# Mehrkernige Kupferkomplexe mit bidentalen heteroaromatischen Stickstoffdonorliganden

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

vorgelegt von
Lars Ettelt, geb. Friedrich
aus Northeim

Göttingen 2002

D7

Referent: Prof. Dr. J. Magull

Korreferent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2003

# Inhaltsverzeichnis

**1 Einleitung** **1**

1.1 Ausgewählte bidentale Organoaminliganden . . . . . 1

1.2 Kupferkomplexe mit zweizähnigen Organoaminliganden . . . . . 2

1.3 Das Ligandensystem $(dppaE_2)^{\ominus}$ . . . . . 5

1.4 Reaktionen von $dppaE_2H$ mit CuCl und AgCl . . . . . 6

1.5 Das HSAB- Prinzip . . . . . 9

**2 Aufgabenstellung** **11**

**3 Gang der Untersuchung** **13**

3.1 Umsetzungen von „$(dppaE_2)Cu$“ (E = S, Se) mit 4,4‘- Bipyridin . . . . . 13

3.1.1 Die Strukturen von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-}\ bpy)]$ 1 und $[((\eta^2\text{-}\ dppaSe_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})] * DMF$ 2 . . . . . 13

3.1.2 Synthese und Struktur von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ 3 . . . . . 16

3.2 Umsetzungen von „(dppaOE)Cu“ (E = S, Se) mit 4,4‘- Bipyridin . . . . . 18

3.2.1 Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-}dppaOSe)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ 4 . . . . 19

3.2.2 Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-}dppaOS)(\eta^2\text{-}dppaOS)Cu_2)\ (\mu\text{-}\ 4,4\text{‘-bpy})]_\infty *$ THF 5 . . . 21

3.2.3 Synthese und Struktur von $[CuCl(4,4\text{‘-}\ bpy)]_\infty$ 6 . . . . . 25

3.3 Umsetzung von „$(dppaE_2)Cu$“ (E = S, Se) mit 1,2-*trans*-Di(4-pyridyl)ethen 26

3.3.1 Die Strukturen von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-dpe})] * 2$ DMF 7 und $[((\eta^2\text{-}\ dppaSe_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-dpe})] * 2$ DMF 8 . . . . . 26

3.4 Umsetzung von „$(dppaS_2)Cu$“ mit 1,3-Di(4- pyridyl)propan . . . . . 27

3.5 Umsetzung von „$(dppaS_2)Cu$“ mit 2,2‘-Bipyridin und 1,2-Di(2- Pyridyl)ethen 29

3.5.1 Synthese und Struktur von $[(\eta^2\text{-}\ dppaS_2)Cu(\eta^2\text{-}2,2\text{‘-bpy})]$ 9 . . . . 31

3.5.2 Synthese und Struktur von $[((\eta^2\text{-}\ dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}2,2\text{‘-dpe})]$ 10 . . 32

3.6 Überblick über die entstandenen Strukturtypen . . . . . 32

**4 Experimenteller Teil** **35**

4.1 Arbeitstechnik . . . . . 35

4.2 Lösungsmittel . . . . . 35

4.3 Kernresonanzspektroskopie . . . . . 35

4.4 Massenspektrometrie . . . . . 35

4.5 Darstellung der Edukte . . . . . 36

4.5.1 Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin ($dppaS_2H$) . . . . 36
4.6 Umsetzungen von „($dppaE_2$)Cu“ (E = S, Se) mit 4,4‘- Bipyridin . . . . . 36
4.6.1 Darstellung von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-}\ bpy)]$ 1 . . . . . 36
4.6.2 Darstellung von $[((\eta^2\text{-}dppaSe_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})] * DMF$ 2 . . . . . 37
4.6.3 Darstellung von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ 3 . . . . . 37
4.7 Umsetzungen von „(dppaOE)Cu“ (E = S, Se) mit 4,4‘- Bipyridin . . . . . 37
4.7.1 Darstellung von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-}dppaOSe)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ 4 . . . . . 37
4.7.2 Darstellung von
$[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-}dppaOS)(\eta^2\text{-}dppaOS)Cu_2)\ (\mu\text{-}\ 4,4\text{‘-bpy})]_\infty *$ THF 5 . . . 38
4.7.3 Darstellung von $[CuCl(4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ 6 . . . . . 38
4.8 Umsetzung von „($dppaE_2$)Cu“ (E = S, Se) mit 1,2-*trans*-Di-(4- Pyridyl)ethen 39
4.8.1 Darstellung von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-dpe})] * 2$ DMF 7 . . . . 39
4.8.2 Darstellung von $[((\eta^2\text{-}dppaSe_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-dpe})] * 2$ DMF 8 . . . . 39
4.9 Umsetzung von „($dppaS_2$)Cu“ mit 2,2‘-Bipyridin und 1,2-Di(2- Pyridyl)ethen 39
4.9.1 Darstellung von $[(\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu(\eta^2\text{-}2,2\text{‘-}\ bpy)]$ 9 . . . . . 39
4.9.2 Darstellung von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}2,2\text{‘-}\ dpe)]$ 10 . . . . . 40

**5 Kristallstrukturuntersuchungen 41**
5.1 Gang der Kristallstrukturuntersuchungen . . . . . 41
5.1.1 Datenreduktion . . . . . 41
5.1.2 LP- Korrektur . . . . . 42
5.1.3 Absorptionskorrektur . . . . . 42
5.1.4 Raumgruppenbestimmung . . . . . 43
5.1.5 Strukturlösung . . . . . 43
5.1.6 Strukturverfeinerung . . . . . 45
5.1.7 Gütekriterien . . . . . 46
5.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]$ . . 48
5.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-}dppaSe_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})] *$
DMF . . . . . 53
5.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ . . . . . 59
5.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von
$[((\mu\text{-}\ \eta^2{:}\eta^1\text{-}\ dppaOSe)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ . . . . . 63
5.6 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((dppaOS)_2Cu_2)4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ . . . . 72
5.7 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[CuCl(4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ . . . . . 81

5.8 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-dpe})] * 2\ \text{DMF}$ . . . 85
5.9 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-dpe})] * 2\ \text{DMF}$ . . . 91
5.10 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^2\text{- dppaS}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-}2,2\text{'-bpy})]$ . . . 97
5.11 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}2,2\text{'-dpe})]$ . . 103

**6 Zusammenfasung und Ausblick** **108**

**Anhang** **111**

**A Verzeichnis der Verbindungen** **111**

**B Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen** **112**

**C Verzeichnis der Abbildungen** **113**

**D Verzeichnis der Tabellen** **114**

**E Literaturverzeichnis** **116**

**F Danksagung und Lebenslauf** **119**

# 1 Einleitung

Die Herstellung von supramolekularen Strukturen ist von großem Interesse, da es potenzielle Anwendungen in der Chemie von Einschlussverbindungen [1], bei der Katalyse [2] und bei der Weiterentwicklung optischer, magnetischer und elektronischer Eigenschaften [3] gibt. Bei der Konstruktion solcher supramolekularer Materialien können prinzipiell zwei Arten von Wechselwirkungen genutzt werden:
1) koordinative Bindungen zwischen Metallzentren und geeigneten Ligandentypen
2) Wasserstoffbrückenbindungen in organischen Festkörpern [4].

In dem besonderen Fall der Koordinationspolymere erwartet man, dass sich die Geometrie der Metallumgebung über die verbrückenden Liganden fortsetzt. Durch die Verwendung organischer Liganden mit den richtigen Koordinationspräferenzen und der passenden Strukturprägung kann man bestimmte Netztopologien erzwingen [4,5].
Zweizähnige N,N‘-Donor-Liganden weisen eine ungewöhnliche Strukturvielfalt auf. Als allgemeine Strukturelemente gibt es kationische Stäbe, quadratische Gitter, wabenförmige Gitter, adamantartige Gerüste und einander durchdringende Netze [4,6,7]
Als Beispiele für diese Strukturvielfalt werden im Folgenden einige Kupferverbindungen mit Organoaminliganden aufgeführt.

## 1.1 Ausgewählte bidentale Organoaminliganden

Der einfachste und nach *Hagrman* et al. bestuntersuchte [4] zweizähnige, verbrückende Ligand dieses Typ ist 4,4‘-Bipyridin (bpy). Der verwandte Ligand 2,2‘-Bipyridin kann aufgrund der Lage der Donoratome nicht verbrückend, sondern nur als Chelatligand wirken. Den Abstand zwischen den Donoratomen kann man verlängern, indem man eine Kohlenstoffkette zwischen den beiden 4-Pyridyl-Gruppen einführt. Als starre Kette kann man Ethen nehmen, so dass man zu Liganden, wie 1,2-*trans* -Di(4-Pyridyl)ethen (dpe) und 1,2-*trans*-Di(2-Pyridyl)ethen gelangt. Auch die letztgenannte Verbindung kann aufgrund der trans-Stellung der 2-Pyridyl-Ringe zwei Metallatome verbrücken. Um den Abstand noch weiter zu vergrößern und eine flexibele Konformation zu erhalten, kann zum Beispiel 1,3-Di(4-Pyridyl)propan (dpp) als Ligand benutzt werden.

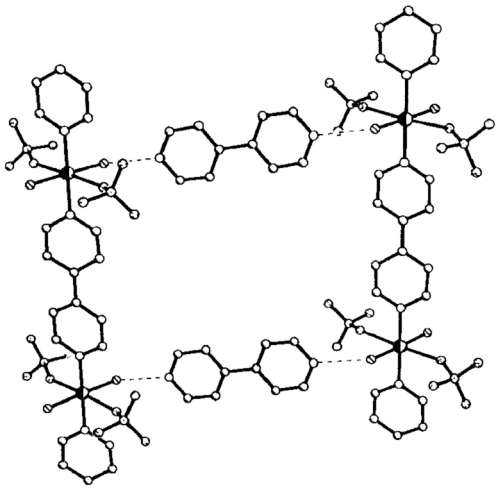

Abb. 1: Die Struktur von $[Cu(4,4‘\text{-bpy})(BF_4)(H_2O)_2]\cdot(4,4‘\text{-bpy})$

## 1.2 Kupferkomplexe mit zweizähnigen Organoaminliganden

Das Übergangsmetall Kupfer kann in den Oxidationsstufen $Cu^{+I}$ und $Cu^{+II}$ vorliegen. Die häufigsten Koordinationszahlen für $Cu^{+II}$-Komplexe sind vier, fünf und sechs. Dabei werden nur selten regelmäßige geometrische Anordnungen gefunden, so dass es schwierig ist, zwischen quadratisch-planarer und Jahn-Teller-verzerrter oktaedrischer Koordinationsumgebung zu unterscheiden. $Cu^{+I}$-Komplexe haben zumeist eine tetraedrische Koordinationsumgebung, doch auch trigonal-planare und lineare Umgebungen sind möglich [8,9,10].

Die einfachsten Verbindungen mit Kupfer und 4,4‘-Bipyridin sind diejenigen, bei denen der bpy-Ligand Cu-Zentren zu linearen eindimensionalen Ketten verknüpft. Diese Ketten können durch andere Moleküle oder durch Gegenionen zu zweidimensionalen Netzen verbunden sein.

Die Struktur der Verbindung $[Cu(4,4‘\text{-bpy})(BF_4)(H_2O)_2]\cdot(4,4‘\text{-bpy})$ (Abb.1) besteht aus oktaedrisch koordinierten $Cu^{+II}$-Zentren, die durch 4,4‘-Bipyridin-Einheiten zu einer linearen Kette verknüpft sind. In der äquatorialen Ebene des Oktaeders befinden sich zwei Fluoratome des $BF_4^{\ominus}$-Anions und zwei Aquo-Liganden. Das nicht-koordinierende 4,4‘-Bipyridin bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aquo-Liganden. Dadurch entsteht ein gitterartiges Netz [11].

Auch die Struktur der Verbindung $[Cu(4,4‘\text{-bpy})Br_2]$ ist aus linearen Cu(4,4‘-bpy)-Ketten aufgebaut. Diese sind durch verbrückende $Br^{\ominus}$-Anionen zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft. $Cu^{+II}$ hat hier eine tetragonal verzerrte, sechsfache Koordination [12].

Die Struktur der Verbindung $[Cu(4,4‘\text{-bpy})]_2[Mo_2O_7]$ kann man auch als Kettenstruk-

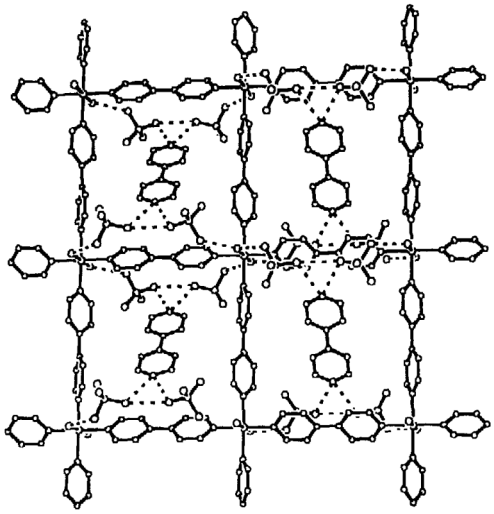

Abb. 2: Die Struktur von $[Cu(4,4'\text{-bpy})_2(H_2O)_2](ClO_4)_4(4,4'\text{-}H_2bpy)$

tur beschreiben. Die annähernd linearen $Cu^{+I}(4,4'\text{-bpy})$-Ketten sind durch $[Mo_2O_7]^{2\ominus}$-Anionen zu einer leiter-ähnlichen Struktur verbrückt. Jedes Kupferatom ist trigonal-planar von zwei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom umgeben. Die $[Mo_2O_7]^{2\ominus}$-Ionen befinden sich abwechselnd oberhalb und unterhalb der Leiterebene [13].

Durch die Wahl der Oxidationsstufe des Kupfers und der Co-Liganden kann die Kettenstruktur modifiziert werden. Die Verbindung $[Cu(4,4'\text{-bpy})(MeCN)_2](BF_4)$ weist eine kationische $[Cu(4,4'\text{-bpy})(MeCN)_2]^{\oplus}$-Zickzack-Kette auf, weil dass $Cu^{+I}$-Ion eine tetraedrische Koordination bevorzugt [14].

Die Verbindung $[Cu(4,4'\text{-bpy})_2(H_2O)_2](ClO_4)_4\cdot(4,4'\text{-}H_2bpy)$ ist aus zweidimensionalen quadratischen $Cu(4,4'\text{-bpy})_4$-Gittern aufgebaut. Die oktaedrische Koordination jedes $Cu^{+II}$ wird durch zwei Aquo-Liganden aufgefüllt. In den Gitterlücken befindet sich, wie man in Abbildung 2 sieht, ein $4,4'\text{-}H_2bpy$, welches durch Wasserstoffbrückenbindungen mit vier Perchloratanionen verbunden ist. Die Perchloratanionen sind wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aquo-Liganden verbunden [15].

Durch die Einführung eines Co-Liganden ist es möglich, die Architektur des entstehenden Netzes zu beeinflussen, wie man an folgendem Beispiel sieht. Die $Cu^{+II}$-Verbindung $[Cu_2(C_3H_2O_4)_2(H_2O)(4,4'\text{-bpy})]\cdot H_2O$ bildet ein zweidimensionales Netz aus, in dem $Cu_4(\text{malonat})_4$-Quadrate durch 4,4'-bpy-Einheiten zu einem größeren quadratischen Gitter verknüpft sind. $Cu^{+II}$ ist leicht verzerrt quadratisch-pyramidal von einem Stickstoff und vier Sauerstoff koordiniert. Interessant ist, dass die $Cu_4(\text{malonat})_4$-Quadrate einer Schicht genau in die größeren 4,4'-bpy-Ringe der nächsten Schicht passen [16].

Die Verbindung $[(Cu(CN))_2(4,4‘\text{-bpy})]_\infty$, welche durch die Umsetzung von Cu(CN) und 4,4‘-Bipyridin im Verhältnis 2 : 1 dargestellt werden kann, bildet auch ein zweidimisionales Netz (siehe Abb. 3). Unendliche, gewinkelte Cu(CN)-Ketten sind durch 4,4‘-bpy-Liganden miteinander verbunden. Dadurch entsteht eine lamellenartige Gerüststruktur. $Cu^{+I}$ hat eine trigonal-planare Koordination. Bei einem der beiden Kupferatome (Cu(1)) weicht die Winkelsumme um 14,5° von den idealen 360° ab. Dies wird damit erklärt, dass ein Kontakt zu einem Kohlenstoffatom einer anderen Schicht besteht. Die beiden Pyridin-Ringe eines verbrückenden 4,4‘-bpy-Liganden sind um 34,6° gegeneinander verdreht [17].
Wenn das Cu(CN) zu 4,4‘-Bipyridin Verhältnis auf 1 : 3 geändert wird, ent-

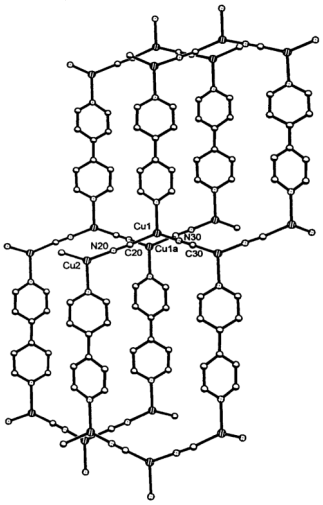


Abb. 3: Die Struktur von $[(Cu(CN))_2(4,4‘\text{-bpy})]_\infty$

steht die Verbindung $([(Cu(CN))(4,4‘\text{-bpy})]\cdot 2(4,4‘\text{-bpy}))_\infty$, bei der Schichten aus $[(Cu(CN))_2(\mu\text{-}4,4‘\text{-bpy})]_\infty$ durch zusätzliche verbrückende 4,4‘-bpy-Moleküle zu einem dreidimensionalen quadratischen Gitter zusammengefügt werden. $Cu^{+I}$ hat eine tetraedrische Koordination. In den Kanälen des Raumnetzes der Verbindung befinden sich zwei weitere nicht koordinierte 4,4‘-bpy-Moleküle, welche bei 150° C bzw. 176° C wieder entfernt werden können [17].
In der Verbindung $[Cu^{+I}(4,4‘\text{-bpy})_2(PF_6)]_\infty$ bilden die $(Cu(4,4‘\text{-bpy})_2)^\oplus$-Ionen ein dreidimensionales Netz aus, welches als diamantartiges Gitter beschrieben werden kann. Die Kupferatome besetzen die Positionen der Kohlenstoffatome, die 4,4‘-bpy-Liganden die der C-C-Bindungen (siehe Abbildung 4). Vier unabhängige Gitter sind miteinander verwoben. Die $(PF_6)^\ominus$-Gegenionen besetzen Kanäle, die durch die Gitter laufen [18].
Die Struktur von $[Cu(bpe)_2](BF_4)$ zeigt, dass eine Verlängerung der Organo-Liganden in

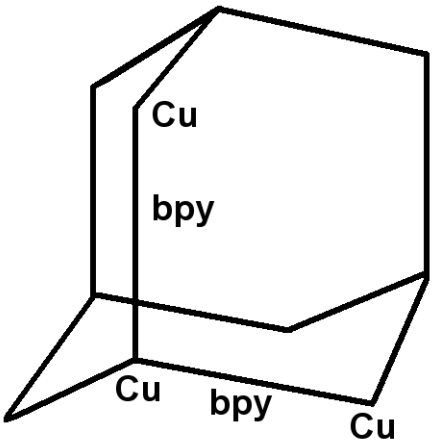


Abb. 4: Das diamant-ähnliche Kationengitter von $[Cu^{+I}(4,4'\text{-bpy})_2(PF_6)]_\infty$

ineinander verwobenen adamantartigen Gittern dazu führt, dass nicht mehr vier, sondern fünf unabhängige Gerüste sich durchdringen [19].
Auch die Verbindung $Cu(4,4'\text{-bpy})_{1,5} \cdot NO_3(H_2O)_{1,25}$ kann man als adamantartiges Gitter beschreiben. In der Abbildung 4 muss dazu nur, so meinen *Yaghi* und *Li*, jede $Cu(bpy)_4$-Einheit in eine $(bpy)_2Cu(bpy)Cu(bpy)_2$-Einheit umgewandelt werden. Jedes Kohlenstoffatom des Diamantgitters muss also durch eine Cu(bpy)Cu-Gruppe ersetzt werden. Dadurch verändern sich die Tetraeder-Winkel des Gitters. Die Winkel Cu-Atom - Mittelpunkt der Gruppe - Cu-Atome, die den Tetraederwinkeln im Diamant-Gitter entsprechen, betragen 75°, 120° und 142°. $Cu^{+I}$ hat in dieser Verbindung eine trigonal-planare Koordination. Die beiden Ringe des 4,4'-bpy-Liganden sind in dieser Verbindung um 31° bzw. 38° verdreht. Die Nitrat-Anionen besetzen Kanäle, die durch die sechs einander durchdringenden unabhängigen Gerüste laufen [20].

## 1.3 Das Ligandensystem $(dppaE_2)^{\ominus}$

Wie oben dargestellt wurde, hat das Co-Ligandensystem einen großen Einfluss auf die Bildung und Struktur von Kupfer-Komplexen mit 4,4'-bpy-Liganden. Als ein solches Co-Ligandensystem bietet sich Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)amin ($dppaE_2H$ mit E = Chalkogen) an. Die beiden Chalkogenatome sind die Donoratome des Liganden. Sie können gleich oder asymmetrisch sein. Durch die Phenyl-Gruppen am Phosphor sind die $dppaE_2H$-Liganden sterisch gut abgeschirmt. Sie sind leicht zu synthetisieren und ihre Kristallstrukturen sind gut untersucht [21,22,23,24,25,26,27,28,29]. Das Amin kann leicht mit Basen, wie $KO^tBu$ oder $NaN(SiMe_3)_2$, deprotoniert werden. Dabei entsteht formal

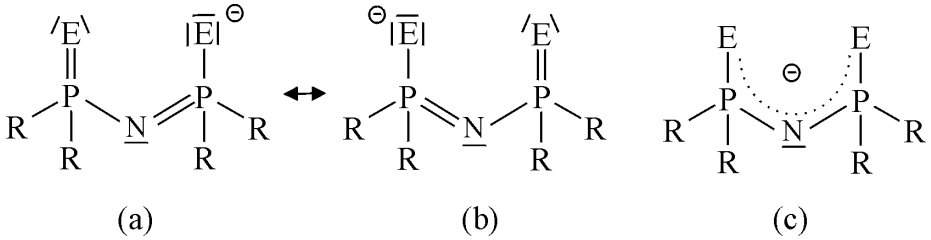


Abb. 5: Grenzstrukturformeln von Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)amid)

eine negative Ladung am Stickstoffatom, die über die Chalkogenatome, die an Metall-Kationen gebunden sind, delokalisiert werden kann [30]. Dabei verkürzt sich, verglichen mit dem neutralen Amin, die P-N-Bindung und die P-E-Bindung verlängert sich. Das Anion kann mit Grenzformeln (Abbildung 5a und b) oder der delokalisierten Darstellungsform (Abbildung 5c) beschrieben werden [31].
Das Liganden-System besitzt eine hohe Drehbarkeit um die Stickstoff-Phosphor-Bindung [32]. Mit weichen Metallen[1)] koordiniert der Ligand $\eta^2$-artig. Je härter die Metall werden, desto eher wird eine Koordination über das Stickstoffatom anstelle eines Chalkogenatoms beobachtet. Mit Lanthanoiden herrscht eine $\eta^3$-Koordination vor [33]. Die möglichen Koordinationsformen des deprotonierten Liganden sind in der Abbildung 6 dargestellt [25,26,27,28,29,31]. Dabei ist die Bildung von sechsgliedrigen, kohlenstofffreien Ringen, in denen das Metallatom zweizähnig chelatisiert wird (Abbildung 6a), die vorherrschende Koordinationsform für Übergangsmetallkomplexe [31].

## 1.4 Reaktionen von dppa$E_2$H mit CuCl und AgCl

Bei Umsetzungen von CuCl und AgCl mit dppa$E_2$H (mit E = O, S oder Se) können, abhängig von dem Verhältnis der Edukte und der eingesetzten Base, gezielt verschiedene mehrkernige $Cu^{+I}$- und $Ag^{+I}$-Komplexe erhalten werden. Die meisten Reaktionen werden in einem organischen Lösungsmittel in der Abwesenheit von Luft und Wasser durchgeführt. Durch Reaktionen in der Schmelze lassen sich vierkernige Verbindungen, wie $[Cu_4(dppaS_2)_3]_2[CuCl_2][OH]$ und $[Cu_4(dppaSe_2)_3][CuCl_2]$ darstellen. Es ist möglich, Komplexe darzustellen, die zusätzlich weitere Liganden, wie z. B. Thioharnstoff, enthalten ($[Cu(dppaS_2)(th)]$). Eine Übersicht über die Reaktionen von dppa$E_2$H (E = S, Se) mit CuCl und AgCl gibt Abbildung 7. In Abbildung 8 sind die Reaktionen von dppaOE$^{\ominus}$ (E = O, S, Se) mit CuCl und $CuCl_2$ dargestellt [31].

[1)] Nach dem HSAB-Prinzip. Siehe weiter unten.

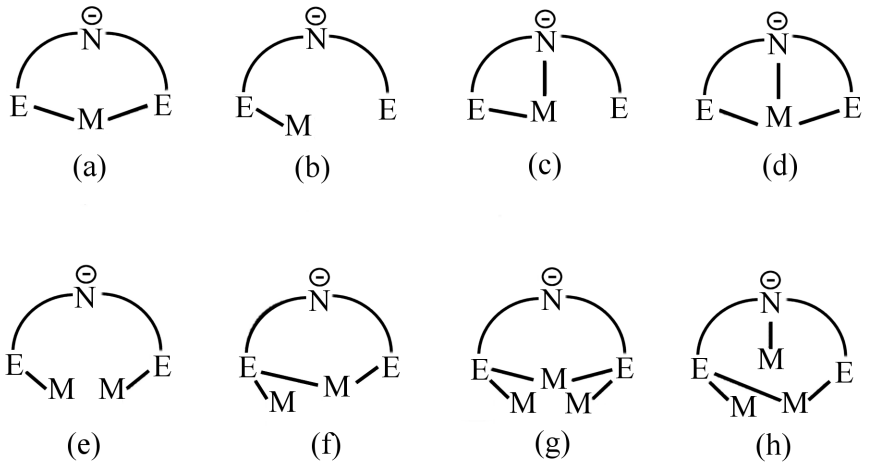


Abb. 6: Koordinationsformen des Liganden $(dppaE_2)^{\ominus}$ [25,26,27,28,29,31]

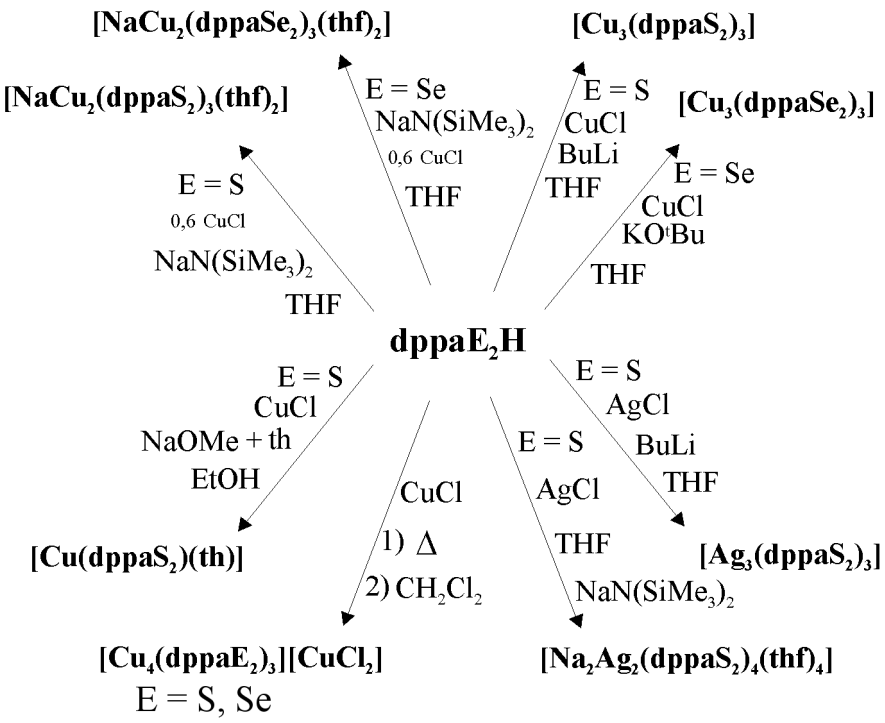


Abb. 7: Reaktionen von dppaE$_2$H mit CuCl und AgCl

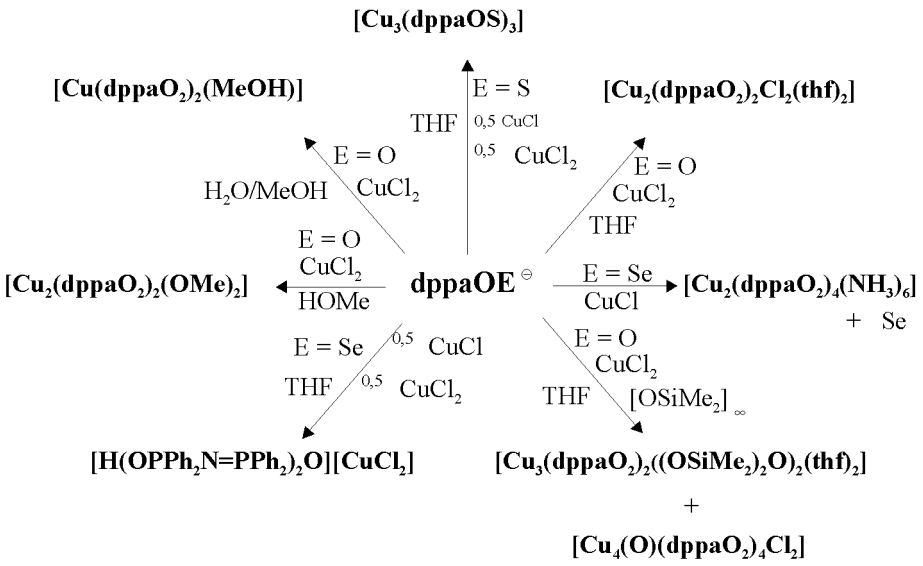


Abb. 8: Reaktionen von dppaOE$^{\ominus}$ mit CuCl und $CuCl_2$

Als ein Beispiel für Münzmetall-Komplexe mit $(dppaE_2)^{\ominus}$ werden die isostrukturellen Verbindungen $[Cu_3(dppaE_2)_3]$, (E = O und S, S oder Se) und $[Ag_3(dppaS_2)_3]$ gewählt. Diese werden gebildet, wenn man $Cu^{\oplus}$ bzw. $Ag^{\oplus}$ mit dem Amid im Verhältnis 1 : 1 umsetzt. Die Verbindung $[Cu_3(dppaS_2)_3]$ konnte erstmal von *Siiman* et al. dargestellt werden. Sie entstand als Disproportionierungsprodukt beim Zerfall einer gemischtvalenten Verbindung der Zusammensetzung $[Cu_3(dppaS_2)_4]$. Allerdings konnte der Aufbau der Verbindung nicht bestimmt werden [31,34,35].

Die Verbindungen sind, nach *Dinger*, aus einem trigonal-planaren $M_3$-Grundgerüst aufgebaut, wie man in Abbildung 9 sieht. Die Chelatliganden sind so an die drei Kupfer- bzw. Silberatome koordiniert, dass jeder der drei Liganden mit einem Chalkogenatom terminal an je ein Cu- bzw. Ag-Atom gebunden ist und das jeweils andere Chalkogenatom $\mu_2$-artig zwei Metallatome verbrückt. Dadurch ergibt sich eine trimere Molekülstruktur mit einer trigonal-planaren Koordinationsgeometrie der Cu- und Ag-Ionen [31].

Die Länge der Cu-Cu-Kontakte liegt bei der dppaOS-Variante bei ca. 269 pm. Sie sind damit kürzer als in den entsprechenden Verbindungen mit Schwefel oder Selen, in denen die Länge der Abstände 285 pm bzw. 287 pm beträgt. Dies kann mit dem elektronegativeren Sauerstoff-Donoratom erklärt werden.

Je nach Koordinationsart des Chalkogenatoms können zwei unterschiedliche Cu-Chalkogenbindungslängen gefunden werden. Für $\mu_1$-koordinierte S- und Se-Atome werden Cu-S- bzw. Cu-Se-Abstände von 223 und 233 pm gefunden. Wenn das Chalkogenatom $\mu_2$-artig gebunden ist, betragen die Cu-S-Abstände 227 pm in $[Cu_3(dppaOS)_3]$ und 228 pm

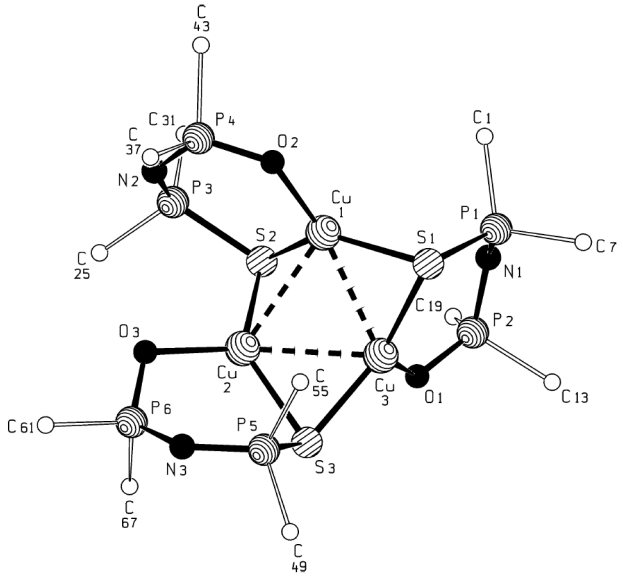


Abb. 9: Die Struktur von $[Cu_3(dppaE_2)_3]$ am Beispiel $[Cu_3(dppaOS)_3]$

in $[Cu_3(dppaS_2)_3]$ und die Cu-Se-Abstände 238 pm in $[Cu_3(dppaSe_2)_3]$ [31].

## 1.5 Das HSAB-Prinzip

*Lewis* erweiterte im Jahre 1925 die Säuren- und Basendefinitionen nach *Arrhenius* und *Brönsted*, indem er Säuren als Elektronen-Akzeptoren und Basen als Elektronen-Donoren bezeichnete [8]. Aufbauend darauf formulierte *Pearsons* 1963 das HSAB-Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases), nach dem Lewis-Säuren und -Basen durch ihre Polarisierbarkeit unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes charakterisiert werden. Anionen mit niedriger Oxidationsstufe und großem Ionenradius, die also leicht polarisiert werden können, sind weiche Basen, harte Basen dagegen haben eine hohe lokalisierte Ladungskonzentration. Harte Säuren sind kleine, hochgeladene Kationen, wie z. B. die frühen Übergangsmetalle, deren Fähigkeit, andere Teilchen zu polarisieren, groß ist [36].
*Ahrland* et al. haben weitere Kriterien für die Härte bzw. Weichheit von Säuren angegeben [37]. Metallionen gelten als hart, wenn sie bei einer Komplexbildung besonders stabile koordinative Bindungen zu Liganden eingehen, deren Donoratome im Periodensystem in der zweiten Periode stehen. Entsprechend entstehen mit weichen Metallionen stabilere Komplexe, wenn die Donoratome in der dritten oder einer der folgenden Periode stehen. Demnach bildet das Kupfer(I)-Kation mit Selen stärkere Bindungen als mit

Sauerstoff aus. Weil Liganden Elektronendichte auf das Lewis-saure Zentrum übertragen, wird dessen nach außen wirksame positive Ladung verringert, was zu einer eine Abnahme seiner Härte führt. Weiche Lewis-Säuren bilden bevorzugt mit weichen Lewis-Basen thermodynamisch stabile Produkte, weil beide ähnliche Bindungstendenzen haben: Der Grad der Polarisation der $\sigma$-Bindung zwischen Lewis-Säuren und -Basen kann sich von einer ionischen bis zur rein kovalenten Bindung bewegen. Während harte Säuren über elektrostatische Kräfte binden, gehen weiche Lewis-Säuren kovalente Bindungen ein. Der angestrebte Bindungscharakter weicher Säuren stimmt also nicht mit demjenigen harter Basen überein.

# 2 Aufgabenstellung

*Dinger* hat sich in ihrer Dissertation mit der Fragestellung beschäftigt, wie sich ein zweizähniger, anionischer Ligand L verhält, der mit Münzmetallen umgesetzt wird. Dazu postulierte sie eine hypothetische „$(dppaE_2)Cu^{+I}$“-Einheit mit der Koordinationszahl 2 (siehe Abbildung 10). Dabei sollte u. a. geklärt werden, ob sich mehrkernige Komplexe bilden, wenn keine weiteren Liganden zur Verfügung stehen, um die Koordinationssphäre des Metalls abzusättigen [31]. Es entstehen, wie in der Einleitung ausgeführt, abhängig von dem Verhältnis der Edukte und den Reaktionsbedingungen, verschiedene mehrkernige Komplexe.
Aufbauend auf den Arbeiten von *Dinger* soll in dieser Arbeit die Fragestellung bearbeitet werden, wie sich dieses System verhält, wenn ihm zusätzliche Liganden angeboten werden.

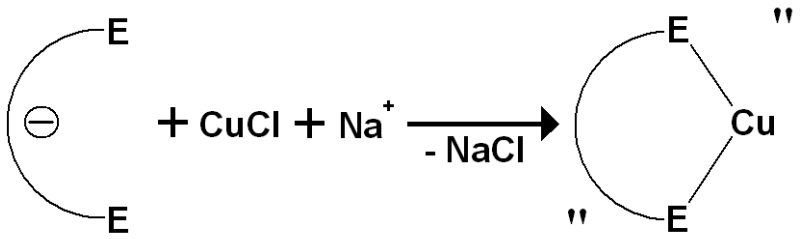


Abb. 10: Reaktion zur hypothetischen Spezies „$(dppaE_2)Cu$“ mit Koordinationszahl = 2

Als zusätzliche Liganden sollen zweizähnige Organoamine, die in der Lage sind, metallverbrückend zu wirken, benutzt werden, weil diese den Aufbau größerer Einheiten ermöglichen. Organoaminliganden haben eine große Strukturvielfalt. Der einfachste Ligand dieser Gruppe ist das 4,4‘-Bipyridin. Für den Einbau von 4,4‘-bpy gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Zwei „$(dppaE_2)Cu$“-Einheiten können durch einen Organoamin-Liganden verbunden werden.

2. Es entstehen größere Strukturen, bei denen mehrkernige $(dppaE_2)Cu$-Einheiten durch Organoamin-Liganden verbunden sind und so Ketten- oder Schichtstrukturen gebildet werden

Durch die Kombination des flexiblen $(dppaE_2)^{\ominus}$-Ligandensystems mit Kupfer und Organoamin-Ligandensystemen sollen neue Gerüststrukturen aufgebaut werden.
Untersuchungen sollen zeigen, wie die Komplexbildungstendenz des Kupfers und der Einbau der Organoamin-Liganden beeinflusst werden, wenn durch eine Variation der Chalkogensubstituenten (E = O, S, Se) die Donoreigenschaften der $(dppaE_2)^{\ominus}$-Liganden

verändert werden. In diesem Zusammenhang sind die unterschiedlichen Bindungsmodi der $(dppaE_2)^{\ominus}$-Liganden an Metallionen von besonderer Bedeutung (siehe Abbildung 6). Dabei soll geklärt werden, wodurch der Aufbau größerer Einheiten begünstigt wird.
Durch die Variation des Organoamin-Liganden soll ihr Einfluss auf die entstehende Struktur geklärt werden. Eine Möglichkeit ist dabei die Verlängerung des Organoamin-Liganden durch den Einbau von Spacern zwischen den beiden Pyridinringen. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Liganden, bei denen das Stickstoff-Donoratom auf einer anderen Position im Ring sitzt. 2,2‘-Bipyridin kann aufgrund der Lage der Donoratome nicht metallverbrückend wirken und wird nur zu Vergleichzwecken verwendet. Bei 1,2-Di(2-Pyridyl)ethen dagegen ist der Abstand zwischen den Donoratomen durch den Ethen-Spacer groß genug, um zwei Metallatome zu verbrücken. Weiterhin soll durch die Variation untersucht werden, ob der Organoamin-Ligand Einfluss auf die oben postulierte „$(dppaE_2)Cu$“-Einheit hat.
Im Vordergrund der Arbeiten steht die Synthese neuer Verbindungen und deren Charakterisierung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

# 3 Gang der Untersuchung

Das Reaktionsverhalten von CuCl und AgCl gegenüber den Alkalisalzen der Ligandensysteme Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)amin und Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)-methan wurde von *Dinger* systematisch untersucht [31]. Dabei stellte sich heraus, dass in Reaktionen der Amine $dppaE_2H$ (E = O, S, Se), abhängig vom Mengenverhältnis der Edukte, des Deprotonierungsmittels oder der Temperatur, gezielt ein- bis vierkernige $Cu^{+I}$-Verbindungen isoliert und charakterisiert werden können[2)].
Aufbauend auf der bei *Dinger* [31] beschriebenen Synthese wird in einem ersten Schritt in situ „$(dppaE_2)Cu$“ hergestellt, zu welchem dann der Organoamin-Ligand gegeben wird. Damit die gewünschten Verbindungen entstehen, ist es nötig, das im ersten Schritt entstehende NaCl bzw. KCl abzutrennen.

## 3.1 Umsetzungen von „$(dppaE_2)Cu$“ (E = S, Se) mit 4,4‘-Bipyridin

Nach der Deprotonierung eines Äquivalents des Amins in THF entweder durch eine $NaN(SiMe_3)_2$-Lösung in THF oder durch $KO^tBu$ wird ein Äquivalent CuCl dazu gegeben. Zu dem Filtrat dieser Lösung wird ein halbes Äquivalent 4,4‘-Bipyridin gegeben. Der dadurch entstandene Niederschlag wird in DMF aufgenommen. Aus dieser Lösung können durch Überschichten mit Diethylether Kristalle der im folgenden besprochenen Verbindungen erhalten werden.

$$(dppaE_2)^{\ominus} + Cu^{\oplus} \xrightarrow{\text{THF}} \text{„}(dppaE_2)Cu\text{“} \quad (1)$$

$$\text{„}(dppaE_2)Cu\text{“} + NC_5H_4 - C_5H_4N \xrightarrow{\text{THF}} [((\eta^2\text{-}dppaE_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})] \quad (2)$$

### 3.1.1 Die Strukturen von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]$ 1 und $[((\eta^2\text{-}dppaSe_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})] * DMF$ 2

Die Verbindung 1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]$. Die andere Hälfte wird durch ein Inversionszentrum, welches auf der Mitte der Bindung C(27)-C(27A) liegt,

[2)] Siehe Einleitung.

generiert. Die Verbindung 2 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je einem halben Molekül $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]$ und DMF in der asymmetrischen Einheit. Die andere Hälfte des $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})] * \text{DMF}$ wird durch ein Inversionszentrum in der Mitte der C(27)-C(27A)-Bindung generiert. Auch von der Verbindung 1 wurde eine Variante $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})] * \text{DMF}$ gefunden, die triklin in $P\bar{1}$ kristallisiert. Diese bleibt unberücksichtig, da sie sich nur minimal in den Bindungslängen und Winkeln unterscheidet.

Beide Strukturen enthalten zwei $Cu^{+I}$-Atome, die durch eine 4,4'-Bipyridin-Einheit verbrückt werden. Jedes $Cu^{+I}$-Atom wird von je einem $(\text{dppaE}_2)^{\ominus}$-Liganden $\eta^2$-artig chelatisiert, wodurch ein sechsgliedriger Cyclus entsteht. Die $Cu^{+I}$-Ionen sind annähernd trigonal-planar von je zwei Chalkogenatomen und einem Stickstoffatom umgeben.

Die Struktur von 1 ist in der Abbildung 11 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

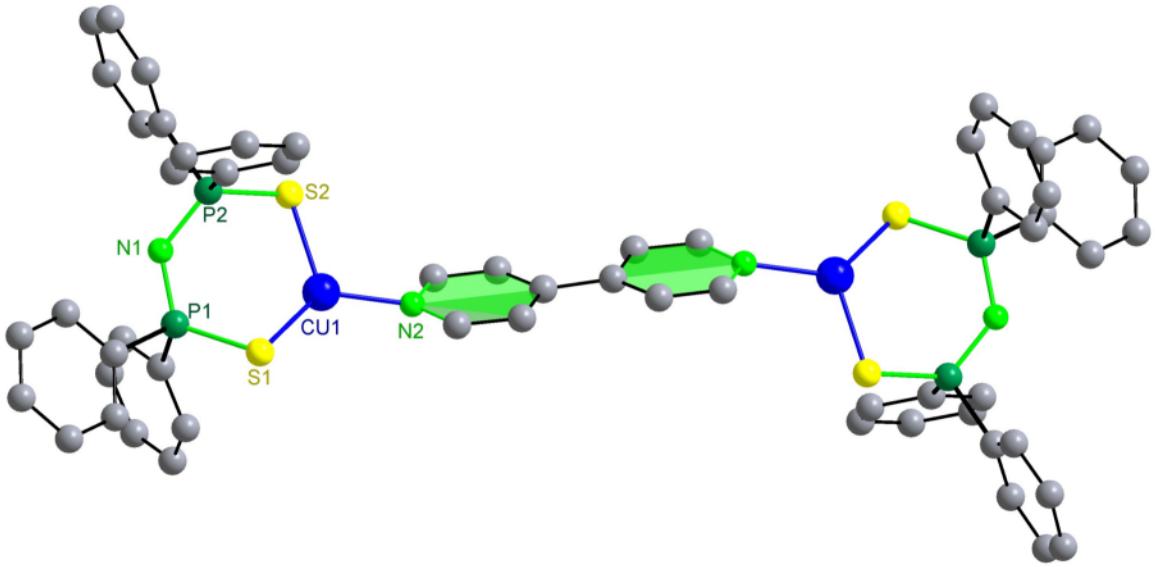


Abb. 11: Die Struktur von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]$ 1

Der zweizähnig koordinierende Dithio-Ligand bildet mit $Cu^{\oplus}$ einen asymmetrischen $CuS_2P_2N$-Ring aus, in dem die P-S-Abstände 201 pm[3)] und die P-N-Abstände 160 pm betragen. Die Cu-S-Abstände betragen 222 pm (Cu(1)-S(1)) beziehungsweise 225 pm (Cu(1)-S(2))und stimmen somit, wenn man sie mittelt, im Rahmen der Fehlertoleranz

[3)] Mittelwert der beiden Abstände, gefundene Werte siehe Kapitel 5.

mit den Kupfer-Schwefel-Abständen überein, die *Dinger* für terminale dppa$S_2$-Liganden in dppa$S_2Cu^{+I}$-Komplexen gefunden hat. Die Cu-S-Abstände in diesen Verbindungen betragen 224 pm [31]. Auffällig ist, dass es in 1 einen signifikant längeren und einen signifikant kürzeren Atomabstand gibt.

Die Bindungslängen von 1 stimmen sehr gut mit den Atomabständen der von *Haiduc* et al. [30] dargestellten einkernigen Verbindung [Cu(dppa$S_2$)($PPh_3$)] überein, in der der dppa$S_2^{\ominus}$-Ligand ebenfalls zweizähnig an ein $Cu^{+I}$-Atom, dessen trigonal-planare Koordination durch einen $PPh_3$-Liganden komplettiert wird, koordiniert ist. In dieser Verbindung gibt es mit 222 pm (Cu(1)-S(1)) und 226 pm (Cu(1)-S(2)) auch zwei signifikant verschiedene Cu-S-Abstände. Dadurch gibt es zwei leicht unterschiedliche P-S-Abstände: (P(1)-S(1) mit 202 pm und P(2)-S(2) mit 200 pm. S(1) hat also einen kürzeren Abstand zu Cu(1) und einen längeren zu P(1), bei S(2) ist es umgekehrt. Die Bindungslängen der P-N-Bindungen betragen in dieser Verbindung 159 pm. Da die Abstände in 1 ungefähr mit denen in der Verbindung [Cu(dppa$S_2$)($PPh_3$)] übereinstimmen, kann man davon ausgehen, dass auch in 1 eine $\pi$-Elektronen-Delokation, wie sie *Haiduc* et al. beschreiben [30], über das ($P_2S_2$)N-Fragment stattfindet.

Die Bindungslängen der Cu-Umgebung weichen stark von denen in der Verbindung [($Ph_3P)_2N$][Cu($S_3N$)($S_7N$)] von *Weiss*, wo Kupfer(I)atome auch trigonal-planar von zwei Schwefelatomen und einem Stickstoffatom umgeben sind, ab. Dort sind die Cu-S-Bindungen 217 pm und die Cu-N-Bindungen 194 pm lang [38]. Die Cu-S-Bindungen sind in 1 um drei bis fünf pm länger, der Cu-N-Abstand beträgt in 1 199 pm und ist somit auch um 5 pm länger .

Der Winkel S(1)-Cu(1)-N(2) weicht nur um 3° vom idealen Winkel einer trigonal-planaren Geometrie ab. Der Winkel S(1)-Cu(1)-S(2) hat mit einem Wert von 125° eine deutlich größere Abweichung, wie auch der Winkel S(2)-Cu(1)-N(2) mit dem Wert 112°. Eine Verzerrung der trigonal-planaren Geometrie ist auch bei der von *Haiduc* et al. beschriebenen Verbindung zu finden [30].

Der sechsgliedrige $CuS_2P_2N$-Ring ist nicht planar. Seine Konformation kann als verzerrte Wanne beschrieben werden, wie in Abbildung 12 zu sehen ist. Der Winkel Cu(1)-S(1)-P(1) weicht mit 94° am stärksten von dem idealen Winkel ab, auch der Winkel P(1)-N(1)-P(2) entspricht mit 126° nicht dem Idealwinkel. Die anderen Winkel des $CuS_2P_2N$-Ring sind annähernd ideal.

Die 4,4‘-Bipyridin-Einheit ist planar. Die Kupferatome liegen nicht in der Ebene des 4,4‘-bpy-Liganden, sondern sind um 12° aus der Ebene gedreht.

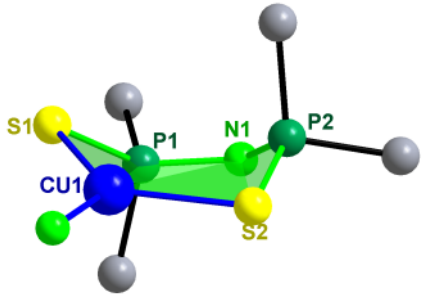


Abb. 12: Konformation des sechsgliedrigen $CuS_2P_2N$-Rings in 1. (Zusätzlich sind nur die Ipso-Atome der Phenylringe und das Stickstoffatom des Pyridydringes abgebildet.)

Die Verbindung $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})] * \text{DMF}$ 2 ist im Aufbau analog zu der Verbindung 1. Einer der Phenylringe an P(2) und das halbe DMF-Molekül sind fehlgeordnet. In dem aus dem Diseleno-Liganden und $Cu^{+I}$ aufgebauten sechsgliedrigen Ring betragen die P-N-Abstände 160 pm, die Cu-Se-Abstände 232 pm (Cu(1)-Se(1)) beziehungsweise 237 pm (Cu1-Se(2)). Auch in dieser Verbindung gibt es einen signifikant längeren und einen signifikant kürzeren Cu-Se-Abstand. Analog zu 1 gibt es in 2 zwei unterschiedliche P-Se-Abstände: P(1)-Se(1) 219 pm und P(2)-Se(2) 216 pm.
Die Winkel Se(1)-Cu(1)-N(2) und Se(2)-Cu(1)-N(2) weichen, wie auch in der Verbindung 1, deutlich vom Idealwinkel ab. Der Winkel zu dem Se-Atom mit dem kürzeren Abstand ist signifikant größer als der Idealwinkel (Se(1)-Cu(1)-N(2) = 127°) und der Winkel zu dem Se-Atom mit dem längeren Abstand ist signifikant kleiner (Se(2)-Cu(1)-N(2) = 109°). Der Winkel Se(1)-Cu(1)-Se(2) weicht nur um 3° vom Idealwinkel ab.

### 3.1.2 Synthese und Struktur von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ 3

Die Verbindung $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ wird in Anlehnung an die obige Vorschrift hergestellt. Nur wird vor der Zugabe des 4,4'-Bipyridins nicht abfiltriert. Dadurch sind noch Chlorid-Ionen in der Lösung, die sonst als Natriumchlorid abfiltriert werden. Ein Teil der $Cu^{\oplus}$-Ionen wurde durch Luftsauerstoff, der durch unachtsames Arbeiten in das Reaktionsgefäß gelangte, zu $Cu^{2\oplus}$-Ionen oxidiert.
Verbindung 3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrischen Einheit enthält ein $Cu^{2\oplus}$-Ion, drei $Cu^{\oplus}$-Ionen, vier Chloridionen und zwei DMF-Moleküle. Cu(1) liegt auf einer speziellen Lage, nämlich einem Inversionszentrum. Die Verbindung

$[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ ist schichtartig aufgebaut, wie man in Abbildung 13 sieht.[4)] Eine Schicht wird aus $[Cu(dmf)_4]^{2\oplus}$-Ionen gebildet, die andere aus 2 $[Cu_3Cl_4]^{\ominus}$-Anionen pro Kation.

Das $Cu^{2\oplus}$-Ion ist oktaedrisch von vier DMF-Molekülen (über die Sauerstoffatome, äqua-

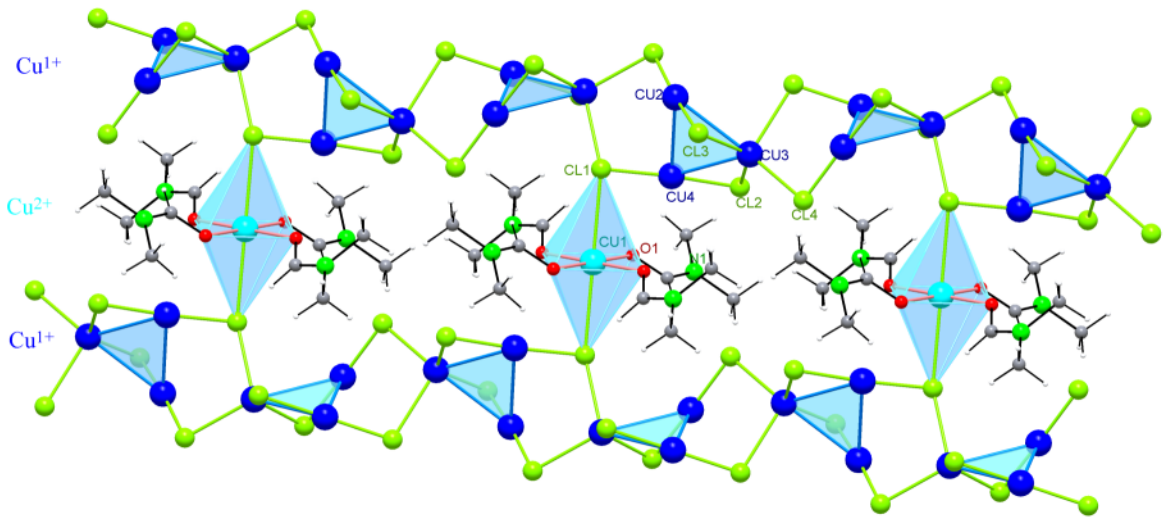


Abb. 13: Die Struktur von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$

torial) und zwei Chlorid-Ionen (axial) koordiniert. Jedes Anion besteht aus drei $Cu^{+I}$-Atomen, die ein Dreieck bilden. Eines der drei Atome (Cu(3)) ist annähernd tetraedrisch von vier Chlorid-Ionen umgeben, die anderen haben eine annähernd lineare Koordination. Cl(1) verbrückt ein $Cu^{2\oplus}$-Ion und zwei $Cu^{\oplus}$-Ionen. Cl(2), Cl(3) und Cl(4) verbrücken zwei $Cu^{\oplus}$. Alternativ lässt sich das $[Cu_3Cl_4]^{\ominus}$-Anion wie folgt beschreiben: Ein Kupfer(I)ion ist tetraedrisch von vier Chloridionen umgeben. Jedes dieser Chloridion verbrückt $\mu_2$-artig zu einem weiteren Kupfer(I)ion, welches von der anderen Seite genauso gebunden wird, also nur eine zweifache Koordination hat. Es ergibt sich eine alternierende Abfolge von zwei Kupferatomen mit linearer Koordination und einem Kupferatom mit tetraedrischer Koordination. Das von den Kupferatomen Cu(2), Cu(3) und Cu(4) gebildete Dreieck ist um ungefähr 90° gegen das nächste Dreieck in der Schicht verdreht. Es liegen einzelne $Cu^{2\oplus}$-Oktaeder vor, die durch unendliche Ketten aus $[Cu_3Cl_4]^{\ominus}$ zu Schichten aufgebaut werden.

Zwischen den beiden linear koordinierten Kupfer(I)atomen Cu(2) und Cu(4) wird ein Abstand von 277 pm gefunden. Die Abstände von Cu(2) und Cu(4) zu dem tetraedrisch

[4)] Die Linien zwischen den Kupferatomen dienen nur dazu, die Geometrie der $Cu_3Cl_4$-Ionen zu verdeutlichen.

koordinierten Cu(3) betragen 279 bzw. 288 pm. $Cu^{+I}$-$Cu^{+I}$-Abstände von 250 pm, welche z. B. in der Verbindung $[Cu_2(RNCHNR)_2]$ gefunden werden, lassen nach den Molekülorbitalberechnungen von *Cotton* et al. nicht den Schluss zu, dass es sich um Kupfer-Kupfer-Bindungen handelt [39]. Selbst $Cu^{+I}$-$Cu^{+I}$-Abstände von 235 pm geben nach Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen keinen Anlass zur Annahme von Kupfer-Kupfer-Bindungen [40].

Bei tetraedrischer Koordination beträgt der $Cu^{+I}$-Cl-Abstand im Mittel 237 pm, bei linearer Koordination nur 212 pm. Der $Cu^{+II}$-Cl(1)-Abstand beträgt 281 pm.
Der Cl-$Cu^{+I}$-Cl-Winkel beträgt bei linearer Koordination im Mittel 173°, bei tetraedrischer im Mittel 109°. Außer dem Winkel Cl(2)-Cu(3)-Cl(3), der mit 131° deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel ist, sind alle Cl-$Cu^{+I}$-Cl-Winkel kleiner als der Idealwinkel. Der Winkel Cl(1)-Cu(3)-Cl(4) ist mit 102° der kleinste.
Im Oktaeder liegen fast ideale Winkel vor. Der Cl-$Cu^{+II}$-Cl-Winkel ist, wegen des Inversionszentrums an dem Kupferatom, ideal. Die Winkel O(1)-Cu(1)-O(2) (89.6°) und O(1)-Cu(1)-O(2) (90.5°) haben nur eine geringe Abweichung. Auch bei den Cl(1)-Cu(1)-O-Winkeln beträgt die größte Abweichung nur 2,9° und der Durchschnittswinkel hat den Idealwert von 90°.

## 3.2 Umsetzungen von „(dppaOE)Cu“ (E = S, Se) mit 4,4‘-Bipyridin

Um den Einfluss der Chalkogenatome zu untersuchen und um die Reihe der Verbindungen des Typs $[(Cu(\eta^2\text{-dppaE}_2))_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]$ (mit E = Chalkogen) zu vervollständigen, wurde versucht, die analogen Komplexe mit $(dppaOE)^{\ominus}$ (E = S, Se) zu synthetisieren. Nach der Deprotonierung eines Äquivalents des Amins in THF entweder durch eine $NaN(SiMe_3)_2$-Lösung in THF oder durch $KO^tBu$ wird ein Äquivalent CuCl dazu gegeben. Zu dem Filtrat dieser Lösung wird ein halbes Äquivalent 4,4‘-Bipyridin gegeben. Der dadurch entstandene Niederschlag wird in DMF aufgenommen. Aus dieser Lösung können durch Überschichten mit Diethylether Kristalle der im folgenden besprochenen Verbindungen erhalten werden.

### 3.2.1 Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_\infty$ 4

Die Verbindung 4 wurde nach der oben beschriebenen Synthese dargestellt (siehe auch Reaktionsgleichungen 3 und 4).

$$(\text{dppaOSe}^{\ominus}) + \text{Cu}^{\oplus} \xrightarrow{\text{THF}} \text{„(dppaOSe)Cu“} \tag{3}$$

$$\text{„(dppaOSeCu)“} + \text{NC}_5\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \xrightarrow{\text{THF}} [((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_\infty \tag{4}$$

Verbindung 4 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Diese Verbindung besteht nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, aus zwei „(dppaOSe)Cu“-Einheiten, die mit einem 4,4‘-Bipyridin-Liganden verbunden sind, sondern sie bildet eine eindimensionale, treppenartige Kettenstruktur. Dabei verbindet je ein bpy-Ligand eine „$(\text{dppaOSe})_2\text{Cu}_2$“-Einheit mit der nächsten. Die asymmetrische Einheit besteht also aus einem 4,4‘-Bipyridin-Liganden und aus zwei von je einer dppaOSe-Einheit chelatisierten $\text{Cu}^{+\text{I}}$-Atomen. Dieser Unterschied in der Koordinationsweise kann mit dem HSAB-Konzept von *Pearson* erklärt werden [36].

Jeder dppaOSe-Ligand bindet $\eta^2$-artig mit dem Sauerstoffatom und dem Selenatom an ein Kupfer(I)atom. Dadurch entsteht ein sechsgliedriger Metallacyclus. Das Selenatom jedes Liganden verbrückt jeweils $\mu_2$-artig zwei Kupfer(I)atome (siehe Abbildung 6c). Eine solche Koordination des dppaOE-Liganden wurde auch von *Dinger* in der Verbindung $\text{Cu}_3(\text{dppaOS})_3$ gefunden [31]. Die annähernd tetraedrische Umgebung jedes $\text{Cu}^{+\text{I}}$-Atoms wird durch ein Stickstoffatom des 4,4‘-Bipyridin-Liganden komplettiert. Verbindung 4 ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Von den Phenylringen des dppaOSeLiganden wurden aus dem gleichen Grund nur die ipso-Kohlenstoffatome abgebildet.

Der Abstand vom Sauerstoffatom zum Kupfer(I)atom beträgt 211 pm. Die Selen-Kupfer-Bindungslänge, die Teil des Cu(dppaOSe)-Metallacyclus ist, ist signifikant kleiner als diejenige, welche zwei solche Cyclen miteinander verbindet. Die erstgenannten Abstände betragen 247 pm (Cu(1)-Se(1)) beziehungsweise 242 pm (Cu(2)-Se(2)), die letzteren 252 pm. Alle $\text{Cu}^{+\text{I}}$-Se-Abstände sind deutlich größer als die $\text{Cu}^{+\text{I}}$-Se-Abstände in 2, wo das Selenatom $\mu_1$-artig koordiniert ist. Bei dieser Verbindung sind sie im Mittel 235 pm groß. In Rahmen der Messgenauigkeit stimmen diese Werte mit denen, die *Dinger* für $\text{Cu}^{+\text{I}}$-Se-Abstände bei $\mu_1$-Koordination angegeben hat, überein. Für $\mu_2$-Koordination hat sie in der Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{dppaSe}_2)_3]$ einen Abstand von 238 pm beobachtet [31].

*Dinger* hat, basierend auf einer P-Se-Einfachbindungslänge von 227 pm und einer P-Se-Doppelbindungslänge von 210 pm [41], für eine P-$\mu_1$-Se-Bindung eine Bindungsordnung

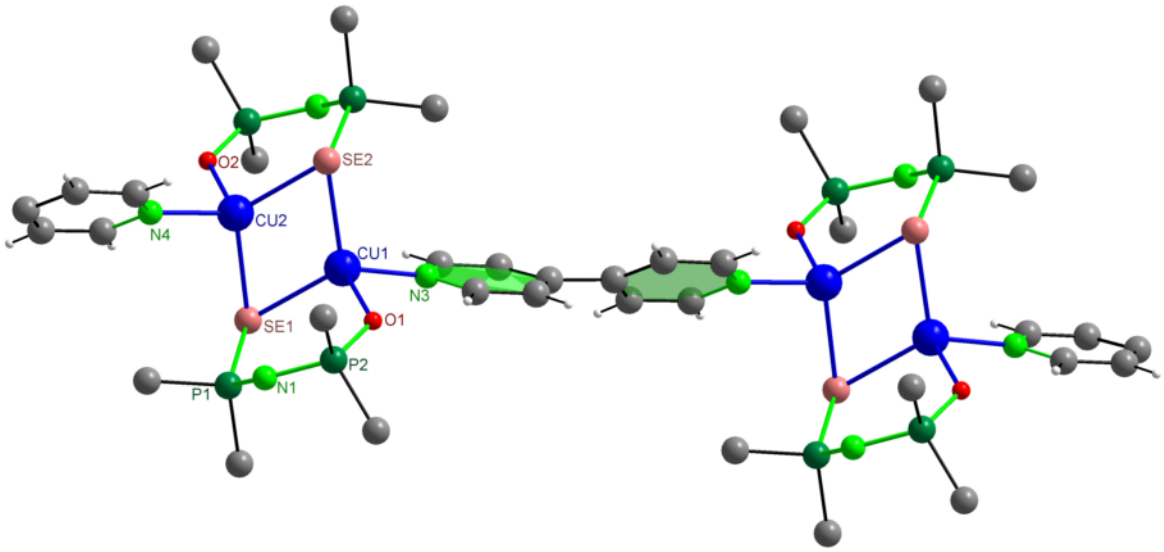


Abb. 14: Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty$ 4

von ungefähr 1,5 und für eine P-$\mu_2$-Se-Bindung eine Bindungsordnung von annähernd eins postuliert. Die P-E-Abstände der $\mu_2$-verbrückenden Chalkogenatome sind durchschnittlich um 6 pm länger als die entsprechenden P-E-Bindungen terminal koordinierender Chalkogenatome [31].

In der Verbindung $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty$ ist der P-Se-Abstand nur um drei bzw. vier pm länger,[5)] als entsprechende P-Se-Abstände in 2 und in $[\text{Cu}_3(\text{dppaSe}_2)_3]$ [31]. Wenn auch die Unterschiede nicht groß sind, so ist doch ein analoger Gang der Bindungsordnungen deutlich erkennbar.

*Dinger* hat weiterhin festgestellt, dass sich die unterschiedliche Koordinationen der Chalkogenatome auf die P-N-Bindungslänge auswirkt. Die P-N-Bindung eines Phosphoratoms, das an ein $\mu_2$-koordiniertes Chalkogenatom gebunden ist, ist mit einer Länge von 158 pm leicht kürzer als die P-N-Bindung eines Phosphoratoms, das an ein terminal koordiniertes Chalkogenatom gebunden ist (159 bzw. 160 pm). Dieser Befund konnte in Verbindung 4 bestätigt werden. Die Differenz der P-N-Bindungslängen beträgt in der Titelverbindung durchschnittlich 2 pm. Da in der Verbindung $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]$ allerdings

[5)] 3 pm länger als in 2, 4 pm länger als in $[\text{Cu}_3(\text{dppaSe}_2)_3]$

auch eine Differenz von einem pm bei den beiden P-N-Abständen[6)] gefunden werden kann, ist es fraglich, ob dieser Befund auf die unterschiedliche Koordination am Chalkogenatom zurückgeführt werden kann.
Die $CuSeOP_2N$-Ringe haben, wie in $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]$, eine verzerrte Wannenform.
Der 4,4‘-Bipyridin-Ligand ist nicht, wie in 1 und 2, planar. Die beide Pyridylringe haben einen Torsionswinkel von 33°. Die Pyridinringe liegen annähernd parallel zu den Phenylringen C(1) bis C(6) bzw C(25) bis C(30). Der Abstand zwischen übereinander liegenden Ringmittelpunkten beträgt 354 bzw. 356 pm. Der kürzeste Abstand zweier Atome beträgt 333 pm (C(29) zu C(50)). Dies ist in der Größenordnung des Schichtabstands von Graphit (335 pm), wo es keine Wechselwirkungen zwischen den Schichten gibt [8].

### 3.2.2 Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty * \text{THF}$ 5

Die Verbindung 5 wurde nach der oben beschriebenen Synthesemethode dargestellt.

$$(\text{dppaOS}^{\ominus}) + \text{Cu}^{\oplus} \xrightarrow{\text{THF}} \text{„(dppaOS)Cu“} \tag{5}$$

$$\text{„(dppaOS)Cu“} + \text{NC}_5\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \xrightarrow{\text{THF}} [((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty \tag{6}$$

Verbindung 5 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$. Diese Verbindung bildet eine eindimensionale, treppenartige Kettenstruktur. Jede asymmetrische Einheit enthält einen 4,4‘-Bipyridin-Liganden, zwei von je einer dppaOS-Einheit chelatisierten $Cu^{+I}$-Atome und ein Molekül THF.
Verbindung 5 ist in Abbildung 15 dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit verzichtet. Von den Phenylringen des Liganden wurden aus dem gleichen Grund nur die Ipso-Atome abgebildet.
Im Unterschied zu der Verbindung $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ haben in $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty * \text{THF}$ 5 die beiden $Cu^{+I}$-Atome nicht die gleiche Koordinationsumgebung (siehe Abbildung 16). Cu(1) hat eine annähernd tetraedrische Umgebung. Es wird von einem dppaOS chelatisiert, bindet an das Stickstoffatom des 4,4‘-Bipyridin-Liganden und an das Schwefelatom des dppaOS, welches Cu(2) chelatisiert. Dieses Cu(2) hat eine annähernd trigonal-planare Umgebung, die durch die

[6)] Bei gleicher Koordination der Chalkogenatome.

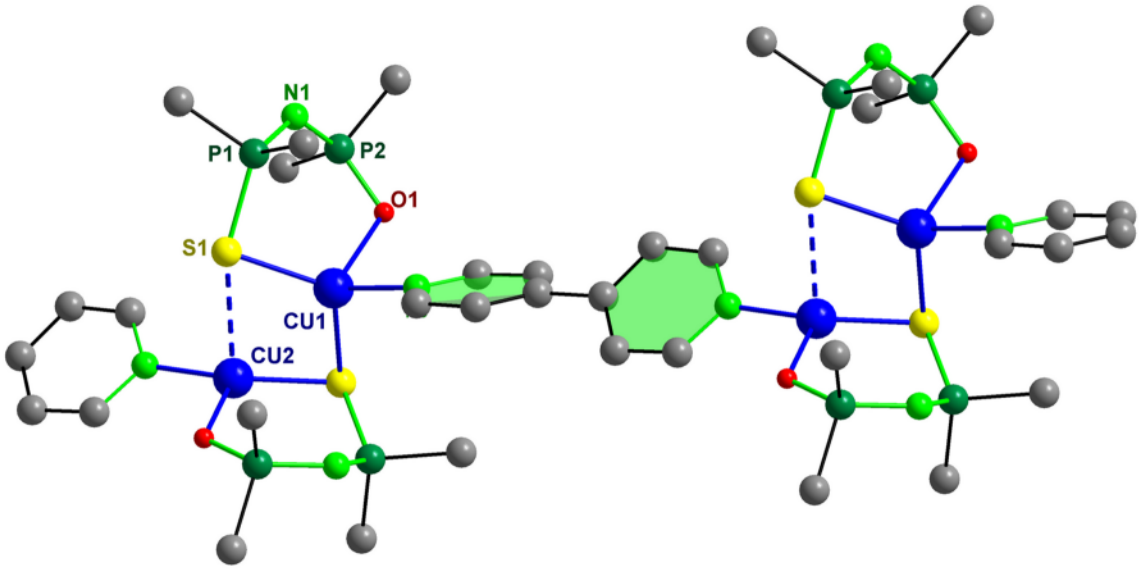


Abb. 15: Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})Cu_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty *$ THF 5

Bindung zum 4,4'-Bipyridin-Liganden komplettiert wird. Der Abstand Cu(2)-S(1) beträgt 287 pm und ist damit 55 pm länger als der Abstand Cu(1)-S(2). Dass es keine Bindung zwischen Cu(2) und S(1) gibt, sieht man auch an der deutlich unterschiedlichen Koordinationsgeometrie. Cu(2) liegt in der von O(2), S(2) und N(4) aufgespannten Ebene, Cu(1) dagegen liegt deutlich über der von O(1), S(1) und N(3) aufgespannten Ebene (siehe Abbildung 17). Allenfalls kann man von einem losen Kontakt sprechen, da Cu(2) etwas unterhalb der Ebene, also in Richtung S(1), liegt. Es liegt also eine 3+1-Koordination vor.

Die beiden $CuOSP_2N$-Ringe haben beide eine verzerrte Wannenkonformation, die sich jedoch in der Ausrichtung unterscheidet (siehe Abbildung 18).
Die Abstände von Cu(2) zu den Ligandenatomen sind deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände von Cu(1). Der Abstand Cu(2)-S(2) beträgt 216 pm, der Abstand Cu(1)-S(1) dagegen 228 pm. Die Bindungslänge Cu(2)-N(4) und Cu(2)-S(2) betragen 193 pm und 216 pm, die entsprechende an Cu(1) 205 pm und 228 pm.
*Dinger* hat für $\mu_1$-artige Schwefel-Kupfer(I)-Bindung Cu-S-Abstände von 223 pm und für $\mu_2$-artige 227 pm und 228 pm gefunden. Dabei besitzen die Kupfer(I)atome eine dreifache Koordination [31]. Auffällig ist, dass die Bindung Cu(2)-S(2), bei der ein $\mu_2$-verbrückendes Schwefelatom an ein dreifach koordiniertes Kupfer(I)atom bindet, kürzer ist, als die oben angegeben $\mu_1$-artige Schwefel-Kupfer(I)-Bindung und deutlich kürzer ist als die ent-

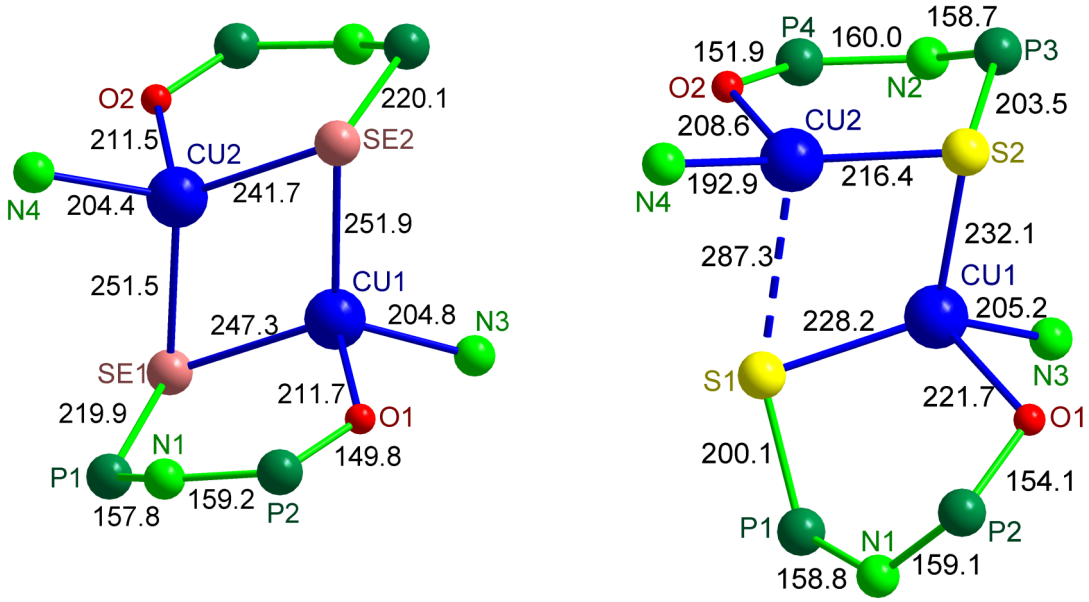


Abb. 16: Vergleich: 4 und 5

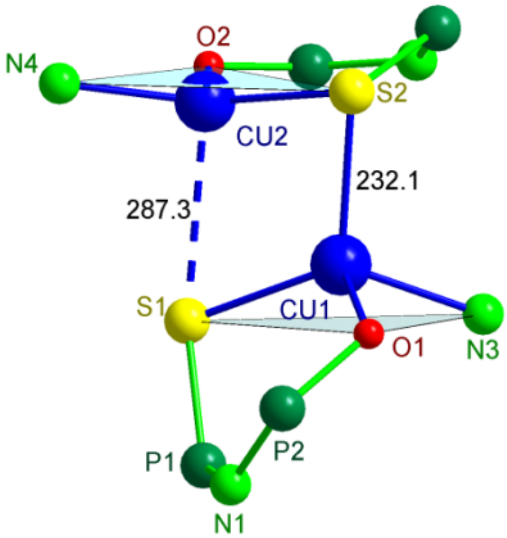


Abb. 17: Ausschnitt aus 5, um die verschiedenen Koordinationen der $Cu^{+I}$-Atome zu verdeutlichen.

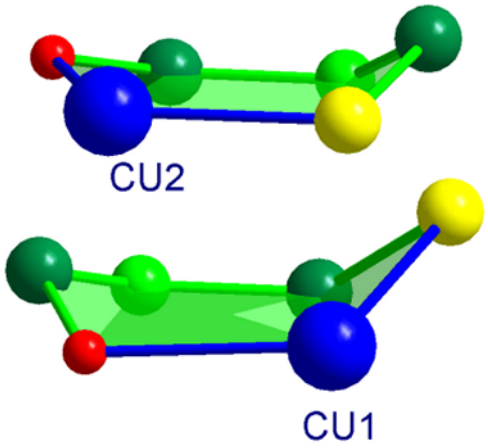


Abb. 18: Ausschnitt aus 5, um die verschiedenen Wannen-Konformationen zu zeigen.

sprechende $\mu_2$-artige Schwefel-Kupfer(I)-Bindung. Dafür ist der Abstand Cu(1)-S(2) mit 232 pm deutlich länger als die Cu-S-Abstände, die *Dinger* gefunden hat. Dies ist dadurch zu erklären, dass Cu(2) eine dreifache Koordination hat, Cu(1) dagegen vierfach koordiniert ist. Bei Cu(2) sind deshalb die Bindungen zu den Ligandenatomen stärker als bei Cu(1).

Die Abstände in den beiden dppaOS-Liganden sind nur wenig unterschiedlich. Die entsprechenden Abstände unterscheiden sich nur um maximal 3 pm. Tendenziell sind die Abstände in dem dppaOS−Liganden der Cu(2) chelatisiert etwas kürzer. Nur der Abstand S(2)-P(3) ist mit 203 pm länger als der Abstand S(1)-P(1) (200 pm).

Auch in dieser Verbindung sind die beiden Pyridylringe des 4,4‘-Bipyridin-Liganden gegeneinander verdreht und zwar um 43°. Annähernd parallel zu dem Pyridinring N(3)-C(53) liegt ein Phenylring mit einem Mittelpunktsabstand von 371 pm. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen beträgt 350 pm (C(26) zu C(49)). Dies ist deutlich über dem Schichtabstand von Graphit (siehe oben), weshalb man davon ausgehen kann, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Ringen gibt. Der andere Pyridinring ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Ring in $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ nicht durch einen Phenylring in seiner Drehbarkeit eingeschränkt.

In der Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(4,4\text{‘-bpy})]$ (tetraedrische Koordination des Cu von zwei Stickstoff- und zwei Schwefelatomen) ist die Bindung von $\text{Cu}^{+\text{I}}$ zu dem Stickstoff des 4,4‘-bpy-Liganden mit 206 pm ungefähr so lang wie die von Cu(1) zu N(3) (205 pm), aber länger als die Cu-N-Bindung des 3+1 koordinierten Cu(2) (193 pm) [42].

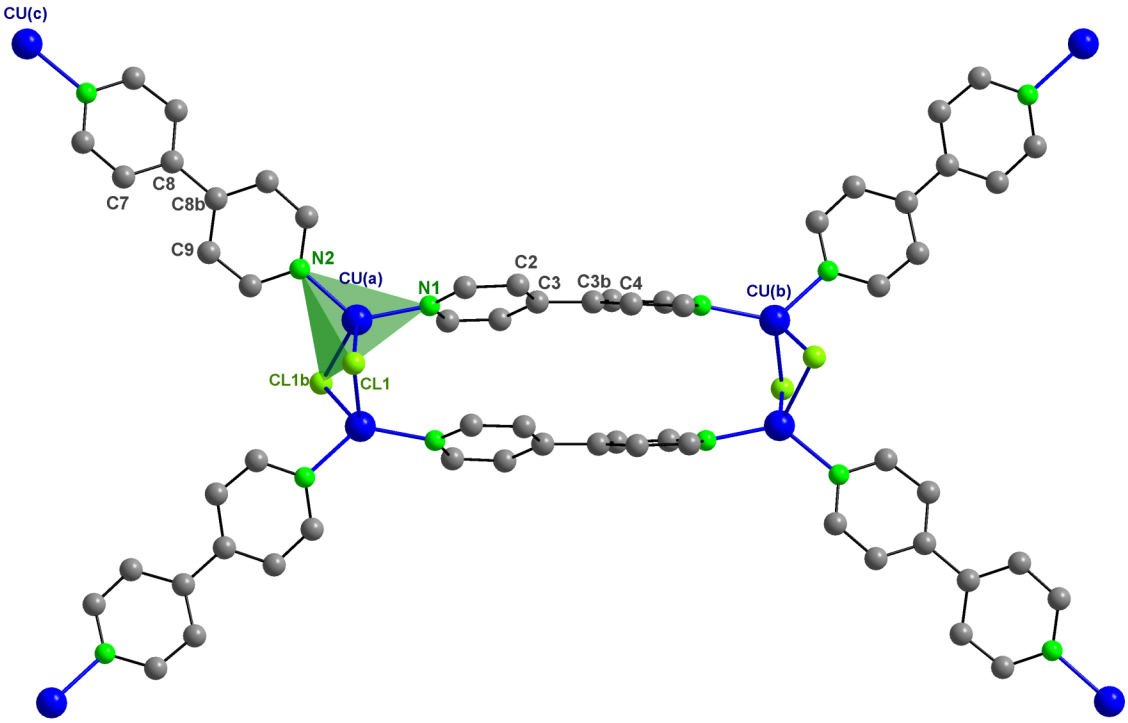


Abb. 19: Die Struktur von $[CuCl(4,4‘\text{-bpy})]_\infty$

### 3.2.3 Synthese und Struktur von $[CuCl(4,4‘\text{-bpy})]_\infty$ 6

Es soll eine zu $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOSe})Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4‘\text{-bpy})]_\infty$ analoge Verbindung mit dem $(dppaSSe)^\ominus$-Liganden auf dem gleichen Weg synthetisiert werden. Dabei wurden als Nebenprodukt wenige gelbe Nadeln der Titelverbindung erhalten. Ein zu 4 und 5 analoges Hauptprodukt konnte auch in weiteren Ansätzen nicht dargestellt werden.
Die Verbindung $[CuCl(4,4‘\text{-bpy})]_\infty$ wurde das erste Mal von *Yaghi* und *Li* dargestellt und beschrieben [43]. Dazu habe sie äquivalente Mengen CuCl und 4,4‘-Bipyridin in Aceconitril gegeben bzw. Lösungen von CuCl und 4,4‘-Bipyridin in eine Ethylenglycol-Phase diffundiert, um Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten [43]. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der relativ seltenen[7)] Raumgruppe $I4_1/acd$.
Abbildung 19 zeigt einen Ausschnitt aus 6. Wasserstoffatome werden wegen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Zwei „$Cu_2Cl_2$“-Zentren werden durch zwei parallel verlaufende 4,4‘-Bipyridin-Einheiten verbrückt. Dieses Fragment wird durch vier weitere 4,4‘-Bipyridin-Einheiten mit den nächsten vier „$Cu_2Cl_2$“-Zentren verbunden. So entstehen $Cu_8(4,4‘\text{-bpy})_6$-Ringe, die durch Chloridionen mit den nächsten Ringen verknüpft

[7)] Häufigkeit in der CSD[44]

sind.
Senkrecht dazu stehen weitere Schichten gleicher Struktur und Zusammensetzung, die die Lücken füllen [43]. Nach *Batten* und *Robson* kann man die Verbindung als sich gegenseitig durchdringende eindimensionale Gerüste oder Netze beschreiben [6]. Dabei ist es nicht möglich, die Netze voneinander zu trennen, ohne Bindungen zu brechen.

## 3.3 Umsetzung von „(dppa$E_2$)Cu“ (E = S, Se) mit 1,2-*trans*-Di(4-pyridyl)ethen

Als nächstes wurde versucht, einen größeren Spacer zwischen zwei (dppa$E_2$)Cu-Einheiten einzubauen. Als solcher ist 1,2-*trans*-Di(4-pyridyl)ethen (dpe) geeignet, weil sich bei diesem Molekül noch eine Ethenkette zwischen den beiden Pyridylringen befindet. Durch die Verwendung einer Ethenkette bleibt die Einheit starr.
Nach der Deprotonierung eines Äquivalents Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)amin in THF entweder durch eine $NaN(SiMe_3)_2$ -Lösung in THF oder durch $KO^tBu$ wird ein Äquivalent CuCl dazu gegeben. Zu dem Filtrat dieser Lösung wird ein halbes Äquivalent 4,4‘-dpe gegeben. Der dadurch entstandene Niederschlag wird in DMF gelöst. Aus dieser Lösung können durch Überschichten mit Diethylether Kristalle der im folgenden besprochenen Verbindungen erhalten werden.

### 3.3.1 Die Strukturen von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-dpe})] * 2$ DMF 7 und $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-dpe})] * 2$ DMF 8

Die Verbindungen $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-dpe})] * 2$ DMF 7 und $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-dpe})] * 2$ DMF 8 kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül $[(\text{Cu}(\eta^2\text{-dppaE}_2))_2\ (\mu\text{-4,4‘-dpe})]$ und ein fehlgeordnetes Molekül DMF. Die andere Hälfte des Moleküls wird durch ein Inversionszentrum, welches in der Mitte der C(30)-C(30A)-Bindung liegt, generiert. Das Stickstoffatom des Lösungsmittels ist voll besetzt. Alle anderen Atome sind zweimal halb besetzt vorhanden. Abbildung 20 zeigt $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-dpe})] * 2$ DMF. Das Lösungsmittel und alle Wasserstoffatome werden in der Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.
Die Verbindungen 7 und 8 sind analog zu den Verbindungen 1 und 2 aufgebaut. Der 4,4‘-dpe-Spacer zwischen den (dppa$E_2$)Cu-Einheiten ist mit 1314 pm (Cu-Cu-Abstand) bzw. 1300 pm deutlich länger als in 1 und 2. Dort beträgt der Cu-Cu-Abstand nur ca. 1100 pm. Die $C_2H_2$-Gruppe zwischen den beiden Pyridylringen hat keinen Einfluss auf

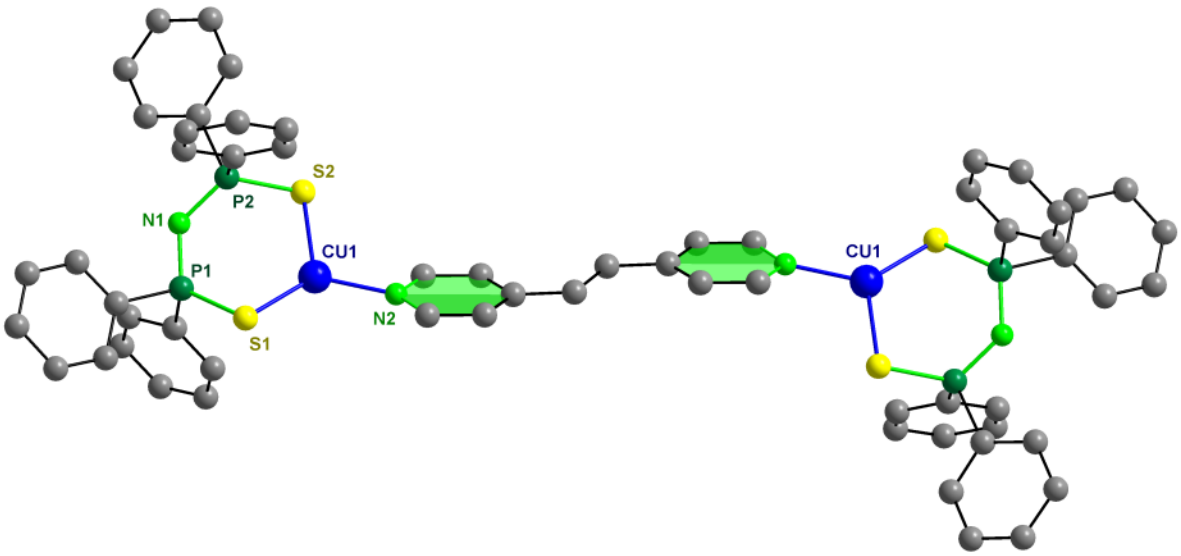


Abb. 20: Die Struktur von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-dpe})] * 2$ DMF 7

| Abstände | 1 | 7 |
|---|---|---|
| P(1)-N(1) | 158,8 | 158,7 |
| P(2)-N(1) | 159,9 | 158,0 |
| P(1)-S(1) | 201,9 | 200,1 |
| P(2)-S(2) | 200,0 | 198,3 |

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter Abstände [pm] der Verbindungen 1 und 7

die Koordinationssphäre des $Cu^{+I}$. Wie in 1 und 2 ist $Cu^{+I}$ annähernd trigonal-planar koordiniert.

Die Abstände in dem „Backbone“ des dppaS$_2$-Liganden weichen nur wenig, maximal um 2 pm, von den Abständen in der Verbindung 1 ab, wie in Tabelle 1 dargestellt. Auch die Winkel in der Umgebung der Kupferatome sowie die des restlichen sechgliedrigen Cyclus zeigen nur eine geringe Abweichung, wie man in Tabelle 2 sieht. Den größten Unterschied gibt es bei den Winkeln N(2)-Cu(1)-S(1) und N(2)-Cu(1)-S(2).

Bei 8 gibt es größere Abweichungen in dem „Backbone“ des dppaSe$_2$-Liganden, die P-Se-Bindungen sind um 6 pm kürzer (siehe Tabelle 3).

## 3.4 Umsetzung von „(dppaS$_2$)Cu“ mit 1,3-Di(4-pyridyl)propan

Nach der Deprotonierung eines Äquivalents Bis(diphenylthiophosphoryl)amin in THF durch KO$^t$Bu wird ein Äquivalent CuCl dazu gegeben. Der entstandene Niederschlag

| Atome | 1 | 7 |
|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-S(1) | 129,75 | 133,5 |
| N(2)-Cu(1)-S(2) | 108,08 | 105,0 |
| S(1)-Cu(1)-S(2) | 121,70 | 121,22 |
| N(1)-P(1)-S(1) | 120,62 | 119,9 |
| N(1)-P(2)-S(2) | 118,35 | 119,1 |
| P(1)-S(1)-Cu(1) | 97,14 | 98,04 |
| P(2)-S(2)-Cu(1) | 96,82 | 96,22 |
| P(1)-N(1)-P(2) | 129,2 | 128,6 |

Tabelle 2: Vergleich ausgewählter Winkel [°] der Verbindungen 1 und 7

| Abstände | 2 | 8 |
|---|---|---|
| Cu(1)-N(2) | 201,0 | 195,6 |
| Cu(1)-Se(1) | 232,7 | 229,7 |
| Cu(1)-Se(2) | 237,3 | 234,5 |
| P(1)-Se(1) | 218,6 | 212,7 |
| P(2)-Se(2) | 216,1 | 210,9 |
| P(1)-N(1) | 160,2 | 158,0 |
| P(2)-N(1) | 160,4 | 159,0 |

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter Abstände [pm] der Verbindungen 2 und 8

wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt. Zu der Lösung wird ein halbes Äquivalent 1,3-Di(4-pyridyl)propan (dpp) gegeben. Der entstandene Niederschlag wird in DMF aufgenommen. Aus dieser Lösung können durch Überschichten mit Diethylether für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignete farblose Kristalle erhalten werden.
Die Röntgenstrukturaufklärung, bei der nur die Konnektivitäten ermittelt werden konnten, ergab, dass es sich um die gewünschte Verbindung [((dppa$S_2$)Cu)$_2$(dpp)] handelte. Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Gitter, als Raumgruppe wurde $C2/c$ bestimmt.
Durch den beweglichen Propan-Spacer zwischen den beiden 4-Pyridin-Ringen, dessen mittleres Kohlenstoffatom fehlgeordnet ist, kann die Struktur nicht vollständig aufgeklärt werden. Der R1-Wert für [I> $2\sigma$(I)] beträgt 12,3 %, der entsprechende wR2 beträgt 33,5 %. Über alle Daten hat man einen R1 von 15,0 % und einen wR2 von 34,7 %. Bei der analogen Verbindung mit Ethen zwischen den Pyridinringen betragen die R1-Werte 7,8 % ( für [I> $2\sigma$(I)]) und 10,4 % (über alle Daten) und der wR2 für [I> $2\sigma$(I)] beträgt 18,9 %.
Wie aus Abbildung 21 hervorgeht, ist die Verbindung [((dppa$S_2$)Cu)$_2$(dpp)] analog zu [(($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-bpy)] und [(($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-dpe)] $*$ 2 DMF aufgebaut: Zwei „(dppa$S_2$)Cu“-Einheiten werden durch den dpp-Liganden verbrückt. In der asymmetrischen Einheit sind auch noch Lösungsmittelmoleküle, vermutlich THF, enthalten. Die beiden Pyridin-Ringe liegen nicht in einer Ebene, wie bei den vorher besprochenen Verbindungen, sondern stehen in einem Winkel von ungefähr 120° zueinander. Der Cu(1)-Cu(2) Abstand ist mit ungefähr 1200 pm deutlich kürzer als bei [(($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-dpe)] $*$ 2 DMF.
Auffällig sind die deutlich differierenden Parameter der Schwingungsellipsoide für die beiden Kupfer-Ligand-Einheiten. Diese sind, wie man in Tabelle 4 sieht, für die zweite Einheit fast doppelt so groß. Dies ist auf den konformativ wenig stabilisierend wirkenden Propan-Spacer im verbrückenden Liganden zurück zu führen.

## 3.5 Umsetzung von „(dppa$S_2$)Cu“ mit 2,2‘-Bipyridin und 1,2-Di(2-Pyridyl)ethen

Nachdem der Synthese der oben diskutierten Verbindungen mit 4-Pyridin-Ringen in den Spacern wird versucht, ob sich analoge Verbindungen mit 2-Pyridin-Ringen herstellen lassen. Da in 2,2‘-Bipyridin die beiden Stickstoffatome dicht beieinander liegen und die Achse zwischen den Ringen durch das konjugierte System relativ starr ist, sollte dieses

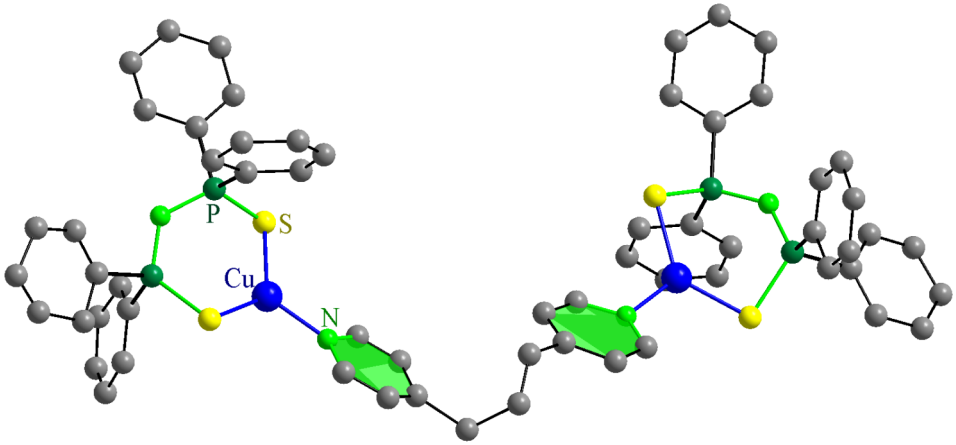


Abb. 21: Die Struktur von $[((dppaS_2)Cu)_2(dpp)]$

| Atome | U(eq) | Atome | U(eq) |
|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0,038 | Cu(2) | 0,075 |
| P(1) | 0,029 | P(3) | 0,074 |
| P(2) | 0,028 | P(4) | 0,034 |
| S(1) | 0,041 | S(3) | 0,091 |
| S(2) | 0,034 | S(4) | 0,060 |
| N(1) | 0,034 | N(3) | 0,074 |
| N(2) | 0,043 | N(4) | 0,078 |

Tabelle 4: Schwingungsellipsoide der Kupfer-Ligand-Einheiten in $[(dppaS_2)Cu_2(dpp)]$

Molekül nicht verbrückend wirken können. Der Vollständigkeit halber wurde das Experiment dennoch durchgeführt.

### 3.5.1 Synthese und Struktur von [($\eta^2$-dppaS$_2$)Cu($\eta^2$-2, 2‘-bpy)] 9

Nach der Deprotonierung eines Äquivalents Bis(diphenylthiophosphoryl)amin in THF durch eine NaN(SiMe$_3$)$_2$-Lösung in THF wird ein Äquivalent CuCl dazu gegeben. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und zu dem Filtrat wird ein halbes Äquivalent 2,2‘-Bipyridin gegeben. Der entstandene Niederschlag wird in DMF aufgenommen. Aus dieser Lösung bildeten sich nach Überschichten mit Diethylether orange-rote Kristalle von 9.

Verbindung 9 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Wie erwartet, wird ein Cu$^{+I}$-Atom sowohl von einem (dppaS$_2$)$^{\ominus}$-Liganden als auch von einem 2,2‘-Bipyridin $\eta^2$-artig chelatisiert (siehe Abbildung 22, der Übersicht wegen ohne Wasserstoffatome).

Das Kupferatom hat also eine annähernd tetraedrische Koordination. Durch das starre

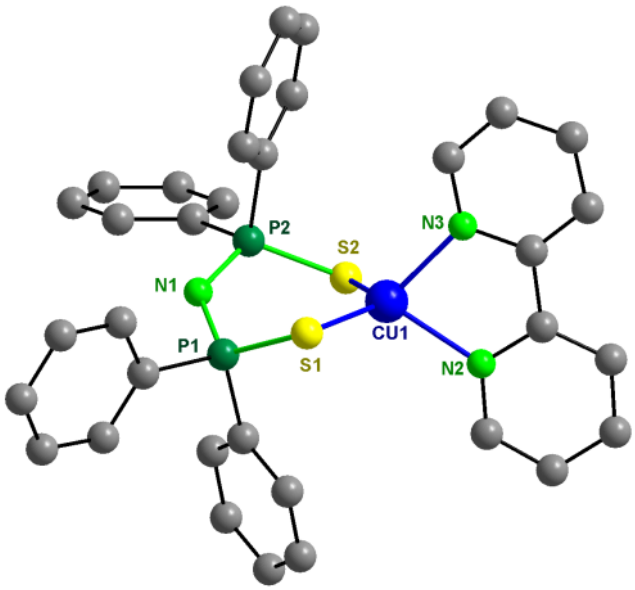


Abb. 22: Die Struktur von [($\eta^2$-dppaS$_2$)Cu($\eta^2$-2, 2‘-bpy)]

Gerüst des 2,2‘-Bipyridin weicht der N(2)-CU(1)-N(3)-Winkel mit 79° stark vom idealen Tetraederwinkel ab. Auch der Winkel S(1)-Cu(1)-S(2) unterscheidet sich mit 120° deutlich von idealen Tetraederwinkel. Die anderen Winkel am Kupferatom haben nicht so eine starke Abweichung, sie sind zwischen 2° und 5° größer als der Idealwinkel.

Der „Backbone“ des Liganden ist gegenüber den oben besprochenen Verbindungen kaum

verändert. Auch die Cu-S-Abstände entsprechen den Cu(1)-S(1)-Abständen in 5. Diese sind gut vergleichbar, weil Cu(1) auch tetraedrisch koordiniert ist und S(1), wie oben diskutiert, nur an Cu(1) bindet.
Der 2,2‘-Bipyridin-Ligand ist mit einem Torsionswinkel N(2)-C(29)-C(30)-N(3) von 5,8° leicht verdreht, wahrscheinlich um den N(2)-CU(1)-N(3)-Winkel zu vergrößern.

### 3.5.2 Synthese und Struktur von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-2,2‘-dpe})]$ 10

Nach der Deprotonierung eines Äquivalents Bis(diphenylthiophosphoryl)amin in THF mit KO$^t$Bu wird ein Äquivalent CuCl dazu gegeben. Zu dem Filtrat dieser Lösung wird ein halbes Äquivalent 1,2-Di(2-Pyridyl)ethen gegeben. Der dabei entstandene Niederschlag wird in DMF aufgenommen. Aus dieser Lösung bildeten sich nach Überschichten mit Diethylether gelbe und rote Kristalle von 10.
Verbindung 10 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-2,2‘-dpe})]$. Die andere Hälfte wird durch ein Inversionszentrum in der Mitte der Bindung C(30)-C(30A) generiert. Diese Verbindung besteht aus zwei „(dppaSe$_2$)Cu“-Einheiten, die durch ein 1,2-Di(2-Pyridyl)ethen verbrückt sind (siehe Abbildung 23).
Die Kupferatome haben eine annähernd trigonal-planare Struktur. Die Winkel Se(1)-Cu(1)-Se(2) (127°) und Se(2)-Cu(1)-N(2) (126°) sind etwas größer als der Idealwinkel, der Winkel Se(1)-CU(1)-N(2) (107°) ist etwas kleiner. Die Kupfer-Ligand-Bindungslängen sind mit denen in $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-bpy})] * \text{DMF}$ innerhalb der Fehlertoleranz identisch. Auch die Bindungslängen im „Backbone“ des dppaSe$_2$-Liganden weichen nur maximal 3 pm von denen in 2 ab. Es gibt in Verbindung 10 einen signifikanten Unterschied in den Bindungslängen von N(1)-P(1) (161 pm) und N(1)-P(2) (157 pm). Die längere N-P-Bindung ist Teil des „Ligandenarms“, der die kürzere Bindung zum Kupferatom hat. Der CuSe$_2$P$_2$N-Ring hat eine verzerrte Wannenkonformation.
Der 2,2‘-dpe-Ligand ist annähernd planar. Der Torsionwinkel C(28)-C(29)-C(29b)-N(2) beträgt 3.9°. Der Kupfer-Kupfer-Abstand ist mit 747 pm in dieser Verbindung relativ kurz, da der Spacer nicht längs der 4,4‘-Achse gebunden ist, sondern um 25° davon abweicht.

## 3.6 Überblick über die entstandenen Strukturtypen

Bei den Umsetzungen von CuCl mit dppaE$_2^{\ominus}$ und Organoaminen wurden zwei Verbindungen gefunden, die nicht den gewünschten Co-Liganden dppaE$_2^{\ominus}$ enthalten:

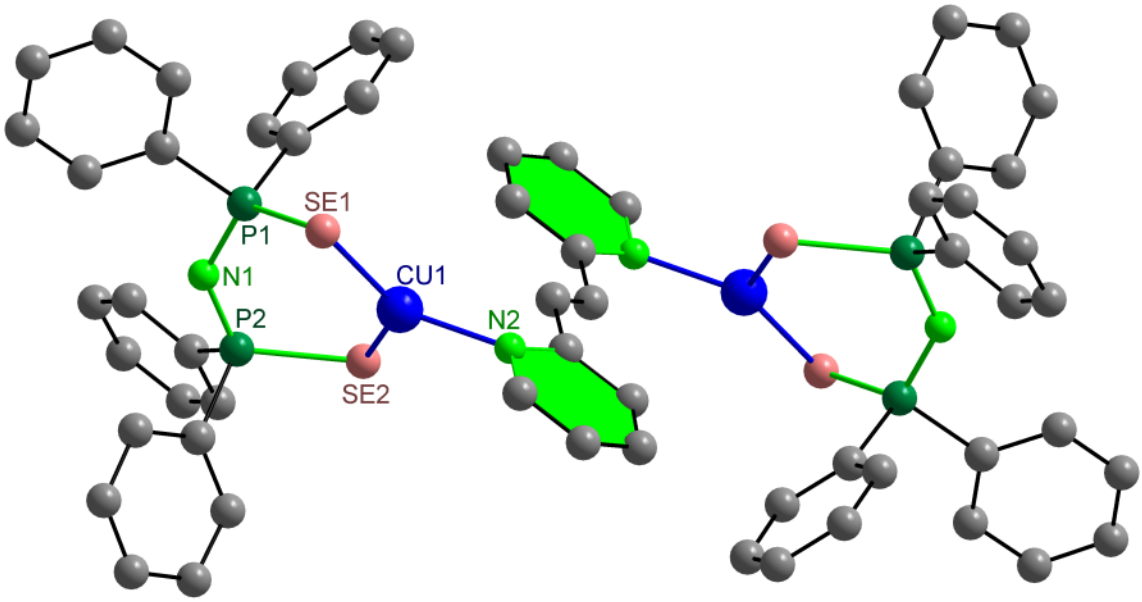


Abb. 23: Die Struktur von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}2,2\text{'-dpe})]$

$[\text{Cu(dmf)}_4][\text{Cu}_3\text{Cl}_4]_2$ 3 und $[\text{CuCl}(4,4\text{'-bpy})]_\infty$ 6. Die Verbindung 3 ist aus eindimensionalen unendlichen $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^\ominus$-Ketten aufgebaut, die durch oktaedrisch von vier DMF und zwei Chloratomen der Kette umgebene $\text{Cu}^{+\text{II}}$-Atome miteinander verbunden sind. Die Verbindung 6, die bereits von *Yaghi* und *Li* [43] dargestellt und ausführlich diskutiert wurde, bildet eine zweidimensionale Netzstruktur aus verknüpften Ringen.

Abhängig von dem eingesetzten Co-Liganden konnten in dieser Arbeit zwei Strukturtypen von Organoamin-Kupfer-Komplexen, die den $\text{dppaE}_2^\ominus$-Co-Liganden enthalten, gefunden werden. Bei der Umsetzung von symmetrischen $(\text{dppaE}_2)^\ominus$-Liganden (E = S, Se) und 4,4'-bpy mit CuCl entstehen Strukturen des ersten Typs. Bei diesem sind zwei „$(\text{dppaE}_2)\text{Cu}$"-Einheiten durch einen Organoamin-Liganden verbunden. Als Beispiele seien die Verbindungen $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]$ und $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})] * \text{DMF}$ genannt. Kupfer(I)atome haben in diesen Verbindungen eine trigonal-planare Koordination.

Wenn dagegen asymmetrische $\text{dppaE}_2^\ominus$-Liganden (E = O und S, O und Se) eingesetzt werden, entstehen treppenartige eindimensionale Ketten. Die Verbindungen $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty$ und $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty * \text{THF}$ sind Beispiele für den zweiten Typ.

$Cu^{+I}$ hat in diesen Verbindungen eine tetraedrische oder eine 3+1 Koordination. Die Chalkogenatome des dppa$E_2$-Liganden haben Einfluss auf den Aufbau der Struktur. Durch die hohe Flexibilität der Liganden mit unterschiedlichen Chalkogenatomen können diese größere Strukturen aufbauen, indem das schwerere und weichere Donoratom $\mu_2$-artig zwei Kupferatome koordiniert. Diese Koordinationsweise wird bei symmetrischen dppa$E_2^{\ominus}$-Liganden nicht gefunden, wenn Organoamin-Liganden zur Verfügung stehen, um die Koordinationssphäre des Kupfers abzusättigen.
Der Organoamin-Ligand hat keinen Einfluss auf den entstehenden Strukturtyp. Trotz Variantion des Organoamin-Liganden bildeten Verbindungen mit symmetrischen dppa$E_2$-Liganden (E = S, Se) den ersten Strukturtyp aus. Auch der „Backbone“des dppa$E_2^{\ominus}$-Liganden bleibt dabei unverändert. Dies zeigt sich an den Verbindungen 7, 8 und 10 wie auch an der nicht vollständig charakterisierbaren Verbindung [((dppa$S_2$)Cu)$_2$(dpp)].

# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten und dargestellten Reagenzien werden alle Arbeitsschritte an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff- beziehungsweise Argonatmosphäre durchgeführt. Reaktions- und Vorratsgefäße werden über Schlauchverbindungen an die Vakuumapparatur angeschlossen, mehrfach bis auf einen Druck von $10^{-3}$ Torr evakuiert und anschließend mit Argon (Reinheitsgrad 4.8) beziehungsweise Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) befüllt.

## 4.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten organischen Lösungsmittel sind frei von Wasser und Sauerstoff. Diethylether, Dimethoxyethan, n-Heptan, Tetrahydrofuran und Toluol werden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert. Dichlormethan, Chloroform und Dimethylformamid werden mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit wird Dimethylformamid in einer aus braunem Glas gefertigten Destillationsapparatur fraktioniert.

## 4.3 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten AVANCE 200 und AVANCE 500 der Firma Bruker angefertigt. $^{1}$H-NMR-Spektren wurden mit den Frequenzen 200,13 MHz und $^{13}$C-NMR-Spektren bei 125,77 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan und als Lock wie auch Lösungsmittel Hexadeuterobenzol ($C_6D_6$), Deuterochloroform ($CDCl_3$) oder Octadeuterotetrahydrofuran ($C_4D_8O$) verwendet. Bei den $^{31}$P-NMR-Spektren wird eine Messfrequenz von 81,02 MHz verwendet, als externer Standard findet 85%-ige Phosphorsäure Anwendung. Die chemische Verschiebung d wird in [ppm] (parts per million) angegeben. Positive Werte relativ zum Standard entsprechen Tieffeldverschiebungen.

## 4.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit den Geräten FINNIGAN MAT System 8200 und FINNIGAN MAT System 95 Spectrometers aufgenommen. Die Elektronenanregungsenergie betrug 70 eV. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation angewendet.

## 4.5 Darstellung der Edukte

Die meisten der benutzten Edukte standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder wurden käuflich erworben.

### 4.5.1 Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin (dppa$S_2$H)

Die Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin erfolgt nach Literaturvorschrift [45] in zwei Schritten.
Bis(diphenylphosphan)amin:
Es werden zu 47,6 ml Hexamethyldisilazan (0,23 mol) in 100 ml Toluol 100 g Diphenylchlorophosphan (0,45 mol) in 200 ml Toluol über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 80 C zugetropft. Drei Stunden wird die Reaktionslösung auf 90 C erhitzt und dann das entstandene Trimethylchlorsilan abdestilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 70 ml eingeengt, dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird nach dem Erkalten filtriert, zweimal mit 20 ml Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 71,1 g (0,18 mol, 80 %)
Bis(diphenylthiophosphoryl)amin:
Es werden 50 g Bis(diphenylphosphan)amin (0,13 mol) in 60 ml Toluol gelöst und 8,4 g Schwefel (0,26 mol) zugegeben. Anschließend wird die Lösung drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mehrmals mit 30 ml Toluol gewaschen wird.
$^{31}$P-NMR ($CDCl_3$ , 81,02MHz ): d = 57,67 (s)
Ausbeute: 95 %

## 4.6 Umsetzungen von „(dppa$E_2$)Cu“ (E = S, Se) mit 4,4‘-Bipyridin

### 4.6.1 Darstellung von $[((\eta^2\text{-dppa}S_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]$ 1

Zu einer Lösung von 500 mg (1,1 mmol) dppa$S_2$H in 20 ml THF wurden 130 mg (1,2 mmol) KO$^t$Bu und 110 mg (1,1 mmol) CuCl gegeben. Man ließ für zwölf Stunden bei Raumtemperatur rühren. Es entstand eine Suspension aus einer dunkelgrauen Lösung und einem weißen Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Zu der Lösung wurden 90 mg (0,58 mmol) 4,4‘-Bipyridin gegeben. Die gelbe Lösung wurde vier Stunden gerührt. Anschließend wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet und in

50 ml DMF aufgenommen. 20 ml dieser Lösung wurden mit 20 ml Diethylether überschichtet. Innerhalb von drei Tagen bildeten sich gelbe Kristalle.
Ausbeute: 30%

### 4.6.2 Darstellung von $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-bpy})] * \text{DMF}$ 2

Zu einer Lösung von 540 mg (1 mmol) $dppaSe_2H$ in 20 ml THF wurden 1 ml einer einmolaren $NaN(SiMe_3)_2$ Lösung in THF (1 mmol) gegeben. Nach zwanzigminütigem Rühren wurden 99 mg (1 mmol) CuCl hinzugefügt und das Gemisch wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine Suspension aus einer gelben Lösung und einem weißen Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Zu der Lösung wurden 90 mg (0,58 mmol) 4,4‘-Bipyridin gegeben. Die orange Lösung wurde 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet und in 50 ml DMF aufgenommen. 20 ml dieser Lösung wurden mit 20 ml Diethylether überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag orange Kristalle.
Ausbeute: 43%

### 4.6.3 Darstellung von $[\text{Cu(dmf)}_4][\text{Cu}_3\text{Cl}_4]_2$ 3

Zu einer Lösung von 433 mg (1 mmol) $dppaS_2H$ in 20 ml THF wurden 120 mg (1,1 mmol) $KO^tBu$ und 99 mg (1 mmol) CuCl gegeben. Man ließ die hellgrüne Lösung zwölf Stunden bei Raumtemperatur rühren. Zu der Lösung wurden 78 mg (0,5 mmol) 4,4‘-Bipyridin gegeben. Die orange Lösung wurde zwölf Stunden gerührt und anschließend filtriert. Der Niederschlag wurde mit THF gewaschen und dann in 10 ml DMF gelöst. Diese Lösung wurde mit 10ml Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen erhielt man wenige gelbe nadelförmige Kristalle von 3.
Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

## 4.7 Umsetzungen von „(dppaOE)Cu“ (E = S, Se) mit 4,4‘-Bipyridin

### 4.7.1 Darstellung von $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4‘-bpy})]_\infty$ 4

Zu einer Lösung von 480 mg (1 mmol) $dppaSe_2H$ in 20 ml THF wurden 112 mg (1 mmol) $KO^tBu$ gegeben. Nach zwanzigminütigem Rühren wurden 99 mg (1 mmol) CuCl hinzugefügt und das Gemisch wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Es entstand eine Suspension aus einer grauen Lösung und einem gelbbraunen Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Zu der Lösung wurden 90 mg (0,58 mmol) 4,4‘-Bipyridin gegeben. Die Lösung wurde 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet und in 20 ml DMF aufgenommen. 10 ml dieser Lösung wurden mit 10 ml Diethylether überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag rote Kristalle.
Ausbeute: 40%

### 4.7.2 Darstellung von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty * \ \text{THF}$ 5

Zu einer Lösung von 400 mg (0,9 mmol) dppaOSH in 20 ml THF wurden 123 mg (1,1 mmol) KO$^t$Bu gegeben. Nach zwanzigminütigem Rühren wurden 90 mg (0,9 mmol) CuCl hinzugefügt und das Gemisch wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine Suspension aus einer grauen Lösung und einem weißen Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Zu der Lösung wurden 78 mg (0,5 mmol) 4,4‘-Bipyridin gegeben. Die gelb-orange Lösung wurde 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde der orange Niederschlag abpipettiert und in 20 ml DMF aufgenommen. 10 ml dieser Lösung wurden mit 10 ml Diethylether überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag orange Kristalle.
Ausbeute: 37%

### 4.7.3 Darstellung von $[\text{CuCl}(4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ 6

469 mg (1 mmol) dppaSSeH wurden in 20 ml THF gelöst und mit 120 mg (1,1 mmol) KO$^t$Bu deprotoniert. 99 mg (1 mmol) CuCl wurden dazu gegeben. Es entstand eine Suspension aus einer gelben Lösung und einem weißen Niederschlag. Die Lösung wurde mittels einer Pipette vom Feststoff getrennt. Kurz danach färbte sie sich braun. Nach der Zugabe von 78 mg (0,5 mmol) 4,4‘-Bipyridin änderte sich die Farbe der Lösung in rot-braun und es entstand ein orange-roter Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und in 20 ml DMF aufgenommen. 10 ml dieser gelben Lösung wurde mit 10 ml Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen erhielt man wenige gelbe Nadeln von 6.
Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

## 4.8 Umsetzung von „(dppaE$_2$)Cu“ (E = S, Se) mit 1,2-*trans*-Di-(4-Pyridyl)ethen

### 4.8.1 Darstellung von [(($\eta^2$-dppaS$_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-dpe)] ∗ 2 DMF 7

Zu einer Lösung von 450 mg (1 mmol) dppaS$_2$H in 20 ml THF wurden 120 mg (1,1 mmol) KO$^t$Bu und 99 mg (1 mmol) CuCl gegeben. Man ließ die graue Lösung zwölf Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert. Zu der Lösung wurden 91 mg (0,5 mmol) 1,2-*trans*-Di-(4-Pyridyl)ethen gegeben. Die gelbe Lösung wurde zwölf Stunden gerührt. Anschließend wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet und in 50 ml DMF aufgenommen. 20 ml dieser Lösung wurden mit 20 ml Diethylether überschichtet. Innerhalb von drei Tagen bildeten sich orange-gelbe Kristalle.
Ausbeute: 27%

### 4.8.2 Darstellung von [(($\eta^2$-dppaSe$_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-dpe)] ∗ 2 DMF 8

Zu einer Lösung von 580 mg (1,16 mmol) dppaSe$_2$H in 20 ml THF wurden 130 mg (1,16 mmol) KO$^t$Bu und 115 mg (1,16 mmol) CuCl gegeben. Man ließ die graue Lösung zwölf Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der entstandene weiße Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt. Zu der Lösung wurden 105 mg (0,58 mmol) 1,2-*trans*-Di-(4-Pyridyl)ethen gegeben. Die Lösung wurde vier Stunden gerührt, anschließend zwei Mal mit 40 ml THF gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die getrocknete Substanz wurde in 120 ml DMF aufgenommen. Anschließend wurde die hellgelbe Lösung filtriert. 25 ml dieser Lösung wurden mit 25 ml Diethylether überschichtet, der Rest wurde in einem Kolben in den Tiefkühlschrank gestellt. In dem Kolben bildeten sich orange-gelbe Kristalle.
Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden.

## 4.9 Umsetzung von „(dppaS$_2$)Cu“ mit 2,2‘-Bipyridin und 1,2-Di(2-Pyridyl)ethen

### 4.9.1 Darstellung von [($\eta^2$-dppaS$_2$)Cu($\eta^2$-2, 2‘-bpy)] 9

Zu einer Lösung von 500 mg (1,1 mmol) dppaS$_2$H in 20 ml THF wurden 1,2 ml (1,2 mmol) einer 1-molaren Lösung von NaN(SiMe$_3$)$_2$ in THF gegeben. Nach zwanzigminütigem Rühren wurden 110 mg (1,1 mmol) CuCl hinzugefügt und das Gemisch wurde für

weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mittels einer Pipette vom Feststoff getrennt. Zu der Lösung wurden 156 mg (1 mmol ) 2,2‘-Bipyridin gegeben. Die rote Lösung wurde einen Tag gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in DMF gelöst. Diese rote Lösung wurde zur Kristallisation mit Diethylether überschichtet. Es bildeten sich nach drei Tag orange-rote Kristalle.
Ausbeute: 25%

### 4.9.2 Darstellung von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}2,2\text{‘-dpe})]$ 10

Zu einer Lösung von 543 mg (1 mmol) $dppaSe_2H$ in 20 ml THF wurden 112 mg (1 mmol) $KO^tBu$ gegeben. Nach zwanzigminütigem Rühren wurden 99 mg (1 mmol) CuCl hinzugegeben. Man ließ für für zwölf Stunden bei Raumtemperatur rühren. Es entstand eine grün-gelbe Lösung und ein weißer Niederschlag. Die Lösung wurde mittels einer Pipette vom Feststoff getrennt. Zu der Lösung wurden 91 mg (0,5 mmol) 1,2-Di(2-Pyridyl)ethen gegeben. Die grüne[8)] Lösung wurde 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet und in 20 ml DMF aufgenommen. 10 ml dieser Lösung wurden mit 10 ml Diethylether überschichtet. Es bildeten sich farblose Kristalle von $[Cu_3(dppaSe_2)_3]$ [31], gelbe Kristalle und rote Kristalle von 10.
Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

[8)] $dppaSe_2H$ enthielt wahrscheinlich noch elementares Se, das einen Teil des $Cu^+$ zu $Cu^{2+}$, welches die Lösung grün färbte, oxidierte.

# 5 Kristallstrukturuntersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden mit einem STOE-SIEMENS-HUBER-Vierkreisdiffraktometer[9)] mit CCD-Flächenzähler beziehungsweise mit einem STOE IPDS II-Zweikreisdiffraktometer mit *imaging plate*-Detektor ausgeführt. Als Strahlungsquelle diente jeweils eine Drehanode mit Mo-$K_\alpha$-Strahlung ($\lambda$ = 71,073 pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator.

## 5.1 Gang der Kristallstrukturuntersuchungen

Die Bestimmung der Elementarzelle und ihrer Orientierungsmatrix, relativ zu den Goniometerachsen, erfolgt durch Sammlung von 100 bis 1000 Referenzreflexen. Mit Hilfe der Winkelpositionen dieser Reflexe wird dann die Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Sind die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix bekannt, so wird in Abhängigkeit der Lauegruppe, des Beugungsverhaltens und der Kristallgröße die optimale Messstrategie[10)] festgelegt.

### 5.1.1 Datenreduktion

Die Reflexintensitäten werden durch Auswertung der Images anhand einer an den Reflexprofilen optimierten Integrationsbox ermittelt. Die gemessenen Intensitäten $I_{hkl}$ eines Reflexes müssen durch mehrere Faktoren korrigiert werden, deren Funktionen im Folgenden beschrieben werden sollen. In diesen Korrekturtermen finden die relative Dauer, in welcher der Kristall in Messposition der Röntgenstrahlung ausgesetzt war, sowie der Grad der Polarisation des Röntgenstrahls und die Absorption durch den Kristall Berücksichtigung.
Gemäß folgender Beziehung ist die gemessene Intensität proportional zum Quadrat des Strukturfaktors:

$$|F_{hkl}|^2 \;=\; k(L\ P\ A\ E)^{-1}\ I_{hkl}$$

$k$ : Skalierungsfaktor $L$ : Lorentzfaktor $P$ : Polarisationsfaktor
$A$ : Absorptionsfaktor $E$ : Extinktionsfaktor $I_{hkl}$ : gemessene Reflexintensität

[9)] Eigenbau des Arbeitskreises von *G.M.Sheldrick*, Universität Göttingen

[10)] Für die Optimierung der Messstrategie wurde das Programm COSMO [46] verwendet. Das Programm erstellt eine Liste von zu messenden Runs um bei vorgegebener Redundanz die Messzeit zu minimieren und dabei die Completeness, d.h. die Vollständigkeit aller theoretischer Reflexe bis zu einer bestimmten Auflösung zu maximieren.

### 5.1.2 LP-Korrektur

Der *Lorentzfaktor* $L$ ist ein geometrischer Korrekturfaktor, der die unterschiedliche Verweildauer einer Netzebene in Reflexionsbedingung in der *Ewald*-Kugel berücksichtigt. Er ist vom 2Θ-Winkel abhängig:

$$L = \frac{1}{sin(2\Theta)}$$

Der Polarisationsfaktor P stellt ebenfalls eine vom 2Θ-Winkel abhängige Größe dar. Der verwendete Primärstrahl wird durch die Benutzung eines Monochromators partiell linear polarisiert. Die Intensität des reflektierten Sekundärstrahls nimmt dadurch mit $cos^2(2\Theta)$ ab. Polarisation- und Lorentzkorrektur werden häufig gemeinsam durchgeführt und als LP-Korrektur bezeichnet:

$$LP = \frac{(1 + K\ cos^2(2\Theta))}{(1 + K)\ sin(2\Theta)}$$

### 5.1.3 Absorptionskorrektur

Der Absorptionsfaktor $A$ korrigiert die Intensitätsminderung des Röntgenstrahls beim Durchtritt durch den Kristall. Die Größe der Absorption hängt vom Zellinhalt, über den linearen Absorptionskoeffizienten m und von der Weglänge von Primär- und Sekundärstrahl im Kristall ab. Schwermetallstrukturen sind aufgrund ihres höheren Absorptionsvermögens stärker betroffen als Leichtatomstrukturen. Eine numerische Absorptionskorrektur[11)] wird angewendet, wenn die natürlichen Kristallflächen indiziert werden können. Man bestimmt aus der Kenntnis der Lage der realen Achsen die *hkl*-Indices der Begrenzungsflächen und misst deren Abstand zu einem gewählten Mittelpunkt im Kristall. Aus den Richtungskosinus ist für einen bestimmten Reflex die Lage auf dem Goniometer bekannt. Zerlegt man nun den Kristall in ein Raster von kleinen Volumeninkrementen, so kann man für jedes den Weg des einfallenden und des ausfallenden Strahls berechnen. Die anschließende Integration des *Lambert-Beerschen*-Gesetzes über die kleinen Volumeneinheiten ergibt für den Transmissionsfaktor T:

$$T = \frac{\sum_{\varsigma} exp[-\mu\ (p + q)]d\varsigma}{V}$$

$m$ : linearer Absorptionskoeffizient

$p$, $q$ : Weglänge des Primär-, Sekundärstrahls im Kristall

$\varsigma$ : Volumeninkrement

[11)] Entsprechende Programme sind Bestandteil der X-Area-Programmsuit [47] der Firma Stoe

Eine alternative Methode für Messungen mit CCD-Flächenzählern ist die semiempirische Absorptionskorrektur durch Ψ-Scans. Hierbei erhält man Informationen über die Transmission der Röntgenstrahlung bei unterschiedlichen Kristallorientierungen und damit ein dreidimensionales Absorptionsprofil. In dieser Arbeit wurde dafür das Programm SADABS [48] verwendet. Die Absorptionskorrektur der Daten erfolgt über sogenannte Multiscans, hierbei werden Intensitätsveränderungen über die Messung redundanter Reflexe ermittelt und korrigiert. Eine Korrektur der Intensitäten wird bei Kristallen mit geringer Mosaizität notwendig, da hier die durch Extinktionen verursachten Veränderungen am größten sind. Zwei Arten von Extinktionen lassen sich unterscheiden. Erstens die Primärextinktion, die durch erneute Reflexion eines Sekundärstrahls an einer weiteren Netzeben bedingt wird. Die durch eine Phasenverschiebung verursachte destruktive Interferenz schwächt die Intensität des mehrfach reflektierten Röntgenstrahls. Zweitens die sogenannte Sekundärextinktion, die durch die Teilreflektion des Primärstrahls an den oberen Netzebenen bedingt ist. Die bisher beschriebenen Absorptionsverfahren verändern dabei den gesammelten Datensatz.

### 5.1.4 Raumgruppenbestimmung

Der Strukturlösung geht die Raumgruppenbestimmung voran. Anhand der Symmetrie des Beugungsmusters bestimmt man die Laue-Symmetrie, dadurch beschränkt sich die Auswahl auf die in der entsprechenden Lauegruppe enthaltenen Raumgruppen. Translation beinhaltende Symmetrieelemente, wie z.B. Gleitspiegel oder Schraubenachsen, bedingen systematische Auslöschungen im Beugungsbild. Anhand der $|E^2 - 1|$-Statistik kann eine Entscheidung zwischen zentro- und nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen getroffen werden, da in zentrosymmetrischen Strukturen die statistische Häufigkeit von starken $E$-Werten größer ist. Ein sehr niedriger Wert in der $E$-Wert-Statistik deutet auf eine mögliche Verzwillingung hin.

### 5.1.5 Strukturlösung

In dem Röntgenbeugungsexperiment kann nur die Intensität der Reflexe, nicht aber deren Phasen beobachtet werden. Zur direkten Berechnung der Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle durch eine Fouriersynthese ist die Information der Phasenwinkel unerlässlich. Da die Intensität der Reflexe durch Überlagerung vieler Streuwellen mit definierten Phasenbeziehungen zustande kommt, sollten auch die Phasen der Reflexe untereinander korreliert sein.

**Patterson:** In der *Patterson*-Methode wird ausgenutzt, dass das Beugungsmuster von den Strukturfaktoren der Elemente mit höheren Ordnungszahlen dominiert wird. Ziel ist es, die Position der schweren Elemente direkt aus den gemessenen Intensitäten zu ermitteln, dazu wird durch eine Quadrierung der Reflexamplituden und deren Verwendung als Fourierkoeffizienten versucht, eine Abbildung der interatomaren Abstände zu erhalten. Alle interatomaren Vektoren im *Patterson*-Raum entspringen dem Ursprung. Es gibt bei $n$ Atomen $n^2$ Peaks, wobei die Amplitude sowohl proportional zur Häufigkeit des Abstandvektors als auch zum Produkt der Elektronenzahlen der beiden beteiligten Atome ist.

**Direkte Methoden:** Obwohl die Information über die Phasenwinkel der Reflexe in dem Röntgenbeugungsexperiment verloren gegangen sind, können Wahrscheinlichkeitsbeziehungen aufgestellt werden, mit deren Hilfe sich partielle Phaseninformationen näherungsweise bestimmen lassen. Dabei dürfen aber nur solche Phasensätze Verwendung finden, die eine physikalisch sinnvolle Strukturlösung ergeben. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn erstens die berechnete Elektronendichteverteilungen keine negativen Werte annimmt und zweitens wenn die lokalisierten Atompositionen nicht miteinander überlappen. Die ersten erfolgreichen Anwendungen der Direkten Methoden erfolgten nach der von *Karle* und *Karle* [49] entwickelten Symbolischen Addition. In zentrosymmetrischen Strukturen lässt sich das Phasenproblem auf die Ermittlung von Vorzeichen reduzieren. Dadurch wird es möglich, einem Startsatz ausgesuchter Reflexe symbolische Phasen zuzuweisen und die Phasen aller anderen Reflexe als Kombination dieser Werte zu bestimmen.

Eine weitere Variante der Direkten Methoden ist die Multisolution-Methode, die in SHELXS-97 [50] Anwendung findet. Hierbei werden aus den korrigierten Intensitäten die E-Werte berechnet. Für hohe E-Werte werden alle Triplett-Phasen- und Negative-Quartett-Beziehungen gesucht. Die Reflexe, die in vielen TPR's und NQR's auftreten, werden willkürlichen Phasen zugeordnet und mit Hilfe einer modifizierten[12)] Tangensformel verfeinert. Wenn genügend richtige Phasen für hohe E-Werte vorliegen, kann, analog zu den Strukturfaktoren, eine Fouriersynthese gerechnet werden. Die berechnete Elektronendichteverteilung gibt in den meisten Fällen ein erstes Strukturbild wieder. Die Atomlagen zeichnen sich durch Elektronendichtemaxima aus.

Die nach Abschluss der Verfeinerung berechneten Werte R$\alpha$ und NQUAL, dienen als Gütekriterium. Der NQUAL-Wert strebt bei der richtigen Lösung den Wert -1, für eine Pseudoschweratomlösung 1 an. Der aus R$\alpha$ und NQUAL gebildete CFOM-Wert (combi-

[12)] Durch Verwendung einer modifizierten Tangensformel wird eine Uranatom-Pseudolösung vermieden, dieses kann z.B. durch Berücksichtigung der NQR's erfolgen.

ned figure of merit) konvergiert für die richtige Lösung gegen Null. Die Erfolgschancen der Direkten Methoden sind erfahrungsgemäß mit der Datenqualität im Auflösungsbereich von 1,1 bis 1,2 Å korreliert. Je nach Größe der Struktur sind, falls im azentrischen Fall mehr als die Hälfte der theoretisch messbaren Reflexe beobachtet wurden, meistens die Strukturlösungsvorschläge richtig, für den zentrosysmmetrischen Fall reichen etwa ein Viertel der Reflexe aus.

### 5.1.6 Strukturverfeinerung

Das für diese Arbeit verwendete Verfeinerungsprogramm SHELXL-97 [51] minimiert die Summe über die Quadrate der Abweichungen zwischen $F_{c2}$ und $F_{o2}$. Die Vorteile gegenüber der Verfeinerung gegen $F$ besteht in der Berücksichtigung aller Messdaten. Probleme bei sehr kleinen oder auch negativer $F_{c2}$ werden hierbei vermieden; systematische Fehler werden durch Miteinbeziehung der schwachen Reflexe verringert.

Nach erfolgter Strukturlösung ist bei Leichtatomstrukturen häufig ein nahezu komplettes Strukturbild erkennbar. Die Interpretation der Elektronenmaxima, d.h. deren Zuordnung auf die verschiedenen enthaltenen Atomsorten erfolgt als erster Schritt der Verfeinerung. Nach wenigen Verfeinerungszyklen sollten unter Beibehaltung der isotropen Auslenkungsparametern die Positionen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lokalisiert sein. Während der Verfeinerung kann die verbesserte Angleichung des Strukturmodells an die gemessenen Daten durch einen sinkenden R1-Wert verfolgt werden. Eine falsch vorgegebene Atomsorte lässt sich häufig durch eine Überprüfung des isotropen Auslenkungsparameters erkennen.

Eine oft erhebliche Verbesserung erfährt das Strukturmodell durch die Berücksichtigung des Schwingungsverhalten der Atome. Die bisher angenommene Isotropie stimmt mit den tatsächlichen Verhalten der Atome nicht überein. Die einzelnen Atome sind über die Bindungselektronen miteinander gekoppelt, so dass dadurch die Auslenkungsparameter der Schwingungen nicht mehr in alle Richtungen gleich sind. Die Bewegungen lassen sich sehr gut als Ellipsoide darstellen. Nach diesem Verfeinerungsschritt sollte das Modell den Messdaten so gut angepasst sein, dass durch die Bestimmung der Restelektronendichte mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese auch Wasserstoffatompositionen lokalisiert werden können. Bei sehr guten bis guten Datensätzen ist es möglich, die Position der Wasserstoffatome frei zu verfeinern. Im allgemeinen werden sie aber geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine Verfeinerung des Schwingungsverhaltens der Wasserstoffatome ist nicht sinnvoll. Ein anisotrop verfeinertes Atom erfordert neun Para-

meter, drei für die Atomkoordinaten und sechs für das anisotrope Schwingungsverhalten. Zusätzlich ist es häufig nötig, weitere Parameter wie Besetzungsfaktoren, Extinktionskoeffizienten und Parameter für die absolute Struktur zu verfeinern. Insgesamt werden also annähernd 10 Parameter pro Nicht-Wasserstoffatom verfeinert. Um systematische Fehler zu vermeiden, wird ein Daten- zu Parameter-Verhältnis von ebenfalls 10 : 1 benötigt.

### 5.1.7 Gütekriterien

Ein Kriterium für die Übereinstimmung der berechneten Struktur mit den gemessenen Daten ist der R-Wert (Residual). Da viele ältere Strukturen noch gegen F verfeinert wurden und die Vergleichbarkeit erhalten bleiben soll, wird heute noch der R1-Wert basierend auf F-Werten berechnet:

$$R1 = \frac{\sum \left| \, |F_o| - |F_c| \, \right|}{\sum |F_o|};$$

$Fo$ : beobachteter Strukturfaktor

$Fc$ : berechneter Strukturfaktor

R-Werte aus der Verfeinerung gegen F2 sind dagegen wir folgt definiert:

$$\mathrm{w}R2 = \sqrt{\frac{\sum[\mathrm{w}(F_o{}^2 - F_c{}^2)^2]}{\sum[\mathrm{w}(F_o{}^2)^2]}}$$

Der gewichtete w$R$2-Wert berücksichtigt die Strukturfaktoren um so stärker, je kleiner ihre Standardabweichung ist. Während der Verfeinerung wird die Summe des w$R$2-Wertes und eines Ausdruckes für die verwendeten Restraints minimiert. Also wird das Strukturmodell nicht allein an die Daten, sondern auch an die Restraints angepasst. Der resultierende w$R$2-Wert bleibt aber stets größer als der $R$1-Wert.

Der Gewichtungsfaktor w besteht aus einem Gewichtungsschema mit zwei Parametern $g1$ und $g2$. Die Berechnung des Faktors erfolgt über eine Approximation des auf $F2$-basierenden Goodness of Fit (GooF) an den Wert Eins. Er berücksichtigt zu den Strukturfaktoren auch noch die Anzahl der Daten und der Parameter. Nach der Anpassung des Strukturmodells an die Daten, den Restraints und der richtigen Gewichtung des Faktors $w$ soll der GooF-Wert gegen 1 streben.

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o{}^2 - F_c{}^2)^2)}{(m-n)}}$$

$m$ : Anzahl der beobachteten Reflexe

$n$ : Anzahl der verfeinerten Parameter

Um insgesamt die Genauigkeit eines Strukturmodells festzustellen, sind natürlich die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel von entscheidender Bedeutung. Erst wenn alle diese Gütekriterien in einem zufrieden stellenden Maße erfüllt, die Bindungsabstände chemisch sinnvoll und die Neutralitätsbedingung der Verbindungen eingehalten sind, ist das Strukturmodell als richtige Lösung für die Messdaten anzusehen. [52]

## 5.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-4,4'-bpy})]$ 1

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{58}H_{48}Cu_2N_4P_4S_4$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1180.20 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| Gitterkonstanten | a = 9.3133(5) Å, $\alpha$ = 90 ° |
| | b = 23.1538(13) Å, $\beta$ = 91.681(4) ° |
| | c = 12.6422(7) Å, $\gamma$ = 90 ° |
| Volumen | 2725.0(3) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 2 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.438 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 1.094 |
| F(000) | 1212 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.36– 22.46° |
| Indexbereiche | $-9 \leq h \leq 10$ |
| | $-24 \leq k \leq 24$ |
| | $-13 \leq l \leq 13$ |
| Gemessene Reflexe | 24364 |
| Unabhängige Reflexe | 3532 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 2730 |
| $R_{int}$ | 0.0917 |
| Parameter | 325 |
| R1; wR2[I>2$\sigma$(I)] | 0.0447; 0.0847 |

Tabelle 6: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **1**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | -0.04299(6) | 0.10440(2) | 0.21329(4) | 0.02391(18) |
| S(1) | 0.17141(12) | 0.06443(5) | 0.24177(9) | 0.0232(3) |
| S(2) | -0.09390(12) | 0.19852(5) | 0.23840(10) | 0.0281(3) |
| P(1) | 0.23887(12) | 0.12702(5) | 0.34284(9) | 0.0194(3) |
| P(2) | 0.11287(12) | 0.22012(5) | 0.22635(9) | 0.0192(3) |
| N(1) | 0.2284(4) | 0.19315(15) | 0.3079(3) | 0.0245(9) |
| N(2) | -0.2085(4) | 0.06223(16) | 0.1467(3) | 0.0249(9) |
| C(1) | 0.4265(5) | 0.11431(18) | 0.3753(3) | 0.0195(10) |
| C(2) | 0.5195(5) | 0.1602(2) | 0.3942(3) | 0.0253(11) |
| C(3) | 0.6632(5) | 0.1500(2) | 0.4216(4) | 0.0285(12) |
| C(4) | 0.7140(5) | 0.0944(2) | 0.4298(4) | 0.0340(13) |
| C(5) | 0.6221(5) | 0.0479(2) | 0.4102(4) | 0.0329(13) |
| C(6) | 0.4796(5) | 0.05813(19) | 0.3839(4) | 0.0272(12) |
| C(7) | 0.1471(5) | 0.11746(18) | 0.4663(3) | 0.0214(11) |
| C(8) | 0.1293(5) | 0.0631(2) | 0.5094(4) | 0.0246(11) |
| C(9) | 0.0634(5) | 0.0559(2) | 0.6052(4) | 0.0320(12) |
| C(10) | 0.0130(6) | 0.1029(2) | 0.6580(4) | 0.0404(14) |
| C(11) | 0.0282(7) | 0.1570(2) | 0.6158(4) | 0.0550(17) |
| C(12) | 0.0961(6) | 0.1646(2) | 0.5212(4) | 0.0431(15) |
| C(13) | 0.1258(4) | 0.29714(18) | 0.2454(3) | 0.0193(11) |
| C(14) | 0.0436(5) | 0.33427(19) | 0.1822(4) | 0.0300(12) |
| C(15) | 0.0491(6) | 0.3934(2) | 0.2004(4) | 0.0369(13) |
| C(16) | 0.1340(5) | 0.4156(2) | 0.2813(4) | 0.0341(13) |
| C(17) | 0.2147(5) | 0.3794(2) | 0.3449(4) | 0.0306(12) |
| C(18) | 0.2113(5) | 0.3202(2) | 0.3262(4) | 0.0274(12) |
| C(19) | 0.1702(5) | 0.20549(17) | 0.0923(4) | 0.0213(11) |
| C(20) | 0.0719(5) | 0.1959(2) | 0.0105(4) | 0.0311(12) |
| C(21) | 0.1169(7) | 0.1833(2) | -0.0899(4) | 0.0432(15) |
| C(22) | 0.2595(7) | 0.1799(2) | -0.1095(5) | 0.0489(16) |
| C(23) | 0.3600(6) | 0.1897(2) | -0.0290(5) | 0.0460(16) |

Tabelle 6: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(24) | 0.3147(5) | 0.2023(2) | 0.0728(4) | 0.0353(13) |
| C(25) | -0.1943(5) | 0.0132(2) | 0.0917(4) | 0.0359(13) |
| C(26) | -0.3030(5) | -0.0122(2) | 0.0337(4) | 0.0350(13) |
| C(27) | -0.4397(5) | 0.01295(18) | 0.0319(3) | 0.0194(10) |
| C(28) | -0.4557(5) | 0.06202(19) | 0.0909(4) | 0.0268(12) |
| C(29) | -0.3390(5) | 0.0850(2) | 0.1455(4) | 0.0328(13) |

Tabelle 7: Bindungsabstände [pm] in **1**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(2) | 199.1(4) | Cu(1)–S(1) | 222.05(13) |
| Cu(1)–S(2) | 225.47(13) | S(1)–P(1) | 201.99(16) |
| S(2)–P(2) | 199.97(16) | P(1)–N(1) | 159.6(4) |
| P(1)–C(1) | 180.7(4) | P(1)–C(7) | 181.5(5) |
| P(2)–N(1) | 159.6(4) | P(2)–C(13) | 180.3(4) |
| P(2)–C(19) | 182.4(5) | N(2)–C(29) | 132.4(6) |
| N(2)–C(25) | 134.1(6) | C(1)–C(2) | 138.7(6) |
| C(1)–C(6) | 139.5(6) | C(2)–C(3) | 139.2(6) |
| C(3)–C(4) | 137.5(7) | C(4)–C(5) | 139.3(7) |
| C(5)–C(6) | 137.9(6) | C(7)–C(8) | 138.3(6) |
| C(7)–C(12) | 138.6(6) | C(8)–C(9) | 138.5(6) |
| C(9)–C(10) | 136.8(7) | C(10)–C(11) | 136.9(7) |
| C(11)–C(12) | 138.1(7) | C(13)–C(18) | 138.4(6) |
| C(13)–C(14) | 138.8(6) | C(14)–C(15) | 139.0(7) |
| C(15)–C(16) | 137.5(7) | C(16)–C(17) | 137.0(7) |
| C(17)–C(18) | 139.2(6) | C(19)–C(24) | 137.8(6) |
| C(19)–C(20) | 137.9(6) | C(20)–C(21) | 137.9(7) |
| C(21)–C(22) | 136.1(7) | C(22)–C(23) | 138.1(8) |
| C(23)–C(24) | 139.6(7) | C(25)–C(26) | 136.5(6) |
| C(26)–C(27) | 139.9(6) | C(27)–C(28) | 137.0(6) |
| C(27)–C(27)#1 | 148.8(8) | C(28)–C(29) | 137.7(6) |

Tabelle 8: Bindungswinkel [°] in **1**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-S(1) | 123.08(11) | N(2)-Cu(1)-S(2) | 111.72(11) |
| S(1)-Cu(1)-S(2) | 124.87(5) | P(1)-S(1)-Cu(1) | 93.74(6) |
| P(2)-S(2)-Cu(1) | 91.38(6) | N(1)-P(2)-C(13) | 105.0(2) |
| N(1)-P(2)-C(19) | 108.5(2) | C(13)-P(2)-C(19) | 106.70(19) |
| N(1)-P(2)-S(2) | 119.05(15) | C(13)-P(2)-S(2) | 107.34(14) |
| C(19)-P(2)-S(2) | 109.46(16) | N(1)-P(1)-C(1) | 105.64(19) |
| N(1)-P(1)-C(7) | 109.2(2) | C(1)-P(1)-C(7) | 105.16(19) |
| N(1)-P(1)-S(1) | 119.88(15) | C(1)-P(1)-S(1) | 107.90(15) |
| C(7)-P(1)-S(1) | 108.12(15) | P(1)-N(1)-P(2) | 126.1(2) |
| C(29)-N(2)-C(25) | 115.8(4) | C(29)-N(2)-Cu(1) | 120.6(3) |
| C(25)-N(2)-Cu(1) | 123.2(3) | C(2)-C(1)-C(6) | 118.9(4) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 120.6(3) | C(6)-C(1)-P(1) | 120.5(3) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 120.3(4) | C(4)-C(3)-C(2) | 120.2(4) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 120.1(5) | C(6)-C(5)-C(4) | 119.5(5) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 121.0(4) | C(8)-C(7)-C(12) | 118.2(4) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 121.0(3) | C(12)-C(7)-P(1) | 120.8(4) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 121.1(4) | C(10)-C(9)-C(8) | 119.9(5) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 119.7(5) | C(10)-C(11)-C(12) | 120.7(5) |
| C(11)-C(12)-C(7) | 120.3(5) | C(18)-C(13)-C(14) | 118.8(4) |
| C(18)-C(13)-P(2) | 121.0(3) | C(14)-C(13)-P(2) | 120.1(3) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 119.9(5) | C(16)-C(15)-C(14) | 120.6(5) |
| C(17)-C(16)-C(15) | 120.1(5) | C(16)-C(17)-C(18) | 119.6(5) |
| C(13)-C(18)-C(17) | 121.0(5) | C(24)-C(19)-C(20) | 119.2(4) |
| C(24)-C(19)-P(2) | 119.4(4) | C(20)-C(19)-P(2) | 121.4(4) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 120.8(5) | C(22)-C(21)-C(20) | 120.3(5) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 120.0(5) | C(22)-C(23)-C(24) | 119.8(5) |
| C(19)-C(24)-C(23) | 119.9(5) | N(2)-C(25)-C(26) | 124.0(4) |
| C(25)-C(26)-C(27) | 119.4(4) | C(28)-C(27)-C(26) | 116.6(4) |
| C(28)-C(27)-C(27)#1 | 122.5(5) | C(26)-C(27)-C(27)#1 | 120.9(5) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 119.8(4) | N(2)-C(29)-C(28) | 124.2(4) |

#1 -x-1,-y,-z

## 5.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})] * \text{DMF}$ 2

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{61}H_{55}Cu_2N_5OP_4Se_4$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1440.90 |
| Temperatur | 293(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Gitterkonstanten | a = 9.1399(4) Å, $\alpha$ = 88.566(3) ° |
| | b = 10.1097(5) Å, $\beta$ = 76.898(3) ° |
| | c = 17.1554(8) Å, $\gamma$ = 81.848(3) ° |
| Volumen | 1528.28(12) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 1 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.566 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 3.226 |
| F(000) | 718 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.31– 25.35° |
| Indexbereiche | $-4 \leq h \leq 10$ |
| | $-11 \leq k \leq 12$ |
| | $-20 \leq l \leq 20$ |
| Gemessene Reflexe | 16339 |
| Unabhängige Reflexe | 5226 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 4671 |
| $R_{int}$ | 0.0445 |
| Parameter | 339 |
| R1; wR2[$I>2\sigma(I)$] | 0.0486; 0.1116 |

Tabelle 10: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **2**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.36830(7) | 0.26134(6) | 0.13994(4) | 0.02393(17) |
| Se(2) | 0.27613(6) | 0.22429(6) | 0.27840(3) | 0.02929(16) |
| Se(1) | 0.60011(6) | 0.33599(5) | 0.08823(3) | 0.02023(14) |
| P(1) | 0.59403(13) | 0.45481(12) | 0.19394(7) | 0.0147(3) |
| P(2) | 0.48197(15) | 0.25915(13) | 0.31150(8) | 0.0187(3) |
| N(1) | 0.5504(5) | 0.3941(4) | 0.2820(2) | 0.0193(9) |
| N(2) | 0.2324(5) | 0.1933(4) | 0.0777(3) | 0.0221(9) |
| C(1) | 0.4685(5) | 0.6113(5) | 0.1914(3) | 0.0155(10) |
| C(2) | 0.3864(6) | 0.6730(5) | 0.2625(3) | 0.0289(12) |
| C(3) | 0.2945(7) | 0.7953(6) | 0.2607(4) | 0.0380(15) |
| C(4) | 0.2845(6) | 0.8547(5) | 0.1888(4) | 0.0292(13) |
| C(5) | 0.3645(6) | 0.7940(5) | 0.1175(3) | 0.0256(12) |
| C(6) | 0.4574(5) | 0.6720(5) | 0.1189(3) | 0.0212(11) |
| C(7) | 0.7815(5) | 0.5028(5) | 0.1810(3) | 0.0188(10) |
| C(8) | 0.8545(6) | 0.4887(5) | 0.2444(3) | 0.0261(12) |
| C(9) | 1.0004(6) | 0.5207(6) | 0.2351(4) | 0.0358(15) |
| C(10) | 1.0729(6) | 0.5680(6) | 0.1620(4) | 0.0411(17) |
| C(11) | 1.0010(6) | 0.5857(6) | 0.0988(4) | 0.0358(15) |
| C(12) | 0.8551(6) | 0.5535(5) | 0.1084(3) | 0.0264(12) |
| C(13A) | 0.4461(12) | 0.2671(9) | 0.4202(4) | 0.023(12) |
| C(14A) | 0.3891(11) | 0.1624(7) | 0.4656(5) | 0.043(3) |
| C(15A) | 0.3612(11) | 0.1681(7) | 0.5486(5) | 0.044(3) |
| C(16A) | 0.3902(12) | 0.2786(9) | 0.5862(4) | 0.038(4) |
| C(17A) | 0.4472(12) | 0.3834(7) | 0.5408(5) | 0.058(4) |
| C(18A) | 0.4751(11) | 0.3777(7) | 0.4578(5) | 0.042(3) |
| C(13B) | 0.4362(13) | 0.2666(10) | 0.4219(4) | 0.024(12) |
| C(14B) | 0.5068(12) | 0.1781(10) | 0.4699(6) | 0.079(5) |
| C(15B) | 0.4616(13) | 0.1892(10) | 0.5527(6) | 0.084(6) |
| C(16B) | 0.3459(13) | 0.2888(10) | 0.5876(4) | 0.044(4) |
| C(17B) | 0.2753(11) | 0.3773(9) | 0.5397(6) | 0.065(4) |

Tabelle 10: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(18B) | 0.3205(12) | 0.3662(9) | 0.4569(5) | 0.056(4) |
| C(19) | 0.6310(6) | 0.1166(5) | 0.2840(3) | 0.0205(11) |
| C(20) | 0.7706(6) | 0.1255(6) | 0.3010(4) | 0.0337(14) |
| C(21) | 0.8867(7) | 0.0199(6) | 0.2835(4) | 0.0444(16) |
| C(22) | 0.8663(8) | -0.0953(6) | 0.2462(4) | 0.0431(16) |
| C(23) | 0.7292(7) | -0.1037(5) | 0.2278(4) | 0.0353(14) |
| C(24) | 0.6112(6) | 0.0007(5) | 0.2469(3) | 0.0271(12) |
| C(25) | 0.2886(6) | 0.1127(5) | 0.0140(3) | 0.0236(11) |
| C(26) | 0.2018(6) | 0.0357(5) | -0.0184(3) | 0.0207(11) |
| C(27) | 0.0478(5) | 0.0421(5) | 0.0158(3) | 0.0185(10) |
| C(28) | -0.0116(6) | 0.1290(5) | 0.0806(4) | 0.0281(12) |
| C(29) | 0.0837(6) | 0.2008(6) | 0.1089(4) | 0.0320(13) |
| N(1LA) | 0.882(8) | 0.273(5) | 0.506(3) | 0.14(3) |
| C(1LA) | 0.985(8) | 0.176(5) | 0.527(4) | 0.18(3) |
| O(1LA) | 0.907(4) | 0.073(3) | 0.5145(19) | 0.096(9) |
| C(2LA) | 0.933(9) | 0.379(7) | 0.437(3) | 0.20(4) |
| C(3LA) | 0.914(7) | 0.379(6) | 0.567(3) | 0.127(19) |
| N(1LB) | 0.908(4) | 0.169(3) | 0.507(3) | 0.112(13) |
| O(1LB) | 0.965(6) | 0.435(5) | 0.503(3) | 0.154(17) |
| C(1LB) | 0.918(13) | 0.308(10) | 0.505(5) | 0.16(4) |
| C(2LB) | 1.037(3) | 0.041(4) | 0.492(3) | 0.086(12) |
| C(3LB) | 0.789(4) | 0.063(5) | 0.529(3) | 0.123(18) |

Tabelle 11: Bindungsabstände [pm] in **2**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(2) | 201.0(4) | Cu(1)–Se(1) | 232.66(8) |
| Cu(1)–Se(2) | 237.29(9) | Se(2)–P(2) | 216.06(14) |
| Se(1)–P(1) | 218.63(13) | P(1)–N(1) | 160.2(4) |
| P(1)–C(7) | 181.1(5) | P(1)–C(1) | 182.4(5) |
| P(2)–N(1) | 160.4(4) | P(2)–C(13A) | 182.0(6) |
| P(2)–C(19) | 182.8(5) | P(2)–C(13B) | 184.6(7) |
| N(2)–C(29) | 133.5(7) | N(2)–C(25) | 133.9(7) |
| C(1)–C(2) | 138.9(7) | C(1)–C(6) | 139.2(7) |
| C(2)–C(3) | 139.7(8) | C(3)–C(4) | 137.4(9) |
| C(4)–C(5) | 138.3(8) | C(5)–C(6) | 139.8(7) |
| C(7)–C(8) | 139.4(7) | C(7)–C(12) | 139.8(8) |
| C(8)–C(9) | 139.0(8) | C(9)–C(10) | 138.7(10) |
| C(10)–C(11) | 138.5(9) | C(11)–C(12) | 139.0(8) |
| C(13A)–C(14A) | 139.00 | C(13A)–C(18A) | 139.00 |
| C(14A)–C(15A) | 139.00 | C(15A)–C(16A) | 139.00 |
| C(16A)–C(17A) | 139.00 | C(17A)–C(18A) | 139.00 |
| C(13B)–C(14B) | 139.00 | C(13B)–C(18B) | 139.00 |
| C(14B)–C(15B) | 139.00 | C(15B)–C(16B) | 139.00 |
| C(16B)–C(17B) | 139.00 | C(17B)–C(18B) | 139.00 |
| C(19)–C(20) | 138.7(7) | C(19)–C(24) | 140.0(7) |
| C(20)–C(21) | 138.0(8) | C(21)–C(22) | 139.8(9) |
| C(22)–C(23) | 137.5(9) | C(23)–C(24) | 138.5(8) |
| C(25)–C(26) | 139.3(7) | C(26)–C(27) | 139.0(7) |
| C(27)–C(28) | 139.4(7) | C(27)–C(27)#1 | 149.4(9) |
| C(28)–C(29) | 138.1(7) | N(1LA)–C(1LA) | 136(8) |
| N(1LA)–C(2LA) | 161.2(10) | N(1LA)–C(3LA) | 161.3(10) |
| C(1LA)–O(1LA) | 139.1(10) | N(1LB)–C(1LB) | 142(10) |
| N(1LB)–C(3LB) | 160.8(10) | N(1LB)–C(2LB) | 160.8(10) |
| O(1LB)–C(1LB) | 140(9) | O(1LB)–O(1LB)#2 | 153(9) |

Tabelle 12: Bindungswinkel [°] in **2**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-Se(1) | 126.97(13) | N(2)-Cu(1)-Se(2) | 109.36(13) |
| Se(1)-Cu(1)-Se(2) | 123.09(3) | P(2)-Se(2)-Cu(1) | 94.59(4) |
| P(1)-Se(1)-Cu(1) | 94.79(4) | N(1)-P(1)-C(7) | 107.3(2) |
| N(1)-P(1)-C(1) | 107.9(2) | C(7)-P(1)-C(1) | 104.9(2) |
| N(1)-P(1)-Se(1) | 120.84(15) | C(7)-P(1)-Se(1) | 106.07(16) |
| C(1)-P(1)-Se(1) | 108.70(16) | N(1)-P(2)-C(13A) | 104.5(3) |
| N(1)-P(2)-C(19) | 109.1(2) | C(13A)-P(2)-C(19) | 104.2(4) |
| N(1)-P(2)-C(13B) | 105.9(4) | C(13A)-P(2)-C(13B) | 2.7(5) |
| C(19)-P(2)-C(13B) | 105.7(4) | N(1)-P(2)-Se(2) | 118.33(16) |
| C(13A)-P(2)-Se(2) | 108.5(3) | C(19)-P(2)-Se(2) | 111.07(17) |
| C(13B)-P(2)-Se(2) | 105.8(4) | P(1)-N(1)-P(2) | 130.4(3) |
| C(29)-N(2)-C(25) | 116.5(4) | C(29)-N(2)-Cu(1) | 120.2(4) |
| C(25)-N(2)-Cu(1) | 121.5(3) | C(2)-C(1)-C(6) | 119.5(5) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 119.9(4) | C(6)-C(1)-P(1) | 120.6(4) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 119.9(5) | C(4)-C(3)-C(2) | 120.3(5) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 120.5(5) | C(4)-C(5)-C(6) | 119.5(5) |
| C(1)-C(6)-C(5) | 120.3(5) | C(8)-C(7)-C(12) | 119.2(5) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 119.6(4) | C(12)-C(7)-P(1) | 121.2(4) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 120.6(6) | C(10)-C(9)-C(8) | 119.4(6) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 120.9(5) | C(10)-C(11)-C(12) | 119.5(6) |
| C(11)-C(12)-C(7) | 120.4(5) | C(14A)-C(13A)-C(18A) | 120.0 |
| C(14A)-C(13A)-P(2) | 119.8(5) | C(18A)-C(13A)-P(2) | 120.2(5) |
| C(15A)-C(14A)-C(13A) | 120.0 | C(14A)-C(15A)-C(16A) | 120.0 |
| C(15A)-C(16A)-C(17A) | 120.0 | C(16A)-C(17A)-C(18A) | 120.0 |
| C(17A)-C(18A)-C(13A) | 120.0 | C(14B)-C(13B)-C(18B) | 120.0 |
| C(14B)-C(13B)-P(2) | 124.1(6) | C(18B)-C(13B)-P(2) | 115.9(6) |
| C(13B)-C(14B)-C(15B) | 120.0 | C(16B)-C(15B)-C(14B) | 120.0 |
| C(17B)-C(16B)-C(15B) | 120.0 | C(16B)-C(17B)-C(18B) | 120.0 |
| C(17B)-C(18B)-C(13B) | 120.0 | C(20)-C(19)-C(24) | 119.0(5) |
| C(20)-C(19)-P(2) | 117.5(4) | C(24)-C(19)-P(2) | 123.5(4) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 120.3(5) | C(20)-C(21)-C(22) | 120.3(6) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 119.6(6) | C(22)-C(23)-C(24) | 120.2(5) |

Tabelle 12: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(23)-C(24)-C(19) | 120.4(5) | N(2)-C(25)-C(26) | 123.6(5) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 119.3(5) | C(26)-C(27)-C(28) | 117.1(5) |
| C(26)-C(27)-C(27)#1 | 120.7(6) | C(28)-C(27)-C(27)#1 | 122.2(6) |
| C(29)-C(28)-C(27) | 119.5(5) | N(2)-C(29)-C(28) | 124.1(5) |
| C(1LA)-N(1LA)-C(2LA) | 121(5) | C(1LA)-N(1LA)-C(3LA) | 91(4) |
| C(2LA)-N(1LA)-C(3LA) | 85.8(7) | N(1LA)-C(1LA)-O(1LA) | 93(4) |
| C(1LB)-N(1LB)-C(3LB) | 143(5) | C(1LB)-N(1LB)-C(2LB) | 131(5) |
| C(3LB)-N(1LB)-C(2LB) | 86.1(7) | C(1LB)-O(1LB)-O(1LB)#2 | 173(8) |
| O(1LB)-C(1LB)-N(1LB) | 166(10) | | |

#1 -x,-y,-z #2 -x+2,-y+1,-z+1

## 5.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ 3

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{12}H_{28}Cl_8Cu_7N_4O_4$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1020.76 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| Gitterkonstanten | a = 8.6905(4) Å, $\alpha$ = 90 ° |
| | b = 16.6207(7) Å, $\beta$ = 99.758(3) ° |
| | c = 10.9600(5) Å, $\gamma$ = 90 ° |
| Volumen | 1560.18(12) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 2 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 2.173 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 5.390 |
| F(000) | 998 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.45– 25.02° |
| Indexbereiche | $-10 \leq h \leq 10$ |
| | $-19 \leq k \leq 19$ |
| | $-13 \leq l \leq 11$ |
| Gemessene Reflexe | 19380 |
| Unabhängige Reflexe | 2754 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 2462 |
| $R_{int}$ | 0.0657 |
| Parameter | 164 |
| R1; wR2[$I>2\sigma(I)$] | 0.0315; 0.0676 |

Tabelle 14: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **3**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.0000 | 0.0000 | 1.0000 | 0.01138(15) |
| Cu(2) | -0.26183(5) | -0.21874(3) | 1.24814(4) | 0.01933(13) |
| Cu(3) | -0.14144(6) | -0.29339(3) | 1.05654(5) | 0.02437(14) |
| Cu(4) | -0.02418(6) | -0.33043(3) | 1.31314(4) | 0.02031(13) |
| Cl(1) | -0.12960(11) | -0.15497(5) | 0.97364(8) | 0.0181(2) |
| Cl(2) | 0.10337(12) | -0.32071(6) | 1.16498(9) | 0.0256(2) |
| Cl(3) | -0.38418(11) | -0.29850(6) | 1.11586(9) | 0.0248(2) |
| Cl(4) | -0.16603(13) | -0.12693(6) | 1.37119(9) | 0.0254(2) |
| N(1) | 0.3948(4) | -0.05690(18) | 0.8662(3) | 0.0158(7) |
| N(2) | -0.2143(4) | 0.08516(18) | 0.6695(3) | 0.0165(7) |
| O(1) | 0.1935(3) | -0.04775(15) | 0.9681(2) | 0.0155(5) |
| O(2) | -0.0663(3) | 0.01802(15) | 0.8248(2) | 0.0153(5) |
| C(1) | 0.2682(4) | -0.0222(2) | 0.8885(3) | 0.0150(8) |
| C(2) | 0.4820(5) | -0.0254(3) | 0.7753(4) | 0.0311(10) |
| C(3) | 0.4510(5) | -0.1312(2) | 0.9292(4) | 0.0276(10) |
| C(4) | -0.1423(4) | 0.0791(2) | 0.7824(3) | 0.0130(7) |
| C(5) | -0.2995(6) | 0.1576(3) | 0.6252(4) | 0.0322(10) |
| C(6) | -0.2076(6) | 0.0215(3) | 0.5795(4) | 0.0290(10) |

Tabelle 15: Bindungsabstände [pm] in **3**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–O(2) | 193.2(2) | Cu(1)–O(2)1 | 193.2(2) |
| Cu(1)–O(1) | 194.4(2) | Cu(1)–O(1)1 | 194.4(2) |
| Cu(2)–Cl(4) | 211.19(11) | Cu(2)–Cl(3) | 211.36(11) |
| Cu(2)–Cu(4) | 277.85(7) | Cu(2)–Cu(3) | 279.08(7) |
| Cu(3)–Cl(2) | 229.95(11) | Cu(3)–Cl(3) | 231.19(11) |
| Cu(3)–Cl(4)2 | 240.40(11) | Cu(3)–Cl(1) | 248.21(10) |
| Cu(3)–Cu(4) | 289.04(7) | Cu(4)–Cl(2) | 212.17(11) |
| Cu(4)–Cl(1)3 | 213.05(10) | Cl(1)–Cu(4)2 | 213.05(10) |
| Cl(4)–Cu(3)3 | 240.40(11) | N(1)–C(1) | 130.1(5) |
| N(1)–C(2) | 144.7(5) | N(1)–C(3) | 145.9(5) |
| N(2)–C(4) | 129.1(5) | N(2)–C(5) | 145.4(5) |
| N(2)–C(6) | 145.5(5) | O(1)–C(1) | 124.7(4) |
| O(2)–C(4) | 125.7(4) | | |

Tabelle 16: Bindungswinkel [°] in **3**

| | | | |
|---|---|---|---|
| O(2)-Cu(1)-O(2)1 | 180.000(1) | O(2)-Cu(1)-O(1) | 90.36(10) |
| O(2)1-Cu(1)-O(1) | 89.64(10) | O(2)-Cu(1)-O(1)1 | 89.64(10) |
| O(2)1-Cu(1)-O(1)1 | 90.36(10) | O(1)-Cu(1)-O(1)1 | 180.000(1) |
| Cl(4)-Cu(2)-Cl(3) | 171.60(5) | Cl(4)-Cu(2)-Cu(4) | 97.10(3) |
| Cl(3)-Cu(2)-Cu(4) | 91.29(3) | Cl(4)-Cu(2)-Cu(3) | 130.11(4) |
| Cl(3)-Cu(2)-Cu(3) | 54.14(3) | Cu(4)-Cu(2)-Cu(3) | 62.529(18) |
| Cl(2)-Cu(3)-Cl(3) | 130.98(4) | Cl(2)-Cu(3)-Cl(4)2 | 105.66(4) |
| Cl(3)-Cu(3)-Cl(4)2 | 105.23(4) | Cl(2)-Cu(3)-Cl(1) | 106.27(4) |
| Cl(3)-Cu(3)-Cl(1) | 103.49(4) | Cl(4)2-Cu(3)-Cl(1) | 101.80(4) |
| Cl(2)-Cu(3)-Cu(2) | 97.52(3) | Cl(3)-Cu(3)-Cu(2) | 47.81(3) |
| Cl(4)2-Cu(3)-Cu(2) | 152.85(4) | Cl(1)-Cu(3)-Cu(2) | 84.69(3) |
| Cl(2)-Cu(3)-Cu(4) | 46.56(3) | Cl(3)-Cu(3)-Cu(4) | 84.64(3) |
| Cl(4)2-Cu(3)-Cu(4) | 132.15(3) | Cl(1)-Cu(3)-Cu(4) | 121.60(3) |
| Cu(2)-Cu(3)-Cu(4) | 58.527(17) | Cl(2)-Cu(4)-Cl(1)3 | 173.79(4) |
| Cl(2)-Cu(4)-Cu(2) | 102.41(3) | Cl(1)3-Cu(4)-Cu(2) | 83.27(3) |
| Cl(2)-Cu(4)-Cu(3) | 51.90(3) | Cl(1)3-Cu(4)-Cu(3) | 134.23(3) |
| Cu(2)-Cu(4)-Cu(3) | 58.944(17) | Cu(4)2-Cl(1)-Cu(3) | 104.30(4) |
| Cu(4)-Cl(2)-Cu(3) | 81.54(4) | Cu(2)-Cl(3)-Cu(3) | 78.05(4) |
| Cu(2)-Cl(4)-Cu(3)3 | 96.35(4) | C(1)-N(1)-C(2) | 121.8(3) |
| C(1)-N(1)-C(3) | 120.8(3) | C(2)-N(1)-C(3) | 117.4(3) |
| C(4)-N(2)-C(5) | 121.4(3) | C(4)-N(2)-C(6) | 121.6(3) |
| C(5)-N(2)-C(6) | 116.9(3) | C(1)-O(1)-Cu(1) | 123.7(2) |
| C(4)-O(2)-Cu(1) | 122.9(2) | O(1)-C(1)-N(1) | 122.5(3) |
| O(2)-C(4)-N(2) | 123.8(3) | | |

#1 -x,-y,-z+2 #2 x,-y-1/2,z-1/2 #3 x,-y-1/2,z+1/2

## 5.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty$ 4

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{58}H_{48}Cu_2N_4O_2P_4Se_2$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1241.88 |
| Temperatur | 293(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Gitterkonstanten | a = 13.4391(11) Å, $\alpha$ = 69.664(6) ° |
| | b = 13.9058(12) Å, $\beta$ = 69.188(6) ° |
| | c = 15.9971(13) Å, $\gamma$ = 82.115(7) ° |
| Volumen | 2620.0(4) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 2 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.574 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 2.371 |
| F(000) | 1252 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.02– 25.00° |
| Indexbereiche | $-15 \leq h \leq 15$ |
| | $-16 \leq k \leq 16$ |
| | $-19 \leq l \leq 19$ |
| Gemessene Reflexe | 37942 |
| Unabhängige Reflexe | 9214 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 6856 |
| $R_{int}$ | 0.0556 |
| Parameter | 649 |
| R1; wR2[$I>2\sigma(I)$] | 0.0240; 0.0556 |

Tabelle 18: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **4**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.32160(2) | 0.23458(2) | 0.044383(18) | 0.01708(7) |
| Cu(2) | 0.17797(2) | 0.26274(2) | -0.034706(18) | 0.01672(7) |
| Se(1) | 0.224878(17) | 0.087127(16) | 0.059476(14) | 0.01458(6) |
| Se(2) | 0.270640(17) | 0.408459(16) | -0.050281(14) | 0.01363(6) |
| P(1) | 0.11032(4) | 0.05902(4) | 0.20326(4) | 0.01313(12) |
| P(2) | 0.17392(4) | 0.21479(4) | 0.26028(4) | 0.01326(12) |
| P(3) | 0.39420(4) | 0.43344(4) | -0.18982(4) | 0.01210(12) |
| P(4) | 0.33097(4) | 0.28174(4) | -0.25066(4) | 0.01231(12) |
| O(1) | 0.27694(12) | 0.24647(13) | 0.18141(10) | 0.0191(3) |
| O(2) | 0.22756(12) | 0.24968(12) | -0.17153(10) | 0.0163(3) |
| N(1) | 0.09785(15) | 0.14122(15) | 0.25400(12) | 0.0165(4) |
| N(2) | 0.40965(15) | 0.35118(14) | -0.24162(12) | 0.0160(4) |
| N(3) | 0.48021(14) | 0.22425(14) | 0.02919(12) | 0.0151(4) |
| N(4) | 1.01836(14) | 0.26153(15) | -0.01158(12) | 0.0169(4) |
| C(1) | -0.02291(17) | 0.04752(17) | 0.20435(14) | 0.0154(5) |
| C(2) | -0.05103(19) | -0.03533(18) | 0.18704(15) | 0.0207(5) |
| C(3) | -0.15371(19) | -0.04124(19) | 0.18808(16) | 0.0234(5) |
| C(4) | -0.22801(19) | 0.03432(19) | 0.20606(16) | 0.0216(5) |
| C(5) | -0.20093(18) | 0.11612(18) | 0.22401(15) | 0.0197(5) |
| C(6) | -0.09848(18) | 0.12245(17) | 0.22329(14) | 0.0167(5) |
| C(7) | 0.14502(18) | -0.06635(17) | 0.27417(15) | 0.0165(5) |
| C(8) | 0.0680(2) | -0.1280(2) | 0.35146(18) | 0.0336(6) |
| C(9) | 0.0974(2) | -0.2164(2) | 0.4126(2) | 0.0431(8) |
| C(10) | 0.2033(2) | -0.2436(2) | 0.39797(19) | 0.0333(6) |
| C(11) | 0.2805(2) | -0.1825(2) | 0.32186(18) | 0.0284(6) |
| C(12) | 0.25082(19) | -0.09493(19) | 0.26045(16) | 0.0228(5) |
| C(13) | 0.20239(19) | 0.15675(18) | 0.37004(15) | 0.0196(5) |
| C(14) | 0.1534(2) | 0.0670(2) | 0.43666(17) | 0.0295(6) |
| C(15) | 0.1795(3) | 0.0212(2) | 0.51872(19) | 0.0446(8) |
| C(16) | 0.2532(3) | 0.0658(3) | 0.5350(2) | 0.0478(9) |

Tabelle 18: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(17) | 0.3014(2) | 0.1554(3) | 0.4698(2) | 0.0448(8) |
| C(18) | 0.2772(2) | 0.2007(2) | 0.38697(18) | 0.0295(6) |
| C(19) | 0.09346(17) | 0.32849(17) | 0.26943(14) | 0.0159(5) |
| C(20) | 0.07484(19) | 0.37052(19) | 0.34121(16) | 0.0224(5) |
| C(21) | 0.0170(2) | 0.4611(2) | 0.33998(19) | 0.0320(6) |
| C(22) | -0.0224(2) | 0.5115(2) | 0.2668(2) | 0.0337(6) |
| C(23) | -0.0047(2) | 0.4708(2) | 0.19484(18) | 0.0299(6) |
| C(24) | 0.05258(19) | 0.37980(18) | 0.19644(16) | 0.0218(5) |
| C(25) | 0.52238(17) | 0.44380(16) | -0.18083(14) | 0.0148(4) |
| C(26) | 0.53370(19) | 0.49886(18) | -0.12638(16) | 0.0221(5) |
| C(27) | 0.6335(2) | 0.5098(2) | -0.12374(17) | 0.0267(6) |
| C(28) | 0.72196(19) | 0.46577(19) | -0.17460(16) | 0.0242(5) |
| C(29) | 0.71143(19) | 0.41045(19) | -0.22818(16) | 0.0232(5) |
| C(30) | 0.61176(18) | 0.40045(18) | -0.23179(15) | 0.0189(5) |
| C(31) | 0.36636(18) | 0.55980(17) | -0.26459(15) | 0.0168(5) |
| C(32) | 0.4368(2) | 0.6406(2) | -0.30733(17) | 0.0281(6) |
| C(33) | 0.4118(2) | 0.7315(2) | -0.3688(2) | 0.0374(7) |
| C(34) | 0.3185(2) | 0.7424(2) | -0.38877(18) | 0.0343(6) |
| C(35) | 0.2484(2) | 0.6631(2) | -0.34653(19) | 0.0350(6) |
| C(36) | 0.2723(2) | 0.5719(2) | -0.28470(19) | 0.0301(6) |
| C(37) | 0.30136(18) | 0.34385(17) | -0.35939(14) | 0.0158(5) |
| C(38) | 0.3655(2) | 0.4203(2) | -0.43452(17) | 0.0303(6) |
| C(39) | 0.3405(2) | 0.4654(2) | -0.51704(18) | 0.0390(7) |
| C(40) | 0.2511(2) | 0.4357(2) | -0.52492(18) | 0.0352(7) |
| C(41) | 0.1869(2) | 0.3602(2) | -0.45051(18) | 0.0307(6) |
| C(42) | 0.2120(2) | 0.31449(19) | -0.36854(16) | 0.0222(5) |
| C(43) | 0.41078(17) | 0.16940(17) | -0.26681(15) | 0.0156(5) |
| C(44) | 0.45215(19) | 0.15013(19) | -0.35281(16) | 0.0228(5) |
| C(45) | 0.5126(2) | 0.0627(2) | -0.35982(19) | 0.0311(6) |
| C(46) | 0.5335(2) | -0.0064(2) | -0.2816(2) | 0.0322(6) |
| C(47) | 0.49316(19) | 0.01149(19) | -0.19580(18) | 0.0262(6) |
| C(48) | 0.43123(19) | 0.09833(18) | -0.18772(16) | 0.0201(5) |
| C(49) | 0.55987(18) | 0.19277(18) | -0.03496(15) | 0.0193(5) |

Tabelle 18: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(50) | 0.66635(18) | 0.19457(18) | -0.04449(15) | 0.0184(5) |
| C(51) | 0.69401(17) | 0.23417(17) | 0.01297(15) | 0.0153(4) |
| C(52) | 0.61158(18) | 0.26471(17) | 0.08132(16) | 0.0185(5) |
| C(53) | 0.50736(18) | 0.25836(17) | 0.08757(16) | 0.0184(5) |
| C(54) | 0.80680(17) | 0.24449(17) | 0.00218(14) | 0.0145(4) |
| C(55) | 0.88376(18) | 0.17236(18) | -0.02148(15) | 0.0186(5) |
| C(56) | 0.98710(18) | 0.18304(18) | -0.02722(16) | 0.0203(5) |
| C(57) | 0.94349(18) | 0.32983(18) | 0.01235(15) | 0.0182(5) |
| C(58) | 0.83849(18) | 0.32539(18) | 0.01971(15) | 0.0187(5) |

Tabelle 19: Bindungsabstände [pm] in **4**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(3) | 204.82(18) | Cu(1)–O(1) | 211.71(15) |
| Cu(1)–Se(1) | 247.31(4) | Cu(1)–Se(2) | 251.92(4) |
| Cu(1)–Cu(2) | 258.14(4) | Cu(2)–N(4)#1 | 204.44(18) |
| Cu(2)–O(2) | 211.53(15) | Cu(2)–Se(2) | 241.67(4) |
| Cu(2)–Se(1) | 251.52(4) | Se(1)–P(1) | 219.93(6) |
| Se(2)–P(3) | 220.14(6) | P(1)–N(1) | 157.78(19) |
| P(1)–C(1) | 181.3(2) | P(1)–C(7) | 182.3(2) |
| P(2)–O(1) | 149.76(16) | P(2)–N(1) | 159.16(18) |
| P(2)–C(19) | 180.8(2) | P(2)–C(13) | 181.3(2) |
| P(3)–N(2) | 158.42(19) | P(3)–C(25) | 180.8(2) |
| P(3)–C(31) | 182.6(2) | P(4)–O(2) | 150.33(15) |
| P(4)–N(2) | 159.93(17) | P(4)–C(43) | 181.1(2) |
| P(4)–C(37) | 181.2(2) | N(3)–C(49) | 133.9(3) |
| N(3)–C(53) | 135.2(3) | N(4)–C(57) | 133.3(3) |
| N(4)–C(56) | 134.9(3) | N(4)–Cu(2)#2 | 204.44(18) |
| C(1)–C(6) | 138.5(3) | C(1)–C(2) | 140.1(3) |
| C(2)–C(3) | 138.7(3) | C(3)–C(4) | 137.9(4) |
| C(4)–C(5) | 138.7(3) | C(5)–C(6) | 138.7(3) |
| C(7)–C(12) | 138.3(3) | C(7)–C(8) | 139.0(3) |
| C(8)–C(9) | 138.9(4) | C(9)–C(10) | 137.9(4) |
| C(10)–C(11) | 138.0(4) | C(11)–C(12) | 138.6(4) |
| C(13)–C(14) | 138.9(3) | C(13)–C(18) | 139.1(3) |
| C(14)–C(15) | 139.2(4) | C(15)–C(16) | 137.6(5) |
| C(16)–C(17) | 137.8(5) | C(17)–C(18) | 138.9(4) |
| C(19)–C(24) | 139.4(3) | C(19)–C(20) | 139.5(3) |
| C(20)–C(21) | 138.4(4) | C(21)–C(22) | 138.2(4) |
| C(22)–C(23) | 138.8(4) | C(23)–C(24) | 138.5(4) |
| C(25)–C(30) | 138.5(3) | C(25)–C(26) | 139.9(3) |
| C(26)–C(27) | 138.8(3) | C(27)–C(28) | 138.2(4) |
| C(28)–C(29) | 138.6(4) | C(29)–C(30) | 138.9(3) |
| C(31)–C(36) | 138.7(3) | C(31)–C(32) | 138.7(3) |
| C(32)–C(33) | 139.0(4) | C(33)–C(34) | 137.7(4) |

Tabelle 19: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(34)–C(35) | 136.9(4) | C(35)–C(36) | 139.0(4) |
| C(37)–C(42) | 138.9(3) | C(37)–C(38) | 139.5(3) |
| C(38)–C(39) | 139.0(4) | C(39)–C(40) | 138.1(4) |
| C(40)–C(41) | 138.4(4) | C(41)–C(42) | 138.3(3) |
| C(43)–C(44) | 139.5(3) | C(43)–C(48) | 139.9(3) |
| C(44)–C(45) | 138.3(4) | C(45)–C(46) | 138.1(4) |
| C(46)–C(47) | 138.3(4) | C(47)–C(48) | 138.7(4) |
| C(49)–C(50) | 138.7(3) | C(50)–C(51) | 139.2(3) |
| C(51)–C(52) | 139.1(3) | C(51)–C(54) | 148.5(3) |
| C(52)–C(53) | 138.1(3) | C(54)–C(55) | 138.6(3) |
| C(54)–C(58) | 140.1(3) | C(55)–C(56) | 138.4(3) |
| C(57)–C(58) | 138.2(3) | | |

Tabelle 20: Bindungswinkel [°] in **4**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(3)-Cu(1)-O(1) | 92.47(7) | N(3)-Cu(1)-Se(1) | 121.58(5) |
| O(1)-Cu(1)-Se(1) | 106.67(4) | N(3)-Cu(1)-Se(2) | 112.02(5) |
| O(1)-Cu(1)-Se(2) | 102.77(5) | Se(1)-Cu(1)-Se(2) | 116.184(14) |
| N(3)-Cu(1)-Cu(2) | 147.76(5) | O(1)-Cu(1)-Cu(2) | 118.81(5) |
| Se(1)-Cu(1)-Cu(2) | 59.638(11) | Se(2)-Cu(1)-Cu(2) | 56.546(11) |
| N(4)#1-Cu(2)-O(2) | 95.83(6) | N(4)#1-Cu(2)-Se(2) | 124.26(6) |
| O(2)-Cu(2)-Se(2) | 105.80(4) | N(4)#1-Cu(2)-Se(1) | 106.09(5) |
| O(2)-Cu(2)-Se(1) | 101.32(5) | Se(2)-Cu(2)-Se(1) | 118.467(14) |
| N(4)#1-Cu(2)-Cu(1) | 145.00(5) | O(2)-Cu(2)-Cu(1) | 117.00(4) |
| Se(2)-Cu(2)-Cu(1) | 60.428(11) | Se(1)-Cu(2)-Cu(1) | 58.040(11) |
| P(1)-Se(1)-Cu(1) | 100.537(19) | P(1)-Se(1)-Cu(2) | 105.37(2) |
| Cu(1)-Se(1)-Cu(2) | 62.323(11) | P(3)-Se(2)-Cu(2) | 102.070(19) |
| P(3)-Se(2)-Cu(1) | 102.42(2) | Cu(2)-Se(2)-Cu(1) | 63.026(12) |
| N(1)-P(1)-C(1) | 104.19(10) | N(1)-P(1)-C(7) | 110.59(10) |
| C(1)-P(1)-C(7) | 106.00(10) | N(1)-P(1)-Se(1) | 118.74(7) |
| C(1)-P(1)-Se(1) | 110.34(7) | C(7)-P(1)-Se(1) | 106.36(8) |
| O(1)-P(2)-N(1) | 118.94(9) | O(1)-P(2)-C(19) | 108.61(10) |
| N(1)-P(2)-C(19) | 104.46(10) | O(1)-P(2)-C(13) | 108.38(10) |
| N(1)-P(2)-C(13) | 108.80(10) | C(19)-P(2)-C(13) | 107.04(10) |
| N(2)-P(3)-C(25) | 105.97(10) | N(2)-P(3)-C(31) | 110.15(10) |
| C(25)-P(3)-C(31) | 105.44(10) | N(2)-P(3)-Se(2) | 118.80(7) |
| C(25)-P(3)-Se(2) | 109.51(7) | C(31)-P(3)-Se(2) | 106.25(8) |
| O(2)-P(4)-N(2) | 118.82(9) | O(2)-P(4)-C(43) | 109.88(9) |
| N(2)-P(4)-C(43) | 104.05(10) | O(2)-P(4)-C(37) | 108.07(9) |
| N(2)-P(4)-C(37) | 109.77(10) | C(43)-P(4)-C(37) | 105.45(10) |
| P(2)-O(1)-Cu(1) | 127.23(9) | P(4)-O(2)-Cu(2) | 128.57(8) |
| P(1)-N(1)-P(2) | 136.91(13) | P(3)-N(2)-P(4) | 134.63(13) |
| C(49)-N(3)-C(53) | 116.81(18) | C(49)-N(3)-Cu(1) | 127.33(15) |
| C(53)-N(3)-Cu(1) | 115.76(15) | C(57)-N(4)-C(56) | 116.73(19) |
| C(57)-N(4)-Cu(2)#2 | 128.65(15) | C(56)-N(4)-Cu(2)#2 | 114.53(16) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 119.5(2) | C(6)-C(1)-P(1) | 118.90(16) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 121.57(18) | C(3)-C(2)-C(1) | 119.9(2) |

Tabelle 20: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(4)-C(3)-C(2) | 120.1(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 120.3(2) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 119.9(2) | C(1)-C(6)-C(5) | 120.2(2) |
| C(12)-C(7)-C(8) | 118.4(2) | C(12)-C(7)-P(1) | 119.86(17) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 121.09(19) | C(9)-C(8)-C(7) | 120.4(2) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.4(2) | C(9)-C(10)-C(11) | 119.6(2) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.8(2) | C(7)-C(12)-C(11) | 121.4(2) |
| C(14)-C(13)-C(18) | 119.0(2) | C(14)-C(13)-P(2) | 121.27(18) |
| C(18)-C(13)-P(2) | 119.67(18) | C(13)-C(14)-C(15) | 120.5(3) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 120.0(3) | C(15)-C(16)-C(17) | 120.0(3) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 120.4(3) | C(17)-C(18)-C(13) | 120.1(3) |
| C(24)-C(19)-C(20) | 118.5(2) | C(24)-C(19)-P(2) | 116.92(17) |
| C(20)-C(19)-P(2) | 124.50(18) | C(21)-C(20)-C(19) | 120.7(2) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 120.2(2) | C(21)-C(22)-C(23) | 119.9(3) |
| C(24)-C(23)-C(22) | 119.9(2) | C(23)-C(24)-C(19) | 120.8(2) |
| C(30)-C(25)-C(26) | 119.3(2) | C(30)-C(25)-P(3) | 119.64(16) |
| C(26)-C(25)-P(3) | 121.04(18) | C(27)-C(26)-C(25) | 120.2(2) |
| C(28)-C(27)-C(26) | 119.9(2) | C(27)-C(28)-C(29) | 120.3(2) |
| C(28)-C(29)-C(30) | 119.8(2) | C(25)-C(30)-C(29) | 120.5(2) |
| C(36)-C(31)-C(32) | 118.8(2) | C(36)-C(31)-P(3) | 117.13(17) |
| C(32)-C(31)-P(3) | 123.87(18) | C(31)-C(32)-C(33) | 119.6(2) |
| C(34)-C(33)-C(32) | 121.0(2) | C(35)-C(34)-C(33) | 119.6(2) |
| C(34)-C(35)-C(36) | 119.9(3) | C(31)-C(36)-C(35) | 121.0(2) |
| C(42)-C(37)-C(38) | 118.7(2) | C(42)-C(37)-P(4) | 119.12(17) |
| C(38)-C(37)-P(4) | 122.13(17) | C(39)-C(38)-C(37) | 120.3(2) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 120.3(2) | C(39)-C(40)-C(41) | 119.7(2) |
| C(42)-C(41)-C(40) | 120.2(2) | C(41)-C(42)-C(37) | 120.8(2) |
| C(44)-C(43)-C(48) | 118.7(2) | C(44)-C(43)-P(4) | 123.85(18) |
| C(48)-C(43)-P(4) | 117.41(17) | C(45)-C(44)-C(43) | 120.6(2) |
| C(46)-C(45)-C(44) | 120.2(2) | C(45)-C(46)-C(47) | 120.0(3) |
| C(46)-C(47)-C(48) | 120.3(2) | C(47)-C(48)-C(43) | 120.2(2) |
| N(3)-C(49)-C(50) | 123.7(2) | C(49)-C(50)-C(51) | 119.2(2) |
| C(52)-C(51)-C(50) | 117.45(19) | C(52)-C(51)-C(54) | 120.70(19) |
| C(50)-C(51)-C(54) | 121.9(2) | C(53)-C(52)-C(51) | 119.7(2) |

Tabelle 20: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(3)-C(53)-C(52) | 123.1(2) | C(55)-C(54)-C(58) | 117.4(2) |
| C(55)-C(54)-C(51) | 121.50(19) | C(58)-C(54)-C(51) | 121.0(2) |
| C(56)-C(55)-C(54) | 119.5(2) | N(4)-C(56)-C(55) | 123.4(2) |
| N(4)-C(57)-C(58) | 123.9(2) | C(57)-C(58)-C(54) | 119.1(2) |

#1 x-1,y,z #2 x+1,y,z

## 5.6 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-4,4'-bpy})]_\infty * \text{THF}$ 5

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{62}H_{56}Cu_2N_4O_3P_4S_2$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1220.19 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C2/c$ |
| Gitterkonstanten | a = 38.458(3) Å, $\alpha$ = 90 ° |
| | b = 13.2130(9) Å, $\beta$ = 113.355(4) ° |
| | c = 23.6202(16) Å, $\gamma$ = 90 ° |
| Volumen | 11019.0(13) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 8 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.471 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 1.016 |
| F(000) | 5040 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.00– 22.46° |
| Indexbereiche | $-41 \leq h \leq 41$ |
| | $-14 \leq k \leq 10$ |
| | $-25 \leq l \leq 25$ |
| Gemessene Reflexe | 55022 |
| Unabhängige Reflexe | 7172 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 5771 |
| $R_{int}$ | 0.1091 |
| Parameter | 694 |
| R1; wR2[I>2$\sigma$(I)] | 0.0748; 0.1663 |

Tabelle 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **5**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.13438(3) | 0.73177(7) | 0.17628(4) | 0.0252(3) |
| Cu(2) | 0.11539(3) | 0.90506(8) | 0.10370(5) | 0.0376(3) |
| O(1) | 0.19110(13) | 0.7076(4) | 0.2508(2) | 0.0190(12) |
| O(2) | 0.05937(13) | 0.8889(3) | 0.0410(2) | 0.0176(11) |
| N(1) | 0.16303(16) | 0.7744(5) | 0.3331(3) | 0.0179(14) |
| N(2) | 0.07500(16) | 0.7030(4) | 0.0100(3) | 0.0168(14) |
| N(3) | 0.12558(18) | 0.5783(5) | 0.1674(3) | 0.0262(16) |
| N(4) | 0.11492(18) | 0.0472(5) | 0.1221(3) | 0.0280(17) |
| P(1) | 0.11888(5) | 0.78692(14) | 0.29382(9) | 0.0158(4) |
| P(2) | 0.19666(5) | 0.76601(14) | 0.31022(8) | 0.0157(4) |
| P(3) | 0.11874(5) | 0.71299(14) | 0.02376(8) | 0.0149(4) |
| P(4) | 0.04523(5) | 0.78716(14) | 0.01056(8) | 0.0137(4) |
| S(1) | 0.10005(6) | 0.84202(16) | 0.20794(9) | 0.0259(5) |
| S(2) | 0.15385(5) | 0.78787(15) | 0.10037(9) | 0.0227(5) |
| C(1) | 0.1015(2) | 0.8651(5) | 0.3403(3) | 0.0165(17) |
| C(2) | 0.1192(2) | 0.8627(6) | 0.4032(4) | 0.0233(19) |
| C(3) | 0.1066(2) | 0.9208(7) | 0.4398(4) | 0.032(2) |
| C(4) | 0.0761(2) | 0.9828(6) | 0.4134(4) | 0.033(2) |
| C(5) | 0.0576(3) | 0.9879(6) | 0.3506(5) | 0.036(2) |
| C(6) | 0.0703(2) | 0.9273(6) | 0.3141(4) | 0.031(2) |
| C(7) | 0.09644(19) | 0.6644(5) | 0.2918(3) | 0.0153(17) |
| C(8) | 0.1147(2) | 0.5926(6) | 0.3360(4) | 0.0252(19) |
| C(9) | 0.0985(2) | 0.5008(6) | 0.3369(4) | 0.029(2) |
| C(10) | 0.0635(3) | 0.4799(6) | 0.2935(4) | 0.034(2) |
| C(11) | 0.0449(3) | 0.5485(7) | 0.2487(4) | 0.038(2) |
| C(12) | 0.0608(2) | 0.6426(6) | 0.2483(4) | 0.031(2) |
| C(13) | 0.2131(2) | 0.8926(5) | 0.3029(3) | 0.0173(17) |
| C(14) | 0.2078(2) | 0.9730(6) | 0.3354(3) | 0.0230(19) |
| C(15) | 0.2202(2) | 1.0696(6) | 0.3291(4) | 0.027(2) |
| C(16) | 0.2391(2) | 1.0831(6) | 0.2906(4) | 0.028(2) |

Tabelle 22: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(17) | 0.2439(2) | 1.0039(6) | 0.2571(4) | 0.029(2) |
| C(18) | 0.2311(2) | 0.9093(6) | 0.2632(3) | 0.0203(18) |
| C(19) | 0.23529(19) | 0.7063(5) | 0.3737(3) | 0.0173(17) |
| C(20) | 0.2684(2) | 0.6814(6) | 0.3666(4) | 0.0243(19) |
| C(21) | 0.2967(2) | 0.6280(6) | 0.4121(4) | 0.030(2) |
| C(22) | 0.2919(2) | 0.5986(6) | 0.4638(4) | 0.029(2) |
| C(23) | 0.2600(2) | 0.6235(7) | 0.4723(4) | 0.033(2) |
| C(24) | 0.2313(2) | 0.6769(6) | 0.4271(4) | 0.027(2) |
| C(25) | 0.1369(2) | 0.5869(6) | 0.0261(3) | 0.0181(17) |
| C(26) | 0.1759(2) | 0.5679(6) | 0.0511(4) | 0.029(2) |
| C(27) | 0.1899(2) | 0.4726(7) | 0.0512(4) | 0.036(2) |
| C(28) | 0.1655(2) | 0.3936(6) | 0.0268(4) | 0.030(2) |
| C(29) | 0.1277(2) | 0.4085(6) | 0.0028(4) | 0.031(2) |
| C(30) | 0.1134(2) | 0.5057(6) | 0.0031(4) | 0.028(2) |
| C(31) | 0.12569(19) | 0.7701(5) | -0.0412(3) | 0.0152(16) |
| C(32) | 0.1559(2) | 0.8345(6) | -0.0333(4) | 0.0228(18) |
| C(33) | 0.1605(2) | 0.8736(6) | -0.0844(4) | 0.029(2) |
| C(34) | 0.1360(2) | 0.8475(6) | -0.1427(4) | 0.030(2) |
| C(35) | 0.1067(2) | 0.7837(6) | -0.1501(4) | 0.029(2) |
| C(36) | 0.1012(2) | 0.7461(6) | -0.1002(3) | 0.0208(18) |
| C(37) | 0.01604(18) | 0.7301(5) | 0.0457(3) | 0.0132(16) |
| C(38) | -0.0003(2) | 0.7889(6) | 0.0773(3) | 0.0239(18) |
| C(39) | -0.0231(2) | 0.7479(6) | 0.1035(4) | 0.029(2) |
| C(40) | -0.0297(2) | 0.6447(6) | 0.0996(4) | 0.0237(19) |
| C(41) | -0.0139(2) | 0.5854(6) | 0.0692(4) | 0.030(2) |
| C(42) | 0.0086(2) | 0.6254(6) | 0.0418(4) | 0.0246(19) |
| C(43) | 0.01223(19) | 0.8119(5) | -0.0683(3) | 0.0143(15) |
| C(44) | 0.0035(2) | 0.7403(6) | -0.1147(3) | 0.0236(18) |
| C(45) | -0.0220(2) | 0.7639(7) | -0.1739(4) | 0.037(2) |
| C(46) | -0.0390(2) | 0.8577(7) | -0.1867(4) | 0.034(2) |
| C(47) | -0.0308(2) | 0.9282(6) | -0.1409(4) | 0.0229(19) |
| C(48) | -0.00549(19) | 0.9065(5) | -0.0822(3) | 0.0167(16) |
| C(49) | 0.1563(2) | 0.5201(7) | 0.1810(4) | 0.034(2) |

Tabelle 22: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(50) | 0.1552(2) | 0.4175(6) | 0.1746(4) | 0.028(2) |
| C(51) | 0.1203(2) | 0.3693(6) | 0.1511(3) | 0.0210(18) |
| C(52) | 0.0884(2) | 0.4285(6) | 0.1362(4) | 0.029(2) |
| C(53) | 0.0923(2) | 0.5319(7) | 0.1456(4) | 0.034(2) |
| C(54) | 0.1178(2) | 0.2567(6) | 0.1416(4) | 0.0248(19) |
| C(55) | 0.1430(2) | 0.1941(6) | 0.1860(4) | 0.031(2) |
| C(56) | 0.1402(2) | 0.0913(7) | 0.1747(4) | 0.033(2) |
| C(57) | 0.0911(2) | 0.1126(6) | 0.0807(4) | 0.031(2) |
| C(58) | 0.0913(2) | 0.2163(6) | 0.0880(4) | 0.0274(19) |
| O(1L) | 0.21016(16) | 0.3407(4) | 0.3206(3) | 0.0357(15) |
| C(1L) | 0.1847(3) | 0.4046(7) | 0.3342(4) | 0.040(2) |
| C(2L) | 0.1946(2) | 0.3977(7) | 0.4020(4) | 0.034(2) |
| C(3L) | 0.2335(2) | 0.3469(7) | 0.4276(4) | 0.039(2) |
| C(4L) | 0.2446(2) | 0.3486(7) | 0.3733(4) | 0.040(2) |

Tabelle 23: Bindungsabstände [pm] in **5**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(3) | 205.2(7) | Cu(1)–O(1) | 221.7(5) |
| Cu(1)–S(1) | 228.2(2) | Cu(1)–S(2) | 232.1(2) |
| Cu(1)–Cu(2) | 277.89(15) | Cu(2)–N(4)#1 | 192.9(7) |
| Cu(2)–O(2) | 208.6(5) | Cu(2)–S(2) | 216.4(2) |
| O(1)–P(2) | 154.1(5) | O(2)–P(4) | 151.9(5) |
| N(1)–P(1) | 158.8(6) | N(1)–P(2) | 159.1(6) |
| N(2)–P(3) | 158.7(6) | N(2)–P(4) | 160.0(6) |
| N(3)–C(53) | 132.6(10) | N(3)–C(49) | 133.9(10) |
| N(4)–C(57) | 135.4(10) | N(4)–C(56) | 136.6(11) |
| N(4)–Cu(2)#2 | 192.9(7) | P(1)–C(1) | 181.6(7) |
| P(1)–C(7) | 182.6(7) | P(1)–S(1) | 200.1(3) |
| P(2)–C(13) | 182.0(7) | P(2)–C(19) | 182.0(7) |
| P(3)–C(25) | 179.9(8) | P(3)–C(31) | 182.3(7) |
| P(3)–S(2) | 203.5(3) | P(4)–C(37) | 180.4(7) |
| P(4)–C(43) | 182.0(7) | C(1)–C(2) | 136.7(10) |
| C(1)–C(6) | 138.4(11) | C(2)–C(3) | 137.8(11) |
| C(3)–C(4) | 136.3(12) | C(4)–C(5) | 137.0(12) |
| C(5)–C(6) | 139.8(12) | C(7)–C(8) | 137.9(10) |
| C(7)–C(12) | 137.9(11) | C(8)–C(9) | 136.8(11) |
| C(9)–C(10) | 135.9(12) | C(10)–C(11) | 136.1(12) |
| C(11)–C(12) | 138.8(12) | C(13)–C(14) | 137.2(10) |
| C(13)–C(18) | 138.7(10) | C(14)–C(15) | 139.1(11) |
| C(15)–C(16) | 138.3(11) | C(16)–C(17) | 136.8(11) |
| C(17)–C(18) | 137.2(11) | C(19)–C(24) | 138.6(11) |
| C(19)–C(20) | 138.7(10) | C(20)–C(21) | 138.2(11) |
| C(21)–C(22) | 136.0(12) | C(22)–C(23) | 136.2(12) |
| C(23)–C(24) | 138.6(11) | C(25)–C(30) | 136.9(11) |
| C(25)–C(26) | 140.1(10) | C(26)–C(27) | 136.8(12) |
| C(27)–C(28) | 136.8(12) | C(28)–C(29) | 135.0(11) |
| C(29)–C(30) | 139.9(11) | C(31)–C(36) | 137.4(10) |
| C(31)–C(32) | 139.3(10) | C(32)–C(33) | 138.6(11) |
| C(33)–C(34) | 137.0(12) | C(34)–C(35) | 136.2(11) |

Tabelle 23: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(35)–C(36) | 136.9(11) | C(37)–C(38) | 138.9(10) |
| C(37)–C(42) | 140.7(10) | C(38)–C(39) | 137.0(11) |
| C(39)–C(40) | 138.3(11) | C(40)–C(41) | 136.0(11) |
| C(41)–C(42) | 137.5(11) | C(43)–C(44) | 138.5(10) |
| C(43)–C(48) | 140.0(10) | C(44)–C(45) | 138.7(11) |
| C(45)–C(46) | 137.9(12) | C(46)–C(47) | 136.6(12) |
| C(47)–C(48) | 137.2(10) | C(49)–C(50) | 136.2(12) |
| C(50)–C(51) | 138.7(11) | C(51)–C(52) | 137.7(11) |
| C(51)–C(54) | 150.1(11) | C(52)–C(53) | 138.3(12) |
| C(54)–C(58) | 138.0(11) | C(54)–C(55) | 138.4(11) |
| C(55)–C(56) | 138.1(12) | C(57)–C(58) | 138.1(11) |
| O(1L)–C(4L) | 141.6(10) | O(1L)–C(1L) | 142.3(10) |
| C(1L)–C(2L) | 149.4(12) | C(2L)–C(3L) | 152.7(12) |
| C(3L)–C(4L) | 150.3(13) | | |

Tabelle 24: Bindungswinkel [°] in **5**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(3)-Cu(1)-O(1) | 90.5(2) | N(3)-Cu(1)-S(1) | 124.81(19) |
| O(1)-Cu(1)-S(1) | 110.29(14) | N(3)-Cu(1)-S(2) | 109.07(19) |
| O(1)-Cu(1)-S(2) | 98.17(13) | S(1)-Cu(1)-S(2) | 117.06(8) |
| N(3)-Cu(1)-Cu(2) | 139.31(18) | O(1)-Cu(1)-Cu(2) | 122.95(13) |
| S(1)-Cu(1)-Cu(2) | 68.38(6) | S(2)-Cu(1)-Cu(2) | 49.21(6) |
| N(4)#1-Cu(2)-O(2) | 99.2(2) | N(4)#1-Cu(2)-S(2) | 140.6(2) |
| O(2)-Cu(2)-S(2) | 115.42(14) | N(4)#1-Cu(2)-Cu(1) | 133.3(2) |
| O(2)-Cu(2)-Cu(1) | 107.36(13) | S(2)-Cu(2)-Cu(1) | 54.31(6) |
| P(2)-O(1)-Cu(1) | 112.9(3) | P(4)-O(2)-Cu(2) | 120.1(3) |
| P(1)-N(1)-P(2) | 129.3(4) | P(3)-N(2)-P(4) | 130.1(4) |
| C(53)-N(3)-C(49) | 116.9(7) | C(53)-N(3)-Cu(1) | 126.3(6) |
| C(49)-N(3)-Cu(1) | 116.7(5) | C(57)-N(4)-C(56) | 114.7(7) |
| C(57)-N(4)-Cu(2)#2 | 121.5(6) | C(56)-N(4)-Cu(2)#2 | 123.6(6) |
| N(1)-P(1)-C(1) | 105.7(3) | N(1)-P(1)-C(7) | 107.9(3) |
| C(1)-P(1)-C(7) | 103.7(3) | N(1)-P(1)-S(1) | 120.2(2) |
| C(1)-P(1)-S(1) | 109.5(3) | C(7)-P(1)-S(1) | 108.6(2) |
| O(1)-P(2)-N(1) | 120.4(3) | O(1)-P(2)-C(13) | 107.6(3) |
| N(1)-P(2)-C(13) | 109.1(3) | O(1)-P(2)-C(19) | 107.9(3) |
| N(1)-P(2)-C(19) | 104.9(3) | C(13)-P(2)-C(19) | 106.0(3) |
| N(2)-P(3)-C(25) | 107.2(3) | N(2)-P(3)-C(31) | 111.1(3) |
| C(25)-P(3)-C(31) | 103.0(3) | N(2)-P(3)-S(2) | 119.9(2) |
| C(25)-P(3)-S(2) | 108.1(2) | C(31)-P(3)-S(2) | 106.3(2) |
| O(2)-P(4)-N(2) | 119.7(3) | O(2)-P(4)-C(37) | 108.9(3) |
| N(2)-P(4)-C(37) | 106.9(3) | O(2)-P(4)-C(43) | 107.4(3) |
| N(2)-P(4)-C(43) | 109.1(3) | C(37)-P(4)-C(43) | 103.7(3) |
| P(1)-S(1)-Cu(1) | 94.36(10) | P(3)-S(2)-Cu(2) | 99.10(10) |
| P(3)-S(2)-Cu(1) | 103.19(10) | Cu(2)-S(2)-Cu(1) | 76.48(7) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 118.0(7) | C(2)-C(1)-P(1) | 120.0(5) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 122.0(6) | C(1)-C(2)-C(3) | 121.5(8) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 120.0(8) | C(3)-C(4)-C(5) | 120.6(8) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 118.8(8) | C(1)-C(6)-C(5) | 121.2(8) |
| C(8)-C(7)-C(12) | 118.6(7) | C(8)-C(7)-P(1) | 119.7(5) |

Tabelle 24: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(12)-C(7)-P(1) | 121.6(6) | C(9)-C(8)-C(7) | 121.5(7) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 119.4(8) | C(9)-C(10)-C(11) | 120.6(8) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 120.3(8) | C(7)-C(12)-C(11) | 119.5(8) |
| C(14)-C(13)-C(18) | 118.7(7) | C(14)-C(13)-P(2) | 121.7(6) |
| C(18)-C(13)-P(2) | 119.6(6) | C(13)-C(14)-C(15) | 121.1(7) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 118.8(7) | C(17)-C(16)-C(15) | 120.5(7) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 120.0(7) | C(17)-C(18)-C(13) | 120.8(7) |
| C(24)-C(19)-C(20) | 118.8(7) | C(24)-C(19)-P(2) | 121.5(6) |
| C(20)-C(19)-P(2) | 119.4(6) | C(21)-C(20)-C(19) | 120.3(7) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 119.8(8) | C(21)-C(22)-C(23) | 121.0(7) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 119.9(8) | C(19)-C(24)-C(23) | 120.1(7) |
| C(30)-C(25)-C(26) | 117.1(7) | C(30)-C(25)-P(3) | 121.8(6) |
| C(26)-C(25)-P(3) | 121.1(6) | C(27)-C(26)-C(25) | 121.3(8) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 119.9(8) | C(29)-C(28)-C(27) | 120.7(8) |
| C(28)-C(29)-C(30) | 119.5(8) | C(25)-C(30)-C(29) | 121.5(7) |
| C(36)-C(31)-C(32) | 118.5(7) | C(36)-C(31)-P(3) | 119.2(5) |
| C(32)-C(31)-P(3) | 122.3(6) | C(33)-C(32)-C(31) | 120.0(7) |
| C(34)-C(33)-C(32) | 120.4(8) | C(35)-C(34)-C(33) | 119.3(7) |
| C(34)-C(35)-C(36) | 121.1(8) | C(35)-C(36)-C(31) | 120.8(7) |
| C(38)-C(37)-C(42) | 117.6(7) | C(38)-C(37)-P(4) | 120.6(5) |
| C(42)-C(37)-P(4) | 121.8(5) | C(39)-C(38)-C(37) | 121.9(7) |
| C(38)-C(39)-C(40) | 119.6(8) | C(41)-C(40)-C(39) | 119.6(7) |
| C(40)-C(41)-C(42) | 121.7(8) | C(41)-C(42)-C(37) | 119.7(7) |
| C(44)-C(43)-C(48) | 118.8(7) | C(44)-C(43)-P(4) | 122.7(5) |
| C(48)-C(43)-P(4) | 118.5(5) | C(43)-C(44)-C(45) | 119.8(7) |
| C(46)-C(45)-C(44) | 120.5(8) | C(47)-C(46)-C(45) | 120.0(8) |
| C(46)-C(47)-C(48) | 120.4(7) | C(47)-C(48)-C(43) | 120.5(7) |
| N(3)-C(49)-C(50) | 123.9(8) | C(49)-C(50)-C(51) | 119.1(7) |
| C(52)-C(51)-C(50) | 117.6(7) | C(52)-C(51)-C(54) | 121.8(7) |
| C(50)-C(51)-C(54) | 120.6(7) | C(51)-C(52)-C(53) | 119.4(8) |
| N(3)-C(53)-C(52) | 123.1(8) | C(58)-C(54)-C(55) | 120.3(8) |
| C(58)-C(54)-C(51) | 120.0(7) | C(55)-C(54)-C(51) | 119.7(7) |
| C(56)-C(55)-C(54) | 117.6(8) | N(4)-C(56)-C(55) | 124.6(8) |

Tabelle 24: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(4)-C(57)-C(58) | 125.1(8) | C(54)-C(58)-C(57) | 117.6(8) |
| C(4L)-O(1L)-C(1L) | 104.1(6) | O(1L)-C(1L)-C(2L) | 107.4(7) |
| C(1L)-C(2L)-C(3L) | 104.3(7) | C(4L)-C(3L)-C(2L) | 102.6(7) |
| O(1L)-C(4L)-C(3L) | 105.5(7) | | |

#1 x,y+1,z #2 x,y-1,z

## 5.7 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\mathbf{CuCl(4,4'\text{-bpy})}]_\infty$ <u>6</u>

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{40}H_{32}Cl_4Cu_4N_8$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 255.17 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $I4_1$/acd |
| Gitterkonstanten | a = 14.054(2) Å, $\alpha$ = 90 ° |
| | b = 14.054(2) Å, $\beta$ = 90 ° |
| | c = 38.798(8) Å, $\gamma$ = 90 ° |
| Volumen | 7663(2) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 8 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.769 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 2.513 |
| F(000) | 4096 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.30– 24.66° |
| Indexbereiche | $-16 \leq h \leq 15$ |
| | $-16 \leq k \leq 14$ |
| | $-45 \leq l \leq 38$ |
| Gemessene Reflexe | 8337 |
| Unabhängige Reflexe | 1622 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 959 |
| $R_{int}$ | 0.1086 |
| Parameter | 127 |
| R1; wR2[I>2$\sigma$(I)] | 0.0452; 0.1030 |

Tabelle 26: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **6**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.43293(6) | 0.32148(6) | 0.016786(16) | 0.0406(2) |
| Cl(1) | 0.39930(11) | 0.15707(12) | 0.03122(4) | 0.0418(4) |
| N(1) | 0.4113(4) | 0.3378(4) | -0.03309(12) | 0.0367(11) |
| N(2) | 0.3739(4) | 0.3936(4) | 0.05503(11) | 0.0363(11) |
| C(1) | 0.4534(4) | 0.4082(4) | -0.05103(15) | 0.0345(14) |
| C(2) | 0.4530(4) | 0.4128(5) | -0.08670(16) | 0.0368(14) |
| C(3) | 0.4067(4) | 0.3428(4) | -0.10610(13) | 0.0318(12) |
| C(4) | 0.3613(5) | 0.2719(5) | -0.08711(15) | 0.0374(14) |
| C(5) | 0.3645(5) | 0.2709(5) | -0.05156(16) | 0.0393(15) |
| C(6) | 0.3183(4) | 0.4701(4) | 0.05016(14) | 0.0372(14) |
| C(7) | 0.2753(4) | 0.5191(4) | 0.07643(13) | 0.0332(12) |
| C(8) | 0.2887(4) | 0.4904(4) | 0.11064(13) | 0.0307(13) |
| C(9) | 0.3476(4) | 0.4120(4) | 0.11577(12) | 0.0337(12) |
| C(10) | 0.3875(5) | 0.3657(5) | 0.08815(14) | 0.0376(13) |

Tabelle 27: Bindungsabstände [pm] in **6**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(1) | 197.2(5) | Cu(1)–N(2) | 197.9(5) |
| Cu(1)–Cl(1) | 242.40(18) | Cu(1)–Cl(1)#1 | 244.20(18) |
| Cu(1)–Cu(1)#1 | 275.51(15) | Cl(1)–Cu(1)#1 | 244.20(18) |
| N(1)–C(1) | 134.7(8) | N(1)–C(5) | 135.3(8) |
| N(2)–C(6) | 134.2(8) | N(2)–C(10) | 135.7(7) |
| C(1)–C(2) | 138.5(8) | C(2)–C(3) | 140.0(9) |
| C(3)–C(4) | 139.4(9) | C(3)–C(3)#2 | 146.6(10) |
| C(4)–C(5) | 138.0(8) | C(6)–C(7) | 137.1(8) |
| C(7)–C(8) | 140.0(7) | C(8)–C(9) | 139.1(8) |
| C(8)–C(8)#3 | 147.1(11) | C(9)–C(10) | 137.3(7) |

Tabelle 28: Bindungswinkel [°] in **6**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(1)-Cu(1)-N(2) | 127.69(19) | N(1)-Cu(1)-Cl(1) | 107.91(16) |
| N(2)-Cu(1)-Cl(1) | 103.49(16) | N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 | 111.07(16) |
| N(2)-Cu(1)-Cl(1)#1 | 99.76(15) | Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1 | 104.65(5) |
| N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 100.98(13) | N(2)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 131.32(13) |
| Cl(1)-Cu(1)-Cu(1)#1 | 55.82(5) | Cl(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1 | 55.21(5) |
| Cu(1)-Cl(1)-Cu(1)#1 | 68.97(5) | C(1)-N(1)-C(5) | 116.8(5) |
| C(1)-N(1)-Cu(1) | 121.6(4) | C(5)-N(1)-Cu(1) | 120.9(4) |
| C(6)-N(2)-C(10) | 116.5(5) | C(6)-N(2)-Cu(1) | 123.3(3) |
| C(10)-N(2)-Cu(1) | 120.2(4) | N(1)-C(1)-C(2) | 123.3(6) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 120.4(6) | C(4)-C(3)-C(2) | 115.5(5) |
| C(4)-C(3)-C(3)#2 | 122.3(7) | C(2)-C(3)-C(3)#2 | 122.2(7) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 121.4(6) | N(1)-C(5)-C(4) | 122.5(6) |
| N(2)-C(6)-C(7) | 123.7(5) | C(6)-C(7)-C(8) | 120.0(6) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 116.3(5) | C(9)-C(8)-C(8)#3 | 122.1(6) |
| C(7)-C(8)-C(8)#3 | 121.5(7) | C(10)-C(9)-C(8) | 120.4(5) |
| N(2)-C(10)-C(9) | 123.0(5) | | |

#1 -x+1,-y+1/2,z+0 #2 -y+3/4,-x+3/4,-z-1/4 #3 y-1/4,x+1/4,-z+1/4

## 5.8 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-dpe})] * 2$ DMF 7

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{66}H_{64}Cu_2N_6O_2P_4S_4$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1353.44 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Gitterkonstanten | a = 9.61(3) Å, $\alpha$ = 86.0(2) ° |
| | b = 10.37(3) Å, $\beta$ = 88.18(14) ° |
| | c = 15.80(4) Å, $\gamma$ = 73.94(13) ° |
| Volumen | 1510(8) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 1 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.487 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 1.001 |
| F(000) | 700 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.20– 23.72° |
| Indexbereiche | $-10 \leq h \leq 9$ |
| | $-11 \leq k \leq 11$ |
| | $-17 \leq l \leq 17$ |
| Gemessene Reflexe | 16805 |
| Unabhängige Reflexe | 4415 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 3394 |
| $R_{int}$ | 0.0887 |
| Parameter | 379 |
| R1; wR2[$I>2\sigma(I)$] | 0.0784; 0.1896 |

Tabelle 30: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **7**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.00508(10) | 0.20114(9) | 0.63126(6) | 0.0204(3) |
| P(2) | -0.1499(2) | 0.18997(18) | 0.80981(11) | 0.0161(5) |
| P(1) | -0.1990(2) | 0.01644(18) | 0.68849(11) | 0.0153(4) |
| S(2) | 0.0381(2) | 0.2177(2) | 0.77017(12) | 0.0249(5) |
| S(1) | -0.1798(2) | 0.13871(19) | 0.58771(11) | 0.0193(5) |
| N(1) | -0.1942(6) | 0.0638(6) | 0.7815(4) | 0.0172(14) |
| N(2) | 0.1572(6) | 0.2696(6) | 0.5717(4) | 0.0197(14) |
| C(1) | -0.3671(8) | -0.0255(7) | 0.6816(4) | 0.0165(16) |
| C(2) | -0.4032(8) | -0.0714(7) | 0.6065(5) | 0.0209(17) |
| C(3) | -0.5335(8) | -0.1015(8) | 0.6023(5) | 0.0236(18) |
| C(4) | -0.6225(9) | -0.0913(8) | 0.6724(6) | 0.030(2) |
| C(5) | -0.5841(8) | -0.0499(8) | 0.7461(5) | 0.0256(18) |
| C(6) | -0.4562(8) | -0.0178(7) | 0.7509(5) | 0.0221(17) |
| C(7) | -0.0675(7) | -0.1430(7) | 0.6826(4) | 0.0165(16) |
| C(8) | 0.0390(8) | -0.1682(8) | 0.6212(5) | 0.0202(17) |
| C(9) | 0.1365(8) | -0.2907(8) | 0.6201(5) | 0.0265(19) |
| C(10) | 0.1277(9) | -0.3906(8) | 0.6783(5) | 0.029(2) |
| C(11) | 0.0233(9) | -0.3683(8) | 0.7409(5) | 0.0273(19) |
| C(12) | -0.0739(8) | -0.2451(7) | 0.7430(5) | 0.0249(18) |
| C(13) | -0.1503(7) | 0.1714(7) | 0.9227(4) | 0.0189(17) |
| C(14) | -0.1157(10) | 0.2674(8) | 0.9689(5) | 0.034(2) |
| C(15) | -0.1117(10) | 0.2544(9) | 1.0551(5) | 0.040(2) |
| C(16) | -0.1418(9) | 0.1450(9) | 1.0972(5) | 0.032(2) |
| C(17) | -0.1784(8) | 0.0485(9) | 1.0531(5) | 0.029(2) |
| C(18) | -0.1819(8) | 0.0623(8) | 0.9662(5) | 0.0226(18) |
| C(19) | -0.2923(8) | 0.3409(7) | 0.7861(5) | 0.0208(17) |
| C(20) | -0.2689(9) | 0.4609(7) | 0.7550(5) | 0.0260(19) |
| C(21) | -0.3819(10) | 0.5723(8) | 0.7410(5) | 0.035(2) |
| C(22) | -0.5178(10) | 0.5662(9) | 0.7580(5) | 0.036(2) |
| C(23) | -0.5450(10) | 0.4490(8) | 0.7891(6) | 0.034(2) |

Tabelle 30: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(24) | -0.4304(8) | 0.3344(8) | 0.8032(5) | 0.0278(19) |
| C(25) | 0.1309(8) | 0.3524(8) | 0.5023(5) | 0.0231(18) |
| C(26) | 0.2213(8) | 0.4253(8) | 0.4722(5) | 0.0223(17) |
| C(27) | 0.3504(8) | 0.4106(7) | 0.5114(5) | 0.0184(17) |
| C(28) | 0.3815(8) | 0.3193(7) | 0.5806(5) | 0.0224(18) |
| C(29) | 0.2845(8) | 0.2504(8) | 0.6088(5) | 0.0247(18) |
| C(30) | 0.4423(8) | 0.4943(7) | 0.4807(5) | 0.0206(17) |
| N(1L) | -0.6545(11) | 0.3041(12) | 1.0053(7) | 0.089(4) |
| O(1LA) | -0.865(3) | 0.437(3) | 0.9545(16) | 0.125(8) |
| C(1LA) | -0.783(3) | 0.334(3) | 0.9657(17) | 0.067(7) |
| C(2LA) | -0.570(4) | 0.154(3) | 1.015(2) | 0.097(10) |
| C(3LA) | -0.598(3) | 0.424(2) | 1.018(2) | 0.101(10) |
| C(3LB) | -0.538(3) | 0.242(3) | 1.035(2) | 0.093(9) |
| O(1LB) | -0.590(4) | 0.128(3) | 0.933(2) | 0.156(11) |
| C(1LB) | -0.698(8) | 0.222(7) | 0.942(4) | 0.21(3) |
| C(2LB) | -0.795(4) | 0.379(4) | 1.031(3) | 0.128(13) |

Tabelle 31: Bindungsabstände [pm] in **7**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(2) | 198.1(8) | Cu(1)–S(1) | 219.7(6) |
| Cu(1)–S(2) | 225.2(6) | P(2)–N(1) | 158.0(7) |
| P(2)–C(13) | 178.0(8) | P(2)–C(19) | 179.8(9) |
| P(2)–S(2) | 198.3(6) | P(1)–N(1) | 158.7(7) |
| P(1)–C(7) | 178.9(9) | P(1)–C(1) | 179.4(9) |
| P(1)–S(1) | 200.1(6) | N(2)–C(25) | 133.0(10) |
| N(2)–C(29) | 133.2(10) | C(1)–C(6) | 136.2(11) |
| C(1)–C(2) | 139.7(10) | C(2)–C(3) | 137.7(11) |
| C(3)–C(4) | 137.0(12) | C(4)–C(5) | 136.4(12) |
| C(5)–C(6) | 136.6(11) | C(7)–C(8) | 137.1(11) |
| C(7)–C(12) | 138.7(11) | C(8)–C(9) | 135.5(11) |
| C(9)–C(10) | 135.6(12) | C(10)–C(11) | 137.1(12) |
| C(11)–C(12) | 136.1(12) | C(13)–C(18) | 138.3(11) |
| C(13)–C(14) | 139.1(11) | C(14)–C(15) | 136.0(12) |
| C(15)–C(16) | 137.0(13) | C(16)–C(17) | 138.6(13) |
| C(17)–C(18) | 137.0(11) | C(19)–C(24) | 136.5(12) |
| C(19)–C(20) | 137.9(11) | C(20)–C(21) | 136.0(12) |
| C(21)–C(22) | 134.3(13) | C(22)–C(23) | 136.8(13) |
| C(23)–C(24) | 139.0(12) | C(25)–C(26) | 135.6(11) |
| C(26)–C(27) | 137.1(11) | C(27)–C(28) | 137.8(11) |
| C(27)–C(30) | 145.2(11) | C(28)–C(29) | 137.0(11) |
| C(30)–C(30)#1 | 132.0(15) | N(1L)–C(3LB) | 122(3) |
| N(1L)–C(1LA) | 135(3) | N(1L)–C(2LB) | 142(4) |
| N(1L)–C(1LB) | 149(7) | N(1L)–C(3LA) | 152.0(11) |
| N(1L)–C(2LA) | 154(3) | O(1LA)–C(1LA) | 115(3) |
| O(1LB)–C(1LB) | 123(7) | | |

Tabelle 32: Bindungswinkel [°] in **7**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-S(1) | 133.5(2) | N(2)-Cu(1)-S(2) | 105.0(2) |
| S(1)-Cu(1)-S(2) | 121.22(14) | N(1)-P(2)-C(13) | 104.4(4) |
| N(1)-P(2)-C(19) | 110.1(4) | C(13)-P(2)-C(19) | 103.9(4) |
| N(1)-P(2)-S(2) | 119.1(3) | C(13)-P(2)-S(2) | 108.7(3) |
| C(19)-P(2)-S(2) | 109.5(4) | N(1)-P(1)-C(7) | 107.6(4) |
| N(1)-P(1)-C(1) | 106.3(3) | C(7)-P(1)-C(1) | 102.8(4) |
| N(1)-P(1)-S(1) | 119.9(3) | C(7)-P(1)-S(1) | 110.3(3) |
| C(1)-P(1)-S(1) | 108.6(3) | P(2)-S(2)-Cu(1) | 96.22(18) |
| P(1)-S(1)-Cu(1) | 98.04(19) | P(2)-N(1)-P(1) | 128.6(4) |
| C(25)-N(2)-C(29) | 117.4(7) | C(25)-N(2)-Cu(1) | 122.5(5) |
| C(29)-N(2)-Cu(1) | 119.2(5) | C(6)-C(1)-C(2) | 120.2(7) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 119.7(6) | C(2)-C(1)-P(1) | 120.0(6) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.1(7) | C(4)-C(3)-C(2) | 119.7(7) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 120.6(7) | C(4)-C(5)-C(6) | 120.3(8) |
| C(1)-C(6)-C(5) | 120.0(7) | C(8)-C(7)-C(12) | 118.9(7) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 122.8(6) | C(12)-C(7)-P(1) | 118.3(6) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 120.4(8) | C(8)-C(9)-C(10) | 120.3(8) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 120.7(8) | C(12)-C(11)-C(10) | 119.2(8) |
| C(11)-C(12)-C(7) | 120.5(8) | C(18)-C(13)-C(14) | 118.7(7) |
| C(18)-C(13)-P(2) | 121.8(6) | C(14)-C(13)-P(2) | 119.5(6) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 121.0(8) | C(14)-C(15)-C(16) | 119.6(8) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.8(8) | C(18)-C(17)-C(16) | 119.2(8) |
| C(17)-C(18)-C(13) | 120.7(8) | C(24)-C(19)-C(20) | 119.5(7) |
| C(24)-C(19)-P(2) | 116.5(6) | C(20)-C(19)-P(2) | 123.9(7) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 120.6(8) | C(22)-C(21)-C(20) | 119.9(8) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 121.0(8) | C(22)-C(23)-C(24) | 119.5(9) |
| C(19)-C(24)-C(23) | 119.3(8) | N(2)-C(25)-C(26) | 123.4(7) |
| C(25)-C(26)-C(27) | 119.9(7) | C(26)-C(27)-C(28) | 116.8(7) |
| C(26)-C(27)-C(30) | 119.0(7) | C(28)-C(27)-C(30) | 124.1(7) |
| C(29)-C(28)-C(27) | 120.5(7) | N(2)-C(29)-C(28) | 121.9(8) |
| C(30)#1-C(30)-C(27) | 125.6(9) | C(3LB)-N(1L)-C(1LA) | 162(2) |
| C(3LB)-N(1L)-C(2LB) | 141(3) | C(1LA)-N(1L)-C(2LB) | 48.9(18) |

Tabelle 32: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(3LB)-N(1L)-C(1LB) | 109(3) | C(1LA)-N(1L)-C(1LB) | 54(3) |
| C(2LB)-N(1L)-C(1LB) | 98(3) | C(3LB)-N(1L)-C(3LA) | 83(2) |
| C(1LA)-N(1L)-C(3LA) | 114.9(19) | C(2LB)-N(1L)-C(3LA) | 90(2) |
| C(1LB)-N(1L)-C(3LA) | 146(3) | C(3LB)-N(1L)-C(2LA) | 45.2(17) |
| C(1LA)-N(1L)-C(2LA) | 117(2) | C(2LB)-N(1L)-C(2LA) | 134(2) |
| C(1LB)-N(1L)-C(2LA) | 68(3) | C(3LA)-N(1L)-C(2LA) | 127.0(19) |
| O(1LA)-C(1LA)-N(1L) | 128(3) | O(1LB)-C(1LB)-N(1L) | 104(5) |

#1 -x+1,-y+1,-z+1

## 5.9 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-dpe})] * 2$ DMF 8

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{66}H_{64}Cu_2N_6O_2P_4Se_4$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 770.02 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Gitterkonstanten | a = 9.61(3) Å, $\alpha$ = 86.0(2) ° |
| | b = 10.37(3) Å, $\beta$ = 88.18(14) ° |
| | c = 15.80(4) Å, $\gamma$ = 73.94(13) ° |
| Volumen | 1510(8) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 1 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.694 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 3.273 |
| F(000) | 772 |
| Messbereich $2\theta$ | 2.05– 25.48° |
| Indexbereiche | $-11 \leq h \leq 11$ |
| | $-12 \leq k \leq 12$ |
| | $-17 \leq l \leq 18$ |
| Gemessene Reflexe | 19394 |
| Unabhängige Reflexe | 5392 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 4556 |
| $R_{int}$ | 0.0838 |
| Parameter | 369 |
| R1; wR2[$I>2\sigma(I)$] | 0.0397; 0.1062 |

Tabelle 34: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **8**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 0.01100(5) | 0.20267(5) | 0.62770(3) | 0.02375(14) |
| P(2) | -0.15391(10) | 0.19208(9) | 0.81122(6) | 0.0190(2) |
| P(1) | -0.20235(10) | 0.01404(9) | 0.68961(6) | 0.0177(2) |
| Se(2) | 0.04746(4) | 0.22127(4) | 0.77192(3) | 0.02601(13) |
| Se(1) | -0.18393(4) | 0.14144(4) | 0.58076(2) | 0.02253(12) |
| N(1) | -0.1966(3) | 0.0652(3) | 0.7810(2) | 0.0214(7) |
| N(2) | 0.1618(3) | 0.2688(3) | 0.5684(2) | 0.0226(7) |
| C(1) | -0.3696(4) | -0.0265(4) | 0.6820(3) | 0.0211(8) |
| C(2) | -0.4578(4) | -0.0167(4) | 0.7515(3) | 0.0264(8) |
| C(3) | -0.5849(4) | -0.0482(4) | 0.7468(3) | 0.0318(10) |
| C(4) | -0.6249(4) | -0.0895(4) | 0.6726(3) | 0.0313(10) |
| C(5) | -0.5364(4) | -0.1025(4) | 0.6037(3) | 0.0285(9) |
| C(6) | -0.4081(4) | -0.0713(4) | 0.6081(3) | 0.0250(8) |
| C(7) | -0.0714(4) | -0.1475(4) | 0.6844(2) | 0.0207(7) |
| C(8) | 0.0373(4) | -0.1723(4) | 0.6262(3) | 0.0240(8) |
| C(9) | 0.1352(4) | -0.2977(4) | 0.6265(3) | 0.0310(9) |
| C(10) | 0.1223(5) | -0.3969(4) | 0.6838(3) | 0.0316(9) |
| C(11) | 0.0149(5) | -0.3727(4) | 0.7429(3) | 0.0330(10) |
| C(12) | -0.0819(4) | -0.2472(4) | 0.7435(3) | 0.0290(9) |
| C(13) | -0.1542(4) | 0.1748(4) | 0.9239(3) | 0.0237(8) |
| C(14) | -0.1215(6) | 0.2703(5) | 0.9697(3) | 0.0383(11) |
| C(15) | -0.1173(6) | 0.2568(6) | 1.0562(3) | 0.0480(13) |
| C(16) | -0.1452(5) | 0.1477(6) | 1.0968(3) | 0.0424(12) |
| C(17) | -0.1774(5) | 0.0520(5) | 1.0518(3) | 0.0408(11) |
| C(18) | -0.1825(5) | 0.0649(5) | 0.9654(3) | 0.0315(9) |
| C(19) | -0.2963(4) | 0.3421(4) | 0.7870(2) | 0.0237(8) |
| C(20) | -0.2744(5) | 0.4598(4) | 0.7541(3) | 0.0335(10) |
| C(21) | -0.3895(6) | 0.5712(5) | 0.7392(3) | 0.0409(11) |
| C(22) | -0.5243(5) | 0.5659(5) | 0.7582(3) | 0.0408(11) |
| C(23) | -0.5470(5) | 0.4482(5) | 0.7908(4) | 0.0404(11) |

Tabelle 34: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(24) | -0.4340(4) | 0.3365(4) | 0.8048(3) | 0.0338(10) |
| C(25) | 0.1331(4) | 0.3533(4) | 0.5016(3) | 0.0262(8) |
| C(26) | 0.2225(4) | 0.4270(4) | 0.4712(3) | 0.0273(9) |
| C(27) | 0.3510(4) | 0.4130(4) | 0.5105(3) | 0.0221(8) |
| C(28) | 0.3840(4) | 0.3205(4) | 0.5782(3) | 0.0239(8) |
| C(29) | 0.2878(4) | 0.2527(4) | 0.6049(3) | 0.0241(8) |
| C(30) | 0.4420(4) | 0.4963(4) | 0.4806(3) | 0.0241(8) |
| N(1L) | -0.6533(6) | 0.3021(7) | 1.0079(4) | 0.087(2) |
| O(1LA) | -0.863(3) | 0.425(3) | 0.9874(18) | 0.191(9) |
| C(1LA) | -0.7878(15) | 0.3374(14) | 0.9790(9) | 0.058(3) |
| C(2LA) | -0.575(3) | 0.129(2) | 1.0224(16) | 0.112(7) |
| C(3LA) | -0.596(2) | 0.4255(16) | 1.0162(13) | 0.102(6) |
| C(3LB) | -0.540(2) | 0.2347(19) | 1.0343(12) | 0.088(5) |
| O(1LB) | -0.578(3) | 0.120(3) | 0.9390(17) | 0.185(9) |
| C(1LB) | -0.676(5) | 0.216(5) | 0.943(3) | 0.199(15) |
| C(2LB) | -0.800(3) | 0.377(3) | 1.038(2) | 0.150(10) |

Tabelle 35: Bindungsabstände [pm] in **8**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(2) | 195.6(6) | Cu(1)–Se(1) | 229.7(6) |
| Cu(1)–Se(2) | 234.5(6) | P(2)–N(1) | 159.0(5) |
| P(2)–C(13) | 177.7(6) | P(2)–C(19) | 179.3(6) |
| P(2)–Se(2) | 210.9(6) | P(1)–N(1) | 158.0(5) |
| P(1)–C(1) | 178.1(6) | P(1)–C(7) | 180.2(6) |
| P(1)–Se(1) | 212.7(6) | N(2)–C(25) | 130.9(6) |
| N(2)–C(29) | 132.2(6) | C(1)–C(2) | 135.8(7) |
| C(1)–C(6) | 138.4(7) | C(2)–C(3) | 135.5(7) |
| C(3)–C(4) | 137.6(8) | C(4)–C(5) | 135.1(7) |
| C(5)–C(6) | 136.4(7) | C(7)–C(8) | 135.1(7) |
| C(7)–C(12) | 136.7(7) | C(8)–C(9) | 137.8(7) |
| C(9)–C(10) | 135.1(7) | C(10)–C(11) | 135.2(8) |
| C(11)–C(12) | 137.6(7) | C(13)–C(18) | 136.4(7) |
| C(13)–C(14) | 137.5(7) | C(14)–C(15) | 136.5(8) |
| C(15)–C(16) | 134.9(8) | C(16)–C(17) | 136.8(9) |
| C(17)–C(18) | 136.3(7) | C(19)–C(20) | 136.0(7) |
| C(19)–C(24) | 136.1(7) | C(20)–C(21) | 137.4(7) |
| C(21)–C(22) | 133.5(8) | C(22)–C(23) | 136.2(8) |
| C(23)–C(24) | 136.2(7) | C(25)–C(26) | 135.5(6) |
| C(26)–C(27) | 136.8(7) | C(27)–C(28) | 136.9(7) |
| C(27)–C(30) | 143.8(6) | C(28)–C(29) | 135.0(6) |
| C(30)–C(30)#1 | 131.2(9) | N(1L)–C(3LB) | 118.9(18) |
| N(1L)–C(1LA) | 132.8(15) | N(1L)–C(1LB) | 147(5) |
| N(1L)–C(3LA) | 154.3(10) | N(1L)–C(2LB) | 149(3) |
| N(1L)–C(2LA) | 174(2) | O(1LA)–C(1LA) | 100(3) |
| O(1LB)–C(1LB) | 117(4) | | |

Tabelle 36: Bindungswinkel [°] in **8**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-Se(1) | 132.58(19) | N(2)-Cu(1)-Se(2) | 104.65(19) |
| Se(1)-Cu(1)-Se(2) | 122.38(12) | N(1)-P(2)-C(13) | 105.9(3) |
| N(1)-P(2)-C(19) | 110.0(3) | C(13)-P(2)-C(19) | 103.9(3) |
| N(1)-P(2)-Se(2) | 118.71(19) | C(13)-P(2)-Se(2) | 107.16(19) |
| C(19)-P(2)-Se(2) | 110.0(3) | N(1)-P(1)-C(1) | 107.5(2) |
| N(1)-P(1)-C(7) | 108.3(3) | C(1)-P(1)-C(7) | 102.5(3) |
| N(1)-P(1)-Se(1) | 119.4(2) | C(1)-P(1)-Se(1) | 107.13(19) |
| C(7)-P(1)-Se(1) | 110.6(2) | P(2)-Se(2)-Cu(1) | 94.31(16) |
| P(1)-Se(1)-Cu(1) | 95.95(17) | P(1)-N(1)-P(2) | 131.4(2) |
| C(25)-N(2)-C(29) | 116.8(3) | C(25)-N(2)-Cu(1) | 121.6(3) |
| C(29)-N(2)-Cu(1) | 120.0(3) | C(2)-C(1)-C(6) | 120.1(4) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 118.6(4) | C(6)-C(1)-P(1) | 121.3(3) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.2(4) | C(2)-C(3)-C(4) | 120.7(4) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 120.6(4) | C(4)-C(5)-C(6) | 119.1(4) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 120.3(4) | C(8)-C(7)-C(12) | 119.4(4) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 122.8(3) | C(12)-C(7)-P(1) | 117.8(4) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 119.9(4) | C(10)-C(9)-C(8) | 120.5(5) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 120.1(4) | C(10)-C(11)-C(12) | 119.6(4) |
| C(7)-C(12)-C(11) | 120.5(5) | C(18)-C(13)-C(14) | 119.6(4) |
| C(18)-C(13)-P(2) | 120.3(4) | C(14)-C(13)-P(2) | 120.1(4) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 120.9(5) | C(16)-C(15)-C(14) | 119.1(5) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.4(5) | C(18)-C(17)-C(16) | 120.9(5) |
| C(17)-C(18)-C(13) | 119.1(5) | C(20)-C(19)-C(24) | 118.9(4) |
| C(20)-C(19)-P(2) | 124.2(4) | C(24)-C(19)-P(2) | 116.9(4) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 120.5(5) | C(22)-C(21)-C(20) | 120.3(5) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 119.4(4) | C(24)-C(23)-C(22) | 120.8(5) |
| C(19)-C(24)-C(23) | 120.0(5) | N(2)-C(25)-C(26) | 123.5(4) |
| C(25)-C(26)-C(27) | 119.6(4) | C(26)-C(27)-C(28) | 117.0(4) |
| C(26)-C(27)-C(30) | 119.4(4) | C(28)-C(27)-C(30) | 123.6(4) |
| C(29)-C(28)-C(27) | 119.4(4) | N(2)-C(29)-C(28) | 123.6(4) |
| C(30)#1-C(30)-C(27) | 124.7(5) | C(3LB)-N(1L)-C(1LA) | 160.8(13) |
| C(3LB)-N(1L)-C(1LB) | 99(2) | C(1LA)-N(1L)-C(1LB) | 66.7(19) |

Tabelle 36: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| C(3LB)-N(1L)-C(3LA) | 87.4(13) | C(1LA)-N(1L)-C(3LA) | 111.8(11) |
| C(1LB)-N(1L)-C(3LA) | 140.0(18) | C(3LB)-N(1L)-C(2LB) | 140.9(17) |
| C(1LA)-N(1L)-C(2LB) | 42.6(14) | C(1LB)-N(1L)-C(2LB) | 106(2) |
| C(3LA)-N(1L)-C(2LB) | 91.1(15) | C(3LB)-N(1L)-C(2LA) | 45.9(11) |
| C(1LA)-N(1L)-C(2LA) | 115.0(12) | C(1LB)-N(1L)-C(2LA) | 61.9(19) |
| C(3LA)-N(1L)-C(2LA) | 133.1(12) | C(2LB)-N(1L)-C(2LA) | 126.4(15) |
| O(1LA)-C(1LA)-N(1L) | 126(2) | O(1LB)-C(1LB)-N(1L) | 111(4) |

#1 -x+1,-y+1,-z+1

## 5.10 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [($\eta^2$-dppaS$_2$)Cu($\eta^2$-2, 2‘-bpy)] 9

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{34}H_{28}CuN_3P_2S_2$ |
| Molekulargewicht [g · mol$^{-1}$] | 1336.39 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1$/n |
| Gitterkonstanten | a = 9.5952(19) Å, $\alpha$ = 90 ° |
| | b = 18.700(4) Å, $\beta$ = 102.90(3) ° |
| | c = 17.677(4) Å, $\gamma$ = 90 ° |
| Volumen | 3091.8(11) Å$^3$ |
| Formeleinheiten | 4 |
| Röntgenographische Dichte [g · cm$^{-3}$] | 1.435 |
| Absorptionskoeffizient [mm$^{-1}$] | 0.974 |
| F(000) | 1376 |
| Messbereich 2$\theta$ | 2.18– 24.65° |
| Indexbereiche | $-11 \leq$ h $\leq 11$ |
| | $-21 \leq$ k $\leq 21$ |
| | $-20 \leq$ l $\leq 14$ |
| Gemessene Reflexe | 11734 |
| Unabhängige Reflexe | 5101 |
| Beobachtete Reflexe [I > 2$\sigma$] | 3874 |
| $R_{int}$ | 0.0698 |
| Parameter | 379 |
| R1; wR2[I>2$\sigma$(I)] | 0.0535; 0.1264 |

Tabelle 38: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **9**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | 1.20956(6) | -0.15453(3) | 0.51484(4) | 0.02235(17) |
| S(1) | 1.40080(12) | -0.22004(6) | 0.57794(7) | 0.0197(3) |
| S(2) | 1.03398(12) | -0.20675(6) | 0.42267(7) | 0.0213(3) |
| P(1) | 1.36621(12) | -0.30345(6) | 0.50437(7) | 0.0170(3) |
| P(2) | 1.05893(12) | -0.30389(6) | 0.47250(7) | 0.0164(3) |
| N(1) | 1.2129(4) | -0.3413(2) | 0.4885(2) | 0.0198(8) |
| N(2) | 1.2656(4) | -0.0536(2) | 0.4814(3) | 0.0238(9) |
| N(3) | 1.1333(4) | -0.0888(2) | 0.5925(2) | 0.0208(8) |
| C(1) | 1.4923(5) | -0.3739(2) | 0.5430(3) | 0.0177(9) |
| C(2) | 1.5827(5) | -0.4040(3) | 0.4993(3) | 0.0229(10) |
| C(3) | 1.6765(5) | -0.4581(3) | 0.5310(3) | 0.0299(12) |
| C(4) | 1.6844(5) | -0.4814(3) | 0.6060(3) | 0.0289(12) |
| C(5) | 1.5955(6) | -0.4520(3) | 0.6497(3) | 0.0302(11) |
| C(6) | 1.4996(5) | -0.3991(3) | 0.6180(3) | 0.0244(10) |
| C(7) | 1.4092(5) | -0.2758(2) | 0.4138(3) | 0.0201(10) |
| C(8) | 1.5119(5) | -0.2224(3) | 0.4135(3) | 0.0225(10) |
| C(9) | 1.5490(5) | -0.2033(3) | 0.3454(3) | 0.0276(11) |
| C(10) | 1.4850(6) | -0.2371(3) | 0.2763(3) | 0.0282(11) |
| C(11) | 1.3839(5) | -0.2889(3) | 0.2755(3) | 0.0291(11) |
| C(12) | 1.3447(5) | -0.3088(3) | 0.3443(3) | 0.0228(10) |
| C(13) | 0.9391(5) | -0.3673(2) | 0.4117(3) | 0.0174(9) |
| C(14) | 0.9750(5) | -0.4395(2) | 0.4185(3) | 0.0225(10) |
| C(15) | 0.8858(6) | -0.4902(3) | 0.3728(3) | 0.0275(11) |
| C(16) | 0.7647(5) | -0.4680(3) | 0.3218(3) | 0.0288(11) |
| C(17) | 0.7286(5) | -0.3963(3) | 0.3144(3) | 0.0278(11) |
| C(18) | 0.8158(5) | -0.3460(3) | 0.3592(3) | 0.0249(10) |
| C(19) | 0.9993(5) | -0.2999(2) | 0.5637(3) | 0.0180(9) |
| C(20) | 1.0936(5) | -0.3128(2) | 0.6341(3) | 0.0226(10) |
| C(21) | 1.0480(5) | -0.3081(3) | 0.7030(3) | 0.0248(10) |
| C(22) | 0.9066(5) | -0.2910(3) | 0.7023(3) | 0.0245(10) |

Tabelle 38: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(23) | 0.8116(5) | -0.2785(3) | 0.6322(3) | 0.0269(11) |
| C(24) | 0.8563(5) | -0.2826(3) | 0.5625(3) | 0.0235(10) |
| C(25) | 1.3346(5) | -0.0394(3) | 0.4252(3) | 0.0293(11) |
| C(26) | 1.3595(6) | 0.0292(3) | 0.4024(3) | 0.0323(12) |
| C(27) | 1.3047(6) | 0.0858(3) | 0.4370(3) | 0.0333(12) |
| C(28) | 1.2330(6) | 0.0725(3) | 0.4949(3) | 0.0298(12) |
| C(29) | 1.2185(5) | 0.0015(2) | 0.5183(3) | 0.0214(10) |
| C(30) | 1.1508(5) | -0.0178(2) | 0.5832(3) | 0.0212(10) |
| C(31) | 1.1099(6) | 0.0323(3) | 0.6318(3) | 0.0294(12) |
| C(32) | 1.0507(6) | 0.0087(3) | 0.6928(4) | 0.0340(13) |
| C(33) | 1.0329(5) | -0.0633(3) | 0.7017(3) | 0.0299(12) |
| C(34) | 1.0748(5) | -0.1105(3) | 0.6513(3) | 0.0269(11) |

Tabelle 39: Bindungsabstände [pm] in **9**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(2) | 208.4(4) | Cu(1)–N(3) | 209.3(4) |
| Cu(1)–S(1) | 228.01(14) | Cu(1)–S(2) | 228.50(15) |
| S(1)–P(1) | 201.04(17) | S(2)–P(2) | 200.98(17) |
| P(1)–N(1) | 160.0(4) | P(1)–C(7) | 181.5(5) |
| P(1)–C(1) | 181.5(5) | P(2)–N(1) | 160.2(4) |
| P(2)–C(13) | 182.6(5) | P(2)–C(19) | 182.8(5) |
| N(2)–C(25) | 133.8(7) | N(2)–C(29) | 135.0(6) |
| N(3)–C(34) | 134.9(7) | N(3)–C(30) | 135.4(6) |
| C(1)–C(6) | 139.5(7) | C(1)–C(2) | 140.2(6) |
| C(2)–C(3) | 138.7(7) | C(3)–C(4) | 138.2(8) |
| C(4)–C(5) | 138.5(7) | C(5)–C(6) | 138.2(7) |
| C(7)–C(12) | 139.1(7) | C(7)–C(8) | 140.4(7) |
| C(8)–C(9) | 137.7(7) | C(9)–C(10) | 139.1(8) |
| C(10)–C(11) | 136.9(7) | C(11)–C(12) | 140.2(7) |
| C(13)–C(18) | 138.9(7) | C(13)–C(14) | 139.2(6) |
| C(14)–C(15) | 140.5(7) | C(15)–C(16) | 136.7(8) |
| C(16)–C(17) | 138.4(7) | C(17)–C(18) | 138.4(7) |
| C(19)–C(20) | 138.6(7) | C(19)–C(24) | 140.5(6) |
| C(20)–C(21) | 138.7(7) | C(21)–C(22) | 139.1(7) |
| C(22)–C(23) | 138.5(8) | C(23)–C(24) | 139.4(7) |
| C(25)–C(26) | 138.2(7) | C(26)–C(27) | 138.2(8) |
| C(27)–C(28) | 137.8(8) | C(28)–C(29) | 140.8(7) |
| C(29)–C(30) | 148.4(7) | C(30)–C(31) | 138.5(7) |
| C(31)–C(32) | 139.8(8) | C(32)–C(33) | 137.2(8) |
| C(33)–C(34) | 137.6(7) | | |

Tabelle 40: Bindungswinkel [°] in **9**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-N(3) | 78.72(16) | N(2)-Cu(1)-S(1) | 113.25(11) |
| N(3)-Cu(1)-S(1) | 110.83(12) | N(2)-Cu(1)-S(2) | 112.39(13) |
| N(3)-Cu(1)-S(2) | 114.11(11) | S(1)-Cu(1)-S(2) | 120.27(5) |
| P(1)-S(1)-Cu(1) | 95.84(6) | P(2)-S(2)-Cu(1) | 94.41(6) |
| N(1)-P(1)-C(7) | 110.7(2) | N(1)-P(1)-C(1) | 104.8(2) |
| C(7)-P(1)-C(1) | 105.9(2) | N(1)-P(1)-S(1) | 117.96(15) |
| C(7)-P(1)-S(1) | 108.19(16) | C(1)-P(1)-S(1) | 108.64(17) |
| N(1)-P(2)-C(13) | 104.8(2) | N(1)-P(2)-C(19) | 108.6(2) |
| C(13)-P(2)-C(19) | 105.4(2) | N(1)-P(2)-S(2) | 119.16(15) |
| C(13)-P(2)-S(2) | 109.34(16) | C(19)-P(2)-S(2) | 108.64(15) |
| P(1)-N(1)-P(2) | 127.9(2) | C(25)-N(2)-C(29) | 118.8(4) |
| C(25)-N(2)-Cu(1) | 126.3(3) | C(29)-N(2)-Cu(1) | 114.7(3) |
| C(34)-N(3)-C(30) | 118.2(4) | C(34)-N(3)-Cu(1) | 126.5(3) |
| C(30)-N(3)-Cu(1) | 115.2(3) | C(6)-C(1)-C(2) | 118.9(4) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 119.4(3) | C(2)-C(1)-P(1) | 121.8(4) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.7(5) | C(4)-C(3)-C(2) | 120.6(5) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 120.1(5) | C(6)-C(5)-C(4) | 119.7(5) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 121.0(5) | C(12)-C(7)-C(8) | 119.1(4) |
| C(12)-C(7)-P(1) | 120.5(4) | C(8)-C(7)-P(1) | 120.3(4) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 120.5(5) | C(8)-C(9)-C(10) | 120.0(5) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 120.3(5) | C(10)-C(11)-C(12) | 120.4(5) |
| C(7)-C(12)-C(11) | 119.7(5) | C(18)-C(13)-C(14) | 119.6(4) |
| C(18)-C(13)-P(2) | 122.5(4) | C(14)-C(13)-P(2) | 117.9(4) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 119.8(5) | C(16)-C(15)-C(14) | 119.6(5) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.9(5) | C(16)-C(17)-C(18) | 119.9(5) |
| C(17)-C(18)-C(13) | 120.2(5) | C(20)-C(19)-C(24) | 119.5(4) |
| C(20)-C(19)-P(2) | 120.9(3) | C(24)-C(19)-P(2) | 119.5(4) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 120.4(4) | C(20)-C(21)-C(22) | 120.3(5) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 119.5(5) | C(22)-C(23)-C(24) | 120.7(5) |
| C(23)-C(24)-C(19) | 119.4(5) | N(2)-C(25)-C(26) | 123.1(5) |
| C(25)-C(26)-C(27) | 118.3(5) | C(28)-C(27)-C(26) | 119.5(5) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 119.1(5) | N(2)-C(29)-C(28) | 120.9(5) |

Tabelle 40: Fortsetzung

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-C(29)-C(30) | 116.1(4) | C(28)-C(29)-C(30) | 123.0(4) |
| N(3)-C(30)-C(31) | 121.9(5) | N(3)-C(30)-C(29) | 114.8(4) |
| C(31)-C(30)-C(29) | 123.3(4) | C(30)-C(31)-C(32) | 119.0(5) |
| C(33)-C(32)-C(31) | 118.7(5) | C(32)-C(33)-C(34) | 119.5(5) |
| N(3)-C(34)-C(33) | 122.6(5) | | |

## 5.11 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-2, 2‘-dpe})]$

| | |
|---|---|
| Summenformel | $C_{60}H_{50}Cu_2N_4P_4Se_4$ |
| Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$] | 1393.84 |
| Temperatur | 133(2)K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| Gitterkonstanten | a = 8.9628(9) Å, $\alpha$ = 90 ° |
| | b = 24.261(4) Å, $\beta$ = 96.085(9) ° |
| | c = 13.0054(16) Å, $\gamma$ = 90 ° |
| Volumen | 2812.1(6) $Å^3$ |
| Formeleinheiten | 2 |
| Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$] | 1.646 |
| Absorptionskoeffizient [$mm^{-1}$] | 3.502 |
| F(000) | 1384 |
| Messbereich $2\theta$ | 1.68– 22.21° |
| Indexbereiche | $-9 \leq h \leq 9$ |
| | $-25 \leq k \leq 25$ |
| | $-13 \leq l \leq 13$ |
| Gemessene Reflexe | 11351 |
| Unabhängige Reflexe | 3472 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$] | 2258 |
| $R_{int}$ | 0.1142 |
| Parameter | 334 |
| R1; wR2[$I>2\sigma(I)$] | 0.0479; 0.1029 |

Tabelle 42: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **10**

| Atom | x | y | z | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu(1) | -1.07332(14) | 0.11351(4) | 0.18183(8) | 0.0326(3) |
| Se(2) | -0.85466(12) | 0.06424(4) | 0.24768(7) | 0.0357(3) |
| Se(1) | -1.10943(11) | 0.20830(4) | 0.18884(7) | 0.0355(3) |
| P(2) | -0.7649(3) | 0.12835(9) | 0.35363(16) | 0.0276(6) |
| P(1) | -0.8696(3) | 0.22123(9) | 0.22231(15) | 0.0282(6) |
| N(1) | -0.7806(9) | 0.1904(3) | 0.3199(5) | 0.0296(18) |
| N(2) | -1.2233(9) | 0.0574(3) | 0.1207(5) | 0.0309(18) |
| C(1) | -0.8364(10) | 0.2934(4) | 0.2492(6) | 0.031(2) |
| C(2) | -0.7521(12) | 0.3098(4) | 0.3408(7) | 0.038(2) |
| C(3) | -0.7286(12) | 0.3652(4) | 0.3612(8) | 0.046(3) |
| C(4) | -0.7829(13) | 0.4047(4) | 0.2942(9) | 0.051(3) |
| C(5) | -0.8695(14) | 0.3899(4) | 0.2028(9) | 0.055(3) |
| C(6) | -0.8960(13) | 0.3343(4) | 0.1810(7) | 0.045(3) |
| C(7) | -0.7751(11) | 0.2067(3) | 0.1074(6) | 0.030(2) |
| C(8) | -0.6247(12) | 0.1984(4) | 0.1175(7) | 0.043(3) |
| C(9) | -0.5475(13) | 0.1888(4) | 0.0298(8) | 0.050(3) |
| C(10) | -0.6294(14) | 0.1869(4) | -0.0665(8) | 0.046(3) |
| C(11) | -0.7777(15) | 0.1948(5) | -0.0778(7) | 0.057(3) |
| C(12) | -0.8587(12) | 0.2047(4) | 0.0099(7) | 0.047(3) |
| C(13) | -0.8399(10) | 0.1204(4) | 0.4776(6) | 0.029(2) |
| C(14) | -0.8645(12) | 0.0690(4) | 0.5166(7) | 0.039(2) |
| C(15) | -0.9161(12) | 0.0636(5) | 0.6163(7) | 0.049(3) |
| C(16) | -0.9373(13) | 0.1095(5) | 0.6720(8) | 0.053(3) |
| C(17) | -0.9219(16) | 0.1604(5) | 0.6330(8) | 0.070(4) |
| C(18) | -0.8672(14) | 0.1672(4) | 0.5343(7) | 0.053(3) |
| C(19) | -0.5675(11) | 0.1145(4) | 0.3844(6) | 0.031(2) |
| C(20) | -0.5148(13) | 0.0613(5) | 0.4011(7) | 0.047(3) |
| C(21) | -0.3633(16) | 0.0522(6) | 0.4218(8) | 0.060(3) |
| C(22) | -0.2623(15) | 0.0926(7) | 0.4297(9) | 0.068(4) |
| C(23) | -0.3105(13) | 0.1464(6) | 0.4146(7) | 0.057(3) |

Tabelle 42: Fortsetzung

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C(24) | -0.4641(13) | 0.1579(5) | 0.3913(6) | 0.045(3) |
| C(25) | -1.3550(11) | 0.0543(4) | 0.1621(7) | 0.035(2) |
| C(26) | -1.4452(13) | 0.0086(4) | 0.1518(7) | 0.049(3) |
| C(27) | -1.4024(13) | -0.0363(4) | 0.0981(8) | 0.049(3) |
| C(28) | -1.2687(12) | -0.0337(4) | 0.0535(7) | 0.039(2) |
| C(29) | -1.1779(10) | 0.0137(3) | 0.0648(6) | 0.027(2) |
| C(30) | -1.0383(11) | 0.0199(4) | 0.0201(6) | 0.029(2) |

Tabelle 43: Bindungsabstände [pm] in **10**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu(1)–N(2) | 201.6(7) | Cu(1)–Se(1) | 232.55(14) |
| Cu(1)–Se(2) | 237.63(16) | Se(2)–P(2) | 217.5(2) |
| Se(1)–P(1) | 217.1(3) | P(2)–N(1) | 157.1(7) |
| P(2)–C(19) | 180.4(10) | P(2)–C(13) | 182.2(8) |
| P(1)–N(1) | 161.0(7) | P(1)–C(1) | 180.5(9) |
| P(1)–C(7) | 182.8(8) | N(2)–C(25) | 135.1(11) |
| N(2)–C(29) | 137.2(10) | C(1)–C(2) | 139.8(13) |
| C(1)–C(6) | 139.9(13) | C(2)–C(3) | 138.0(13) |
| C(3)–C(4) | 135.1(15) | C(4)–C(5) | 139.5(17) |
| C(5)–C(6) | 139.2(14) | C(7)–C(8) | 135.6(13) |
| C(7)–C(12) | 140.4(13) | C(8)–C(9) | 141.4(13) |
| C(9)–C(10) | 138.3(15) | C(10)–C(11) | 133.5(15) |
| C(11)–C(12) | 143.5(14) | C(13)–C(14) | 137.4(12) |
| C(13)–C(18) | 138.8(13) | C(14)–C(15) | 142.8(13) |
| C(15)–C(16) | 135.3(14) | C(16)–C(17) | 134.7(15) |
| C(17)–C(18) | 143.2(13) | C(19)–C(20) | 138.3(13) |
| C(19)–C(24) | 139.9(14) | C(20)–C(21) | 137.4(16) |
| C(21)–C(22) | 133.1(18) | C(22)–C(23) | 138.3(17) |
| C(23)–C(24) | 140.6(15) | C(25)–C(26) | 137.2(14) |
| C(26)–C(27) | 137.0(13) | C(27)–C(28) | 138.8(14) |
| C(28)–C(29) | 140.6(13) | C(29)–C(30) | 144.3(12) |
| C(30)–C(30)#1 | 132.2(17) | | |

Tabelle 44: Bindungswinkel [°] in **10**

| | | | |
|---|---|---|---|
| N(2)-Cu(1)-Se(1) | 126.4(2) | N(2)-Cu(1)-Se(2) | 107.0(2) |
| Se(1)-Cu(1)-Se(2) | 126.60(6) | P(2)-Se(2)-Cu(1) | 95.98(8) |
| P(1)-Se(1)-Cu(1) | 90.68(7) | N(1)-P(2)-C(19) | 107.3(4) |
| N(1)-P(2)-C(13) | 108.5(4) | C(19)-P(2)-C(13) | 103.2(4) |
| N(1)-P(2)-Se(2) | 119.5(3) | C(19)-P(2)-Se(2) | 107.2(3) |
| C(13)-P(2)-Se(2) | 109.8(3) | N(1)-P(1)-C(1) | 103.9(4) |
| N(1)-P(1)-C(7) | 108.7(4) | C(1)-P(1)-C(7) | 105.3(4) |
| N(1)-P(1)-Se(1) | 119.2(3) | C(1)-P(1)-Se(1) | 108.6(3) |
| C(7)-P(1)-Se(1) | 110.1(3) | P(2)-N(1)-P(1) | 133.4(5) |
| C(25)-N(2)-C(29) | 119.2(8) | C(25)-N(2)-Cu(1) | 117.0(6) |
| C(29)-N(2)-Cu(1) | 120.6(6) | C(2)-C(1)-C(6) | 118.3(9) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 120.3(7) | C(6)-C(1)-P(1) | 121.4(7) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.9(10) | C(4)-C(3)-C(2) | 121.9(10) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 119.8(9) | C(6)-C(5)-C(4) | 119.3(10) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 120.8(10) | C(8)-C(7)-C(12) | 120.8(8) |
| C(8)-C(7)-P(1) | 119.5(6) | C(12)-C(7)-P(1) | 119.8(8) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 120.9(9) | C(10)-C(9)-C(8) | 118.5(11) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 121.4(9) | C(10)-C(11)-C(12) | 121.2(10) |
| C(7)-C(12)-C(11) | 117.2(10) | C(14)-C(13)-C(18) | 120.1(8) |
| C(14)-C(13)-P(2) | 120.8(7) | C(18)-C(13)-P(2) | 119.1(7) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 119.9(9) | C(16)-C(15)-C(14) | 119.2(10) |
| C(17)-C(16)-C(15) | 121.8(9) | C(16)-C(17)-C(18) | 120.1(11) |
| C(13)-C(18)-C(17) | 118.6(10) | C(20)-C(19)-C(24) | 118.7(10) |
| C(20)-C(19)-P(2) | 121.3(8) | C(24)-C(19)-P(2) | 120.0(8) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 119.6(11) | C(22)-C(21)-C(20) | 123.1(13) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 119.1(12) | C(22)-C(23)-C(24) | 120.0(12) |
| C(19)-C(24)-C(23) | 119.5(11) | N(2)-C(25)-C(26) | 122.5(8) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 119.9(9) | C(26)-C(27)-C(28) | 118.6(9) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 120.6(9) | N(2)-C(29)-C(28) | 119.2(8) |
| N(2)-C(29)-C(30) | 116.8(8) | C(28)-C(29)-C(30) | 124.0(8) |
| C(30)#1-C(30)-C(29) | 126.3(11) | | |

#1 -x-2,-y,-z

# 6 Zusammenfasung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war der Aufbau neuer Gerüststrukturen mit Organoamin-Liganden. Um den Aufbau größerer Strukturen zu ermöglichen, wurde als Ligandensystem die Gruppe der zweizähnige Organoamine, die zwei Metallatome verbrücken können, ausgewählt. Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das 4,4‘-Bipyridin.
Co-Liganden haben einen großen Einfluss auf die entstehenden Strukturen. Als Co-Ligandensystem wird das dppaE$_2^{\ominus}$-Ligandensystem gewählt. Dieses kann zwei gleiche oder unterschiedliche Chalkogenatome als Donoratome besitzen.
Bei Umsetzungen von Kupfer mit Organoaminen und u. U. weiteren Liganden wurden, wie in der Einleitung ausgeführt, die folgenden Strukturelemente erhalten [4]:

- Lineare Ketten, teilweise durch Gegenionen oder weitere Liganden zu Schichten verknüpft,
- Zickzack-Ketten von Kupfer und einem Co-Ligand, die durch 4,4‘-bpy verknüpft sind,
- quadratische Gitternetzstrukturen,
- leiterähnliche Strukturen,
- diamantartige Gerüste,
- Ringstrukturen, wie in Verbindung 6,

Bei einigen dieser Gerüstaufbauten durchdringen sich mehrere der entsprechenden Gerüste. Bei anderen sind Lücken durch Gegenionen oder Lösungsmittel gefüllt.
Ein neuer Gerüstaufbau sind die in den Verbindungen $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty$ und $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{‘-bpy})]_\infty * \text{THF}$ vorkommenden treppenartigen eindimensionalen Ketten. Dimere $(\text{dppaOE})_2\text{Cu}_2$-Einheiten werden durch 4,4‘-Bipyridin verknüpft. Jeder 4,4‘-bpy-Ligand bildet, um bei der Metapher der Treppe zu bleiben, eine längere Stufe, die dimere Einheit ist für den Höhenunterschied zwischen den Stufen verantwortlich.
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Klärung der Fragestellung, wie sich eine hypothetische „(dppaE$_2$)Cu$^{+\mathrm{I}}$“-Einheit mit der Koordinationszahl 2 verhält, wenn zusätzliche Liganden zur Verfügung gestellt werden. Dass diese Einheit mehrkernige Komplexe bilden kann, ist aus der Arbeiten von *Dinger* bekannt [31].
Es gelang, verschiedene neue Verbindungen, die sowohl die „(dppaE$_2$)Cu“-Einheit als auch

einen Organoamin-Liganden enthalten, darzustellen und ihre Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Dabei wurden, je nachdem, ob der dppa$E_2$-Ligand gleiche oder unterschiedliche Donoratome hatte, zwei Strukturtypen gefunden. Der erste Typ entsteht bei gleichen Donoratomen. Zwei „(dppa$E_2$)$Cu^{+I}$“-Einheiten werden durch einen Organoamin-Liganden verbrückt. Die $Cu^{+I}$-Atome haben eine trigonal-planare Koordination.

Die Verbindungen [(($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-bpy)] 1, [(($\eta^2$-dppa$Se_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-bpy)] $*$ DMF 2, [(($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-dpe)] $*$ 2 DMF 7, [(($\eta^2$-dppa$Se_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-dpe)] $*$ 2 DMF 8 und [(($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu)$_2$ ($\mu$-2, 2‘-dpe)] 10 wie auch die nicht vollständig charakterisierbare Verbindung [((dppa$S_2$)Cu)$_2$(dpp)] sind nach diesem ersten Typ aufgebaut.

Der zweite Strukturtyp entsteht, wenn der dppa$E_2^{\ominus}$-Ligand unterschiedliche Chalkogendonoratome besitzt. Dabei entstehen die oben beschriebenen treppenartigen eindimensionalen Ketten. Die Verbindungen [(($\mu$-$\eta^2$:$\eta^1$-dppaOSe)Cu)$_2$ ($\mu$-4, 4‘-bpy)]$_\infty$ 4 und [(($\mu$-$\eta^2$:$\eta^1$-dppaOS)($\eta^2$-dppaOS)Cu$_2$) ($\mu$-4, 4‘-bpy)]$_\infty$ $*$ THF 5 sind so aufgebaut. $Cu^{+I}$ hat in diesen Verbindungen eine tetraedrische oder eine 3+1 Koordination. Die Entstehung der beiden Typen kann mit dem HSAB-Prinzip von *Pearson* erklärt werden.

Mit 2,2‘-Bipyridin war es, wie erwartet, nicht möglich, zwei Metallatome zu verbrücken. Es entstand die Verbindung [($\eta^2$-dppa$S_2$)Cu($\eta^2$-2, 2‘-bpy)] 9, bei der die Koordinationsspäre des $Cu^{+I}$ eines „(dppa$E_2$)$Cu^{+I}$“-Fragments durch die beiden Donoratome eines 2,2‘-bpy-Liganden abgesättigt wurde, so dass $Cu^{+I}$ eine tetraedrische Koordination erlangt.

Bei der Untersuchung entstanden zusätzlich die Verbindungen [Cu(dmf)$_4$][$Cu_3Cl_4$]$_2$ 3 und [CuCl(4, 4‘-bpy)]$_\infty$ 6. Bei [Cu(dmf)$_4$][$Cu_3Cl_4$]$_2$ werden einzelne $Cu^{2+}$-Oktaeder durch unendliche Ketten aus $Cu_3Cl_4$ zu einer Schichtstruktur aufgebaut. Die $Cu^{+I}$-Ionen bilden Dreiecke aus einem tetraedrisch koordinierten und zwei linear koordinierten Kupfer(I)atomen. $Cl^-$ koordiniert entweder $\mu_2$ zwei $Cu^+$ oder $\mu_3$ zwei $Cu^+$ und ein $Cu^{2+}$. In einer Ebene wechseln sich Cu(dmf)$_4$-Schichten und [$Cu_3Cl_4$]$^{\ominus}$-Schichten ab.

Die Verbindung 6 wurde bereits von *Yaghi* und *Li* dargestellt und beschrieben [43]. Zwei „$Cu_2Cl_2$“-Zentren werden durch zwei parallel verlaufende 4,4‘-Bipyridin-Einheiten verbrückt. Dieses Fragment wird durch vier weitere 4,4‘-Bipyridin-Einheiten mit den nächsten vier „$Cu_2Cl_2$“-Zentren verbunden. Es entsteht eine Ringstruktur, bei der sechs 4,4‘-bpy durch Kupfer-Zentren verknüpft sind.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Wie man an den unterschiedlichen Strukturtypen sieht, haben die Chalkogenatome des dppa$E_2^{\ominus}$-Liganden Einfluss auf den Aufbau der Struktur. Durch die hohe Flexibilität von Ligandensystemen mit unterschiedlichen Chalkogenatomen können diese größere Struktu-

ren aufbauen, indem das schwerere und weichere Donoratom $\mu_2$-artig zwei Kupferatome koordiniert.
Eine Veränderung des Organoamin-Liganden dagegen bewirkt kaum eine Änderung der Koordinationsumgebung des $Cu^{+I}$ oder dem „Backbones“ des $dppaE_2^{\ominus}$-Liganden.
Interessant wäre eine Untersuchung der Silber-Analoga zu den dargestellten Verbindungen. Da Silber keine trigonal-planare Koordinationsweise hat, ist zu klären, wie die Struktur von $(dppaE_2)Ag(bpy)$-Komplexen mit gleichen Donoratomen aussieht.

# Verzeichnis der Verbindungen

# Verzeichnis der Verbindungen

| | |
|---|---|
| **1** | $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]$ |
| **2** | $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})] * \text{DMF}$ |
| **3** | $[\text{Cu(dmf)}_4][\text{Cu}_3\text{Cl}_4]_2$ |
| **4** | $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOSe})\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty$ |
| **5** | $[((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-dppaOS})(\eta^2\text{-dppaOS})\text{Cu}_2)\ (\mu\text{-}4,4\text{'-bpy})]_\infty *\ \text{THF}$ |
| **6** | $[\text{CuCl}(4,4\text{'-bpy})]_\infty$ |
| **7** | $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-dpe})] * 2\ \text{DMF}$ |
| **8** | $[((\eta^2\text{-dppaSe}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}4,4\text{'-dpe})] * 2\ \text{DMF}$ |
| **9** | $[(\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu}(\eta^2\text{-}2,2\text{'-bpy})]$ |
| **10** | $[((\eta^2\text{-dppaS}_2)\text{Cu})_2\ (\mu\text{-}2,2\text{'-dpe})]$ |

# Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| | |
|---|---|
| Bpy | Bipyridin |
| 4,4‘-bpy | 4,4‘-Bipyridin |
| 2,2‘-bpy | 2,2‘-Bipyridin |
| 4,4‘-dpe | 1,2-*trans* -Di(4-Pyridyl)-ethylen |
| 2,2‘-dpe | 1,2-*trans* -Di(2-Pyridyl)-ethylen |
| dpp | 1,3-Di(4-Pyridyl-)propan |
| Bu | Butyl |
| DME | Dimethoxyethan |
| DMF | N,N-Dimethylformamid |
| $(dppaS_2)^{\ominus}$ | Bis(diphenylthiophosphorylamid) |
| L | Ligand |
| Me | Methyl |
| Ph | Phenyl |
| Py | Pyridyl |
| *t* | *tertiär* |
| THF | Tetrahydrofuran |

# Abbildungsverzeichnis


1 Die Struktur von $[Cu(4,4'\text{-bpy})(BF_4)(H_2O)_2]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ . . . . . 2
2 Die Struktur von $[Cu(4,4'\text{-bpy})_2(H_2O)_2](ClO_4)_4(4,4'\text{-}H_2bpy)$ . . . . . 3
3 Die Struktur von $[(Cu(CN))_2(4,4'\text{-bpy})]_\infty$ . . . . . 4
4 Das diamant-ähnliche Kationengitter von $[Cu^{+I}(4,4'\text{-bpy})_2(PF_6)]_\infty$ . . . . 5
5 Grenzstrukturformeln von Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)amid) . . . . 6
6 Koordinationsformen des Liganden $(dppaE_2)^\ominus$ [25,26,27,28,29,31] . . . . . 7
7 Reaktionen von $dppaE_2H$ mit CuCl und AgCl . . . . . 7
8 Reaktionen von $dppaOE^\ominus$ mit CuCl und $CuCl_2$ . . . . . 8
9 Die Struktur von $[Cu_3(dppaE_2)_3]$ am Beispiel $[Cu_3(dppaOS)_3]$ . . . . . 9
10 Reaktion zur hypothetischen Spezies „$(dppaE_2)Cu$“ mit Koordinationszahl = 2 . . . . . 11
11 Die Struktur von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]$ 1 . . . . . 14
12 Konformation des sechsgliedrigen $CuS_2P_2N$-Rings in 1. (Zusätzlich sind nur die Ipso-Atome der Phenylringe und das Stickstoffatom des Pyridydringes abgebildet.) . . . . . 16
13 Die Struktur von $[Cu(dmf)_4][Cu_3Cl_4]_2$ . . . . . 17
14 Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-}dppaOSe)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_\infty$ 4 . . . . . 20
15 Die Struktur von $[((\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^1\text{-}dppaOS)(\eta^2\text{-}dppaOS)Cu_2)\ (\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_\infty * THF$ 5 . . . . . 22
16 Vergleich: 4 und 5 . . . . . 23
17 Ausschnitt aus 5, um die verschiedenen Koordinationen der $Cu^{+I}$-Atome zu verdeutlichen. . . . . 23
18 Ausschnitt aus 5, um die verschiedenen Wannen-Konformationen zu zeigen. 24
19 Die Struktur von $[CuCl(4,4'\text{-bpy})]_\infty$ . . . . . 25
20 Die Struktur von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}4,4'\text{-dpe})] * 2$ DMF 7 . . . . . 27
21 Die Struktur von $[((dppaS_2)Cu)_2(dpp)]$ . . . . . 30
22 Die Struktur von $[(\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu(\eta^2\text{-}2,2'\text{-bpy})]$ . . . . . 31
23 Die Struktur von $[((\eta^2\text{-}dppaS_2)Cu)_2\ (\mu\text{-}2,2'\text{-dpe})]$ . . . . . 33

# Tabellenverzeichnis


1 Vergleich ausgewählter Abstände [pm] der Verbindungen 1 und 7 . . . . . 27
2 Vergleich ausgewählter Winkel [°] der Verbindungen 1 und 7 . . . . . 28
3 Vergleich ausgewählter Abstände [pm] der Verbindungen 2 und 8 . . . . . 28
4 Schwingungsellipsoide der Kupfer-Ligand-Einheiten in $[(dppaS_2)Cu_2(dpp)]$ 30
6 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **1** . . . . . 49
7 Bindungsabstände [pm] in **1** . . . . . 51
8 Bindungswinkel [°] in **1** . . . . . 52
10 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **2** . . . . . 54
11 Bindungsabstände [pm] in **2** . . . . . 56
12 Bindungswinkel [°] in **2** . . . . . 57
14 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **3** . . . . . 60
15 Bindungsabstände [pm] in **3** . . . . . 61
16 Bindungswinkel [°] in **3** . . . . . 62
18 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **4** . . . . . 64
19 Bindungsabstände [pm] in **4** . . . . . 67
20 Bindungswinkel [°] in **4** . . . . . 69
22 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **5** . . . . . 73
23 Bindungsabstände [pm] in **5** . . . . . 76
24 Bindungswinkel [°] in **5** . . . . . 78
26 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **6** . . . . . 82
27 Bindungsabstände [pm] in **6** . . . . . 83
28 Bindungswinkel [°] in **6** . . . . . 84
30 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **7** . . . . . 86
31 Bindungsabstände [pm] in **7** . . . . . 88
32 Bindungswinkel [°] in **7** . . . . . 89

34 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **8** . . . . . 92
35 Bindungsabstände [pm] in **8** . . . . . 94
36 Bindungswinkel [°] in **8** . . . . . 95
38 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **9** . . . . . 98
39 Bindungsabstände [pm] in **9** . . . . . 100
40 Bindungswinkel [°] in **9** . . . . . 101
42 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$10^3$Å$^2$] für **10** . . . . . 104
43 Bindungsabstände [pm] in **10** . . . . . 106
44 Bindungswinkel [°] in **10** . . . . . 107

# Literatur


[1] *M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washiza, K. Ogura.* J. Am. Chem. Soc. **116**, 1151 (1994).

[2] *T. Bein* (Hrsg.). „Supramolecular Architecture“, S. 499. ACS Symp. Ser. (1992).

[3] *K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi.* J. Am. Chem. Soc. **118**, 1803 (1996).

[4] *D. Hagrman, P. J. Hagrman, J. Zubieta.* Angew. Chem. **111**, 2798 (1999).

[5] *J. M. Lehn.* Pure Appl. Chem. **66**, 1961 (1994).

[6] *S. R. Batten, R. Robson.* Angewandte Chemie **110**, 1558 (1998).

[7] *M. J. Zaworotko.* Chem. Soc. Rev. **23**, 283 (1994).

[8] *A. F. Holleman, E. Wiberg.* „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“. Walter de Gruyter, Berlin, 101. Aufl. (1995).

[9] *F. A. Cotton, G. Wilkinson.* „Anorganische Chemie“, S. 1123 –1145. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. (1982).

[10] *N. N. Greenwood, A. Earnshaw.* „Chemie der Elemente“, S. 1598. Verlag Chemie, Weinheim, 1. Aufl. (1988).

[11] *A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W.-S. Li.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 913 (1997).

[12] *N. Masciocchi, P. Cairati, L. Carlucci, G. Mezza, G. Ciani, A. Sironi.* J. Chem. Soc. Dalton Trans. S. 2739 (1996).

[13] *W.-S. You, E.-B. Wang, L. Xu, C.-W. Hu, G.-Y. Luan.* Acta Cryst. S. 289 (2000).

[14] *A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 1947 (1996).

[15] *M.-L. Tong, B.-H. Ye, J.-W. Cai, X.-M. Chen, S. W. Ng.* Inorg. Chem. **37**, 2645 (1998).

[16] *J. Li, H. Zeng, J. Chen, Q. Wang, X. Wu.* Chem. Commun. S. 1213 (1997).

[17] *O. Teichert, W. S. Sheldrick.* Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1509 (2000).

[18] *L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. S. 1325 (1994).

[19] *A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder.* Chem. Commun. S. 1005 (1997).

[20] *O. M. Yaghi, H. Li.* J. Am. Chem. Soc. **117**, 10401 (1995).

[21] *S. M. Nelson, M. Perks, B. J. Walker.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. S. 1205 (1976).

[22] *J. F. Nixon, P. B. Hitchcock.* Inorg. Chim. Acta **96**, 77 (1985).

[23] *S. Husebye, K. Maartmann-Moe.* Acta Chem. Scand., Ser. A **37**, 439 (1983).

[24] *H. Nöth.* Z. Naturforsch. **37** (1982).

[25] *M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, H. G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. C. R. Symons, A. Abu-Raqabah.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 2387 (1990).

[26] *E. N.-M. Ho, W.-T. Wong.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 915 (1997).

[27] *H. Rudler, B. Denise, J. R. Gregorio, J. Vaissermann.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. S. 2299 (1997).

[28] *C. P. Huber, M. L. Post, O. Siiman.* Acta Cryst. S. 2629 (1978).

[29] *V. Garcia-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. D. Woollins, A. M. Slawin, P. G. y Garcia, M. Lopez-Cardoso, G. Espinosa-Perez, R. Cea-Olivares.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 1025 (1997).

[30] *I. Haiduc, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, C. Silvestru.* Polyhedron **14**, 1067 (1995).

[31] *R. Dinger.* Dissertation, Universität Göttingen (1999).

[32] *S. Casas, A. Castiñeiras, I. Haiduc, A. Sanchez, J. Sordo, Vásquez-Lopéz.* Polyhedron **13**, 2873 (1994).

[33] *M. Geissinger.* Dissertation, Universität Göttingen (1998).

[34] *O. Siiman, C. P. Huber, M. L. Post.* Inorg. Chim. Acta **25**, L11 (1977).

[35] *O. Siiman, J. Veruskey.* Inorg. Chem. **19**, 1672 (1980).

[36] *R. Pearson.* J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).

[37] *S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies.* Quart. Rev. **12**, 265 (1958).

[38] *J. Weiss.* Z. Anorg. allg. Chem. **532**, 184 (1986).

[39] *F. A. Cotton, X. Feng, M. Matust, R. Poli.* J. Am. Chem. Soc. **110**, 7077 (1988).

[40] *F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons.* Inorg. Chem. **37**, 4066 (1998).

[41] *J. T. Shore, W. T. Pennington, M. C. Noble, A. W. Cordes.* Phosphorus and Sulfur (39), 153 (1988).

[42] *A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, M. Crew, L. R. Hanton, P. Hubberstey, S. Parson, M. Schröder.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 2813 (1999).

[43] *O. M. Yaghi, G. Li.* Angew. Chem. **107**(2), 232 (1995).

[44] *F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson.* Acta Cryst. S. 2331–2339 (1979).

[45] *F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, D. M. Braitsch, H. Wasserman.* Synth. React. Met.-Org. Chem. **8**, 119 (1978).

[46] *J. Kärcher.* „COSMO - Programm zur Strategieplanung der Datensammlung mit Flächenzählern“. Bruker AXS (1998).

[47] *Stoe & Cie GmbH.* „X-AREA“. Darmstadt (2000).

[48] *G. Sheldrick.* „SADABS — Programm zur Absorptionskorrektur von Flächenzählerdaten“. Göttingen (1996).

[49] *L. Karle, I. Karle.* Acta Cryst. **21**, 849 (1966).

[50] *G. M. Sheldrick.* „SHELXS-97. Program for Solution of Crystal Structures“. Göttingen (1997).

[51] *G. M. Sheldrick.* „SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures“. Göttingen (1997).

[52] *T. Labahn.* Dissertation, Universität Göttingen (2002).

# Danksagung und Lebenslauf

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit von August 1999 bis Dezember 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Magull am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen angefertigt worden.

Ich danke allen herzlich, die durch ihre moralische und materielle Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorgehoben seien meine Eltern, mein Bruder und meine Frau.

Für die Durchführung von Kristallstrukturanalysen danke ich D. Vidovic und T. Labahn.

Mein Dank gilt ebenfalls: R. Dinger, G. Elter, R. v. Essen, H. Heymel, J. Magull, K. Meyer, N. Mösch, K. Most, S. Redlich, U. H. Schaller, A. Solfert, A. Vielmäder und J. Zerbs

Lebenslauf

| | |
|---|---|
| Persönliche Angaben | |
| Familienstand: | verheiratet |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |
| Geburtsdatum: | 21. Oktober 1972 |
| Geburtsort: | Northeim |
| Eltern: | Manfred Friedrich und Angelika Friedrich, geb. Rose |

| | |
|---|---|
| Ausbildung | |
| 1979 - 1983 | Grundschule, Kreiensen |
| 1983 - 1985 | Orientierungsstufe, Kreiensen |
| 1985 - 1992 | Roswithagymnasium Bad Gandersheim |
| Mai 1992 | Allgemeine Hochschulreife |
| 1992 - 1993 | Studium an der Universität Göttingen, Studiengang Chemie Diplom |
| 1993 - 1994 | Studiengang Lehramt an Gymnasien mit den Fächern Chemie/Mathematik |
| 1994 - 1999 | Studiengang Lehramt an Gymnasien mit den Fächern Chemie/Deutsch |
| Juni 1999 | 1. Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien |
| August 1999 | Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. J. Magull am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen |