als Indikator dienen hier in der Regel die Metall–Metall Abstände. Diese liegen in bisher bekannten Komplexen zwischen 3.15 - 3.27 Å (Cu···Cu),[7, 99, 120-122] 3.30 - 3.50 Å (Ag···Ag)[7, 107, 121-124] oder 3.23 - 3.47 Å (Au···Au),[7, 89, 100, 121, 125] und sind damit teilweise länger als die Summe der *Van-der-Waals-Radien*.[126]

Neben den intramolekularen Wechselwirkungen existieren in den meisten Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen.[95-99, 121-123, 127-129] Voraussetzung für das Vorhandensein dieser Wechselwirkungen ist eine nahezu vollkommene Planarität der Molekülstruktur, welche die Ausbildung eindimensionaler Stapel ermöglicht. Es überrascht daher nicht, dass entsprechende Wechselwirkungen nur für Komplexe mit linearen/trinuklearen, nicht jedoch tetra- bzw. hexanuklearen Strukturmotiven bekannt sind.

Intermolekulare Wechselwirkungen basieren wie intramolekulare Wechselwirkungen auf M···M Kontakten. Um mögliche Kontakte zu identifizieren, muss die räumliche Anordnung der Moleküle betrachtet werden. Neben der Konstitution zum räumlich nächstgelegenen Molekül, muss auch die Anordnung von Molekülen innerhalb der gesamten Kristallpackung in die Betrachtung mit einbezogen werden.

Für die Anordnung von zwei benachbarten Molekülen zueinander gibt es drei mögliche Variationen (Abbildung II.1.4). Durch die Anordnung wird zugleich auch die Anzahl an möglichen M···M Kontakten vorgegeben.

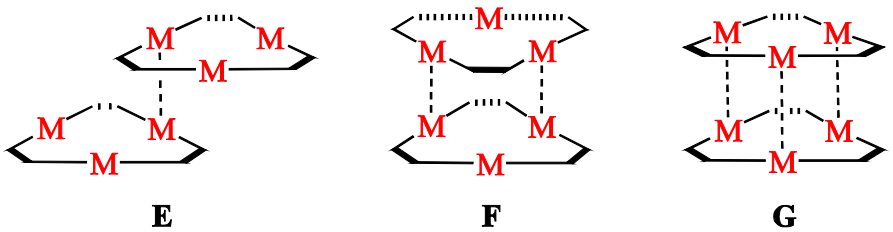


Abbildung II.1.4: Mögliche Anordnung von zwei Molekülen zueinander. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen schematisch dargestellt.

Die Motive **E** und **F** repräsentieren die am häufigsten vorkommenden Formen. In **E** besitzen die Moleküle nur eine M···M Wechselwirkung wodurch die Überlappung der beiden Metallazyklen nur an einer Ecke auftritt. Wenn zwei Moleküle invers oder versetzt

zueinander orientiert sind, liegt die Konstitution **F** vor. Hierbei existieren bereits zwei M···M Kontakte. Häufig finden sich auch leicht verzerrte Anordnungen in denen die Metallatome nicht mehr direkt übereinander liegen.[7, 95-99, 121, 123, 127] **G** wird als frontale Anordnung bezeichnet und besitzt mit drei M···M Wechselwirkungen die maximale Anzahl an Kontakten. Für letzteres Motiv sind bisher nur wenige Beispiele bekannt.[128]

Bei Betrachtung der gesamten Kristallpackung zeigt sich die Ausbildung eindimensionaler Stapel (Abbildung II.1.5). Die häufigsten Anordnungen nehmen hierbei die *stepladder-shaped column* (**H**, 2+1 Kontakte)[98-99, 101, 122-123] und die *zigzag chain* (**I**, 1+1 Kontakte)[93-94, 99, 130] ein. Die Ausbildung einer einfachen Kette mit drei M···M Kontakten (**K**)[122, 128, 130] ist relativ selten. Neben der Ausbildung konkreter geometrischer Formen existiert innerhalb der Stapel eine definierte Anzahl von M···M Kontakten zum nächsten und übernächsten Molekül wie z.B. 2+1 Kontakte (**H**), die sich konstant wiederholen.

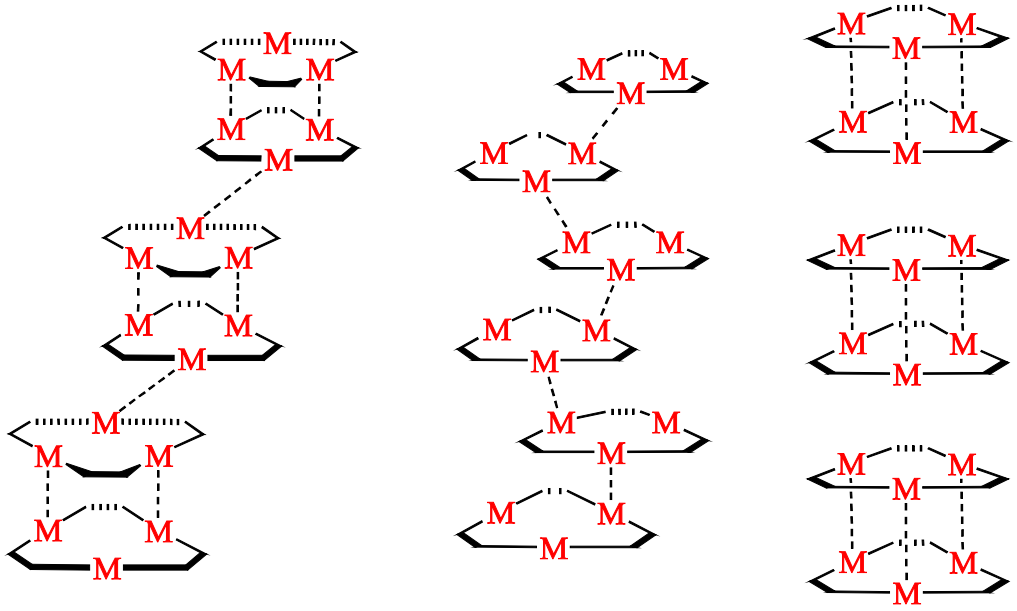


Abbildung II.1.5: Anordnungsmöglichkeiten innerhalb der Kristallpackung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen schematisch dargestellt.

Trotz Ausbildung eindimensionaler Stapel existieren nicht immer tatsächliche Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen. Entscheidend für das Vorhandensein intermolekularer Wechselwirkungen ist neben M···M Kontakten auch der Abstand der

jeweiligen Metalle zueinander. Ein Vergleich der Komplexe $[M(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$ (M = Cu, Ag, Au) in Abbildung II.1.6 verdeutlicht diese Tatsache anschaulich.[9, 88, 96, 99, 122]

Obwohl $[Au(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$ (**XXV**) eine räumliche Struktur mit 2+2 Kontakten bildet und $[Cu(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$ (**XXIII**) nur eine mit 1+1 Kontakten, sind die Abstände zwischen einzelnen Molekülen in beiden Komplexen ähnlich lang (3.956 Å und 3.885 Å (Au), 3.813 Å und 3.987 Å (Cu)). Da die Bindungslängen deutlich länger als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* sind,[126] existieren in beiden Komplexen formal nur diskrete Moleküle. $[Ag(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$ (**XXIV**) liegt wie **XXV** in einer *stepladder-shaped column* vor, jedoch mit 2+1 Kontakten. Der Abstand zum räumlich nächstgelegenen Molekül beträgt 3.204 Å und zum darauffolgenden 3.968 Å. Die Molekülabstände von 3.968 Å sind vergleichbar mit denen von **XXIII** und **XXV**, womit das Vorhandensein von intermolekularen Wechselwirkungen ausgeschlossen werden kann. Der Abstand zwischen räumlich nächsten Molekülen ist mit 3.204 Å deutlich kürzer als die Summe der *Van-der-Waals-Radien*[126] und deutet damit auf die Existenz von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen hin. Diese spezielle Anordnung mit kürzeren Abständen zwischen räumlich nächsten Molekülen, wird als Dimer von Trimeren bezeichnet. [9, 88, 96, 99, 122] Eine verzerrte Anordnung dieser Dimere, wie sie z.B. bei $[Cu(3,5\text{-}(i\text{-}Pr)_2pz)]_3$ auftritt, wird in der Literatur als *flattened chair* bezeichnet.[99, 108, 123]

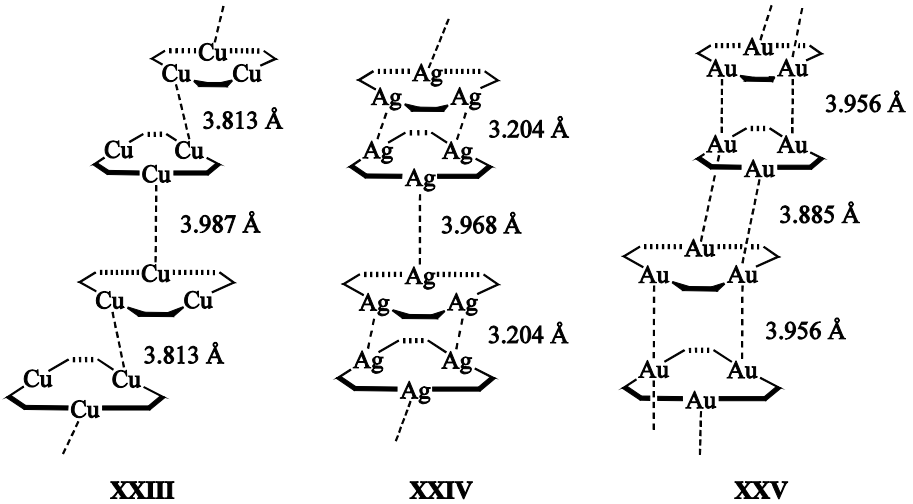


Abbildung II.1.6: Ausschnitt der Kristallpackungen von $[M(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$ (**XXIII**: M = Cu, **XXIV**: M = Ag, **XXV**: M = Au). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen dargestellt.[9, 88, 96, 99, 122]

II.1.2 Lumineszenz-Eigenschaften von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen

Neben der großen Strukturvielfalt von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen sind vor allem die ausgeprägten Lumineszenz-Eigenschaften dieser Verbindungen von großem Interesse.[7, 92-104, 131-132]

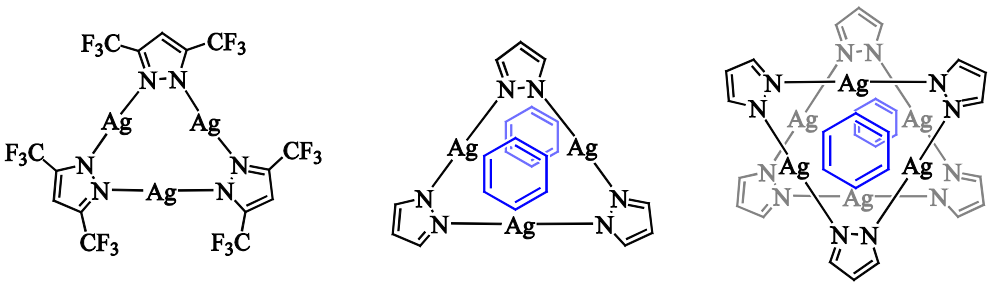
Unter Lumineszenz versteht man einen spontanen elektronischen Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand unter Aussendung von Strahlung. Die Langlebigkeit des angeregten Zustands lässt einen Rückschluss auf die vorliegenden Art der Lumineszenz (Fluoreszenz/Phosphoreszenz) zu.[133-134]

Seit den 70er Jahren ist bekannt, dass Verbindungen mit d^{10}-Metallen lumineszierende Eigenschaften zeigen können.[135-136] Weiterführende Untersuchungen haben darüber hinaus ergeben, dass diese Eigenschaften durch das Vorhandensein von M···M Wechselwirkungen wie d^{10}–d^{10} Kontakte verstärkt werden.[6, 137-139] 2001 konnten AIDA und Mitarbeiter erstmals zeigen, dass auch Pyrazolat-Münzmetall-Komplexe nach Anregung mit UV-Licht das Austreten einer stark ausgeprägten Lumineszenz zeigen.[105] Seither sind zahlreiche Verbindungen dieses Typs auf Lumineszenz-Eigenschaften untersucht worden, teils mit bemerkenswerten Ergebnissen.[7, 92-104, 131-132]

Die Lumineszenz solcher Verbindungen resultiert aus den M···M Wechselwirkungen, die ihrerseits durch die Molekülgeometrie und die räumliche Anordnung innerhalb der Kristallpackung definiert werden. Wie bereits erwähnt existieren innerhalb der Komplexe grundsätzlich zwei unterschiedliche M···M Wechselwirkungen. Eine allgemeingültige Aussage, ob intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen zu den lumineszierenden Eigenschaften einer Verbindung führen, konnte bisher nicht getroffen werden. In einigen Untersuchungen wurde beobachtet, dass Verbindungen mit nicht vorhandenen oder schwach ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen gar keine oder nur schwache Lumineszenz zeigen.[7, 92, 98, 101, 105] Dieser Zusammenhang spricht für den Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf die Lumineszenz-Eigenschaften einer Verbindung. Im Gegensatz dazu konnte bei tetranuklearen Komplexen, welche wie bereits erwähnt keine intermolekularen Wechselwirkungen besitzen, eine deutlich intensivere Lumineszenz festgestellt werden, als bei ihren trinuklearen Analoga. Somit beeinflussen auch die intramolekularen Wechselwirkungen die Lumineszenz-Eigenschaften einer Verbindung.[7] Um im Einzelfall eine eindeutige Aussage über die Herkunft der Lumineszenz einer Verbindung zu treffen, muss die Struktur und räumliche

Anordnung der Moleküle im angeregten Zustand bekannt sein, aus welchem der strahlende Übergang stattfindet.

Wie bereits erwähnt, sind die M···M Wechselwirkungen der entscheidende Faktor bei Lumineszenz-Prozessen. In aktuellen Studien wird daher nach Möglichkeiten gesucht, durch äußere Einflüsse den M···M Abstand so zu beeinflussen, dass sich daraus ein eindeutiger Effekt auf die Lumineszenz einer Verbindung ergibt. Eine der einfachsten Methoden besteht in der Co-Kristallisation von Lösungsmitteln bzw. Substraten wie Naphthalen innerhalb der Kristallpackung.[94, 96, 130, 140-141] DIAS und Mitarbeiter fanden nach Kristallisation von $[Ag(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$ aus Benzol (Abbildung II.1.7) in ihrer Kristallstruktur Benzolmoleküle zwischen den Ebenen der Metallazyklen (**XXVI‘**). Durch Variation der Kristallisationsbedingungen wurden zudem unterschiedliche Verhältnisse von eingebautem Benzol zu Metallazyklus innerhalb der Kristallpackung beobachtet (**XXVI‘**, **XXVI‘‘**).[130] Die Co-Kristallisation von Molekülen zwischen den Metallazyklen wurde bereits in früheren Veröffentlichungen beobachtet und mit dem π-Säure-/π-Base-Konzept erklärt, jedoch wurde ein möglicher Einfluss auf die Lumineszenz nicht näher untersucht.[96, 140, 142-148]



XXVI **XXVI'** **XXVI''**

Abbildung II.1.7: Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen Kristallpackungen von $[Ag(3,5\text{-}(CF_3)_2pz)]_3$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Substituenten in 3- und 5-Positon in **XXVI‘** und **XXVI‘‘** nicht dargestellt.[130]

Lösungsmittel oder Substrate können also die Kristallpackung und somit auch die M···M Wechselwirkungen beeinflussen. **XXVI** selbst besitzt im Festkörper bei 25°C keine eigene Lumineszenz, wobei die bloße Exposition gegenüber Lösungsmitteldampf bereits eine Veränderung der Lumineszenz-Eigenschaften hervorrief. Bedampfung der Komponente mit Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Mesitylen führten zu intensiver Photolumineszenz. Der Effekt ist vollständig reversibel und zeigt nach vollständiger

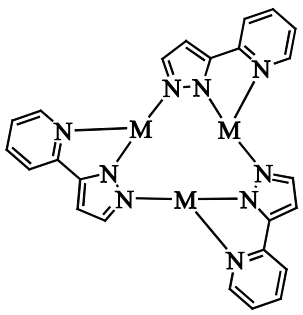
Trocknung keine Veränderung der Ausgangssubstanz.[93] Diese Form von Lumineszenz wird Vapochromismus genannt und repräsentiert ein aktuelles Forschungsgebiet im Bereich der Pyrazolat-Münzmetall-Chemie.[149-151] Mit Hilfe von Lumineszenz-Messungen konnte ein ähnlicher Effekt auch in Lösung beobachtet werden.[94, 99]

II.1.3 Pyrazolat-Komplexe mit chelatisierenden Seitenarmen

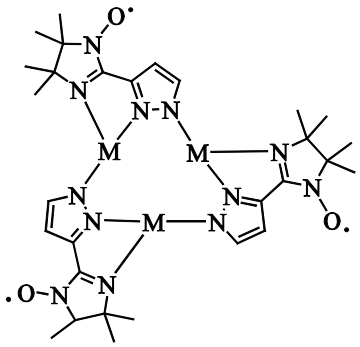
Multidentate Pyrazolat-Liganden mit chelatisierenden Seitenarmen – häufig eingesetzt in der biomimetischen Koordinations- als auch in der Katalysechemie[152] – fanden bislang nur vereinzelt Anwendung für die Darstellung zyklischer Pyrazolat-Münzmetall-Komplexe.[50, 131-132, 153-155]

Derartige Liganden lassen sich aufgrund ihres Grundgerüsts formal in zwei Klassen einteilen, solche mit und ohne Methylenbrücke zwischen Pyrazol und Seitenarm.

Liganden ohne Methylenbrücke bilden Komplexe der Form $[M(\mu\text{-pz})]_3$, in welchen der zusätzliche Stickstoff-Donor des Seitenarms an die Metalle im Ring koordiniert (Abbildung II.1.8). Im Fall von **XXVII** (M = Cu, Ag) ist die zusätzliche Donorfunktion ein Pyridin, bei **XXVIII** (M = Ag) handelt es sich um Imidazolin-Nitroxid. Jedes Metallion wird dreifach koordiniert, wobei die M–N Bindungen innerhalb der zyklischen Dreiring-Einheit deutlich kürzer sind.[153-154]



XXVII

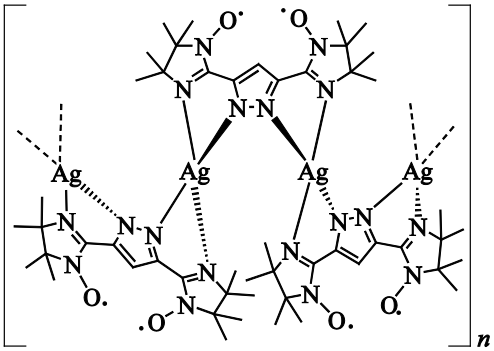


XXVIII

Abbildung II.1.8: Struktur von Komplexen mit Pyridin-Seitenarmen (**XXVII**, M = Cu, Ag) und Imidazolin-Nitroxid-Substituenten (**XXVIII**, M = Ag).[153-154]

Bissubstituierte Liganden mit Imidazolin-Nitroxid-Substituenten in 3- und 5-Position des Pyrazols bilden mit Silber(I)-Ionen im Festkörper eine lineare Struktur (Abbildung II.1.9,

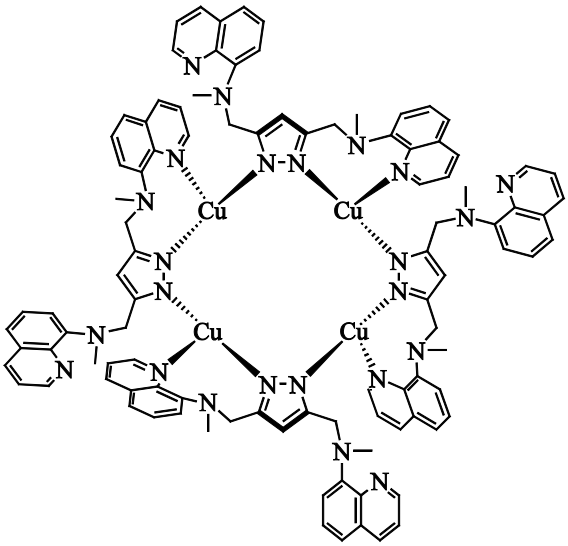
XXIX), in der jedes Silberion tetraedrisch koordiniert wird. Auch hier sind die M–N Bindungen zu den Seitenarmen deutlich länger als zu den Stickstoffatomen der Pyrazole.[154]



XXIX

Abbildung II.1.9: Linearer Komplex **XXIX** mit Imidazolin-Nitroxid-Seitenarmen.[154]

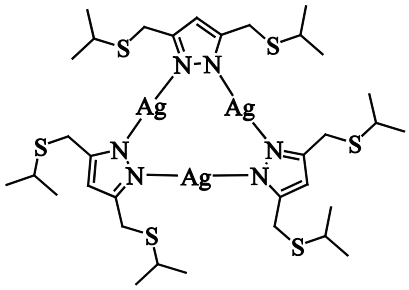
Liganden mit Methylenbrücke zwischen Pyrazolat-Einheit und Seitenarmen unterscheiden sich sowohl in den funktionellen Gruppen als auch in den mit Metallen ausgebildeten Strukturmotiven. Der Komplex **XXX** enthält einen Pyrazolat-Chinolin-Liganden und liefert aufgrund des größeren sterischen Anspruchs eine tetranukleare Anordnung der Kupfer(I)-Ionen (Abbildung II.1.10).[131] Pro Pyrazolat-Einheit nimmt an der Metall-Koordination nur ein Seitenarm teil, was zu einer dreifach Koordination der Kupfer(I)-Ion führt. Ähnlich wie in **XXVII**, **XXVIII** und **XXIX** sind auch hier die Cu–N Bindungen zu den Seitenarmen deutlich länger als zu den Stickstoffatomen der Pyrazole.[131]



XXX

Abbildung II.1.10: Tetranukleare Struktur von Komplex **XXX** mit Chinolin-Seitenarmen.[131]

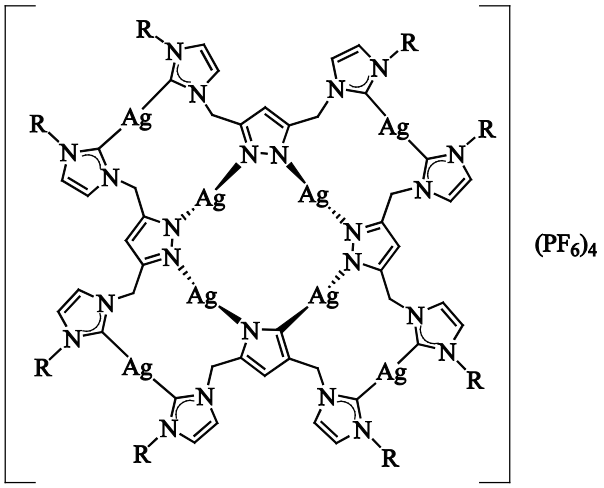
Werden Liganden mit Thioether-Substituenten an den Methylengruppen in 3- und 5-Position des Pyrazols mit einer stöchiometrischen Menge Metall(I)-Salz umgesetzt, bilden sich trinukleare, zyklische Komplexe (Abbildung II.1.11). Die Seitenarme tragen nicht zur Koordination der Metalle bei und sind im Raum frei beweglich.[50]



XXXI

Abbildung II.1.11: Dreiring-Struktur für Silberkomplexe mit Thioether-Seitenarmen **XXXI**.[50]

Eine Kombination von Pyrazolat- und *N*-Heterozyklischen Carben-Funktionen in einem Liganden liefert durch Umsetzung mit Silber(I)–oxid den in Abbildung II.1.12 dargestellten tetranuklearen Doppelring-Komplex **XXXII**.[132, 155] Der innere Ring entspricht dem tetranuklearen, sattelförmigen Strukturmotiv, das für [Ag(μ-(3,5-*t*-Bu)$_2$pz)]$_4$ bereits in der Literatur beschrieben wurde.[107] Ein weiterer Metallring entsteht durch die Koordination von Silberionen zwischen zwei NHC-Funktionen von unterschiedlichen Liganden. Der Ag···Ag Abstand zwischen den Ringen beträgt 3.78 - 4.09 Å und ist damit deutlich länger als die Summe der *Van-der-Waals-Radien*.[126]

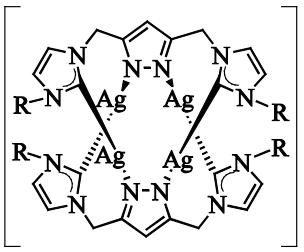


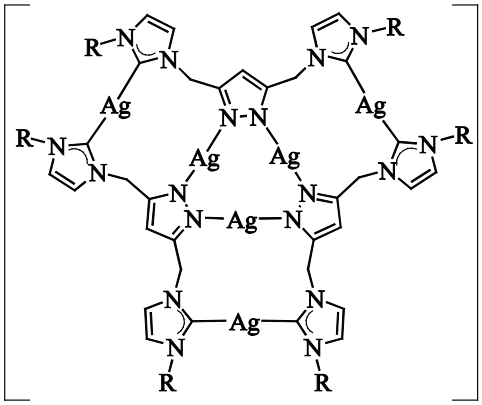
R = C_6H_3*i*Pr_2-2,6

XXXII

Abbildung II.1.12: Doppelring-Struktur von **XXXII**.[132, 155]

Die gebildete Doppelring-Struktur von **XXXII** ist ein neues Strukturmotiv und wurde von MEYER und Mitarbeitern sowohl in Lösung, als auch im Festkörper untersucht. In Lösung liegen verschiedene Spezies vor, anhand von Diffusionskoeffizienten konnte neben **XXXII** noch ein dinuklearer Komplex **XXXIII** identifiziert werden (Abbildung II.1.13), dessen Molekülstruktur im Festkörper bereits aus früheren Arbeiten von CHEN und Mitarbeitern bekannt war.[156-157] Der Strukturvorschlag für die dritte Spezies **XXXIV** basiert auf einer trinuklearen Verbindung, welche ebenfalls einen Doppelring ausbildet (Abbildung II.1.13).[155]





XXXIII R = C_6H_3*i*Pr_2-2,6 **XXXIV**

Abbildung II.1.13: Strukturvorschläge für **XXXIII** und **XXXIV**.[155]

Neben Studien zu den strukturellen Eigenschaften wurden bereits erste Lumineszenz-Untersuchungen mit den Komplexen **XXX** und **XXXII** unternommen.[131-132]

II.2 Zielsetzung

Ausgangspunkt für diese Arbeit sind die vielfältigen Lumineszenz-Eigenschaften, die bei einer Reihe von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen beobachtet werden.[7, 92-105] Die Mehrheit dieser Verbindungen zeichnet sich durch den Aufbau eindimensionaler Stapel, bestehend aus intermolekularen M···M Wechselwirkungen aus. Die daraus resultierenden kurzen M···M Abstände begünstigen d^{10}–d^{10} Kontakte, die wiederrum die beobachteten Lumineszenz-Eigenschaften erklären.

Abweichend zu den literaturbekannten Verbindungen ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen, die sich durch zweidimensional M···M Kontakte auszeichnen. Für die Realisierung dieser Wechselwirkungen sollen Metallionen innerhalb einer Ebene in einem kurzen Abstand zueinander fixiert werden. Als mögliches Strukturmotiv ist hierbei ein Komplex mit einem doppelten Metallring im Zentrum denkbar.

Für den Aufbau mehrfach koordinierender Komplexe bedarf es multidentater Liganden. Entsprechend dieser Anforderung sollen in dieser Arbeit Pyrazolat-Liganden mit chelatisierenden Seitenarmen dargestellt werden (Abbildung II.2.1). Als chelatisierende Funktionalitäten sollen Thioether-Substituenten eingesetzt werden, da diese aufgrund ihres weichen Donor-Charakters besonders gut für die Koordination von monovalenten Münzmetallen geeignet sind.

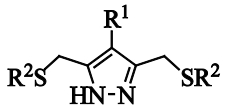
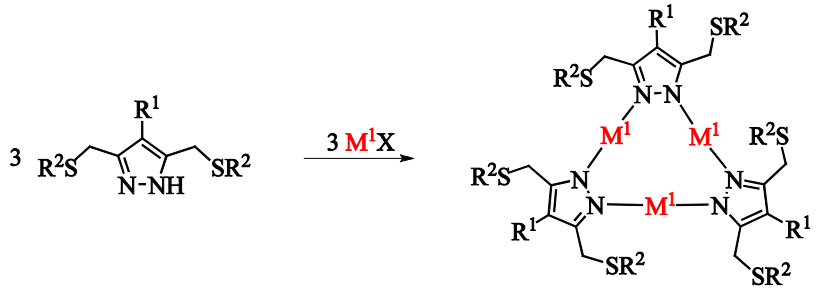


Abbildung II.2.1: Grundstruktur der darzustellenden Liganden.

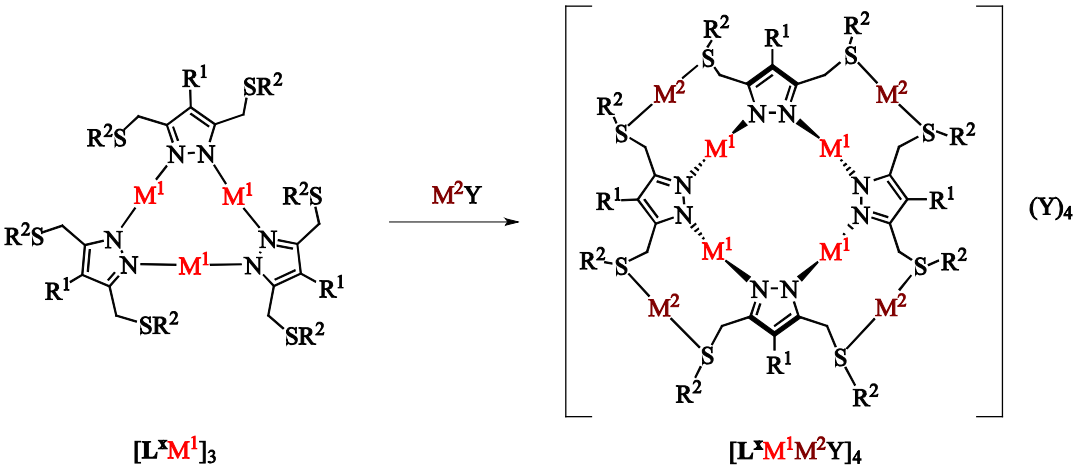
Die Liganden sollen aus einer Pyrazolat-Einheit bestehen, die in 3,5-Position über eine Methylenbrücke mit verschiedenen Thioether-Substituenten verknüpft ist. Aus der gezeigten Grundstruktur der angestrebten Liganden geht hervor, dass diese sowohl im Rückgrat des Pyrazols (R^1) als auch in den Seitenarmen (R^2) variiert werden können.

Ausgehend von diesen multidentaten Pyrazolat-Liganden sollen zunächst die Silber- und Gold-Precursor-Komplexe in Form von zyklischen, trinuklearen Verbindungen dargestellt werden (Schema II.2.1). Neben der Charakterisierung dieser Komplexe im Festkörper sollen diese darüber hinaus auch in Lösung näher untersucht werden.



Schema II.2.1: Syntheseroute zur Darstellung der Precursor-Komplexe.

Im Anschluss richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Darstellung der Doppelring-Komplexe (Schema II.2.2). Die Precursor-Komplexe, deren Ligandseitenarme noch frei verfügbare S-Donoren aufweisen, sollten sich für die Koordination eines weiteren monovalenten Münzmetalls eignen. Durch Variation der Liganden sowie des Metalls innerhalb der Precursoren wird eine große Anzahl verschiedener Doppelring-Komplexe zugänglich.

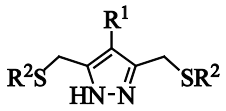


Schema II.2.2: Syntheseroute zur Darstellung der Doppelring-Komplexe.

Neben der Darstellung und Charakterisierung neuartiger Doppelring-Komplexe, steht im Mittelpunkt dieser Arbeit die Untersuchung dieser Komplexe hinsichtlich ihrer Lumineszenz-Eigenschaften im Festkörper und in Lösung. Anhand dieser Studien soll der Einfluss der koordinierten Metallionen sowie der Ligandumgebung auf die Lumineszenz-Eigenschaften untersucht werden.

II.3 Liganden

Die in dieser Arbeit verwendeten Liganden bestehen aus einer zentralen Pyrazol-Einheit mit funktionalisierten Seitenarmen (Abbildung II.3.1). In 3- und 5-Position des Pyrazols befinden sich Thioether-Substituenten, die über eine Methyleneinheit an das Pyrazol gebunden sind. Neben den verschiedenen Seitenarmen kann an der Pyrazol-Einheit in C^4-Position (R^1) zwischen einem Proton und einer Phenylgruppe variiert werden.



HL^x

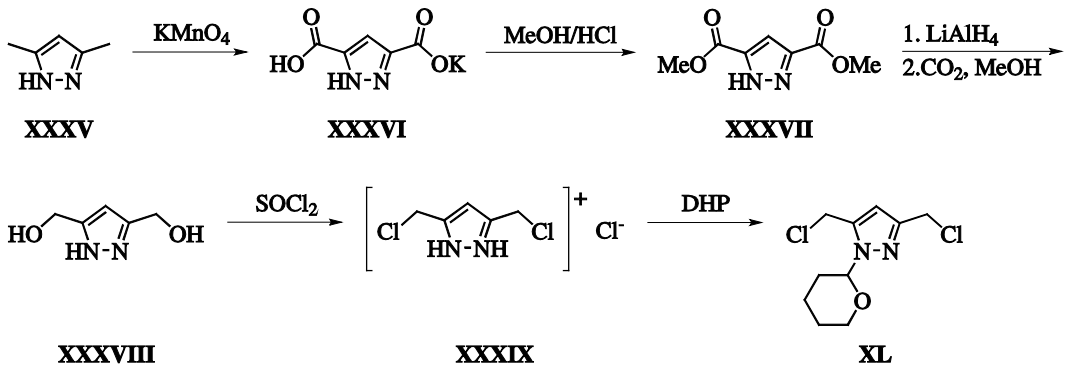
Abbildung II.3.1: Schematische Darstellung der Liganden **HL^x**.

Alle Liganden besitzen ein symmetrisches Grundgerüst und bieten ein $\{N_2S_2\}$-Donorset geeignet für die Koordination verschiedener Münzmetalle. Die Thioether-Substituenten in den Seitenarmen enthalten keine weiteren Heteroatome, die einen Einfluss auf die Koordination des Metalls haben könnten. Einige der dargestellten Liganden sind literaturbekannt und wurden zum Teil bereits in der Synthese von Pyrazolat-Münzmetall-Komplexen verwendet.[50, 158]

II.3.1 Synthese der Grundbausteine

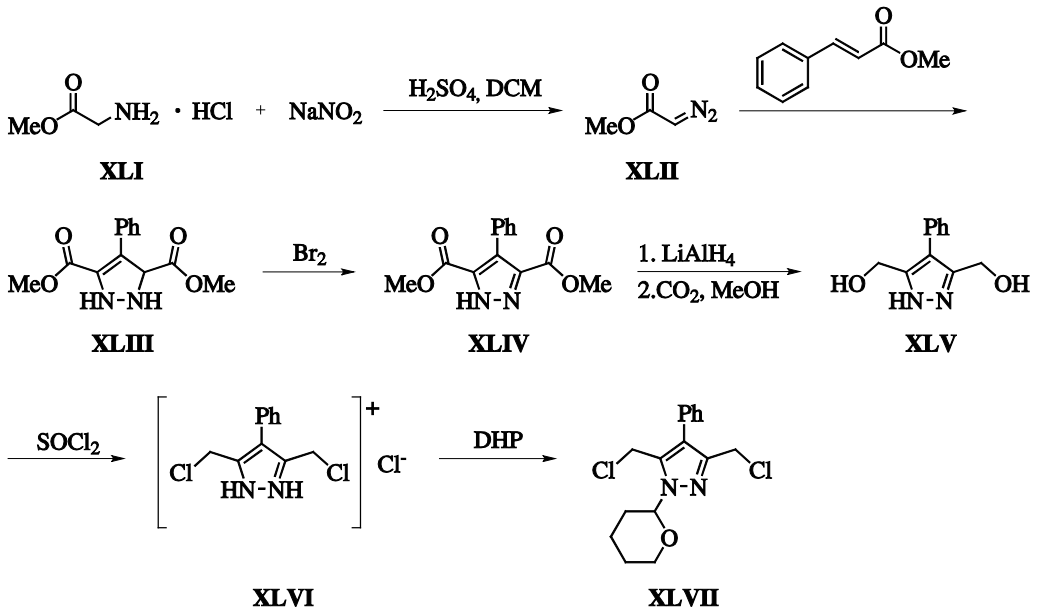
Über eine fünfstufige Syntheseroute, dargestellt in Schema II.3.1, konnte der Grundbaustein **XL** ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3,5-Dimethylpyrazol (**XXXV**) dargestellt werden.[159-161] Im ersten Schritt wurden Methylgruppen in 3- und 5-Position mit Kaliumpermanganat oxidiert und nach Aufarbeitung das Monokaliumsalz der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (**XXXVI**) erhalten. Die Veresterung der Säure unter sauren Bedingungen in Methanol lieferte im nächsten Schritt den Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester (**XXXVII**). Der Ester wurde anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum 3,5-Bis(hydroxymethyl)pyrazol (**XXXVIII**) reduziert. Mittels Thionylchlorid wurde **XXXVIII** zu 3,5-Bis(chlormethyl)pyrazol-Hydrochlorid (**XXXIX**) umgesetzt und die Schützung dieses Chlorids an der NH-Funktionalität mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (DHP) ergab das gewünschte 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol (**XL**). Die anschließende Ligandsynthese ist grundsätzlich

auch ausgehend vom Hydrochlorid **XXXIX** möglich.[50] Das Einführen der THP-Schutzgruppe bietet jedoch einige Vorteile. Eine potentielle allergene Reaktion auf das Hydrochlorid wird vermieden, die Menge an *n*-Butyllithium im nächsten Syntheseschritt kann auf zwei Äquivalente reduziert werden und zuletzt werden mögliche nukleophile Konkurrenzreaktionen der NH-Funktion unterbunden.



Schema II.3.1: Synthese von 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol (**XL**).[159-161]

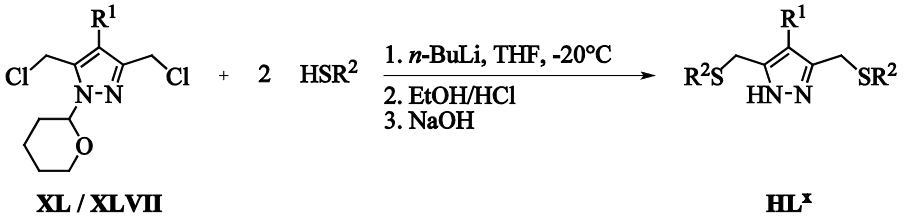
Der Phenyl-substituierte Grundbaustein **XLVII** wurde durch eine sechsstufige Syntheseroute dargestellt (Schema II.3.2).[162-164] Im Gegensatz zum Chlorid **XL** muss bei dieser Syntheseroute zunächst die Pyrazol-Einheit aufgebaut werden, bevor diese funktionalisiert werden kann. Im ersten Schritt wurde das kommerziell erhältliche Glycinmethylester-Hydrochlorid (**XLI**) mit Natriumnitrit in Anwesenheit von Schwefelsäure umgesetzt und lieferte den Diazoessigsäuremethylester (**XLII**). Durch eine Ringschlussreaktion von **XLII** mit Zimtsäuremethylester, wurde der 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäuremethylester (**XLIII**) gebildet. Das Pyrazolin **XLIII** wurde anschließend mit elementarem Brom zum entsprechenden Pyrazol **XLIV** oxidiert. Die Ether-Funktionen, des so entstandenen 4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbon-säuremethylester (**XLIV**), wurden mit Lithiumaluminiumhydrid zum 3,5-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl-pyrazol (**XLV**) reduziert. Anschließend wurde der Alkohol mittels Thionylchlorid zum 3,5-Bis(chlormethyl)-4-phenyl-pyrazol (**XLVI**) umgesetzt. Den letzten Schritt bildete die Schützung der NH-Funktionalität am Pyrazol mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (DHP), wodurch das 3,5-Bis(chlormethyl)-4-phenyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol (**XLVII**) erhalten wurde. Auch bei dieser Verbindung weist die THP-Schützung die oben genannten Vorteile auf.



Schema II.3.2: Synthese von 3,5-Bis(chlormethyl)-4-phenyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol (**XLVII**).[162-164]

II.3.2 Synthese der Liganden HL^{1H} - HL^{4H} und HL^{1Ph} - HL^{4Ph}

Die Ligandsynthese besteht formal aus drei Teilschritten (Schema II.3.3). Im ersten Schritt erfolgt das Einführen der Thioether-Seitenarme an das Pyrazol mittels nukleophiler Substitution. Anschließend wird unter sauren Bedingungen die THP-Schutzgruppe abgespalten und nach basischer Aufarbeitung im letzten Schritt der gewünschte Ligand in der Form $\mathbf{HL^{x}}$ erhalten (Tabelle II.3.1). Die bei den Synthesen verwendeten Thiole (HSR^2) sind kommerziell erhältlich. Die Liganden $\mathbf{HL^{1H}}$, $\mathbf{HL^{3H}}$ und $\mathbf{HL^{4H}}$ sind bereits literaturbekannt,[50, 158] im Gegensatz zur Literatur erfolgte die Darstellung von $\mathbf{HL^{3H}}$ und $\mathbf{HL^{4H}}$ jedoch ausgehend vom THP-geschützten Pyrazolbaustein und nicht vom entsprechenden Hydrochlorid **XXXIX**.[50] In analoger Weise erfolgte die Synthese der neuen Liganden $\mathbf{HL^{2H}}$ sowie $\mathbf{HL^{1Ph}}$ - $\mathbf{HL^{4Ph}}$.



Schema II.3.3: Ligandsynthese von $\mathbf{HL^{1H}}$ - $\mathbf{HL^{4H}}$ und $\mathbf{HL^{1Ph}}$ - $\mathbf{HL^{4Ph}}$ ausgehend von den Grundbausteinen **XL** bzw. **XLVII**.

Tabelle II.3.1: Übersicht der nach Schema II.3.3 dargestellten Liganden **HL^{x}**.

R^1 / R^2	Me	*p*-C_6H_4F	Ph	Bz
H	**HL^{1H}**	**HL^{2H}**	**HL^{3H}**	**HL^{4H}**
Ph	**HL^{1Ph}**	**HL^{2Ph}**	**HL^{3Ph}**	**HL^{4Ph}**

II.3.3 Zusammenfassung

Ausgehend von den Grundbausteinen **XL** und **XLVII** konnten insgesamt acht Liganden (**HL^{1H}** - **HL^{4H}** und **HL^{1Ph}** - **HL^{4Ph}**) für die anschließende Komplexierung von Münzmetallen dargestellt werden. **HL^{1H}** wurde in vorangegangenen Arbeiten synthetisiert sowie vollständig charakterisiert und von Jörg Teichgräber zur Verfügung gestellt.[158] Für die literaturbekannten Liganden **HL^{3H}** und **HL^{4H}**[50] konnte eine alternative Syntheseroute entwickelt werden. Insgesamt wurden sieben Liganden (**HL^{2H}** - **HL^{4H}** bzw. **HL^{1Ph}** - **HL^{4Ph}**) synthetisiert und vollständig charakterisiert, von denen es sich bei fünf um neue Verbindungen handelte. Der Ligand **HL^{1Ph}** wurde in Kooperation mit Jörg Teichgräber dargestellt. Die acht Liganden zeigen unterschiedliche Substituenten sowohl im Pyrazolrückgrat (R^1 = H bzw. Ph) als auch an den Thioether-Seitenarmen (R^2 = Me, *p*-C_6H_4F, Ph, Bz) in 3- und 5-Position des Pyrazols.

II.4 Precursor-Komplexe

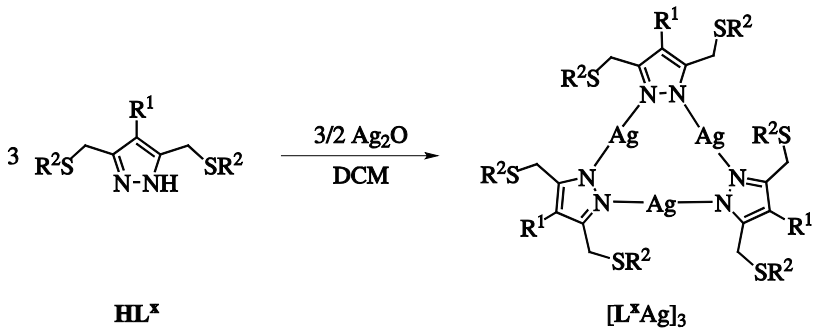
Multidentate Pyrazolat-Liganden mit chelatisierenden Seitenarmen, die häufig in der biomimetischen Koordinationschemie sowie Katalyse eingesetzt werden,[152] wurden bislang nur vereinzelt für die Darstellung zyklischer Pyrazolat-Münzmetall-Komplexe verwendet (vgl. Kapitel II.1.3).[50, 131-132, 153-155]

Dieses Kapitel behandelt die Umsetzung der Liganden $\mathbf{HL^{1H}}$ - $\mathbf{HL^{4H}}$ und $\mathbf{HL^{1Ph}}$ - $\mathbf{HL^{4Ph}}$ mit monovalenten Münzmetallen zu Komplexen der Zusammensetzungen $[\mathbf{L^x}M^1]_3$. Es wird zunächst auf die Darstellung sowie Struktur entsprechender Silber(I)- und Gold(I)-Komplexe vom Typ $[\mathbf{L^x}M^1]_3$ eingegangen, welche später als Ausgangspunkt für die Synthese der Doppelring-Strukturen vom Typ $[\mathbf{L^x}M^1M^2(Y)]_4$ eingesetzt werden (Kapitel II.5).[132, 155] Aufgrund der Lichtempfindlichkeit von Silber(I)- und Gold(I)-Verbindungen wurden bei der Synthese und Lagerung der Komplexe auf den weitestgehenden Ausschluss von Licht geachtet.

II.4.1 Silberkomplexe des Typs $[\mathbf{L^x}Ag]_3$

II.4.1.1 Synthese und Struktur

Die allgemeine Synthese von Komplexen des Typs $[\mathbf{L^x}Ag]_3$ ist in Schema II.4.1 dargestellt. Durch Umsetzen des entsprechenden Liganden in Dichlormethan mit einem Überschuss an Silber(I)–oxid ließ sich selektiv der jeweilige Silberkomplex synthetisieren (Tabelle II.4.1). Die Komplexe $\mathbf{5^H}$ und $\mathbf{6^H}$ waren bereits literaturbekannt, wurden jedoch in früheren Arbeiten über alternative Synthesewege dargestellt.[50] Durch Einsatz von Silber(I)–oxid konnte auf die Verwendung einer zusätzlichen Base verzichtet werden.

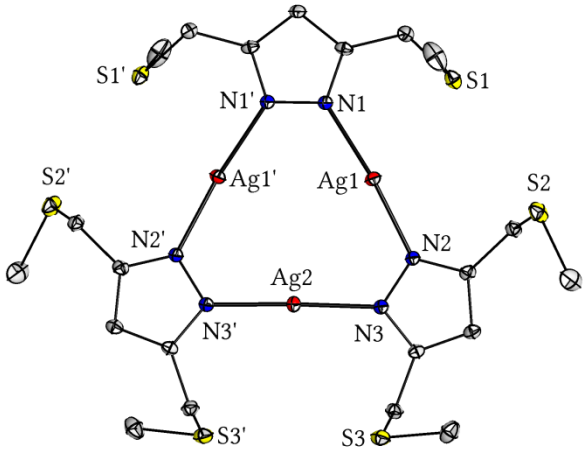


Schema II.4.1: Darstellung der Silber(I)-Komplexe des Typs [**L**^{x}Ag]$_3$.

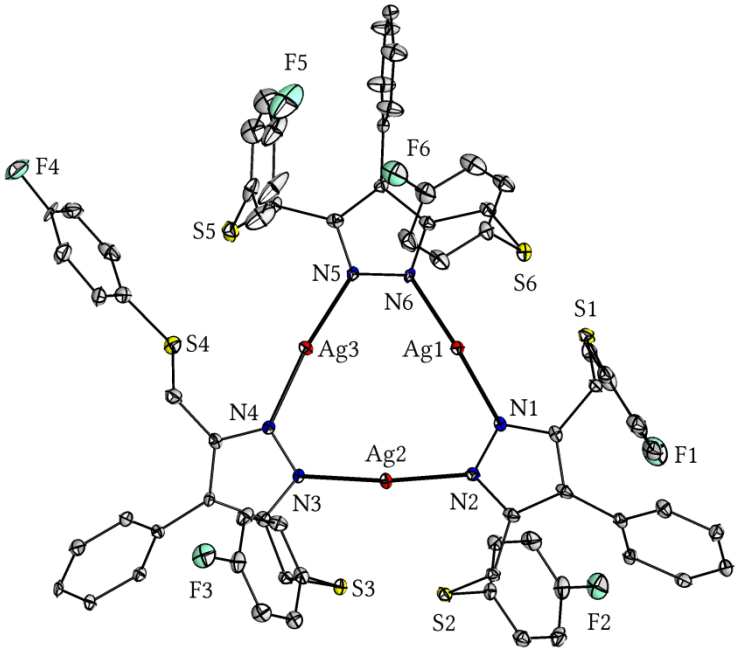
Tabelle II.4.1: Übersicht der dargestellten Komplexe des Typs [**L**^{x}Ag]$_3$.

R^1 / R^2	Me	*p*-C_6H_4F-4	Ph	Bz
H	[**L**^{1H}Ag]$_3$	[**L**^{2H}Ag]$_3$	[**L**^{3H}Ag]$_3$	[**L**^{4H}Ag]$_3$
	3^{H}	**4**^{H}	**5**^{H}	**6**^{H}
Ph	[**L**^{1Ph}Ag]$_3$	[**L**^{2Ph}Ag]$_3$	[**L**^{3Ph}Ag]$_3$	[**L**^{4Ph}Ag]$_3$
	3^{Ph}	**4**^{Ph}	**5**^{Ph}	**6**^{Ph}

Acht Silber(I)-Komplexe wurden mit den Liganden **HL**^{1H} - **HL**^{4H} und **HL**^{1Ph} - **HL**^{4Ph} synthetisiert und mittels NMR-, IR-, UV/vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. In einigen Fällen konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes (Dichlormethan/Aceton für **3**^{H}; Dichlormethan für **4**^{Ph}; Dichlormethan/ Acetonitril für **5**^{Ph}) farblose Kristalle erhalten werden, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Die Molekülstrukturen im Festkörper der röntgenographisch untersuchten Verbindungen sind in Abbildung II.4.1 und Abbildung II.4.2 dargestellt. Das entsprechende Kristallsystem, die Raumgruppe und ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle II.4.2 zusammengefasst. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind den Tabellen C.3 - C.5 (Anhang C) zu entnehmen.

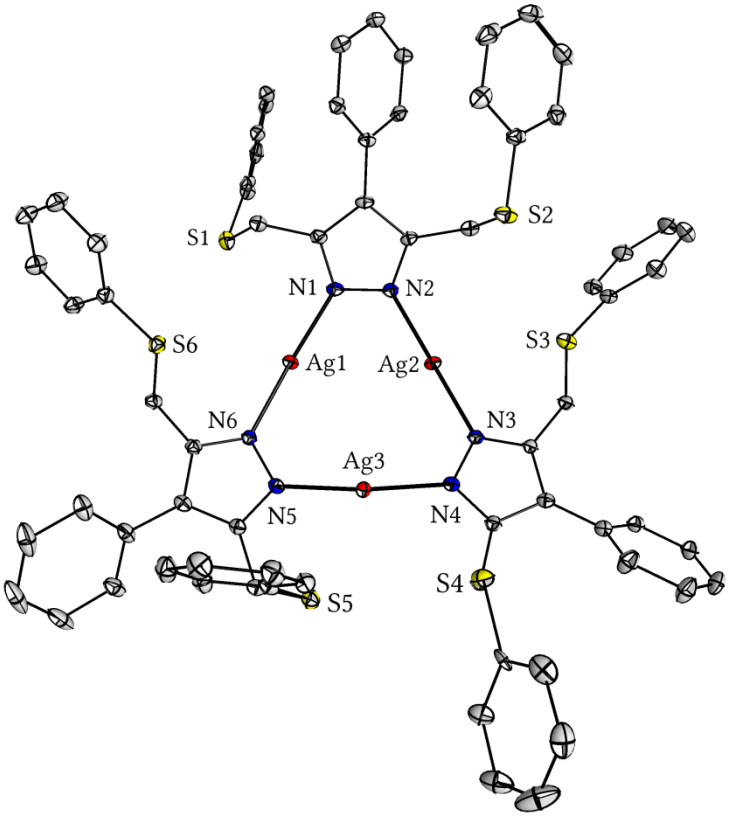


$[\mathbf{L}^{\mathbf{1H}}\mathrm{Ag}]_3$ ($\mathbf{3}^{\mathbf{H}}$)



$[\mathbf{L}^{\mathbf{2Ph}}\mathrm{Ag}]_3$ ($\mathbf{4}^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.4.1: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex $\mathbf{3}^{\mathbf{H}}$ und $\mathbf{4}^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome (‘): –x+1, y, –z+3/2.



$[\mathbf{L}^{3Ph}Ag]_3$ ($\mathbf{5}^{Ph}$)

Abbildung II.4.2: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex $\mathbf{5}^{Ph}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle II.4.2: Ausgewählte kristallographische und strukturelle Parameter für die Komplexe $\mathbf{3}^{H}$, $\mathbf{4}^{Ph}$ und $\mathbf{5}^{Ph}$.

	$\mathbf{3}^{H}$	$\mathbf{4}^{Ph}$	$\mathbf{5}^{Ph}$
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*Pbcn*	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	8	2	2
N–Ag–N [°]	172.39 - 177.96	170.98 - 176.19	171.27 - 173.87
$d(\mathrm{Ag\cdots Ag})_{intra}$ [Å]	3.49 - 3.65	3.61 - 3.71	3.47 - 3.63
$d(\mathrm{Ag\cdots Ag})_{inter}$ [Å]	3.84	6.19	3.24

Komplex **3**$^{\mathbf{H}}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit einem halben Molekül pro asymmetrische Einheit. Die Komplexe **4**$^{\mathbf{Ph}}$ und **5**$^{\mathbf{Ph}}$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Alle drei Komplexe besitzen im Festkörper eine zyklische Struktur mit der Zusammensetzung [**L**$^{\mathbf{x}}$Ag]$_3$. Jeweils ein Silber(I)-Ion ist zwischen den Stickstoffatomen zwei unterschiedlicher Pyrazolat-Liganden koordiniert. Mit N–Ag–N Winkeln von 171.0 - 178.0° handelt es sich um eine annähernd lineare Koordination, in der die Silberatome leicht nach außen gerichtet sind. Die Thioether-Substituenten sind nicht an der Metallkoordination beteiligt. Diese Bewegungsfreiheit begünstigt eine unsymmetrische räumliche Anordnung, so dass nur für **3**$^{\mathbf{H}}$ eine C_2-Symmetrie im Festkörper gefunden wurde. Die Ag···Ag Abstände innerhalb einer zyklischen-Einheit liegen zwischen 3.47 - 3.71 Å und sind damit größer als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.44 Å).[126] Mögliche intramolekulare d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen sind daher – wenn überhaupt vorhanden – nur relativ schwach ausgeprägt.[117-119, 126] Die Abstände zwischen einzelnen Trimeren und die Anordnung innerhalb der Kristallpackungen unterscheiden sich bei den vorliegenden Verbindungen deutlich. In **3**$^{\mathbf{H}}$ ordnen sich die Moleküle invers zueinander an und nehmen dabei einen regelmäßigen Abstand von 3.84 Å zum nächsten Molekül ein. Somit handelt es sich um diskrete Moleküle ohne intermolekulare d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen, die in der Kristallpackung einen eindimensionalen Stapel in Form einer *zigzag chain* bilden (Abbildung II.4.3, links).[6, 116-119]

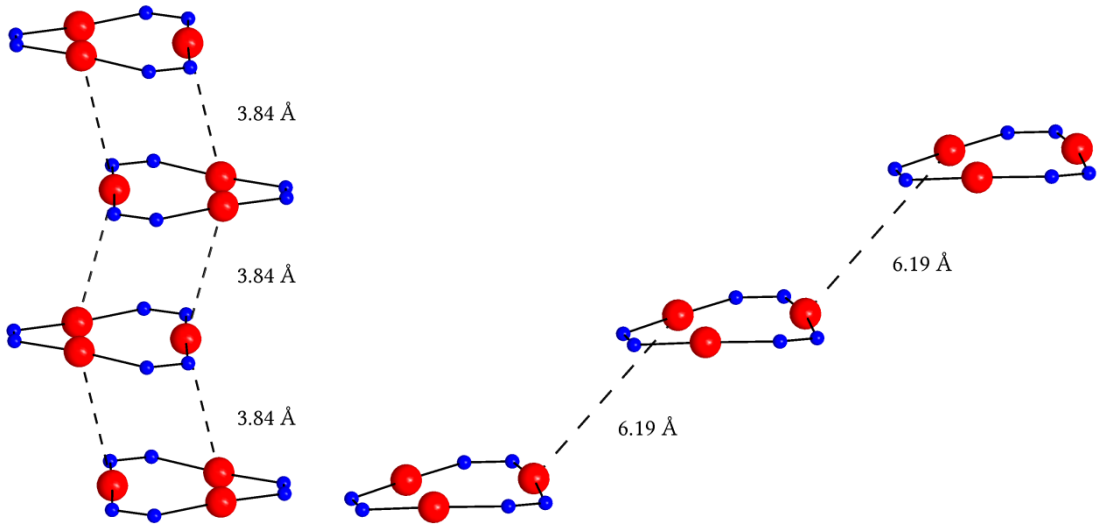


Abbildung II.4.3: Ausschnitt aus der Kristallpackung der Komplexe **3**$^{\mathbf{H}}$ (links) und **4**$^{\mathbf{Ph}}$ (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen (rot: Silberatome; blau: Stickstoffatome) dargestellt.

4^{Ph} bildet in der gesamten Kristallpackung eine *stepladder-shaped column* mit 6.19 Å Abstand zwischen den einzelnen Molekülen (Abbildung II.4.3, rechts). Somit existieren keine M···M Wechselwirkungen zwischen einzelnen Trimeren, die sich verzerrt invers zueinander anordnen.[6, 116-119] Mit einem Abstand von 3.24 Å zum nächstgelegenen Molekül bildet **5**^{Ph} ein Dimer von Trimeren in einer *flattened chair* Anordnung, welches zum nächsten Dimer einen Abstand von 9.23 Å hat (Abbildung II.4.4). In der Kristallpackung bildet sich durch diese Anordnung eine *stepladder-shaped column*, mit kurzen M···M Kontakten innerhalb der dimeren Anordnung die auf relativ schwache intermolekulare d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen hindeutet.[6, 116-119]

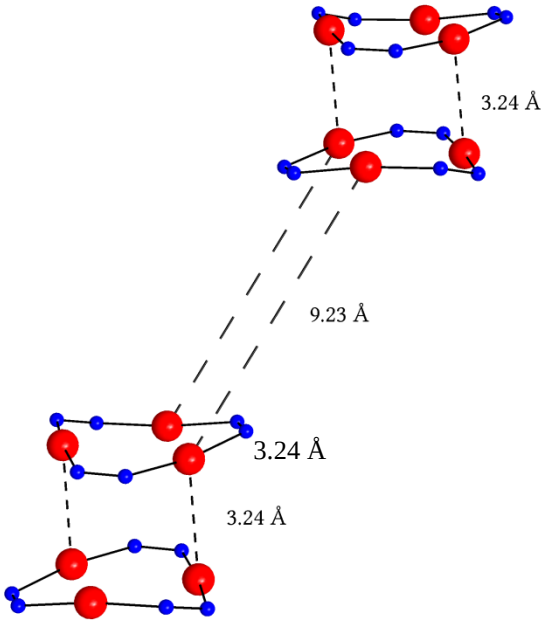


Abbildung II.4.4: Ausschnitt aus der Kristallpackung von Komplex **5**^{Ph}. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen (rot: Silberatome; blau: Stickstoffatome) dargestellt.

Auffällig ist, dass beide Komplexe mit Phenylgruppe in 4-Position des Pyrazols in der Kristallpackung einen eindimensionalen Stapel in Form einer *stepladder-shaped column* bilden, wohingegen Verbindung **3**^{H}, die keine zusätzliche Substitution am Pyrazol aufweist, in der *zigzag chain* Anordnung vorliegt. In allen Strukturen nehmen die Moleküle eine inverse Anordnung zueinander ein.

II.4.1.2 Untersuchungen in Lösung

Alle acht Komplexe (**3^{H} - 6^{H}** und **3^{Ph} - 6^{Ph}**) wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Abweichend von der fehlenden Molekülsymmetrie im Festkörper wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum für jede Verbindung ein einziger scharfer Signalsatz gefunden, mit einem Singulett für die CH_2-Gruppe zwischen 3.74 - 4.15 ppm. Die Signale der Thioether-Substituenten sind gegenüber denen des freien Ligandens nicht verschoben, was mit der Annahme fehlender Metallkoordination zu vereinbaren ist. Eine relativ geringe Verschiebung des Pyrazol-Protons konnte in den entsprechenden Komplexen gegenüber dem freien Liganden beobachtet werden. Die Bildung des Komplexes konnte darüber hinaus in ^{13}C-NMR-Spektren anhand einer starken Verschiebung der Signale der Kohlenstoffatome in 3- und 5-Position des Pyrazols erkannt werden.

Die FD-MS-Spektren von Komplex **3^{H} - 6^{H}** und **3^{Ph} - 6^{Ph}** zeigten, abgesehen von **6^{H}** und **6^{Ph}**, Hauptpeaks für Verbindungen mit der Zusammensetzung $[\mathbf{L}_3Ag_3]^+$ oder $[\mathbf{L}_3Ag_4]^+$. Eine Übersicht der Peaks und der dazugehörigen Fragmente ist in Tabelle II.4.3 aufgeführt. Im Fall von **6^{H}** und **6^{Ph}** entspricht der Hauptpeak hingegen der Zusammensetzung $[\mathbf{L}_2Ag_2]^+$. Verbindung **3^{H}** und **3^{Ph}** zeigten neben Zusammensetzungen der Form $[\mathbf{L}_3Ag_3]^+$ und $[\mathbf{L}_3Ag_4]^+$ auch Peaks mit höherer Aggregationen ($[\mathbf{L}_nAg_{(n+1)}]^+$).

Tabelle II.4.3: Hauptpeaks der FD-MS-Spektren von Verbindung **3^{H} - 6^{H}** und **3^{Ph} - 6^{Ph}**.

	Hauptpeaks in *m/z* (%) und dazugehörige Fragmente
3^{H}	1585 (37) $[\mathbf{L}^{1H}{}_5Ag_6]^+$, 1289 (78) $[\mathbf{L}^{1H}{}_4Ag_5]^+$, 993 (100) $[\mathbf{L}^{1H}{}_3Ag_4]^+$, 886 (50) $[\mathbf{L}^{1H}{}_3Ag_3]^+$
3^{Ph}	1593 (65) $[\mathbf{L}^{1Ph}{}_4Ag_5]^+$, 1221 (100) $[\mathbf{L}^{1Ph}{}_3Ag_4]^+$, 851 (55) $[\mathbf{L}^{1Ph}{}_2Ag_3]^+$
4^{H}	1366 (100) $[\mathbf{L}^{2H}{}_3Ag_3]^+$
4^{Ph}	1594 (100) $[\mathbf{L}^{2Ph}{}_3Ag_3]^+$, 1062 (19) $[\mathbf{L}^{2Ph}{}_2Ag_2]^+$
5^{H}	1365 (36) $[\mathbf{L}^{3H}{}_3Ag_4]^+$, 1258 (100) $[\mathbf{L}^{3H}{}_3Ag_3]^+$, 838 (78) $[\mathbf{L}^{3H}{}_2Ag_2]^+$
5^{Ph}	1486 (100) $[\mathbf{L}^{3Ph}{}_3Ag_3]^+$, 990 (83) $[\mathbf{L}^{3Ph}{}_2Ag_2]^+$
6^{H}	1449 (74) $[\mathbf{L}^{4H}{}_3Ag_4–H]^+$, 1342 (60) $[\mathbf{L}^{4H}{}_3Ag_3]^+$, 1251 (77) $[\mathbf{L}^{4H}{}_3Ag_3–CH_2Ph]^+$, 1003 (81) $[\mathbf{L}^{4H}{}_2Ag_3–H]^+$, 894 (100) $[\mathbf{L}^{4H}{}_2Ag_2]^+$
6^{Ph}	1571 (24) $[\mathbf{L}^{4Ph}{}_3Ag_3]^+$, 1479 (67), 1155 (82) $[\mathbf{L}^{4Ph}{}_2Ag_3–H]^+$, 1046 (100) $[\mathbf{L}^{4Ph}{}_2Ag_2]^+$, 941 (58) $[\mathbf{L}^{4Ph}{}_2Ag+H]^+$

Ob die Verbindungen **3**^{H} - **6**^{H} und **3**^{H} - **6**^{Ph} in Lösung tatsächlich als trinukleare Spezies vorliegen und ob darüber hinaus eine mögliche konzentrationsabhängige Aggregation existiert, wurde mittels ^{1}H-DOSY-Experimenten an zwei Beispielen (**3**^{H} und **4**^{Ph}), die unterschiedlichen sterischen Anspruch innerhalb des Komplexes aufweisen, untersucht. Zwei Proben unterschiedlicher Konzentration ($8.21 \cdot 10^{-3}$ mol/L *versus* 0.04 mol/L für **3**^{H} sowie $4.57 \cdot 10^{-3}$ mol/L *versus* 0.22 mol/L für **4**^{Ph}) wurden mittels ^{1}H-DOSY-Spektroskopie hierfür analysiert (Abbildung II.4.5). Die Diffusionskoeffizienten ($1.10 \cdot 10^{-9}$ m^{2}s^{-1} für **3**^{H} und $6.03 \cdot 10^{-10}$ m^{2}s^{-1} für **4**^{Ph}) ergaben, dass beide Verbindungen in Lösung hauptsächlich als trinukleare Spezies vorliegen, jedoch wurden bei Proben mit höheren Konzentrationen (*hier*: rot) zusätzliche Signale beobachtet.

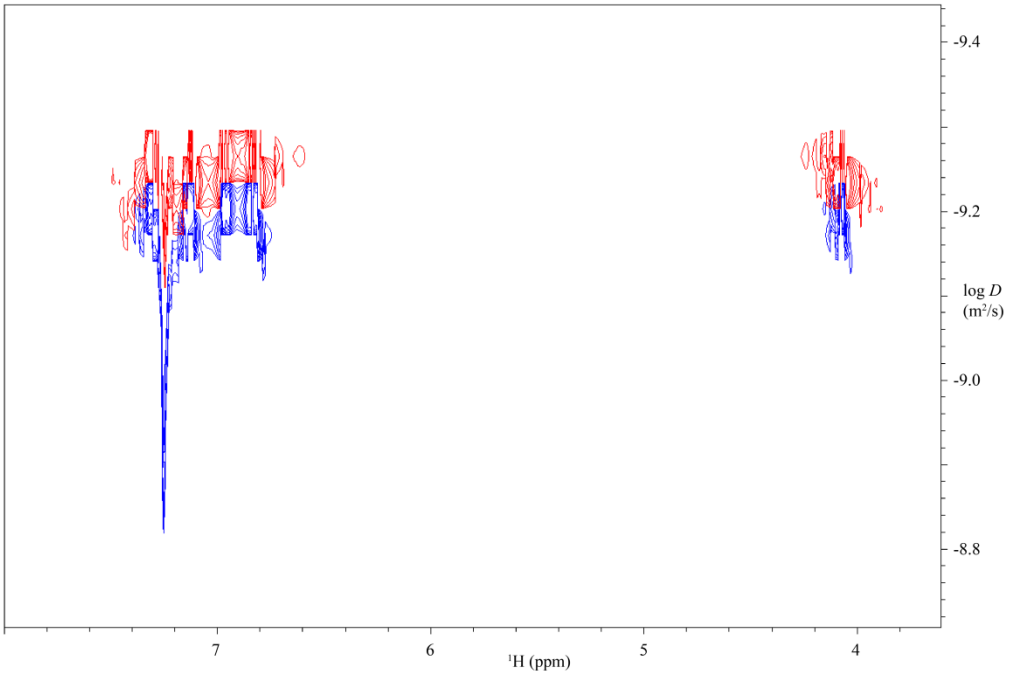


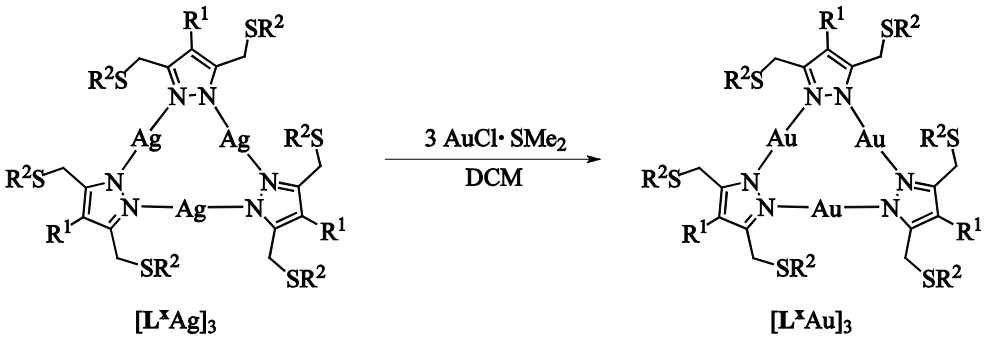
Abbildung II.4.5: ^{1}H-DOSY-Spektren von **4**^{Ph}. blau: $4.57 \cdot 10^{-3}$ mol/L und rot: 0.22 mol/L. Die Spektren wurden bei 25° unter Verwendung einer LED Sequenz mit 2 ms bipolaren Gradienten, einem Diffusionsdelay von 50 ms und einem Relaxationsdelay von 5 s aufgenommen.

Anhand der Ähnlichkeit der Diffusionskoeffizienten konnte die Bildung einer höher nuklearen Spezies ausgeschlossen werden. Es wurde vermutet, dass es sich bei den zusätzlichen Signalen mit kleineren Diffusionskoeffizienten um Aggregationen der trinuklearen Komplexe in Lösung handelt, die aber nicht näher charakterisiert werden konnten.

II.4.2 Goldkomplexe des Typs $[L^xAu]_3$

II.4.2.1 Synthese und Struktur

Komplexe des Typs $[\mathbf{L}^x\mathrm{Au}]_3$ wurden nach der allgemeine Synthese in Schema II.4.2 dargestellt. Durch Transmetallierung der entsprechenden Silber(I)-Komplexe mit drei Äquivalenten $\mathrm{AuCl{\cdot}SMe_2}$, wurden die gewünschten Gold(I)-Komplexe erhalten (Tabelle II.4.4). Die Triebkraft der Reaktion war die Bildung von Silberchlorid, das sich durch Filtration über Celite vom gewünschten Zielkomplex abtrennen ließ.



Schema II.4.2: Synthese der Gold(I)-Komplexe des Typs $[\mathbf{L}^x\mathrm{Au}]_3$.

Tabelle II.4.4: Übersicht der synthetisierten Gold(I)-Komplexe des Typs $[\mathbf{L}^x\mathrm{Au}]_3$.

R^1 / R^2	Me	*p*-C_6H_4F	Ph	Bz
H	$[\mathbf{L}^{1H}\mathrm{Au}]_3$	$[\mathbf{L}^{2H}\mathrm{Au}]_3$	$[\mathbf{L}^{3H}\mathrm{Au}]_3$	$[\mathbf{L}^{4H}\mathrm{Au}]_3$
	($\mathbf{7}^{H}$)	$\mathbf{8}^{H}$	$\mathbf{9}^{H}$	$\mathbf{10}^{H}$
Ph	$[\mathbf{L}^{1Ph}\mathrm{Au}]_3$	$[\mathbf{L}^{2Ph}\mathrm{Au}]_3$	$[\mathbf{L}^{3Ph}\mathrm{Au}]_3$	$[\mathbf{L}^{4Ph}\mathrm{Au}]_3$
	($\mathbf{7}^{Ph}$)	$\mathbf{8}^{Ph}$	$\mathbf{9}^{Ph}$	$\mathbf{10}^{Ph}$

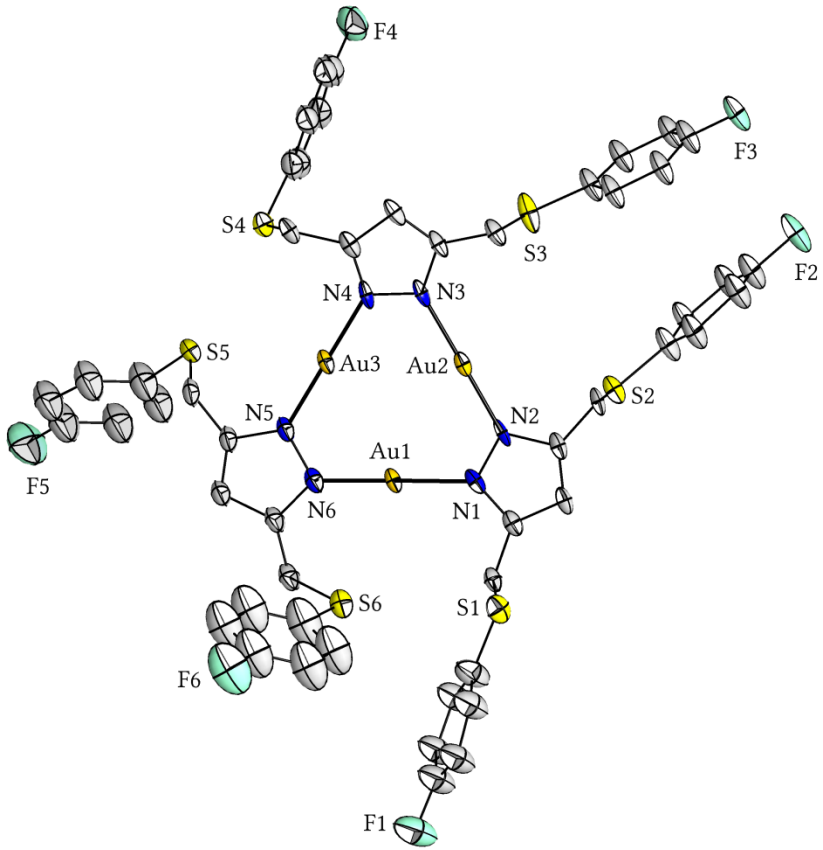
Ausgehend von den Silberkomplexen $\mathbf{3}^{H}$ - $\mathbf{6}^{H}$ und $\mathbf{3}^{Ph}$ - $\mathbf{6}^{Ph}$ konnten in sechs Fällen die entsprechenden Gold(I)-Komplexe synthetisieren und mittels NMR-, IR-, UV/vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Die Komplexe $\mathbf{7}^{H}$ und $\mathbf{7}^{Ph}$ ließen sich nicht sauber durch Transmetallierung aus den entsprechenden Silberkomplexen darstellen. Die Transmetallierung von $\mathbf{3}^{H}$ zu $\mathbf{7}^{H}$ verlief

nur anteilig und der Versuch, das Gleichgewicht der Reaktion durch längere Reaktionszeit, Temperaturerhöhung sowie einen Überschuss von $AuCl{\cdot}SMe_2$ auf Produktseite zu verschieben, erwies sich als nicht erfolgreich. Eine Trennung der Silber(I)- und Gold(I)-Komplexe war aufgrund der nahezu identischen Eigenschaften nicht möglich. Die Synthese dieser Verbindung wurde an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Umsetzung von **3**$^{\mathbf{Ph}}$ zu **7**$^{\mathbf{Ph}}$ zeigte im Bereich der CH_2-Gruppen fünf Signale. Darüber hinaus wurden im ^{13}C-NMR-Spektrum drei verschiedene Signale für die tertiären Kohlenstoffatome in 3- und 5-Position des Pyrazols gefunden. Diese Ergebnisse deuten auf mehr als zwei Spezies in Lösung hin. Die Identifizierung der Spezies und die Isolierung des gewünschten Komplexes **7**$^{\mathbf{Ph}}$ wurden an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

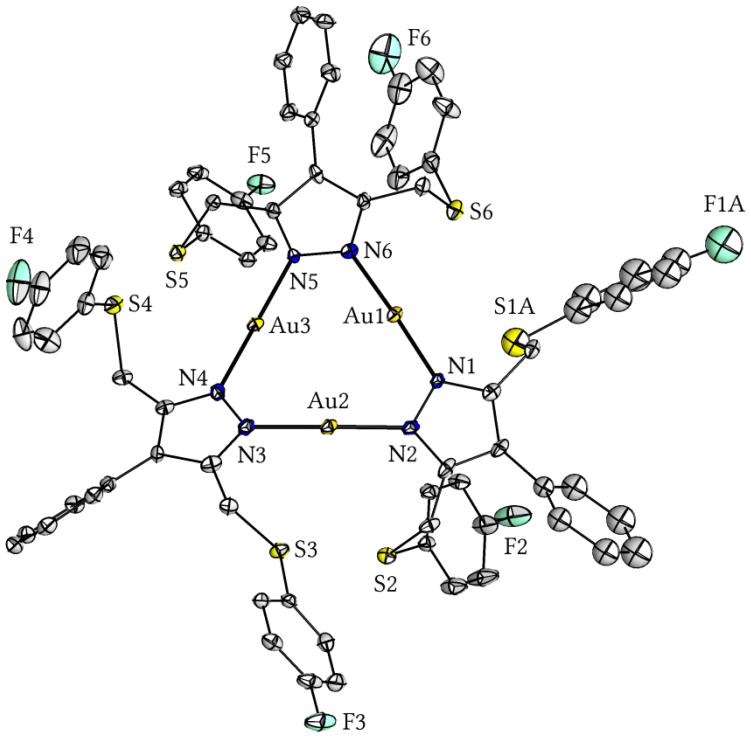
Ausgehend von den sechs erfolgreich synthetisierten [**L**$^{\mathbf{x}}$Au]$_3$ Komplexen konnte in vier Fällen durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes (Dichlormethan für **8**$^{\mathbf{H}}$; Chloroform für **8**$^{\mathbf{Ph}}$ und **10**$^{\mathbf{Ph}}$; Tetrahydrofuran für **9**$^{\mathbf{Ph}}$) farblose bis gelbliche Kristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper der röntgenographisch untersuchten Verbindungen sind in Abbildung II.4.6 und Abbildung II.4.7 dargestellt. Das entsprechende Kristallsystem, die Raumgruppe und ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle II.4.5 zusammengefasst. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) sind den Tabellen C.6 - C.9 (Anhang C) zu entnehmen.

Tabelle II.4.5: Ausgewählte kristallographische und strukturelle Parameter für die Komplexe **8**$^{\mathbf{H}}$, **8**$^{\mathbf{Ph}}$, **9**$^{\mathbf{Ph}}$ und **10**$^{\mathbf{Ph}}$.

	8$^{\mathbf{H}}$	**8**$^{\mathbf{Ph}}$	**9**$^{\mathbf{Ph}}$	**10**$^{\mathbf{Ph}}$
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*Pbca*	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	8	4	2	2
N–Au–N [°]	175.8 - 177.6	175.8 - 177.6	175.4 - 179.0	173.4 - 176.0
d(Au···Au)$_{intra}$ [Å]	3.34 - 3.39	3.34 - 3.40	3.34 - 3.37	3.30 - 3.44
d(Au···Au)$_{inter}$ [Å]	3.57	3.63	3.25	3.18

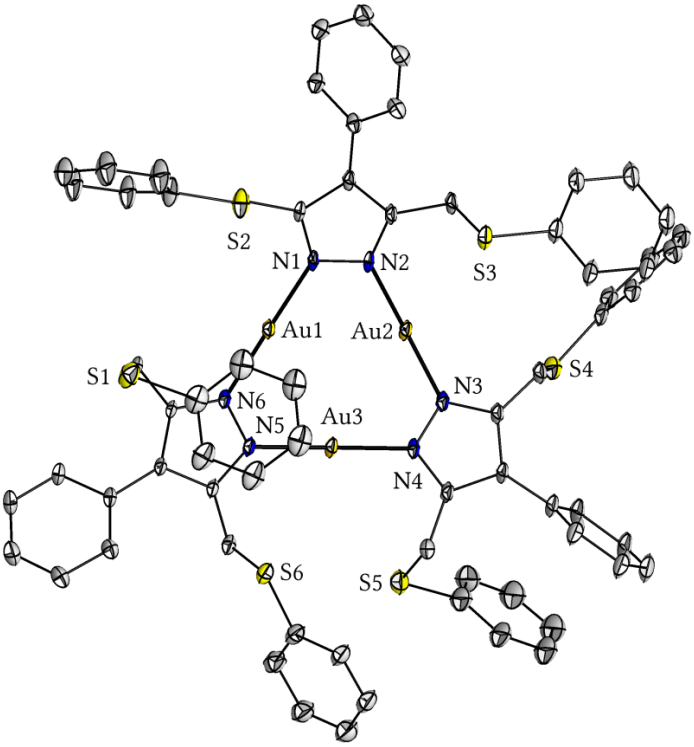


$[\mathbf{L}^{\mathbf{2H}}\mathrm{Au}]_3$ ($\mathbf{8}^{\mathbf{H}}$)

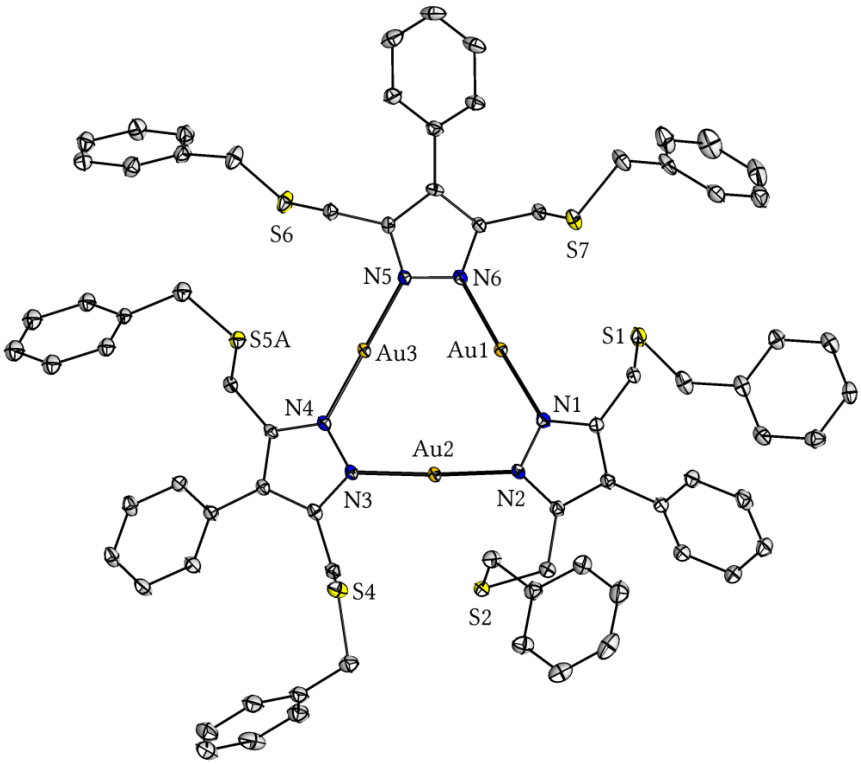


$[\mathbf{L}^{\mathbf{2Ph}}\mathrm{Au}]_3$ ($\mathbf{8}^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.4.6: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex $\mathbf{8}^{\mathbf{H}}$ und $\mathbf{8}^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



[**L**$^{\mathbf{3Ph}}$Au]$_3$ (**9**$^{\mathbf{Ph}}$)



[**L**$^{\mathbf{4Ph}}$Au]$_3$ (**10**$^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.4.7: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex $\mathbf{9^{Ph}}$ und $\mathbf{10^{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Komplex $\mathbf{8^{H}}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Molekül pro asymmetrische Einheit. Der Komplex $\mathbf{8^{Ph}}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Komplex-Molekül sowie einem 3/4 co-kristallisierten Diethylether-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Komplexe $\mathbf{9^{Ph}}$ und $\mathbf{10^{Ph}}$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einem Molekül pro asymmetrische Einheit. Bei Verbindung $\mathbf{9^{Ph}}$ befindet sich zusätzlich ein co-kristallisiertes Tetrahydrofuran-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Alle vier Komplexe bilden im Festkörper eine zyklische, trinukleare Einheit, mit der Zusammensetzung $[\mathbf{L^{x}}Au]_3$ und sind damit ähnlich zu den bereits beschriebenen Silber(I)-Komplexen. Jeweils ein Gold(I)-Ion wird zwischen den Stickstoffatomen zweier unterschiedlicher Pyrazolat-Liganden koordiniert. Mit N–Au–N Winkeln von 173.3 - 179.4° handelt es sich um eine annähernd lineare Koordination, in der die Goldatome leicht nach außen gerichtet sind. Die Thioether-Substituenten sind nicht an der Metallkoordination beteiligt und dadurch im Raum frei beweglich. Die Au···Au Abstände innerhalb einer trinuklearen Einheit liegen zwischen 3.30 - 3.44 Å und sind damit teilweise größer als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.32 Å).[126] Intramolekulare d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen sind – wenn überhaupt vorhanden – relativ schwach ausgeprägt.[117-119, 126] Die Abstände zwischen einzelnen Trimeren und ihre Anordnung innerhalb der Kristallpackungen sind bei den vorliegenden Verbindungen deutlich unterschiedlich. Komplex $\mathbf{8^{H}}$ besitzt Moleküle mit inverser Orientierung zueinander, die sich innerhalb der gesamten Kristallpackung in Form einer *zigzag chain* anordnen (Abbildung II.4.8, links). Der Abstand zwischen den räumlich nächstgelegenen Molekülen beträgt 3.66 Å, womit es sich um diskrete Moleküle ohne intermolekulare d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen handelt.[6, 112-114, 117-119] Der Abstand zum darauffolgenden Molekül beträgt 3.96 Å. Die Komplexe $\mathbf{8^{Ph}}$, $\mathbf{9^{Ph}}$ und $\mathbf{10^{Ph}}$ besitzen ebenfalls inverse zueinander orientierte Moleküle, diese sich jedoch innerhalb der gesamten Kristallpackung in Form einer *stepladder-shaped column* anordnen. Die Situation in den analogen Silberkomplexen ist damit vergleichbar. In Verbindung $\mathbf{8^{Ph}}$ betragen die Abstände der Trimere 3.57 Å bzw. 6.88 Å (Abbildung II.4.8, rechts), womit selbst der Abstand zum räumlich nächsten Moleküle länger als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* ist und die Moleküle als diskret betrachtet werden können.[6, 112-114, 117-119, 126] Die

Abstände zwischen den Trimeren bei **9**^{Ph} entsprechen 3.25 Å und 7.53 Å. Jeweils zwei Moleküle bilden ein Dimer von Trimeren, das keine weiteren intermolekularen Wechselwirkungen zur nächsten Einheit besitzt (Abbildung II.4.9, links).[6, 112-114, 117-119]

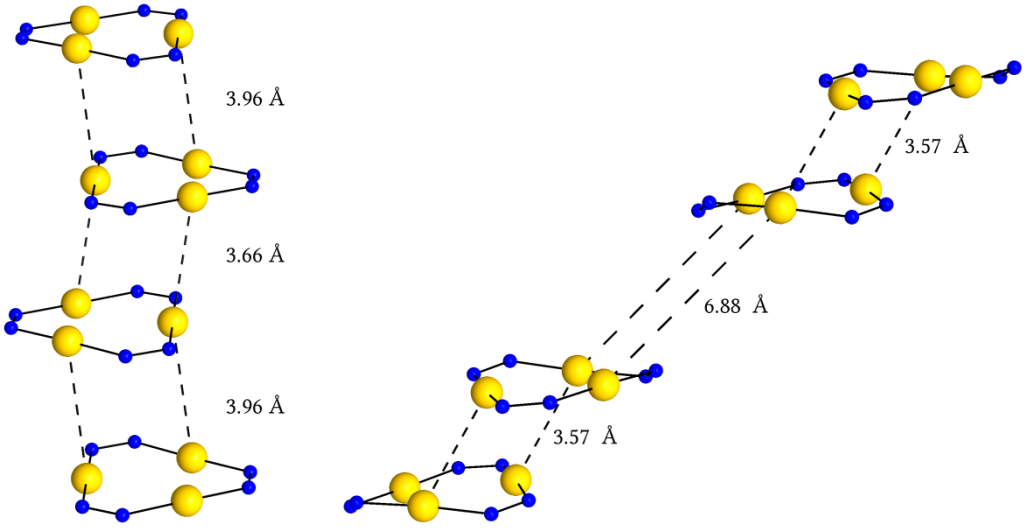


Abbildung II.4.8: Ausschnitt aus der Kristallpackung von Komplex **8**^{H} (links) und **8**^{Ph} (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen (gelb: Goldatome; blau: Stickstoffatome) dargestellt.

10^{Ph} bildet ebenfalls ein Dimer von Trimeren mit einem Abstand innerhalb des Dimers von 3.18 Å und 7.49 Å zur nächsten Einheit (Abbildung II.4.9, rechts). Der Abstand in beiden Dimeren ist kürzer als die Summe der *Van-der-Waals-Radien*, so dass das Vorhandensein von schwachen intermolekularen d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen möglich sein könnte.[6, 112-114, 117-119, 126]

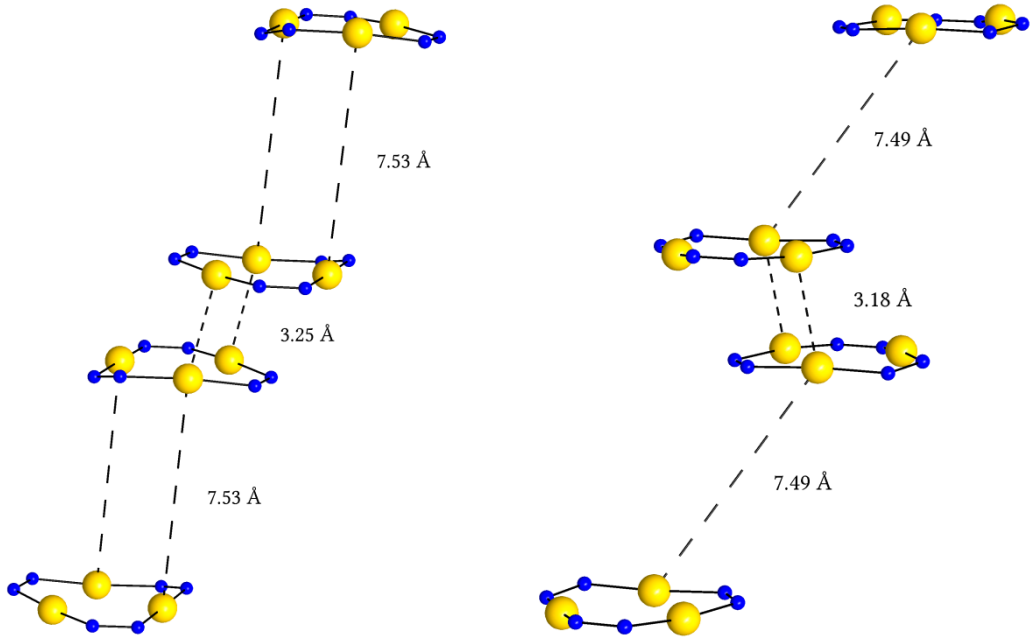


Abbildung II.4.9: Ausschnitt aus der Kristallpackung von Komplex **9**^{Ph} (links) und **10**^{Ph} (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die M_3N_6 Metallazyklen (gelb: Goldatome; blau: Stickstoffatome) dargestellt.

II.4.2.2 Untersuchungen in Lösung

Analog zu den Silberkomplexen wurden auch die Goldkomplexe **8**^{H} - **10**^{H} und **8**^{Ph} - **10**^{Ph} in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, wie für die Komplexe **4**^{H} - **6**^{Ph}. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde auch für die Goldkomplexe ein einziger scharfer Signalsatz für jede Verbindung erhalten, mit einem Singulett für die CH_2-Gruppe zwischen 3.60 - 4.11 ppm. Die Signale der Thioether-Substituenten sind gegenüber denen des freien Ligandens nicht verschoben, was sich mit der Annahme fehlender Metallkoordination vereinbaren lässt. Das Pyrazol-Proton in **8**^{H} - **10**^{H} ist gegenüber dem freien Liganden und den Silberkomplexen stärker ins Tieffeld verschoben. Die Verschiebung der Signale der Kohlenstoffatome in 3- und 5-Position des Pyrazols liegt bei ähnlichen Werten wie in den analogen Silberkomplexen.

Die FD-MS-Spektren zeigten ausschließlich den Hauptpeak für die Zusammensetzung $[\mathbf{L}_3Ag_3]^+$. Eine Übersicht der Spektren ist in Tabelle II.4.6 dargestellt.

Tabelle II.4.6: Hauptpeak der FD-MS-Spektren von Verbindung **8**^{H} - **10**^{H} und **8**^{Ph} - **10**^{Ph}.

	Hauptpeaks in *m/z* (%) und dazugehörige Fragmente
8^{H}	1632 (100) $[\mathbf{L}^{2H}{}_3Au_3]^+$

8$^{\mathbf{Ph}}$	1860 (100) [**L**$^{\mathbf{2Ph}}{}_3$Au$_3$]$^+$
9$^{\mathbf{H}}$	1524 (100) [**L**$^{\mathbf{3H}}{}_3$Au$_3$]$^+$
9$^{\mathbf{Ph}}$	1752 (100) [**L**$^{\mathbf{3Ph}}{}_3$Au$_3$]$^+$
10$^{\mathbf{H}}$	1608 (100) [**L**$^{\mathbf{4H}}{}_3$Au$_3$]$^+$
10$^{\mathbf{Ph}}$	1836 (100) [**L**$^{\mathbf{4Ph}}{}_3$Au$_3$]$^+$

II.4.3 Zusammenfassung

Mit den Liganden **HL^{1H} - HL^{4H}** und **HL^{1Ph} - HL^{4Ph}** wurden vierzehn Komplexe dargestellt und mittels NMR-, IR-, UV/vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Dabei handelt es sich um acht Silber(I)-Komplexe und sechs analoge Gold(I)-Verbindungen. Von den dargestellten Komplexen waren **5^{H}** und **6^{H}** bereits literaturbekannt,[50] sie wurden in dieser Arbeit jedoch über eine alternative Syntheseroute dargestellt. Durch Diffusion von Diethylether in Lösungen der Komplexe ist es für **3^{H}**, **4^{Ph}**, **5^{Ph}**, **8^{H}**, **8^{Ph}**, **9^{Ph}** und **10^{Ph}** gelungen, Kristalle der Verbindungen zu erhalten, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Alle röntgenographisch charakterisierten Verbindungen lagen im Festkörper als trinukleare Einheiten vor. Mittels NMR-Untersuchungen wurde bestätigt, dass die Komplexe **3^{H} - 10^{H}** und **3^{Ph} - 10^{Ph}** auch in Lösung als trinukleare, zyklische Einheit vorliegen. Im Fall der Silberkomplexe wurde bei höherer Konzentration eine Aggregation der Trimere nachgewiesen, die nicht näher charakterisiert werden konnte. Die FD-MS-Spektren bestätigen die Ergebnisse der NMR-Experimente. Alle vierzehn Verbindungen dienen im Weiteren als Precursor für die Darstellung von Komplexen mit einer Doppelring-Struktur.

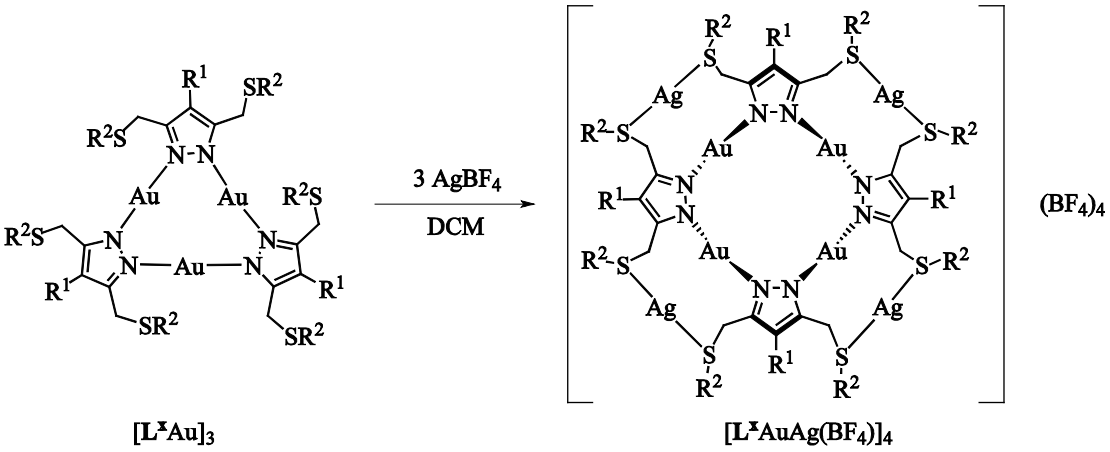
II.5 Doppelring-Komplexe

Auf dem Gebiet der Pyrazolat-Münzmetall-Chemie existieren bisher nur wenige Komplexe mit chelatisierenden Seitenarmen.[32, 96, 97, 118–120] Unter diesen ist bisher nur ein Beispiel bekannt, in dem eine Doppelring-Struktur ausgebildet wird.[132, 155] Dieses Kapitel behandelt die Synthese von Doppelring-Komplexen, ausgehend von den in Kapitel II.4 dargestellten Silber(I)- sowie Gold(I)-Verbindungen.

II.5.1 Pyrazolat-Komplexe des Typs $[L^xM^1M^2(Y)]_n$ (M^1 = Au; M^2 = Ag)

II.5.1.1 Synthese und Struktur von $[L^xAuAg(BF_4)]_4$

Die Synthese der Doppelring-Komplexe ist in Schema II.5.1 dargestellt. Der entsprechende Gold-Precursor wurde in Dichlormethan gelöst und mit drei Äquivalenten $AgBF_4$ umgesetzt. Eine Übersicht der synthetisierten Komplexe ist in Tabelle II.5.1 dargestellt.



Schema II.5.1: Darstellung der Komplexe des Typs $[L^xAuAg(BF_4)]_4$ ausgehend von $\mathbf{8^H}$ - $\mathbf{10^{Ph}}$.

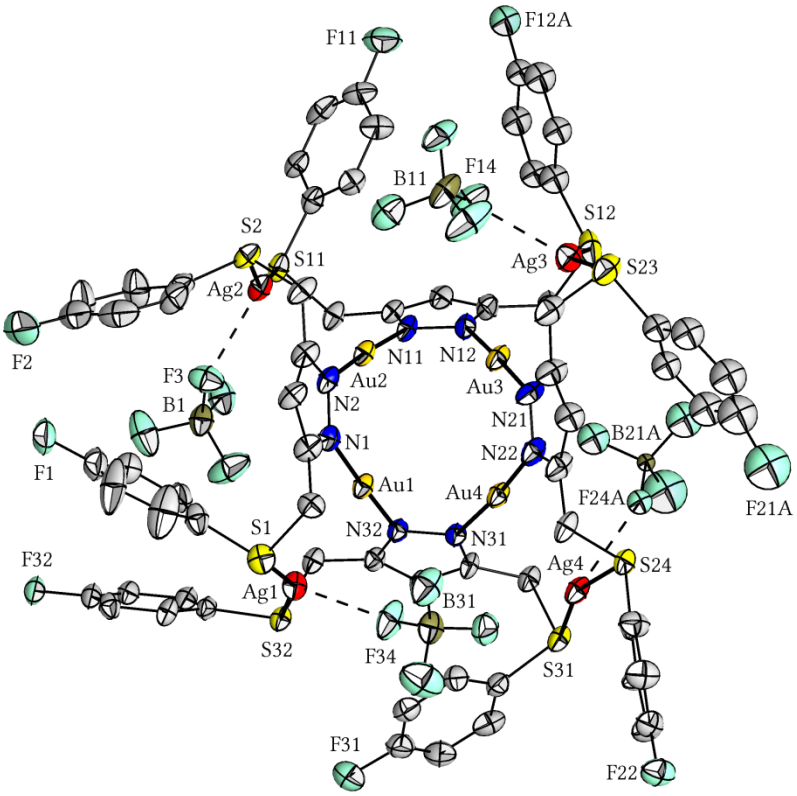
Tabelle II.5.1: Übersicht der dargestellten Komplexe des Typs [$\mathbf{L}^{x}$AuAg(BF$_4$)]$_4$.

R^1 / R^2	*p*-C_6H_4F	Ph	Bz
H	[$\mathbf{L}^{2H}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	[$\mathbf{L}^{3H}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	[$\mathbf{L}^{4H}$AuAg(BF$_4$)]$_4$
	11^{H}	**12^{H}**	**13^{H}**
Ph	[$\mathbf{L}^{2Ph}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	[$\mathbf{L}^{3Ph}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	[$\mathbf{L}^{4Ph}$AuAg(BF$_4$)]$_4$
	11^{Ph}	**12^{Ph}**	**13^{Ph}**

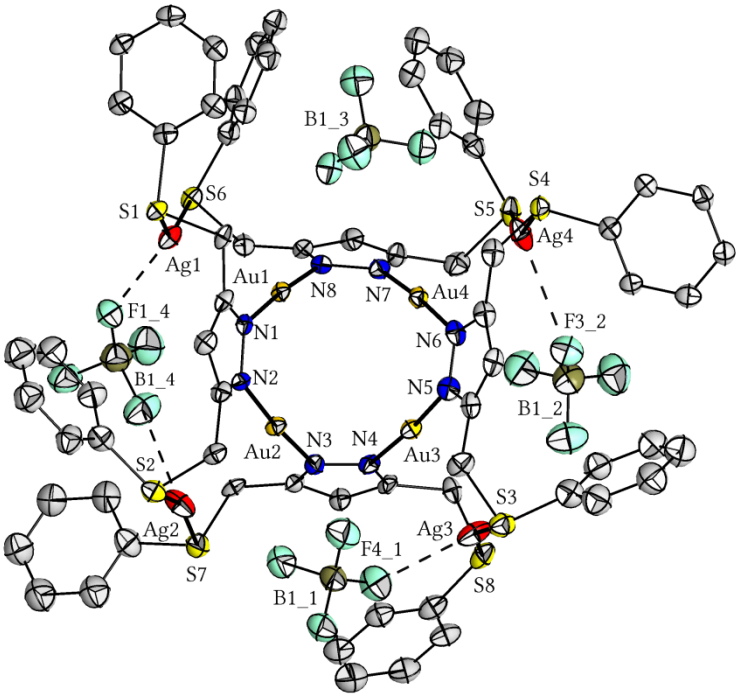
Sechs Doppelring-Komplexe wurden mit den Precursoren **8^{H} - 10^{H}** und **8^{Ph} - 10^{Ph}** synthetisiert und mittels NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Eine Charakterisierung mittels UV/vis-Spektroskopie und Elementaranalyse lieferte nur von kristallinem Material zufriedenstellende Ergebnisse. Von Verbindungen **11^{H}**, **12^{H}** und **12^{Ph}** konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung des jeweiligen Komplexes farblose Kristalle erhalten werden, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Die Molekülstrukturen im Festkörper der röntgenographisch untersuchten Verbindungen sind in Abbildung II.5.1 und Abbildung II.5.2 dargestellt. Das entsprechende Kristallsystem, die Raumgruppe und ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle II.5.2 zusammengefasst. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie –winkel (°) sind den Tabellen C.10 - C.12 (Anhang C) zu entnehmen.

Tabelle II.5.2: Ausgewählte kristallographische und strukturelle Parameter für **11^{H}**, **12^{H}** und **12^{Ph}**.

	11^{H}	**12^{H}**	**12^{Ph}**
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$C2/c$
Z	4	4	8
N–Au–N [°]	174.4 - 177.4	175.0 - 175.5	173.7 - 176.7
d(Au···Au) [Å]	3.13 - 3.21	3.09 - 3.21	3.03 - 3.16
S–Ag–S [°]	146.9 - 160.4	143.3 - 163.2	162.2 - 165.7
d(Au···Ag) [Å]	2.87 - 2.90	2.84 - 2.89	2.86
d(Ag–F) [Å]	2.48 - 2.74	2.36 - 2.92	2.64 - 2.80

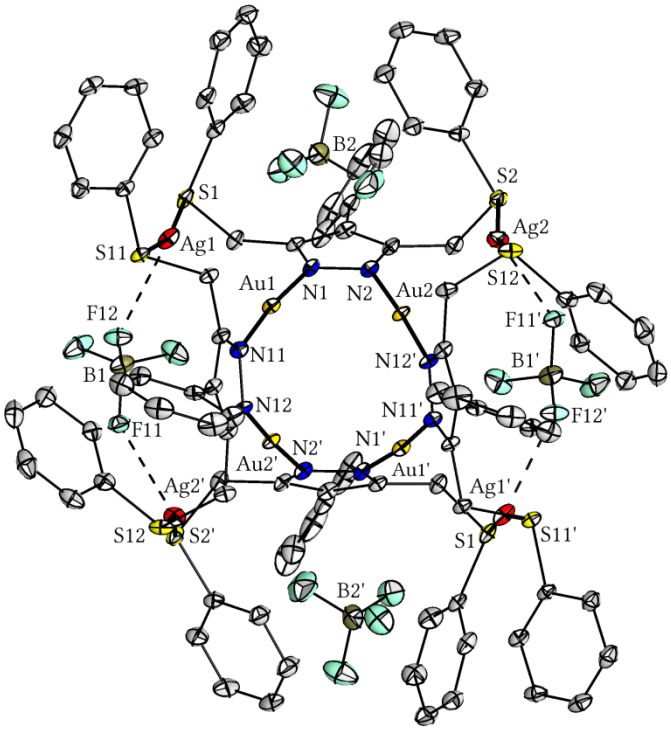


$[\mathbf{L}^{2H}AuAg(BF_4)]_4$ (**11**^{H})



$[\mathbf{L}^{3H}AuAg(BF_4)]_4$ (**12**^{H})

Abbildung II.5.1: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex **11**^{H} und **12**^{H}. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatme nicht dargestellt.



$[\mathbf{L}^{\mathbf{3Ph}}AuAg(BF_4)]_4$ ($\mathbf{12}^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.5.2: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex $\mathbf{12}^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatme nicht dargestellt. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome (‘): –x+1, y, –z+3/2.

Der Komplex $\mathbf{11}^{\mathbf{H}}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Komplex-Molekül und einer nicht zu bestimmenden Anzahl co-kristallisierter Dichlormethan- und Diethylether-Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Komplex $\mathbf{12}^{\mathbf{H}}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Komplex $\mathbf{12}^{\mathbf{Ph}}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Komplex- und zwei Dichlormethan-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Alle drei Komplexe bilden analog zum literaturbekannten Beispiel **XXXIV**[132, 155] im Festkörper eine zyklische, tetranukleare Struktur der Zusammensetzung $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}AuAg(BF_4)]_4$ aus. Insgesamt bildete sich somit in allen Fällen ein oktametallischer Komplex, in dem vier Gold(I)-Ionen zwischen den Pyrazolat-Einheiten und vier Silber(I)-Ionen zwischen den Schwefelatomen der Seitenarme koordiniert werden. Für eine stabile Koordination der Silberionen zwischen den Thioether-Substituenten wird eine alternierende Anordnung sowie eine gerade Anzahl von Liganden benötigt. Das kleinstmögliche Strukturmotiv entspricht in diesem Fall der zyklischen, tetranuklearen Einheit. Somit erzwingt die Koordination der Silberionen ein

tetranukleares Strukturmotiv, das normalerweise nur für Komplexe mit vergleichsweise sperrigen Substituenten gefunden wird.[7, 100, 107] In der Doppelring-Struktur wird jeweils ein Goldion zwischen den Stickstoffatomen zweier Pyrazolat-Liganden koordiniert. Mit N–Au–N Winkeln von 173.7 - 177.4° handelt es sich um eine annähernd lineare Koordination, in der die Goldatome leicht nach außen, in Richtung der gebundenen Silberatome, gerichtet sind. Die Au···Au Abstände innerhalb des Komplexes liegen zwischen 3.03 - 3.21 Å und sind damit kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.32 Å),[126] wodurch sie im Bereich von schwachen intramolekularen d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen liegen.[117-119, 126] Jedes Silberion wird zwischen den Thioether-Substituenten benachbarter Pyrazolat-Einheiten koordiniert und liegt mit den Goldionen näherungsweise in einer Ebene (Abbildung II.5.3). Aus den S–Ag–S Winkeln von 143.3 - 165.7° ergeben sich deutliche Abweichungen von der linearen Koordination. Die Silberatome sind stark in Richtung der Goldatome im inneren Ring ausgerichtet. Mit Au···Ag Abständen von 2.84 - 2.90 Å sind diese deutlich kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.38 Å) [126] und sprechen eindeutig für das Vorliegen von d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen.[6, 117-119, 165]

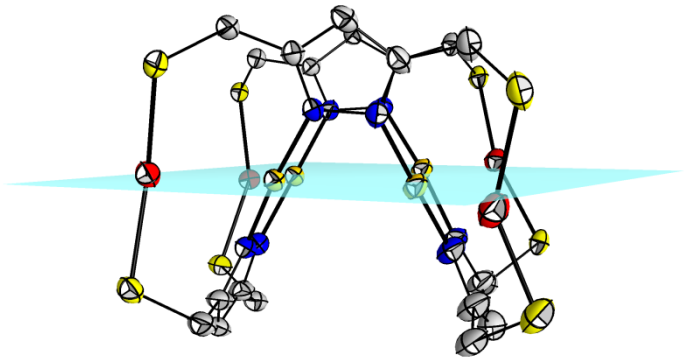


Abbildung II.5.3: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **11**$^{\mathbf{H}}$; Ebene durch die Metallatome in Türkis dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, BF_4^--Ionen und die Thioether-Substituenten nicht dargestellt.

Neben der räumlichen Position in Richtung der Goldatome wird die Lage der Silberatome durch die Anwesenheit der Gegenionen maßgeblich mit beeinflusst. Die BF_4^--Ionen befinden sich alternierend ober- und unterhalb der Metallebene innerhalb der Taschen, die zwischen den Thioether-Substituenten eines Ligandens gebildet werden. Die Ag–F Bindungslängen von 2.48 - 2.64 Å entsprechen einer schwachen Koordination. Aufgrund

der sattelförmigen Struktur existieren in keinem Komplex intermolekulare M···M Wechselwirkungen.[6, 117-119, 165]

II.5.1.2 Untersuchung von [$\boldsymbol{L}^{x}$AuAg(BF_4)]$_4$ in Lösung

Da die BF_4^--Ionen in der Festkörperstruktur eine schwache Koordination zu den Silber(I)-Ionen aufweisen, sind die Komplexe **11^{H}** - **13^{H}** und **11^{Ph}** - **13^{Ph}** nur in mittelpolaren, nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Dichlormethan löslich. Die sechs Komplexe wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Abweichend von der fehlenden Molekülsymmetrie im Festkörper wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum für jede Verbindung ein einziger scharfer Signalsatz gefunden. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit der des literaturbekannten Doppelring-Komplexes **XXXIV**, welcher in Lösung ein Gemisch aus mehreren Spezies bildet und daher mehrere Signalsätze liefert.[155] In den dargestellten Komplexen entsprach das Signal für die CH_2-Gruppen einem AB-Typ, der typisch für sattelförmige Strukturen ist.[131-132, 155] Anhand von Verbindung **11^{H}** wurde das Verhalten der Komplexe in Lösung mittels NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht. In Abbildung II.5.4 sind die ^{1}H-NMR-Spektren des freien Ligandens (**HL^{2H}**), Silber- (**4^{H}**) und Goldkomplexes (**8^{H}**) in $CDCl_3$, im Vergleich zum ^{1}H-NMR-Spektrum von **11^{H}** in CD_2Cl_2 dargestellt.

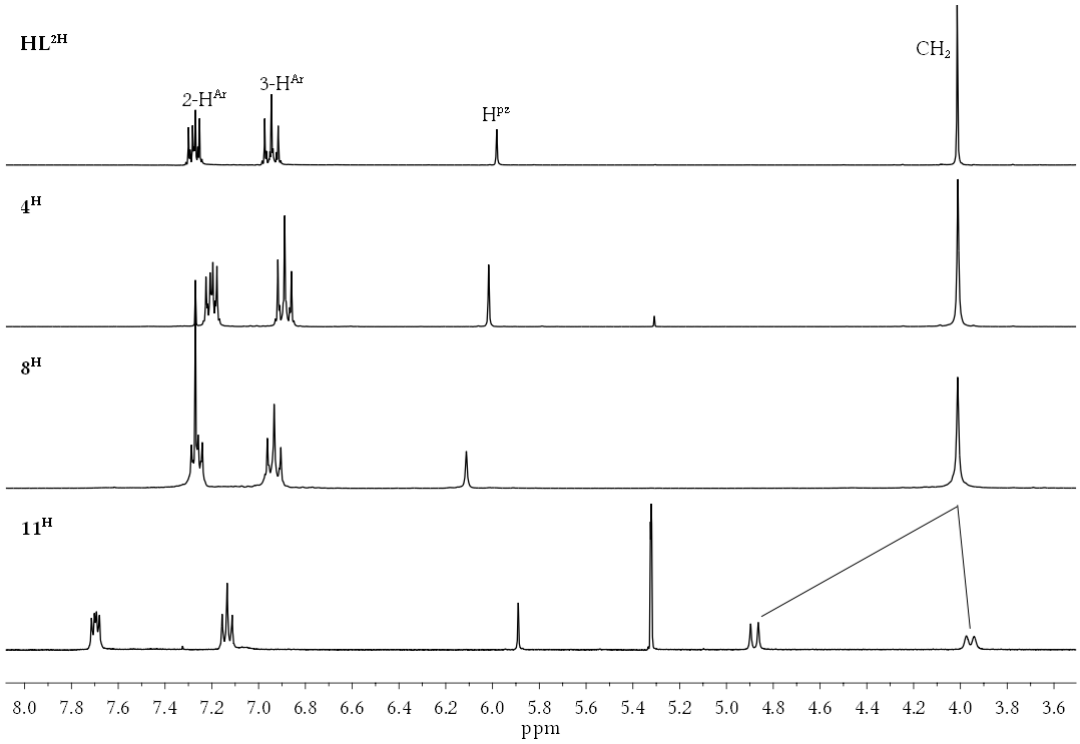


Abbildung II.5.4: ^{1}H-NMR-Spektren vom freien Liganden **HL^{2H}**, den Komplexen **4^H** und **8^H** in $CDCl_3$, sowie dem Komplex **11^H** in CD_2Cl_2.

Diese Abbildung verdeutlicht die Verschiebung der Signale der Thioether-Substituenten im Komplex **11^H**, welche durch die Beteiligung der Schwefelatome an der Metallkoordination hervorgerufen wird. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Komplex **11^H** bei 25°C zeigten die Signale für die diastereotopen Protonen der CH_2-Gruppen eine unterschiedliche Feinstruktur. Während das Signal bei 4.88 ppm als scharfes Dublett erschien, entsprach das Signal bei 3.96 ppm einem verbreiterten Dublett. Mittels Tieftemperatur-Experimenten wurde diese Verbreiterung näher untersucht (Abbildung II.5.5). Bei 0°C im ^{1}H-NMR-Spektrum spaltete das Signal zunächst weiter auf und entsprach einem Dublett von Dublett, das sich stark überlagerte. Die Wiederholung des entsprechenden Experimentes, jedoch mit ^{109}Ag-Breitband-Entkopplung, lieferte in dem Fall ein scharfes Dublett. Somit konnte die bei 0°C beobachtete zusätzliche Aufspaltung einer $^3J_{H,Ag}$-Kopplung (8 Hz) zugeordnet werden. Die Kopplung wurde zusätzlich durch ein zweidimensionales Experiment (^{1}H,^{109}Ag-HMBC) bestätigt (Anhang A). Diese außergewöhnlich weitreichende Kopplung konnte durch den geringen H–C–S–Ag Torsionswinkel erklärt werden. Dieser weicht nur 10° von exakter Linearität ab, womit diese weitreichende Kopplung ermöglicht wird. Die $^3J_{H,Ag}$-Kopplung war bei den Tetrafluoroborat-Komplexen **11^H - 13^H** und **11^{Ph} - 13^{Ph}** unterschiedlich stark ausgeprägt.

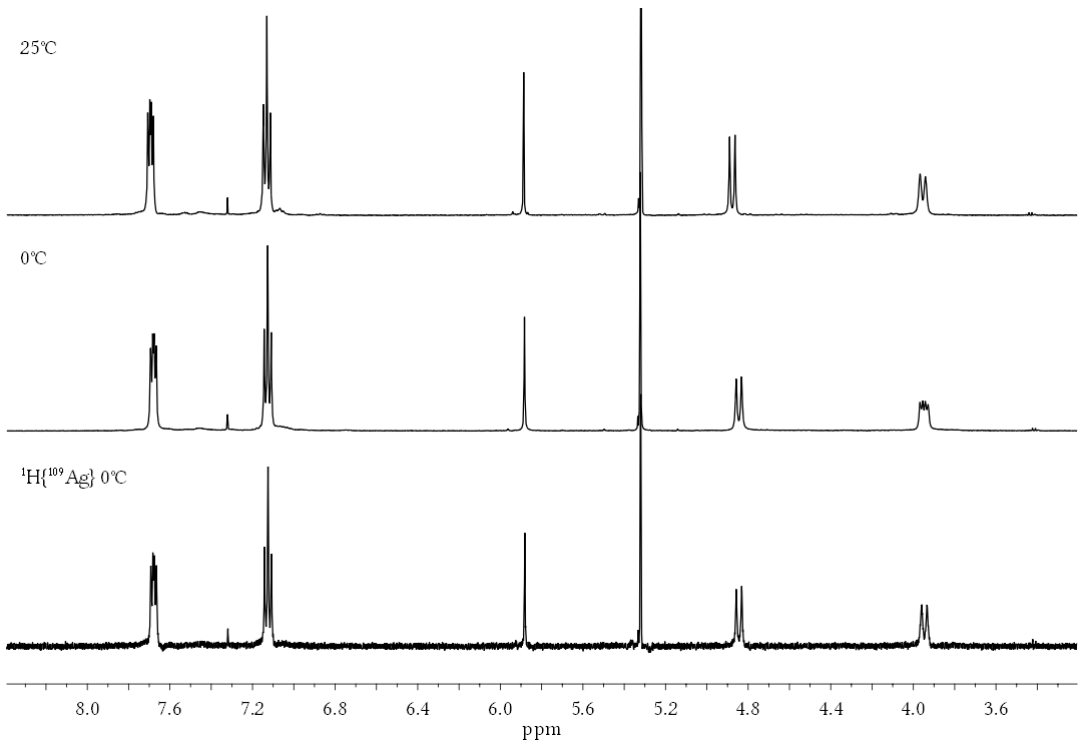


Abbildung II.5.5: ^{1}H-NMR-Spektren von Komplex **11^{H}** in CD_2Cl_2. Oben: Spektrum bei 25°C; Mitte: Spektrum bei 0°C; unten: Spektrum bei 0°C mit zusätzlicher ^{109}Ag-Breitband-Entkopplung.

Neben der Erklärung des Kopplungsmusters bewiesen diese Experimente auch die Koordination der Silber(I)-Ionen in Lösung. Wie zuvor erwähnt deutet die Löslichkeit in mittelpolaren Lösungsmitteln auf das Vorliegen eines neutralen Komplexes in Lösung hin. Anhand von Diffusionskoeffizienten sollte abschließend geklärt werden, ob die Komplexe in Lösung als tetranukleare Einheit vorliegen und die schwache Koordination zu den BF_4^--Ionen erhalten bleibt. In Abbildung II.5.6 sind die ^{19}F-DOSY-Spektren des freien Liganden (**HL^{2H}**), des Goldkomplexes (**8^{H}**) und von Komplex **11^{H}** übereinandergelegt. Die Diffusionskoeffizienten der Komplexe ($7.0\cdot10^{-10}$ m^2s^{-1} für **8^{H}** und $5.5\cdot10^{-10}$ m^2s^{-1} für **11^{H}**) unterscheiden sich deutlich vom freien Liganden ($1.6\cdot10^{-9}$ m^2s^{-1} für **HL^{2H}**). Die Lage der Signale und die daraus berechneten Molekül-Radien von 5.8 Å (**8^{H}**) und 7.5 Å (**11^{H}**), bestätigen das Vorliegen von **11^{H}** als tetranukleare Einheit in Lösung. Für die BF_4^--Ionen aus dem Komplex **11^{H}** ergab sich der exakt gleiche Diffusionskoeffizient wie für die Verbindung **11^{H}**, wodurch auf eine bestehende Koordination der Gegenionen in Lösung geschlossen werden konnte. Dieses Ergebnis konnte mittels ^{1}H,^{19}F-NOESY-NMR-Spektroskopie zusätzlich bestätigt werden (Anhang A).

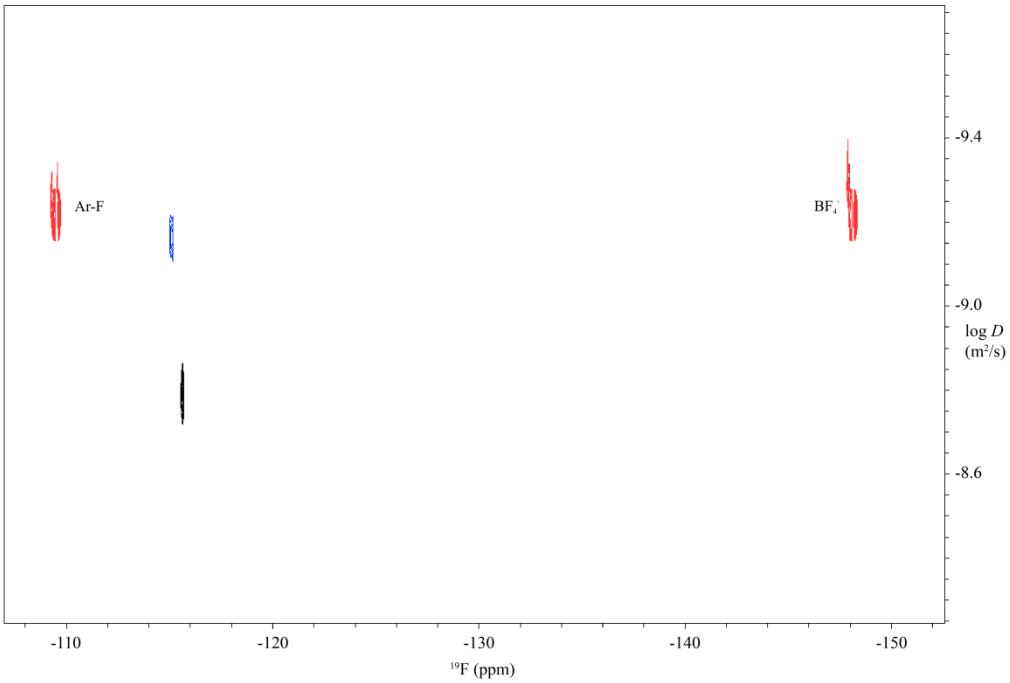


Abbildung II.5.6: Übereinander gelegte ^{19}F-DOSY-Spektren von **HL^{2H}** (schwarz), **8^{H}** (blau) und **11^{H}** (rot), bei 25°C in CD_2Cl_2. Die Spektren wurden unter Verwendung einer LED Sequenz mit 2 ms bipolaren Gradienten, einem Diffusionsdelay von 50 ms und einem Relaxationsdelay von 5 s aufgenommen.

Zusammengenommen belegen alle NMR-Experimente das Vorliegen einer tetranuklearen oktametallischen Spezies mit koordinierten Gegenionen in Lösung. Somit bleibt die aus dem Festkörper bekannte Struktur auch in Lösung erhalten. Da die dargestellten Verbindungen **12^{H} - 13^{H}** bzw. **11^{Ph} - 13^{Ph}** bei 25°C in CD_2Cl_2 ähnliche ^{1}H-NMR-Spektren ergaben, wurde angenommen, dass sich alle Komplexe in Lösung wie **11^{H}** verhalten.

Das mittels NMR-Spektroskopie ermittelte Strukturmotiv der Komplexe **11^{H} - 13^{H}** und **11^{Ph} - 13^{Ph}** in Lösung konnte durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. In den meisten Fällen wurde bei FD-MS-Analyse das zweifach-geladene oktametallische Fragment des entsprechenden Komplexes als Hauptpeak erhalten. Einzelne Verbindungen lieferten jedoch eindeutigere Ergebnisse in der ESI-MS-Analyse (MeCN). In Abbildung II.5.7 ist das ESI-MS-Spektrum von Komplex **12^{H}** in Acetonitril als Beispiel für eine derartige ESI-MS-Analyse dargestellt. Des Weiteren ist eine Übersicht der aussagekräftigsten Analyse des jeweiligen Komplexes unter Angabe der Methode in Tabelle II.5.3 zusammengefasst.

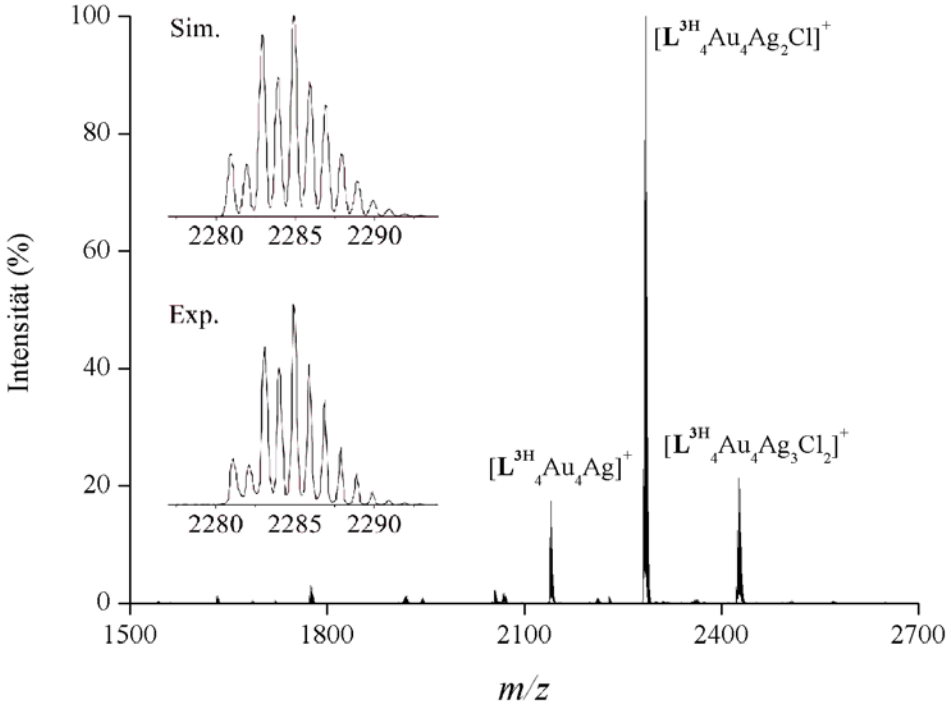


Abbildung II.5.7: ESI-MS-Spektrum von Komplex **12^{H}** in Acetonitril.

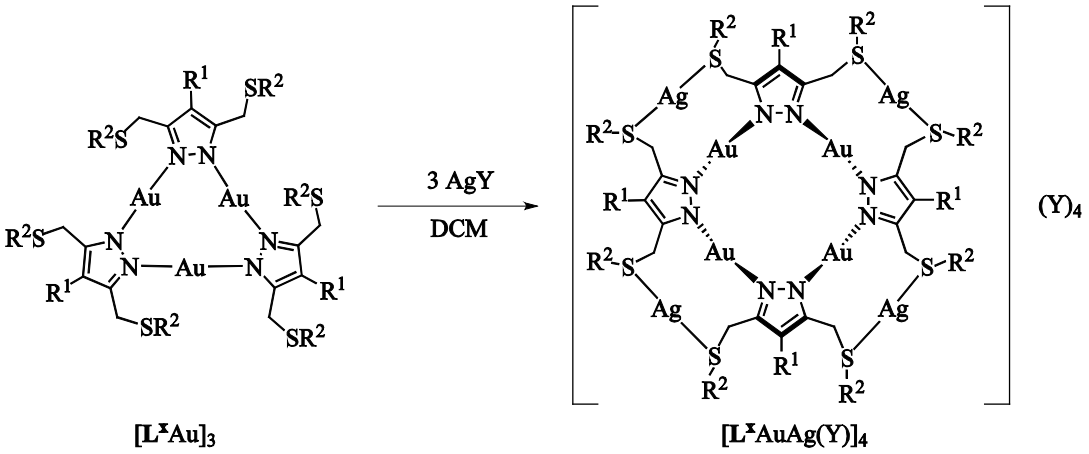
Tabelle II.5.3: Hauptfragmente der FD-MS- bzw. ESI-MS-Spektren (MeCN) von Komplex **11^{H} - 13^{H}** und **11^{Ph} - 13^{Ph}**.

	MS	Hauptpeaks in *m/z* (%) und dazugehörige Fragmente
11^{H}	FD	2478 (3) [**L^{2H}**$_4$Au$_4$Ag$_2$(BF$_4$)]$^+$, 2285 (8) [**L^{2H}**$_4$Au$_4$Ag]$^+$, 2065 (8), 1935 (55), 1741 (100) [**L^{2H}**$_3$Au$_3$Ag]$^+$. 1632 (100) [**L^{2H}**$_3$Au$_3$]$^+$
11^{Ph}	FD	1588 (45) [**L^{2Ph}**$_4$Au$_5$Ag$_3$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1544 (100) [**L^{2Ph}**$_4$Au$_4$Ag$_4$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1499 (32), 1466 (31) [**L^{2Ph}**$_4$Au$_4$Ag$_3$(BF$_4$)]$^{2+}$, 1402 (22), 1136 (24) [**L^{2Ph}**$_3$Au$_3$Ag$_2$(BF$_4$)]$^{2+}$
12^{H}	ESI	2427 (20) [**L^{3H}**$_4$Au$_4$Ag$_3$Cl$_2$]$^+$, 2285 (100) [**L^{3H}**$_4$Au$_4$Ag$_2$Cl]$^+$, 2141 (20) [**L^{3H}**$_4$Au$_4$Ag]$^+$
12^{Ph}	ESI	2589 (100) [**L^{3Ph}**$_4$Au$_4$Ag$_2$Cl]$^+$, 2445 (15), 2360 (37) [**L^{3Ph}**$_4$Au$_4$+Na]$^+$
13^{H}	FD	1465 (20) [**L^{4H}**$_4$Au$_6$Ag$_2$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1420 (67) [**L^{4H}**$_4$Au$_5$Ag$_3$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1375 (100) [**L^{4H}**$_4$Au$_4$Ag$_4$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1331 (30), 1278 (32) [**L^{4H}**$_4$Au$_4$Ag$_3$(BF$_4$)]$^{2+}$, 1234 (24), 1010 (31) [**L^{4H}**$_3$Au$_3$Ag$_3$(BF$_4$)]$^{2+}$
13^{Ph}	FD	1572 (52) [**L^{4Ph}**$_4$Au$_5$Ag$_3$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1527 (100) [**L^{4Ph}**$_4$Au$_4$Ag$_4$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1483 (37) [**L^{4Ph}**$_4$Au$_3$Ag$_5$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$

Die Cl^--Ionen einiger Fragmente entstammen einem Anionen-Austausch, der unter ESI-MS-Bedingungen nicht zu vermeiden ist. Der Komplex **11**$^{\mathbf{H}}$ lieferte bei beiden Analysemethoden nur Fragmente mit zu geringer Anzahl an Silberionen, was auf mangelnde Stabilität der Verbindung unter den Analysebedingungen hindeutete. Im Falle der ESI-MS-Analysen wurden häufig Peaks mit zu geringer Silberionen-Anzahl erhalten. Darüber hinaus konnte in einigen Probe-Lösungen nach einer gewissen Verweildauer die Bildung eines feinen, nadelförmigen Niederschlags beobachtet werden. Da die Methode den Einsatz von Acetonitril als Lösungsmittel erforderlich machte, kam es in vielen Fällen zu einer Nebenreaktion. Vermutlich handelte es sich bei dem Niederschlag um ausgefälltes $[Ag(MeCN)_4]BF_4$, wodurch der Mangel an Silberionen in den Fragmenten erklärt werden konnte.

*II.5.1.3 Synthese und Struktur von [**L**^{x}AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ und [**L**^{x}AuAg(SbF$_6$)]$_4$*

Analog zu den Komplexen **11**$^{\mathbf{H}}$ **- 13**$^{\mathbf{H}}$ und **11**$^{\mathbf{Ph}}$ **- 13**$^{\mathbf{Ph}}$ wurden einige Precursoren auch mit $AgSO_3CF_3$ und $AgSbF_6$ zu Doppelring-Strukturen umgesetzt. Die Synthese erfolgt analog zu den Komplexen [**L**^{x}AuAg(BF$_4$)]$_4$ und ist in Schema II.5.2 dargestellt. Die Übersicht der synthetisierten Komplexe befindet sich in Tabelle II.5.4. Die Darstellung konzentrierte sich hierbei auf die Precursoren, mit denen bisher keine kristallinen Verbindungen erhalten werden konnten. Darüber hinaus eröffnet der Einsatz unterschiedlicher Gegenionen einen zusätzlichen Einflussfaktor im Hinblick auf Lumineszenz-Eigenschaften der Verbindungen.



Schema II.5.2: Darstellung der Komplexe des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ (Y = SO_3CF_3, SbF_6).

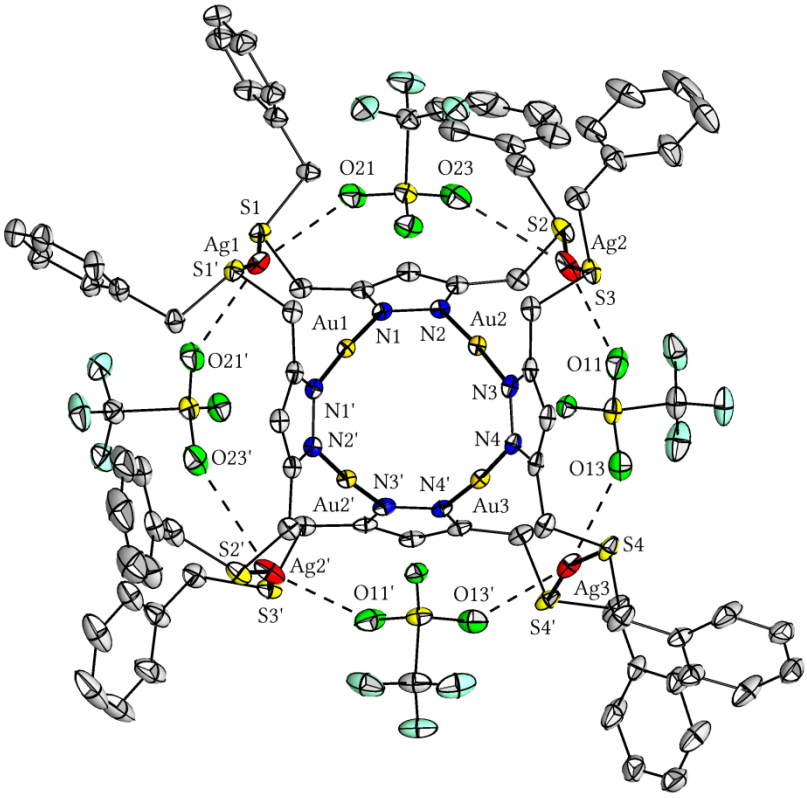
Tabelle II.5.4: Übersicht der dargestellten Komplexe des Typs [$\mathbf{L}^{x}$AuAg(Y)]$_4$ (Y = SO_3CF_3, SbF_6).

R^1 / R^2	*p*-C_6H_4F	Bz
H	–	[$\mathbf{L}^{4H}$AuAg(SO_3CF_3)]$_4$ **15^{H}**
Ph	[$\mathbf{L}^{2Ph}$AuAg(SO_3CF_3)]$_4$ **14^{Ph}**	[$\mathbf{L}^{4Ph}$AuAg(SO_3CF_3)]$_4$ **15^{Ph}**
H	–	[$\mathbf{L}^{4H}$AuAg(SbF_6)]$_4$ **17^{H}**
Ph	[$\mathbf{L}^{2Ph}$AuAg(SbF_6)]$_4$ **16^{Ph}**	[$\mathbf{L}^{4Ph}$AuAg(SbF_6)]$_4$ **17^{Ph}**

Sechs Doppelring-Komplexe wurden mit den Precursoren **8^{Ph}**, **10^{H}** und **10^{Ph}** synthetisiert und mittels NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Eine zusätzliche Charakterisierung mittels UV/vis-Spektroskopie und Elementaranalyse lieferte nur von kristallinem Material zufriedenstellende Ergebnisse. Bei den dargestellten Verbindungen handelte es sich um drei Triflat-Komplexe und die analogen drei Hexafluoroantimonat-Komplexe. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes (Aceton für **15^{H}**; Dichlormethan für **15^{Ph}**, **16^{Ph}** und **17^{Ph}**) konnten farblose Kristalle erhalten werden, die abgesehen von **15^{Ph}** für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung II.5.8 und Abbildung II.5.9 dargestellt. Das entsprechende Kristallsystem, die Raumgruppe und ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle II.5.5 zusammengefasst. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) sind den Tabellen C.13 - C.15 (Anhang C) zu entnehmen.

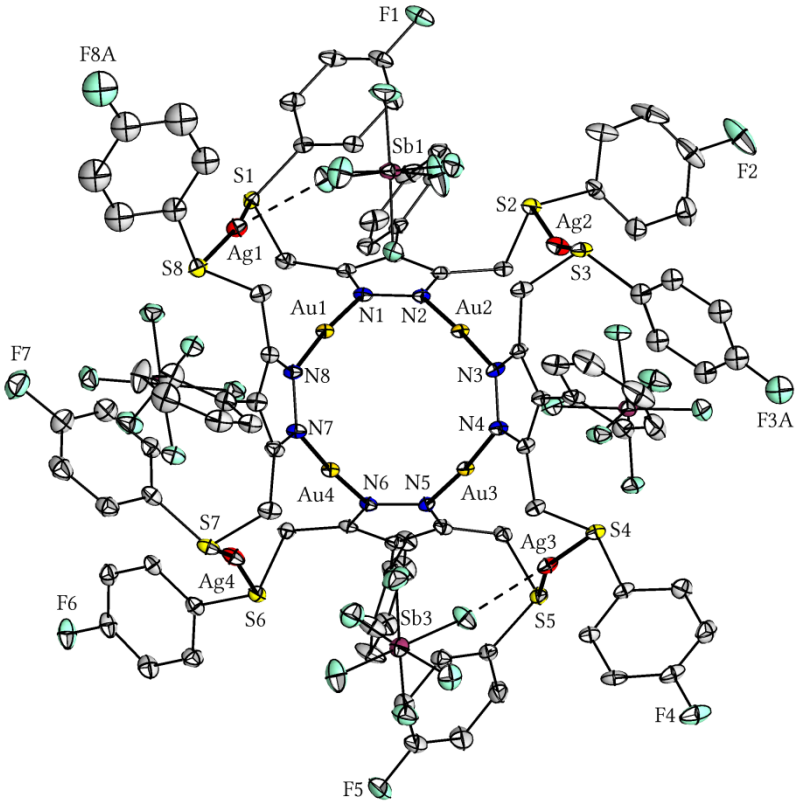
Tabelle II.5.5: Ausgewählte kristallographische und strukturelle Parameter für die Komplex **15**^{H}, **16**^{Ph} und **17**^{Ph}.

	15^{H}	**16**^{Ph}	**17**^{Ph}
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Tetragonal
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$P\bar{4}2_1/c$
Z	8	4	8
N–Au–N [°]	175.2 - 176.4	174.7 - 176.7	174.7
d(Au···Au) [Å]	3.07 - 3.13	3.16 - 3.24	3.17
S–Ag–S [°]	159.9 - 166.4	157.1 - 164.3	167.1
d(Au···Ag) [Å]	2.82 - 2.91	2.68 - 3.10	2.94
d(Ag–O)/ (Ag–F) [Å]	2.72 - 2.79	2.68 - 3.10	2.74

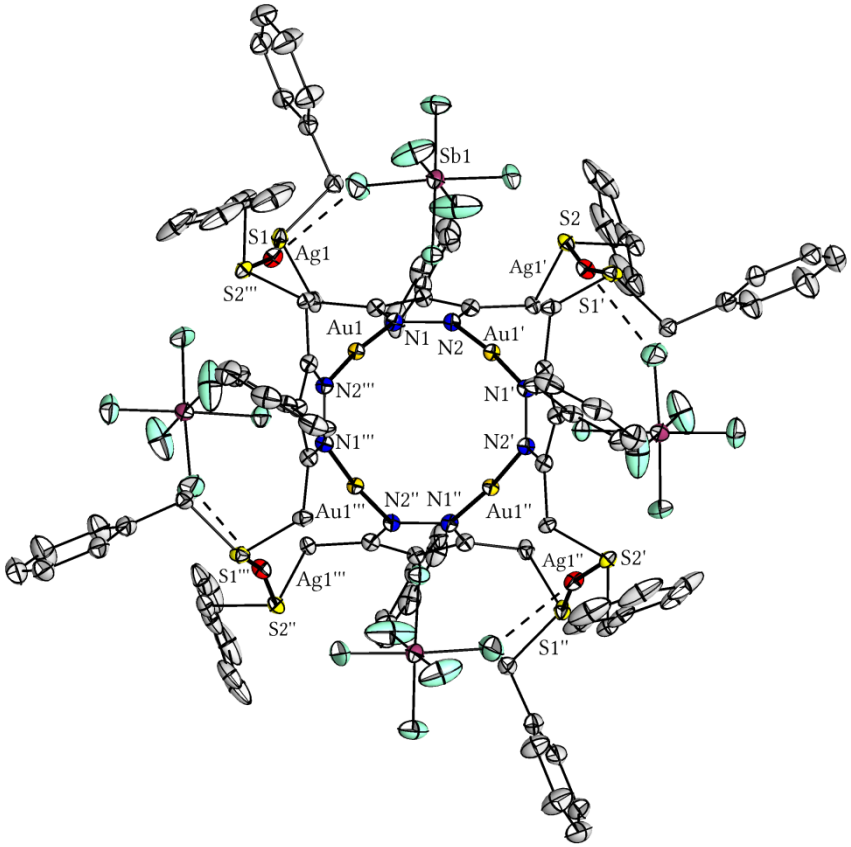


$[\mathbf{L}^{4H}AuAg(SO_3CF_3)]_4$ (**15**^{H})

Abbildung II.5.8: Molekülstruktur im Festkörper von **15**^{H}. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome (‘): –x+1, y, –z+3/2.



$[\mathbf{L}^{\mathbf{2Ph}}AuAg(SbF_6)]_4$ (**16**$^{\mathbf{Ph}}$)



$[\mathbf{L}^{\mathbf{4Ph}}AuAg(SbF_6)]_4$ (**17**$^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.5.9: Festkörperstrukturen von Komplex **16**$^{\mathbf{Ph}}$ und **17**$^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome (‘): y, –x+1, –z+1 und (‘‘): –y+1, x, –z+1.

Der Komplex **15^{H}** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit einem halben Komplex-Molekül sowie einem co-kristallisierten Aceton- und Diethylether-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Komplex **16^{Ph}** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Komplex- und zwei co-kristallisierten Diethylether-Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Komplex **17^{Ph}** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1/c$ mit einem Viertel Komplex-Molekül und jeweils einem halben co-kristallisierten Diethylether- und Dichlormethan-Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Ein erster Vergleich der strukturellen Parameter zeigt bei allen drei Komplexen eine gute Übereinstimmung mit den analogen Tetrafluoroborat-Komplexen aus Kapitel II.5.1.1. Die Komplexe bilden ebenfalls einen oktametallischen Doppelring-Komplex mit einem tetranuklearen, sattelförmigen Strukturmotiv. Durch Koordination der Goldatome zwischen den Stickstoffatomen jeweils zweier Pyrazolat-Liganden bildet sich ein innerer Metall-Ring. Innerhalb des Ringes existieren Au···Au Abstände zwischen 3.07 - 3.24 Å, die kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.32 Å)[126] sind und dadurch im Bereich von schwachen intramolekularen d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen liegen. [117-119, 126] Die Silberionen werden zwischen zwei Thioether-Substituenten benachbarter Pyrazolat-Einheiten koordiniert und liegen mit den Goldionen näherungsweise in einer Ebene. Durch Ausrichtung der Silberatome in Richtung des inneren Gold-Ringes werden Au···Ag Abständen von 2.82 - 3.10 Å gefunden. Diese Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.38 Å)[126] und sprechen für das Vorhandensein von d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen. Bei Abständen größer als 3 Å sind d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen jedoch – wenn überhaupt vorhanden – relativ schwach.[6, 117-119, 165] Analog zu den Tetrafluoroborat-Komplexen ordnen sich die Gegenionen alternierend ober- und unterhalb der Metallebene innerhalb der Taschen, die zwischen den Thioether-Substituenten eines Ligandens gebildet werden, an. Abweichend erfolgt bei Verbindung **15^{H}** die Silber-Koordination der Triflat-Ionen nicht über ein Fluoratom, sondern über ein Sauerstoffatom. Mit Ag–O Bindungslängen von 2.72 - 2.79 Å handelt es sich ebenfalls nur um eine schwache Koordination. Aufgrund der sattelförmigen Struktur existieren auch in diesen drei Komplexen keine intermolekularen M···M Wechselwirkungen.[6, 117-119, 165]

*II.5.1.4 Untersuchung von [**L**^{x}AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ und [**L**^{x}AuAg(SbF$_6$)]$_4$ in Lösung*

Die sechs Komplexe **15^{Ph} - 17^{Ph}** bzw. **15^{H}** und **17^{H}** wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Die Ergebnisse decken sich weitestgehend mit denen der analogen Tetrafluoroborat-Verbindungen. So wurde für die sechs Komplexe in den ^{1}H-NMR-Spektren jeweils ein einziger scharfer Signalsatz gefunden, der das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Typs aufwies. Anhand dieses Befundes wurde angenommen, dass es sich bei den vorliegenden Komplexen in Lösung ebenfalls um die tetranukleare Spezies handelt, in der die im Festkörper gefundene Molekülstruktur weitestgehend erhalten blieb. Da die Löslichkeit auch bei diesen sechs Verbindungen auf mittelpolare, nicht koordinierende Lösungsmittel begrenzt war, wurde auf die bestehende Koordination der Gegenionen in Lösung geschlossen.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen lieferten Ergebnisse, die denen der Tetrafluoroborat-Verbindungen entsprechen, wodurch das Vorliegen der Triflat- und Hexafluoroantimonat-Komplexe als oktametallische Spezies in Lösung bestätigt wurde.

II.5.1.5 Zusammenfassung

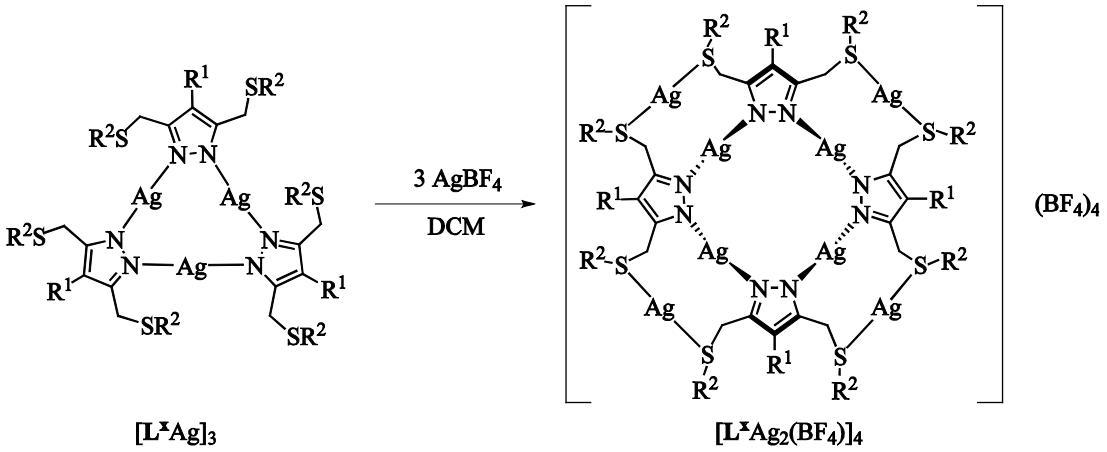
Mit den Precursoren **8^{H} - 10^{H}** und **8^{Ph} - 10^{Ph}** wurden zwölf neuartige Doppelring-Komplexe dargestellt und mittels NMR-, IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. Darüber hinaus konnte von acht Verbindungen kristallines Material erhalten werden, welches eine zusätzliche Charakterisierung mittels UV/vis-Spektroskopie und Elementaranalyse ermöglichte. Bei den dargestellten Verbindungen handelt es sich um Gold-Silber-Komplexe des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$, die sich neben dem Ligandsystem auch durch verschiedene Gegenionen unterscheiden. Es wurden sechs Verbindungen mit BF_4^--Ionen und jeweils drei mit Triflat- sowie SbF_6^--Ionen dargestellt. Durch Diffusion von Diethylether in Lösungen der Komplexe ist es für **11^{H}**, **13^{H}**, **13^{Ph}**, **15^{H}**, **16^{Ph}** und **17^{Ph}** gelungen, Kristalle der Verbindungen zu erhalten, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Alle röntgenographisch charakterisierten Verbindungen lagen im Festkörper als tetranukleare, oktametallische Einheiten vor. Mittels ein-und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, dass die Komplexe **11^{H} - 13^{H}**, **15^{H}**, **17^{H}** sowie **11^{Ph} - 17^{Ph}** auch in CD_2Cl_2-Lösung als tetranukleare, zyklische Einheit mit koordinierten Gegenionen vorliegen. Als

Besonderheit dieser Verbindungen wurde eine weitreichende $^{3}J_{H,Ag}$-Kopplung zwischen den Silberatomen in der äußeren Peripherie und einem Proton der CH_2-Gruppe beobachtet. Häufig war diese Kopplung in den ^{1}H-NMR-Spektren bei 25°C jedoch nicht ausreichend aufgelöst. Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Ergebnisse der NMR-Experimente unter Anwendung unterschiedlicher Messmethoden (ESI-MS und FD-MS) bestätigt werden. Sechs der zwölf Verbindung konnten somit vollständig charakterisiert werden. Die Verbindungen **11**$^{\mathbf{H}}$, **13**$^{\mathbf{H}}$, **13**$^{\mathbf{Ph}}$, **15**$^{\mathbf{H}}$, **15**$^{\mathbf{Ph}}$, **16**$^{\mathbf{Ph}}$ und **17**$^{\mathbf{Ph}}$, von denen kristallines Material erhalten wurde, wurden im weiteren Verlauf auf ihre Lumineszenz-Eigenschaften im Festkörper und in Lösung untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel II.6 dargestellt.

II.5.2 Pyrazolat-Komplexe des Typs $[L^xM^1M^2(Y)]_n$ ($M^1 = M^2 = Ag$)

II.5.2.1 Synthese und Struktur von $[L^xAg_2(BF_4)]_4$

Die Synthese der Silber-Silber-Komplexe (Schema II.5.3) verläuft analog zur Darstellung der Gold-Silber-Verbindungen aus Kapitel II.5.1.1. Der entsprechende Silber-Precursor $[L^xAg]_3$ wurde in Dichlormethan gelöst und mit drei Äquivalenten $AgBF_4$ umgesetzt. Die Übersicht der synthetisierten Komplexe ist in Tabelle II.5.6 dargestellt.



Schema II.5.3: Darstellung der Komplexe des Typs $[L^xAg_2(BF_4)]_4$.

Tabelle II.5.6: Übersicht der dargestellten Komplexe des Typs $[L^xAg_2(BF_4)]_4$.

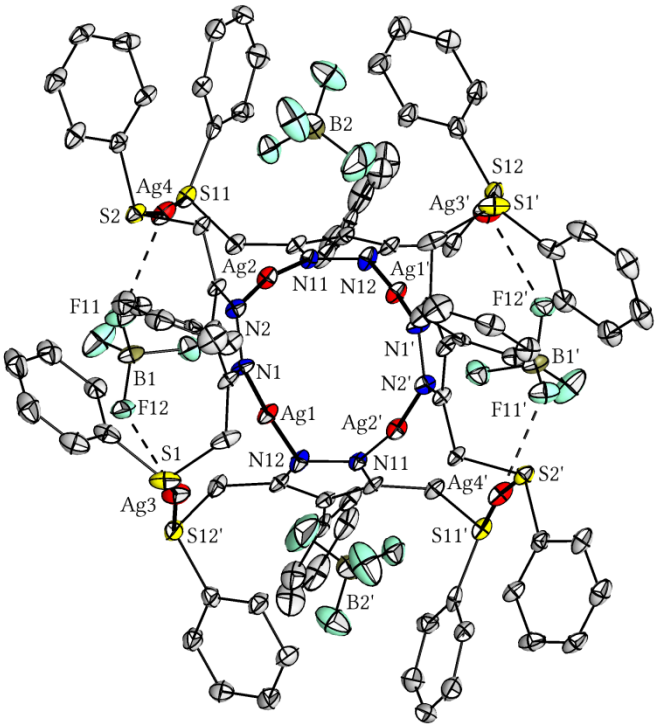
R^1 / R^2	Me	*p*-C_6H_4F	Ph	Bz
H	–	$[L^{2H}Ag_2(BF_4)]_4$	$[L^{3H}Ag_2(BF_4)]_4$	$[L^{4H}Ag_2(BF_4)]_4$
		18^H	**19^H**	**20^H**
Ph	–	$[L^{2Ph}Ag_2(BF_4)]_4$	$[L^{3Ph}Ag_2(BF_4)]_4$	–
		18^{Ph}	**19^{Ph}**	

Ausgehend von den Precursoren **3^H - 6^H** und **3^{Ph} - 6^{Ph}** konnten in fünf Fällen entsprechende Doppelring-Komplexe synthetisiert und mittels NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Eine zusätzliche Charakterisierung mittels UV/vis-Spektroskopie und Elementaranalyse lieferte nur von kristallinem Material zufriedenstellende Ergebnisse.

Die Reaktion der Precursoren **3**^{H}, **3**^{Ph} und **6**^{Ph} mit drei Äquivalenten $AgBF_4$ lieferten nicht die entsprechenden Doppelring-Komplexe. Aus der Reaktion von **3**^{H} und **3**^{Ph} wurde in beiden Fällen ein schwerlöslicher weißer Feststoff erhalten, der direkt aus der Reaktionslösung ausfiel und nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Vermutlich handelt es sich hierbei um Oligomere der Komplexe, die jedoch aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht näher untersucht werden konnten. Die Reaktion von **6**^{Ph} mit $AgBF_4$ ergab ebenfalls eine schlecht lösliche Verbindung, deren Analyse mittels NMR-Spektroskopie kein aussagekräftiges Ergebnis lieferte. Alle Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum waren stark verbreitert, so dass für die CH_2-Gruppen nur ein Multiplett im Bereich von 3.66 - 4.22 ppm beobachtet wurde. Da mit Hilfe dieser Daten kein Rückschluss auf einen erfolgreichen Reaktionsverlauf bzw. ein eindeutiges Reaktionsprodukt möglich war, wurde die Charakterisierung an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

Es wurden somit die Komplexe **18**^{H} - **20**^{H}, **18**^{Ph} und **19**^{Ph} erfolgreich dargestellt. Als einzige Verbindung des $[\mathbf{L}^{x}Ag_2(BF_4)]_4$ Typs konnte **19**^{Ph} in kristalliner Form erhalten werden. Die Diffusion von Diethylether in eine Tetrahydrofuran-Lösung des Komplexes lieferte farblose Kristalle, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung II.5.10 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) sind der Tabelle C.16 (Anhang C) zu entnehmen.

Der Komplex **19**^{Ph} kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit einem halben Komplex-Molekül und einer nicht zu bestimmenden Anzahl an Dichlormethan- und Diethylether-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Analog zu den Gold-Silber-Verbindungen aus Kapitel II.5 bildet auch dieser Silber-Silber-Komplex eine oktametallische Doppelring-Struktur aus. In der sattelförmigen Anordnung befinden sich jeweils vier Silber(I)-Ionen im inneren Ring und werden dort zwischen den Stickstoffatomen jeweils zweier Pyrazolat-Liganden koordiniert. Mit N–Ag–N Winkeln von 169.5 - 175.6° handelt es sich um eine annähernd lineare Koordination, in der die Silberatome leicht nach außen, in Richtung des zweiten Rings, gerichtet sind. Die Ag···Ag Abstände innerhalb des inneren Ringes liegen zwischen 3.05 - 3.21 Å und sind damit kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.44 Å),[126] wodurch sie im Bereich von schwachen intramolekularen d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen liegen.[117-119, 126]



$[\mathbf{L}^{\mathbf{3Ph}}Ag_2(BF_4)]_4$ (**19**$^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.5.10: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **19**$^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome (‘): –x+1, y, –z+1/2.

Die Silber(I)-Ionen des äußeren Ring werden zwischen den Thioether-Substituenten benachbarter Pyrazolat-Einheiten koordiniert. Analog zu den Gold-Silber-Komplexen liegen alle acht Silberatome näherungswiese innerhalb einer Ebene (Abbildung II.5.11). Aus den S–Ag–S Winkeln von 164.7 - 170.6° ergeben sich Abweichungen von der linearen Koordination, die aus einer Ausrichtung der äußeren Silberatome hin zu dem inneren Ring resultieren. Mit Ag···Ag Abständen von 2.87 - 2.88 Å zwischen beiden Ringen sind diese deutlich kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.44 Å)[126] und sprechen für das Vorhandensein von d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen.[6, 116-119] Die Ag···Ag Abstände zwischen den Metallringen in **19**$^{\mathbf{Ph}}$ liegen in derselben Größenordnung wie die Au···Ag Abstände vergleichbarer Komplexe (vgl. Tabelle II.5.2). Dieser Befund lässt sich durch die ähnlichen *Van-der-Waals-Radien* der Silber-und Goldionen begründen.[126]

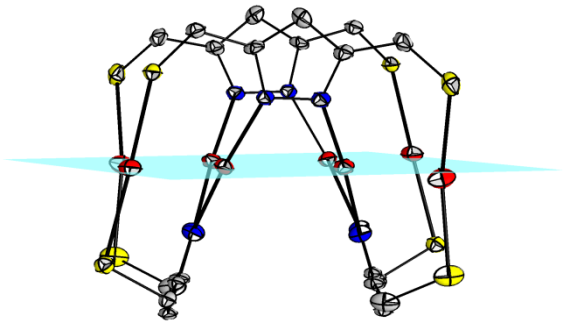


Abbildung II.5.11: Molekülstruktur im Festkörper von **19**^{Ph}; Ebene durch die Metallatome in Türkis dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, BF_4^--Ionen und die Phenyl-Substituenten der Thioether-Funktionen und des Pyrazol-Rückgrats nicht dargestellt.

Analog zu den Verbindungen aus Kapitel II.5 kann den Gegenionen auch bei **19**^{Ph} beim strukturellen Aufbau eine entscheidende Rolle beigemessen werden. Die BF_4^--Ionen befinden sich alternierend ober- und unterhalb der Metallebene innerhalb der Taschen, die zwischen den Thioether-Substituenten eines Ligandens gebildet werden. Die Ag–F Bindungslängen von 2.63 - 2.85 Å liegen im Bereich einer schwachen Koordination. Aufgrund der sattelförmigen Struktur existieren auch in Komplex **19**^{Ph} keine intermolekularen M···M Wechselwirkungen.[6, 116-119]

*II.5.2.2 Untersuchung von [**L**^{x}Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ in Lösung*

Die Komplexe **18**^{H} - **20**^{H} bzw. **18**^{Ph} und **19**^{Ph} wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Die Ergebnisse decken sich weitestgehend mit denen der analogen Gold-Silber-Verbindungen (vgl. Kapitel II.5.1.2). So wurde in den ^{1}H-NMR-Spektren aller fünf Verbindungen jeweils ein einziger Signalsatz gefunden, der das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Typs aufwies. Anhand dieses Befundes wurde angenommen, dass es sich bei den vorliegenden Komplexen in Lösung ebenfalls um die tetranuklearen Verbindungen handelt, deren Struktur mit der im Festkörper vergleichbar ist. Im Unterschied zu den Gold-Silber-Verbindungen wurden bei den entsprechenden Silber-Silber-Komplexen keine $^3J_{H,Ag}$-Kopplung beobachtet. Neben der ausbleibenden $^3J_{H,Ag}$-Kopplung zeigten bevorzugt die Komplexe ohne Phenylgruppe in 4-Position der Pyrazolat-Einheit eine starke Verbreiterung der CH_2-Signale bei 25°C (Abbildung II.5.12, oben). Mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie wurde diese Verbreiterung näher untersucht.

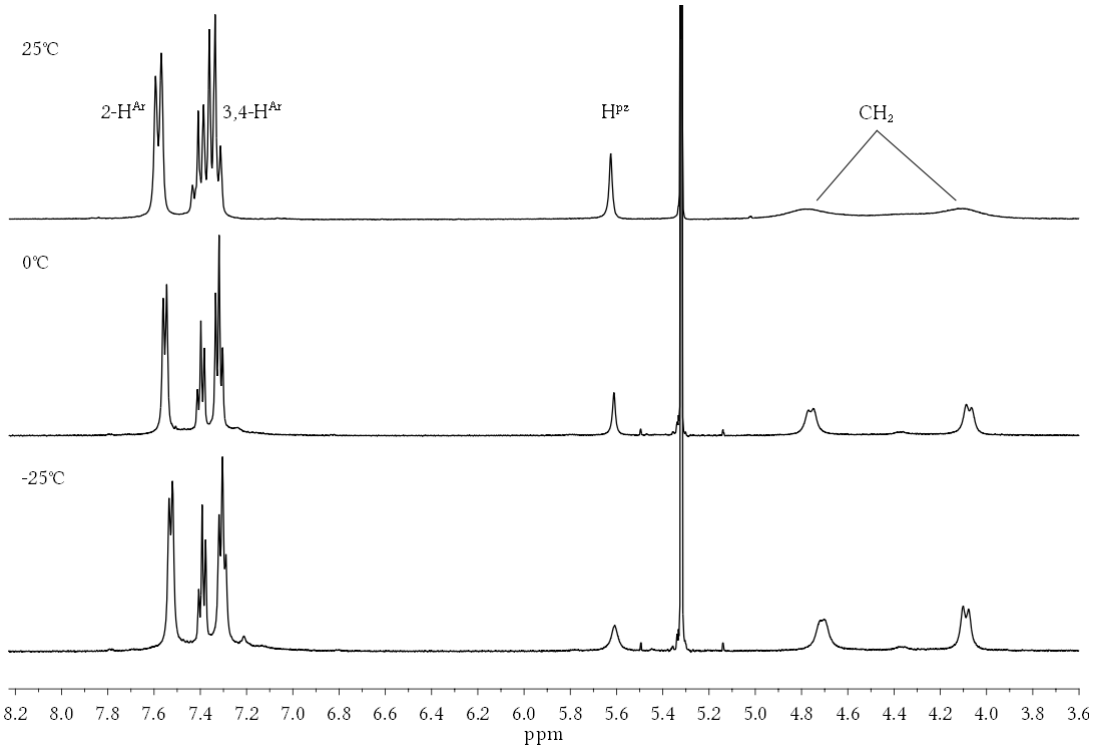
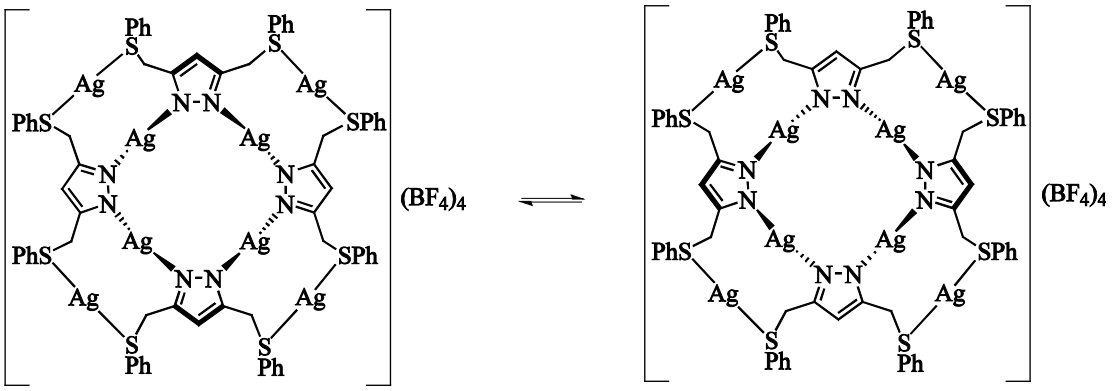


Abbildung II.5.12: ^{1}H-NMR-Spektren von Komplex **19^{H}** in CD_2Cl_2. Oben: Spektrum bei 25°C; Mitte: Spektrum bei 0°C; Unten: Spektrum bei –25°C.

Aus der Abbildung II.5.12 geht deutlich hervor, dass die Signale der CH_2-Gruppen bei 4.09 und 4.76 ppm durch Kühlung auf 0°C eine höheraufgelöste Feinstruktur zeigen. Durch weitere Temperaturerniedrigung auf –25°C nimmt die Feinstruktur des Signals bei 4.09 ppm weiter zu, wo hingegen das Signal bei 4.76 ppm keine bessere Auflösung zeigt. Darüber hinaus wird bei –25°C das Signal des Pyrazol-Protons bei 5.61 ppm leicht verbreitert. Aus dieser Beobachtung konnte geschlossen werden, dass der Komplex in Lösung invertiert (Schema II.5.4). Die Inversion führt innerhalb der sattelförmigen Struktur zu einem räumlichen Wechsel der Pyrazolat-Einheiten ober- und unterhalb der Metallebene. Bei –25°C wurde der Prozess ausreichend verlangsamt, so dass zum Teil eine nicht symmetrische Molekülstruktur in Lösung vorlag, die eine Signalverbreiterung des Pyrazol-Protons zur Folge hatte. Aufgrund der zusätzlichen sterischen Hinderung der Komplexe mit Phenylgruppe in 4-Position der Pyrazolat-Einheit, wurde eine Inversion deutlich schwächer beobachtet.



Schema II.5.4: Schematische Darstellung der Inversion von Komplex **19^{H}** in Lösung.

Analog zu den Doppelring-Komplexen aus Kapitel II.5 sind auch die Silber-Silber-Verbindungen nur in mittelpolaren, nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Dichlormethan löslich. Aus dieser Beobachtung ist anzunehmen, dass die Komplexe in neutraler Form in Lösung vorliegen.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen von Komplex **18^{H} - 20^{H}** bzw. **18^{Ph}** und **19^{Ph}** lieferten keine eindeutigen Aussagen. Alle Analysen, abgesehen von **19^{Ph}** und **20^{H}**, lieferten Hauptpeaks der Zusammensetzung [**L**Ag+H]$^{+}$ und [**L**$_2$Ag$_3$]$^{+}$. Für Komplex **19^{Ph}** und **20^{H}** konnte der 100%-Peak nicht zugeordnet werden. Alle Silber-Silber-Komplexe schienen unter den verwendeten Analysemethoden äußerst instabil zu sein. Die aussagekräftigste Analyse des jeweiligen Komplexes ist unter Angabe der Methode in Tabelle II.5.7 dargestellt.

Tabelle II.5.7: Hauptfragmente der FD-MS- bzw. ESI-MS-Spektren (MeCN) der Komplexe **18^{H} - 20^{H}**, **18^{Ph}** und **19^{Ph}**.

	MS	Hauptpeaks in *m/z* (%) und dazugehörige Fragmente
18^{H}	ESI	1928 (6) [**L^{2H}**$_4$Ag$_5$]$^{+}$, 1475 (13) [**L^{2H}**$_3$Ag$_4$]$^{+}$, 805 (54) [**L^{2H}**$_2$Ag+2H]$^{+}$, 455 (100) [**L^{2H}**Ag+H]$^{+}$, 327 (50) [H**L^{2H}**+H]$^{+}$
18^{Ph}	ESI	2765 (89) [**L^{2Ph}**$_4$Ag$_8$(BF$_4$)$_2$Cl]$^{+}$, 2233 (33) [L$_4$Ag$_5$]$^{+}$, 1701 (61) [L$_3$Ag$_4$]$^{+}$, 957 (74) [**L^{2Ph}**$_2$Ag+2H]$^{+}$, 533 (100) [**L^{2Ph}**Ag+H]$^{+}$, 405 (72) [H**L^{2Ph}**–F+H]$^{+}$
19^{H}	FD	1561 (18) [**L^{3H}**$_3$Ag$_5$(BF$_4$)]$^{+}$, 1365 (20) [**L^{3H}**$_3$Ag$_4$]$^{+}$, 1163 (41) [**L^{3H}**$_2$Ag$_4$(BF$_4$)+Na-H]$^{+}$, 1141 (30) [**L^{3H}**$_2$Ag$_4$(BF$_4$)]$^{+}$, 947 (100) [**L^{3H}**$_2$Ag$_3$]$^{+}$.
19^{PH}	FD	2285 (68) [**L^{3Ph}**$_4$Ag$_6$(BF$_4$)]$^{+}$, 2089 (68) [**L^{3Ph}**$_4$Ag$_5$]$^{+}$, 2005 (50), 1811 (100), 1607 (39)
20^{H}	FD	1197 (50) [**L^{4H}**$_4$Ag$_8$(BF$_4$)$_2$]$^{2+}$, 1003 (91) [**L^{4H}**$_2$Ag$_3$]$^{+}$, 983 (64), 963 (66), 895 (58) [**L^{4H}**$_2$Ag$_2$+H]$^{+}$, 877 (100), 859 (58), 839 (60)

Besonders auffällig ist, dass neben Molekülpeaks mit zu geringer Masse in den FD-MS-Spektren eine Vielzahl an Fragmentierungen auftritt, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Diese Analysemethode scheint daher nur bedingt für derartige Komplexe geeignet zu sein. Die schonendere ESI-MS-Methode lieferte jedoch nur für Verbindung **18**$^{\mathbf{Ph}}$ ein Fragment, das auf die Existenz des oktametallischen Komplexes in Lösung schließen ließ. Die ESI-MS-Spektren weiterer Verbindungen wie z.B. **18**$^{\mathbf{H}}$ (Abbildung II.5.13) enthielten nur Fragmente mit einer zu geringen Anzahl an Silberionen. Dieser Mangel an Silberionen resultiert aus der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel, das eine Fällungsreaktion von $[Ag(MeCN)_4]BF_4$ begünstigt (vgl. Kapitel II.5.1.2). Wie bereits erwähnt, eigneten sich die massenspektrometrischen Untersuchungen nur bedingt, um die Struktur der Komplex des Typs $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}Ag_2(BF_4)]_4$ in Lösung zu bestimmen.

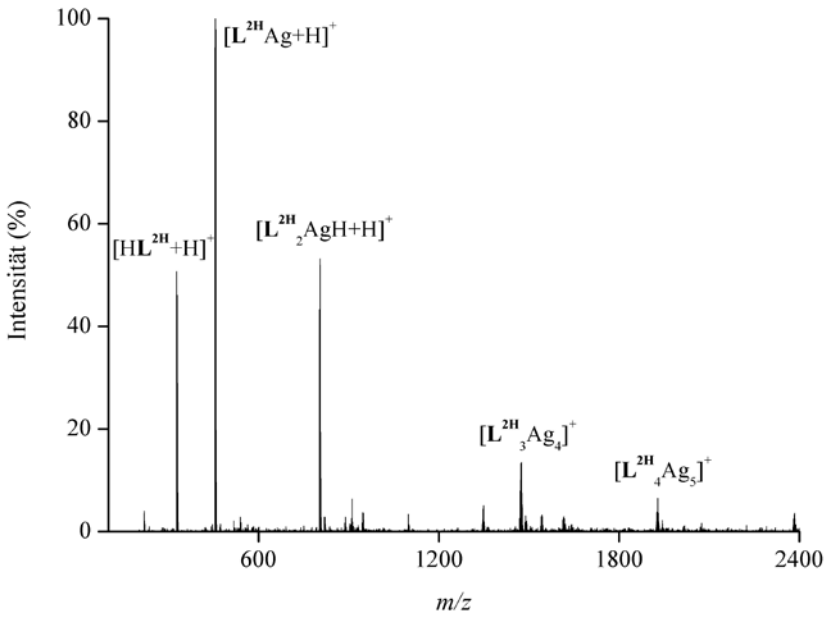
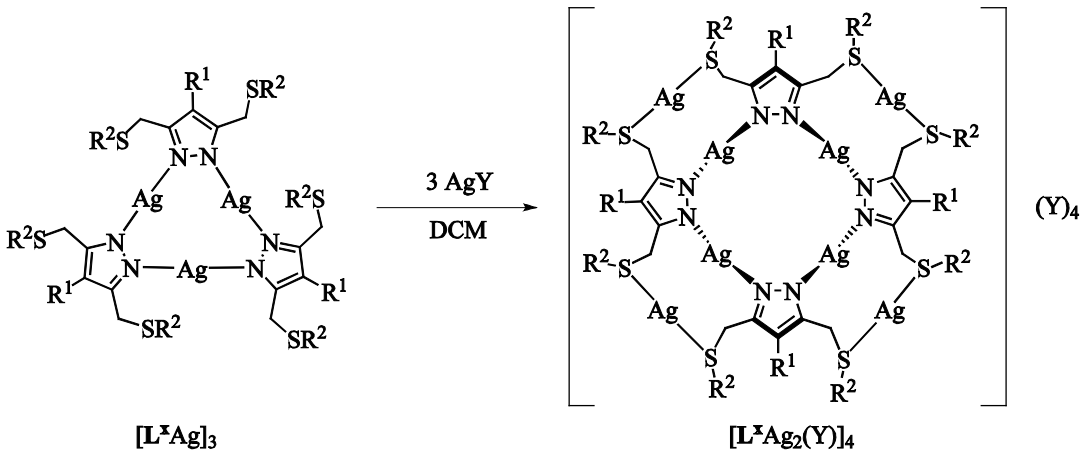


Abbildung II.5.13: ESI-MS-Spektrum von Komplex **18**$^{\mathbf{H}}$ in Acetonitril.

II.5.2.3 Synthese und Struktur von $[\mathbf{L}^{3Ph}Ag_2(SO_3CF_3)]_4$ und $[\mathbf{L}^{1Ph}Ag_2(SbF_6)]_4$

Neben den Tetrafluoroborat-Verbindungen wurden, ausgehend von den Precursoren **3**$^{\mathbf{Ph}}$ und **5**$^{\mathbf{Ph}}$, mit unterschiedlichen Silber(I)-Salzen ($AgSO_3CF_3$ für **5**$^{\mathbf{Ph}}$ und $AgSbF_6$ für **3**$^{\mathbf{Ph}}$) Doppelring-Komplexe nach Schema II.5.5 dargestellt. Der entsprechende Silber-Precursor wurde hierfür in Dichlormethan gelöst und mit drei Äquivalenten des

jeweiligen Silbersalzes umgesetzt. Neben den Verbindungen **21**^{Ph} und **22**^{Ph} wurden noch weitere Kombinationen mit den aus Kapitel II.4.1.1 beschriebenen Silber-Precursoren und den beiden Silber(I)-Salzen getestet. Das Ziel war es, kristallines Material einzelner Verbindungen zu erhalten, um dieses später auf mögliche Lumineszenz-Eigenschaften zu untersuchen. Da es jedoch nur von den Verbindungen **21**^{Ph} und **22**^{Ph} gelungen ist, kristallines Material zu synthetisieren, werden in diesem Kapitel nur diese beiden Verbindungen näher betrachtet.



Schema II.5.5: Darstellung der Komplexe des Typs [**L**^{x}$Ag_2(Y)]_4$ (Y = SO_3CF_3, SbF_6).

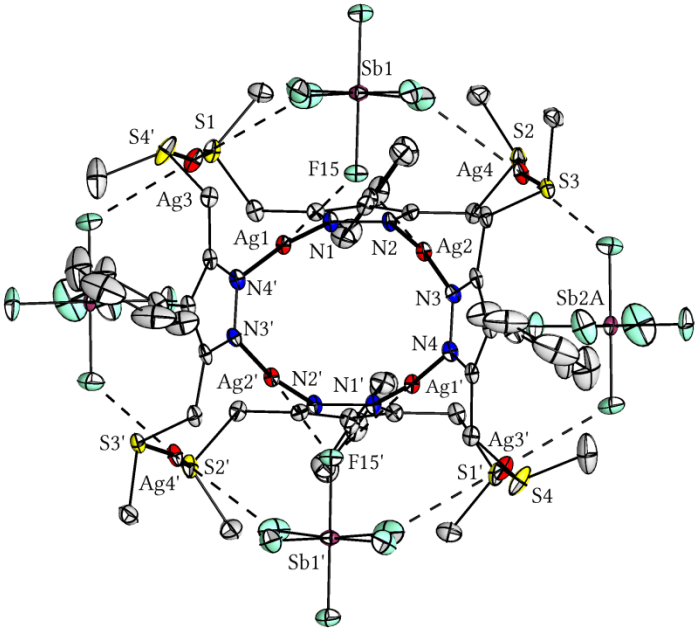
Tabelle II.5.8: Übersicht der dargestellten Komplexe des Typs [**L**^{x}$Ag_2(Y)]_4$.

R^1 / R^2	Me	Ph
Ph	[**L**^{1Ph}$Ag_2(SbF_6)]_4$	[**L**^{3Ph}$Ag_2(SO_3CF_3)]_4$
	21^{Ph}	**22**^{Ph}

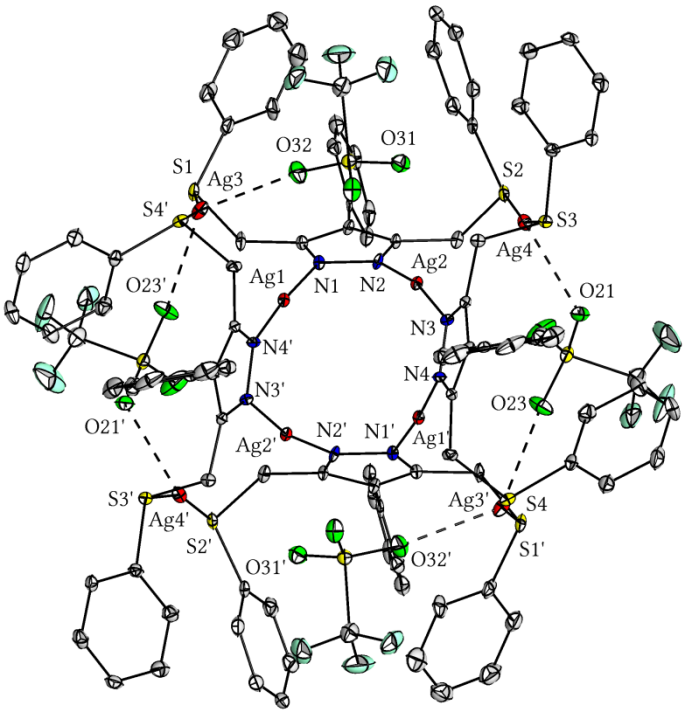
Beide Doppelring-Komplexe wurden vollständig charakterisiert. Durch Diethylether Diffusion in eine Dichlormethan-Lösung des jeweiligen Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung II.5.14 dargestellt und das entsprechende Kristallsystem, die Raumgruppe sowie ausgewählte strukturelle Parameter in Tabelle II.5.9 zusammengefasst. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) sind den C.17 – C.18 (Anhang C) zu entnehmen.

Tabelle II.5.9: Ausgewählte kristallographische und strukturelle Parameter für Komplex **21**^{Ph} und **22**^{Ph}.

	21^{Ph}	**22^{Ph}**
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*P*2/*n*	*P*2/*c*
Z	4	4
N–Ag–N [°]	171.1 - 172.1	168.8 - 175.4
d(Ag···Ag)$_{innen}$ [Å]	3.10 - 3.28	3.15 - 3.16
S–Ag–S [°]	166.9 - 168.3	163.6 - 165.4
d(Ag···Ag)$_{innen\text{-}außen}$ [Å]	2.90 - 2.91	2.89 - 2.91
d(Ag–F) / (Ag–O) [Å]	2.77 - 3.09	2.51 - 2.75



$[\mathbf{L}^{\mathbf{1Ph}}Ag_2(SbF_6)]_4$ (**21**$^{\mathbf{Ph}}$)



$[\mathbf{L}^{\mathbf{3Ph}}Ag_2(SO_3CF_3)]_4$ (**22**$^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.5.14: Molekülstrukturen im Festkörper von Komplex **21**$^{\mathbf{Ph}}$ und **22**$^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome (‘): –x+1, y, –z+1/2 für **21**$^{\mathbf{Ph}}$; –x+1/2, y, –z+1/2 für **22**$^{\mathbf{Ph}}$. Von Komplex **22**$^{\mathbf{Ph}}$ ist nur eins der kristallographisch unabhängigen Moleküle dargestellt.

Der Komplex **21^{Ph}** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2/*n* mit einem halben Komplex-Molekül und 1.5 co-kristallisierten Dichlormethan-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Komplex **22^{Ph}** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2/*n* mit zwei halben Komplex-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich co-kristallisierten noch ein halbes Dichlormethan- und ein Diethylether-Moleküle pro asymmetrische Einheit. Die strukturellen Parameter sind vergleichbar mit denen der analogen Gold-Silber-Komplexe aus Kapitel II.5 und Verbindung **19^{Ph}**. Auch diese beiden Silber-Silber-Komplexe bilden eine oktametallische Doppelring-Struktur mit einer sattelförmigen Anordnung. Die vier Silber(I)-Ionen im inneren Ring besitzen Ag···Ag Abstände zwischen 3.10 - 3.28 Å, die damit kleiner als die Summe der *Van-der-Waals-Radien* (3.44 Å)[126] sind, wodurch sie im Bereich schwacher intramolekularer d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen liegen.[117-119, 126] Die vier Silber(I)-Ionen, die im äußeren Ring zwischen den Thioether-Substituenten benachbarter Pyrazolat-Einheiten koordiniert sind, besitzen Ag···Ag Abständen zum inneren Ring von 2.89 - 2.91 Å. Diese Werte sprechen somit ebenfalls für das Vorhandensein von d^{10}–d^{10} Wechselwirkungen.[6, 116-119] Die Ag···Ag Abstände zwischen den Metallringen in den Komplexen **21^{Ph}** und **22^{Ph}** liegen in derselben Größenordnung wie die Au···Ag Abstände in strukturell vergleichbaren Gold-Silber-Komplexen (vgl. Kapitel II.5). Dieser Umstand lässt sich durch die ähnlichen *Van-der-Waals-Radien* der Metallionen begründen.[126]

Analog zu den bisher beschriebenen tetranuklearen, oktametallischen Verbindungen, spielen auch bei den Komplexen **21^{Ph}** und **22^{Ph}** die Gegenionen eine entscheidende Rolle beim strukturellen Aufbau der Komplexe. Der Komplex **21^{Ph}** enthält SbF_6^--Ionen, die sich alternierend ober- und unterhalb der Metallebene anordnen. Diese koordinieren verbrückend die Silberatome des äußeren Ringes mit einer Ag–F Bindungslänge von 2.77 - 3.09 Å und befinden sich damit im Bereich einer schwachen Koordination. Jedes zweite SbF_6^--Ion koordiniert zusätzlich über ein Fluoratom an zwei Silberatome im inneren Ring. Die Ag–F Bindungslänge beträgt hierbei 2.87 - 2.95 Å, womit es sich ebenfalls um eine schwache Koordination handelt. Auch in Komplex **22^{Ph}** ordnen sich die Triflat-Ionen alternierend ober- und unterhalb der Metallebene an. Wie im strukturell vergleichbaren Komplex **15^{H}** erfolgt die Silber-Koordination nicht über ein Fluor-, sondern über ein Sauerstoffatom. Die Triflat-Ionen koordinieren verbrückend zwischen jeweils zwei Silberatomen des äußeren Rings mit Ag–O Bindungslängen von 2.51 - 2.75 Å. Diese Bindung entspricht somit einer schwachen Koordination. Wie bereits

mehrfach erwähnt, besitzen beide Komplexe eine sattelförmige Struktur, wodurch keine intermolekularen M···M Wechselwirkungen beobachtet wurden.[6, 116-119]

II.5.2.4 Untersuchung von [$\boldsymbol{L^{1Ph}}Ag_2(SbF_6)]_4$ und [$\boldsymbol{L^{3Ph}}Ag_2(SbF_6)]_4$ in Lösung

Die Komplexe **21^{Ph}** und **22^{Ph}** wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Die Ergebnisse decken sich weitestgehend mit denen, der vergleichbaren Gold-Silber-Verbindungen (vgl. Kapitel II.5.1.4). So wurde für beide Komplexe in den ^{1}H-NMR-Spektren jeweils ein einziger Signalsatz gefunden, der das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Typs aufwies. Anhand dieses Befundes wurde angenommen, dass es sich bei den vorliegenden Komplexen in Lösung ebenfalls um die tetranukleare Struktur aus dem Festkörper handelte. Abweichend von den Komplexen des Typs [$\mathbf{L^x}Ag_2(BF_4)]_4$ wurde für Komplex **21^{Ph}** eine $^3J_{H,Ag}$-Kopplung (10 Hz) im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 25°C beobachtet. Das Vorhandensein dieser Kopplung in **21^{Ph}** konnte mit Hilfe der Molekülstruktur im Festkörper begründet werden. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **21^{Ph}** hatte ein abweichendes Koordinationsverhalten der SbF_6^--Ionen im Vergleich zu den Gegenionen anderer oktametallischer Komplexen ergeben. Neben der Koordination an die äußeren Silberionen, findet eine zusätzliche Koordination an Silberionen im inneren Ring statt (Abbildung II.5.14). Die Annahme einer identischen Molekülstruktur im Festkörper und in Lösung würde somit das Ausbleiben einer Inversion und die daraus resultierende $^3J_{H,Ag}$-Kopplung erklären. Die exakte Molekülstruktur in Lösung konnte jedoch aufgrund schlechter Löslichkeit nicht vollständig geklärt werden. Der Komplex **22^{Ph}** zeigte – abgesehen von einer Verbreiterung der CH_2-Signale aufgrund der bereits für die Komplex **18^H - 20^H** diskutierten Inversion – keine Besonderheiten im ^{1}H-NMR-Spektrum.

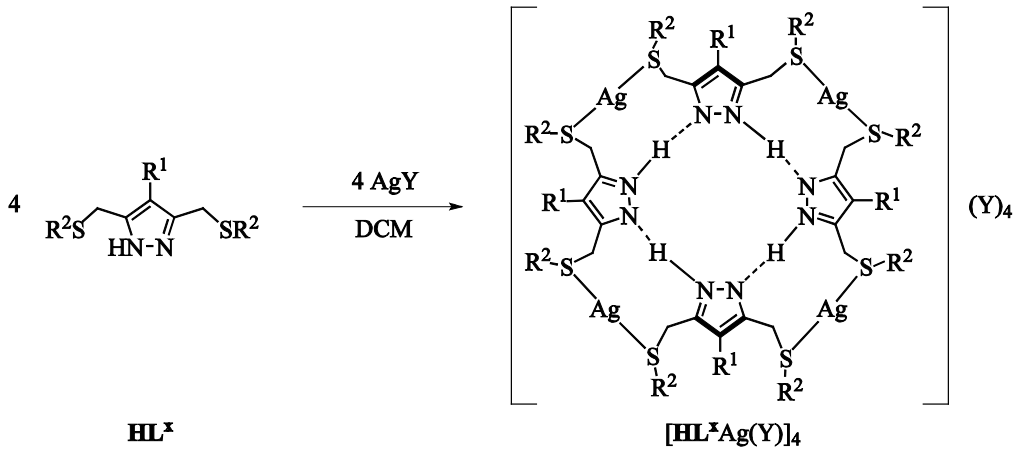
Die massenspektrometrischen Untersuchungen von **21^{Ph}** und **22^{Ph}** lieferten nur mittels ESI-MS-Analyse Spektren, deren Signale den Verbindungen zugeordnet werden konnten. Analog zu den Silber-Silber-Komplexen des Typs [$\mathbf{L^x}Ag_2(BF_4)]_4$ schienen die beiden Komplexe unter den verwendeten Analysemethoden dennoch äußerst instabil zu sein. Die Fragmente in den ESI-MS-Spektren zeigten, aufgrund der Fällungsreaktion in Acetonitril, eine zu geringe Silberionen-Anzahl. Wie bereits für Komplexe des Typs [$\mathbf{L^x}Ag_2(BF_4)]_4$ angemerkt, eigneten sich die massenspektrometrischen Untersuchungen nur bedingt, um die Struktur dieser Silber-Silber-Komplexen in Lösung zu bestimmen.

II.5.2.5 Zusammenfassung

Mit den Silber-Precursoren **3^{H} - 6^{H}** und **3^{Ph} - 6^{Ph}** konnten sieben Silber-Silber-Komplexe dargestellt und mittels NMR-, IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Darüber hinaus konnte von drei Verbindungen kristallines Material erhalten werden, welches eine zusätzliche Charakterisierung mittels UV/vis-Spektroskopie und Elementaranalyse ermöglichte. Die dargestellten Verbindungen entsprechen Komplexen des Typs [**L**^{x}$Ag_2(Y)]_4$, die sich sowohl durch den verwendeten Liganden, als auch durch verschiedene Gegenionen unterscheiden. Es wurden fünf Verbindungen mit BF_4^--Ionen und jeweils ein Komplex mit Triflat- sowie SbF_6^--Ionen dargestellt. Durch Diffusion von Diethylether in Lösungen der Komplexe **19^{Ph}**, **21^{Ph}** und **22^{Ph}** konnten Einkristalle erhalten werden, die für Röntgenbeugung geeignet waren. Alle röntgenographisch charakterisierten Verbindungen lagen im Festkörper als tetranukleare, oktametallische Einheit vor. Mittels NMR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, dass die Komplexe **18^{H} - 20^{H}**, **18^{Ph}**, **19^{Ph}**, **21^{Ph}** und **22^{Ph}** auch in CD_2Cl_2-Lösung als tetranukleare, zyklische Einheit mit koordinierten Gegenionen vorliegen. Als Besonderheit dieser Verbindungen wurde, abweichend zu den analogen Gold-Silber-Komplexen, nur für Verbindung **21^{Ph}** eine weitreichende $^3J_{H,Ag}$-Kopplung zwischen den Silberatomen der äußeren Peripherie und einem Proton der CH_2-Gruppe beobachtet. Das Ausbleiben dieser Kopplung konnte anhand einer Inversion erklärt werden, die darüber hinaus eine starke Verbreiterung der CH_2-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 25°C verursachte. Die massenspektrometrischen Untersuchungen lieferten keine eindeutigen Hinweise auf das Vorliegen einer oktametallischen Spezies in Lösung. Es zeigte sich, dass die Komplexe **18^{H} - 20^{H}**, **18^{Ph}**, **19^{Ph}**, **21^{Ph}** und **22^{Ph}** unter den verwendeten Analysemethoden (ESI-MS (MeCN) und FD-MS) äußerst instabil sind. Insgesamt konnten drei Silber-Silber-Verbindungen vollständig charakterisiert werden. Diese drei Verbindung (**19^{Ph}**, **21^{Ph}** und **22^{Ph}**) wurden im weiteren Verlauf auf Lumineszenz-Eigenschaften im Festkörper und in Lösung untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel II.6 dargestellt.

II.5.3 Pyrazolat-Komplexe des Typs $[HL^xAg(Y)]_n$

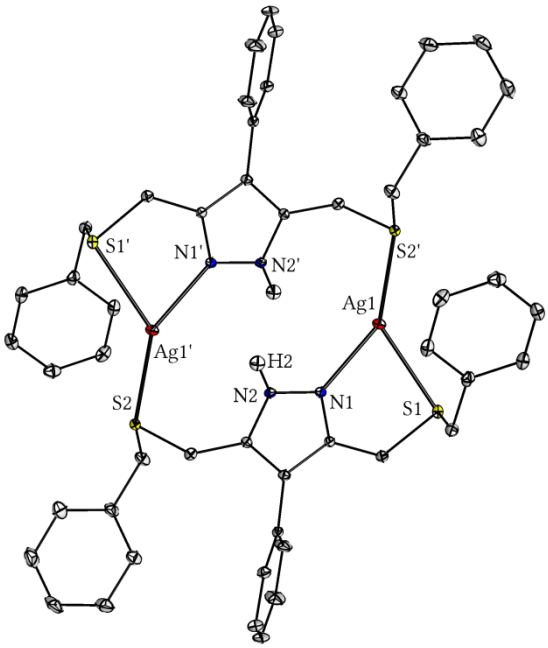
In den Kapiteln II.5.1 und II.5.2 wurden Doppelring-Komplexe beschrieben, welche ausgehend von Silber- und Gold-Precursoren dargestellt worden sind. Diese besitzen ein tetranukleares Strukturmotiv mit zwei Metallazyklen innerhalb der Komplex-Einheit. Das zweite Metallion befindet sich hierbei stets im äußeren Ring zwischen den Thioether-Substituenten der Pyrazolat-Liganden. Die Metallionen im inneren Ring besitzen M–N Bindungslängen von ungefähr 2.00 Å. Da mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen eine ähnliche Bindungslänge aufweisen,[166] ist es möglich, dass auch die reinen Liganden in der Lage sind, durch Zugabe eines Silber(I)-Salzes einen tetranuklearen Komplex zu bilden (Schema II.5.6). Abweichend von den Metall-Metall-Komplexen müsste der innere Ring bei diesen Verbindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden.



Schema II.5.6: Mögliche Darstellung der Komplexe des Typs [**HL**^{x}Ag(Y)]$_4$ (Y = BF_4, SO_3CF_3, SbF_6).

*II.5.3.1 Synthese und Struktur von [**HL**^{4Ph}Ag(SbF_6)]$_n$*

Der Ligand **HL**^{4Ph} wurde als Beispiel für den Komplextyp [**HL**^{x}Ag(Y)]$_n$, analog zu Schema II.5.6, in Dichlormethan mit einer stöchiometrischen Menge $AgSbF_6$ umgesetzt. Das Produkt der Reaktion konnte vollständig charakterisiert werden. Durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung II.5.15 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) sind der Tabelle C.19 (Anhang C) zu entnehmen.



$[\mathbf{HL}^{\mathbf{4Ph}}Ag(SbF_6)]_2$ (**23**$^{\mathbf{Ph}}$)

Abbildung II.5.15: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **23**$^{\mathbf{Ph}}$. Anisotroper Temperaturkoeffizient: 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die SbF_6^--Ionen nicht dargestellt. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome (‘): -x+1, -y+1, –z+1.

Der Komplex **23**$^{\mathbf{Ph}}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aus der Festkörperstruktur wird deutlich, dass sich nicht der erwartete tetranukleare, sondern ein dinuklearer Komplex gebildet hat. In diesem Komplex sind zwei Silber(I)-Ionen verbrückend zwischen zwei Pyrazolat-Liganden koordiniert. An der Koordination jedes Silberions ist das Stickstoffatom eines Pyrazolat-Ligandens sowie jeweils ein Schwefelatom pro Ligand beteiligt. Darüber hinaus besteht noch eine schwache Koordination (d(Ag–F) = 3.12 Å) zu den SbF_6^--Ionen, die sich jeweils ober- und unterhalb der Molekülebene befinden. Neben der schwachen Koordination zu den Silberatomen bilden die SbF_6^--Ion noch Wasserstoffbrücken-bindungen zu den Pyrazol-Protonen aus. Mit einem N–H···F Abstand von 2.05 Å liegen diese im Bereich mäßig starker Wasserstoffbrückenbindungen.[166] Abweichend zu der linearen Silberkoordination in den tetranuklearen Komplexen des Typs $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}M^1M^2(Y)]_4$, werden die Silberionen in Komplex **23**$^{\mathbf{Ph}}$ trigonal-planar koordiniert. Die Ag–S Bindungslängen sind mit 2.42 Å und 2.65 Å nur teilweise mit denen der oktametallischen Komplexe vergleichbar (vgl. Anhang C). Die Ag–N Bindung ist mit 2.25 Å deutlich länger als jene in den trinuklearen ($[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}Ag]_3$) oder tetranuklearen Komplexen

([$\mathbf{L}^{x}Ag_2(Y)]_4$). Die Bindungswinkeln von N1–Ag1–S2‘ 149.24°, N1–Ag1–S1 76.13° und S2’–Ag1–S1 132.33° zeigen deutlich, dass es sich bei Komplex **23^{Ph}** um eine verzerrt trigonal-planare Anordnung handelt.

*II.5.3.2 Untersuchung von [**HL**^{4Ph}Ag(SbF$_6$)]$_2$ in Lösung*

Analog zu den tetranuklearen Komplexen wurde auch Verbindung **23^{Ph}** in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde bei 25°C ein verbreiterter Signalsatz mit vier Signalen im Bereich der CH_2-Gruppen erhalten, die einem AB-Typ entsprechen (Abbildung II.5.16). Eine analoge Verbreiterung wurde auch im ^{13}C-NMR-Spektrum bei 25°C beobachtet. In Kombination mit der Festkörperstruktur deuten diese Beobachtungen auf einen stabilen Komplex in Lösung hin, der keinen Koordinationswechsel des Silbers am Liganden zulässt. Mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie konnte diese Annahme bestätigen werden.

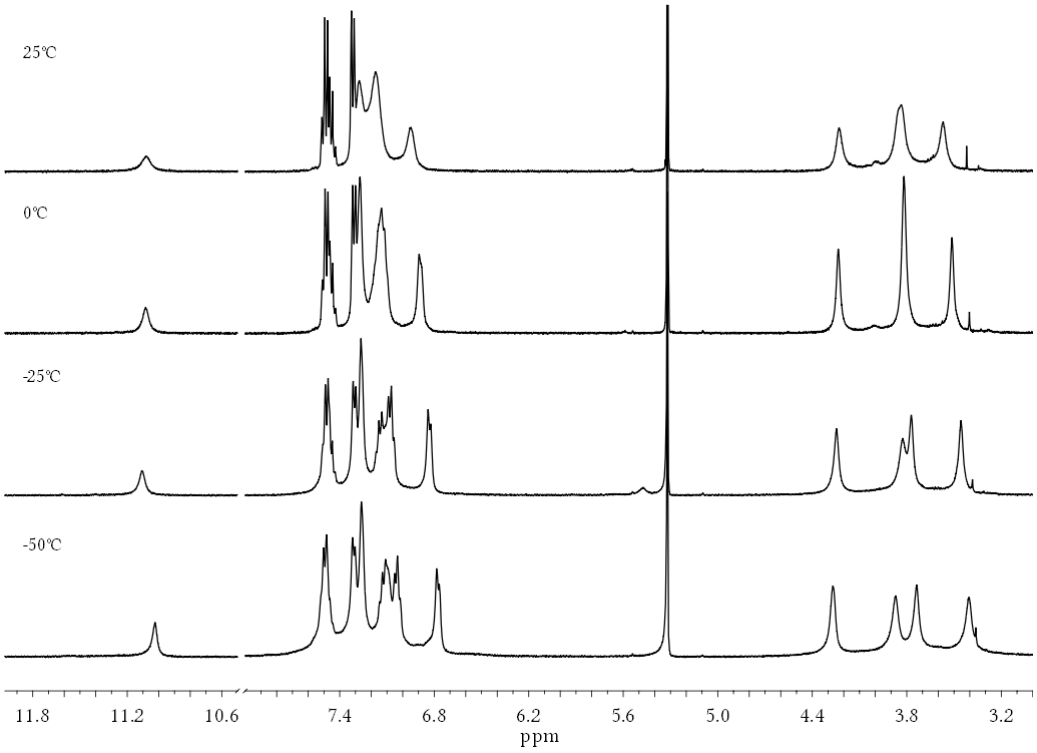


Abbildung II.5.16: ^{1}H-NMR-Spektren von **23^{Ph}** in CD_2Cl_2 bei Temperaturen zwischen 25°C und -50°C.

Aus der Abbildung II.5.16 geht deutlich hervor, dass die Aufspaltung der Signale für die CH_2-Gruppen durchgängig von 25°C bis -50°C bestehen bleibt. Diese Beobachtung

bestätigt die Annahme, dass es sich um einen stabilen Komplex in Lösung handelt, der keinen Koordinationswechsel des Silbers am Liganden zulässt.

Die mittels ^{1}H-DOSY-Experimenten bestimmten Diffusionskoeffizienten ($7.8 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1} für **23^{Ph}** und $1.2 \cdot 10^{-9}$ m^2s^{-1} für **HL^{4Ph}**) bestätigten das Vorliegen von Verbindung **23^{Ph}** in Lösung als dinuklearer Komplex, analog zur im Festkörper gefundenen Molekülstruktur.

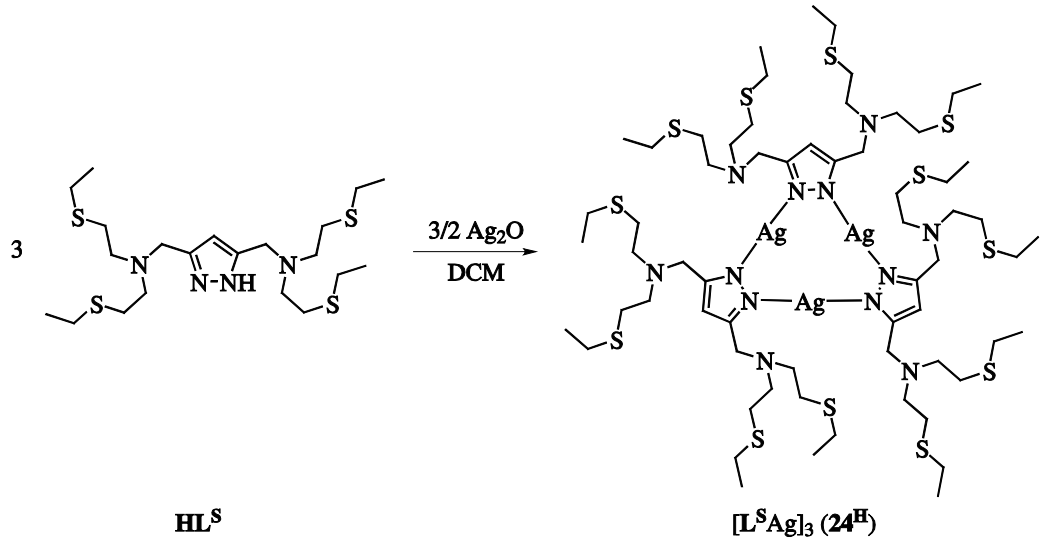
Die massenspektrometrische Untersuchung ergab mittels ESI-MS-Analyse (MeCN) nur Fragmente, die dem Liganden oder dem SbF_6^--Ion zugeordnet werden konnten. Analog zu den Silber-Silber-Komplexen aus Kapitel II.5.2 scheint auch Verbindung **23^{Ph}** unter dieser Analysemethode äußerst instabil zu sein.

II.5.3.3 Zusammenfassung

Abweichend von dem zunächst erwarteten Strukturmotiv [**HL^{4Ph}**Ag(SbF_6)]$_4$ bildete der Ligand **HL^{4Ph}** durch Umsetzung mit $AgSbF_6$ in Abwesenheit einer Base einen dinuklearen Komplex der Zusammensetzung [**HL^{4Ph}**Ag(SbF_6)]$_2$. Durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung von **23^{Ph}** wurden farblose Kristalle erhalten, die für Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Mittels NMR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, dass **23^{Ph}** auch in CD_2Cl_2-Lösung als dinukleare Verbindung vorliegt, die eine stabile Koordination aufweist. Die massenspektrometrische Untersuchung in Acetonitril lieferte aufgrund mangelnder Stabilität unter den ESI-MS-Bedingungen keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen des dimeren Strukturmotivs in Lösung. Komplex **23^{Ph}** konnte vollständig charakterisiert werden.

II.5.4 Pyrazolat-Komplexe mit multidentaten Seitenarmen

In Kapitel II.4.1.1 wurden trinukleare Pyrazolat-Silber-Komplexe beschrieben, welche ausgehend von multidentaten Liganden dargestellt worden sind. Obwohl bei der Synthese ein Überschuss an Silber(I)–oxid verwendet wurde, wiesen alle Produkte nur eine Koordination an den Stickstoffatomen der Pyrazolat-Einheit auf. Daraus wurde geschlossen, dass eine Synthese von trinuklearen Komplexen ausgehend von Pyrazolat-Liganden mit multidentaten Seitenarmen möglich ist (Schema II.5.7).



Schema II.5.7: Darstellung eines trinuklearen Silber(I)-Komplexes unter Verwendung eines Ligandens mit multidentaten Seitenarmen.

II.5.4.1 Synthese von [L^SAg]$_3$ und Untersuchung des Komplexes in Lösung

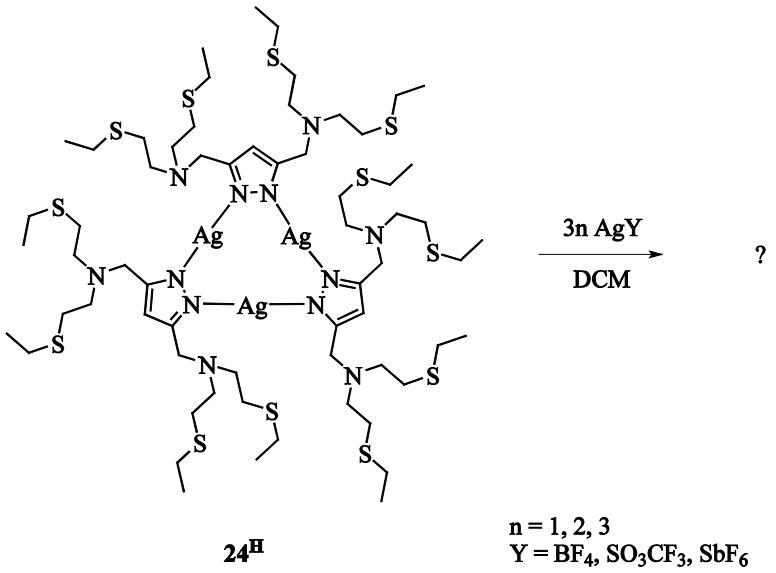
Der multidentate Ligand **HL^S** wurde in vorangegangenen Arbeiten synthetisiert und von der Arbeitsgruppe MEYER zur Verfügung gestellt.[167] Analog zu Schema II.5.7 wurde **HL^S** in Dichlormethan mit einem Überschuss an Silber(I)–oxid zu dem entsprechenden trinuklearen Komplex (**24^H**) umgesetzt. Da die Verbindung nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte, war eine Charakterisierung nur mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie möglich. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde analog zu den Komplexen des Typs [**L^x**Ag]$_3$ ein einziger scharfer Signalsatz gefunden. Die Signale der Thioether-Substituenten sind gegenüber denen des freien Ligandens nicht verschoben, was mit der Annahme fehlender Metallkoordination zu vereinbaren ist. Eine

Verschiebung des Pyrazol-Protons gegenüber dem freien Liganden konnte beobachtet werden, wodurch auf eine Metall-Koordination der Pyrazolat-Einheit geschlossen wurde. Die Bildung des Komplexes konnte darüber hinaus im ^{13}C-NMR-Spektrum, anhand einer Verschiebung der Kohlenstoffsignale in 3- und 5-Position des Pyrazols, verifiziert werden.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigen das Vorliegen von **24^{H}** als trinukleare Einheit in Lösung. So wurde bei der FD-MS-Analyse der Hauptpeak von *m/z* = 1865 gefunden, der einer Zusammensetzung von $[\mathbf{L}_3Ag_4]^+$ entspricht.

II.5.4.2 Synthese von $[\mathbf{L}^{S}Ag_2Y]_n$ und Untersuchung in Lösung

Analog zu den Komplexen des Typs $[\mathbf{L}^{x}Ag]_3$ wurde auch **24^{H}** mit einem weiteren Silber(I)-Salz umgesetzt (Schema II.5.8). Im Unterschied zu den in Kapitel II.5.2 beschriebenen Doppelring-Komplexen sind jedoch ausgehend von **24^{H}** mehrere Produkte denkbar. Aufgrund der größeren Anzahl an S-Donoren innerhalb der Seitenarme wurde vermutet, dass sich Komplexe mit mehreren Silberionen in der Peripherie bilden können. Daraufhin wurde **24^{H}**, wie in Schema II.5.8 dargestellt, mit Silber(I)-Salzen in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen (1:3, 1:6, 1:9) umgesetzt.



Schema II.5.8: Syntheseroute zur Darstellung höher nuklearer Komplexe ausgehend von **24^{H}**.

Die Reaktionsprodukte konnten bisher lediglich mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Eine Übersicht der beobachteten Signale mit Zuordnung analog der

Abbildung II.5.17 sind in Tabelle II.5.10 dargestellt. Zum direkten Vergleich sind die Werte für den Precursor **24**$^{\mathbf{H}}$ ebenfalls mit aufgelistet.

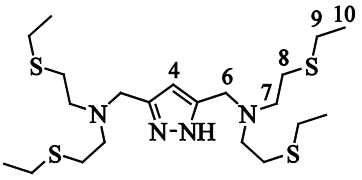


Abbildung II.5.17: Schema für die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale in Komplexen mit dem Liganden **HL**$^{\mathbf{S}}$.

Tabelle II.5.10: Übersicht der beobachteten ^{1}H-NMR-Signale der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von [**L**$^{\mathbf{S}}$Ag]$_3$ mit weiterem Silber(I)-Salz.

	4	6	7	8	9	10
24$^{\mathbf{H}}$	6.09	3.68	2.71	2.71	2.49	1.22
24$^{\mathbf{H}}$ + 3 $AgBF_4$	6.36	3.70	2.81	2.86	2.55	1.25
24$^{\mathbf{H}}$ + 6 $AgBF_4$	6.52	3.79	2.89	3.01	2.74	1.33
24$^{\mathbf{H}}$ + 9 $AgBF_4$	–	–	–	–	–	–
24$^{\mathbf{H}}$ + 3 $AgSO_3CF_3$	6.36	3.70	2.82	2.87	2.56	1.26
24$^{\mathbf{H}}$ + 6 $AgSO_3CF_3$	6.54	3.79	2.85	2.99	2.76	1.33
24$^{\mathbf{H}}$ + 9 $AgSO_3CF_3$	–	–	–	–	–	–
24$^{\mathbf{H}}$ + 3 $AgSbF_6$	6.37	3.71	2.81	2.89	2.59	1.26
24$^{\mathbf{H}}$ + 6 $AgSbF_6$	–	–	–	–	–	–
24$^{\mathbf{H}}$ + 9 $AgSbF_6$	–	–	–	–	–	–

Die Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit neun Äquivalenten eines Silber(I)-Salzes waren schwerlöslich und konnten nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Das Produkt aus der Reaktion von **24**$^{\mathbf{H}}$ mit sechs Äquivalenten $AgSbF_6$ war ebenfalls relativ schwerlöslich, so dass aufgrund zu geringer Konzentration keine Zuordnung der Signale möglich war.

Der direkte Vergleich mit den ^{1}H-NMR-Signalen des Precursors zeigte, dass bereits bei drei Äquivalenten eines Silber(I)-Salzes eine deutliche Verschiebung der Komplex-Signale zu beobachten ist. Die Reaktion mit sechs Äquivalenten führte darüber hinaus zu einer stärkeren Tieffeldverschiebung der jeweiligen ^{1}H-NMR-Signale. Diese Verschiebung deutete daraufhin, dass sich unabhängig vom Gegenion bei gleicher Anzahl an Äquivalenten des Silbersalzes eine ähnliche Verbindung bildet. Da jedoch bisher nur ^{1}H-NMR-Untersuchungen durchgeführt wurden, konnte keine nähere Aussage über die Komplexstrukturen gemacht werden.

II.5.4.3 Zusammenfassung

Mit dem Liganden **HL^{S}** wurde der trinukleare Komplex **24^{H}** dargestellt und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. Darüber hinaus wurden erste Experimente zur Darstellung höher nuklearer Komplexe, ausgehend vom Precursor **24^{H}**, durchgeführt. Analog zur Reaktion der Doppelring-Komplexe wurden bei den Reaktionen verschiedene Silber(I)-Salze verwendet. Um ferner einen ersten Eindruck der koordinativen Eigenschaften des Precursor-Komplexes zu erhalten, wurde die Stöchiometrie von **24^{H}** zu Silber(I)-Salz variiert. Die ^{1}H-NMR-Untersuchungen zeigten, dass bereits drei Äquivalente eines Silbersalzes ausreichen, um einen neuartigen Komplex zu bilden. Des Weiteren deuten die Untersuchungen auf den direkten Einfluss der Äquivalente des Silbersalzes auf die Bildung des Komplextyps hin. Anhand der bisherigen Messungen waren jedoch keine weiteren Aussagen zu den Strukturen der Komplexe möglich.

II.5.5 Ausblick

In dieser Arbeit richtete sich der Fokus ausschließlich auf die Darstellung der trinuklearen Silber(I)- und Gold(I)-Komplexe mit den Liganden **HL^{1H}** - **HL^{4H}** und **HL^{1Ph}** - **HL^{4Ph}**. Zukünftige Arbeiten sollten sich auch mit der Darstellung der analogen Kupfer(I)-Verbindungen befassen sowie deren Charakterisierung im Festkörper und in Lösung. Sie könnten ebenfalls als Precursoren zur Darstellung der Doppelring-Komplexe dienen.

Auch in Bezug auf die Doppelring-Komplexe wurden zunächst nur die Kombinationen Gold-Silber und Silber-Silber, mit den vorhandenen [**L^{x}**Ag]$_3$- und [**L^{x}**Au]$_3$-Precursoren dargestellt. Die Mehrheit der möglichen Verbindungen konnten synthetisiert und in mehreren Fällen sogar vollständig charakterisiert werden. Ein interessanter Anknüpfpunkt an dieser Stelle wäre die Darstellung der Komplexe mit inverser Silber-Gold-Besetzung, bzw. homonukleare Gold-Gold-Kombination, um einen direkten Vergleich zu den bereits dargestellten Verbindungen zu ermöglichen. Darüber hinaus sollten die Permutationen der Metalle auch die analogen Kupfer(I)-Verbindungen mit einschließen. Aufgrund des deutlich kleineren *Van-der-Waals-Radius*[126] von Kupfer(I), könnte es zu interessanten Metall-Austausch-Reaktionen während der Synthese kommen. Neben der Modifikation der Metalle könnten auch die entsprechenden Gegenionen variiert werden, denn wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, spielen die Gegenionen eine essentielle Rolle bei der Bildung und Stabilisierung der Komplexe.

Neben den Doppelring-Komplexen des Typs [**L^{x}**M^{1}M^{2}(Y)]$_4$ sollten auch höher nukleare Komplexe, ausgehend von Liganden mit multidentaten Seitenarmen wie **HL^{S}**, bzw. **24^{H}**, dargestellt werden. Die bisher erhaltenen Ergebnisse auf diesem Gebiet müssen zunächst verifiziert und darüber hinaus weiterführend analysiert werden. Neben der Metallkombination aus Silber-Silber sollten im weiteren Verlauf auch andere Münzmetalle eingesetzt werden. Nach abschließender Charakterisierung sollten die Verbindungen auf mögliche Lumineszenz-Eigenschaften im Festkörper und in Lösung untersucht werden.

II.6 Lumineszenz-Eigenschaften

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, besitzen viele Pyrazolat-Münzmetall-Komplexe ausgeprägte Lumineszenz-Eigenschaften, die nicht zuletzt aus der Fähigkeit zur Aggregation dieser Verbindungen herrühren.[7, 92-104, 131-132] Eine spezielle Form der Lumineszenz, die besonders in den letzten Jahren in den Mittelpunkt der Forschung gerückt ist, wird Vapochromismus genannt.[93, 149-151] In diesem Kapitel werden die Lumineszenz-Eigenschaften der tetranuklearen, oktametallischen Verbindungen aus Kapitel II.5.1 und II.5.2 in Lösung und im Festkörper beschrieben. Darüber hinaus wird eine erste Untersuchung in Hinblick auf vapochromes Verhalten für diese Verbindungsklasse vorgestellt.

II.6.1 Lumineszenz-Eigenschaften von Komplexen des Typs $[\mathbf{L}^{x}M^{1}M^{2}(Y)]_4$ in Lösung

Aus den Untersuchungen der Komplexe $[\mathbf{L}^{x}M^{1}M^{2}(Y)]_4$ in Lösung ist bekannt, dass diese nur in mittelpolaren, nicht koordinierenden Lösungsmitteln löslich sind. Die ersten Untersuchungen auf Lumineszenz-Eigenschaften wurden daher in Dichlormethan bei 25°C durchgeführt. Unter den genannten Messbedingungen konnte jedoch keine messbare Emission beobachtet werden, so dass weitere Experimente bei 77 K in einem gefrorenen Glass aus 2-Methyltetrahydrofuran durchgeführt wurden. Für die Messungen wurde stabilisatorfreies Lösungsmittel verwendet, da der Standard-Stabilisator Butylhydroxytoluol (BHT) bei Anregung im UV-Bereich eine zu starke Eigenlumineszenz, im Vergleich zu den Komplexen, aufwies. Das stabilisatorfreie 2-Methyltetrahydrofuran ist nur mit einem Reinheitsgrad von 99% kommerziell erhältlich, deshalb musste bei allen Messungen die Eigenlumineszenz des Lösungsmittels, die durch minimale Verunreinigungen verursacht wurde, von den Rohdaten subtrahiert werden. In einigen Fällen führte die Verunreinigung zu erheblichen Problemen bei den Messungen, worauf an entsprechender Stelle nochmals detailliert eingegangen wird. Alle Messungen wurden in sauerstofffreiem und mit Stickstoff gesättigtem Lösungsmittel durchgeführt, da Sauerstoff zum Löschen (*Quenching*) der Lumineszenz führen kann, wie häufig in der Literatur beschrieben wird.[134, 168-170]

*II.6.1.1 Untersuchung der Komplexe [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ in Lösung*

Zu Beginn der Lumineszenz-Experimente wurden die Absorptionsspektren der einzelnen Komplexe bei 25°C gemessen. Für alle Verbindungen, unabhängig vom Gegenion, wurde ein analoges Spektrum erhalten.

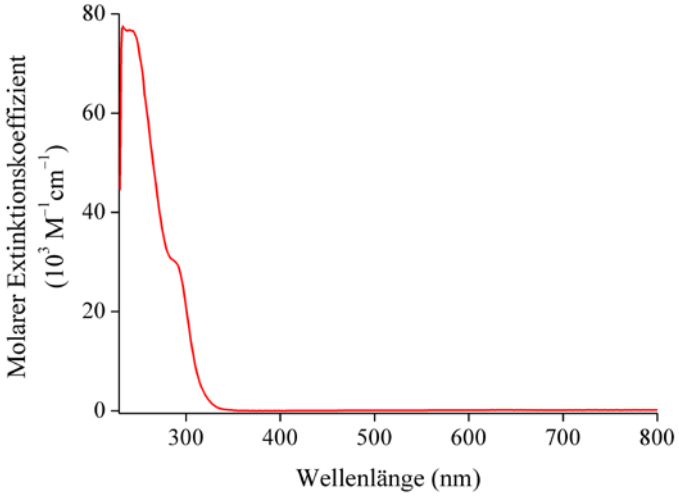


Abbildung II.6.1: Absorptionsspektrum von Komplex **11**^{H} in 2-Methyltetrahydrofuran, als Beispiel für Komplexe des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$.

Aus Abbildung II.6.1 geht hervor, dass keine Banden im sichtbaren Spektralbereich existieren. Die einzigen beobachteten Banden liegen im UV-Bereich und fallen somit vermutlich in den Bereich von Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) und ligandzentrierten Übergängen ($\pi \rightarrow \pi^*$).[7, 170] Alle Verbindungen lieferten ein Absorptionsspektrum, welches dem aus Abbildung II.6.1 ähnelte. In einigen Fällen wurde im Bereich von 290 nm eine schwach ausgeprägte Schulter beobachtet, deren Zuordnung jedoch nicht eindeutig möglich war. Weitere Absorptionsspektren können den Photolumineszenzspektren im Anhang B entnommen werden.

Für die Messung der Lumineszenz-Eigenschaften war demnach nur eine Anregung im UV-Bereich möglich. Um den Komplex nicht zu zerstören, wurde eine möglichst lange Wellenlänge mit entsprechend schwacher molarer Extinktion ausgewählt. Da eine Mehrheit der Komplexe bei Anregung mit 280 nm eine messbare Emission aufwiesen, wurde diese Wellenlänge für die Anregung aller Verbindungen verwendet. Fast alle Komplexe vom Typ [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ zeigten unter den genannten Bedingungen Photolumineszenz. Eine Übersicht der Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren ist in Tabelle II.6.1 zusammengestellt.

Tabelle II.6.1: Übersicht der spektroskopischen Parameter für die Komplexe $[\mathbf{L}^{x}AuAg(Y)]_4$ in 2-Metyhltetrahydrofuran.

Verbindung	Nr.	λ_{Abs} [nm] ε ([$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_{Em} [nm] (norm. Intensität)
$[\mathbf{L}^{2H}AuAg(BF_4)]_4$	$\mathbf{11}^{H}$	289 ($3.0\cdot10^4$) 242 ($7.6\cdot10^4$)	418 (1.00) 389 (0.45)
$[\mathbf{L}^{3H}AuAg(BF_4)]_4$	$\mathbf{12}^{H}$	248 ($1.1\cdot10^4$)	445 (0.63) 415 (1.00) 388 (0.80)
$[\mathbf{L}^{3Ph}AuAg(BF_4)]_4$	$\mathbf{12}^{Ph}$	286 ($2.9\cdot10^4$) 245 ($6.0\cdot10^4$)	445 (1.00)
$[\mathbf{L}^{4H}AuAg(SO_3CF_3)]_4$	$\mathbf{15}^{H}$	280 ($3.7\cdot10^4$) 244 ($7.5\cdot10^4$)	–
$[\mathbf{L}^{4Ph}AuAg(SO_3CF_3)]_4$	$\mathbf{15}^{Ph}$	269 ($8.3\cdot10^4$) 247 ($1.2\cdot10^5$)	407 (1.00)
$[\mathbf{L}^{2Ph}AuAg(SbF_6)]_4$	$\mathbf{16}^{Ph}$	285 ($5.9\cdot10^4$) 244 ($1.3\cdot10^5$)	421 (1.00)
$[\mathbf{L}^{4Ph}AuAg(SbF_6)]_4$	$\mathbf{17}^{Ph}$	282 ($5.3\cdot10^4$) 247 ($1.0\cdot10^5$)	453 (1.00) 408 (0.70)

Aus der Tabelle geht hervor, dass nur für Verbindung $\mathbf{15}^{H}$ unter den gegebenen Bedingungen keine Emission beobachtet wurde. Diese Verbindung wird daher bei der anschließenden Betrachtung nicht weiter berücksichtigt.

Um eine Aussage über die mögliche Herkunft der Emissionen machen zu können, wurde zunächst ein direkter Vergleich zwischen den freien Liganden und Komplexen durchgeführt. Die Emissionsmaxima der Liganden $\mathbf{HL}^{x}$ sind in Tabelle II.6.2 dargestellt.

Tabelle II.6.2: Übersicht der Emissionsmaxima und normalisierten Intensitäten für die Liganden $\mathbf{HL}^{x}$, gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran.

	$\mathbf{HL}^{2H}$	$\mathbf{HL}^{2Ph}$	$\mathbf{HL}^{3H}$	$\mathbf{HL}^{3PH}$	$\mathbf{HL}^{4PH}$
λ_{Em} [nm] (norm. Int.)	420 (0.99)	419 (0.82)	420 (0.96)	436 (0.95)	416 (0.90)

Für alle Verbindungen des Typs [$\mathbf{L}^{x}$AuAg(Y)]$_4$ wurden ähnlich Ergebnisse erhalten, so dass diese anhand eines repräsentativen Beispiels vorgestellt werden. Die weiteren Photolumineszenzspektren können dem Anhang B entnommen werden. In Abbildung II.6.2 sind die Photolumineszenzspektren von Komplex **12**$^{\mathbf{H}}$ und in Abbildung II.6.3 diejenigen von **HL**$^{\mathbf{3H}}$ dargestellt. In beiden Abbildungen sind die normalisierten Emissions- und Anregungsspektren sowie das entsprechende Absorptionsspektrum dargestellt.

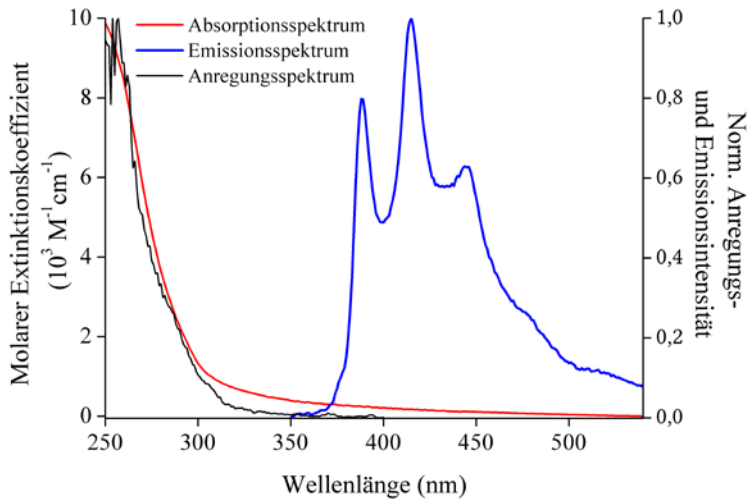


Abbildung II.6.2: Photolumineszenzspektren von Verbindung **12**$^{\mathbf{H}}$. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 415 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

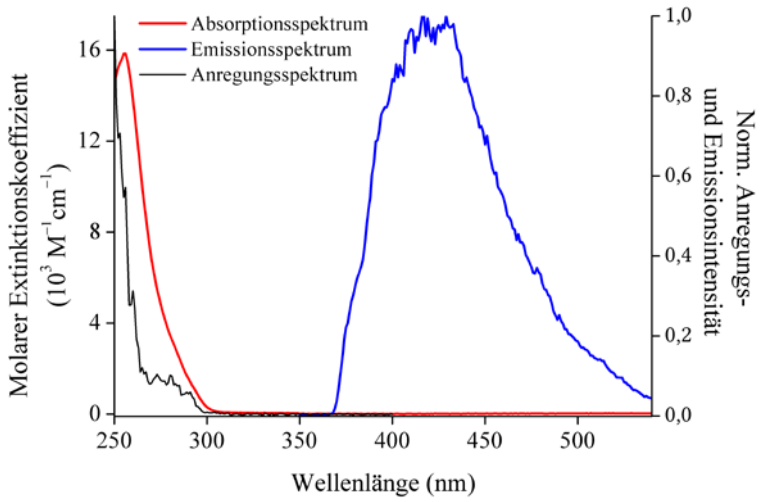


Abbildung II.6.3: Photolumineszenzspektren von Verbindung **HL**$^{\mathbf{3H}}$. Das Emissionsspektrum (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 420 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

In Abbildung II.6.3 wird deutlich, dass das Anregungsspektrum nicht exakt mit dem Absorptionsspektrum von **HL**^{3H} korreliert. Allgemein konnten für die Liganden **HL**^{x} unter den ausgewählten Parametern keine aussagekräftigen Anregungsspektren aufgezeichnet werden. Im Folgenden werden daher nur noch die Absorptions- und Emissionsspektren der Liganden **HL**^{x} dargestellt. Der direkte Vergleich der Emissionsspektren von **12**^{H} und **HL**^{3H} zeigt deutlich, dass die Lage der Maxima in beiden Fällen nahezu identisch ist. Darüber hinaus zeigt das Spektrum von **12**^{H} eine zusätzliche Feinstruktur mit Schwingungsmoden von ~1600 cm^{-1}. Diese vibronische Feinstruktur entsteht durch die Kopplung des strahlenden Übergangs mit den sogenannten Atmungsmoden (*breathing modes)* der Aromaten.[171] Obwohl die Art des angeregten Zustands nicht näher bekannt war, konnte aus diesen Beobachtungen geschlossen werden, dass eine Ligand-Beteiligung am emittierenden angeregten Zustand sehr wahrscheinlich ist. Diese Annahme würde sich mit vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen decken.[7, 100, 132] Die Überlagerung des Absorptions- und Anregungsspektrums von **12**^{H} bestätigte, dass die beobachtete Photolumineszenz aus dem gefrorenen 2-Methyltetrahydrofuran-Glas vom Komplex ausging. Aufgrund der Lage der Absorptionsbande sowie der geringfügigen Differenz in den Emissionsspektren des freien Liganden und des Komplexes, könnte es sich um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang mit beigemischten Metallcharakter handeln.[171] Ohne weitere Daten wie Lebensdauer und Quantenausbeute kann jedoch keine nähere Angabe zu der Art des Übergangs gemacht werden. Darüber hinaus konnte ebenfalls keine eindeutige Aussage über die vorliegende Art der Photolumineszenz getroffen werden. Es gibt jedoch zwei Indizien, die auf eine Emission aus dem Triplett-Zustand und somit auf Phosphoreszenz hindeuten könnten. Zum einen das Vorhandensein von Schweratomen, die durch ihre große Spin-Bahn-Kopplung spin-verbotene Übergange wahrscheinlicher machen[133-134, 168, 172] und zum anderen das Ausbleiben einer sichtbaren Lumineszenz der Verbindungen des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ bei 25°C. Diese letzte Beobachtung deckt sich mit der Annahme, dass die Häufigkeit nicht-strahlendender Übergänge aus dem Triplett-Zustand, gegenüber strahlender Prozesse, überwiegt. Phosphoreszenz wird somit häufig nur bei tieferen Temperaturen beobachtet.[134, 172] Ein weiterer entscheidender Parameter, der nähere Informationen über die vorliegende Art von Photolumineszenz enthält, ist die Stokes Verschiebung (*Stokes shift)*, der den Abstand zwischen den Maxima der Absorption und Emission beschreibt.[134, 168] Für die Komplexe vom Typ [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ konnte der *Stokes*

shift aus mehreren Gründen jedoch nicht bestimmt werden. Zum einen konnte nicht abschließend geklärt werden, ob es sich um eine mögliche Emission aus dem Triplett-Zustand handelt, die aufgrund des Spin-Verbotes im Absorptionsspektrum nicht beobachtet werden kann. Zum anderen befinden sich die Maxima in den Absorptionsspektren zu dicht an der Absorptionsgrenze von 2-Methyltetrahydrofuran, so dass es nicht sicher ist, ob bei diesen Wellenlängen bereits das absolute Maximum erreicht wurde.

Die Betrachtung aller Emissionsspektren zeigte keinen eindeutigen Trend für die Komplexe des Typs $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}\mathrm{AuAg(Y)}]_4$. Es konnte jedoch anhand des Signal-Rausch-Verhältnisses beobachtet werden, dass Komplexe mit dem Liganden $\mathbf{HL}^{\mathbf{4Ph}}$ eine geringere Emissionsintensität aufweisen. Dieser Intensitätsverlust resultiert vermutlich aus den Benzyl-Substituenten in 3- und 5-Position des Pyrazols, deren gesteigerte Flexibilität die strahlungslosen Desaktivierung zusätzlich begünstigt. Ein Vergleich der einzelnen Verbindungen untereinander war nicht möglich, da jeweils mehr als ein Parameter einer Verbindung, im Vergleich zu einer zweiten, abweichend war. Des Weiteren wurden die Messungen in einem gefrorenen Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran durchgeführt, wodurch leichte Abweichungen der strukturellen Eigenschaften und Parameter, im Vergleich zur Molekülstruktur im Festkörper, anzunehmen sind.

II.6.1.2 Untersuchung der Komplexe $[\mathbf{L}^{x}Ag_2(Y)]_4$ in Lösung

Analog zu den Komplexen mit der Zusammensetzung $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}\mathrm{AuAg(Y)}]_4$, wurden auch die Verbindungen des Typs $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}\mathrm{Ag_2(Y)}]_4$ mit den gleichen spektroskopischen Methoden in Lösung untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Komplexe unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von denen der Gold-Silber-Verbindungen, weshalb ebenfalls eine Wellenlänge von 280 nm zur Anregung der Verbindungen verwendet wurde. Eine Übersicht der Absorptionsmaxima der Komplexe $\mathbf{19}^{\mathbf{Ph}}$, $\mathbf{21}^{\mathbf{Ph}}$ und $\mathbf{22}^{\mathbf{Ph}}$ ist in Tabelle II.6.3 dargestellt. Abweichend von den Komplexen des Typs $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}\mathrm{AuAg(Y)}]_4$ wurde bei keiner Verbindung des Typs $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}\mathrm{Ag_2(Y)}]_4$ eine Schulter im Bereich von 290 nm im Absorptionsspektrum beobachtet. Darüber hinaus zeigte, unter den zuvor genannten Messbedingungen, kein Komplex eine eindeutige Lumineszenz. Repräsentativ für diese Beobachtung sind in Abbildung II.6.4 die Photolumineszenzspektren von Verbindung $\mathbf{19}^{\mathbf{Ph}}$ dargestellt.

Tabelle II.6.3: Übersicht der Absorptionsmaxima für die Komplexe $[\mathbf{L}^{x}Ag_2(Y)]_4$ in 2-Methyltetrahydrofuran.

Verbindung	Nr.	λ_{Abs} [nm] ε ([$M^{-1}cm^{-1}$])
$[\mathbf{L}^{3Ph}Ag_2(BF_4)]_4$	**19**^{Ph}	250 ($7.3\cdot10^4$)
$[\mathbf{L}^{1Ph}Ag_2(SbF_6)]_4$	**21**^{Ph}	245 ($7.4\cdot10^4$)
$[\mathbf{L}^{3Ph}Ag_2(SO_3CF_3)]_4$	**22**^{Ph}	250 ($1.6\cdot10^5$)

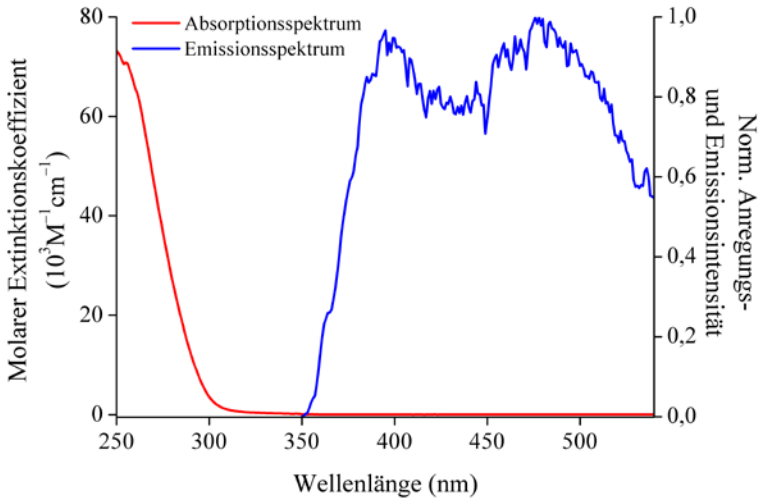


Abbildung II.6.4: Photolumineszenzspektren von Verbindung **19**^{Ph}. Das Emissionsspektrum (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

Analog zu den Liganden konnten auch für die Silber-Silber-Komplexe keine aussagekräftigen Anregungsspektren gemessen werden. Die starke Verbreiterung im Emissionsspektrum (Abbildung II.6.4) resultiert aus der Überlagerung der Emission des Komplexes mit der Emission, die vermutlich von der geringfügigen Verunreinigung des 2-Methyltetrahydrofuran herrührt. Für die Verbindungen des Typs $[\mathbf{L}^{x}AuAg(Y)]_4$ überwog die Lumineszenz der Komplexe deutlich gegenüber den Verunreinigungen, wodurch eine derartige Verbreiterung nicht beobachtet wurde.

II.6.1.3 Zusammenfassung

Die Lumineszenz-Untersuchungen zeigten, dass Komplexe des Typs $[\mathbf{L}^{x}AuAg(Y)]_4$ bei 77 K in einem gefrorenen Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran eine Lumineszenz

aufweisen. Für die vergleichbaren Komplexe des Typs $[\mathbf{L^x}Ag_2(Y)]_4$ konnte unter den analogen Messbedingungen jedoch keine Lumineszenz beobachtet werden. Anhand der bisher durchgeführten Messungen war es nicht möglich genauere Angaben zur Art des Übergangs und der daraus resultierenden Orbitalbeteiligung zu machen. Darüber hinaus konnte die Art der vorliegenden Photolumineszenz nicht näher bestimmt werden, jedoch deutete die Temperaturabhängigkeit der Emission auf das Vorliegen einer Phosphoreszenz hin.

II.6.2 Lumineszenz-Eigenschaften von Komplexen des Typs $[\mathbf{L^x M^1 M^2(Y)}]_4$ im Festkörper

Neben den Untersuchungen bei 77 K in einem gefrorenen Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran wurden die Komplexe des Typs $[\mathbf{L^x}M^1M^2(Y)]_4$ auch im Festkörper auf Lumineszenz-Eigenschaften untersucht. Zunächst wurde jeweils das Absorptionsspektrum mittels diffuser Reflektion aus einer Mischung mit KBr aufgenommen. Anschließend wurden die Emissions- und Anregungsspektren mit einer speziellen Festkörperküvette gemessen. Die Anregungsspektren für Verbindungen des Typs $[\mathbf{L^x}M^1M^2(Y)]_4$ lieferten jedoch kein aussagekräftiges Ergebnis, da die kristallinen Proben zu hochkonzentriert für die sensible Messtechnik waren.

II.6.2.1 Untersuchung der Komplexe $[\mathbf{L^x}AuAg(Y)]_4$ im Festkörper

Die Absorptionsspektren von kristallinem Material wurden bei 25°C gemessen. Alle Verbindungen ergaben ein ähnliches Absorptionsspektrum, so dass in Abbildung II.6.5 das Spektrum von Komplex $\mathbf{12^H}$ als repräsentatives Beispiel dargestellt ist. Im Vergleich zu den Absorptionsspektren in Lösung war die Absorptionsbande deutlich verbreitert und in Richtung des sichtbaren Spektralbereiches verschoben. Eine inhomogene Linienverbreiterung tritt häufig im Festkörper auf, bedingt durch geringe Konformationsunterschiede zwischen einzelnen Molekülen. Aufgrund der Verbreiterung wurden die Lumineszenz-Experimente mit Anregungswellenlängen zwischen 350 - 380 nm durchgeführt. Eine Übersicht der Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren ist in Tabelle II.6.4 dargestellt.

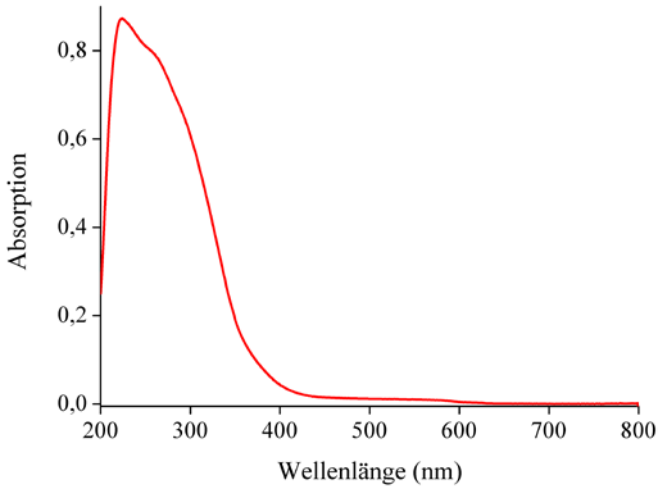


Abbildung II.6.5: Festkörper-Absorptionsspektrum von Komplex **12**$^{\mathbf{H}}$ als Beispiel für Komplexe des Typs [**L**$^{\mathbf{x}}$AuAg(Y)]$_4$.

Tabelle II.6.4: Übersicht der spektroskopischen Parameter für Komplexe des Typs [**L**$^{\mathbf{x}}$AuAg(Y)]$_4$ im Festkörper.

Verbindung	Nr.	λ_{Abs} [nm] (Abs)	λ_{Em} [nm] (norm. Int.)
[**L**$^{\mathbf{2H}}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	**11**$^{\mathbf{H}}$	299 (0.62) 253 (0.83) 223 (0.93)	510 (1.00)
[**L**$^{\mathbf{3H}}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	**12**$^{\mathbf{H}}$	260 (0.82) 224 (0.90)	519 (1.00)
[**L**$^{\mathbf{3Ph}}$AuAg(BF$_4$)]$_4$	**12**$^{\mathbf{Ph}}$	260 (0.92) 224 (0.96)	512 (0.99)
[**L**$^{\mathbf{4H}}$AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$	**15**$^{\mathbf{H}}$	284 (0.78) 228 (0.98)	510 (0.99)
[**L**$^{\mathbf{4Ph}}$AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$	**15**$^{\mathbf{Ph}}$	266 (0.75) 225 (0.83)	500 (0.99)
[**L**$^{\mathbf{2Ph}}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$	**16**$^{\mathbf{Ph}}$	248 (1.07)	506 (0.99)
[**L**$^{\mathbf{4Ph}}$AuAg(SbF$_6$)]$_4$	**17**$^{\mathbf{Ph}}$	286 (0.86) 232 (0.90)	485 (0.94)

Abweichend zu den Untersuchungen bei 77 K in einem gefrorenen Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran zeigten alle Komplexe des Typs [**L**$^{\mathbf{x}}$AuAg(Y)]$_4$ im Festkörper bei 290 K

eine Lumineszenz nach Anregung mit Licht im Wellenlängenbereich von 350 - 380 nm. Die beobachteten Emissionsbanden waren deutlich schärfer und gegenüber den Messungen bei 77 K im gefrorenen Glas rotverschoben. Diese Rotverschiebung wird häufig im Festkörper beobachtet und lässt sich zum einen auf Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen und zum anderen auf eine höhere Reorganisationsenergie für den angeregten Zustand zurückführen. In Kapitel II.5.1.1 und II.5.1.3 wurde bereits erwähnt, dass aufgrund der Molekülgeometrie keine intermolekularen M···M Wechselwirkungen beobachtet werden. Bei genauerer Betrachtung der Festkörperstrukturen finden sich jedoch vereinzelte π···π Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen. Die beobachteten Emissionsmaxima lagen, abgesehen von Verbindung **17**$^{\mathbf{Ph}}$, bei Wellenlängen >500 nm und deckten sich mit vergleichbaren literaturbekannten Komplexen.[7, 100] Für alle Verbindungen des Typs [**L**$^{\mathbf{x}}$AuAg(Y)]$_4$ wurden ähnlich Ergebnisse erhalten, so dass diese anhand eines ausgewählten Beispiels (Abbildung II.6.6) vorgestellt werden. Die weiteren Photolumineszenzspektren können dem Anhang B entnommen werden.

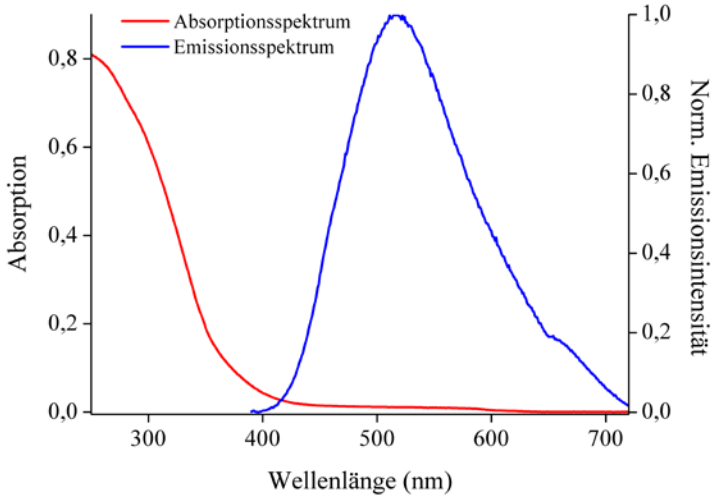


Abbildung II.6.6: Photolumineszenzspektren von Verbindung **12**$^{\mathbf{H}}$. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 370 nm aufgezeichnet.

Abweichend zu den Komplexen konnten die Liganden **HL**$^{\mathbf{x}}$ nicht in kristalliner Form erhalten werden, wodurch ein direkter Vergleich der Lumineszenzspektren nicht möglich war. Darüber hinaus konnte bislang keine Lumineszenz-Lebensdauer und Quantenausbeute der einzelnen Verbindungen bestimmt werden. Unter diesen Gegebenheiten war keine Aussage über die beteiligten Orbitale des angeregten Zustands

sowie die Art der involvierten elektronischen Übergänge möglich. Somit ließ sich auch keine eindeutige Aussage über die vorliegende Art der Lumineszenz machen.

Da die Festkörperstruktur des kristallinen Materials bekannt war, war es teilweise möglich, einen Vergleich zwischen einzelnen Komplexen mit ähnlichen Parametern durchzuführen. Verbindung **11**$^{\mathbf{H}}$ und **16**$^{\mathbf{Ph}}$ unterscheiden sich durch ihre Gegenionen sowie Substituenten in C^4-Position des Pyrazols. Aus der Festkörperstruktur ergibt sich jedoch für beide Komplexe eine identische Position der Gegenionen. Die Phenyl-Gruppen im Rückgrat der Pyrazolat-Einheiten in Komplex **16**$^{\mathbf{Ph}}$ nehmen eine nahezu orthogonale Position zum Pyrazol und somit zur Metallebene ein. Die nahezu identischen Emissionsspektren von **11**$^{\mathbf{H}}$ und **16**$^{\mathbf{Ph}}$ deuten darauf hin, dass diese Phenyln nicht am angeregten Zustand beteiligt sind. Eine ähnliche Vermutung kann auch für die Komplexe **12**$^{\mathbf{H}}$ und **12**$^{\mathbf{Ph}}$, sowie **15**$^{\mathbf{H}}$ und **15**$^{\mathbf{Ph}}$ angestellt werden, welche sich nur durch verschiedene Substituenten im Rückgrat der Pyrazolat-Einheiten unterscheiden. Ein Vergleich der Komplexe **15**$^{\mathbf{Ph}}$ und **17**$^{\mathbf{Ph}}$ miteinander ergibt eine leicht unterschiedliche Lage der Emissionsmaxima sowie einen Unterschied der Intensitäten, erkennbar am Signal-Rausch-Verhältnis. Diese Beobachtungen liefern erste Hinweise, dass die Gegenionen möglicherweise einen Einfluss auf die Emission der Komplexe haben könnten. Um sichere Aussagen über die Herkunft und Einflüsse der Emission treffen zu können, sind jedoch eine Vielzahl weiterer Messungen notwendig.

Ein wichtiger Aspekt der Festkörper-Lumineszenz, der bisher nicht erwähnt wurde, ist die Möglichkeit einer sogenannten *Trap-Emission*. Um das Vorliegen einer derartigen Emission sicher ausschließen zu können, bedarf es aufwendiger Tieftemperatur-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Jedoch sprechen die großen Molekülabstände innerhalb der Kristallpackung eher gegen eine mögliche *Trap-Emission*.[173-175]

*II.6.2.2 Untersuchung der Komplexe [**L**^{x}Ag$_2$(Y)]$_4$ im Festkörper*

Analog zu den Komplexen mit der Zusammensetzung [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ wurden auch die Verbindungen des Typs [**L**^{x}Ag$_2$(Y)]$_4$ auf mögliche Festkörper-Lumineszenz untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Komplexe unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von

denen der Gold-Silber-Verbindungen. Eine Übersicht der Absorptionsmaxima von **19**^{Ph}, **21**^{Ph} und **22**^{Ph} ist Tabelle II.6.5 dargestellt.

Tabelle II.6.5: Übersicht der Absorptionsmaxima für die Komplexe [**L**^{x}$Ag_2(Y)]_4$.

Verbindung	Nr.	λ_{Abs} [nm] (Abs)
[**L**^{3Ph}$Ag_2(BF_4)]_4$	**19**^{Ph}	234 (0.96)
[**L**^{1Ph}$Ag_2(SbF_6)]_4$	**21**^{Ph}	280 (0.73) 238 (0.89)
[**L**^{3Ph}$Ag_2(SO_3CF_3)]_4$	**22**^{Ph}	249 (0.95)

Abweichend zu den Untersuchungen bei 77 K wurde für Verbindung **22**^{Ph} nach Anregung mit Licht bei 400 nm eine Lumineszenz beobachtet. Verbindung **19**^{Ph} und **21**^{Ph} ergaben lediglich Emissionsspektren, die denen aus Abbildung II.6.4 ähnlich waren. Die Photolumineszenzspektren von Verbindung **22**^{Ph} sind in Abbildung II.6.7 dargestellt.

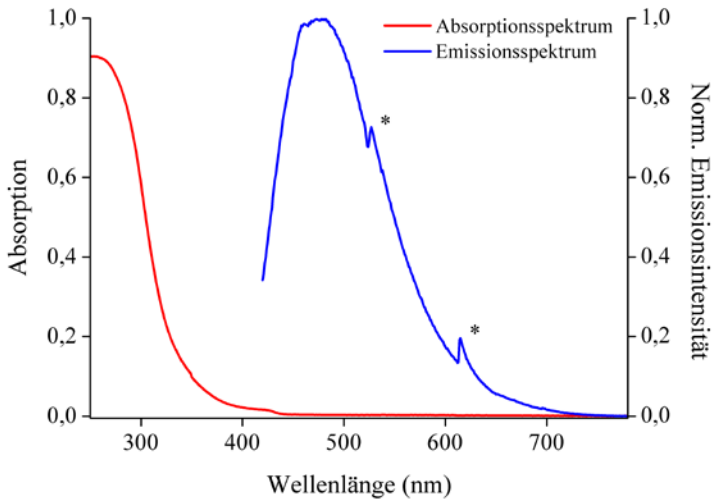


Abbildung II.6.7: Photolumineszenzspektren von Verbindung **22**^{Ph}. Das Emissionsspektrum (blau) wurde nach Anregung bei 400 nm aufgezeichnet. * Gerätespezifische Artefakte die während der Messung auftreten können.

Die Lage des Emissionsmaximums ist gegenüber den Gold-Silber-Komplexen deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschoben (λ_{Em} = 475 nm). Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass weniger Energie für die Umorganisation des angeregten Zustands benötigt wird und weniger Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur vorliegen. In der Literatur konnte kein vergleichbares Beispiel für einen tetranuklearen

Silber-Pyrazolat-Komplex gefunden werden, der im Festkörper bei 25°C auf Lumineszenz untersucht wurde.

Wie bereits bei den Komplexen des Typs $[\mathbf{L^x}AuAg(Y)]_4$ in Kapitel II.6.2 erwähnt, konnten aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten zum reinen Liganden $\mathbf{HL^{3Ph}}$ sowie fehlender Messungen der Lebensdauer und Photonenausbeute keine näheren Angaben zum angeregten Zustand und dem daraus resultierenden Übergang gemacht werden. Darüber hinaus konnte auch die Art der vorliegenden Photolumineszenz nicht näher bestimmt werden.

II.6.2.3 Untersuchung des Komplexes $[\mathbf{L^{3H}}AuAg(BF_4)]_4$ ($\mathbf{12^H}$) auf Vapochromismus

Wie in der Einleitung erwähnt, wird in den letzten Jahren verstärkt nach Verbindungen gesucht, die vapochromes Verhalten aufweisen.[93, 149-151] Daher wurde Komplex $\mathbf{12^H}$ als Beispiel für die neue Verbindungsklasse $[\mathbf{L^x}M^1M^2(Y)]_4$ auf möglichen Vapochromismus untersucht.

Aus Kapitel II.5.1.2 ist bekannt, dass die Komplexe $[\mathbf{L^x}AuAg(Y)]_4$ und $[\mathbf{L^x}Ag_2(Y)]_4$ durch Kontakt mit Acetonitril ihre Silberionen der äußeren Peripherie aufgrund einer Fällungsreaktion verlieren. Diese Beobachtung war Ausgangspunkt für die Untersuchung vapochromem Verhaltens in Bezug auf Acetonitril. Zunächst wurde das Emissionsspektrum von reinem, kristallinem Material des Komplexes $\mathbf{12^H}$ bei 25°C gemessen (Abbildung II.6.8). Nach einer Stunde Bedampfung der Probe mit Acetonitril bei 25°C wurde erneut ein Emissionsspektrum aufgezeichnet. Aus Abbildung II.6.8 geht deutlich hervor, dass die Lage des Emissionsmaximums durch die Acetonitril-Atmosphäre verschoben wurde. Da jedoch weder der angeregte Zustand, noch die Art des emittierenden Übergangs des reinen Komplexes $\mathbf{12^H}$ näher bekannt waren, konnte auch keine Aussage zum Einfluss des Acetonitrils auf diese Verbindung gemacht werden. Ein weiterführendes Experiment sollte klären, ob der vapochrome Vorgang reversibel verläuft. Hierfür wurde die bedampfte Probe über Nacht im Vakuum aufbewahrt und anschließend erneut hinsichtlich ihrer Emission vermessen (Abbildung II.6.9). Es wurde jedoch keine Veränderung des Emissionsspektrums beobachtet, auch anschließendes Aussetzen der Probe in Dichlormethan-Dampf bei 25°C, das die ursprüngliche

Umgebung der Kristallisation repräsentieren sollte, lieferte keine Umkehrung des Prozesses.

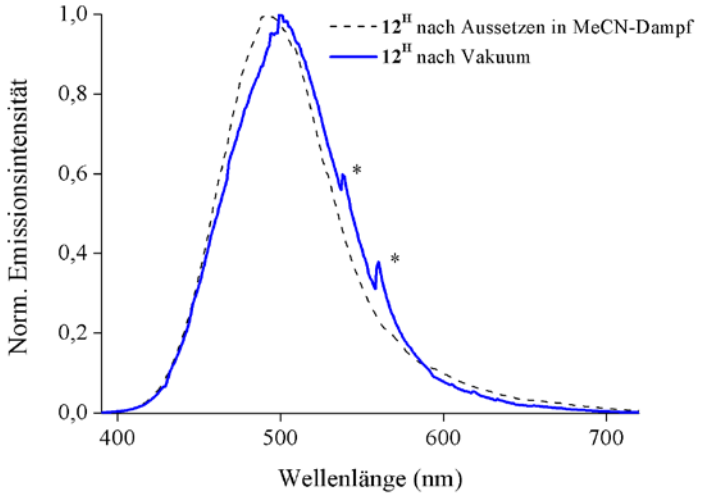


Abbildung II.6.8: Emissionsspektren von Komplex **12^{H}** vor (schwarz-gestrichelt) und nach dem Aussetzen an Acetonitril-Dämpfen bei 25°C (blau).

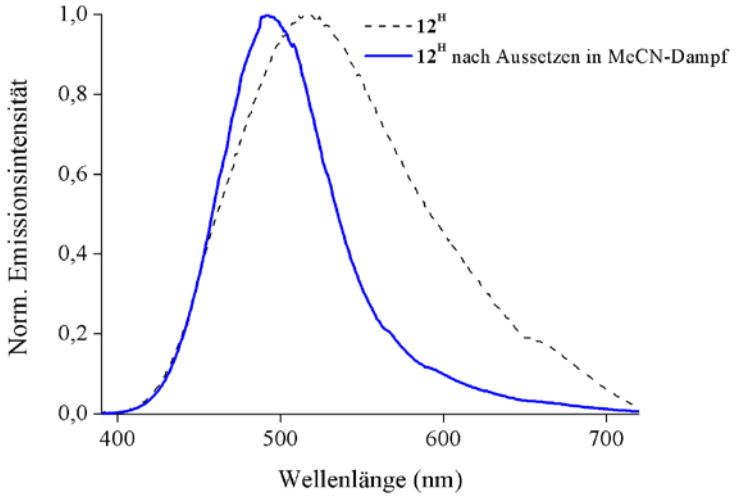


Abbildung II.6.9: Emissionsspektren von Komplex **12^{H}** nach dem Aussetzen an Acetonitril-Dampf (schwarz-gestrichelt) und nach einer Nacht im Vakuum (blau). * Gerätespezifische Artefakte die während der Messung auftreten können.

Das Resultat dieser vapochromen Untersuchungen korrelierte mit der beobachteten Fällungsreaktion, ausgelöst durch Kontakt mit Acetonitril. Offensichtlich ist bereits die Exposition mit Acetonitril-Dampf ausreichend, um eine irreversible Veränderung

innerhalb des Komplexes zu verursachen. Die genauen Vorgänge und das Zersetzungsprodukt konnten jedoch nicht näher charakterisiert werden.

II.6.2.4 Zusammenfassung

Die Festkörper-Untersuchungen zeigten, dass abweichend von den Ergebnissen bei 77 K in einem Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran, alle Komplexe des Typs $[\mathbf{L^x}AuAg(Y)]_4$ und der Komplex $\mathbf{22^{Ph}}$ (als einziger Komplex des Typs $[\mathbf{L^x}Ag_2(Y)]_4$ bei 25°C Photolumineszenz aufweisen. Mangels kristallinem Material von den Liganden $\mathbf{HL^x}$ konnte kein Vergleich der Lumineszenzspektren der Liganden mit den Komplexen angestellt werden. Darüber hinaus sind Messungen zur Lebensdauer und der Photonenausbeute der einzelnen Komplexe noch ausstehend. Ohne diese sind Angaben über die beteiligten Orbitale des angeregten Zustands sowie die Art des Übergangs nicht möglich. Des Weiteren konnte aufgrund der noch ausstehenden Untersuchungen ebenfalls keine Aussage über die vorliegende Art der Lumineszenz gemacht werden. Ein Vergleich der Lumineszenzspektren einzelner Verbindungen deutete auf den Einfluss der Gegenionen auf den angeregten Zustand hin, sowie auf die Nichtbeteiligung des Pyrazolat-Rückgrates an diesem. Die Untersuchung von Komplex $\mathbf{12^H}$ auf Vapochromismus erwies sich als irreversibel in Bezug auf die Bedampfung mit Acetonitril. Dieses Ergebnis korrelierte mit der Fällungsreaktion von $[Ag(MeCN)_4]BF_4$, die bei Kontakt mit Acetonitril beobachtet wurde.

II.6.3 Ausblick

Anhand der Lumineszenz-Untersuchungen der Komplexe des Typs $[\mathbf{L}^{x}M^{1}M^{2}(Y)]_4$ konnte deutlich gezeigt werden, dass bevorzugt die Komplexe der Zusammensetzung $[\mathbf{L}^{x}AuAg(Y)]_4$, sowohl bei 77 K im gefrorenen Glas als auch im Festkörper, Photolumineszenz aufweisen. Zukünftige Arbeiten sollten sich daher mit Messungen der Lebensdauer des emittierenden Zustands und der Photonenausbeute der bereits bekannten Verbindungen beschäftigen. Anhand dieser Untersuchungen könnte es möglich sein, nähere Angaben zur Orbitalbeteiligung am angeregten Zustand sowie zum elektronischen Übergang zu erhalten. Darüber hinaus sollte die vermutete Phosphoreszenz eingehender untersucht werden. Wie bereits in Kapitel II.5.5 erwähnt, wäre es sinnvoll weitere Komplexe zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Lumineszenz-Eigenschaften zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk sollte hierbei, neben den Permutationen der Metalle, einschließlich Kupfer(I), ebenfalls auf den Variationen der Gegenionen liegen.

III Zusammenfassung

III.1 Kapitel I

Das Ziel dieses Projekts war die Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen ausgehend von Oxazolon-Liganden mit einem Enthiolat-Substituenten. Neben der Festkörperstruktur sollte auch das Verhalten der Komplexe in Lösung untersucht werden. Im Hintergrund dieser Aufgabenstellung stand die Verwendung dieser Komplexe als Modelle für das aktive Zentrum des Methanobactins.

Zunächst sollten verschiedene bidentate und tetradentate Liganden mit einem {NS}-Donorset dargestellt werden (Abbildung III.1.1).

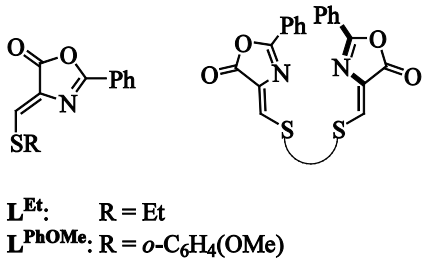


Abbildung III.1.1: Grundstruktur der Oxazolon-Liganden.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei bidentate Liganden (**L**^{Et}, **L**^{PhOMe}) synthetisiert und vollständig charakterisiert. Der literaturbekannte Ligand **L**^{Et}[74] wurde hierbei über einen alternativen Syntheseweg zugänglich gemacht. Trotz verschiedener Ansatzpunkte ist es nicht gelungen einen analogen tetradentaten Liganden zu synthetisieren. Zur Komplexierung von Kuper(I)-Ionen wurden daher ausschließlich die bidentaten Liganden **L**^{Et} und **L**^{PhOMe} eingesetzt.

Beide Liganden lieferten durch Umsetzung mit $Cu(SO_3CF_3)\cdot 1/2\ C_6H_6$ dinukleare Komplexe der Zusammensetzung $[\mathbf{L}Cu(SO_3CF_3)]_2$ (Abbildung III.1.2), die sowohl röntgenographisch als auch in Lösung untersucht wurden. Die gewünschte Zielverbindung $[\mathbf{L}_2Cu]^+$ konnte mit den eingesetzten Liganden nicht realisiert werden.

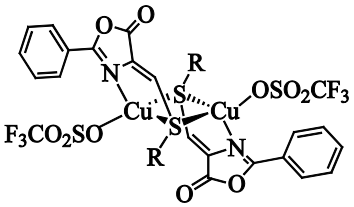


Abbildung III.1.2: Strukturmotiv der dargestellten Kupfer(I)-Komplexe ausgehend von bidentaten Liganden.

Zwar konnte die gewünschte Modellverbindung nicht dargestellt werden, aber die erhaltenen Komplexe besitzen ein zuvor nur einmal beschriebenes Strukturmotiv mit einer verbrückenden Thioether-Funktion der Form $\{Cu_2S_2\}$.[83]

Die Untersuchungen der Komplexe in Lösung ergaben das Vorliegen einer monomeren Hauptspezies, die als [**L**Cu(SO_3CF_3)] identifiziert wurde. Darüber hinaus wurde sowohl für die freien Liganden als auch für die Komplexe eine langsame Isomerisierung der exozyklischen Doppelbindung beobachtet, die mit Hilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnte.

III.2 Kapitel II

In diesem Teil der Arbeit stand die Synthese höher nuklearer Pyrazolat-Münzmetall-Komplexe, die sich durch M···M Wechselwirkungen in der Ebene des zentralen $[L^xM]_n$-Rings auszeichnen und die Untersuchung ihrer Lumineszenz-Eigenschaften im Festkörper und in Lösung im Vordergrund.

Zunächst wurden acht verschiedene multidentate Pyrazolat-Liganden mit chelatisierenden Seitenarmen dargestellt (Abbildung III.2.1). Der Ligand **HL^{1H}** wurde bereits in früheren Arbeiten synthetisiert sowie charakterisiert und wurde für diese Arbeit von Jörg Teichgräber zur Verfügung gestellt.[158] Für die literaturbekannten Liganden **HL^{3H}** und **HL^{4H}**[50] konnte eine alternative Syntheseroute entwickelt werden. Somit wurden insgesamt sieben Liganden (**HL^{2H} - HL^{4H}** bzw. **HL^{1Ph} - HL^{4Ph}**) synthetisiert und vollständig charakterisiert, von denen es sich bei fünf um neue Verbindungen handelte. Der Ligand **HL^{1Ph}** wurde in Kooperation mit Jörg Teichgräber dargestellt.

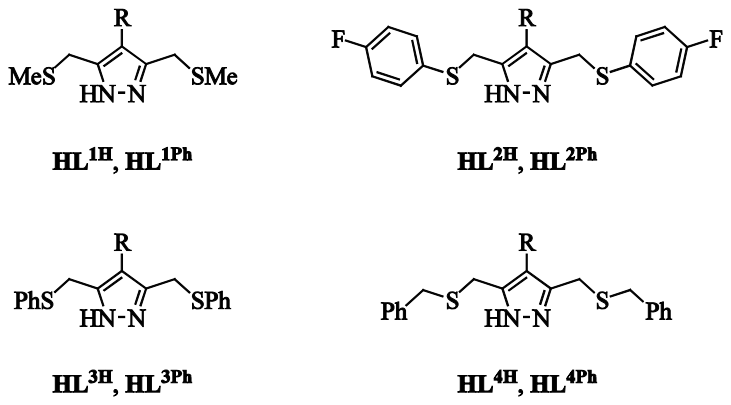


Abbildung III.2.1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Ligandsysteme.

*Precursor-Komplexe des Typs [**L**^{x}M^1]$_3$*

Ausgehend von den Liganden **HL**^{1H} - **HL**^{4H} und **HL**^{1Ph} - **HL**^{4Ph} wurden vierzehn Precursor-Komplexe analytisch rein dargestellt (Abbildung III.2.2). Dabei handelt es sich um acht Silber(I)-Komplexe und sechs analoge Gold(I)-Verbindungen (Tabelle III.2.1). Die literaturbekannten Komplexe **5**^{H} und **6**^{H}[50] wurden in dieser Arbeit über eine alternative Syntheseroute dargestellt.

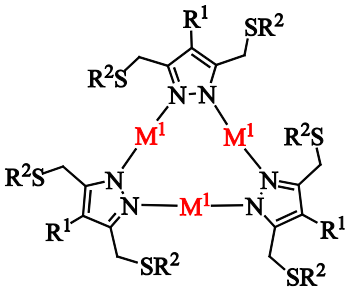


Abbildung III.2.2: Strukturmotiv der synthetisierten Precursor-Komplexe des Typs [**L**^{x}M^1]$_3$.

Tabelle III.2.1: Übersicht der dargestellten Precursor-Komplexe. Die blau hervorgehobenen Verbindungen wurden vollständig (d.h. auch röntgenographisch) charakterisiert.

	HL^{1H}	**HL**^{1Ph}	**HL**^{2H}	**HL**^{2Ph}	**HL**^{3H}	**HL**^{3Ph}	**HL**^{4H}	**HL**^{4Ph}
Ag	**3**^{H}	**3**^{Ph}	**4**^{H}	**4**^{Ph}	**5**^{H}	**5**^{Ph}	**6**^{H}	**6**^{Ph}
Au	–	–	**8**^{H}	**8**^{Ph}	**9**^{H}	**9**^{Ph}	**10**^{H}	**10**^{Ph}

Insgesamt konnten sieben der vierzehn Verbindungen vollständig charakterisiert werden. Bei den anderen Komplexen konnte lediglich die Festkörperstruktur nicht bestimmt werden. Die im Festkörper vorliegende trinukleare Komplexstruktur konnte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie für die Komplexe **3**^{H} - **10**^{H} und **3**^{Ph} - **10**^{Ph} (ohne **7**^{H} und **7**^{Ph}) auch in Lösung bestätigt werden. Alle vierzehn Verbindungen wurden im Weiteren als Precursor für die Darstellung von Komplexen mit einer Doppelring-Struktur eingesetzt.

Doppelring-Komplexe

Ausgehend von den Precursoren **3**^{H} - **10**^{H} und **3**^{Ph} - **10**^{Ph} (ohne **7**^{H} und **7**^{Ph}) konnten neunzehn Komplexe mit neuartiger Doppelring-Struktur synthetisiert werden (Abbildung III.2.3). Dabei besitzen zwölf dieser Verbindungen die Zusammensetzung [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ und die anderen sieben [**L**^{x}Ag$_2$(Y)]$_4$ (Tabelle III.2.2). Das vorliegende Strukturmotiv der Doppelring-Komplexe war vor dieser Arbeit nur mit einer Silber-Silber Besetzung literaturbekannt.[132, 155]

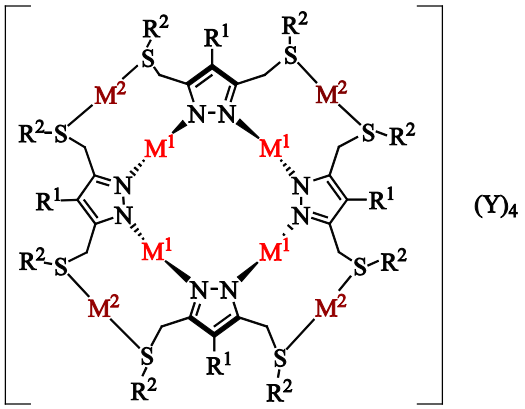


Abbildung III.2.3: Strukturmotiv der synthetisierten Doppelring-Komplexe des Typs [**L**^{x}M^{1}M^{2}(Y)]$_4$.

Von den dargestellten Komplexen konnten neun Verbindungen vollständig und die übrigen zehn teilweise charakterisiert werden. Im Festkörper wurde bei allen röntgenographischen Untersuchungen eine tetranukleare, oktametallische Komplex-struktur gefunden. Der Erhalt dieser Festkörperstruktur in Lösung konnte mittels NMR-Spektroskopie und in den meisten Fällen auch mit Hilfe von Massenspektrometrie bestätigt werden.

Tabelle III.2.2: Übersicht der synthetisierten Komplexe mit Doppelring-Struktur. Die blau hervorgehobenen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.

	M^1 = Au			M^1 = Ag		
	$AgBF_4$	$AgSO_3CF_3$	$AgSbF_6$	$AgBF_4$	$AgSO_3CF_3$	$AgSbF_6$
$\mathbf{L^{1H}}$	–	–	–	–	–	–
$\mathbf{L^{1Ph}}$	–	–	–	–	–	**21^{Ph}**
$\mathbf{L^{2H}}$	**11^{H}**	–	–	**18^{H}**	–	–
$\mathbf{L^{2Ph}}$	**11^{Ph}**	**14^{Ph}**	**16^{Ph}**	**18^{Ph}**	–	–
$\mathbf{L^{3H}}$	**12^{H}**	–	–	**19^{H}**	–	–
$\mathbf{L^{3Ph}}$	**12^{Ph}**	–	–	**19^{Ph}**	**22^{Ph}**	–
$\mathbf{L^{4H}}$	**13^{H}**	**15^{H}**	**17^{H}**	**20^{H}**	–	–
$\mathbf{L^{4Ph}}$	**13^{Ph}**	**15^{Ph}**	**17^{Ph}**	–	–	–

Neben den tetranuklearen Verbindungen wurde, bei dem Versuch eine analoge Komplexstruktur mit nur dem äußeren Metallring ausgehend von dem Liganden **HL^{4Ph}** zu synthetisieren, eine dinukleare Struktur erhalten (Abbildung III.2.4).

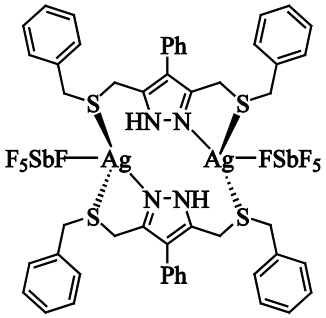


Abbildung III.2.4: Synthetisierter dinuklearer Komplex **23^{Ph}**.

Der dinukleare Komplex **23^{Ph}** konnte vollständig charakterisiert werden. Analog zu den tetranuklearen Verbindungen behält auch dieser Komplex seine im Festkörper gefundene Molekülstruktur in Lösung.

Komplexe ausgehend von Liganden mit multidentaten Seitenarmen

Neben der Komplexsynthese mit multidentaten Liganden wurde zu dem auch ein Ligand mit multidentaten Seitenarmen (Abbildung III.2.5) für die Synthese eines Precursor-Komplexes eingesetzt.

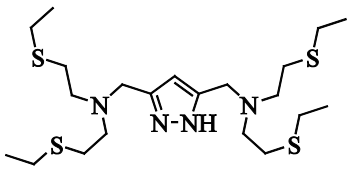


Abbildung III.2.5: In dieser Arbeit verwendeter Ligand **HL**^{S} mit multidentaten Seitenarmen.

Der ebenfalls zyklische, trinukleare Silberkomplex [**L**^{S}Ag]$_3$ (**24**^{H}) konnte nahezu vollständig charakterisiert werden.

Weiterführend wurden erste Experimente zur Darstellung höher nuklearer Komplexe, ausgehend vom Precursor **24**^{H}, durchgeführt. Neben dem Einsatz verschiedener Silber(I)-Salze wurde darüber hinaus auch die Stöchiometrie von Ligand zu Silbersalz variiert. Die ^{1}H-NMR-Untersuchungen deuten auf den direkten Einfluss der Äquivalente des Silbersalzes auf die Bildung eines bestimmten Komplextyps hin. Anhand der bisherigen Messungen waren jedoch keine weiteren Aussagen zur Konstitution der Komplexe möglich.

Lumineszenz-Eigenschaften

Da die Verbindungen des Typs [**L**^{x}M^{1}M^{2}(Y)]$_4$ bei 25°C in Lösung keine Photolumineszenz aufwiesen, wurden die Messungen bei 77 K in einem gefrorenen Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran durchgeführt. Für alle Komplexe des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ wurde unter den genannten Messbedingungen eine Lumineszenz beobachtet, wohingegen die vergleichbaren Komplexe des Typs [**L**^{x}Ag$_2$(Y)]$_4$ unter diesen Bedingungen keine Lumineszenz aufwiesen.

Die Untersuchungen der Komplexe im Festkörper bei 25°C ergaben für alle Verbindungen des Typs [**L**^{x}AuAg(Y)]$_4$ eine Emissionsbande im Bereich von 485 - 520 nm. Darüber hinaus wurde nur für Verbindung **22**^{Ph} als Komplex des Typs [**L**^{x}Ag$_2$(Y)]$_4$ eine Emissionsbande bei 475 nm beobachtet.

Anhand der bisher durchgeführten Messungen war es nicht möglich genauere Angaben zur Art des Übergangs und der daraus resultierenden Orbitalbeteiligung zu machen. Des Weiteren konnte die Art der vorliegenden Photolumineszenz nicht näher bestimmt werden, jedoch deutete die Temperaturabhängigkeit der Emission auf das Vorliegen einer Phosphoreszenz hin.

IV Experimenteller Teil

IV.1 Allgemeines und Analytik

Nomenklatur: Abweichend von der Nomenklatur nach IUPAC wurde in dieser Arbeit die Schreibweise $[\mathbf{L}^{x}M^{1}M^{2}(Y)]_{n}$ verwendet. Innerhalb der Doppelring-Strukturen befindet sich M^1 im inneren Koordinationsring und M^2 im äußeren.

Arbeitsmethoden: Die Synthese von luft- und/oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde in Schlenckapparaturen, unter trockener und sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei der Verwendung von $CuSO_3CF_3 \cdot 1/2\ C_6H_6$ wurde in einer Glovebox gearbeitet.

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel wurden, sofern nötig, nach Standardmethoden[176] getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert, entgast und mit Stickstoff gesättigt. Folgende Trocknungsmittel wurden hierbei verwendet: Ether über Natrium mit Benzophenon versetzt; Benzol, Toluol, THF und 2-Methyl-THF über Kalium mit Benzophenon versetzt; DMF über CaH_2 und $CDCl_3$ über P_4O_{10}. Bei dem verwendeten Petrolether handelte es sich um ein Fraktionsgemisch mit Siedepunkten von 40 - 60°C.

Chromatographie: Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigfolien Polygram® SIL G/UV_{254} (MACHEREY-NAGEL) verwendet. Die Detektion erfolgt unter UV-Licht (254nm/ 366nm). Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (0.063 - 0.2 mm/70 - 230 mesh ASTM) (MACHEREY-NAGEL) verwendet.

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 300 MHz, Bruker Avance 400 MHz und Bruker DRX 500 MHz bei 25°C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ der ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzen sind relativ zu den Referenzsignalen des jeweiligen Lösungsmittels angegeben ($CDCl_3$: δ_H = 7.27, δ_C = 77.2 ppm; CD_2Cl_2: δ_H = 5.32, δ_C = 53.8 ppm) und zu externem CH_3NO_2 und $CFCl_3$ für ^{15}N- und ^{19}F-NMR.[177] Verwendete Signalabkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett.

Massenspektrometrie: EI-MS-Spektren wurden mit einem Finnigan MAT 8200, ESI-MS-Spektren mit einem Applied Biosystems API 2000 und einem BRUKER HCT ultra

aufgenommen. Die FD-MS-Spektren wurden mit einem JEOL AccuTOF GCv aufgenommen. Für die Messung der ESI-MS-Spektren in MeCN wurden die entsprechenden Komplexe zunächst mit wenigen Tropfen DCM in Lösung gebracht und anschließend mit MeCN verdünnt.

IR-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden als KBr Pressling oder verrieben zwischen NaCl-Fenstern mit einem Digilab Excalibur Series FTS 3000 Spektrometer aufgenommen. Die Intensitäten der gefundenen Banden sind wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

UV/vis-Spektroskopie: Festkörper UV/vis-Spektren (diffuse Reflektion) wurden als Mischung mit KBr, UV/vis Spektren in Lösung in (Schlenck) Quarzküvetten mit einem CARY 5000 Spektrometer aufgenommen. Von den Komplexen der Zusammensetzung $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}M^1M^2(Y)]_4$ (M^1 = Ag, Au; M^2 = Ag) wurde nur kristallines Material für die UV/vis Spektroskopie verwendet.

Lumineszenz: Lumineszenz-Spektren wurden mit einem Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog-3 Gerät, ausgestattet mit einer R928 Photomultiplier Röhre von Hamamatsu und einer 450 W Xe-Lampe als Anregungsquelle, gemessen.

Elementaranalyse: Elementaranalysen wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganischen Chemie der Georg-August-Universität Göttingen unter Verwendung eines Elementar Vario EL III Geräts durchgeführt. Da für die Komplexe der Zusammensetzung $[\mathbf{L}^{\mathbf{x}}M^1M^2(Y)]_4$ (M^1 = Ag, Au; M^2 = Ag) die Ergebnisse aus den Rohrprodukten starke Abweichungen lieferten, wurden Analysen nur von kristallinem Material angefertigt.

Chemikalien: Verbindung **XLI**,[159-160] **XLVIII**,[162-163] **HL^{1H}**[158] und **HL^{S}**[167] wurden vom Arbeitskreis MEYER zur Verfügung gestellt. Der Ligand **HL^{1Ph}** wurde in Kooperation mit Jörg Teichgräber synthetisiert. Verbindung **VIII**,[76-77] **XIV**,[76, 79] **XVI**,[76, 80] **XLII**,[159-160] **XLIII**,[161] **XLIX**,[123, 124] **L**[131] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. Alle weiteren Chemikalien waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung direkt in der Synthese eingesetzt.

IV.2 Synthesen

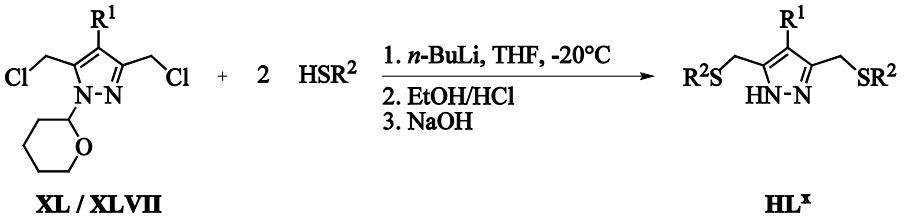
IV.2.1 Allgemeine Synthesevorschriften

IV.2.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift A

Die Darstellung der Liganden erfolgte nach einer literarturbekannten Synthese.[75]

Zu einer Lösung von (*Z*)-4-(Chlormethylen)-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolon (**VIII)** (3.00 g, 14.49 mmol, 1.00 eq) und dem Thiol (14.49 mmol, 1.00 eq) in DCM (120 mL) wurde langsam Triethylamin (2.01 mL, 14.49 mmol, 1.00 eq) getropft. Die Reaktionslösung wurde 1.5 h bei RT gerührt und anschließend mit wässriger HCl (10%, 120 mL) und Wasser (120 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Bei –32°C wurde der Ligand $\mathbf{L^x}$ aus einer DCM/Et_2O Mischung (1:1, 50 mL) kristallisiert.

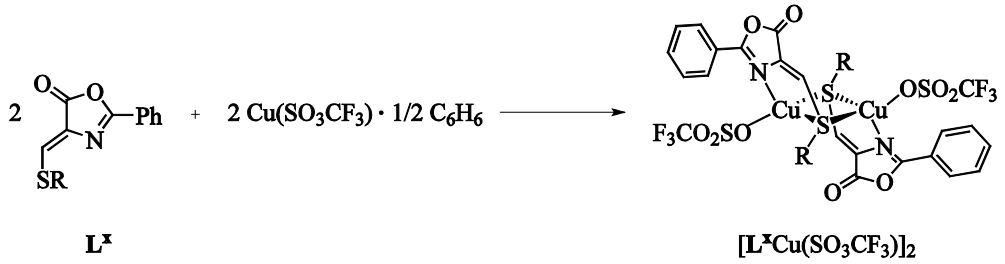
IV.2.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift B



Unter Schutzgas wurde das jeweilige Thiol (2.00 eq) in trockenem THF (50 mL) bei –20°C vorgelegt und mit einer stöchiometrischen Menge an *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 2.00 eq) versetzt und eine Stunde gerührt. Ebenfalls bei –20°C, wurde das entsprechende Pyrazol (1.00 eq) in trockenem THF (25 mL) gelöst zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wurde. Nach Zugabe von halbgesättigter NaCl-Lösung (10 mL) wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform (100 mL) aufgenommen. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel erneut entfernt. Zur

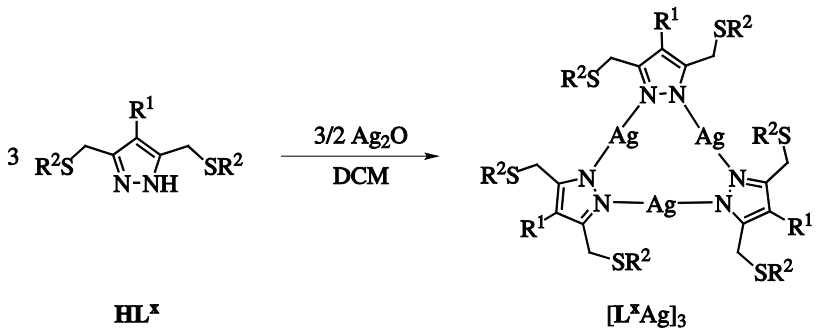
Abspaltung der THP-Schutzgruppe wurde der Ligand in Ethanol (50 mL) und ethanolischer HCl (25 mL) aufgenommen und 2 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 4 M NaOH Lösung wurde ein pH-Wert >9 eingestellt und das Rohprodukt durch Extraktion mit Chloroform (3 × 100 mL) isoliert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Durch eine anschließende Säulenchromatographie wurde der jeweilige Ligand **HL**^{x} in analytisch reiner Form erhalten.

IV.2.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift C



Zu einer Lösung des jeweiligen Ligandens **L**^{x} (0.25 mmol, 1.00 eq) in trockenem, entgastem Benzol (5 mL) wurde $CuSO_3CF_3 \cdot 1/2\ C_6H_6$ (63 mg, 0.25 mmol, 1.00 eq) gegeben und 3 h bei RT gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex im Vakuum getrocknet.

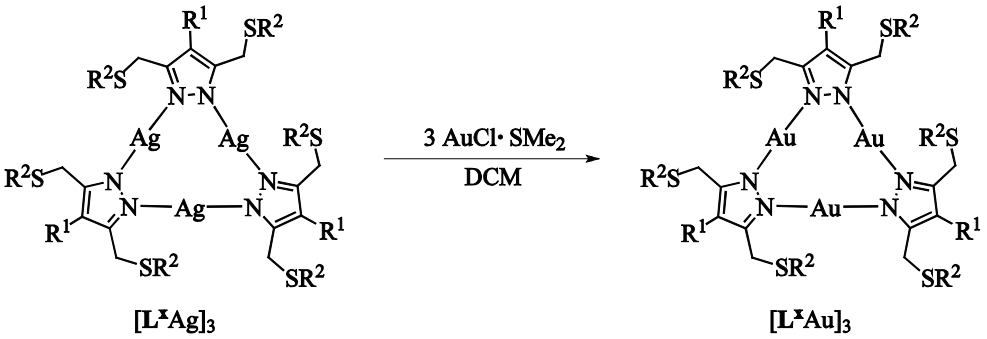
IV.2.1.4 Allgemeine Synthesevorschrift D



Der jeweilige Ligand (1.00 eq) wurde unter Lichtausschluss in DCM (50 mL) gelöst und nach Zugabe von Ag_2O (0.60 eq) eine Woche bei RT gerührt. Nach Zugabe von

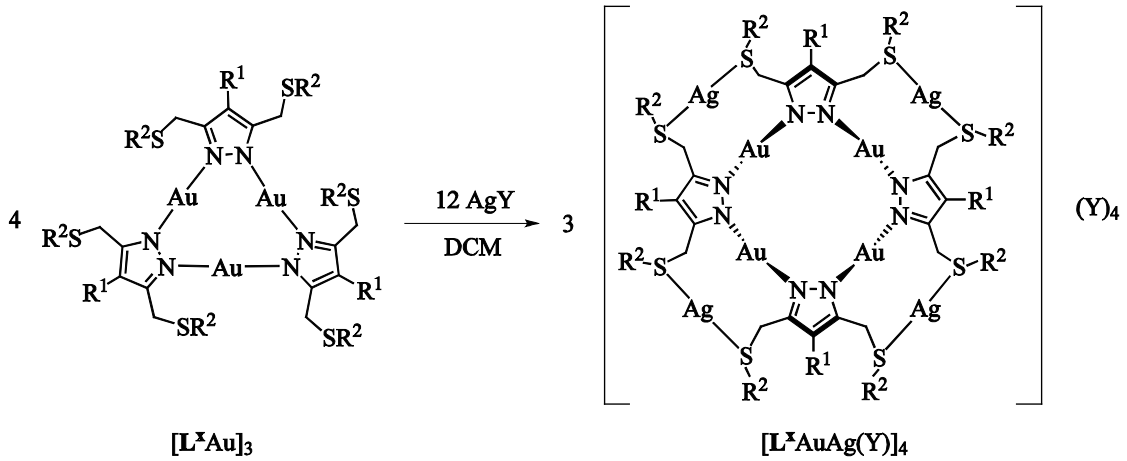
Aktivkohle wurde die Lösung über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex im Vakuum getrocknet.

IV.2.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift E



Der jeweilige Silberkomplex [**L**^{x}Ag]$_3$ (1.00 eq) wurde in DCM (30 mL) gelöst und mit AuCl·SMe$_2$ (1.00 eq) versetzt. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktionslösung 2 d bei RT gerührt. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde das Gemisch über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex im Vakuum getrocknet.

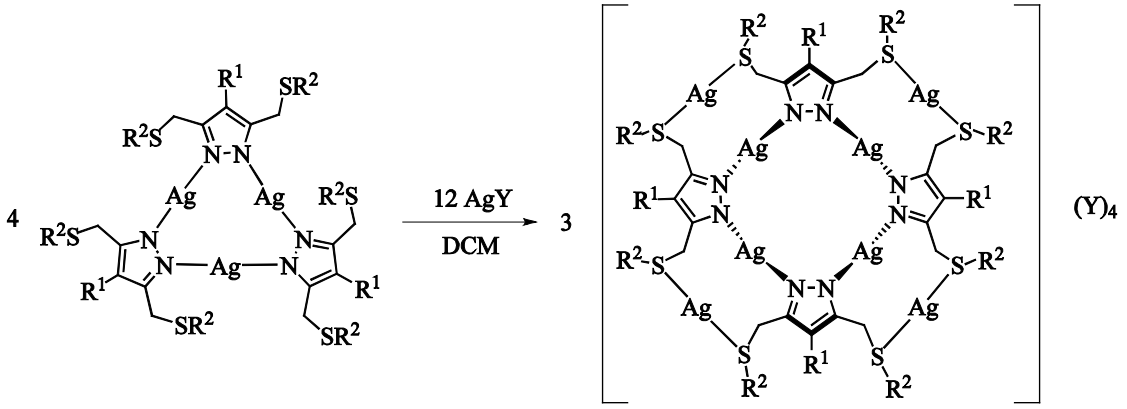
IV.2.1.6 Allgemeine Synthesevorschrift F



Der jeweilige Goldkomplex [**L**^{x}Au]$_3$ (1.00 eq) wurde in DCM (2 mL) gelöst und das entsprechende Silber(I)-Salz (3.00 eq), gelöst in DCM (1 mL) versetzt mit einigen Tropfen eines polaren Lösungsmittel ($AgBF_4$, $AgSO_3CF_3$: Aceton; $AgSbF_6$: MeOH),

wurde zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex im Vakuum getrocknet.

IV.2.1.7 Allgemeine Synthesevorschrift G

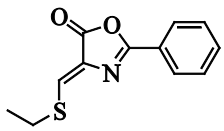


$[\mathbf{L}^{x}Ag]_3$ $[\mathbf{L}^{x}Ag_2(Y)]_4$

Der jeweilige Silberkomplex $[\mathbf{L}^{x}Ag]_3$ (1.00 eq) wurde in DCM (2 mL) gelöst und das entsprechende Silber(I)-Salz (3.00 eq), gelöst in DCM (1 mL) versetzt mit einigen Tropfen eines polaren Lösungsmittel ($AgBF_4$, $AgSO_3CF_3$: Aceton; $AgSbF_6$: MeOH), wurde zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex im Vakuum getrocknet.

IV.2.2 Ligandsynthese

*IV.2.2.1 Synthese (Z)-4-((Ethylthio)methylen)-2-phenyl-5(4H)-oxazolon (**L**^{Et})*



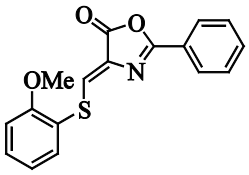
L^{Et}

L^{Et} ist in der Literatur bekannt,[74] wurde jedoch in dieser Arbeit nach einer alternativen Syntheseroute dargestellt.

Ansatz und Durchführung entsprachen der allgemeinen Synthesevorschrift A. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff (2.23 g, 9.57 mmol, 66%) erhalten. Blass gelbe Kristalle des *Z*-Isomers, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung des Ligandens erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): *Z*-Isomer δ [ppm] = 1.48 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 3.12 (q, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.45-7.51 (m, 2H, 3-H^{Ph}), 7.52 (s, 1H, H^{vinyl}), 7.54-7.60 (m, 1H, 4-H^{Ph}), 8.06-8.08 (m, 2H, 2-H^{Ph}); *E*-Isomer δ [ppm] = 1.47 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 3.01 (q, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.45-7.51 (m, 2H, 3-H^{Ph}), 7.54-7.60 (m, 1H, 4-H^{Ph}), 7.71 (s, 1H, H^{vinyl}), 8.00-8.03 (m, 2H, 2-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 15.7 (CH_3), 29.3 (CH_2), 125.9 (*C*=CH), 128.0 (2-C^{Ph}), 129.0 (3-C^{Ph}), 130.9 (1-C^{Ph}), 132.9 (4-C^{Ph}), 139.7 (C=*C*H), 161.4 (*C*-Ph), 164.3 (C=O). **^{15}N-NMR** (40 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = –145.0. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 272 (18) $[L+K]^+$, 256 (24) $[L+Na]^+$, 234 (100) $[L+H]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3026 (m), 2966 (w), 2858 (w), 1799 (m), 1782 (s), 1638 (s), 1550 (m), 1447 (m), 1327 (m), 1265 (m), 1164 (s), 992 (m), 859 (vs), 840 (s), 804 (m), 692 (s), 608 (w) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{12}H_{11}NO_2S$: C 61.78, H 4.75, N 6.00, S 13.74; gefunden: C 61.52, H 4.74, N 5.95, S 13.71.

*IV.2.2.2 (Z)-4-((2-Methoxyphenylthio)methylen)-2-phenyl-5(4H)-oxazolon (**L**^{PhOMe})*

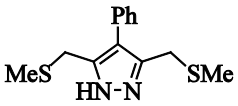


L^{PhOMe}

Ansatz und Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift A. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff (3.75 g, 12.06 mmol, 83%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 3.92 (s, 3H, OCH_3), 6.99 (dd, $^3J_{H,H}$ = 1.6, 7.6 Hz, 1H, 5-H^{Ar}), 7.05 (dd, $^3J_{H,H}$ = 1.1, 7.9 Hz, 1H, 6-H^{Ar}), 7.42 (dt, $^3J_{H,H}$ = 1.6, 7.9 Hz, 1H, 3-H^{Ar}), 7.47-7.62 (m, 4H, 4-H^{Ar}, 3,4-H^{Ph}), 7.66 (s, 1H, H^{vinyl}), 8.09-8.13 (m, 2H, 2-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 56.1 (OCH_3), 111.6 (5-C^{Ar}), 119.9 (1-C^{Ar}), 121.5 (6-C^{Ar}), 125.7 (*C*=CH), 128.2 (2-C^{Ph}), 128.9 (3-C^{Ph}), 130.6 (1-C^{Ph}), 131.3 (4-C^{Ph}), 133.0 (3-C^{Ar}), 133.1 (4-C^{Ar}), 140.0 (C=*C*H), 158.2 (2-C^{Ar}), 161.6 (*C*-Ph), 164.3 (C=O). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 645 (39) $[L_2+Na]^+$, 350 (17) $[L+K]^+$, 334 (98) $[L+Na]^+$, 312 (100) $[L+H]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 3015 (w), 1770 (vs), 1629 (s), 1581 (m), 1477 (m), 1453 (m), 1325 (m), 1294 (m), 1246 (s), 1156 (m), 1070 (m), 1020 (m), 992 (m), 860 (s), 836 (s), 754 (s), 695 (s), 612 (w) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{17}H_{13}NO_3S$: C 65.58, H 4.21, N 4.50, S 10.30; gefunden: C 64.38, H 4.10, N 4.41, S 10.39.

*IV.2.2.3 3,5-Bis((methylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL**^{1Ph})*



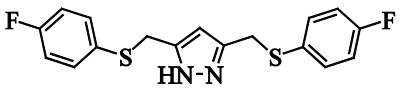
HL^{1PH}

Unter Schutzgas wurde Methanthiol (6.00 g, 124.71 mmol, 3.12 eq) in trockenem Hexan (400 mL) vorgelegt und auf –20°C gekühlt. *n*-Butyllithium (50 mL, 2.5 M in Hexan, 3.12 eq) wurde langsam zugetropft und die Reaktion anschließend 4 h gerührt, wobei langsam auf RT erwärmte wurde. Nach erneuter Kühlung auf –20°C, wurde in trockenem THF (200 mL) gelöstes 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)-4-phenyl-pyrazol

(13.00 g, 39.97 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wurde. Nach 8 h Erhitzen unter Rückfluss wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ethanol (200 mL) gelöst und zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe langsam mit ethanolischer HCl (150 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei RT gerührt und anschließend durch Zugabe von 4 M NaOH ein pH-Wert >7 eingestellt. Nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde das Rohprodukt durch Extraktion mit Chloroform (3 × 200 mL) isoliert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 3:1, R_f = 0.44) wurde der Ligand als hellgelber Feststoff (5.92 g, 22.42 mmol, 56%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 2.07 (s, 6H, CH_3), 3.73 (s, 4H, CH_2), 7.34-7.47 (m, 5H, Ph). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 15.7 (CH_3), 28.4 (CH_2), 119.8 (4-C^{pz}), 127.1 (4-C^{Ph}), 128.8 (3-C^{Ph}), 129.9 (2-C^{Ph}), 132.5 (1-C^{Ph}), 142.9 (3,5-C^{pz}). **MS** (EI): *m/z* (%) = 264 (16) $[HL]^+$, 218 (100) $[HL–SCH_3]^+$, 170 (78) $[HL–(SCH_3)_2]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3339 (w), 3174 (w), 2914 (w), 1603 (m), 1517 (w), 1501 (m), 1434 (m), 1420 (m), 1400 (w), 1236 (m), 1128 (w), 1009 (m), 980 (w), 916 (w), 794 (s), 774 (w), 752 (s), 699 (vs), 675 (m), 660 (w), 546 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 239 ($1.4 \cdot 10^4$). **EA** berechnet (%) für $C_{13}H_{16}N_2S_2 \cdot 1/20\ Et_2O$: C 59.15, H 6.21, N 10.46, S 23.88; gefunden: C 59.03, H 6.20, N 10.45, S 23.99.

*IV.2.2.4 3,5-Bis((4-fluorphenylthio)methyl)-1H-pyrazol (**HL^{2H}**)*

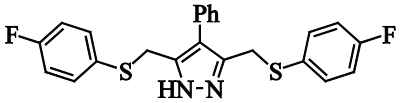


HL^{2H}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 1.00 eq = 10.08 mmol. Der Ligand wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 2:1, R_f = 0.88) als gelbliches Öl (3.17 g, 9.11 mmol, 90%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.01 (s, 4H, CH_2), 5.98 (s, 1H, H^{pz}), 6.96 (t, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.8 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.27 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.2 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 31.6 (CH_2), 104.7 (4-C^{pz}), 116.2 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 130.2 (d, $^4J_{C,F}$ = 4 Hz, 1-C^{Ar}), 133.2 (d, $^3J_{C,F}$ = 8 Hz, 2-C^{Ar}), 145.44 (3,5-C^{pz}), 162.3 (d, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = –114.3. **MS** (EI): *m/z* (%) = 348 (59) $[HL]^+$, 221 (100) $[HL–SC_6H_4F]^+$. **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3430 (w), 3206 (w), 3136 (w), 2926 (w), 1589 (s), 1491 (vs), 1397 (w), 1156 (m), 1090 (m), 1012 (m), 824 (s), 627 (m), 510 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 282 ($2\cdot10^3$), 252 ($9\cdot10^3$). **EA** berechnet (%) für $C_{17}H_{14}N_2S_2F_2$: C 58.61, H 4.05, N 8.04, S 18.37; gefunden: C 58.52, H 4.09, N 7.95, S 18.36.

*IV.2.2.5 3,5-Bis((4-fluorphenylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL^{2Ph}**)*



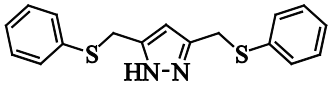
HL^{2Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 1.00 eq = 4.69 mmol. Der Ligand wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 2:1, R_f = 0.46) als gelbes Öl (1.43 g, 3.36 mmol, 72%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.02 (s, 4H, CH_2), 6.95 (t, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.7 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.17 (dd, $^{3,4}J_{H,H}$ = 7.9, 1.6 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.28 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.2 Hz, 4H, 2-H^{Ar}), 7.33-7.45 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 30.6 (CH_2), 116.2 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 120.3 (4-C^{pz}), 127.3 (4-C^{Ph}), 128.8 (2-C^{Ph}), 129.7 (3-C^{Ph}), 130.2 (1-C^{Ar}), 132.0 (1-C^{Ph}), 133.8 (d, $^3J_{C,F}$ = 8 Hz, 2-C^{Ar}), 162.4 (d, $^1J_{C,F}$ = 248 Hz, 4-C^{Ar}). Das Signal für das 3,5-C^{pz} konnte nicht detektiert werden. **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = –114.1. **MS** (EI): *m/z* (%) = 424 (28) $[HL]^+$, 297 (16) $[HL–SC_6H_4F]^+$, 169 (100) $[HL-(SC_6H_4F)_2]^+$. **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3430 (w), 3180 (w), 3142 (w), 3087 (w), 3023 (w), 2964 (w), 2924 (w), 1587 (s), 1490 (vs), 1459 (w), 1438 (w), 1396 (w), 1261 (m), 1227 (vs), 1155 (m), 1117 (m), 1088 (s), 1038 (m), 1012 (s), 832 (s), 814 (s), 794 (s), 754 (m), 702 (s), 627 (m), 517 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-

THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 241 (1.8·10^4). **EA** berechnet (%) für $C_{23}H_{18}N_2S_2F_2$·1/6 Et_2O: C 65.07, H 4.54, N 6.42, S 14.65; gefunden: C 64.93, H 4.55, N 6.31, S 14.71.

*IV.2.2.6 3,5-Bis((phenylthio)methyl)-1H-pyrazol (**HL^{3H}**)*



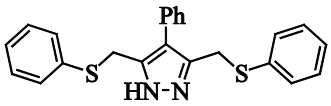
HL^{3H}

HL^{3H} ist literaturbekannt,[50] wurde jedoch in dieser Arbeit nach einer alternativen Syntheseroute dargestellt.

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 1.00 eq = 10.08 mmol. Der Ligand wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 5:1, R_f = 0.29) als gelbes Öl (2.89 g, 9.24 mmol, 92%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.08 (s, 4H, CH_2), 6.08 (s, 1H, H^{pz}), 7.19-7.32 (m, 10H, H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 30.4 (CH_2), 104.6 (4-C^{pz}), 126.8 (4-C^{Ar}), 129.1 (2-C^{Ar}), 129.9 (3-C^{Ar}), 135.6 (1-C^{Ar}), 145.4 (3,5-C^{pz}). **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 255 (1.5·10^4).

*IV.2.2.7 3,5-Bis((phenylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL^{3Ph}**)*

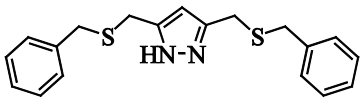


HL^{3Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 1.00 eq = 3.09 mmol. Der Ligand wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 3:1, R_f = 0.45) als hellgelber Feststoff (0.94 g, 2.43 mmol, 78%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.11 (s, 4H, CH_2), 7.20-7.41 (m, 15H, $H^{Ar,Ph}$). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 29.5 (CH_2), 120.0 (4-C^{pz}), 126.9 (4-C^{Ar}), 127.3 (4-C^{Ph}), 128.8 (2-C^{Ph}), 129.1 (2-C^{Ar}), 129.8 (3-C^{Ph}), 130.5 (3-C^{Ar}), 132.1 (1-C^{Ph}), 135.5 (1-C^{Ar}), 142.2 (3,5-C^{pz}). **MS** (EI): *m/z* (%) = 388 (30) $[HL]^+$, 169 (100) $[HL–(SC_6H_5)_2]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3391 (w), 3177 (m), 2959 (vs), 2926 (vs), 2849 (vs), 1607 (w), 1584 (m), 1518 (w), 1459 (vs), 1441 (vs), 1376 (m), 1234 (w), 1025 (w), 1012 (w), 803 (w), 735 (m), 545 (w), 494 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 251 ($2.3 \cdot 10^4$). **EA** berechnet (%) für $C_{23}H_{20}N_2S_2 \cdot 1/2\ Et_2O$: C 70.56, H 5.93, N 6.59; gefunden: C 70.70, H 5.88, N 6.53.

*IV.2.2.8 3,5-Bis((benzylthio)methyl)-1H-pyrazol (**HL^{4H}**)*



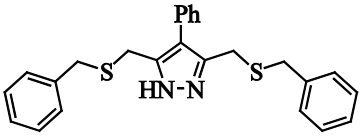
HL^{4H}

HL^{4H} ist literaturbekannt,[50] wurde jedoch in dieser Arbeit nach einer alternativen Syntheseroute dargestellt.

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 1.00 eq = 12.09 mmol. Der Ligand wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 3:1, R_f = 0.51) als farbloses Öl (3.71 g, 10.90 mmol, 90%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 3.61 (s, 4H, CH_2^{pz}), 3.67 (s, 4H, CH_2), 6.11 (s, 1H, H^{pz}), 7.25-7.32 (m, 10H, H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 26.9 (CH_2^{pz}), 36.0 (CH_2), 104.7 (4-C^{pz}), 127.3 (4-C^{Ar}), 128.7 (3-C^{Ar}), 129.1 (2-C^{Ar}), 137.9 (1-C^{Ar}), 145.8 (3,5-C^{pz}).

*IV.2.2.9 3,5-Bis((benzylthio)methyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (**HL^{4Ph}**)*



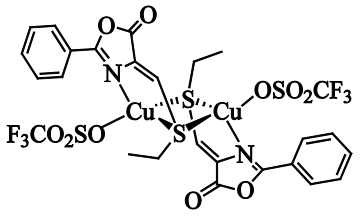
HL^{4Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 1.00 eq = 12.34 mmol. Der Ligand wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Diethylether/Petrolether = 3:1, R_f = 0.60) als hellgelbes Öl (3.02 g, 7.26 mmol, 59%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 3.72 (s, 4H, CH_2^{pz}), 3.76 (s, 4H, CH_2), 7.28-7.48 (m, 15H, $H^{Ar,Ph}$). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 25.7 (CH_2^{pz}), 36.3 (CH_2), 119.6 (4-C^{pz}), 127.0 (4-C^{Ph}), 127.2 (4-C^{Ar}), 128.6 (3-C^{Ar}), 128.8 (2-C^{Ph}), 129.1 (2-C^{Ar}), 129.8 (3-C^{Ph}), 132.3 (1-C^{Ph}), 137.9 (1-C^{Ar}), 142.9 (3,5-C^{pz}). **MS** (EI): *m/z* (%) = 294 (100) $[HL–SC_7H_7]^+$, 170 (72) $[HL–(SC_7H_7)_2]^+$, 91 (54) $[C_7H_7]^+$. **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3391 (w), 3183 (m), 3059 (m), 3026 (m), 2922 (vs), 2855 (vs), 2728 (w), 1605 (w), 1495 (m), 1455 (vs), 1376 (s), 1322 (w), 1283 (w), 1234 (w), 1072 (w), 1041 (w), 1015 (w), 770 (w), 719 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 236 (1.410 ^{4}). **EA** berechnet (%) für $C_{25}H_{24}N_2S_2$·1/2 Pentan: C 72.98, H 6.69, N 6.19; gefunden: C 72.28, H 6.66, N 6.20.

IV.2.3 Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

*IV.2.3.1 Synthese von [**L**^{Et}Cu(SO$_3$CF$_3$)]$_2$ (**1**)*

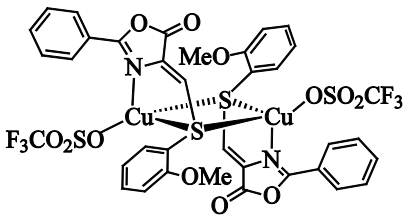


1

Ansatz und Durchführung entsprachen der allgemeinen Synthesevorschrift C. Der Komplex wurde als oranges Pulver (88 mg, 0.10 mmol, 40%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Benzol-Lösung des Komplexes wurden orange Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 1.56 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_3), 3.29 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 7.66 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2H, 3-H^{Ph}), 7.79 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, 4-H^{Ph}), 7.85 (s, 1H, H^{vinyl}), 8.42 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, 2-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 15.7 (CH_3), 32.2 (CH_2), 122.3 (1-C^{Ph}), 127.3 (*C*=CH), 129.3 (2-C^{Ph}), 130.1 (3-C^{Ph}), 136.2 (4-C^{Ph}), 141.8 (C=*C*H), 158.6 (C=O), 165.8 (*C*-Ph). **^{15}N-NMR** (40 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = –199.0. **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = –77.1 (CF_3 . **MS** (ESI+, THF): *m/z* (%) = 743 (15) $[L_2Cu_2(SO_3CF_3)]^+$, 529 (100) $[L_2Cu]^+$, 296 (18) $[LCu]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2982 (w), 2936 (w), 1803 (s), 1621 (s), 1555 (m), 1489 (m), 1450 (m), 1344 (s), 1308 (vs), 1268 (s), 1236 (vs), 1202 (s), 1173 (vs), 1117 (w), 1049 (w), 1021 (vs), 986 (m), 847 (m), 836 (m), 783 (w), 700 (s), 637 (s), 514 (m) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{26}H_{22}N_2O_{10}S_4F_6Cu_2$: C 35.06, H 2.49, N 3.15, S 14.37; gefunden: C 35.15, H 2.67, N 3.24, S 14.19.

*IV.2.3.2 Synthese von [**L**^{PhOMe}Cu(SO_3CF_3)]$_2$ (**2**)*



2

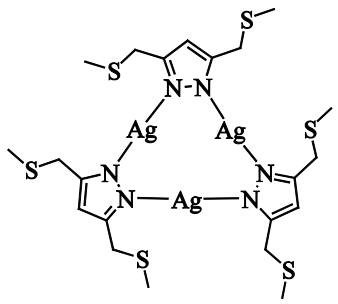
Ansatz und Durchführung entsprachen der allgemeinen Synthesevorschrift C. Der Komplex wurde als gelbes Pulver (102 mg, 0.10 mmol, 39%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Toluol-Lösung des Komplexes wurden gelbe Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 3.94 (s, 3H, OCH_3), 6.96-7.11 (m, 2H, 5,6-H^{Ar}), 7.41-7.56 (m, 2H, 3,4-H^{Ar}), 7.68 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2H, 3-C^{Ph}), 7.79 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, 4-C^{Ph}), 7.88 (s, 1H, H^{vinyl}), 8.46 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2H, 2-C^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 56.5 (OCH_3), 112.2 (5-C^{Ar}), 116.6 (1-C^{Ar}), 122.0 (6-C^{Ar}), 122.4 (1-C^{Ph}), 126.9 (*C*=CH), 129.4 (2-C^{Ph}), 130.1 (3-C^{Ph}), 132.8 (3-C^{Ar}), 133.8 (4-C^{Ar}), 136.2 (4-C^{Ph}), 142.5 (C=*C*H), 158.4 (2-C^{Ar}), 159.0 (C=O), 165.7 (*C*-Ph). **MS** (ESI+, THF): *m/z* (%) = 899 (5) $[L_2Cu_2(SO_3CF_3)]^+$, 685 (100) $[L_2Cu]^+$, 374 (37) $[LCu]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ =

3062 (w), 2965 (w), 1847 (m), 1811 (m), 1629 (s), 1549 (m), 1479 (m), 1344 (m), 1306 (s), 1263 (m), 1232 (s), 1217 (vs), 1175 (s), 1098 (s), 1023 (vs), 859 (m), 839 (m), 798 (s), 765 (s), 699 (m), 630 (m), 462 (m) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{36}H_{26}N_2O_{12}S_4F_6Cu_2$: C 41.26, H 2.50, N 2.67, S 12.24; gefunden: C 41.81, H 2.43, N 2.66, S 12.10.

IV.2.4 Synthese der Komplexe vom Typ $[L^xM^1]_3$ (M^1 = Ag, Au)

IV.2.4.1 Synthese von $[L^{1H}Ag]_3$ (3^H)

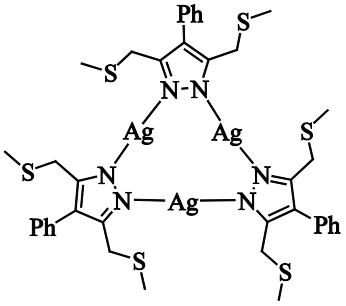


3^H

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 2.00 mmol). Der Komplex wurde als hellgrauer Feststoff (0.50 g, 1.70 mmol, 85%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan/ Aceton-Lösung (1:1) des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 2.08 (s, 6H, CH_3), 3.74 (s, 4H, CH_2), 6.18 (s, 1H, H^{pz}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 15.5 (CH_3), 31.4 (CH_2), 103.9 (4-C^{pz}), 149.6 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 886 (12) $[L_3Ag_3+H]^+$, 485 (100) $[LAg+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1585 (37) $[L_5Ag_6]^+$, 1289 (78) $[L_4Ag_5]^+$, 993 (100) $[L_3Ag_4]^+$, 886 (50) $[L_3Ag_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3434 (vs), 2965 (w), 2911 (m), 2360 (s), 2343 (m), 1638 (m), 1509 (m), 1486 (m), 1424 (s), 1399 (m), 1356 (w), 1236 (m), 1165 (m), 1136 (s), 1036 (m), 970 (w), 954 (w), 785 (s), 741 (m), 686 (w), 668 (w), 592 (w) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{21}H_{33}N_6S_6Ag_3$: C 28.48, H 3.76, N 9.49, S 21.73; gefunden: C 28.54, H 3.72, N 9.46, S 21.32.

*IV.2.4.2 Synthese von [**L**^{1Ph}Ag]$_3$ (**3**^{Ph})*

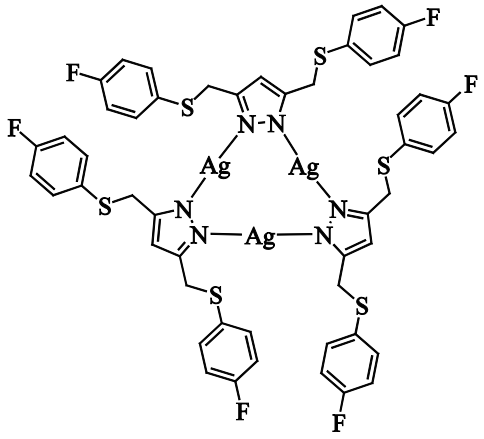


3^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 7.57 mmol. Der Komplex wurde als hellgrauer Feststoff (2.05 g, 5.54 mmol, 73%) erhalten.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 2.04 (s, 6H, CH_3), 3.82 (s, 4H, CH_2), 7.28-7.45 (m, 5H, Ph). ^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 15.7 (CH_3), 30.0 (CH_2), 119.6 (4-C^{pz}), 126.4 (4-C^{Ph}), 128.6 (2-C^{Ph}), 130.0 (3-C^{Ph}), 134.3 (1-C^{Ph}), 146.6 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 743 (29) $[L_2Ag_2+H]^+$, 637 (100) $[L_2Ag+H]^+$, 373 (68) $[LAg+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1593 (65) $[L_4Ag_5]^+$, 1221 (100) $[L_3Ag_4]^+$, 851 (55) $[L_2Ag_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 (vs), 2911 (m), 1630 (w), 1602 (s), 1539 (m), 1422 (s), 1350 (w), 1233 (w), 1016 (s), 813 (w), 753 (m), 702 (vs) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 249 ($1.7 \cdot 10^{4}$). **EA** berechnet (%) für $C_{39}H_{45}N_6S_6Ag_3 \cdot 1/4\ CH_2Cl_2$: C 41.65, H 4.05, N 7.43, S 16.96; gefunden: C 42.20, H 3.98, N 7.53, S 16.90.

*IV.2.4.3 Synthese von [**L**^{2H}Ag]$_3$ (**4**^{H})*

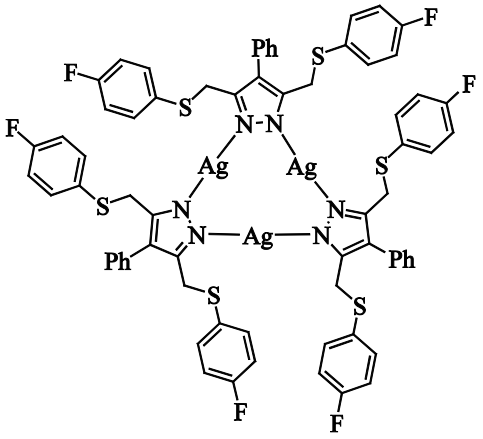


4^{H}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 10.08 mmol. Der Komplex wurde als blass gelber Feststoff (0.85 g, 1.87 mmol, 94%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.01 (s, 4H, CH_2), 6.02 (s, 1H, H^{pz}), 6.89 (t, $^{3}J_{H,H}$ = $^{3}J_{H,F}$ = 8.8 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.21 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.8 Hz, $^{4}J_{H,F}$ = 5.2 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 33.1 (CH_2), 103.9 (4-C^{pz}), 116.1 (d, $^{2}J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 130.5 (d, $^{4}J_{C,F}$ = 4 Hz, 1-C^{Ar}), 132.6 (d, $^{3}J_{C,F}$ = 8 Hz, 2-C^{Ar}), 149.6 (3,5-C^{pz}), 162.1 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 246 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = –114.5. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 805 (100) $[L_2Ag+2H]^+$, 498 (30) $[LAg+K]^+$, 455 (87) $[LAg+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1366 (100) $[L_3Ag_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1588 (m), 1492 (vs), 1430 (w), 1412 (w), 1397 (w), 1225 (vs), 1156 (m), 1089 (m), 1013 (w), 819 (s), 789 (m), 754 (w), 627 (m), 618 (w), 510 (w), 501 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 288 ($1.8\cdot10^{3}$), 256 ($1.2\cdot10^{4}$). **EA** berechnet (%) für $C_{51}H_{39}N_6S_6F_6Ag_3$: C 44.85, H 2.88, N 6.15, S 14.09; gefunden: C 44.35, H 2.93, N 6.01, S 13.86.

*IV.2.4.4 Synthese von [**L**^{2Ph}Ag]$_3$ (**4**^{Ph})*

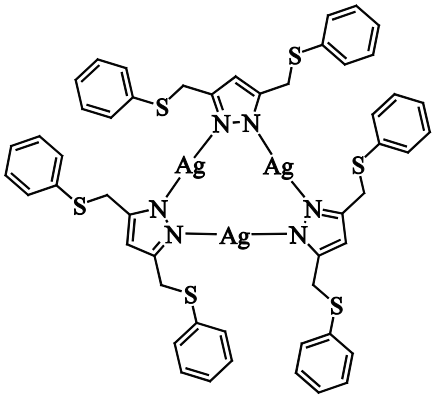


4^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 1.00 mmol. Der Komplex wurde als blass gelber Feststoff (0.47 g, 0.89 mmol, 89%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.11 (s, 4H, CH_2), 6.85 (t, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.7 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 6.98 (dd, $^{3,4}J_{H,H}$ = 8.1, 1.5 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.13 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.3 Hz, 4H, 2-H^{Ar}), 7.22-7.38 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 31.7 (CH_2), 116.1 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 119.8 (4-C^{pz}), 126.7 (4-C^{Ph}), 128.7 (2-C^{Ph}), 129.7 (3-C^{Ph}), 130.2 (d, $^4J_{C,F}$ = 3 Hz, 1-C^{Ar}), 133.0 (d, $^3J_{C,F}$ = 8 Hz, 2-C^{Ar}), 133.4 (1-C^{Ph}), 146.4 (3,5-C^{pz}), 162.2 (d, $^1J_{C,F}$ = 247 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = –114.5. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 957 (100) $[L_2Ag+2H]^+$, 533 (45) $[LAg+H]^+$, 109 (35) $[Ag]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1594 (100) $[L_3Ag_3]^+$, 1062 (19) $[L_2Ag_2]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1604 (w), 1542 (w), 1489 (vs), 1435 (w), 1396 (w), 1346 (w), 1225 (vs), 1155 (m), 1089 (m), 1044 (w), 1015 (m), 817 (s), 753 (w), 702 (s), 629 (m), 513 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 243 (314 $\cdot 10^4$). **EA**: berechnet (%) für $C_{69}H_{51}N_6S_6F_6Ag_3 \cdot 3/5\ Et_2O \cdot 2/5\ CH_2Cl_2$: C 51.66, H 3.49, N 5.04, S 11.50; gefunden: C 50.98, H 3.48, N 4.98, S 11.53.

IV.2.4.5 Synthese von [L^{3H}Ag]$_3$ (5^H)



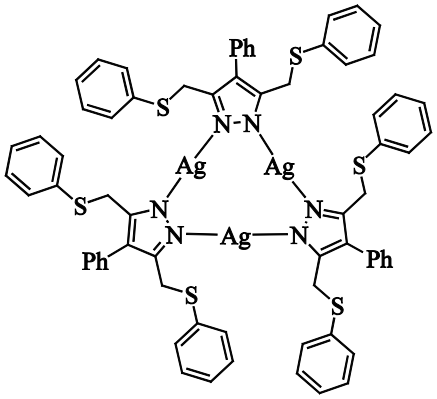
5^H

5^H ist literaturbekannt,[50] wurde jedoch in dieser Arbeit über eine alternative Syntheseroute dargestellt.

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 3.20 mmol. Der Komplex wurde als weißer Feststoff (1.12 g, 2.68 mmol, 84%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.04 (s, 4H, CH_2), 6.13 (s, 1H, H^{pz}), 7.13-7.27 (m, 10H, H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 31.8 (CH_2), 103.6 (4-C^{pz}), 126.4 (4-C^{Ar}), 129.0 (2-C^{Ar}), 129.4 (3-C^{Ar}), 136.0 (1-C^{Ar}), 149.6 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 863 (48) $[L_2Ag+2H]^+$, 419 (100) $[LAg+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1365 (36) $[L_3Ag_4]^+$, 1258 (100) $[L_3Ag_3]^+$, 838 (78) $[L_2Ag_2]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2917 (m), 2849 (m), 1631 (w), 1582 (m), 1511 (w), 1480 (s), 1438 (m), 1412 (w), 1262 (w), 1232 (w), 1087 (m), 1071 (m), 1025 (m), 799 (m), 735 (vs), 689 (s), 472 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 257 10 (2.1 ^{4}). **EA** berechnet (%) für $C_{51}H_{45}N_6S_6Ag_3 \cdot 1/2\ CH_2Cl_2$: C 48.69, H 3.61, N 6.68, S 15.29; gefunden: C 48.28, H 3.44, N 6.64, S 14.81.

*IV.2.4.6 Synthese von [**L**^{3Ph}Ag]$_3$ (**5**^{Ph})*

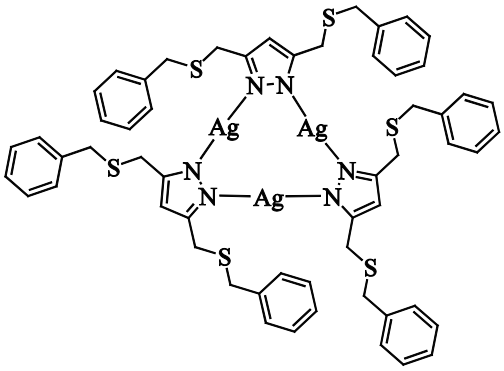


5^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 2.58 mmol. Der Komplex wurde als beiger Feststoff (1.06 g, 2.15 mmol, 83%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan/ Acetonitril-Lösung (1:1) des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.15 (s, 4H, CH_2), 7.14-7.18 (m, 2H, 2-H^{Ph}), 7.26-7.38 (m, 15H, H^{Ar,Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 30.7 (CH_2), 119.2 (4-C^{pz}), 126.6 (4-C^{Ph}), 126.7 (4-C^{Ar}), 128.7 (2-C^{Ph}), 129.0 (3-C^{Ar}), 129.9 (3-C^{Ph}), 130.1 (2-C^{Ar}), 133.8 (1-C^{Ph}), 135.6 (1-C^{Ar}), 146.3 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 885 (100) $[L_2Ag_2+H]^+$, 495 (96) $[L_2Ag+2H]^+$, 107 (42) $[Ag]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1486 (100) $[L_3Ag_3]^+$, 990 (83) $[L_2Ag_2]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1601 (m), 1580 (m), 1540 (w), 1477 (s), 1435 (s), 1410 (m), 1346 (m), 1294 (w), 1226 (w), 1178 (w), 1153 (w), 1110 (m), 1086 (s), 1067 (m), 1042 (m), 1016 (s), 998 (m), 812 (m), 735 (vs), 700 (vs), 688 (vs), 472 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ[nm] (ε[M^{-1}cm^{-1}]) = 253 (3.10^4). **EA** berechnet (%) für $C_{69}H_{57}N_6S_6Ag_3$: C 55.76, H 3.87, N 5.65, S 12.94; gefunden: C 55.69, H 3.80, N 5.61, S 13.12.

*IV.2.4.7 Synthese von [**L**^{4H}Ag]$_3$ (**6**^{H})*



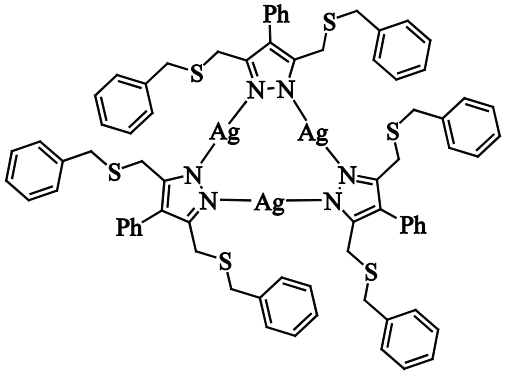
6^{H}

6^{H} ist literaturbekannt,[50] wurde jedoch in dieser Arbeit über eine alternative Syntheseroute dargestellt.

Die Durchführung erfolgte gemäß allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 2.94 mmol. Der Komplex wurde als beiger Feststoff (1.17 g, 2.62 mmol, 89%) erhalten.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 3.69 (s, 8H, CH_2^{pz},CH_2), 6.14 (s, 1H, H^{pz}), 7.21-7.35 (m, 10H, H^{Ar}). ^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 28.8 (CH_2^{pz}), 36.0 (CH_2), 104.1 (4-C^{pz}), 127.2 (4-C^{Ar}), 128.7 (2-C^{Ar}), 129.3 (3-C^{Ar}), 138.2 (1-C^{Ar}), 149.4 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1450 (18) $[L_3Ag_4]^+$, 789 (100) $[L_2Ag+2H]^+$, 44 (41) $[LAg+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1449 (74) $[L_3Ag_4–H]^+$, 1342 (60) $[L_3Ag_3]^+$, 1251 (77) $[L_3Ag_3–CH_2Ph]^+$, 1003 (81) $[L_2Ag_3–H]^+$, 894 (100) $[L_2Ag_2]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 2957 (w), 2916 (s), 2848 (m), 1599 (w), 1513 (m), 1493 (s), 1473 (m), 1463 (m), 1450 (s), 1416 (m), 1400 (m), 1344 (w), 1261 (m), 1227 (m), 1128 (m), 1109 (m), 1069 (m), 1028 (m), 801 (m), 788 (m), 767 (m), 735 (s), 695 (vs), 564 (w) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{57}H_{57}N_6S_6Ag_3$: C 51.01, H 4.28, N 6.26, S 14.34; gefunden: C 50.76, H 4.13, N 6.20, S 14.62.

*IV.2.4.8 Synthese von [**L**^{4Ph}Ag]$_3$ (**6**^{Ph})*

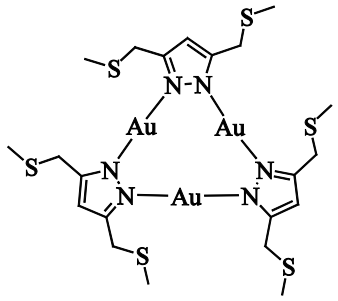


6^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 2.00 mmol. Der Komplex wurde als weißer Feststoff (0.78 g, 1.74 mmol, 87%) erhalten.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 3.65 (s, 4H, CH_2^{pz}), 3.77 (s, 4H, CH_2), 7.05-7.12 (m, 4H, 2-H^{Ar}), 7.13-7.19 (m, 6H, 3,4-H^{Ar}), 7.22 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 7.8, 6.9 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.26-7.41 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}). ^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 27.4 (CH_2^{pz}), 36.3 (CH_2), 119.2 (4-C^{pz}), 126.4 (4-C^{Ph}), 127.0 (4-C^{Ar}), 128.5 (3-C^{Ar}), 128.7 (2-C^{Ph}), 129.1 (2-C^{Ar}), 129.8 (3-C^{Ph}), 133.9 (1-C^{Ph}), 138.1 (1-C^{Ar}), 145.7 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1047 (14) $[L_2Ag_2+H]^+$, 942 (100) $[L_2Ag+2H]^+$, 525 (80) $[LAg+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1571 (24) $[L_3Ag_3]^+$, 1479 (67), 1155 (82) $[L_2Ag_3–H]^+$, 1046 (100) $[L_2Ag_2]^+$, 941 (58) $[L_2Ag+H]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 2916 (m), 2848 (w), 1601 (m), 1539 (m), 1491 (m), 1473 (w), 1452 (m), 1435 (m), 1413 (m), 1343 (w), 1261 (m), 1229 (m), 1197 (w), 1153 (w), 1112 (m), 1088 (m), 1067 (s), 1041 (m), 1027 (m), 1016 (s), 915 (w), 804 (m), 768 (m), 750 (s), 698 (vs), 619 (w), 581 (w), 557 (w), 467 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 253 ($1.7 \cdot 10^{4}$). **EA** berechnet (%) für $C_{75}H_{69}N_6S_6Ag_3$: C 57.47, H 4.44, N 5.36, S 12.25; gefunden: C 56.86, H 4.44, N 5.31, S 12.26.

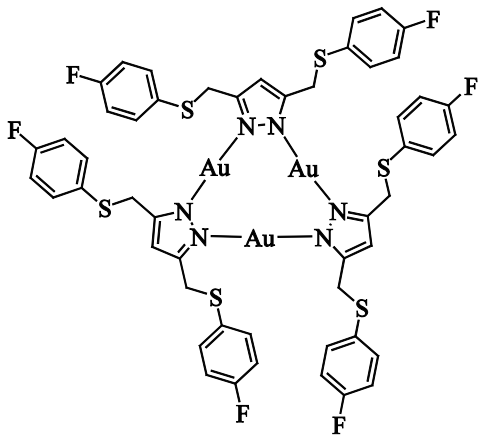
*IV.2.4.9 Synthese von [**L**^{1H}Au]$_3$ (**7**^{H})*



Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.34 mmol. Abweichend zur Synthesevorschrift E wurde die Reaktionslösung nur 29 h bei RT gerührt. Der Komplex **7**^{H} wurde in einem Gemisch mit **3**^{H} erhalten, das nicht voneinander getrennt werden konnte.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 2.08 (s, 6H, CH_3^{Ag}), 2.11 (s, 6H, CH_3^{Au}), 3.70 (s, 4H, CH_2^{Ag}), 3.73 (s, 4H, CH_2^{Au}), 6.19 (s, 1H, $H^{pz,Ag}$), 6.46 (s, 1H, $H^{pz,Au}$). ^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 15.6 ($CH_3^{Ag,Au}$), 29.84 (CH_2^{Ag}), 30.5 (CH_2^{Au}), 103.5 (4-$C^{pz,Ag}$), 105.1 (4-$C^{pz,Au}$), 149.2 (3,5-$C^{pz,Ag,Au}$).

*IV.2.4.10 Synthese von [**L**^{2H}Au]$_3$ (**8**^{H})*



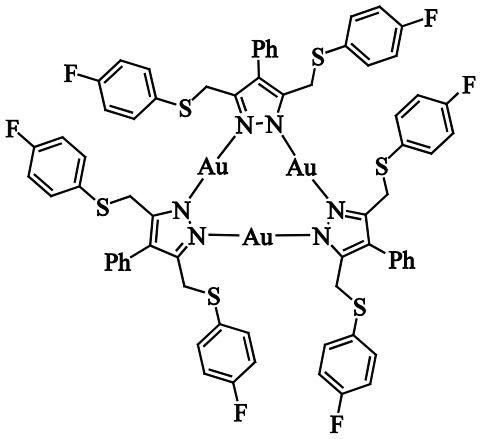
8^{H}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.44 mmol. Der Komplex wurde als blass grauer Feststoff (0.21 g, 0.38 mmol, 86%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-

Lösung des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.01 (s, 4H, CH_2), 6.11 (s, 1H, H^{pz}), 6.93 (t, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.8 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.26 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.2 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 32.9 (CH_2), 105.8 (4-C^{pz}), 116.3 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 129.8 (1-C^{Ar}), 133.6 (d, $^3J_{C,F}$ = 8 Hz, 2-C^{Ar}), 148.4 (3,5-C^{pz}), 162.5 (d, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = –114.1. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1632 (100) $[L_3Au_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1589 (m), 1492 (vs), 1408 (w), 1372 (w), 1226 (s), 1156 (m), 1130 (w), 1088 (m), 1051 (w), 1013 (w), 816 (s), 729 (w), 627 (m), 501 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 240 (813 10^4). **EA** berechnet (%) für $C_{51}H_{39}N_6S_6F_6Au_3$·1/6 Et_2O: C 37.70, H 2.49, N 5.11, S 11.67; gefunden: C 37.71, H 2.52, N 5.09, S 11.90.

*IV.2.4.11 Synthese von [**L**^{2Ph}Au]$_3$ (**8**^{Ph})*



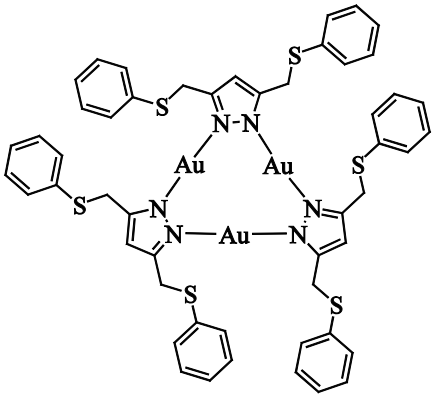
8^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.38 mmol. Der Komplex wurde als blass gelber Feststoff (207 mg, 0.33 mmol, 89%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Chloroform-Lösung des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.05 (s, 4H, CH_2), 6.82-6.91 (m, 6H, 3-H^{Ar}, 2-H^{Ph}), 7.19 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.3 Hz, 4H, 2-H^{Ar}), 7.27-7.29 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}). **^{13}C-**

NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 31.4 (CH_2), 116.1 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 121.4 (4-C^{pz}), 127.2 (4-C^{Ph}), 128.6 (2-C^{Ph}), 129.8 (3-C^{Ph}), 129.9 (d, $^4J_{C,F}$ = 1 Hz, 1-C^{Ar}), 132.3 (1-C^{Ph}), 133.1 (d, $^3J_{C,F}$ = 8 Hz, 2-C^{Ar}), 145.7 (3,5-C^{pz}), 162.5 (d, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = –114.1. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2180 (30), 2057 (27) $[L_3Au_4]^+$, 1899 (100) $[L_3Au_3+K]^+$, 1883 (80) $[L_3Au_3+Na]^+$, 1722 (46). **MS** (FD): *m/z* (%): 1860 (100) $[L_3Au_3]^+$, 1734 (28) $[L_3Au_3\text{-}SC_6H_4F+H]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (w), 3059 (w), 1604 (m), 1588 (s), 1547 (w), 1489 (vs), 1439 (m), 1397 (m), 1371 (m), 1294 (w), 1227 (vs), 1156 (s), 1090 (m), 1050 (w), 1021 (m), 1012 (m), 826 (vs), 781 (w), 754 (m), 703 (s), 629 (m), 513 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 243 ($1.0\cdot10^5$). **EA**: berechnet (%) für $C_{69}H_{51}N_6S_6F_6Au_3$: C 44.52, H 2.76, N 4.51, S 10.34; gefunden: C 44.49, H 2.81, N 4.51, S 10.38.

IV.2.4.12 Synthese von [L^{3H}Au]$_3$ (9^H)



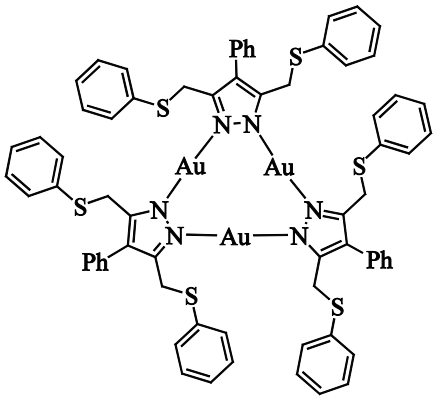
9^H

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.95 mmol. Der Komplex wurde als hellgrauer Feststoff (0.48 g, 0.95 mmol, 99%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Chloroform Lösung des Komplexes wurden farblose Kristalle erhalten, die jedoch nicht in einkristalliner Form vorlagen.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.01 (s, 4H, CH_2), 6.25 (s, 1H, H^{pz}), 7.16-7.27 (m, 10H, H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 31.4 (CH_2), 105.5 (4-C^{pz}), 126.8 (4-C^{Ar}), 129.1 (2-C^{Ar}), 130.0 (3-C^{Ar}), 135.6 (1-C^{Ar}), 148.6 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1563 (50) $[L_3Au_3+K]^+$, 1547 (55) $[L_3Au_3+Na]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1524

(100) $[L_3Au_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1582 (m), 1525 (w), 1477 (s), 1438 (s), 1406 (w), 1372 (m), 1233 (w), 1177 (w), 1087 (m), 1069 (w), 1024 (m), 806 (w), 736 (vs), 689 (vs), 471 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 246 (2.210 ^{4}). **EA** berechnet (%) für $C_{51}H_{45}N_6S_6Au_3$: C 40.15, H 2.98, N 5.51, S 12.58; gefunden: C 39.25, H 3.00, N 5.45, S 12.65.

*IV.2.4.13 Synthese von [**L**^{3Ph}Au]$_3$ (**9**^{Ph})*

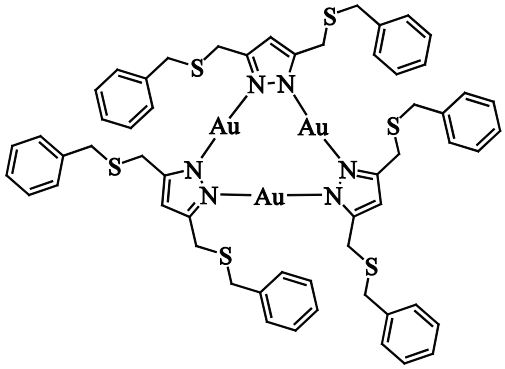


9^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.30 mmol. Der Komplex wurde als beiger Feststoff (0.14 g, 0.28 mmol, 95%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Tetrahydrofuran-Lösung des Komplexes wurden gelbliche Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 4.11 (s, 4H, CH_2), 7.04-7.07 (m, 2H, 3-H^{Ph}), 7.15-7.19 (m, 10H, H^{Ar}), 7.28-7.30 (m, 3H, 2,4-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 30.5 (CH_2), 121.1 (4-C^{pz}), 126.9 (4-C^{Ar}), 127.1 (4-C^{Ph}), 128.6 (2-C^{Ph}), 129.0 (2-C^{Ar}), 129.9 (3-C^{Ph}), 130.9 (3-C^{Ar}), 132.6 (1-C^{Ph}), 135.5 (1-C^{Ar}), 145.5 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1791 (28) $[L_3Au_3+K]^+$, 1775 (21) $[L_3Au_3+Na]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1752 (100) $[L_3Au_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 1693 (w), 1603 (m), 1578 (m), 1545 (m), 1477 (s), 1437 (vs), 1419 (m), 1369 (m), 1296 (w), 1229 (m), 1184 (w), 1155 (w), 1127 (w), 1086 (m), 1069 (m), 1049 (m), 1021 (s), 999 (w), 920 (w), 827 (w), 736 (vs), 702 (vs), 689 (vs), 615 (w), 577 (m), 489 (m), 471 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 250 (1.510 ^{5}). **EA** berechnet (%) für $C_{69}H_{57}N_6S_6Au_3 \cdot 1/4\ Et_2O$: C 47.44, H 3.39, N 4.74, S 10.83; gefunden: C 47.10, H 3.39, N 4.74, S 10.65.

*IV.2.4.14 Synthese von [**L**^{4H}Au]$_3$ (**10**^{H})*

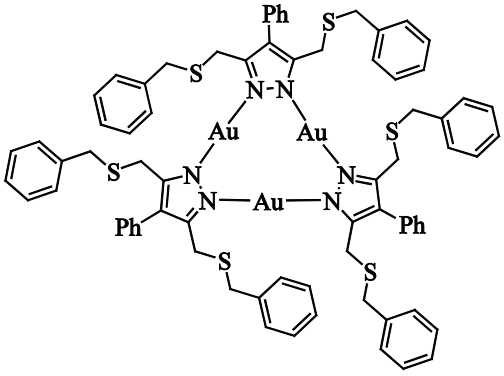


10^{H}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.45 mmol. Das Produkt wurde als blass gelber Feststoff (217 mg, 0.40 mmol, 90%) erhalten.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 3.60 (s, 4H, CH_2^{pz}), 3.70 (s, 4H, CH_2), 6.37 (s, 1H, H^{pz}), 7.22-7.35 (m, 10H, H^{Ar}). ^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 28.2 (CH_2^{pz}), 36.5 (CH_2), 105.5 (4-C^{pz}), 127.2 (4-C^{Ar}), 128.7 (3-C^{Ar}), 129.3 (2-C^{Ar}), 137.8 (1-C^{Ar}), 149.0 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2341 (47) $[L_4Au_5]^+$, 804 (56), 413 (100). **MS** (FD): *m/z* (%) = 1608 (100) $[L_3Au_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3434 (m), 3057 (w), 3024 (m), 2943 (w), 2911 (w), 1601 (w), 1522 (m), 1493 (s), 1475 (w), 1450 (s), 1432 (w), 1414 (m), 1402 (m), 1371 (w), 1228 (w), 1180 (w), 1138 (m), 1069 (m), 1029 (w), 803 (m), 777 (w), 766 (w), 731 (s), 696 (vs), 564 (w) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{57}H_{57}N_6S_6Au_3 \cdot 2/3\ CH_2Cl_2$: C 41.58, H 3.53, N 5.05, S 11.53; gefunden: C 41.42, H 3.49, N 5.06, S 11.53.

*IV.2.4.15 Synthese von [**L**^{4Ph}Au]$_3$ (**10**^{Ph})*



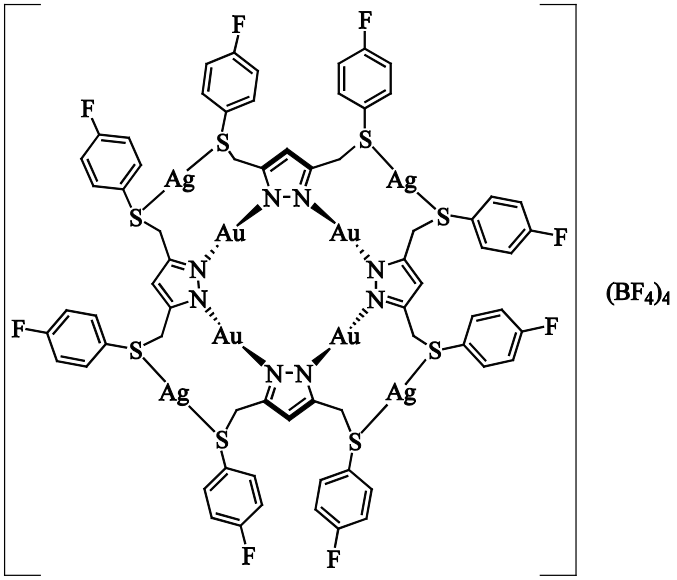
10^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.00 eq = 0.38 mmol. Der Komplex wurde als gelblicher Feststoff (175 mg, 0.29 mmol, 75%) erhalten. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Chloroform-Lösung des Komplexes wurden gelbliche Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 3.67 (s, 4H, CH_2^{pz}), 3.76 (s, 4H, CH_2), 7.06-7.09 (m, 4H, 2-H^{Ar}), 7.16-7.17 (m, 6H, 3,4-H^{Ar}), 7.23-7.25 (m, 2H, 3-H^{Ph}), 7.33-7.35 (m, 3H, 2,4-H^{Ph}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 27.3 (CH_2^{pz}), 36.8 (CH_2), 120.3 (4-C^{pz}), 127.0 (4-C^{Ph}, 4-C^{Ar}), 128.5 (3-C^{Ar}), 128.9 (2-C^{Ph}), 129.0 (2-C^{Ar}), 130.1 (3-C^{Ph}), 133.0 (1-C^{Ph}), 138.0 (1-C^{Ar}), 146.3 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2472 (39) $[L_4Au_4+Na]^+$, 1859 (92) $[L_3Au_4+Na]^+$, 943 (63), 481 (100). **MS** (FD): *m/z* (%) = 1836 (100) $[L_3Au_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (w), 3025 (w), 1603 (s), 1542 (m), 1491 (s), 1452 (m), 1438 (m), 1409 (w), 1370 (m), 1231 (m), 1188 (w), 1070 (m), 1020 (m), 768 (m), 751 (s), 700 (vs), 564 (m), 470 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 253 ($1.7 \cdot 10^4$). **EA** berechnet (%) für $C_{75}H_{69}N_6S_6Au_3 \cdot 1/2\ CHCl_3$: C 47.79, H 3.69, N 4.43, S 10.14; gefunden: C 47.78, H 3.70, N 4.46, S 10.12.

IV.2.5 Synthese von Komplexen des Typs $[L^{x}AuAg(Y)]_4$

IV.2.5.1 Synthese von $[L^{2H}AuAg(BF_4)]_4$ (11^H)



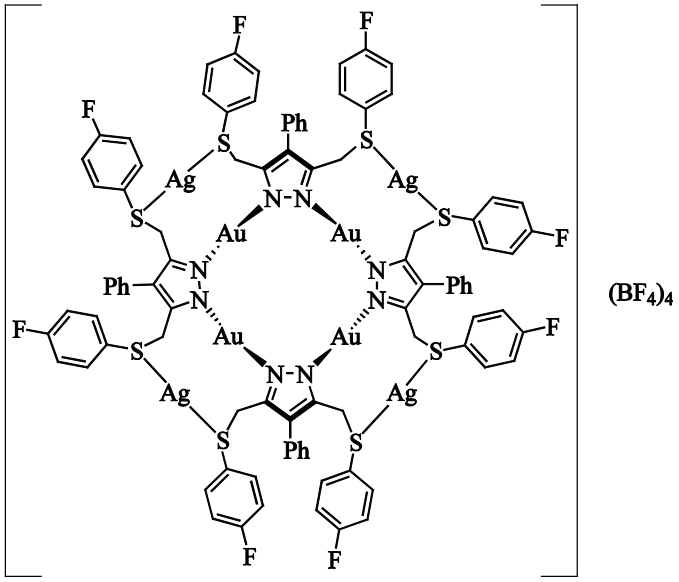
11^H

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (21 mg, 11 µmol, 36%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.96 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.0 Hz, 2H, CH_2), 4.88 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.1 Hz, 2H, CH_2), 5.90 (s, 1H, H^{pz}), 7.14 (t, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.7 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.70 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, $^3J_{H,F}$ = 5.0 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 35.5 (CH_2), 110.9 (4-C^{pz}), 117.5 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 123.5 (d, $^4J_{C,F}$ = 3 Hz, 1-C^{Ar}), 137.0 (d, $^3J_{C,F}$ = 9 Hz, 2-C^{Ar}), 146.1 (3,5-C^{pz}), 164.5 (d, $^1J_{C,F}$ = 252 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –148.2 ($^{11}BF_4$), –148.1 ($^{10}BF_4$), -109.5 (Ar-F). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2373 (10) $[L_4Au_5]^+$, 2089 (8) $[L_4Au_3Ag+H]^+$, 1829 (10) $[L_3Au_4]^+$, 1741 (100) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1651 (20) $[L_3Au_2Ag_2]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 2478 (3) $[L_4Au_4Ag_2(BF_4)]^+$, 2285 (8) $[L_4Au_4Ag]^+$, 2065 (8), 1935 (55), 1741 (100) $[L_3Au_3Ag]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3454 (w), 1628 (w), 1589 (m), 1528 (w), 1491 (vs), 1422 (m), 1400 (m), 1370 (m), 1293 (w), 1232 (s), 1160 (s), 1082 (s), 1055 (s), 1011 (s), 832 (s), 724 (w), 629 (w), 517 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 289 (3.010 ^{4}), 242 (7.610 ^{4}). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 299 (0.62), 253 (0.83),

223 (0.93). **EA** berechnet (%) für $C_{68}H_{52}N_8S_8F_{24}B_4Au_4Ag_4$: C 27.65, H 1.77, N 3.80, S 8.67; gefunden: C 27.60, H 1.80, N 3.75, S 9.10.

*IV.2.5.2 Synthese von [**L**^{2Ph}AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**11**^{Ph})*



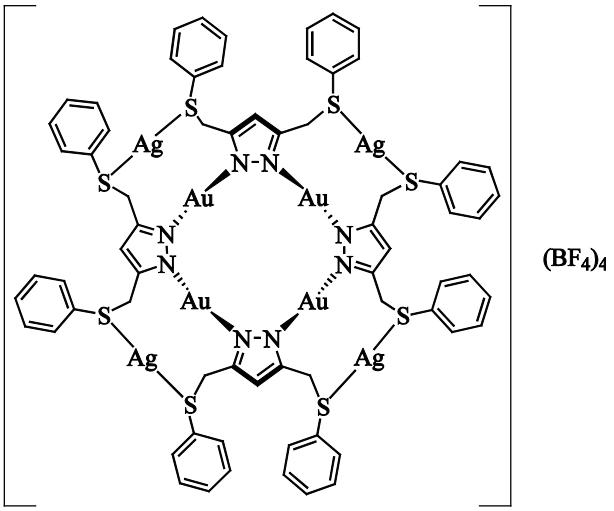
11^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde aus dem hellgrauen Rohprodukt (35 mg, 14 µmol, 107%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.08 (d, $^2J_{H,H}$ = 10.8 Hz, 2H, CH_2), 4.87 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 2H, CH_2), 6.48 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.05 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.20-7.23 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}), 7.60 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.8, 5.0 Hz 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 34.3 (CH_2), 117.6 (d, $^2J_{C,F}$ = 23 Hz, 3-C^{Ar}), 123.1 (1-C^{Ar}), 126.2 (4-C^{pz}), 128.3 (4-C^{Ph}), 129.0 (3-C^{Ph}), 129.7 (2-C^{Ph}), 130.1 (1-C^{Ph}), 137.3 (d, $^3J_{C,F}$ = 9 Hz, 2-C^{Ar}), 144.0 (3,5-C^{pz}), 164.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 252 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –148.0 (^{11}BF$_4$), –148.0 (^{10}BF$_4$), -109.6 (Ar-F). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2783 (10) $[L_4Au_4Ag_2(BF_4)]^+$, 2589 (100) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1969 (29) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1349 (13) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1588 (45) $[L_4Au_5Ag_3(BF_4)_2]^{2+}$, 1544 (100) $[L_4Au_4Ag_4(BF_4)_2]^{2+}$, 1499 (32), 1466 (31) $[L_4Au_4Ag_3BF_4]^{2+}$, 1402 (22), 1136 (24) $[L_3Au_3Ag_2(BF_4)]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 (s), 2963 (w), 1632 (w), 1587 (m), 1492 (vs), 1441 (w), 1400 (w), 1384 (w), 1365 (w), 1259 (m),

1234 (s), 1161 (s), 1084 (vs), 1053 (vs), 1022 (vs), 830 (m), 817 (m), 755 (w), 704 (m), 628 (w), 517 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 285 (5.110^{4}), 245 (1.210^{5}). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 252 (0.85). **EA** berechnet (%) für $C_{92}H_{68}N_8S_8F_{24}B_4Au_4Ag_4$: C 33.87, H 2.12, N 3.44, S 7.85; gefunden: C 34.24, H 2.12, N 3.26, S 8.14.

*IV.2.5.3 Synthese von [**L**^{3H}AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**12**^{H})*



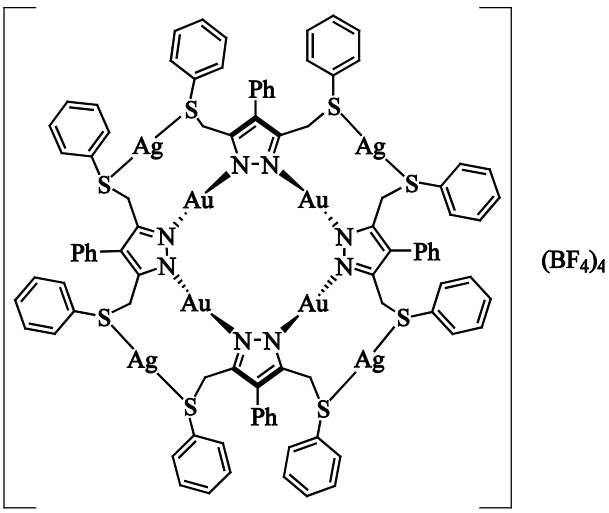
12^{H}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (54 mg, 26 µmol, 85%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 4.01 (d, $^{2}J_{H,H}$ = 13.1 Hz, 2H, CH_2), 4.88 (d, $^{2}J_{H,H}$ = 13.0 Hz, 2H, CH_2), 5.92 (s, 1H, H^{pz}), 7.40-7.45 (m, 8H, H^{Ar}), 7.66 (dd, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{H,H}$ = 1.4 Hz, 2H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 35.3 (CH_2), 110.8 (4-C^{pz}), 128.4 (1-C^{Ar}), 130.3 (2-C^{Ar}), 130.8 (4-C^{Ar}), 134.3 (3-C^{Ar}), 146.4 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = –148.8 ($^{11}BF_4$), –148.7 ($^{10}BF_4$). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2427 (20) $[L_4Au_4Ag_3Cl_2]^+$, 2285 (100) $[L_4Au_4Ag_2Cl]^+$, 2141 (20) $[L_4Au_4Ag]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 2141 (7) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1827 (27), 1721 (9) $[L_3Au_4]^+$, 1633 (100) $[L_3Au_3Ag]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1628 (m), 1578 (w), 1528 (w), 1474 (m), 1440 (m), 1412 (w), 1282 (w), 1243 (w), 1176 (m), 1082 (vs), 1059 (vs), 1000 (s),

804 (w), 747 (m), 689 (m), 520 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 248 ($1.1 \cdot 10^4$). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 260 (0.82), 224 (0.90). **EA** berechnet (%) für $C_{68}H_{60}N_8S_8F_{16}B_4Au_4Ag_4 \cdot 3/5\ Et_2O$: C 29.26, H 2.34, N 3.95, S 9.01; gefunden: C 29.25, H 2.35, N 3.90, S 9.05.

*IV.2.5.4 Synthese von [**L**^{3Ph}AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**12**^{Ph})*



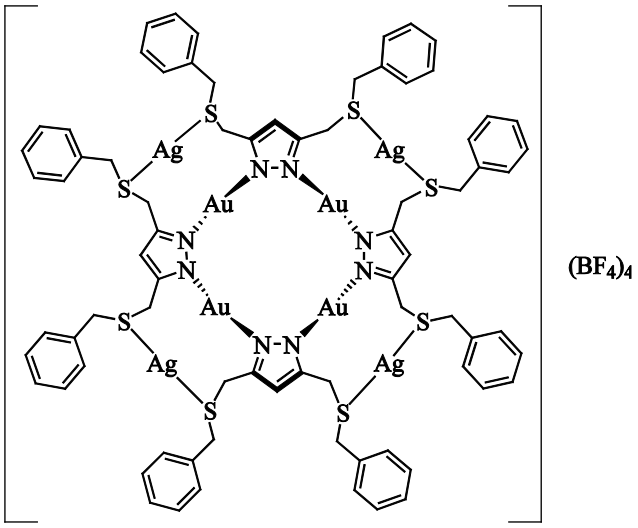
12^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (63 mg, 27 µmol, 90%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.09 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 2H, CH_2), 4.91 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 2H, CH_2), 6.47 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.16 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, 3-H^{Ph}), 7.22 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, 4-H^{Ph}), 7.34 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.43 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, 4-H^{Ar}), 7.57 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 33.9 (CH_2), 126.0 (4-C^{pz}), 127.9 (1-C^{Ar}), 128.0 (4-C^{Ph}), 128.8 (3-C^{Ph}), 129.9 (2-C^{Ph}), 130.2 (1-C^{Ph}), 130.4 (2-C^{Ar}), 130.9 (4-C^{Ar}), 134.6 (3-C^{Ar}), 144.2 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –148.4 ($^{11}BF_4$), –148.3 ($^{10}BF_4$). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2589 (100) $[L_4Au_4Ag_2Cl]^+$, 2445 (15), 2360 (37) $[L_4Au_4+Na]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1628 (m), 1604 (m), 1577 (m), 1547 (w), 1440 (s), 1416 (m), 1367 (m), 1298 (w), 1246 (m), 1184 (w), 1158 (m), 1082 (vs), 1060 (vs), 1021 (vs), 1001 (s), 927

(w), 821 (m), 781 (w), 745 (s), 702 (s), 688 (s), 615 (w), 579 (w), 520 (w), 490 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 286 ($2.9 \cdot 10^{4}$), 245 ($6.0 \cdot 10^{4}$). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 260 (0.92), 224 (0.96). **EA** berechnet (%) für $C_{92}H_{76}N_8S_8B_4F_{16}Au_4Ag_4 \cdot 3/4\ CH_2Cl_2 \cdot 3/8\ Et_2O$: C 35.13, H 2.56, N 3.51, S 8.01; gefunden: C 35.35, H 2.55, N 3.55, S 7.90.

*IV.2.5.5 Synthese von [L^{4H}AuAg(BF_4)]$_4$ (**13^H**)*



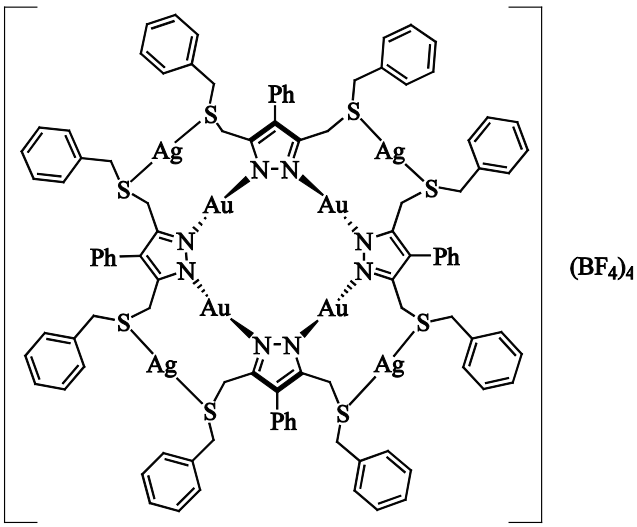
13^H

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde aus dem gelblichen Rohprodukt (33 mg, 15 µmol, 113%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 3.84 (dd, $^2J_{H,H}$ = 12.7, 5.7 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 4.09 (q, $^2J_{H,H}$ = 12.4 Hz, 4H, CH_2), 4.33 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 6.38 (s, 1H, H^{pz}), 7.29-7.31 (m, 6H, 2,4-H^{Ar}), 7.37-7.39 (m, 6H, 2,4-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 29.9 (CH_2^{pz}), 38.9 (CH_2), 110.7 (4-C^{pz}), 128.9 (4-C^{Ar}), 129.6 (3-C^{Ar}), 129.7 (2-C^{Ar}), 135.4 (1-C^{Ar}), 146.5 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = –149.1 ($^{11}BF_4$, $^{10}BF_4$). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2253 (16) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1717 (100) $[L_3Au_3Ag]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1465 (20) $[L_4Au_6Ag_2(BF_4)_2]^{2+}$, 1420 (67) $[L_4Au_5Ag_3(BF_4)_2]^{2+}$, 1375 (100) $[L_4Au_4Ag_4(BF_4)_2]^{2+}$, 1331 (30), 1278 (32) $[L_4Au_4Ag_3(BF_4)]^{2+}$, 1234 (24), 1010 (31) $[L_3Au_3Ag_3(BF_4)]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3445 (m), 2360 (w), 1628 (w), 1530 (w), 1493 (m), 1453 (m), 1423 (w), 1370 (w), 1258 (w), 1246

(w), 1180 (w), 1082 (vs), 1054 (vs), 802 (w), 771 (w), 730 (w), 703 (s), 670 (w), 520 (w) cm^{-1}.

*IV.2.5.6 Synthese von [**L**^{4Ph}AuAg(BF$_4$)]$_4$ (**13**^{Ph})*

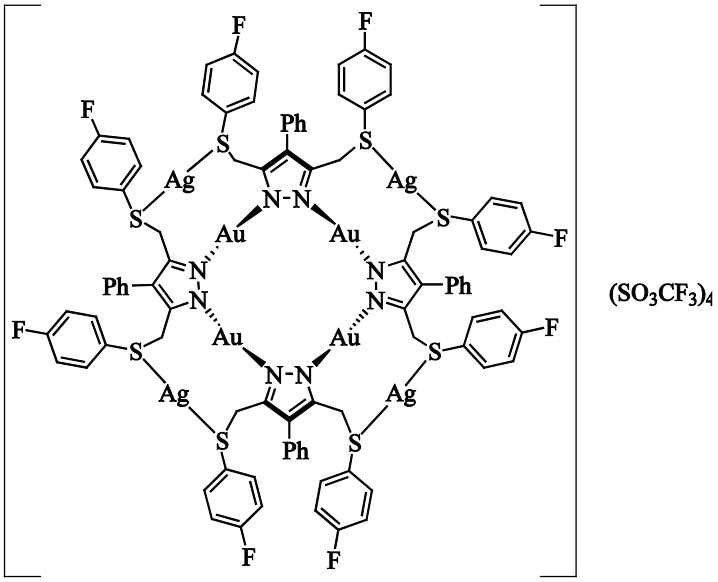


13^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde aus dem gelblichen Rohprodukt (33 mg, 15 µmol, 115%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.84 (d, $^2J_{H,H}$ = 11.5 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 3.95 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.5 Hz, 2H, CH_2), 4.17 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.6 Hz, 2H, CH_2), 4.41 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.8 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 7.01 (dd, $^3J_{H,H}$ = 7.7, 1.2 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), *7*.21-7.31 (m, 13H, $H^{Ar,Ph}$). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 28.9 (CH_2^{pz}), 39.5 (CH_2), 124.0 (4-C^{pz}), 128.3 (4-C^{Ph}), 128.8 (3-C^{Ph}), 129.5 (3-C^{Ar}), 129.6 (4-C^{Ar}), 129.6 (2-C^{Ar}), 129.8 (2-C^{Ph}), 130.6 (1-C^{Ph}), 135.5 (1-C^{Ar}), 144.3 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –148.9 ($^{11}BF_4$, $^{10}BF_4$). **MS** (ESI+; MeCN): *m/z* (%) = 1945 (90) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1333 (100) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$, 1026 (27) $[L_3Au_3Ag_2]^{2+}$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1572 (52) $[L_4Au_5Ag_3(BF_4)_2]^{2+}$, 1527 (100) $[L_4Au_4Ag_4(BF_4)_2]^{2+}$, 1483 (37) $[L_4Au_3Ag_5(BF_4)_2]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3455 (m), 3027 (w), 2917 (m), 2849 (m), 1626 (w), 1604 (m), 1493 (m), 1452 (m), 1440 (m), 1420 (m), 1364 (w), 1242 (w), 1179 (w), 1070 (m), 1080 (vs), 1058 (vs), 927 (w), 768 (w), 753 (w), 703 (s), 669 (w), 520 (w) cm^{-1}.

*IV.2.5.7 Synthese von [**L**^{2Ph}AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ (**14**^{Ph})*

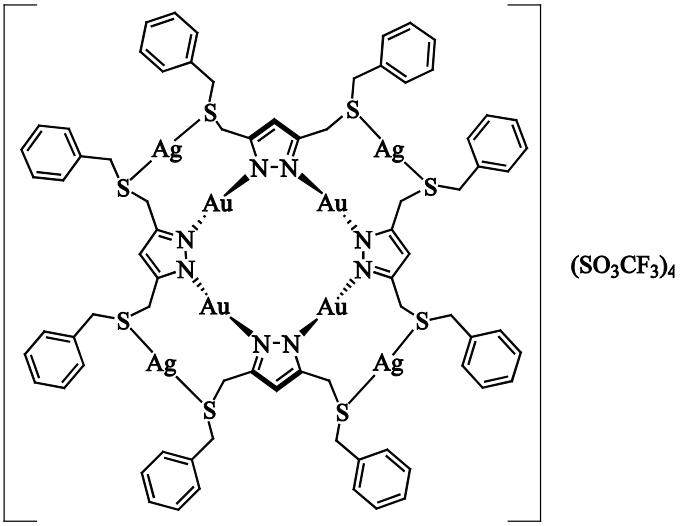


14^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde aus dem hellgrauen Rohprodukt (33 mg, 13 µmol, 94%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.07 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 2H, CH_2), 5.06 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 2H, CH_2), 6.62 (dd, $^3J_{H,H}$ = 7.5, 1.7 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 6.97 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.20-7.22 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}), 7.62 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.8, 5.1 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 34.7 (CH_2), 117.3 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 121.72 (d, $^1J_{C,F}$ = 320 Hz, CF_3), 123.8 (d, $^4J_{C,F}$ = 3 Hz, 1-C^{Ar}), 125.6 (4-C^{pz}), 128.1 (4-C^{Ph}), 129.0 (3-C^{Ph}), 129.7 (2-C^{Ph}), 130.4 (1-C^{Ph}), 137.1 (d, $^3J_{C,F}$ = 9 Hz, 2-C^{Ar}), 144.7 (3,5-C^{pz}), 164.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 251 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –110.2 (Ar-F), –77.8 (CF_3). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2847 (13) $[L_4Au_4Ag_2(SO_3CF_3)]^+$, 2605 (20), 2589 (100) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1969 (8) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1349 (14) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 (m), 2963 (w), 1635 (w), 1590 (m), 1491 (vs), 1441 (w), 1401 (w), 1262 (vs), 1233 (vs), 1158 (s), 1095 (s), 1022 (vs), 814 (s), 754 (w), 703 (w), 633 (s), 515 (m) cm^{-1}.

*IV.2.5.8 Synthese von [**L**^{4H}AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ (**15**^{H})*

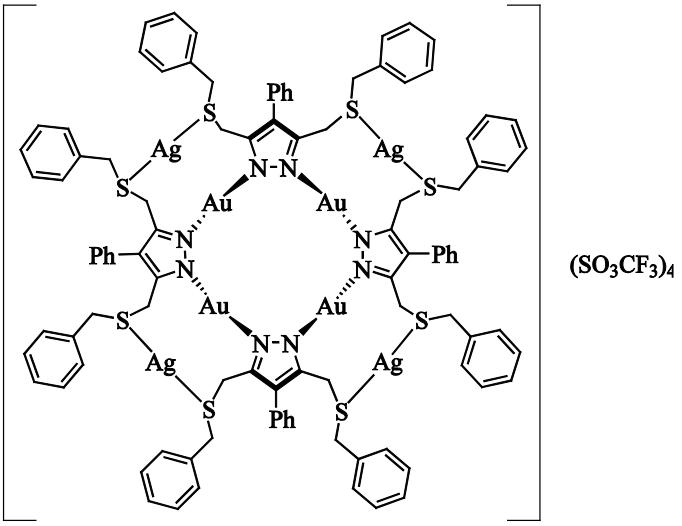


15^{H}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 40 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Aceton-Lösung in Form von farblosen Kristallen (78 mg, 33 µmol, 82%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.79 (d, $^{2}J_{H,H}$ = 13.4 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 4.05 (dd, $^{2}J_{H,H}$ = 29.1, 12.5 Hz, 4H, CH_2), 4.52 (d, $^{2}J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 6.32 (s, 1H, H^{pz}), 7.27-7.31 (m, 6H, 2,4-H^{Ar}), 7.37-7.40 (m, 4H, 3-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 29.8 (CH_2^{pz}), 38.6 (CH_2), 110.7 (4-C^{pz}), 123.3 (CF_3), 128.7 (4-C^{Ar}), 129.4 (3-C^{Ar}), 129.8 (2-C^{Ar}), 135.4 (1-C^{Ar}), 146.4 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = -78.2 (CF_3). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2509 (13) $[L_4Au_4Ag_2(SO_3CF_3)]^+$, 2253 (100) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1717 (26) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1181 (27) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m), 3029 (w), 2927 (w), 1626 (w), 1602 (w), 1531 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1431 (w), 1372 (w), 1256 (vs), 1240 (vs), 1159 (s), 1071 (w), 1025 (vs), 802 (w), 771 (w), 730 (m), 702 (s), 634 (vs), 570 (w), 517 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 280 ($3.7\cdot10^{4}$), 244 ($7.5\cdot10^{4}$). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 284 (0.78), 228 (0.98). **EA** berechnet (%) für $C_{80}H_{76}N_8S_{12}O_{12}F_{12}Au_4Ag_4$: C 30.31, H 2.42, N 3.54, S 12.11; gefunden: C 29.90, H 2.29, N 3.38, S 12.10.

*IV.2.5.9 Synthese von [**L**^{4Ph}AuAg(SO$_3$CF$_3$)]$_4$ (**15**^{Ph})*

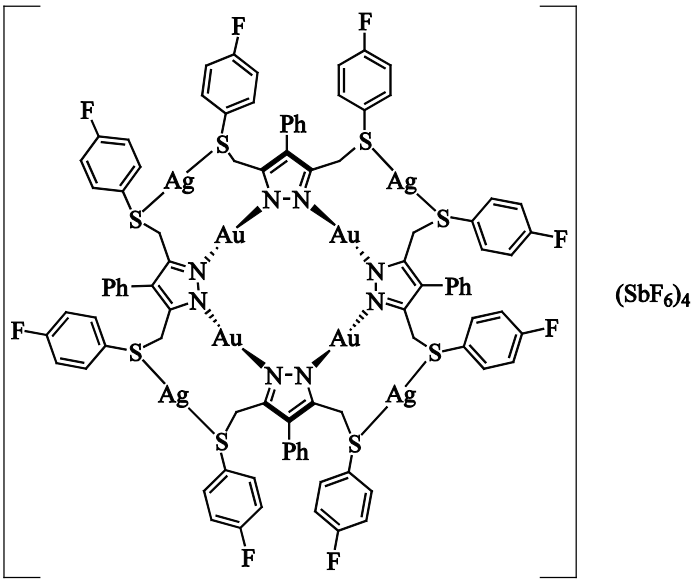


15^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 6.67 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (17 mg, 6.53 µmol, 98%) erhalten. Diese lagen jedoch nicht in einkristalliner Form vor.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.82 (t, $^2J_{H,H}$ = 12.8 Hz, 4H, CH_2^{pz},CH_2), 4.10 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.5 Hz, 2H, CH_2), 4.54 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.9 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 7.04 (d, $^2J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.22-7.38 (m, 13H, H^{Ar,Ph}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 28.9 (CH_2^{pz}), 39.2 (CH_2), 123.9 (4-C^{pz}), 128.1 (4-C^{Ph}), 128.6 (4-C^{Ar}), 129.3 (3-C^{Ar}), 129.5 (3-C^{Ph}), 129.6 (2-C^{Ar}), 129.9 (2-C^{Ph}), 130.9 (1-C^{Ph}), 135.4 (1-C^{Ar}), 144.4 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –78.0 (CF_3). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2257 (100) $[L_4Au_4Ag]^+$, 2472 (66) $[L_4Au_4Na]^+$, 2033 (29) $[L_3Au_4]^+$, 1945 (70) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1859 (93) $[L_3Au_3Na]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1590 (100) $[L_4Au_4Ag_4(SO_3CF_3)_2]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 (s), 3028 (w), 1629 (w), 1605 (m), 1494 (m), 1452 (m), 1441 (w), 1422 (w), 1368 (w), 1251 (vs), 1163 (s), 1072 (w), 1026 (vs), 768 (w), 756 (w), 702 (s), 634 (s), 575 (w), 517 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 269 (8.3·10^4), 247 (1.2·10^5). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 266 (0.75), 225 (0.83). **EA** berechnet (%) für $C_{104}H_{92}N_8S_{12}O_{12}F_{12}Au_4Ag_4$: C 35.91, H 2.67, N 3.22, S 11.06; gefunden: C 35.44, H 2.55, N 3.16, S 11.35.

*IV.2.5.10 Synthese von [**L**^{2Ph}AuAg(SbF$_6$)]$_4$ (**16**^{Ph})*



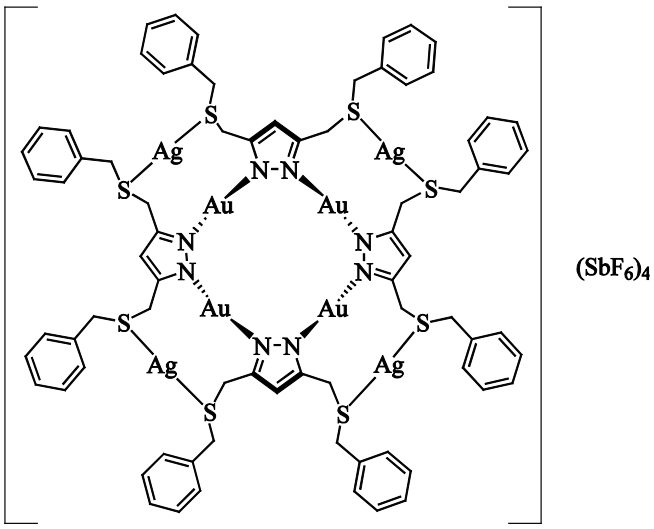
16^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 6.67 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (15 mg, 2.60 µmol, 39%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 4.14 (dd, $^2J_{H,H}$ = 13.6, 8.4 Hz, 2H, CH_2), 4.76 (dd, $^2J_{H,H}$ = 13.6, 1.8 Hz, 2H, CH_2), 6.56 (d, $^2J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.05 (t, $^2J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.21 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2H, 3-H^{Ph}), 7.26 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, 4-H^{Ph}), 7.53 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.8, 4.9 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 34.7 (CH_2), 117.8 (d, $^2J_{C,F}$ = 23 Hz, 3-C^{Ar}), 122.5 (1-C^{Ar}), 126.2 (4-C^{pz}), 128.5 (4-C^{Ph}), 129.1 (3-C^{Ph}), 129.5 (2-C^{Ph}), 129.8 (1-C^{Ph}), 137.3 (d, $^3J_{C,F}$ = 7 Hz, 2-C^{Ar}), 144.4 (3,5-C^{pz}), 164.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 253 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = –109.0 (Ar-F). Das Signal der SbF_6-Gruppe konnte nicht ausreichend scharf aufgelöst werden. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2933 (5) $[L_4Au_4Ag_2(SbF_6)]^+$, 2589 (100) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1969 (7) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1349 (5) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1840 (34), 1886 (27), 1781 (54) $[L_4Au_6Ag_2(SbF_6)_2]^{2+}$, 1737 (100) $[L_4Au_5Ag_3(SbF_6)_2]^{2+}$, 1693 (87) $[L_4Au_4Ag_4(SbF_6)_2]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m), 3098 (w), 1698 (w), 1587 (m), 1549 (w), 1491 (vs), 1441 (m), 1401 (m), 1363 (w), 1296 (w), 1236 (s), 1160 (s), 1139 (w), 1097 (w), 1012 (w), 831 (s), 757 (w), 705 (m), 661 (vs), 575 (w), 515 (m) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 285 (5.910 ^{4}), 244 (1.310 ^{5}). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 248 (1.07).

EA berechnet (%) für $C_{92}H_{68}N_8S_8F_{32}Sb_4Au_4Ag_4 \cdot 1/2\ Et_2O$: C 29.04, H 1.89, N 2.88, S 6.58; gefunden: C 28.97, H 1.90, N 2.88, S 6.63.

*IV.2.5.11 Synthese von [L^{4H}AuAg(SbF$_6$)]$_4$ (**17^H**)*

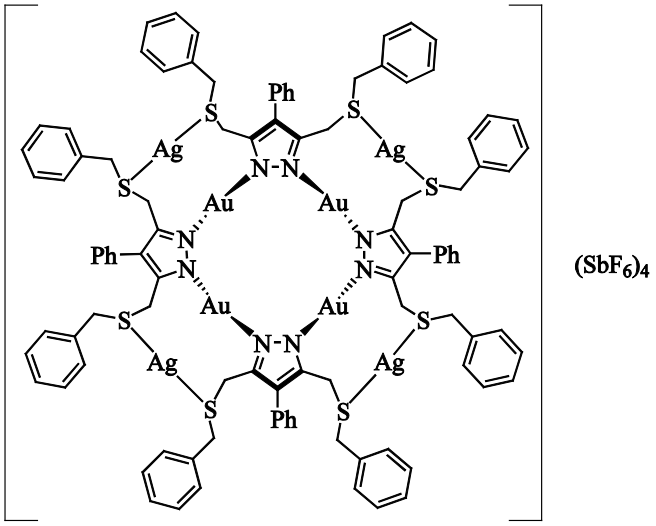


17^H

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde aus dem gelblichen Rohprodukt (33 mg, 0.13 mmol, 94%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.79 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 4.05 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.8 Hz, 2H, CH_2), 4.19 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.8 Hz, 2H, CH_2), 4.33 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 6.29 (s, 1H, H^{pz}), 7.34-7.37 (m, 6H, 2,4-H^{Ar}), 7.38-7.43 (m, 4H, 3-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 29.6 (CH_2^{pz}), 38.9 (CH_2), 110.9 (4-C^{pz}), 129.0 (4-C^{Ar}), 129.6 (3-C^{Ar}), 129.7 (2-C^{Ar}), 134.7 (1-C^{Ar}), 145.9 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –122.2 (SbF_6). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2341 (10) $[L_4Au_5]^+$, 2253 (100) $[L_4Au_4Ag]^+$, 1717 (18) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1181 (16) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$. MS (FD): m/z (%) = 1569 (100) $[L_4Au_5Ag_3(SbF_6)_2]^{2+}$, 1525 (65) $[L_4Au_4Ag_4(SbF_6)_2]^{2+}$, 1133 (28) $[L_2Ag_2(SbF_6)+2H]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3413 (m), 2963 (w), 1532 (w), 1493 (m), 1452 (m), 1421 (w), 1370 (w), 1260 (m), 1181 (w), 1142 (w), 1097 (m), 1072 (m), 1026 (m), 803 (m), 772 (m), 731 (m), 704 (s), 658 (vs), 565 (w) cm^{-1}.

*IV.2.5.12 Synthese von [**L**^{4Ph}AuAg(SbF$_6$)]$_4$ (**17**^{Ph})*



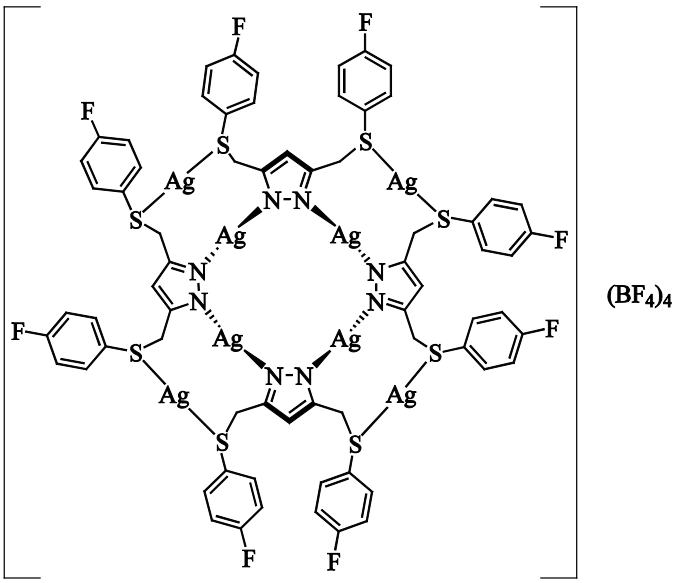
17^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (25 mg, 8.67 mmol, 65%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 3.78 (dd, $^1J_{H,H}$ = 12.4, 9.0 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 3.91 (dd, $^1J_{H,H}$ = 12.5, 1.9 Hz, 2H, CH_2), 4.21 (dd, $^1J_{H,H}$ = 12.7, 4.2 Hz, 2H, CH_2), 4.41 (dd, $^1J_{H,H}$ = 12.8, 3.2 Hz, 2H, CH_2^{pz}), 6.95 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.18 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.23-7.26 (m, 13H, H^{Ar,Ph}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 28.3 (CH_2^{pz}), 39.4 (CH_2), 123.7 (4-C^{pz}), 128.1 (4-C^{Ph}), 128.8 (4-C^{Ar}), 129.4 (3-C^{Ar}), 129.5 (3-C^{Ph}), 129.6 (2-C^{Ar}, 2-C^{Ph}), 130.2 (1-C^{Ph}), 135.7 (1-C^{Ar}), 143.7 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = –116.7 (SbF_6). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1945 (47) $[L_3Au_3Ag]^+$, 1855 (10) $[L_3Au_2Ag_2]^+$, 1404 (22) $[L_4Au_4Ag_3Cl]^{2+}$, 1333 (100) $[L_4Au_4Ag_2]^{2+}$, 1026 (10) $[L_3Au_3Ag_2]^{2+}$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1810 (28) $[L_4Au_7Ag(SbF_6)_2]^{2+}$, 1766 (67) $[L_4Au_6Ag_2(SbF_6)_2]^{2+}$, 1721 (100) $[L_4Au_5Ag_3(SbF_6)_2]^{2+}$, 1677 (73) $[L_4Au_4Ag_4(SbF_6)_2]^{2+}$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m), 3060 (w), 3028 (w), 1605 (m), 1545 (w), 1525 (w), 1494 (s), 1452 (s), 1441 (m), 1420 (m), 1364 (w), 1241 (m), 1072 (w), 1021 (m), 769 (m), 754 (m), 703 (vs), 660 (vs), 579 (w), 566 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 282 (5.3·10^4), 247 (1.0·10^5). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 286 (0.86), 232 (0.90). **EA** berechnet (%) für $C_{100}H_{92}N_8S_8Sb_4F_{24}Au_4Ag_4$: C 31.40, H 2.42, N 2.93, S 6.71; gefunden: C 31.21, H 2.48, N 2.88, S 7.25.

IV.2.6 Synthese von Komplexen des Typs $[L^xAg_2(Y)]_4$

*IV.2.6.1 Synthese von $[\boldsymbol{L}^{2H}Ag_2(BF_4)]_4$ (**18^H**)*

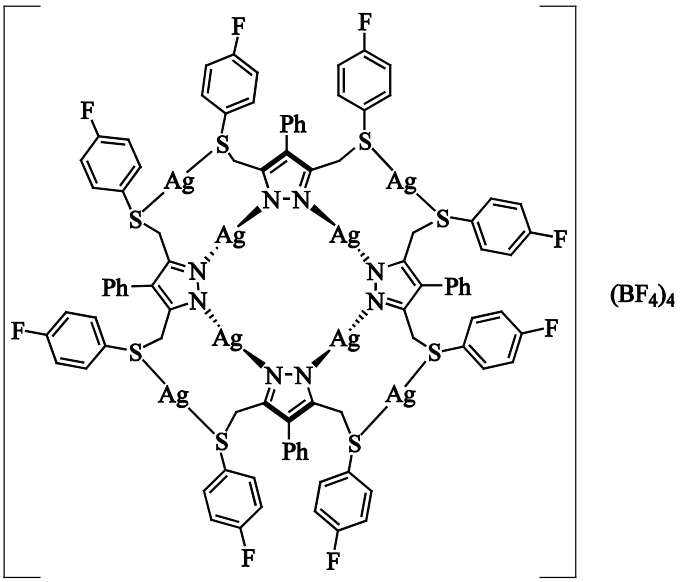


18^H

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde aus dem hellgrauen Rohprodukt (60 mg, 31 µmol, 103%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.02 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.7 Hz, 2H, CH_2), 4.78 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.7 Hz, 2H, CH_2), 5.59 (s, 1H, H^{pz}), 7.03 (t, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.6 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.57 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.1 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 37.0 (CH_2), 109.1 (4-C^{pz}), 117.3 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 123.8 (1-C^{Ar}), 137.1 (d, $^3J_{C,F}$ = 9 Hz, 2-C^{Ar}), 146.6 (3,5-C^{pz}), 164.5 (d, $^1J_{C,F}$ = 252 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –146.6 ($^{11}BF_4$, $^{10}BF_4$), -109.9 (Ar-F). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1928 (6) $[L_4Ag_5]^+$, 1475 (13) $[L_3Ag_4]^+$, 805 (54) $[L_2Ag+2H]^+$, 455 (100) $[LAg+H]^+$, 327 (50) $[HL+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1473 (19) $[L_3Ag_4]^+$, 1283 (23), 1253 (37), 1049 (62), 1019 (33) $[L_2Ag_3]^+$, 941 (27), 911 (38) $[L_2Ag_2+H]^+$, 813 (100). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3481 (w), 2964 (w), 1632 (w), 1587 (m), 1516 (w), 1492 (vs), 1419 (w), 1400 (m), 1348 (w), 1292 (w), 1261 (m), 1234 (s), 1161 (m), 1162 (m), 1084 (s), 1031 (s), 881 (w), 830 (m), 816 (m), 763 (w), 721 (w), 627 (w), 515 (m) cm^{-1}.

*IV.2.6.2 Synthese von [**L**^{2Ph}Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ (**18**^{Ph})*

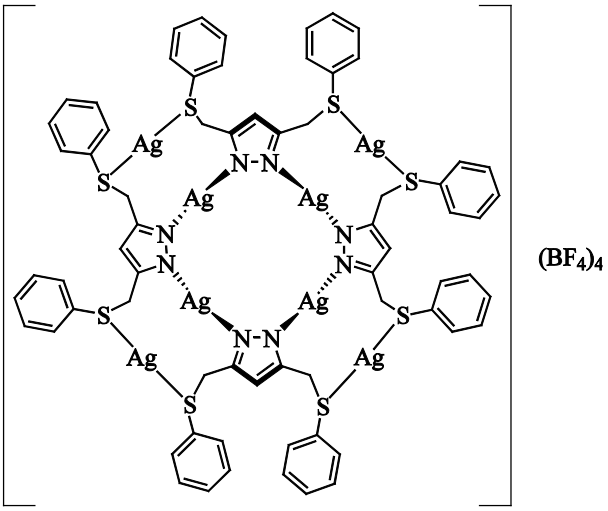


18^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde aus dem hellgrauen Rohprodukt (68 mg, 31 µmol, 104%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.18 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 2H, CH_2), 4.83 (d, $^2J_{H,H}$ = 13.3 Hz, 2H, CH_2), 6.50 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 6.94 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.07-7.23 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}), 7.46 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.7, 5.0 Hz 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 35.5 (CH_2), 117.3 (d, $^2J_{C,F}$ = 22 Hz, 3-C^{Ar}), 123.2 (1-C^{Ar}), 124.5 (4-C^{pz}), 127.4 (4-C^{Ph}), 128.7 (3-C^{Ph}), 129.5 (2-C^{Ph}), 131.2 (1-C^{Ph}), 137.2 (d, $^3J_{C,F}$ = 9 Hz, 2-C^{Ar}), 144.2 (3,5-C^{pz}), 164.7 (d,$^1J_{C,F}$ = 252 Hz, 4-C^{Ar}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –146.6 ($^{11}BF_4$, $^{10}BF_4$), -109.8 (Ar-F). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2765 (89) $[L_4Ag_8(BF_4)_2Cl]^+$, 2233 (33) $[L_4Ag_5]^+$, 1701 (61) $[L_3Ag_4]^+$, 957 (74) $[L_2Ag+2H]^+$, 533 (100) $[LAg+H]^+$, 405 (72) $[HL-F+H]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3477 (w), 2963 (w), 1632 (w), 1587 (m), 1543 (w), 1491 (vs), 1437 (m), 1399 (m), 1347 (w), 1292 (w), 1261 (m), 1233 (s), 1161 (m), 1085 (s), 1016 (s), 829 (m), 809 (m), 750 (w), 703 (m), 627 (w), 516 (m) cm^{-1}.

*IV.2.6.3 Synthese von [$L^{3H}Ag_2(BF_4)]_4$ (**19^H**)*

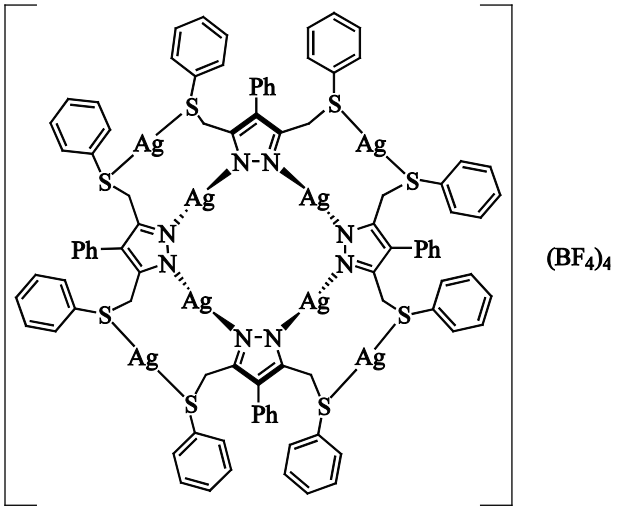


19^H

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde aus dem hellgrauen Rohprodukt (56 mg, 30 µmol, 101%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.16 (br, 2H, CH_2), 4.80 (br, 2H, CH_2), 5.61 (s, 1H, H^{pz}), 7.35-7.44 (m, 8H, 3,4-H^{Ar}), 7.58 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 36.8 (CH_2), 108.8 (4-C^{pz}), 128.9 (1-C^{Ar}), 130.1 (2-C^{Ar}), 130.7 (4-C^{Ar}), 134.4 (3-C^{Ar}), 146.8 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –147.0 ($^{11}BF_4$, $^{10}BF_4$). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2205 (24) $[L_5Ag_6]^+$, 1785 (33) $[L_4Ag_5]^+$, 1365 (28) $[L_3Ag_4]^+$, 839 (29) $[L_2Ag_2+H]^+$, 733 (22) $[L_2Ag+2H]^+$, 421 (100) $[LAg+H]^+$, 311 (42) $[HL+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1561 (18) $[L_3Ag_5(BF_4)]^+$, 1365 (20) $[L_3Ag_4]^+$, 1163 (41) $[L_2Ag_4(BF_4)+Na-H]^+$, 1141 (30) $[L_2Ag_4(BF_4)]^+$, 947 (100) $[L_2Ag_3]^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3495 (w), 1622 (w), 1576 (m), 1515 (w), 1472 (m), 1439 (s), 1346 (w), 1307 (w), 1282 (w), 1261 (m), 1237 (m), 1159 (m), 1084 (vs), 797 (w), 745 (s), 687 (s), 519 (w), 477 (w) cm^{-1}.

*IV.2.6.4 Synthese von [**L**^{3Ph}Ag$_2$(BF$_4$)]$_4$ (**19**^{Ph})*

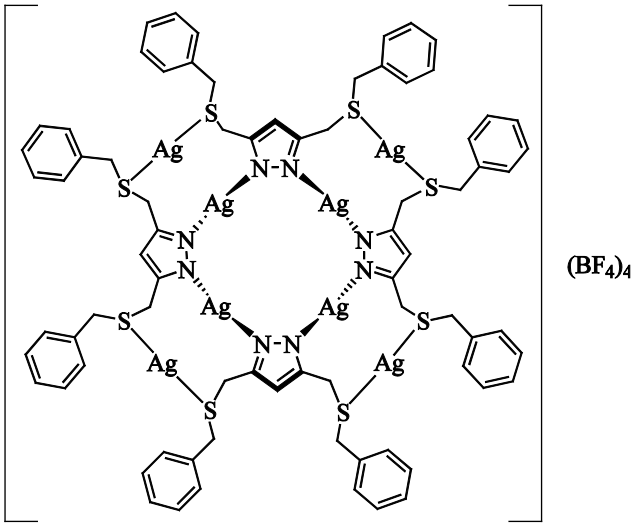


19^{Ph}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 eq = 20 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Tetrahydrofuran-Lösung in Form von farblosen Kristallen (25 mg, 12 µmol, 60%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.16 (d, $^2J_{H,H}$ = 12.1 Hz, 2H, CH_2), 4.91 (d, $^2J_{H,H}$ = 11.6 Hz, 2H, CH_2), 6.45 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.10 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2H, 3-H^{Ph}), 7.12-718 (m, 1H, 4-H^{Ph}), 7.24 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 4H, 3-H^{Ar}), 7.37 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2H, 4-H^{Ar}), 7.47 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 4H, 2-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 35.2 (CH_2), 124.4 (4-C^{pz}), 127.2 (4-C^{Ph}), 128.2 (1-C^{Ar}), 128.6 (3-C^{Ph}), 129.8 (2-C^{Ph}), 130.2 (2-C^{Ar}), 130.8 (4-C^{Ar}), 131.5 (1-C^{Ph}), 134.7 (3-C^{Ar}), 144.4 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –147.0 ($^{11}BF_4$, $^{10}BF_4$). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 2585 (44) $[L_5Ag_6]^+$, 1593 (22) $[L_3Ag_4]^+$, 1053 (21), 969 (53), 886 (78) $[L_2Ag+2H]^+$, 581 (28), 497 (100) $[LAg+H]^+$, 387 (62) $[HL+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 2285 (68) $[L_4Ag_6(BF_4)]^+$, 2089 (68) $[L_4Ag_5]^+$, 2005 (50), 1811 (100), 1607 (39). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3464 (w), 3057 (w), 1628 (w), 1603 (m), 1576 (w), 1541 (w), 1477 (m), 1439 (s), 1416 (m), 1349 (w), 1283 (w), 1233 (w), 1178 (w), 1084 (vs), 1058 (vs), 1017 (vs), 922 (w), 812 (w), 745 (s), 705 (m), 689 (s), 562 (w), 520 (w), 488 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 250 (7.310 ^{4}). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 234 (0.96). **EA** berechnet (%) für $C_{92}H_{76}N_8S_8B_4F_{16}Ag_8$·1/2 THF·1/2 Et_2O: C 40.78, H 3.03, N 3.97, S 9.05; gefunden: C 40.75, H 3.08, N 3.90, S 9.05.

*IV.2.6.5 Synthese von [$L^{4H}Ag_2(BF_4)]_4$ (**20^H**)*

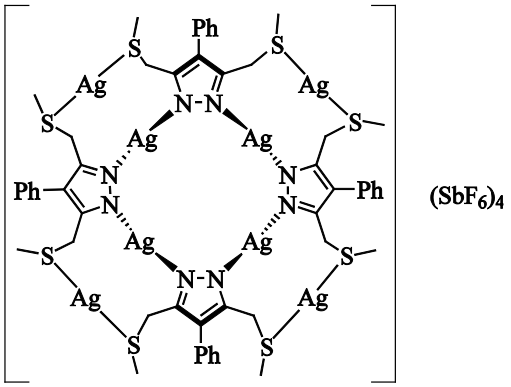


20^H

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 eq = 30 µmol. Der Komplex wurde aus dem hellgrauen Rohprodukt (62 mg, 32 µmol, 107%) charakterisiert.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.85-4.25 (m, 8H, CH_2^{pz},CH_2), 6.27 (s, 1H, H^{pz}), 7.37-7.43 (m, 6H, H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 31.5 (CH_2^{pz}), 39.1 (CH_2), 107.8 (4-C^{pz}), 128.8 (4-C^{Ar}), 129.7 (3-C^{Ar}), 129.7 (2-C^{Ar}), 136.5 (1-C^{Ar}), 146.6 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –147.9 ($^{11}BF_4$), -149.8 ($^{10}BF_4$). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 895 (18) $[L_2Ag_2+H]^+$, 449 (100) $[LAg+H]^+$, 325 (70) $[HL+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 1197 (50) $[L_4Ag_8(BF_4)_2]^{2+}$, 1003 (91) $[L_2Ag_3]^+$, 983 (64), 963 (66), 895 (58) $[L_2Ag_2+H]^+$, 877 (100), 859 (58), 839 (60). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3443 (m), 2964 (w), 1625 (w), 1601 (w), 1493 (m), 1453 (m), 1420 (m), 1261 (s), 1082 (vs), 1030 (vs), 803 (s), 772 (w), 702 (s), 520 (w) cm^{-1}.

*IV.2.6.6 Synthese von [**L**^{1Ph}Ag$_2$(SbF$_6$)]$_4$ (**21**^{Ph})*

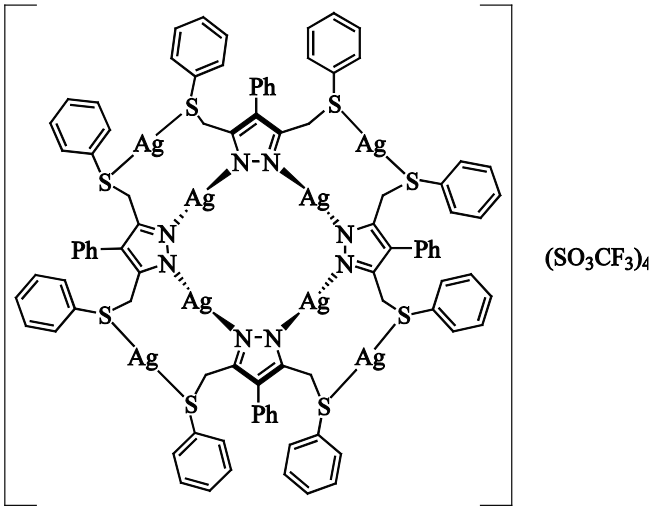


21^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (60 mg, 5.46 µmol, 42%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 2.35 (s, 6H, CH_3), 3.93 (dd, $^3J_{H,H}$ = 9.8, 4.3 Hz, 2H, CH_2), 4.43 (d, $^3J_{H,H}$ = 13.0 Hz, 2H, CH_2), 7.27 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.40 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, 4-H), 7.48 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2H, 3-H). **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 17.7 (CH_3), 30.0 (CH_2), 125.2 (4-C^{Ph}), 129.2 (3-C^{Ph}), 130.1 (2-C^{Ph}). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1589 (14) [$L_3Ag_5(SbF_6)Na$–H]$^+$, 979 (25), 637 (100) [L_2Ag+2H]$^+$, 371 (87) [LAg+H]$^+$, 325 (89) [LAg–SCH_3+H]$^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (m), 2924 (w), 1604 (m), 1540 (m), 1483 (w), 1429 (s), 1241 (m), 1135 (w), 1016 (m), 977 (w), 816 (m), 754 (m), 705 (s), 660 (vs), 561 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 245 (7.4·10^4). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 280 (0.73), 238 (0.89). **EA** berechnet (%) für $C_{52}H_{60}N_8S_8Ag_8Sb_4F_{24}$·1/5 Et_2O: C 22.14, H 2.18, N 3.91, S 8.94; gefunden: C 21.97, H 2.19, N 3.78, S 9.03.

*IV.2.6.7 Synthese von [**L**^{3Ph}Ag$_2$(SO$_3$CF$_3$)]$_2$ (**22**^{Ph})*

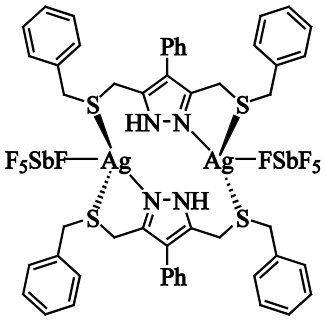


22^{Ph}

Die Durchführung entsprach der allgemeinen Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 eq = 13 µmol. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Kristallen (15 mg, 6.67 µmol, 50%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 4.12 (d, $^2J_{H,H}$ = 11.3 Hz, 2H, CH_2), 5.11 (d, $^2J_{H,H}$ = 10.8 Hz, 2H, CH_2), 6.78 (dd, $^3J_{H,H}$ = 6.5, 3.0 Hz, 2H, 2-H^{Ph}), 7.16-7.17 (m, 2H, 3,4-H^{Ph}), 7.27 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 4H, 2-H^{Ar}), 7.36 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, 4-H^{Ar}), 7.59 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 4H, 3-H^{Ar}). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 35.3 (CH_2), 121.0 (d, $^1J_{C,F}$ = 321 Hz, CF_3), 123.2 (4-C^{pz}), 127.1 (4-C^{Ph}), 128.7 (3-C^{Ph}), 129.6 (1-C^{Ar}), 130.0 (2-C^{Ar}), 130.0 (2-C^{Ph}), 130.4 (4-C^{Ar}), 132.3 (1-C^{Ph}), 134.3 (3-C^{Ar}), 144.9 (3,5-C^{pz}). **^{19}F-NMR** (376 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = –77.8 (SO_3CF_3). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1787 (100) [$L_3Ag_4(SO_3CF_3)$+2Na-H]$^+$, 885 (22) [L_2Ag+2H]$^+$, 497 (55) [LAg+H]$^+$, 385 (55) [HL+H]$^+$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 (w), 3057 (w), 3021 (w), 2976 (w), 1603 (m), 1577 (m), 1544 (m), 1479 (s), 1438 (vs), 1348 (w), 1288 (vs), 1168 (s), 1086 (w), 1070 (w), 1020 (s), 1001 (m), 921 (w), 810 (m), 744 (s), 702 (s), 689 (s), 635 (s), 573 (m), 516 (m), 488 (m), 434 (w) cm^{-1}. **UV/vis** (2-Methyl-THF): λ [nm] (ε [M^{-1}cm^{-1}]) = 250 (1.610 ^{5}). **UV/vis** (KBr): λ [nm] (Abs) = 249 (0.95). **EA** berechnet (%) für $C_{96}H_{76}N_8S_{12}O_{12}F_{12}Ag_8$·1/3 CH_2Cl_2·2/3 Et_2O: C 38.61, H 2.73, N 3.64, S 12.47; gefunden: C 38.20, H 2.75, N 3.64, S 12.43.

*IV.2.6.8 Synthese von [**HL**^{4Ph}Ag(SbF$_6$)]$_2$ (**23**^{Ph})*



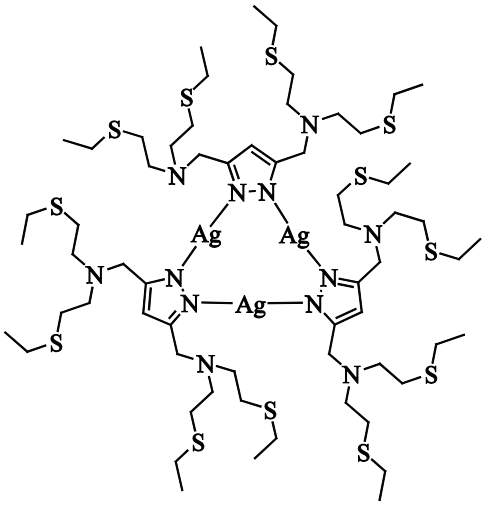
23^{Ph}

HL^{4Ph} (60 mg, 60 µmol, 1.00 eq) wurde in DCM (2 mL) gelöst und $AgSbF_6$ (21 mg, 60 µmol, 1.00 eq), gelöst in DCM (1 mL) mit einigen Tropfen Methanol versetzt, wurde zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Komplex im Vakuum getrocknet. Der Komplex wurde durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung des Komplexes in Form von farblosen Kristallen (27 mg, 36 µmol, 59%) erhalten. Diese waren für eine röntgenographische Untersuchung geeignet.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ[ppm] = 3.57 (br, 2H, 3-CH_2), 3.83-3,85 (br, 4H, 5-CH_2, 3-CH_2^{pz}), 4.23 (br, 2H, 5-CH_2^{pz}), 6.95 (br, 2H, 3-(2-H^{Ar})), 7.18 (br, 8H, 5-(2-H^{Ar}), 3-H^{Ar}), 7.27 (br, 2H, 4-H^{Ar}), 7.31-7.33 (m, 2H, 2-H^{Ph}), 7.44-7.53 (m, 3H, 3,4-H^{Ph}), 11.08 (br, 1H, NH). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 27.6 (5-CH_2^{pz}), 29.0 (3-CH_2^{pz}), 37.9 (3-CH_2), 39.6 (5-CH_2), 122.6 (4-C^{pz}), 128.8 (4-C^{Ph}), 129.7 (3-C^{Ph}), 130.0 (1-C^{Ph}), 130.2 (2-C^{Ph}), 135.4 (5-(1-C^{Ar})), 136.6 (3-(1-C^{Ar})), 138.6 (5-C^{pz}), 147.5 (3-C^{pz}). Die Signale der Aryl-Substituenten konnten aufgrund der starken Verbreiterung nicht weiter zugeordnet werden. **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 895 (100) $[HL_2+Na+MeCN]^+$, 855 (60) $[HL_2+Na]^+$, 455 (16) $[HL+K]^+$, 439 (35) $[HL+Na]^+$, 417 (31) $[HL+H]^+$. **MS** (ESI-, MeCN): *m/z* (%) = 235 (100) $[SbF_6]^-$. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3287 (m), 3060 (w), 3029 (w), 1604 (m), 1578 (w), 1512 (m), 1492 (m), 1453 (s), 1438 (m), 1421 (m), 1319 (w), 1234 (m), 1200 (m), 1158 (m), 1073 (m), 1034 (w), 1012 (m), 801 (m), 770 (s), 748 (m), 702 (vs), 663 (vs), 577 (m), 563 (s), 474 (w) cm^{-1}. **EA** berechnet (%) für $C_{50}H_{48}N_4S_4Ag_2Sb_2F_{12}$: C 39.58, H 3.19, N 3.70, S 8.44; gefunden: C 39.45, H 3.19, N 3.62, S 8.97.

IV.2.7 Synthese von Komplexe mit multidentaten Seitenarmen

*IV.2.7.1 Synthese von [**L**^{S}Ag]$_3$ (**24**^{H})*



24^{H}

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 1.00 eq = 2.30 mmol. Der Komplex wurde als dunkles Öl (1.28 g, 2.18 mmol, 95%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 1.26 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 12H, CH_3), 2.54 (q, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 8H, C*H*$_2$CH$_3$), 2.65-2.71 (m, 16H, NC*H*$_2$C*H*$_2$), 3.72 (s, 4H, CH_2), 6.20 (s, 1H, H^{pz}). **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 14.8 (CH_3), 26.8 (*C*H$_2$CH$_3$), 30.4 (SCH_2), 51.0 (CH_2^{pz}), 53.0 (NCH_2), 104.9 (4-C^{pz}), 145.6 (3,5-C^{pz}). **MS** (ESI+, MeCN): *m/z* (%) = 1171 (5) $[L_2Ag_2+H]^+$, 821 (5), 587 (100) $[LAg+H]^+$, 479 (9) $[HL+H]^+$. **MS** (FD): *m/z* (%) = 2033 (43), 2007 (60) $[L_3Ag_5+Cl]^+$, 1865 (100) $[L_3Ag_4]^+$, 1617 (46). **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3192 (w), 3100 (w) 2963 (vs), 2926 (vs), 2869 (s), 2821 (s), 1673 (w), 1452 (s), 1374 (m), 1296 (w), 1265 (m), 1102 (m), 1057 (w), 1021 (w), 973 (w), 802 (w) cm^{-1}.

IV.3 Röntgenographischer Anhang

IV.3.1 Verbindung L^{Et}, 1, 2, 3^{H}, 11^{H}, 12^{Ph} und 19^{Ph}

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die angegebenen Verbindungen erfolgte an einem STOE-IPDS-II-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei 133 K. Die Messwerte wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationseffekten[178] korrigiert. Zusätzlich erfolgten Absorptionskorrekturen.[179] Die Lösung und Verfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97und SHELXS-97 durchgeführt.[180]

IV.3.2 Verbindungen 4^{Ph}, 5^{Ph}, 8^{H}, 8^{Ph}, 9^{Ph}, 10^{Ph}, 12^{H}, 15^{H}, 16^{Ph}, 17^{Ph}, 22^{Ph} und 23^{Ph}

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die angegebenen Verbindungen erfolgte an einem Bruker Dreikreis-Diffraktometer ausgerüstet mit einem SMART 6000 CCD Flächendetektor mit Cu-K_α Strahlung (1.54178 Å). Die Integration erfolgte mit SAINT.[181] Zusätzlich erfolgten Absorptions-korrekturen mit SADABS.[182] Die Lösung und Verfeinerung wurde mit den Programmen SHELXL-97 und SHELXS-97 durchgeführt.[180]

IV.3.3 Verbindung 21^{Ph}

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für Verbindung **21^{Ph}** erfolgte an einem Bruker Dreikreis-Diffraktometer mit graphitmonochromattischer Ag-K_α Strahlung (0.56086 Å) bei 100 K. Die Integration erfolgte mit SAINT.[181] Zusätzlich erfolgten Absorptionskorrekturen mit SADABS.[182] Die Lösung und Verfeinerung wurde mit den Programmen SHELXL-97 und SHELXS-97 durchgeführt.[180]

Tabelle IV.3.1: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von $\mathbf{L^{Et}}$, **1** und **2**.

	$\mathbf{L^{Et}}$	**1**	**2**
Formel	$C_{12}H_{11}NO_2S$	$C_{26}H_{22}Cu_2F_6N_2O_{10}S_4$	$C_{36}H_{26}Cu_2F_6N_2O_{10}S_4$
M [g·mol^{-1}]	233.38	891.78	1047.91
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.09 x 0.07	0.50 x 0.41 x 0.19	0.32 x 0.30 x 0.27
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	15.1194(7)	8.6228(5)	9.5809(4)
b [Å]	4.92240(10)	9.8383(7)	13.5532(5)
c [Å]	15.5644(8)	10.1432(7)	15.0458(7)
α [°]	90	105.164(5)	90
β [°]	105.488(4)	103.241(5)	94.067(3)
γ [°]	90	94.260(5)	90
V [Å^3]	1116.30(8)	799.94(9)	1948.81(14)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	1.388	1.851	1.786
Z	4	2	4
F(000)	488	448	1056
μ [mm^{-1}]	0.273	1.684	1.402
T_{min}/ T_{max}	0.7651 / 0.9173	0.4832 / 0.6135	0.5101 / 0.7419
θ Bereich [°]	1.67 - 26.71	2.15 - 26.76	2.02 - 26.74
hkl Bereich	±19, –6 - 5, ±19	±10, –12 - 10, ±12	±12, ±17, ±19
Gemessene Reflexe	13070	10572	25693
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2367 [0.0497]	3382 [0.0474]	4119 [0.0501]
Data / Restr. / Param.	2367 / 0 / 146	3382 / 0 / 227	4119 / 0 / 281
Goodness-of-fit	1.072	1.032	1.047
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0335, 0.0887	0.0313, 0.0806	0.0298, 0.0719
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0380, 0.0910	0.0337, 0.0819	0.0325, 0.0732
Restelektronendichte [e/Å³]	–0.267 / 0.325	–0.725 - 0.805	–1.009 - 1.132

Tabelle IV.3.2: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **3**^{H}, **4**^{Ph} und **5**^{Ph}.

	3^{H}	**4**^{Ph}	**5**^{Ph}
Formel	$C_{21}H_{33}Ag_3N_6S_6$	$C_{69}H_{51}Ag_3F_6N_6S_6$	$C_{69}H_{57}Ag_3N_6S_6$
M [g·mol^{-1}]	885.50	1594.13	1486.18
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.05 x 0.03	0.30 x 0.02 x 0.01	0.40 x 0.05 x 0.03
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*Pbcn*	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	25.0300(7)	8.6928(2)	14.0463(4)
b [Å]	13.0976(5)	18.1717(4)	15.4461(4)
c [Å]	9.2815(3)	20.4098(5)	16.3208(5)
α [°]	90	78.3110(10)	112.6740(10)
β [°]	90	88.8730(10)	93.4020(10)
γ [°]	90	85.4900(10)	108.5130(10)
V [Å^3]	3040.46(17)	3147.33(13)	3030.65(15)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	1.934	1.682	1.689
Z	8	2	2
F(000)	1752	1596	1500
μ [mm^{-1}]	2.349	9.829	10.011
T_{min}/ T_{max}	0.1503 / 0.9349	0.7569 / 0.9081	0.2402 / 0.4696
θ Bereich [°]	1.63 - 26.74	2.98 - 70.07	3.00 - 72.21
hkl Bereich	±31, ±16, –10 - 11	–10 - 8, ±22, ±24	±17, ±19, –18 – 16
Gemessene Reflexe.	40393	69192	67180
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3236 [0.1555]	11583 [0.0467]	11527 [0.0516]
Data / Restr. / Param.	3236 / 0 / 164	11583 / 0 / 812	11527 / 0 / 825
Goodness-of-fit	1.068	1.088	1.065
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0303, 0.0763	0.0363, 0.1010	0.0286, 0.0702
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0342, 0.0784	0.0460, 0.1288	0.0358, 0.0754
Restelektronendichte [e/Å³]	–0.986 / 0.727	–1.021 - 2.303	–0.462 - 0.837

Tabelle IV.3.3: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **8**^{H}, **8**^{Ph} und **9**^{Ph}.

	8^{H}	**8**^{Ph}	**9**^{Ph}
Formel	$C_{51}H_{39}Au_3F_6N_6S_6$	$C_{69}H_{51}Au_3F_6N_6S_6 \cdot 0.75$ Et_2O	$C_{69}H_{57}Au_3N_6S_6 \cdot$ THF
M [g·mol^{-1}]	1633.14	1917.01	1825.57
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.20 x 0.03	0.10 x 0.10 x 0.01	0.20 x 0.10 x 0.03
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*Pbca*	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.2851(3)	17.1865(5)	11.310(2)
b [Å]	30.0971(9)	19.9772(6)	18.114(4)
c [Å]	37.5323(9)	23.6605(10)	18.672(4)
α [°]	90	104.753(2)	112.73(3)
β [°]	90	103.559(2)	106.90(3)
γ [°]	90	111.5340(10)	96.19(3)
V [Å^3]	10488.6(5)	6804.6(4)	3269.1(11)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	2.068	1.871	1.855
Z	8	4	2
F(000)	6192	3702	1772
μ [mm^{-1}]	18.241	14.184	14.589
T_{min}/ T_{max}	0.0396 / 0.6584	0.1545 / 0.4697	0.3432 / 0.7531
θ Bereich [°]	2.94 - 55.05	2.07 - 72.56	2.75 - 66.59
hkl Bereich	–9 - 7, –23 - 31, –39 - 38	±21, ±24, –28 – 29	–12 - 13, ±21, ±22,
Gemessene Reflexe.	46472	150717	53486
Unabhängige Reflexe. [R_{int}]	6121 [0.0671]	26108 [0.0399]	11238 [0.0482]
Data / Restr. / Param.	6121 / 678 / 635	26108 / 0 / 1595	11238 / 674 / 805
Goodness-of-fit	1.144	1.083	1.091
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0997, 0.2611	0.0590, 0.1561	0.0748, 0.1955
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.1099, 0.2699	0.0643, 0.1611	0.0840, 0.2067
Restelektronendichte [e/Å³]	–1.562 / 4.504	–2.189 - 5.359	–1.783 - 6.869

Tabelle IV.3.4: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **10^{Ph}** und **11^{H}**.

	10^{Ph}	**11^{H}**
Formel	$C_{75}H_{69}Au_3N_6S_6$	$C_{68}H_{52}Ag_4Au_4B_4F_{24}N_8S_8$
M [g·mol^{-1}]	1837.62	2956.24
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.03 x 0.01	0.39 x 0.22 x 0.18
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	10.7039(3))	17.0349(5)
b [Å]	17.8706(5)	35.2215(8)
c [Å]	18.8363(4)	16.1138(5)
α [°]	109.5430(10)	90
β [°]	91.2240(10)	92.411(3)
γ [°]	100.1370(10)	90
V [Å^3]	3330.00(15)	9659.6(5)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	1.833	2.033
Z	2	4
F(000)	1788	5536
μ [mm^{-1}]	14.315	7.103
T_{min}/ T_{max}	0.2367 / 0.4697	0.1590 / 0.3806
θ Bereich [°]	2.50 - 72.33	1.16 - 24.66
hkl Bereich	–12 - 13, ±21, –23 - 22	±19, ±41, ±18
Gemessene Reflexe.	56083	80244
Unabhängige Refl. [R_{int}]	12454 [0.0390]	16017 [0.0992]
Data / Restr. / Param.	12454 / 0 / 780	16017 / 78 / 1024
Goodness-of-fit	1.082	1.030
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0309, 0.0862	0.0450, 0.1103
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0330, 0.0883	0.0613, 0.1165
Restelektronendichte [e/Å^3]	–1.239 / 1.765	–1.1131 - 2.356

Tabelle IV.3.5: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **12^{H}** und **12^{Ph}**.

	12^{H}	**12^{Ph}**
Formel	$C_{68}H_{60}Ag_4Au_4B_4F_{16}N_8S_8$	$C_{92}H_{76}Ag_4Au_4B_4F_{16}N_8S_8$·4 DCM
M [g·mol^{-1}]	2812.31	3456.38
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.03 x 0.03	0.37 x 0.32 x 0.18
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$C2/c$
a [Å]	20.2808(10)	31.0857(5)
b [Å]	31.1535(14)	13.3190(3)
c [Å]	13.2331(7)	29.7191(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	118.0780(10)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	8360.9(7)	10856.4(4)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	2.234	2.115
Z	4	8
F(000)	5280	6592
μ [mm^{-1}]	22.765	6.517
T_{min}/ T_{max}	0.1708 / 0.4697	0.1558 / 0.4344
θ Bereich [°]	2.60 - 72.57	1.48 - 25.66
hkl Bereich	–24 - 23, –38 – 37, –15 – 12	±37, ±16, –36 - 34
Gemessene Reflexe.	106195	62231
Unabhängige Refl. [R_{int}]	15926 [0.0698]	10229 [0.0574]
Data / Restr. / Param.	15926 / 1969 / 926	10229 / 0 / 667
Goodness-of-fit	1.118	1.168
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0823, 0.2051	0.0356, 0.0889
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0853, 0.2078	0.0381, 0.0901
Restelektronendichte [e/Å³]	–2.353 - 3.370	–1.621 / 1.036

Tabelle IV.3.6: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **15^{H}** und **16^{Ph}**.

	15^{H}	**16^{Ph}**
Formel	$C_{80}H_{76}Ag_4Au_4F_{12}N_8O_{16}S_{12}$·2 Et_2O·2Aceton	$C_{92}H_{68}Ag_4Au_4F_{32}N_8S_8Sb_4$·2 Et_2O
M [g·mol^{-1}]	3437.95	4004.61
Kristallgröße [mm]	0.35 x 0.12 x 0.04	0.37 x 0.13 x 0.03
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
a [Å]	34.799(7)	13.9148(5)
b [Å]	18.702(4)	44.5921(14)
c [Å]	18.670(4)	21.4658(7)
α [°]	90	90
β [°]	111.60(3)	103.595(2)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	11298(4)	12946.1(7)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	2.021	2.055
Z	8	4
F(000)	6640	7536
μ [mm^{-1}]	17.731	21.540
T_{min}/ T_{max}	0.1828 / 0.4697	0.2096 / 0.4697
θ Bereich [°]	2.73 - 72.42	1.98 - 72.43
hkl Bereich	±42, ±23, –21 - 19	–16 - 14, ±55, ±26,
Gemessene Reflexe.	126036	292556
Unabhängige Refl. [R_{int}]	11045 [0.0619]	25372 [0.0636]
Data / Restr. / Param.	11045 / 10 / 671	25372 / 2 / 1399
Goodness-of-fit	1.061	1.113
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0299, 0.0742	0.0449, 0.1143
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0316, 0.0759	0.0470, 0.1158
Restelektronendichte [e/Å³]	–0.904 - 2.297	–1.434 - 3.131

Tabelle IV.3.7: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **17^{Ph}** und **19^{Ph}**.

	17^{Ph}	**19^{Ph}**
Formel	$C_{100}H_{92}Ag_4Au_4F_{24}N_8S_8Sb_4$·2 Et_2O·2 DCM	$C_{92}H_{76}Ag_8B_4F_{16}N_8S_8$
M [g·mol^{-1}]	4142.73	2760.29
Kristallgröße [mm]	0.36 x 0.09 x 0.04	0.47 x 0.05 x 0.04
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	$C2/c$
a [Å]	22.1152(6)	30.9375(16)
b [Å]	22.1152(6)	13.4035(4)
c [Å]	13.2834(4)	29.8194(15)
α [°]	90	90
β [°]	90	118.994(3)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	6496.7(3)	10815.5(8)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	2.118	1.695
Z	8	8
F(000)	3936	5408
μ [mm^{-1}]	22.135	1.644
T_{min}/ T_{max}	0.1393 / 0.4697	0.7831 / 0.9470
θ Bereich [°]	2.83 - 72.24	1.51 - 26.82
hkl Bereich	±27, ±27, –15 - 14	±39, –15 – 16, ±37
Gemessene Reflexe.	142293	59545
Unabhängige Refl. [R_{int}]	6358 [0.0510]	11499 [0.1210]
Data / Restr. / Param.	6358 / 6/ 376	11499 / 0 / 613
Goodness-of-fit	1.118	1.023
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0246, 0.0633	0.0642, 0.0959
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0248, 0.0635	0.1425, 0.1106
Restelektronendichte [e/Å³]	–0.535 - 1.469	–0.949 - 1.017

Tabelle IV.3.8: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **21^{Ph}** und **22^{Ph}**.

	21^{Ph}	**22^{Ph}**
Formel	$C_{52}H_{60}Ag_8F_{24}N_8S_8Sb_4$·3 DCM	$C_{192}H_{152}Ag_{16}F_{24}N_{16}S_{24}O_{24}$·2 Et_2O·DCM
M [g·mol^{-1}]	3114.30	6251.82
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.12 x 0.03	0.47 x 0.06 x 0.04
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2/n$	$P2/c$
a [Å]	14.2822(7)	28.4435(7)
b [Å]	13.1397(7)	13.6277(3)
c [Å]	23.7043(13)	29.6733(7)
α [°]	90	90
β [°]	94.336(3)	96.1390(10)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	4435.7(4)	11436.0(5)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	2.332	1.816
Z	4	4
F(000)	2956	6172
μ [mm^{-1}]	1.780	13.707
T_{min}/ T_{max}	0.6474 / 0.7451	0.2367 / 0.4697
θ Bereich [°]	1.22 - 21.96	1.56 - 72.54
hkl Bereich	–18 - 19, ±17, ±31,	–34 - 35, –14 – 15, ±36
Gemessene Reflexe.	289432	260190
Unabhängige Refl. [R_{int}]	11009 [0.0755]	22196 [0.0619]
Data / Restr. / Param.	11009 / 98 / 536	22196 / 20 / 1404
Goodness-of-fit	1.142	1.291
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0672, 0.1581	0.0838, 0.2059
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0745, 0.1616	0.0843, 0.2061
Restelektronendichte [e/Å³]	–1.965 - 2.952	–1.683 / 2.871

Tabelle IV.3.9: Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter von **23^{Ph}**.

	23^{Ph}
Formel	$C_{50}H_{48}Ag_2F_{12}N_4S_4$
M [g·mol^{-1}]	1520.40
Kristallgröße [mm]	0.12 x 0.10 x 0.03
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.9810(18)
b [Å]	11.042(2)
c [Å]	14.123 (3)
α [°]	104.44(3)
β [°]	102.48(3)
γ [°]	92.55(3)
V [Å^3]	1317.1(5)
$\rho_{ber.}$ [g·cm^3]	1.917
Z	2
F(000)	744
μ [mm^{-1}]	16.132
T_{min}/ T_{max}	0.1490 / 0.4697
θ Bereich [°]	5.07 - 72.33
hkl Bereich	–10 – 9, ±13, ±17,
Gemessene Reflexe.	28092
Unabhängige Refl. [R_{int}]	5029 [0.0354]
Data / Restr. / Param.	5029 / 0 / 338
Goodness-of-fit	1.148
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0274, 0.0722
R_1, wR_2 (Alle Daten)	0.0274, 0.0722
Restelektronendichte [e/Å^3]	–1.060 - 1.208

Anhang A

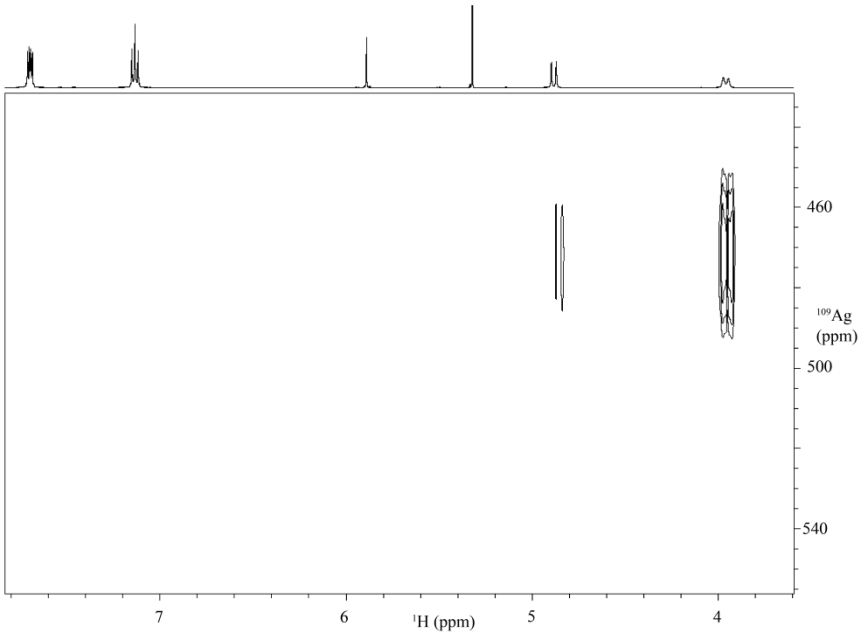


Abbildung A.1: ^{1}H,^{109}Ag-HMBC-Spektrum von Komplex **11^{H}** in CD_2Cl_2 bei 0°C. Das Experiment fokussierte sich auf die $^{3}J_{H,Ag}$-Kopplung von 8 Hz. Die Aufspaltung des tieffeldverschobenen CH_2-Signals resultiert aus einer $^{3}J_{H,Ag}$-Aufspaltung < 2 Hz sowie einer homonuklearen $^{2}J_{H,H}$-Kopplung.

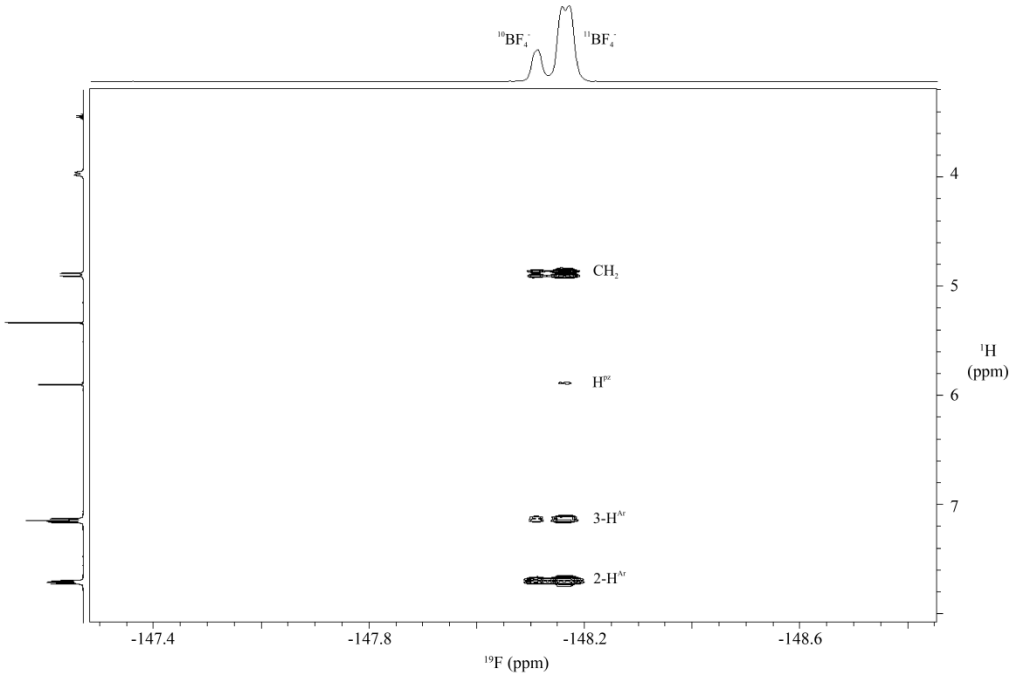
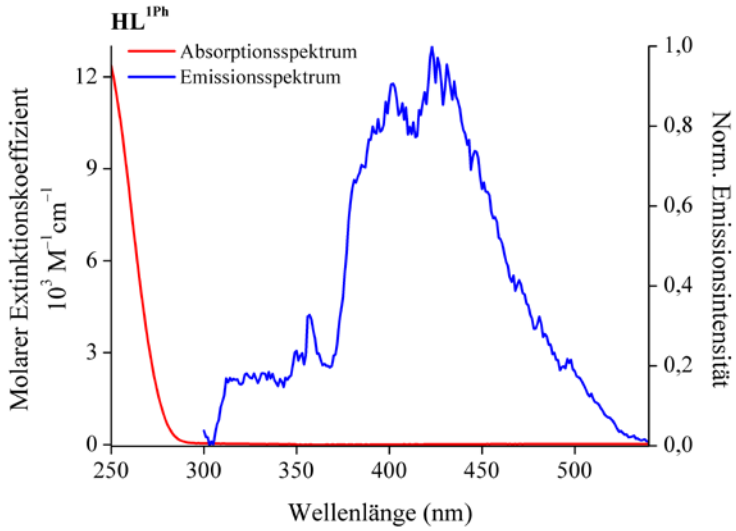
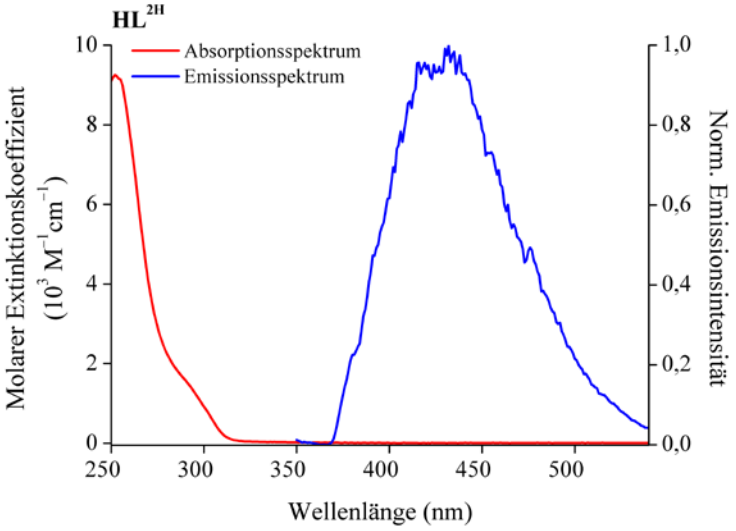
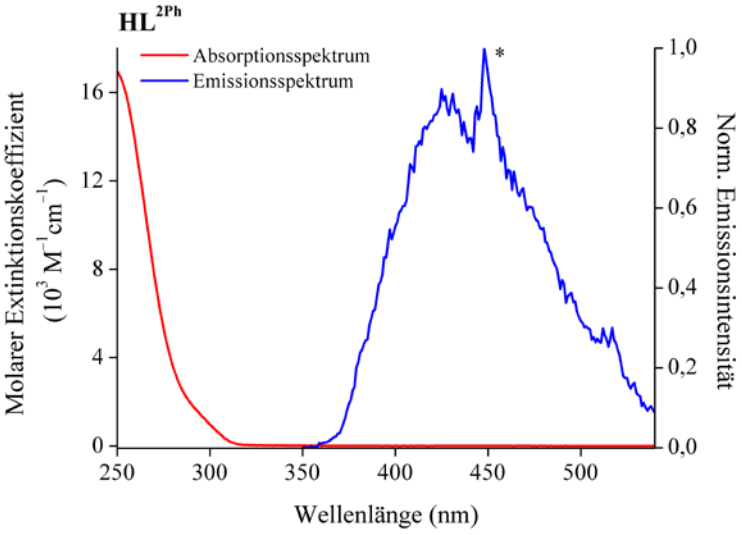


Abbildung A.2: ^{1}H,^{19}F-NOESY-Spektrum von Komplex **11^{H}** in CD_2Cl_2 bei 25°C. Das Spektrum wurde mit einer Mischzeit von 500 ms, einem Relaxationsdelay von 1.5 s, und einer Entkopplung in beiden Dimensionen aufgenommen.

Anhang B


HL1Ph
Absorptionsspektrum
Emissionsspektrum
Molarer Extinktionskoeffizient
10³ M⁻¹cm⁻¹
Norm. Emissionsintensität
Wellenlänge (nm)


HL2H
Absorptionsspektrum
Emissionsspektrum
Molarer Extinktionskoeffizient
(10³ M⁻¹cm⁻¹)
Norm. Emissionsintensität
Wellenlänge (nm)


HL2Ph
Absorptionsspektrum
Emissionsspektrum
*
Molarer Extinktionskoeffizient
(10³ M⁻¹cm⁻¹)
Norm. Emissionsintensität
Wellenlänge (nm)

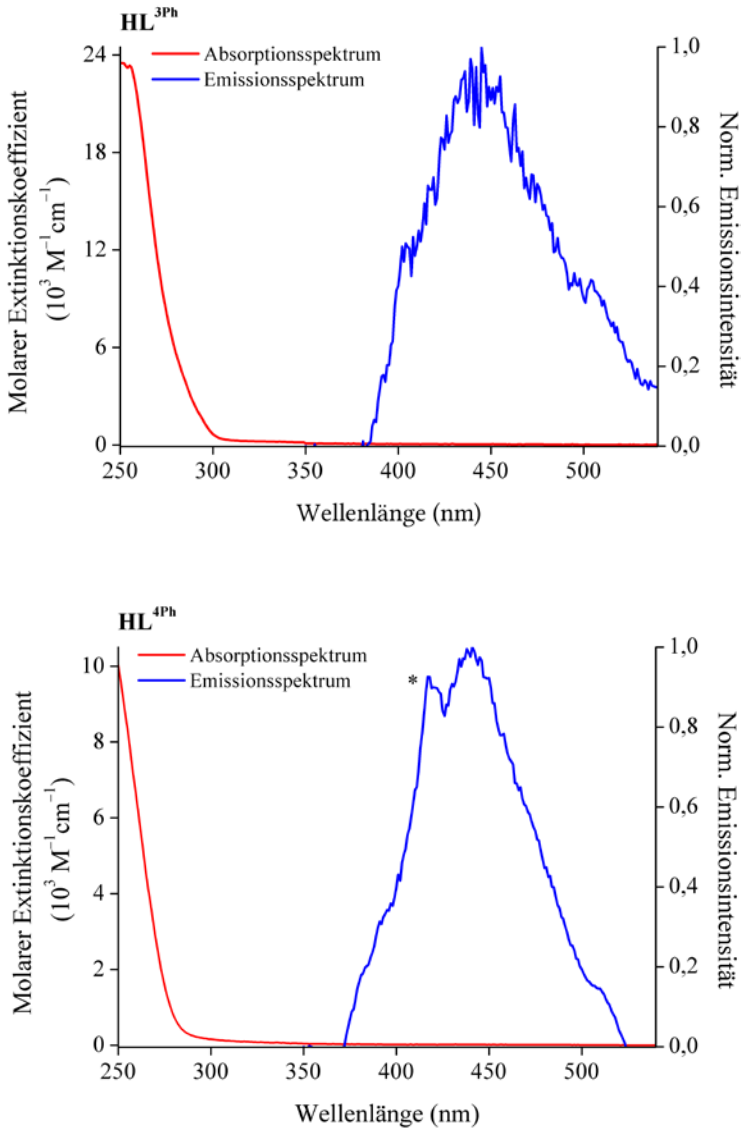


Abbildung B.1: Übersicht der Photolumineszenzspektren der Liganden **HL**^{x} bei 77 K in 2-Methyl-THF. Die Zuordnung der Verbindungen kann der jeweiligen Abbildung entnommen werden. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen. * Gerätespezifische Artefakte die während der Messung auftreten können.

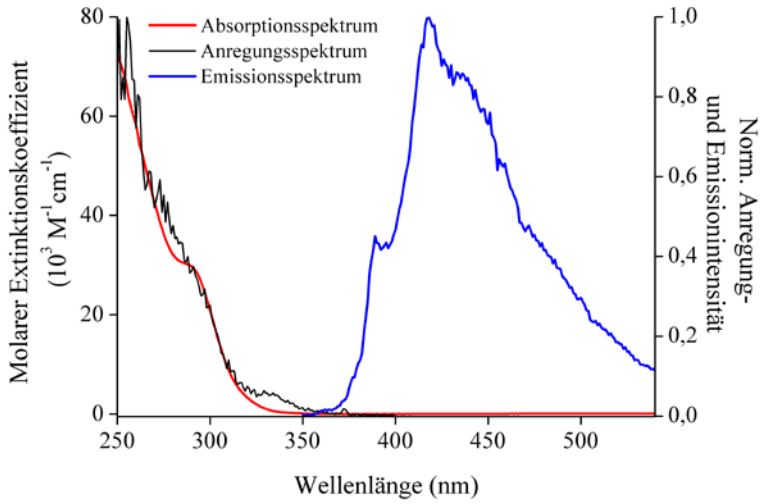


Abbildung B.2: Photolumineszenzspektren von Verbindung **11**^{H} bei 77 K in 2-Methyl-THF. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 418 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

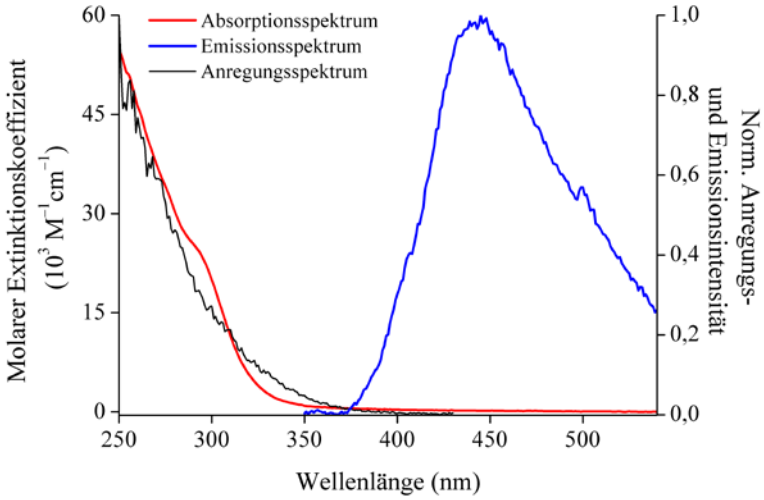


Abbildung B.3: Photolumineszenzspektren von Verbindung **12**^{Ph} bei 77 K in 2-Methyl-THF. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 445 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

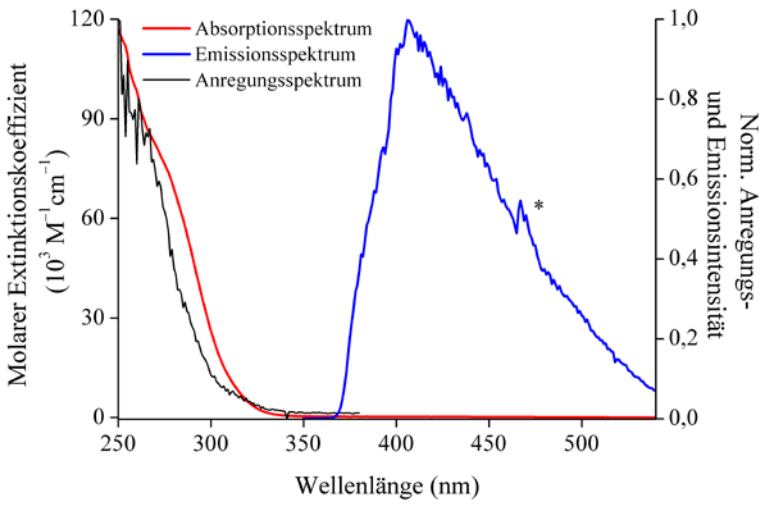


Abbildung B.4: Photolumineszenzspektren von Verbindung **15**^{Ph} bei 77 K in 2-Methyl-THF. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 406 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

* Gerätespezifische Artefakte die während der Messung auftreten können.

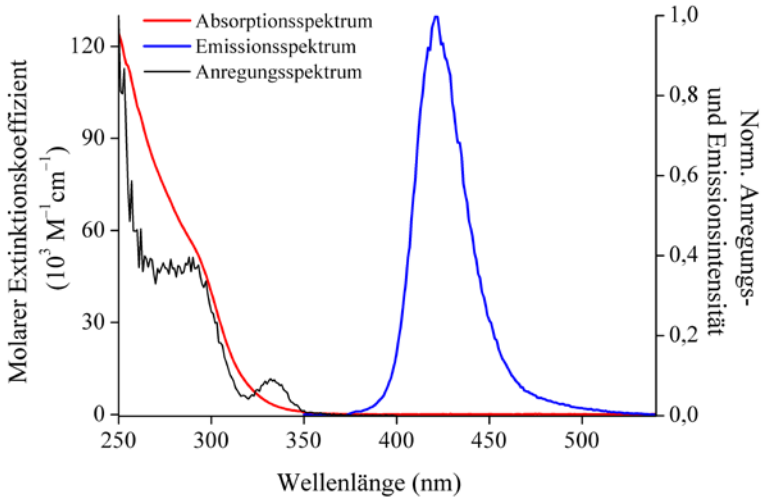


Abbildung B.5: Photolumineszenzspektren von Verbindung **16**^{Ph} bei 77 K in 2-Methyl-THF. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 408 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

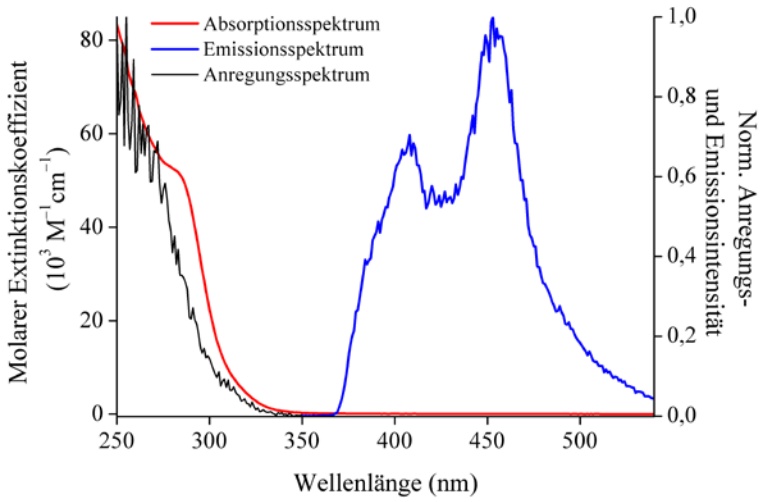


Abbildung B.6: Photolumineszenzspektren von Verbindung **17**^{Ph} bei 77K in 2-Methyl-THF. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 280 nm aufgezeichnet, das Anregungsspektrum (schwarz) entspricht der Emission bei 425 nm. Das Absorptionsspektrum (rot) wurde bei 25°C aufgenommen.

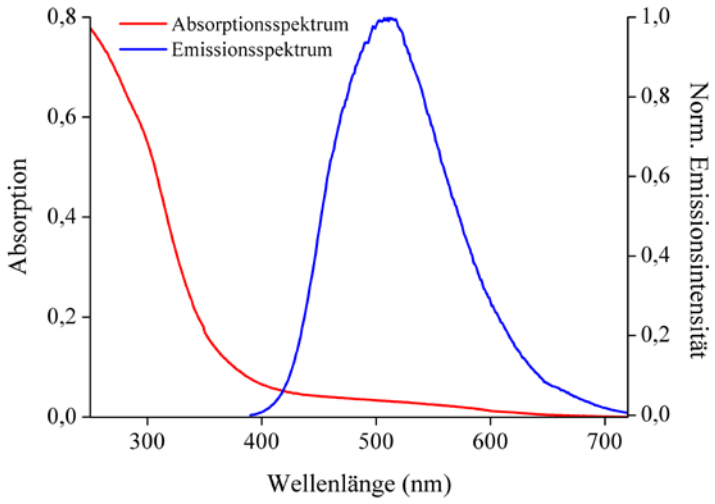


Abbildung B.7: Festkörper-Photolumineszenzspektren von Verbindung **11**^{H} bei 25°C. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 380 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum ist in rot dargestellt.

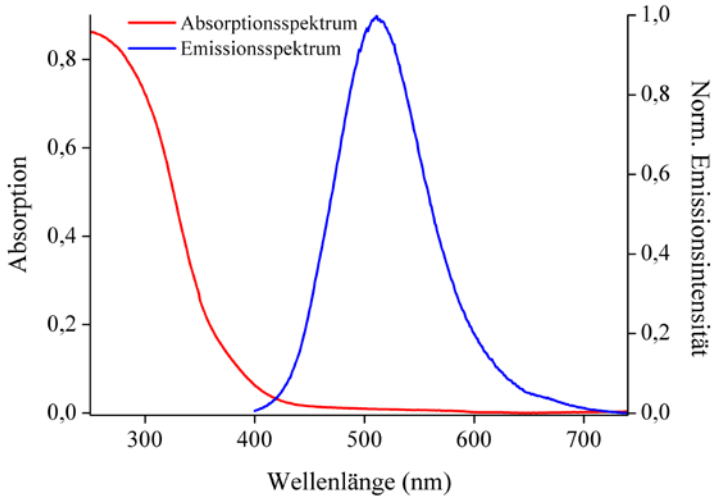


Abbildung B.8: Festkörper-Photolumineszenzspektren von Verbindung **12**^{Ph} bei 25°C. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 380 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum ist in rot dargestellt.

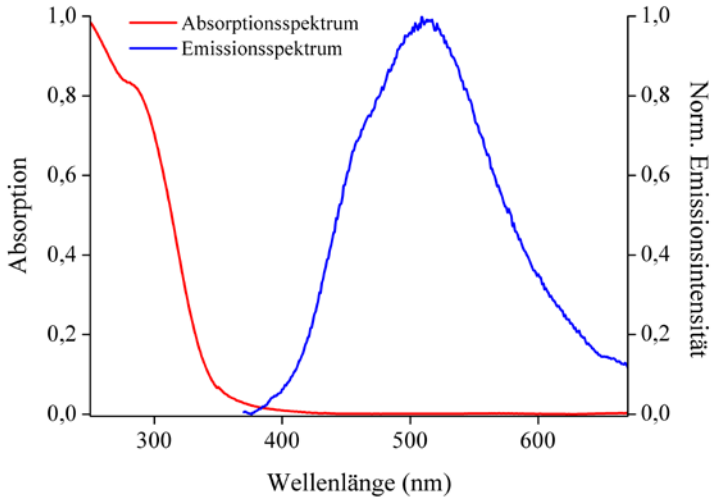


Abbildung B.9: Festkörper-Photolumineszenzspektren von Verbindung **15**^{H} bei 25°C. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 350 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum ist in rot dargestellt.

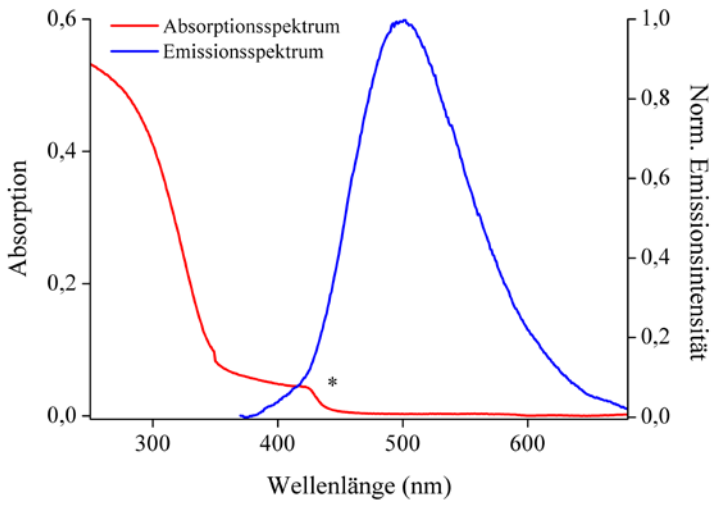


Abbildung B.10: Festkörper-Photolumineszenzspektren von Verbindung **15**^{Ph} bei 25°C. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 350 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum ist in rot dargestellt.
* Gerätespezifische Artefakte, die während der Messung auftreten kann.

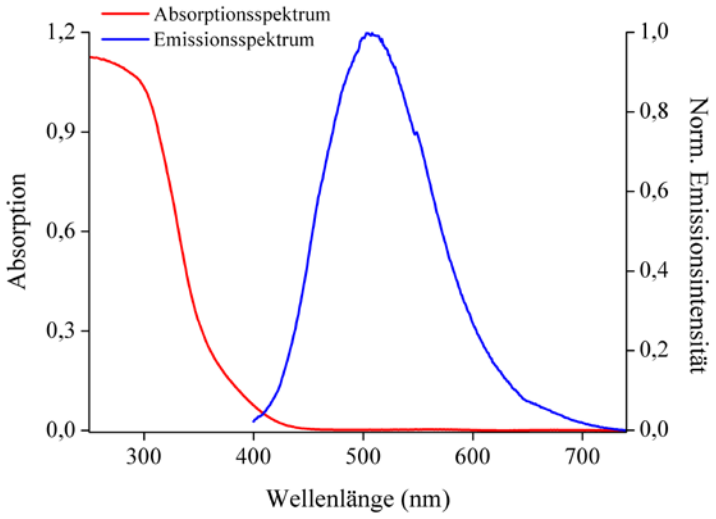


Abbildung B.11: Festkörper-Photolumineszenzspektren von Verbindung **16**^{Ph} bei 25°C. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 380 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum ist in rot dargestellt.

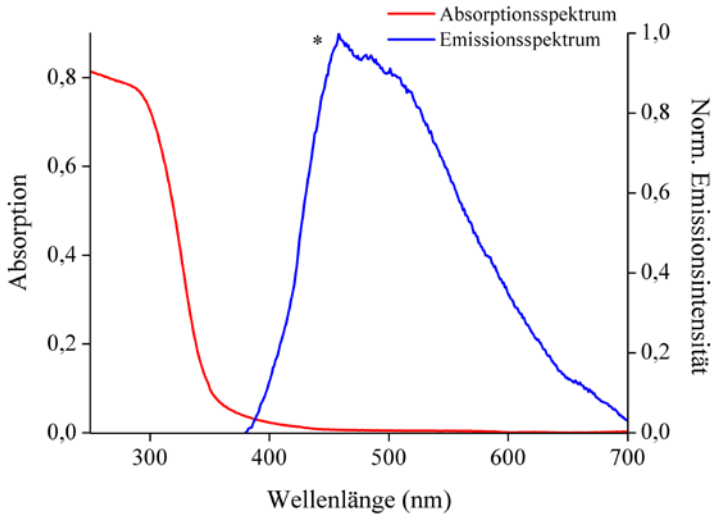


Abbildung B.12: Festkörper-Photolumineszenzspektren von Verbindung **17**^{Ph} bei 25°C. Die Emission (blau) wurde nach Anregung bei 360 nm aufgezeichnet. Das Absorptionsspektrum ist in rot dargestellt.

* Gerätespezifische Artefakte die während der Messung auftreten können.

Anhang C

Tabelle C.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1.**

Bindungslängen			
Cu1–N1	1.9681(16)	Cu1–S1‘	2.3720(6)
Cu1–O3	1.9914(16)	Cu1–S1	2.5967(6)
Bindungswinkel			
N1–Cu1–S1‘	107.06(5)	O3–Cu1–S1‘	111.97(5)
S1‘–Cu1–S1	97.937(19)	O3–Cu1–S1	98.22(5)
Cu1‘–S1–Cu1	82.063(18)	N1–Cu1–O3	140.47(7)
N1–Cu1–S1	82.15(5)		

Tabelle C.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2.**

Bindungslängen			
Cu1–N1‘	1.9558(16)	Cu1–S1	2.3561(6)
Cu1‘–N1	1.9559(16)	Cu1–O4	1.9738(14)
Bindungswinkel			
N1‘–Cu1–O4	135.96(7)	O4–Cu1–S1	112.48(5)
N1‘–Cu1–S1	111.55(5)		

Tabelle C.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\mathbf{3^{H}}$.

Bindungslängen			
Ag1–N(2)	2.097(2)	Ag2–N3‘	2.069(2)
Ag1–N1	2.108(2)	Ag2–N3	2.069(2)
Bindungswinkel			
N2–Ag1–N1	172.38(9)	N3‘–Ag2–N3	177.96(12)

Tabelle C.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\mathbf{4^{Ph}}$.

Bindungslängen			
Ag1–N6	2.081(4)	Ag2–N2	2.101(4)
Ag1–N1	2.084(4)	Ag3–N4	2.096(4)
Ag2–N3	2.094(4)	Ag3–N5	2.101(4)
Bindungswinkel			
N6–Ag1–N1	176.19(15)	N4–Ag3–N5	170.98(16)
N3–Ag2–N2	171.71(15)		

Tabelle C.5: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **5^{Ph}**.

Bindungslängen			
Ag1–N1	2.098(2)	Ag2–N3	2.087(2)
Ag1–N6	2.101(2)	Ag3–N4	2.095(2)
Ag1–Ag3‘	3.2435(3)	Ag3–N5	2.103(2)
Ag2–N2	2.074(2)	Ag3···Ag1‘	3.2435(3)
Bindungswinkel			
N1–Ag1–N6	171.26(9)	N4–Ag3–N5	173.86(9)
N2–Ag2–N3	173.81(10)		

Tabelle C.6: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **8^{H}.**

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N6	1.944(19)	Au3–N5	1.972(19)
Au1–N1	2.007(19)	Au3–N4	1.978(19)
Au2–N2	1.96(2)	Au1···Au3	3.3732(16)
Au2–N3	2.04(2)	Au2···Au3	3.3616(13)
Bindungswinkel			
N6–Au1–N1	179.3(9)	N5–Au3–N4	178.3(8)
N2–Au2–N3	179.2(7)		

Tabelle C.7: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **8^{Ph}.**

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.004(6)	Au3–N4	2.011(7)
Au1– N6	2.012(7)	Au3–N5	2.012(7)
Au2–N2	2.011(7)	Au2···Au3	3.3410(4)
Au2–N(3)	2.022(7)		
Bindungswinkel			
N1–Au1–N6	175.8(3)	N4–Au3–N5	177.6(3)
N2–Au2–N3	176.4(3)		

Tabelle C.8: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **9^{Ph}.**

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.006(9)	Au1–Au2	3.3722(11)
Au1–N6	2.008(9)	Au1–Au3	3.3383(10)
Au2–N2	2.018(9)	Au2–Au3	3.3572(17)
Au2–N3	2.016(9)	Au1···Au2‘	3.2471(13)
Au3–N4	2.005(9)	Au2···Au1‘	3.2471(13)
Au3–N5	2.005(8)		
Bindungswinkel			
N1–Au1–N6	175.6(4)	N5–Au3–N4	179.0(4)
N3–Au2–N2	175.4(4)		

Tabelle C.9: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **10^{Ph}**.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.000(3)	Au1···Au3	3.3032(2)
Au1–N6	1.995(3)	Au2···Au3‘	3.1840(2)
Au2–N2	2.023(3)	Au3···Au2‘	3.1840(2)
Au2–N3	2.017(3)		
Au3–N5	2.003(3)		
Au3–N4	2.010(3)		
Bindungswinkel			
N6–Au1–N1	174.32(14)	N5–Au3–N4	175.96(15)
N3–Au2–N2	173.35(13)		

Tabelle C.10: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **11**^{H}.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.006(7)	Ag3–S23	2.441(4)
Au1–N32	1.996(7)	Ag4–S31	2.413(2)
Au2–N2	1.984(7)	Ag4–S24	2.440(3)
Au2–N11	2.000(7)	Au1···Au2	3.1387(4)
Au3–N12	2.002(8)	Au1···Au4	3.1641(5)
Au3–N21	1.989(8)	Au2···Au3	3.1318(5)
Au4–N22	2.008(7)	Au3···Au4	3.2050(5)
Au4–N31	1.993(6)	Au1···Ag1	2.8684(8)
Ag1–S1	2.439(3)	Au2···Ag2	2.9044(8)
Ag1–S32	2.445(2)	Au3···Ag3	2.8684(9)
Ag2–S2	2.452(2)	Au4···Ag4	2.8963(8)
Ag2–S11	2.438(2)	Ag2–F3	2.477(6)
Ag3–S12	2.446(4)		
Bindungswinkel			
N32–Au1–N1	177.4(3)	S1–Ag1–S32	153.56(9)
N2–Au2–N11	175.0(3)	S11–Ag2–S2	151.25(8)
N21–Au3–N12	177.1(3)	S23–Ag3–S12	146.91(13)
N31–Au4–N22	174.4(3)	S31–Ag4–S24	160.38(9)

Tabelle C.11: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **12**^{H}.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.016(16)	Ag3–S5	2.449(7)
Au1–N8	1.978(17)	Ag4–S7	2.391(7)
Au2–N2	2.012(16)	Ag4–S6	2.406(7)
Au2–N3	1.984(17)	Au1···Au2	3.1460(11)
Au3–N4	2.035(16)	Au1···Au4	3.2112(11)
Au3–N5	2.000(17)	Au2···Au3	3.1559(12)
Au4–N6	2.013(18)	Au3···Au4	3.0856(12)
Au4–N7	2.016(19)	Au1···Ag1	2.8889(18)
Ag1–S1	2.464(5)	Au2···Ag2	2.884(2)
Ag1–S8	2.455(5)	Au3···Ag3	2.843(2)
Ag2–S2	2.448(7)	Au4···Ag4	2.837(2)
Ag2–S3	2.483(7)	Ag1–F14	2.355(17)
Ag3–S4	2.457(7)		
Bindungswinkel			
N8–Au1–N1	175.5(7)	S8–Ag1–S1	143.32(19)
N3–Au2–N2	175.1(7)	S2–Ag2–S3	163.2(2)
N5–Au3–N4	175.2(7)	S5–Ag3–S4	158.7(2)
N6–Au4–N7	175.0(7)	S7–Ag4–S6	152.3(3)

Tabelle C.12: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **12**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.006(5)	Ag2–S12‘	2.4042(17)
Au1–N11	2.001(5)	S12–Ag2‘	2.4043(17)
Au2–N2	1.998(5)	Au1···Au2	3.0270(3)
Au2–N12‘	2.002(5)	Au1···Au2‘	3.1592(3)
N12–Au2‘	2.002(5)	Au2···Au1‘	3.1593(3)
Ag1–S1	2.4429(16)	Au1···Ag1	2.8571(5)
Ag1–S11	2.4499(16)	Au2···Ag2	2.8542(6)
Ag2–S2	2.4255(17)		
Bindungswinkel			
N11–Au1–N1	173.7(2)	S1–Ag1–S11	165.66(6)
N2–Au2–N12‘	176.7(2)	S12‘–Ag2–S2	162.19(6)

Tabelle C.13: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **15**^{H}.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	1.993(3)	Ag3–S4‘	2.4519(12)
Au1–N1‘	1.993(3)	Ag3–S4	2.4520(12)
Au2–N2	2.005(3)	Au1···Au2	3.0671(7)
Au2–N3	2.006(3)	Au1···Au2‘	3.0672(7)
Au3–N4	2.015(3)	Au2···Au3	3.1258(7)
Au3–N4‘	2.015(3)	Au3···Au2‘	3.1257(7)
Ag1–S1	2.4275(11)	Ag1···Au1	2.8632(7)
Ag1–S1‘	2.4277(11)	Ag2···Au2	2.8202(11)
Ag2–S2	2.4256(12)	Ag3···Au3	2.9129(7)
Ag2–S3	2.4296(11)		
Bindungswinkel			
N1–Au1–N1‘	176.39(17)	S1–Ag1–S1‘	162.05(5)
N2–Au2–N3	176.03(13)	S2–Ag2–S3	159.88(4)
N4‘–Au3–N4	175.16(18)	S4‘–Ag3–S4	166.44(5)

Tabelle C.14: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **16**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	2.008(6)	Ag3–S5	2.4213(18)
Au1–N8	2.017(6)	Ag3–S4	2.4345(18)
Au2–N2	2.006(5)	Ag4–S6	2.4139(19)
Au2–N3	2.005(6)	Ag4–S7	2.4112(19)
Au3–N4	2.012(5)	Au1···Au2	3.1613(4)
Au3–N5	2.011(6)	Au1···Au4	3.2392(4)
Au4–N6	2.009(6)	Au2···Au3	3.2093(4)
Au4–N7	1.994(6)	Au3···Au4	3.1611(4)
Ag1–S1	2.4356(19)	Ag1···Au1	3.1724(6)
Ag1–S8	2.453(2)	Ag2···Au2	3.0261(6)
Ag2–S2	2.4214(19)	Ag3···Au3	2.9683(6)
Ag2–S3	2.4076(19)	Ag4···Au4	3.0388(6)
Bindungswinkel			
N1–Au1–N8	174.7(2)	S1–Ag1–S8	163.84(7)
N3–Au2–N2	176.7(2)	S3–Ag2–S2	159.28(6)
N5–Au3–N4	175.1(2)	S5–Ag3–S4	157.10(6)
N7–Au4–N6	175.8(2)	S7–Ag4–S6	164.25(6)

Tabelle C.15: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **17**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Au1–N1	1.993(3)	S2–Ag1‘	2.4440(12)
Au1–N2‘	2.002(4)	Au1···Au1‘	3.1648(2)
N2–Au1‘	2.002(4)	Au1···Au1‘	3.1648(2)
Ag1–S1	2.4398(11)	Ag1···Au1	2.9370(3)
Ag1–S2‘	2.4441(12)		
Bindungswinkel			
N1–Au1–N2‘	174.67(14)	S1–Ag1–S2‘	167.06(4)

Tabelle C.16: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **19**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Ag1–N1	2.055(6)	N12–Ag1‘	2.083(6)
Ag1–N12‘	2.082(6)	S12–Ag3‘	2.416(2)
Ag2–N2	2.055(6)	Ag1···Ag3	2.8711(10)
Ag2–N11	2.060(6)	Ag1···Ag2‘	3.0532(8)
Ag3–S1	2.407(3)	Ag1···Ag2	3.2120(8)
Ag3–S12‘	2.416(2)	Ag2···Ag4	2.8777(8)
Ag4–S11	2.457(2)	Ag2···Ag1‘	3.0532(8)
Ag4–S2	2.462(2)		
Bindungswinkel			
N1–Ag1–N12‘	175.6(3)	S1–Ag3–S12‘	164.73(9)
N2–Ag2–N11	169.5(2)	S11–Ag4–S2	170.56(7)

Tabelle C.17: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **21**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Ag1–N1	2.068(7)	S4–Ag3‘	2.414(3)
Ag1–N4‘	2.071(7)	N4–Ag1‘	2.071(7)
Ag2–N2	2.062(7)	Ag1···Ag2	3.2810(9)
Ag2–N3	2.070(7)	Ag1···Ag3	2.8981(9)
Ag3–S1	2.408(2)	Ag1···Ag2‘	3.0990(9)
Ag3–S4‘	2.414(3)	Ag2···Ag4	2.9103(9)
Ag4–S2	2.414(2)	Ag2···Ag1‘	3.0990(9)
Ag4–S3	2.420(2)		
Bindungswinkel			
N1–Ag1–N4‘	172.1(3)	S1–Ag3–S4‘	168.28(10)
N1–Ag1–Ag2	61.95(19)	S2–Ag4–S3	166.92(8)
N2–Ag2–N3	171.1(3)		

Tabelle C.18: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **22**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Ag1–N1	2.055(6)	N12–Ag1‘	2.083(6)
Ag1–N12‘	2.082(6)	S12–Ag3‘	2.416(2)
Ag2–N2	2.055(6)	Ag1···Ag2	3.2120(8)
Ag2–N11	2.060(6)	Ag1···Ag3	2.8711(10)
Ag3–S1	2.407(3)	Ag1···Ag2‘	3.0532(8)
Ag3–S12‘	2.416(2)	Ag2···Ag4	2.8777(8)
Ag4–S11	2.457(2)	Ag2···Ag1‘	3.0532(8)
Ag4–S2	2.462(2)	Ag2···Ag4	2.8777(8)
Bindungswinkel			
N1–Ag1–N12‘	175.6(3)	S1–Ag3–S12‘	164.73(9)
N2–Ag2–N11	169.5(2)	S11–Ag4–S2	170.56(7)

Tabelle C.19: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] für **23**^{Ph}.

Abstände und Bindungslängen			
Ag1–N1	2.252(2)	S2–Ag1‘	2.4217(12)
Ag1–S2‘	2.4217(12)	N2–H2···F1	2.05(4)
Ag1–S1	2.6513(10)		
Bindungswinkel			
N1–Ag1–S2‘	149.24(6)	S2‘–Ag1–S1	132.33(3)
N1–Ag1–S1	76.13(6)		

V Allgemeiner Anhang

V.1 Literaturverzeichnis

[1] D. Krug, *Chem. Unserer Zeit* **1973**, *7*, 65-74.
[2] E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
[3] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry, 1. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
[4] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie, 4. Auflage*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
[5] M. J. Stillman, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 461-511.
[6] V. W.-W. Yam, K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323-334.
[7] K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2977-2989.
[8] M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2009**, 2059-2073.
[9] A. A. Mohamed, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1918-1947.
[10] M. Viciano-Chumillas, S. Tanase, L. J. de Jongh, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3403-3418.
[11] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente, Vol. 1*, VCH, Weinheim, **1988**.
[12] M. L. Turski, D. J. Thiele, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 717-721.
[13] B.-E. Kim, T. Nevitt, D. J. Thiele, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 176-185.
[14] M. Arredondo, M. T. Núñez, *Mol. Aspects Med.* **2005**, *26*, 313-327.
[15] Y. Ogra, *J. Health Sci.* **2011**, *57*, 385-396.
[16] I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry: Structure & Reactivitiy*, University Science Books, **2007**.
[17] R. R. Crichton, J. L. Pierre, *BioMetals* **2001**, *14*, 99-112.
[18] J. De Freitas, H. Wintz, J. Hyoun Kim, H. Poynton, T. Fox, C. Vulpe, *BioMetals* **2003**, *16*, 185-197.
[19] H. J. Kim, D. W. Graham, A. A. DiSpirito, M. A. Alterman, N. Galeva, C. K. Larive, D. Asunskis, P. M. A. Sherwood, *Science* **2004**, *305*, 1612-1615.
[20] R. Balasubramanian, B. T. Levinson, A. C. Rosenzweig, *Appl. Environ. Microbiol.* **2010**, *76*, 7356-7358.
[21] S. Yoon, S. M. Kraemer, A. A. DiSpirito, J. D. Semrau, *Environ. Microbiol. Rep.* **2010**, *2*, 295-303.
[22] J. A. Zahn, A. A. DiSpirito, *J. Bacteriol.* **1996**, *178*, 1018-1029.
[23] H. Nguyen, A. Shiemke, S. Jacobs, B. Hales, M. Lidstrom, S. Chan, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 14995-15005.
[24] D.-W. Choi, R. C. Kunz, E. S. Boyd, J. D. Semrau, W. E. Antholine, J.-I. Han, J. A. Zahn, J. M. Boyd, A. M. de la Mora, A. A. DiSpirito, *J. Bacteriol.* **2003**, *185*, 5755-5764.
[25] C. M. Téllez, K. P. Gaus, D. W. Graham, R. G. Arnold, R. Z. Guzman, *Appl. Environ. Microbiol.* **1998**, *64*, 1115-1122.
[26] M. W. Fitch, D. W. Graham, R. G. Arnold, S. K. Agarwal, P. Phelps, G. E. Speitel, G. Georgiou, *Appl. Environ. Microbiol.* **1993**, *59*, 2771-2776.
[27] A. A. DiSpirito, J. A. Zahn, D. W. Graham, H. J. Kim, C. K. Larive, T. S. Derrick, C. D. Cox, A. Taylor, *J. Bacteriol.* **1998**, *180*, 3606-3613.

[28] L. A. Behling, S. C. Hartsel, D. E. Lewis, A. A. DiSpirito, D. W. Choi, L. R. Masterson, G. Veglia, W. H. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12604-12605.
[29] D. W. Choi, W. E. Antholine, Y. S. Do, J. D. Semrau, C. J. Kisting, R. C. Kunz, D. Campbell, V. Rao, S. C. Hartsel, A. A. DiSpirito, *Microbiology* **2005**, *151*, 3417-3426.
[30] A. El Ghazouani, A. Baslé, S. J. Firbank, C. W. Knapp, J. Gray, D. W. Graham, C. Dennison, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1378-1391.
[31] D. W. Choi, Y. S. Do, C. J. Zea, M. T. McEllistrem, S.-W. Lee, J. D. Semrau, N. L. Pohl, C. J. Kisting, L. L. Scardino, S. C. Hartsel, E. S. Boyd, G. G. Geesey, T. P. Riedel, P. H. Shafe, K. A. Kranski, J. R. Tritsch, W. E. Antholine, A. A. DiSpirito, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 2150-2161.
[32] G. E. Kenney, A. C. Rosenzweig, *ACS Chem. Biol.* **2011**, *7*, 260-268.
[33] A. S. Hakemian, C. E. Tinberg, K. C. Kondapalli, J. Telser, B. M. Hoffman, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17142-17143.
[34] D. W. Choi, C. J. Zea, Y. S. Do, J. D. Semrau, W. E. Antholine, M. S. Hargrove, N. L. Pohl, E. S. Boyd, G. G. Geesey, S. C. Hartsel, P. H. Shafe, M. T. McEllistrem, C. J. Kisting, D. Campbell, V. Rao, A. M. de la Mora, A. A. DiSpirito, *Biochemistry* **2006**, *45*, 1442-1453.
[35] C. W. Knapp, D. A. Fowle, E. Kulczycki, J. A. Roberts, D. W. Graham, *Proc. Natl. Acad Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 12040-12045.
[36] E. Kulczycki, D. A. Fowle, C. Knapp, D. W. Graham, J. A. Roberts, *Geobiology* **2007**, *5*, 251-263.
[37] R. Balasubramanian, A. C. Rosenzweig, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 245-249.
[38] D. W. Graham, H. J. Kim, in *Methods in Enzymology, Vol. 495* (Eds.: C. R. Amy, W. R. Stephen), Academic Press, **2011**, 227-245.
[39] J. C. Murrell, I. R. McDonald, B. Gilbert, *Trends Microbiol.* **2000**, *8*, 221-225.
[40] D. W. Choi, J. D. Semrau, W. E. Antholine, S. C. Hartsel, R. C. Anderson, J. N. Carey, A. M. Dreis, E. M. Kenseth, J. M. Renstrom, L. L. Scardino, G. S. Van Gorden, A. A. Volkert, A. D. Wingad, P. J. Yanzer, M. T. McEllistrem, A. M. de la Mora, A. A. DiSpirito, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1571-1580.
[41] K. H. Summer, J. Lichtmannegger, N. Bandow, D. W. Choi, A. A. DiSpirito, B. Michalke, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2011**, *25*, 36-41.
[42] R. P. Csintalan, N. M. Senozan, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 365.
[43] G. R. Brubaker, J. N. Brown, M. K. Yoo, R. A. Kinsey, T. M. Kutchan, E. A. Mottel, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 299-302.
[44] S. Knapp, T. P. Keenan, J. Liu, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2189-2191.
[45] J. Schnödt, M. Sieger, B. Sarkar, J. Fiedler, Jorge S. Manzur, C.-Y. Su, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 930-934.
[46] K. C. Tran, J. P. Battioni, J. L. Zimmermann, C. Bois, G. J. A. A. Koolhaas, P. Leduc, E. Mulliez, H. Boumchita, J. Reedijk, J. C. Chottard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2808-2814.
[47] S. Torelli, C. Belle, C. Philouze, J.-L. Pierre, W. Rammal, E. Saint-Aman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2452-2457.
[48] D. E. Nikles, M. J. Powers, F. L. Urbach, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L499-L501.
[49] K. K. Nanda, A. W. Addison, R. J. Butcher, M. R. McDevitt, T. N. Rao, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 134-135.
[50] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1441-1447.

[51] S. Mandal, R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2063-2070.
[52] S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 191-235.
[53] P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331-6332.
[54] W. G. Haanstra, W. A. J. W. van der Donk, W. L. Driessen, J. Reedijk, M. G. B. Drew, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 299-305.
[55] W. G. Haanstra, M. F. Cabral, J. d. O. Cabral, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3150-3151.
[56] E. Bouwman, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 143-172.
[57] R. Bentfeld, N. Ehlers, R. Mattes, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1199-1205.
[58] J. S. Fisk, R. A. Mosey, J. J. Tepe, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1432-1440.
[59] N. M. Hewlett, C. D. Hupp, J. J. Tepe, *Synthesis* **2009**, 2825-2839.
[60] G.-D. Roiban, E. Serrano, T. Soler, M. Contel, I. Grosu, C. Cativiela, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2010**, *29*, 1428-1435.
[61] C. Cativiela, M. D. Diaz-de-Villegas, *Vol. 60* (Ed.: D. C. Palmer), Wiley, New York, **2004**, 129-330.
[62] G. V. Boyd, *Vol. 6* (Ed.: K. T. Potts), Pergamon Press, Oxford, U.K., **1984**, 177-234.
[63] F. W. Hartner, *Vol. 3* (Ed.: I. Shinkai), Pergamon Press, Oxford, U.K., **1996**, 261-318.
[64] Y. S. Rao, R. Filler, in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 45* (Ed.: I. J. Turchi), Wiley, New York, **1986**, 363-691.
[65] R. A. Mosey, J. S. Fisk, T. L. Friebe, J. J. Tepe, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 825-828.
[66] S. Cabrera, E. Reyes, J. Alemán, A. Milelli, S. Kobbelgaard, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12031-12037.
[67] C. Cativiela, M. a. D. Díaz-de-Villegas, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3517-3599.
[68] C. Cativiela, M. a. D. Díaz-de-Villegas, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 645-732.
[69] C. Cativiela, M. D. Díaz-de-Villegas, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 569-623.
[70] C. Cativiela, M. Ordóñez, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1-63.
[71] W. Bauer, M. Prem, K. Polborn, K. Sünkel, W. Steglich, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 485-493.
[72] W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 269-279.
[73] D. Roiban, E. Serrano, T. Soler, I. Grosu, C. Cativiela, E. P. Urriolabeitia, *Chem. Commun.* **2009**, 4681-4683.
[74] I. Thondorf, M. Strube, M. Augustin, *Synthesis* **1990**, 1169-1172.
[75] F. Clerici, M. L. Gelmi, D. Pocar, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 726-730.
[76] M. R. P. Norton Matos, P. M. P. Gois, M. L. E. N. Mata, E. J. Cabrita, C. A. M. Afonso, *Synthetic Commun.* **2003**, *33*, 1285-1299.
[77] J. M. Bland, C. H. Stammer, K. I. Varughese, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1634-1636.
[78] G. Kóczán, G. Csík, A. Csámpai, E. Balog, S. Bősze, P. Sohár, F. Hudecz, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4589-4598.
[79] Y. van Haverbeke, A. Maquestiau, R. N. Muller, J. J. Vanden Eynde, T. Zeegers-Huyskens, J. B. Rulinda, G. Leroy, G. Louterman-Leloup, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 845-854.
[80] J. W. Cornforth, in *The Chemistry of Penicillin* (Eds.: H. T. Clarke, J. R. Johnson, R. Robinson), Princeton University Press, **1949**, 730.
[81] I. S. Ahmed, E. H. El-Mossalamy, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, *70*, 679-686.
[82] M. Prem, W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 965-972.

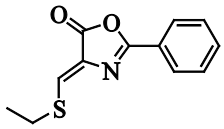
[83] Z. Hong-Hui, W. Ding-Ming, H. Jian-Quan, H. Jin-Ling, *Acta Phys. Chim. Sin.* **1996**, *12*, 761-765.
[84] D. Knight, S. Keller, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 531-542.
[85] P. H. M. Budzelaar, P. J. J. A. Timmermans, A. Mackor, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Acta Crytsallogr., Sect. C* **1987**, *43*, 2298-2300.
[86] G. Pampaloni, R. Peloso, D. Belletti, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 4278-4286.
[87] S. Lopez, S. W. Keller, *Cryst. Eng.* **1999**, *2*, 101-114.
[88] B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 25-33.
[89] H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 26-33.
[90] R. G. Raptis, H. H. Murray, J. P. Fackler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 737-739.
[91] R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4179-4182.
[92] J. He, Y.-G. Yin, T. Wu, D. Li, X.-C. Huang, *Chem. Commun.* **2006**, 2845-2847.
[93] M. A. Rawashdeh-Omary, M. D. Rashdan, S. Dharanipathi, O. Elbjeirami, P. Ramesh, H. V. R. Dias, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1160-1162.
[94] M. A. Omary, O. Elbjeirami, C. S. P. Gamage, K. M. Sherman, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1784-1786.
[95] T. Jozak, Y. Sun, Y. Schmitt, S. Lebedkin, M. Kappes, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 3384-3389.
[96] M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, M. W. A. Gonser, O. Elbjeirami, T. Grimes, T. R. Cundari, H. V. K. Diyabalanage, C. S. P. Gamage, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200-8210.
[97] J.-X. Zhang, J. He, Y.-G. Yin, M.-H. Hu, D. Li, X.-C. Huang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3471-3473.
[98] G. Yang, R. G. Raptis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 261-263.
[99] H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489-7501.
[100] G. Yang, R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 98-104.
[101] H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Franzman, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12072-12073.
[102] P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, M. C. Lagunas, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1690-1697.
[103] A. Kishimura, T. Yamashita, K. Yamaguchi, T. Aida, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 546-549.
[104] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, J. P. Fackler, R. Galassi, B. R. Pietroni, A. Burini, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689-9691.
[105] M. Enomoto, A. Kishimura, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5608-5609.
[106] G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151-238.
[107] G. Yang, R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2503-2506.
[108] K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 66-67.
[109] J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, F. J. Lahoz, J. A. López, L. A. Oro, J. L. Serrano, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2960-2967.
[110] N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. La Monica, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7668-7676.
[111] C.-Y. Zhang, J.-B. Feng, Q. Gao, Y.-B. Xie, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2008**, *64*, m352.
[112] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11-21.
[113] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391-400.

[114] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931-1951.
[115] B. F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2113-2119.
[116] C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2464-2468.
[117] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
[118] C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296-1309.
[119] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136-1149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1098-1110.
[120] M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2161-2173.
[121] T. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5823-5830.
[122] H. V. R. Dias, S. A. Polach, Z. Wang, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *103*, 163-169.
[123] H. V. R. Dias, C. S. P. Gamage, J. Keltner, H. V. K. Diyabalanage, I. Omari, Y. Eyobo, N. R. Dias, N. Roehr, L. McKinney, T. Poth, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2979-2987.
[124] H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1655-1661.
[125] M. C. Torralba, P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 250-263.
[126] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
[127] A. A. Mohamed, L. M. Pérez, J. P. Fackler Jr, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1657-1662.
[128] G.-F. Gao, M. Li, S.-Z. Zhan, Z. Lv, G.-h. Chen, D. Li, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 4113-4117.
[129] J. J. Henkelis, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5187-5189.
[130] H. V. R. Dias, C. S. P. Gamage, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2242-2244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2192-2194.
[131] M. Stollenz, M. John, H. Gehring, S. Dechert, C. Grosse, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10049-10059.
[132] M. Georgiou, S. Wöckel, V. Konstanzer, S. Dechert, M. John, F. Meyer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1542-1552.
[133] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, 3., korrigierte Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
[134] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
[135] H. D. De Ahna, H. D. Hardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 61-71.
[136] R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1124-1125.
[137] J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330-6336.
[138] A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 135-137.
[139] M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329-1330.
[140] M. A. Omary, A. A. Mohamed, M. A. Rawashdeh-Omary, J. P. Fackler Jr, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1372-1381.
[141] H. V. R. Dias, S. Singh, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3943-3945.
[142] G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.* **1938**, *226*, 293-313.
[143] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, **1978**.
[144] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120-1127.

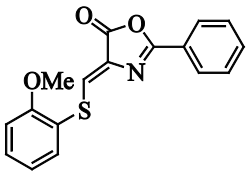
[145] W. B. Jensen, *The Lewis Acid–base Concepts*, Wiley, New York, **1980**.
[146] R. Robinson, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions*, Institute of Chemistry, London, **1932**.
[147] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell, Ithaca, New York, **1953**.
[148] C. K. Ingold, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225-274.
[149] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022-2023.
[150] E. Cariati, X. Bu, P. C. Ford, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3385-3391.
[151] C. A. Daws, C. L. Exstrom, J. R. Sowa, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 363-368.
[152] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2698-2741.
[153] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2942-2943.
[154] S. Yamada, T. Ishida, T. Nogami, *Dalton Trans.* **2004**, 898-903.
[155] U. J. Scheele, M. Georgiou, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5146-5151.
[156] Y. Zhou, W. Chen, *Organometallics* **2007**, *26*, 2742-2746.
[157] Y. Zhou, X. Zhang, W. Chen, H. Qiu, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 205-215.
[158] J. Teichgräber, G. Leibeling, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2613-2618.
[159] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, T. G. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334-2337.
[160] H. H. Lee, B. F. Cain, W. A. Denny, J. S. Buckleton, G. R. Clark, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 428-431.
[161] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811-817.
[162] P. C. Myhre, C. T. Maxey, D. C. Bebout, S. H. Swedberg, B. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3417-3421.
[163] A. Sachse, L. Penkova, G. Noël, S. Dechert, O. A. Varzatskii, I. O. Fritsky, F. Meyer, *Synthesis* **2008**, 800-806.
[164] M. Stollenz, C. Grosse, F. Meyer, *Chem. Commun.* **2008**, 1744-1746.
[165] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8069-8076.
[166] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
[167] M. Konrad, F. Meyer, K. Heinze, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 199-206.
[168] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy, 4th printing*, Springer, New York, **2010**.
[169] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Plenum Press, New York, **1994**.
[170] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry, Third edition*, CRC Press, **2006**.
[171] C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12409-12420.
[172] N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, W.A. Benjamin, Inc., New York - Amsterdam **1965**.
[173] E. I. Solomon, A. B. Lever, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy 1: Methodology, 1.Auflage*, Wiley-Interscience, **1999**.
[174] A. Zilian, H. U. Guedel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 830-835.

[175] C. P. M. Giesbergen, R. Middelhoek, G. Frei, H. U. Guedel, M. Glasbeek, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8177-8181.
[176] Autorenkollektiv, *Organikum, 21., neu bearbeitete und erweiterte Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
[177] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
[178] STOE & CIE GmbH, X-AREA, Darmstadt, **2002**.
[179] STOE & CIE GmbH, X-RED, Darmstadt, **2002**.
[180] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
[181] Bruker, APEX and SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2009**.
[182] G. M. Sheldrick, SADABS 2008/2, Göttingen, **2008**.

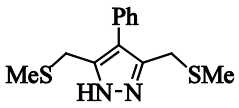
V.2 Formelübersicht



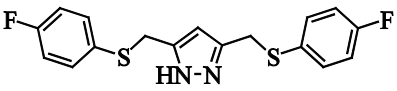
L^{Et}



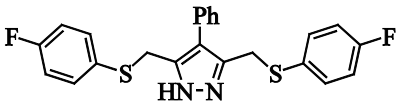
L^{PhOMe}



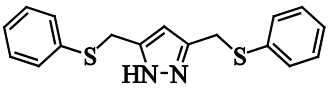
HL^{1Ph}



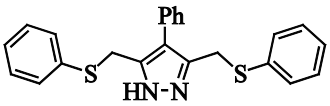
HL^{2H}



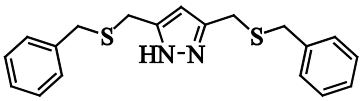
HL^{2Ph}



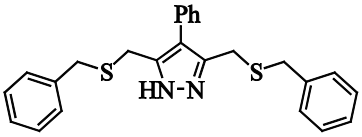
HL^{3H}



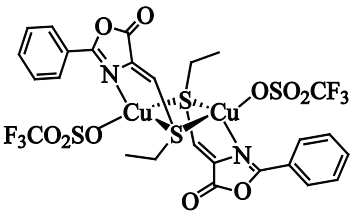
HL^{3Ph}



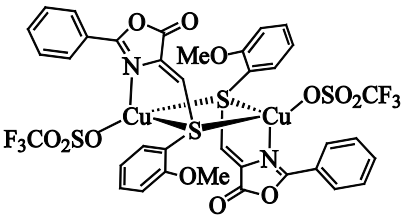
HL^{4H}



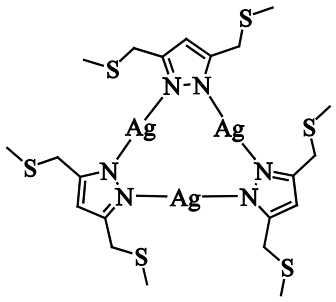
HL^{4Ph}



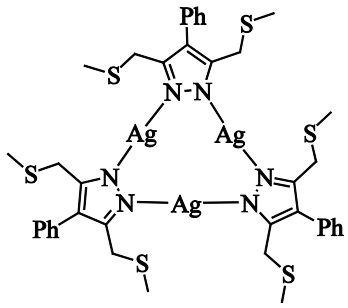
1



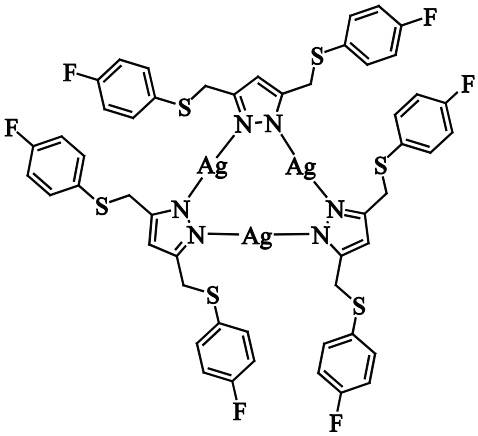
2



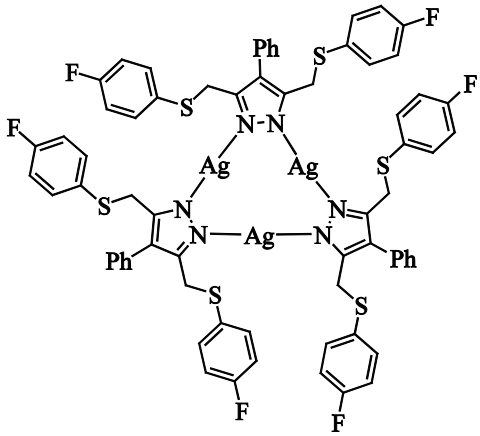
3^{H}



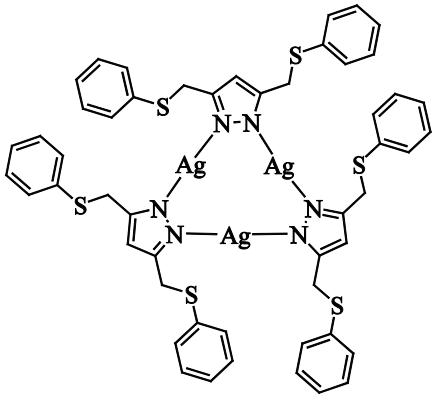
3^{Ph}



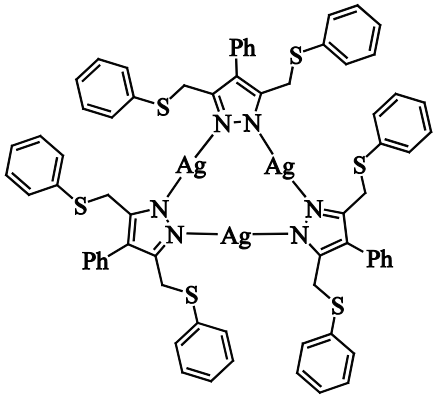
4^{H}



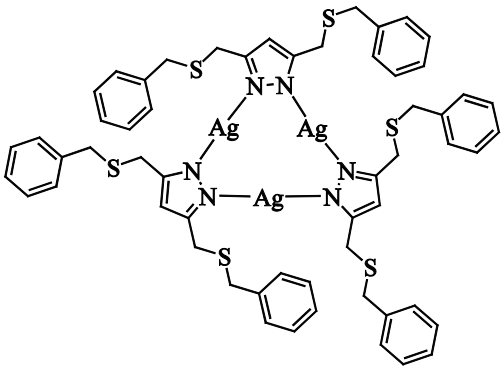
4^{Ph}



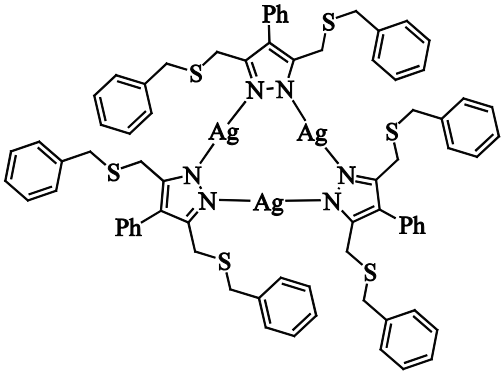
5^{H}



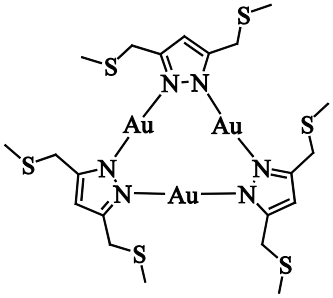
5^{Ph}



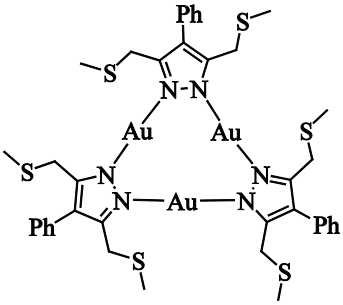
6^{H}



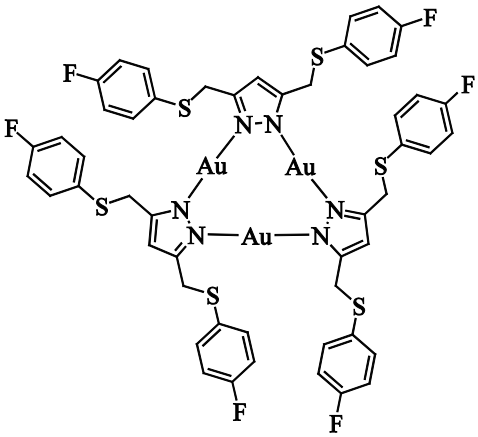
6^{Ph}



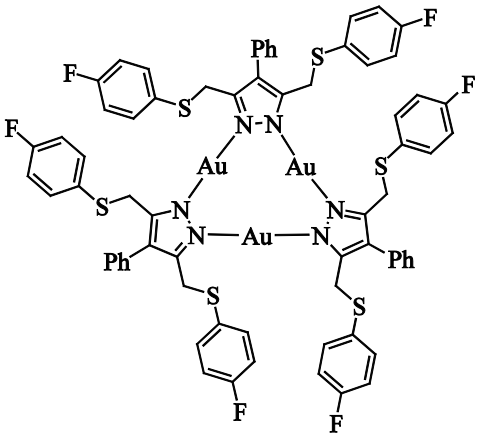
7^{H}



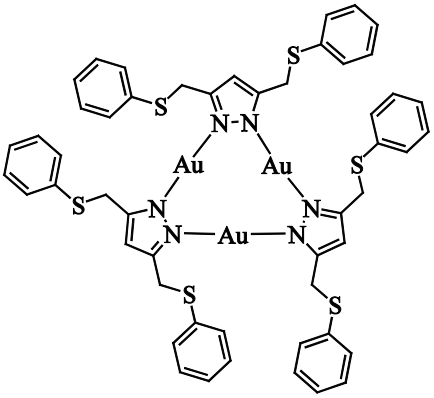
7^{Ph}



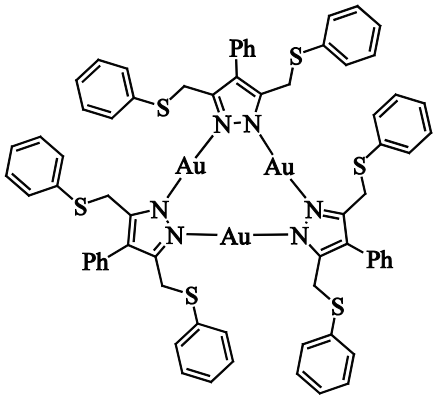
8^{H}



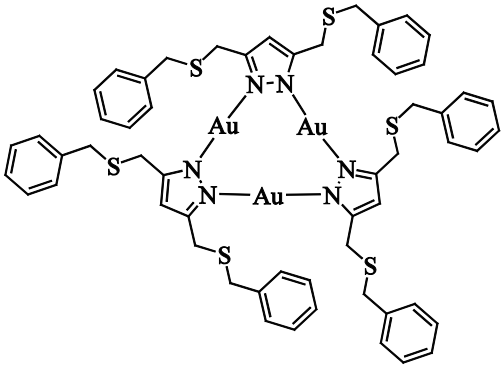
8^{Ph}



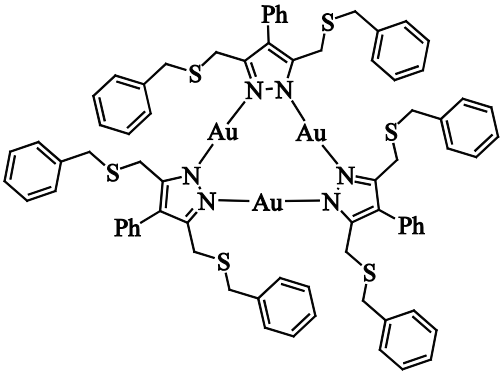
9^{H}



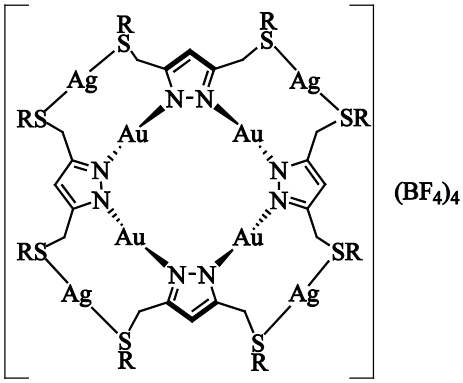
9^{Ph}



10^{H}

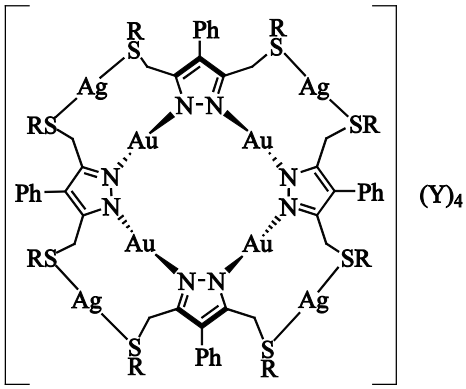


10^{Ph}



R = *p*-C_6H_4F

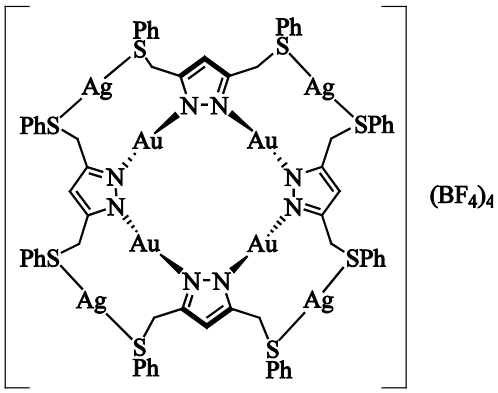
11^{H}



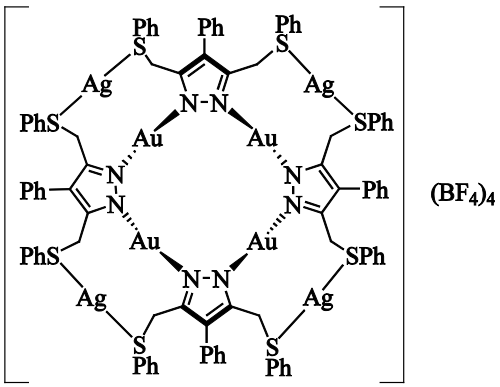
R = *p*-C_6H_4F

Y: BF_4, SO_3CF_3, SbF_6

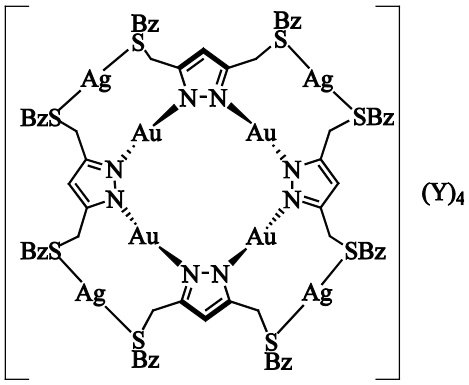
11^{Ph}, **14^{Ph}**, **16^{Ph}**



12^{H}

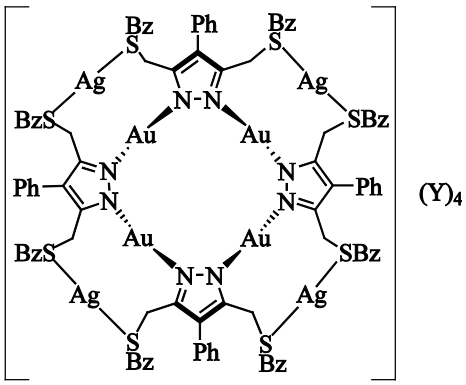


12^{Ph}



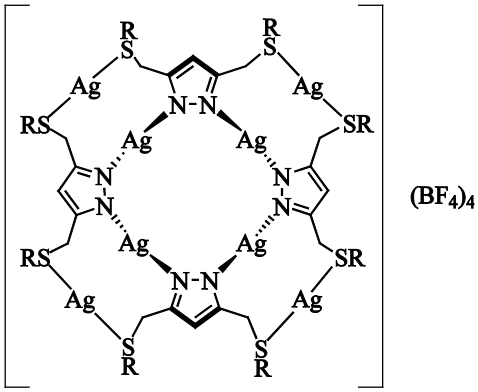
Y: BF_4, SO_3CF_3, SbF_6

13^{H}, **15^{H}**, **17^{H}**



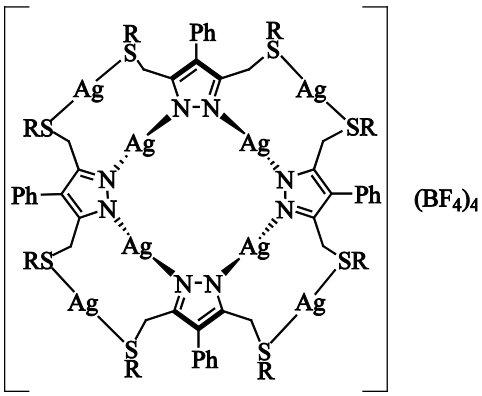
Y: BF_4, SO_3CF_3, SbF_6

13^{Ph}, **15^{Ph}**, **17^{Ph}**



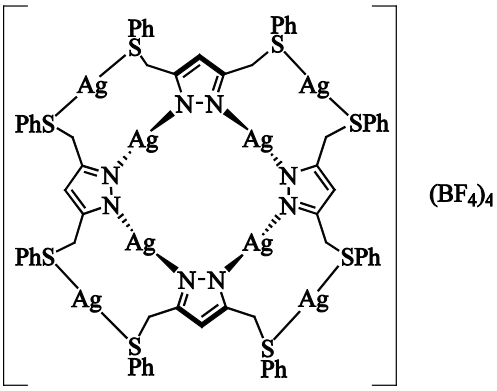
R = *p*-C_6H_4F

18^{H}

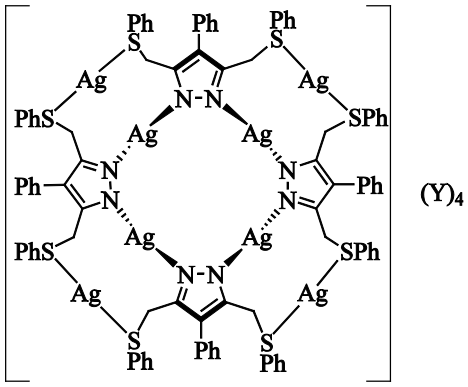


R = *p*-C_6H_4F

18^{Ph}

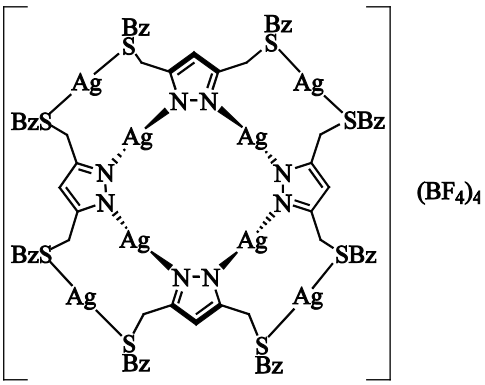


19^{H}

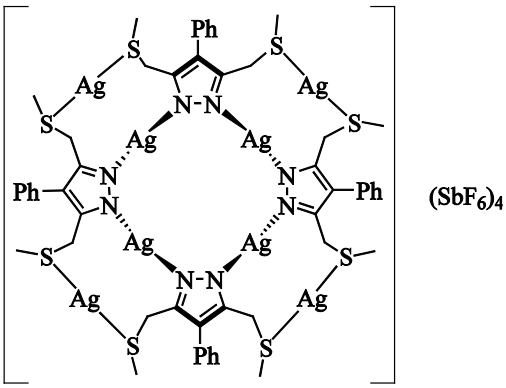


Y: BF_4, SO_3CF_3

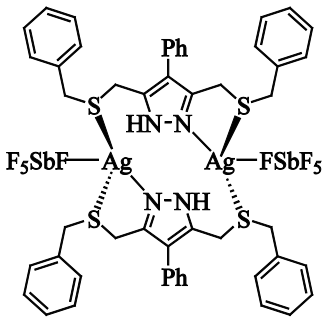
19^{Ph}, **22^{Ph}**



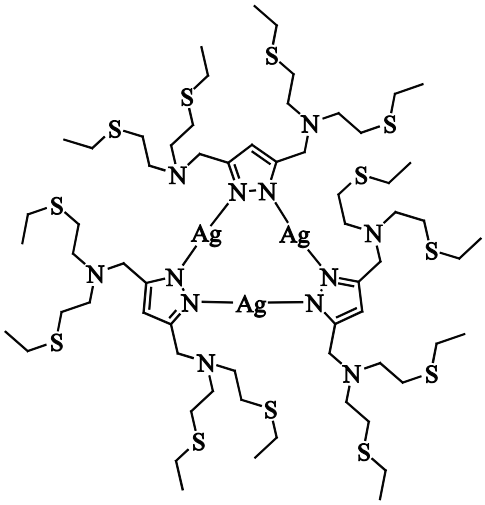
20^{H}



21^{Ph}



23^{Ph}



24^{H}

V.3 Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption
Ac_2O	Acetanhydrid
Ar	Aryl
Bz	Benzyl
δ	chemische Verschiebung
d	Abstand (distance)
DCM	Dichlormethan
DHP	3,4-Dihydro-2*H*-pyran
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
Em	Emission
eq	Äquivalente
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
FD	Feld Desorbtion
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
NOESY	Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie
HSEt	Ethanthiol
i-Pr	*iso*-Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
λ	Wellenlänge
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metall
M^{-1}	MOLAR [L/mol]

Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
n-BuLi	*n*-Butyllithium
NEt_3	Triethylamin
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
norm.	normalisiert
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
pz	Pyrazol
R	Rest
r	Radius
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
t-Bu	*tert*-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV/vis	Ultraviolett/sichtbar
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)
Z	Anzahl der asymmetrischen Einheiten pro Elementarzelle

Publikationen

A. C. Jahnke, A. Herter, S. Dechert, M. John, F. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 601-605.

„Oxazolone copper(I) complexes inspired by the methanobactin active site“

A. C. Jahnke, K. Pröpper, C. Bronner, J. Teichgräber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2938-2941.

„A New Dimension in Cyclic Coinage Metal Pyrazolates: Decoration with a Second Ring of Coinage Metals Supported by Inter-ring Metallophilic Interactions“

Poster

7. Koordinationschemie-Treffen, März 2011, Stuttgart

„Kupfer(I)-Komplexe mit Oxazolonliganden: Methanobactin als Vorbild“

4. Göttinger Chemie-Forum, Juli 2011, Göttingen

„Novel Double-Crowned Pyrazolate Coinage Metal Complexes: Synthesis, Structures and Luminescence Properties”

8th International Conference on Inorganic Chemistry (AGICHEM 2011), September 2011, Heidelberg

„Novel Double-Crowned Pyrazolate Coinage Metal Complexes: Synthesis, Structures and Luminescence Properties”

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei den Personen bedanken, die einen maßgeblichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr. Franc Meyer für die sehr gute Betreuung und die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Besonders möchte ich mich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, die gewährte wissenschaftliche Freiheit und die kontinuierliche Motivation, nicht zuletzt zum Ergreifen eines neuen Projektes, bedanken. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Ulf Diederichsen für die Übernahme des Korreferats und dem Prüfungskomitee: Prof. Dr. Michael Mühlenberg, Prof. Dr. George M. Sheldrick, Dr. Inke Siewert und Prof. Dr. Oliver S. Wenger.

Bei Prof. Dr. Oliver S. Wenger bedanke ich mich für die Möglichkeit die Lumineszenz-Messungen innerhalb seiner Gruppe durchzuführen. Darüber hinaus bedanke ich mich für die vielen Diskussionen und die Hilfestellung bei der Auswertung der Messungen. Dr. Catherine Bronner danke ich für ihre Hilfe bei zahlreichen Messungen und bei der Auswertung der Ergebnisse.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse möchte ich mich bei Dr. Sebastian Dechert sowie Dipl.-Chem. Kevin Pröpper bedanken. Bei der NMR-Abteilung unter der Leitung von Dr. Michael John bedanke ich mich für die Aufnahme einer Reihe von Spektren für diese Arbeit. Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Michael John für die Hilfe bei der Interpretation dieser Spektren bedanken. Bei Dipl.-Chem. Florian Siepel bedanke ich mich für die Hilfe bei der Darstellung der 2D-NMR-Spektren in dieser Arbeit. Dr. Holm Frauendorf danke ich für die Aufzeichnung der FD-Spektren. Des Weiteren gilt mein Dank der Abteilung für Massenspektrometrie, dem analytischen Labor, den Werkstätten, dem Reinigungspersonal sowie den Hausmeistern für die vielseitige Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt Petra Unger und Dr. Claudia Stückl für die Unterstützung in allen administrativen Fragen. Bei Jörg Teichgräber und Andreas Schwarz bedanke ich mich für die Bereitstellung einer Reihe von Chemikalien, der Versorgung mit Glasgeräten und Laborbedarf. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei Matthias Hesse. Jörg Teichgräber danke ich darüber hinaus für die chemischen Diskussionen und die Unterstützung beim Einstieg in mein zweites Projekt.

Bei meinen Laborkollegen Dr. Holger Müller, Dr. Tine Graef, Anett Sander, Iris Klawitter und Natascha Bruckner bedanke ich mich für die stets angenehme Laboratmosphäre, die großartige Unterstützung und die interessanten Gespräche. Vor allem Iris und Natascha danke ich für die Harmonie und das starke Gemeinschaftsgefühl innerhalb des Labors 234. Ich bedanke mich bei den Bachelor-Studentinnen Anastasia Herter und Claudia Schremmer sowie den Abteilungspraktikanten Sandra Meese, Anne Bretschneider, Sebastian Primpke und Marieelen Oelkers für ihre Unterstützung. Besonderer Dank gilt Nicole Kindermann, Iris Klawitter, Steffen Meyer und Sven Neudeck für das hilfreiche und zeitintensive Korrekturlesen dieser Arbeit. Vielen Dank für eure Unterstützung.

Sämtlichen aktuellen und sowie ehemaligen Mitgliedern des AK Meyer danke ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima, die stets hilfreichen Gespräche und Diskussionen sowie für die unterhaltsamen gemeinsamen Stunden. Besonders möchte ich mich bei Vera, Iris, Natascha, Inke, Smorkas, Sven, Tine, Anne, Ritti, Simone und Boris bedanken. Mein kulinarischer Dank gebührt dem Kochclub und seinen Mitgliedern: Andreas, Natascha, Sven, Vera und Tine.

Vera, Anna, Catherine, Natascha und Merle sei Dank, dass es mir zu keiner Zeit an sportlichen Aktivitäten gefehlt hat. Bei meinen Freunden möchte ich mich für die gemeinsame Zeit, die Aktivitäten sowie die Unterstützung besonders in der Endphase dieser Arbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt hierbei Sarah, Basti, Vera, Iris, Natascha, Catherine, Claudia und Flo. Auf euch konnte ich mich immer verlassen.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die all die Jahre stets hinter mir gestanden, mich unterstützt und motiviert hat. Vielen Dank für alles!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Ann Christin Jahnke
Geburtsdatum:	19.12.1983
Geburtsort:	Göttingen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung

08/1990-07/1994	Grundschule Hemeln, Hemeln
08/1994-07/1996	Orientierungsstufe II Münden, Hann. Münden
08/1996-06/2003	Grotefend-Gymnasium Münden, Hann. Münden
06/2003	*Abitur*, Gesamtnote: *2,5*

Hochschulstudium

10/2003-09/2008	Studium an der Georg-August-Universität Göttingen
04/2006	*Diplomvorprüfung*, Gesamtnote: *gut*
10/2007-07/2008	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Franc Meyer an der Georg-August-Universität Göttingen, „Bioinspirierte Zweikernkomplexe neuer Pyrazol-Brücken-liganden mit variablen Seitenarmen“
09/2008	*Diplomprüfung*, Gesamtnote: *gut*
10/2008-06/2012	Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Franc Meyer an der Georg-August-Universität Göttingen, „Liganden mit N/S-Donorsets in der Münzmetallchemie: Modellkomplexe für Methanobactin und multinukleare, lumineszierende Pyrazolat-Komplexe“