

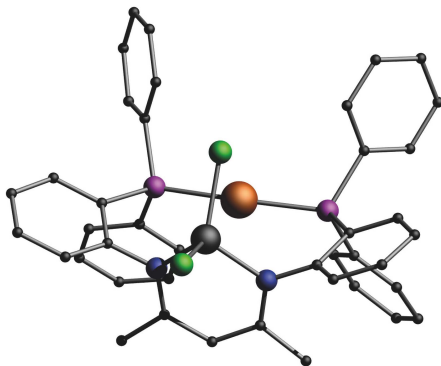


Frederic Krätschmer (Autor)

**Synthese von multinuklearen mono- und bimetallicen Verbindungen der Münzmetalle sowie die Untersuchung von Metall-Metall Wechselwirkungen auf photophysikalische Eigenschaften**

Synthese von multinuklearen mono- und bimetallicen Verbindungen der Münzmetalle sowie die Untersuchung von Metall-Metall Wechselwirkungen auf photophysikalische Eigenschaften

Frederic Krätschmer



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8868>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1 Die Münzmetalle .....	1
1.1.1 Allgemeines .....	1
1.1.2 Chemie der Münzmetalle.....	3
1.1.3 Relativistische Effekte .....	7
1.1.4 Metallophile Wechselwirkungen .....	9
1.2 Ligandensysteme .....	11
1.2.1 Amidinate .....	11
1.2.2 $\beta$ -Diketiminate.....	13
1.2.3 Bis(N-arylimino)acenaphthene .....	15
1.2.4 Orthogonale Ligandensysteme .....	17
1.2.5 Stannylene.....	18
2. Themenstellung .....	21
3. Ergebnisse und Diskussion .....	22
3.1 Untersuchung elektronischer Einflüsse auf dinukleare Gold(I)-Amidinate .....	22
3.1.1 Einleitung.....	22
3.1.2 Synthese von 4-substituierten Amidinen.....	23
3.1.3 Synthese dinuklearer Gold-Amidinat-Komplexe.....	25
3.1.4 Elektronischer Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften .....	29
3.1.5 Zusammenfassung.....	35
3.2 Synthese und Charakterisierung multinuklearer Bis(amidinat)-Komplexe.....	36
3.2.1 Einleitung.....	36
3.2.2 Synthese <i>m</i> -Phenyl-verbrückter Bis(amidinat)-Liganden .....	37
3.2.3 Synthese multinuklearer Verbindungen .....	39
3.2.4 Zusammenfassung.....	47

3.3	Reaktivität und Koordinationseigenschaften eines Bis(stannylen)-Pincer-Liganden	48
3.3.1	Einleitung	48
3.3.2	Synthese eines Bis(stannylen)-Pincer-Liganden und dessen Reaktivität gegenüber elementaren Chalkogenen	49
3.3.3	Synthese und Untersuchung der Bis(stannylen)-Münzmetall-Komplexe	54
3.3.4	Synthese und Untersuchung eines Bis(stannylen)-Zink-Komplexes	60
3.3.5	Zusammenfassung	63
3.4	Untersuchung physikalischer Eigenschaften von SP-BIAN-Verbindungen und Synthese der N,P-funktionalisierten Analoga	64
3.4.1	Einleitung	64
3.4.2	Synthese und Vergleich von S- und P-funktionalisierten BIAN-Münzmetall-Komplexen	65
3.4.3	Zusammenfassung	72
3.5	Verwendung eines N,P-funktionalisierten $\beta$ -Diketiminat-Liganden zur Synthese hetero-bimetallischer Komplexe	73
3.5.1	Einleitung	73
3.5.2	Synthese neutraler monometallischer Münzmetall-Verbindungen	74
3.5.3	Synthese bimetallicher Münzmetall-Gruppe 12-Verbindungen	76
3.5.4	Untersuchung der photolumineszenten Eigenschaften	81
3.5.5	Quantenmechanische Berechnungen zur Kooperativität in Verbindungen <b>32-37</b>	84
3.5.6	Synthese monometallischer Gruppe 12-Verbindungen	87
3.5.7	Synthese ionischer bimetallicher Münzmetall-Gruppe 12-Verbindungen	90
3.5.8	Weitere hetero-bimetallische Verbindungen	94
3.5.9	Synthese hetero-bimetallischer divalenter Lanthanoid-Gold-Verbindungen	102
3.5.10	Synthese von PNAc-Lanthanoid-Cot-Verbindungen	104
3.5.11	Zusammenfassung	107

4.	Experimentalteil .....	108
4.1	Allgemeine Bemerkungen .....	108
4.1.1	Arbeitstechnik .....	108
4.1.2	Lösungsmittel .....	108
4.1.3	NMR-Spektroskopie .....	109
4.1.4	Raman- und IR-Spektroskopie .....	109
4.1.5	Massenspektrometrie .....	110
4.1.6	Elementaranalyse .....	110
4.1.7	Photolumineszenzspektroskopie .....	110
4.1.8	UV-/Vis Spektroskopie.....	112
4.1.9	Cyclovoltammetrie .....	112
4.2	Synthesevorschriften und Analytik.....	112
4.2.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen .....	112
4.2.2	Allgemeine Synthesevorschrift von RXYlFormH ( <b>L<sup>1</sup></b> , <b>L<sup>2</sup></b> , <b>L<sup>6</sup></b> , <b>L<sup>8</sup></b> ).....	114
4.2.3	Synthese von PhXYlFormH ( <b>L<sup>4</sup></b> ) .....	116
4.2.4	Allgemeine Synthesevorschrift von [RXYlForm <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ] ( <b>1-3</b> , <b>5</b> , <b>6</b> ) .....	117
4.2.5	Synthese von PMtBA ( <b>L<sup>9</sup></b> ) bzw. PDtBA ( <b>L<sup>10</sup></b> ) .....	120
4.2.6	Synthese von [PMtBA(Li(thf) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ) bzw. [PDtBA(Li(thf) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ) .....	122
4.2.7	Synthese von [PMtBA <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> ).....	123
4.2.8	Synthese von [PDtBA <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ) .....	124
4.2.9	Synthese von [PMtBA(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ) .....	124
4.2.10	Synthese von [PDtBA(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) .....	125
4.2.11	Synthese von [PtBA(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	126
4.2.12	Synthese von [PMtBA(AlI <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ) bzw. [PDtBA(AlI <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ) .....	126
4.2.13	Synthese von SnNSn ( <b>L<sup>12</sup></b> ) .....	128
4.2.14	Synthese von [SnNSnS <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> ) .....	129

4.2.15	Synthese von $[\text{SnNSnSe}_2]$ ( <b>20</b> ) .....	129
4.2.16	Allgemeine Synthesevorschrift von $[\text{SnNSn}_2\text{M}][(\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$ ( <b>21-23</b> ) .....	130
4.2.17	Synthese von $[\text{SnNZn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ( <b>24</b> ) .....	132
4.2.18	Synthese von <i>o</i> -PPH <sub>2</sub> -BIAN ( <b>L<sup>14</sup></b> ) .....	133
4.2.19	Synthese von [ <i>o</i> -PPH <sub>2</sub> -BIAN-Cu][PF <sub>6</sub> ] ( <b>28</b> ) bzw. [ <i>o</i> -PPH <sub>2</sub> -BIAN-Ag][OTf] ( <b>29</b> ) ...	134
4.2.20	Synthese von [PNacAu] ( <b>30</b> ) .....	135
4.2.21	Synthese von [PNacAg] ( <b>31</b> ) .....	136
4.2.22	Allgemeine Synthesevorschrift von [PNacAuX] ( <b>32, 33</b> ) bzw. [PNacAgX] ( <b>36, 37</b> ) .....	137
4.2.23	Synthese von [PNacAuCdI <sub>2</sub> ] ( <b>34</b> ) bzw. [PNacAuHgCl <sub>2</sub> ] ( <b>35</b> ) .....	140
4.2.24	Allgemeine Synthesevorschrift von [PNacM] ( <b>38-40</b> ) .....	141
4.2.25	Synthese von [PNacZnCl(thf)Au][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>41</b> ) bzw. [PNacZnCl(thf)Ag][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>42</b> ) .... .....	143
4.2.26	Synthese von [PNacHPt] ( <b>43</b> ) .....	145
4.2.27	Synthese von [PNacZnPd] ( <b>44</b> ) bzw. [PNacZnPt] ( <b>45</b> ) .....	146
4.2.28	Synthese von [PNac(AlMe <sub>2</sub> )(Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> ] ( <b>46</b> ) .....	147
4.2.29	Allgemeine Synthesevorschrift von [PNacAuLn <sup>III</sup> I <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>47, 49</b> ) .....	148
4.2.30	Allgemeine Synthesevorschrift von [PNacAuLn <sup>III</sup> (BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>48, 50</b> ) .....	149
4.2.31	Allgemeine Synthesevorschrift von [PNacLn <sup>III</sup> - $\eta^8$ -Cot] ( <b>51-53</b> ) .....	150
4.3	Kristallographischer Anhang .....	152
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung .....	152
4.3.2	MeOXylForm <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) .....	153
4.3.3	MesForm <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) .....	154
4.3.4	PhXylForm <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ( <b>3</b> ) .....	155
4.3.5	MeSXylForm <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) .....	156
4.3.6	MeO <sub>2</sub> CXylForm <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) .....	157
4.3.7	PMtBA ( <b>L<sup>9</sup></b> ) .....	158

4.3.8	PDtBA ( <b>L<sup>10</sup></b> ).....	159
4.3.9	[PMtBA(Li(thf) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ).....	160
4.3.10	[PDtBA(Li(thf) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ).....	161
4.3.11	[PMtBA <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> ).....	162
4.3.12	[PDtBA <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ).....	163
4.3.13	[PMtBA(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>14•thf</b> ).....	164
4.3.14	[PDtBA(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ).....	165
4.3.15	[PttBA(AlMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	166
4.3.16	[PMtBA(AlI <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ).....	167
4.3.17	[PDtBA(AlI <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ).....	168
4.3.18	SnNSn ( <b>L<sup>12</sup></b> ).....	169
4.3.19	SnNSnS <sub>2</sub> ( <b>19</b> ).....	170
4.3.20	SnNSnSe <sub>2</sub> ( <b>20</b> ).....	171
4.3.21	[SnNSnCu][Cu(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> ).....	172
4.3.22	[SnNSnAg][Ag(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>22</b> ).....	173
4.3.23	[SnNSnAu][Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>23</b> ).....	174
4.3.24	[SnNZn(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>24</b> ).....	175
4.3.25	<i>o</i> -PPh <sub>2</sub> -BIAN ( <b>L<sup>14</sup></b> ).....	176
4.3.26	[ <i>o</i> -PPh <sub>2</sub> -BIAN-Cu][PF <sub>6</sub> ] ( <b>28</b> ).....	177
4.3.27	[ <i>o</i> -PPh <sub>2</sub> -BIAN-Ag][OTf] ( <b>29</b> ).....	178
4.3.28	[PNacAu] ( <b>30</b> ).....	179
4.3.29	[PNacAg] ( <b>31</b> ).....	180
4.3.30	[PNacAuCu] ( <b>32</b> ).....	181
4.3.31	[PNacAuZnCl <sub>2</sub> ] ( <b>33</b> ).....	182
4.3.32	[PNacAuCdI <sub>2</sub> ] ( <b>34</b> ).....	183
4.3.33	[PNacAuHgCl <sub>2</sub> ] ( <b>35</b> ).....	184

4.3.34	[PNacAgZnCl <sub>2</sub> ] ( <b>36</b> ) .....	185
4.3.35	[PNacAgCdI <sub>2</sub> ] ( <b>37</b> ) .....	186
4.3.36	[PNacZnCl] ( <b>38</b> ) .....	187
4.3.37	[PNacCdI] ( <b>39</b> ) .....	188
4.3.38	[PNacHgCl] ( <b>40</b> ) .....	189
4.3.39	[PNacZnCl(thf)Au][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>41</b> ) .....	190
4.3.40	[PNacZnCl(thf)Ag][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>42</b> ) .....	191
4.3.41	[PNacHPtPPh <sub>3</sub> ] ( <b>43</b> ) .....	192
4.3.42	[PNacZnClPdPPh <sub>3</sub> ] ( <b>44</b> ) .....	193
4.3.43	[PNacZnClPtPPh <sub>3</sub> ] ( <b>45</b> ) .....	194
4.3.44	[PNacAlMe <sub>2</sub> (Au(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> ] ( <b>46</b> ) .....	195
4.3.45	[PNacAuEuI <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>47</b> ) .....	196
4.3.46	[PNacAuEu(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>48</b> ) .....	197
4.3.47	[PNacAuYbI <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>49</b> ) .....	198
4.3.48	[PNacAuYb(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>50</b> ) .....	199
4.3.49	[PNacY-η <sup>8</sup> -Cot] ( <b>51</b> ) .....	200
4.3.50	[PNacLa-η <sup>8</sup> -Cot] ( <b>52</b> ) .....	201
4.3.51	[PNacTb-η <sup>8</sup> -Cot] ( <b>53</b> ) .....	202
5.	Zusammenfassung (Summary) .....	203
5.1	Zusammenfassung .....	203
5.2	Summary .....	209
6.	Literaturverzeichnis .....	215
7.	Anhang .....	226
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	231
7.2	Persönliche Angaben .....	234
7.2.1	Lebenslauf .....	234

7.2.2	Konferenzbesuche.....	235
7.2.3	Publikationsliste .....	236
8.	Danksagung.....	238