# Polynukleare Cluster der d-Metalle

# mit chelatisierenden Liganden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Denis Vidovic

aus Bad Lauterberg

Göttingen 2005

D7

Referent: Prof. Dr. J. Magull

Korreferent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2005

Inhaltsverzeichnis

1		Ein	leitung	1
	1.1		Allgemeiner Überblick zu Clustern	. <b> 1</b>
	1.2	•	Chalkogenverbrückte Kupfercluster	5
	1.3	}	Polyfunktionelle und chelatisierende Liganden	6
2		Auf	gabenstellung	8
3		Gar	ng der Untersuchung	.10
	3.1		Synthese der Liganden	.10
	3.2	•	Synthese des dppmtS₂H	.10
	3.3	}	Synthese des dppS₂H	.13
	3.4	!	Umsetzung des $lpha$ -dpppS $_2$ H mit Münzmetallhalogeniden	.15
		3.4.1	Synthese und Struktur von [Cu <sub>3</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl] * 3 THF 1	.15
		3.4.2	Synthese und Struktur von [Ag <sub>2</sub> Cu( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl)] * 3 THF 2	.18
		3.4.3	Nergleich der Strukturen 1 und 2	.20
		3.4.4	Synthese und Struktur von [Ag <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] * 2 THF 3	.22
		3.4.5	Synthese und Struktur von ([Cu <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ( $\mu_3$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^3$ -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>2</sub> ]*2 THF)	)∞
			4	.25
		3.4.6	Synthese und Struktur von [Li <sub>6</sub> -( $\mu_4$ -Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -( $\mu_3$ -Cl) <sub>2</sub> (thf) <sub>6</sub> ][CuCl <sub>2</sub> ] 5	.28
		3.4.7	Synthese und Struktur von	
			[K(18-Krone-6)(η²-Phosphorsäuremonotertbutylester)] 6	.31
		3.4.8	Synthese und Struktur von [Li <sub>2</sub> -( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> 7	.32
	3.5	i	Umsetzungen α-dpppS₂H mit weiteren d¹⁰-Metallen	. 34
		3.5.1	Synthese und Struktur von [Zn(α-dpppS₂H)₂Br₂] * THF 8	.34
	3.6	;	Umsetzungen von dppmtS₂H mit CuCl	.36
		3.6.1	Synthese und Struktur von [ $Cu_2(\eta^1-(Ph_2PS(thio))_2(\mu-Cl)_2$ ] 9	.36
	3.7	•	Umsetzungen der Diphenylphosphorsäure (dppO₂H) und dem	
			Schwefelderivat (dppS₂H)	.38
		3.7.1	Synthese und Struktur von [Cu(η²-Ph₂PS₂)(PPh₃)₂] 10	.40
		3.7.2	Synthese und Struktur von [Na <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup> : $\eta$ <sup>2</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>4</sub> ] 11	.41
		3.7.3	Synthese und Struktur von [Na <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> )( $\eta^2$ -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> H)(thf)] * DMF 12 .	.43
		3.7.4	Synthese und Struktur von [Cu(η²-2,2´-bipy)][CuCl₂] 13	.44
		3.7.5	Synthese und Struktur von $[Cd_2(\mu-\eta^1: \eta^1-Ph_2PS_2)_2(\eta^2-Ph_2PS_2)_2]$ 14 und	
			[Hg <sub>2</sub> (μ-η <sup>1</sup> : η <sup>1</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 15	.45
		3.7.6	Synthese und Struktur von [Na(μ <sub>3</sub> -Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )(dmf)] <sub>∞</sub> 16	.47
4		Exp	perimenteller Teil	.49
	4.1	•	Allgemeines	.49
	4.2	•	Darstellung der Ausgangsverbindung	.50

*Inhaltsverzeichnis* 

	4.2.1	Darstellung der Diphenyldithiophosphorsäure (ddpS <sub>2</sub> H)	50
	4.2.2	Darstellung der 2,5-Bis-diphenylphosphanyl-3-methyl-thiophen (dppmtH	)51
	4.2.3	Darstellung der 2,5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-methyl-thiophen	
		(dppmtS <sub>2</sub> H)	51
4.	3 (	Umsetzungen von CuCl und AgCl mit $lpha$ -dpppS $_2$ H	52
	4.3.1	Darstellung von [Cu <sub>3</sub> (μ-η²:η²-α-dpppS₂)₂-μ-Cl] * 3 THF 1	52
	4.3.2	Darstellung von [Ag <sub>2</sub> Cu( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup> : $\eta$ <sup>2</sup> - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl)] * 3 THF 2	52
	4.3.3	Darstellung von [Ag <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] * 2 THF 3	52
	4.3.4	Darstellung von ([Cu <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ( $\mu_3$ - $\eta^1$ : $\eta^3$ -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>2</sub> ]*2 THF) <sub>∞</sub> 4	53
	4.3.5	Darstellung von [Li <sub>6</sub> -(μ <sub>4</sub> -Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -(μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>2</sub> (thf) <sub>6</sub> ][CuCl <sub>2</sub> ] 5	53
	4.3.6	Darstellung von [K(18-Krone-6)(η²-Phosphorsäuremonotertbutylester)] 6	53
	4.3.7	Darstellung von [Li $_2$ -( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph $_2$ PO $_2$ ) $_2$ (thf) $_2$ ] $_\infty$ 7	54
4.	4 (	Umsetzungen von ZnBr $_2$ mit $lpha$ -dpppS $_2$ H	54
	4.4.1	Darstellung von [Zn(α-dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] * THF 8	54
4.	5 (	Umsetzungen von CuCl mit dppmtS₂H	55
	4.5.1	Darstellung von [Cu <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -(Ph <sub>2</sub> PS(thio)) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> ] 9	55
4.	6	Umsetzung von CuCl und AgCl mit ddpS₂H	55
	4.6.1	Darstellung von [Cu(η²-Ph₂PS₂)(PPh₃)₂] 10	55
	4.6.2	Darstellung von [Na₂(μ-η²: η²-Ph₂PS₂)₂(thf)₄] 11	55
	4.6.3	Darstellung von [Na $_2$ ( $\eta^2$ -Ph $_2$ PS $_2$ )( $\eta^2$ -Ph $_2$ PS $_2$ H)(thf)] * DMF 12	56
	4.6.4	Darstellung von [Cu(η²-2,2´-bipy)][CuCl₂] 13	56
4.	7	Umsetzung von CdCl₂ und Hg₂Cl₂ mit ddpS₂H	57
	4.7.1	Darstellung von [Cd <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 14	57
	4.7.2	Darstellung von [Hg <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta$ <sup>1</sup> : $\eta$ <sup>1</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta$ <sup>2</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 15	57
4.	8 (	Umsetzung von CuCl mit ddpO₂H	58
	4.8.1	Darstellung von [Na(μ <sub>3</sub> -Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )(dmf)] <sub>∞</sub> 16	58
5	Zusa	ımmenfassung	59
6	Liter	aturverzeichnis	62
7	Tabe	ellen- und Abbildungsverzeichnis	66
7.		Abbildungen	
7.		Tabellen	
8		irzung	
9		allstrukturuntersuchung	
9.		Gang der Kristallstrukturuntersuchungen	
	9.1.1	Datenreduktion	
	9.1.2	LP-Korrektur	70

	9.1.3	3 Absorptionskorrektur	70
	9.1.4	4 Raumgruppenbestimmung	72
	9.1.	5 Strukturlösung	72
	9.1.6	Strukturverfeinerung	74
	9.1.7	7 Gütekriterien	75
9.	2	Daten zur Kristalluntersuchung von 2,5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-	
		methyl-thiophen (dppmtS₂H)	77
9.	3	Daten zur Kristalluntersuchung von	81
		[Cu <sub>3</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl] * 3 THF 1	81
9.	4	Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von	89
		[Ag <sub>2</sub> Cu( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl)] * 3 THF 2	89
9.	5	Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von	97
		[Ag <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] * 2 THF 3	97
9.	6	Daten zur Kristalluntersuchung von1	07
		$([Cu_2Li_2(\mu_3-\eta^1:\eta^1:\eta^3-(C_6H_4NO_2)_2(\mu-Cl)_2]^*2\ THF)_{\infty}\ 4\$	07
9.	7	Daten zur Kristalluntersuchung von1	11
		[Li <sub>6</sub> -(μ <sub>4</sub> -Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -(μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>2</sub> (thf) <sub>6</sub> ][CuCl <sub>2</sub> ] 51	11
9.	8	Daten zur Kristallstrukturberstimmung von	
		[K(18-Krone-6)(η²-Phosphorsäuremonoterbutylester)] 61	17
9.	9	Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von1	21
		$[Li_2-(\mu-\eta^1:\eta^1-Ph_2PO_2)_2(thf)_2] \propto 7$ 1	21
9.	10	Vorläufige Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von1	25
		[Zn(α-dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] * THF 81	25
9.	11	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[Cu_2(\eta^1-(Ph_2PS(thio))_2(\mu-Cl)_2]$ 9 1	32
9.	12	Daten zur Kristallstrukturbestimmung von [ $Cu(\eta^2-Ph_2PS_2)(PPh_3)_2$ ] 101	37
9.	13	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>4</sub> ] 111	42
9.	14	Daten zur Kristallstrukturbestimmung von1	46
		$[Na_2(\eta^2-Ph_2PS_2)(\eta^2-Ph_2PS_2H)(thf)] * DMF 121$	46
9.	15	Daten zur Kristallstrukturbestimmung von [ $Cu(\eta^2-2,2'-bipy)$ ][ $CuCl_2$ ] 131	51
9.	16	Daten zur Kristallstruktur von [Cd <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta$ <sup>1</sup> : $\eta$ <sup>1</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta$ <sup>2</sup> -Ph <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 141	55
9.	17	Daten zur Kristallstruktur von [Na( $\mu_3$ -Ph $_2$ PO $_2$ )(dmf)] $_{\infty}$ 161	

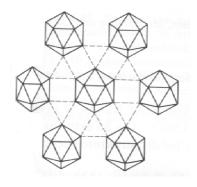
### 1 Einleitung

#### 1.1 Allgemeiner Überblick zu Clustern

Die Synthese und Untersuchungen im Hinblick auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Metallclustern ist seit einigen Jahren von großem Interesse in der Chemie. Der Bedeutung des Begriffes "Cluster" (engl.: Haufen, Gruppe) nach versteht man solche Verbindungen als Gruppe von drei oder mehr (Metall-)Atomen, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen der gleichen Art über eine Bindung miteinander verknüpft ist [1]. Solche Metallgruppen sind nach außen hin von einer Ligandenhülle umgeben, die den Kern der Struktur stabilisiert. Dadurch können Cluster als Verbindungsglied zwischen Molekülchemie und Festkörpern gesehen werden. In dem eklatanten Unterschied bezüglich der physikalischen und chemische Eigenschaften der beiden Extrema, liegt der besondere Reiz dieser Verbindungsklasse.

Im Bereich der Hauptgruppenelemente werden bei den Borwasserstoffverbindungen den Übergänge von Dimeren und mehrkernigen Käfig-, bis hin zu ausgedehnten Festkörperstrukturen gefunden [2,3].

Es lassen sich eine Reihe von Boran-Typen aufstellen, die einen strukturellen Zusammenhang aufweisen und über die Verbindung  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  den Bezug zur Struktur des  $\alpha$ -Bors herstellen.



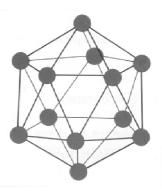


Abbildung 1: Strukturen des α -Bors und des [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2</sup>-

Auch bei den Clusterverbindungen des Kohlenstoffs können ähnliche Zusammenhänge gefunden werden. Bei Derivaten des Fullerens wurden thermische und elektrische Leitfähigkeiten gefunden, die zwischen denen organischer Moleküle und des Graphits liegen. [4]

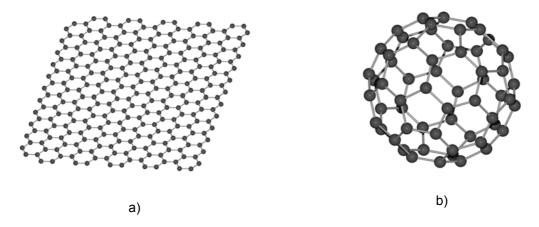


Abbildung 2:Struktur des Graphits (a) und des Fullerens (b)

Bei der Strukturaufklärung von Zintl-Phasen mit polyatomaren Anionen können zum Teil Ausschnitte aus Elementstrukturen ermittelt werden. Als Beispiel dient NaP<sub>15</sub>, dass durch Erhitzen von elementarem Natrium und Phosphor dargestellt werden kann [5].

Dabei ist auffällig, dass die Struktur des P<sub>15</sub>-Anions der Elementstruktur des violetten Phosphors entspricht:

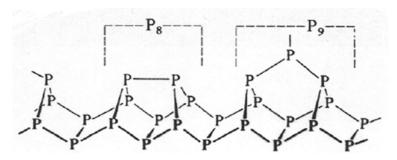


Abbildung 3: Struktur des P<sub>15</sub>

Die Eigenschaften von Zintl-Phasen entsprechen nicht denen, die in den entsprechenden intermetallischer Phasen gefunden werden.

Die Bindungsverhältnisse innerhalb der Polyanionengitter können mit kovalenten Bindungen der Elemente verglichen werden. Dagegen besitzen die Kationen-Anionen-Wechselwirkungen ionischen Charakter. Wie bei salzartigen Verbindungen resultiert eine Bandlücke zwischen dem gefüllten Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband, die bei Zintl-Phasen jedoch zum Teil sehr gering ist. Daher sind die meißten Zintl-Phasen Halbleiter, deren Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur steigt [1].

Wesentlich größer ist die Zahl der Cluster, die von (Übergangs-)Metallen gebildet werden, für die der Begriff 1966 von *Cotton* eingeführt wurde [6]. Demnach handelt es sich bei Clustern um Verbindungen, die durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden.

Moleküle mit Metallbindungen sind schon länger bekannt gewesen. Bei Strukturermittlungen des [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] Ende der 30er Jahre wurde durch den kurzen Metall-Metall-Abstand auf das Vorhandensein einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Metallatomen geschlossen [7]. Die Aufklärungen größerer mehrkerniger Metallcarbonyl-Cluster konnten erst durch Verbesserung der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Weitere Beispiele für komplexe Cluster-Strukturen sind die Chloride des Molybdäns. In Abbildung 4 ist als Beispiel die Verbindung MoCl<sub>2</sub> angeführt [2].

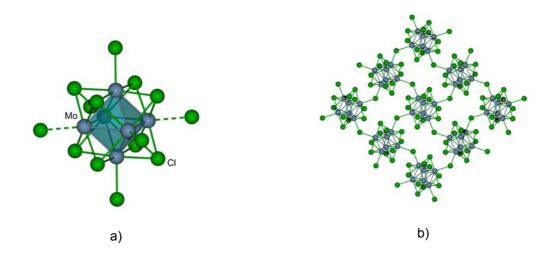


Abbildung 4: In a) ist ein Ausschnitt Festkörperstruktur des MoCl<sub>2</sub> aufgeführt. Der analytischen Zusammensetzung steht die Zusammensetzung des Clusters gegenüber. Jede Einheit besteht

aus 6 Molybdänatomen und 12 Chloratomen. Die Struktur des Festkörpers ist in b) dargestellt. Jede  $[Mo_6Cl_{12}]$ -Einheit wird durch Chloratome eines Einzelclusters miteinander verknüpft.

Bei Clustern der einwertigen Münzmetallen ist ein anderer Sachverhalt zu beobachten. Der Zusammenhalt des Clustergerüstes wird durch Bindungen der Nichtmetalle zu den Metallatomen erreicht. Neben diesen Bindungen muß die Stabilität durch Ligandenhüllen unterstützt werden [8].

Theoretische Untersuchungen zeigen, dass zwischen d<sup>10</sup>-Metallen keine Bindungen ausgebildet werden können [9,10]. Jedoch wurden Wechselwirkungen zwischen den Metallen festgestellt, wenn die Abstände in der Größenordnung der metallischen oder Festkörperverbindungen<sup>1</sup> sind.

Es lassen sich allerdings auch Münzmetallverbindungen isolieren, die keine verbrückenden Nichtmetalle enthalten. Diese lassen sich als Ausschnitte aus den dichtesten Kugelpackungen der Metalle auffassen. Als Beispiel wird die Struktur des [Au<sub>55</sub>(Ts-OSS-SH)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>] aufgeführt [11-15].

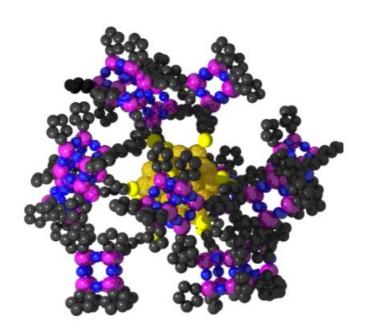


Abbildung 5: Struktur des Au<sub>55</sub>-Clusters. Anhand der Abbildung lässt sich deutlich die Abschirmung des Kerns durch die Ligandenhülle erkennen.

Mittels MOCVD<sup>2</sup>-Methoden kann die Ligandenhülle abgespalten werden. Dadurch wird erreicht, dass es zu einer regelmäßigen Anordnung der Au<sub>55</sub>-Cluster auf Substrat-Platten kommt [16-19]. Auf diese Weise können Quantenpunkte erzeugt

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> [ 9] Abstände im metallischen Kupfer: Cu – Cu: 256 pm

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> MOCVD: **M**etalorganic **C**hemical **V**apor **D**eposition

werden, die einen SET-Effekt<sup>3</sup> zeigen [20-22]. Die Herstellung von Speicher- und Schaltelementen kommt eine große Bedeutung zu, da der Effekt eine enorme Erhöhung der Rechnerleistung bewirken kann.

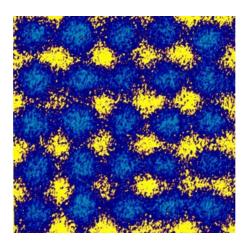


Abbildung 6:Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Applikation von Au<sub>55</sub>-Quantenpunkten auf Substratplatten. Die Au<sub>55</sub>-Einheiten sind gelb dargestellt.

#### 1.2 Chalkogenverbrückte Kupfercluster

Chalkogenverbrückte Kupfercluster sind von großem Interesse. In den letzten Jahren wurde das Hauptaugenmerk auf die Synthese nanoskaliger Partikeln gelegt. Es wurden Synthesestrategien für Darstellungen diverser Cluster entwickelt, die eine *in situ* Synthese ermöglicht [23]. So wurden nach der allgemeinen Synthesestrategie (siehe Abbildung 7) Cluster mit bis zu 146 Metall- und 73 Chalkogenatomen synthetisiert.

$$E(SiMe_3)_2$$

$$Et_2O \text{ oder THF}$$

$$CuX + PR_2R' \xrightarrow{-SiMe_3X} [Cu_{2n}E_n(PR_2R')_m]$$

$$X = CI, OAc$$

$$R,R' = Aryl \text{ oder Alkyl}$$

$$E = S, Se$$

Abbildung 7: Synthesestrategie für Münzmetallcluster

Wie schon in 1.1 beschrieben wird eine Stabilisierung des Clusterkerns durch die Ligandenhülle erreicht. Der Aufbau, und somit der sterische Anspruch der Liganden

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Singel Electron Transfering

(in der Regel Organo-Phosphane), beeinflusst dabei die Struktur und Größe des Kerns.

Jedoch beinhaltet diese Strategie ein größeres Problem. Aufgrund der enormen Größe dieser Verbindungen können Einkristalle nur direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Die hohe Unlöslichkeit verhindert ein erneutes Auflösen der Kristalle. Andere spektroskopische Untersuchungen können zur Aufklärung der komplexen Strukturen nicht herangezogen werden.

#### 1.3 Polyfunktionelle und chelatisierende Liganden

Mehrzähnige Liganden haben in der Komplexchemie einen hohen Stellenwert. Ein Grund dafür ist das Entstehen von sehr stabilen Verbindungen mit Metallionen.

Dieser Chelateffekt kann mit zwei Theorien beschrieben werden. Die erste Theorie befasst sich mit thermodynamischen Überlegungen [2]. Durch eine Steigerung der Entropie auf der Produktseite, wird eine Verschiebung der Gleichgewichtslage bei der Komplexsynthese auf die Produktseite erreicht. Anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und der Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung<sup>4</sup> kann dieser Zusammenhang rechnerisch belegt werden.

Der zweite Ansatz geht von einem kinetischen Effekt aus. Nach G. Schwarzbach ist, bei gleicher Konzentration des einzähnigen bzw. mehrzähnigen Liganden, die Besetzung der ersten Koordinationsstelle in allen Fällen nahezu identisch [2]. Die Besetzung einer weiteren Koordinationsstelle ist bei mehrzähnigen Liganden begünstigt, da die effektive Konzentration des Zweitdonators am Zentralatom aufgrund der chemische Verknüpfung des Erstdonators mit dem Zentrum höher ist.

Es gibt eine Vielzahl an zyklischen bzw. azyklischen Liganden, die in der Synthesechemie verwendet werden. Ein Beispiel für azyklische Chelate können methylen-substituierte, phosphorhaltige Liganden der Form  $Ph_2P(E)CHR^1P(E)Ph_2$  (E= S, Se;  $R^1$  = Heteroaromaten) [24-33] bzw. durch Aromaten verbrückte Phosphane  $Ph_2P(E)R^2P(E)Ph_2$  ( $R^2$  = Heteroaromaten) sein (Abbildung 8).

(2) Stabilitätskonstante:  $K_B = \exp(-\Delta G_B / RT)$ 

Durch Zunahme der Entropie wird die freie Enthalpie verringert. Durch Einsetzten der Gleichung (1) in (2) wird festgestellt, dass eine kleinere freie Enthalpie eine höhere Stabilität des Komplexes bewirkt.

 $<sup>^4</sup>$  (1) Gibbs-Helmholtz-Gleichung:  $\Delta G_{\text{B}} = \Delta H_{\text{B}} - T \Delta S_{\text{B}};$ 

Abbildung 8: Schematische Darstellung der Liganden

Diese Typen von Liganden erfüllen mehrere Vorrausetzungen. Einerseits besitzt das Ligandenbackbone ein gewisses Maß an Flexibilität, das eine Anpassung an das jeweilige Zentralatom ermöglicht. Des weiteren bewirkt die Abschirmung des Kerns durch die Diphenylphosphan-Einheit, eine Erhöhnung der Stabilität des entstanden Komplexes. Das letzte Kriterium zur Wahl der Liganden ist die Gewährleistung für weiterführende Reaktionen am synthetisierten Komplex. Die bevorzugte Koordination der angeführten Liganden erfolgt über die Chalkogenatome, da an diesen Positionen durch vorangegangene Deprotonierung der Methylen- bzw. Aryleneinheit, die höchste Elektronendichte lokalisiert ist. Durch die Wahl der Reste R¹ und R² kann dabei eine Beeinflussung des weiteren Reaktionsverhaltens erfolgen. Neutrale Heteroaromaten können dabei zwei Funktionen erfüllen. Einerseits können sie durch die Koordination des Heteroatoms an das Metallkation die Koordinationssphäre des Metalls absättigen. Andererseits können, durch die schwächere Bindung an das Zentralatom, Substitutionsreaktionen durchgeführt werden.

2 Aufgabenstellung 8

#### 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen systematische Untersuchungen zeigen, wie durch Umsetzung chalkogenhaltiger Liganden mit Metallhalogeniden der späten Übergangsmetalle eine gezielte Synthese von Chalkogeno-Metall-Clustern erfolgen kann. Der Vorteil später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen ist der, verglichen mit frühen Übergangsmetallen, weiche Charakter der Metalle, welcher eine eindeutige Reaktionsführung und Produktbildung ermöglichen soll.

Die Bildung von Metallclustern im Nanobereich sind von großem Interesse, da man sich von ihnen neue physikalische Eigenschaften verspricht, die im Bereich zwischen metallischen und nichtmetallischen Phasen liegen [22].

Eine große Problematik liegt in der Gewinnung einkristalliner Substanzen für röntgenographische Untersuchungen. Aufgrund ihrer Größe und der damit verbundenen Unlöslichkeit der Verbindungen können Einkristalle nur aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Eine stufenweise Synthese der Cluster kann diese Problematik beheben. Dazu sollen ein- bis dreikernige Komplexe synthetisiert werden, die durch chemische oder thermische Behandlung in Cluster überführt werden sollen.

Die Grundlage dieser Arbeit bildet die Diplomarbeit von D. Vidovic [34]. Es wurde das Ligandensystem 2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))methylpyridin ( $\alpha$ -dpppS $_2$ H) verwendet, welches mit Münzmetallhalogeniden umgesetzt wurde.

Während der Untersuchungen ist ein Zerfall des Liganden zur Diphenyldithiophosphorsäure beobachtet worden, welche sich in Anwesenheit von CuCl zu [Cu<sub>8</sub>(PhPS<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S] (Abbildung 9) umsetzte. Die genaue Reaktionsabfolge konnte bislang nicht geklärt werden.

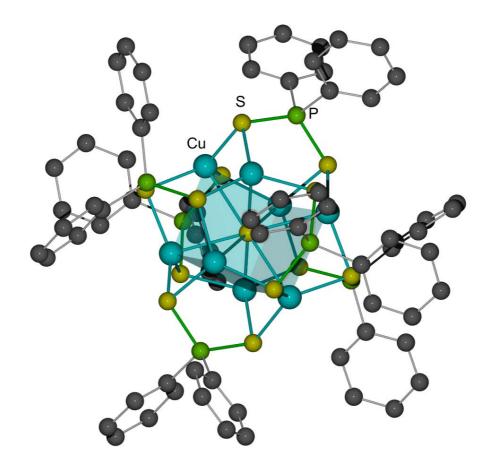


Abbildung 9: Struktur des [Cu<sub>8</sub>(PhPS<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Umsetzungen von  $\alpha$ -dpppS $_2$ H mit Metallhalogeniden untersucht werden.

Neben diesem Ligandensystem, welches sowohl verbrückend als auch chelatisierend koordiniert, wurden 2,5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-methyl-thiophen (dppmtS $_2$ H) und Diphenylphosphorsäure (dppO $_2$ H) und ihr Schwefelderivat Diphenyldithiophosphorsäure (dppS $_2$ H) verwendet.

 $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H und dppmtS<sub>2</sub>H können zur Synthese mehrkerniger Komplexe (M $\geq$ 3, M = Metallatome) verwendet werden, da sie aufgrund ihrer Struktur zweidimensionale Netzwerke ausbilden können. dppO<sub>2</sub>H und dppS<sub>2</sub>H dienen zur Synthese ein- bzw. mehrkerniger Metallkomplexe [35-66].

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse sollen Untersuchungen der Verbindungen im Festkörper durchgeführt werden.

#### 3 Gang der Untersuchung

#### 3.1 Synthese der Liganden

Zu Beginn der Arbeit wurden die Liganden 2,5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-methylthiophen (dpp $MS_2H$ ) und Diphenyldithiophosphorsäure (dpp $MS_2H$ ) synthetisiert. Für das dpp $MS_2H$  musste eine Synthesestrategie entwickelt werden. Im Falle des dpp $MS_2H$  existiert eine Literaturvorschrift [67], die jedoch leicht verändert wurde, da die publizierte Synthese zu einer zu geringen Ausbeute führte.

#### 3.2 Synthese des dppmtS<sub>2</sub>H

Die Synthese des dppmtS $_2$ H ist an die Synthese des  $\alpha$ -dpppS $_2$ H $^5$  [34] angelehnt.

Zu einer Lösung von 3-Methylthiophen (1 eq.) in frisch destilliertem  $THF^6$  (0.4 ml/mmol 3-Methylthiophen) gibt man bei -78 °C n-Butyllithium und lässt für 30 min rühren. Anschließend wird bei dieser Temperatur frisch destilliertes Chlordiphenylphosphan<sup>2</sup> hinzugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Reaktionsschritt 1

 $<sup>^{5}</sup>$   $\alpha$ -dpppS $_{2}$ H = 2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))methylpyridin

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Es ist dabei zu beachten, dass das THF und das Chlordiphenylphosphan frisch destilliert sind, da Verunreinigungen bzw. ein zu hoher Sauerstoffgehalt zu Nebenreaktion führen, die eine Ausbeuteverringerung verursachen. Des Weiteren führt es zu starken Verunreinigungen des Produktes, die nur schwer entfernt werden können.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Hydrolyse mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:5). Eine weitere Reinigung des Rohproduktes ist nicht nötig, da dieses eine genügende Reinheit aufweist, um es mit Schwefel zu oxidieren. Das Produkt wird mit einer Gesamtausbeute von 45 % erhalten.

+ 
$$1/4 S_8$$
 Toluol Ph P S P Ph Ph P Ph Ph Ph (2)

Reaktionsschritt 2

Der Grund für die Deprotonierung des 3-Methylthiophens an der 2-C bzw 5-C-Position ist die metalldirigierende Wirkung des Schwefels im Thiophen.

Abbildung 10: Deprotonierung des 3-Methylthiophens

Dadurch wird nicht die wesentlich acidere Position der Methyleinheit deprotoniert. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur<sup>4</sup> des Liganden bestätigt werden. Die Gewinnung der Einkristalle zur Analyse erfolgt durch Lösen des Liganden in THF und dem langsamen Entfernen des Lösungsmittels.

 $<sup>^{7}</sup>$  Raumgruppe:  $P2_{1}$ /n; Gitterkonstanten: a=14.2753 Å, b=11.9496(24) Å, c=16.5210 Å, β=111.57 °

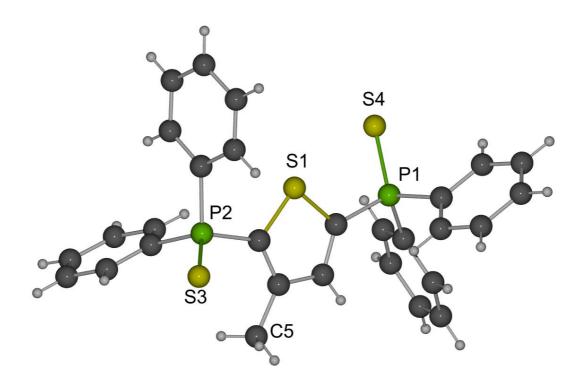


Abbildung 11: Struktur des dppmtS<sub>2</sub>H

Aufgrund der Struktur des Liganden kann er sowohl als zweifach bidentaler als auch verbrückender Ligand wirken. Die 5-C-Einheit des Thiophens wird durch sterische Wechselwirkungen mit den Phenyleinheiten das Drehen des Phosphorrestes verhindern.

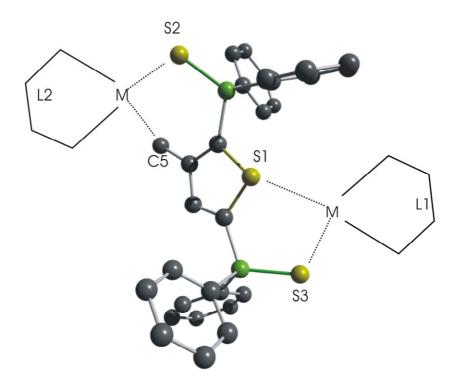


Abbildung 12: Mögliche Koordinationsformen des Liganden<sup>8</sup>

Die Deprotonierung des Liganden erfolgt an der 5-C Einheit. Durch die mesomere Stabilisierung der negativen Ladung, die über die Thiophen-Einheit erfolgt, wird die Lewis-Basizität verringert. Jedoch bleibt teilweise eine negative Ladung erhalten. Die Schwefelatome 1-S, 2-S und 3-S können als neutrale σ-Donoratome wirken.

Wenn L1 und L2 weitere [dppmtS<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Einheiten sind, können auf diesem Wege zweidimensionale Kettenstrukturen gebildet werden.

#### 3.3 Synthese des dppS<sub>2</sub>H

In der von *Higgins et. al.* [68] entwickelten Synthesevorschrift wurde während der Aufarbeitung zur Trocknung der organischen Phasen MgSO<sub>4</sub> verwendet. Die Komplexierung des Mg<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> durch den Liganden bewirkt das Ausfallen des entstandenen Komplexes, was wiederum zur Verringerung der Ausbeute führt. Das Wasser wurde durch azeotropes abdestillieren des Benzols aus der organischen Phase entfernt. Durch diese Änderung konnte die Ausbeute von 54 % auf 92 % gesteigert werden.

 $<sup>^{8}</sup>$  L1 und L2: Ligandenhülle; Zur Verbesserung der Übersicht wurde auf die Darstellung der H-Atome verzichtet

Abbildung 13: Mechanismus der dppS<sub>2</sub>H-Synthese

Neben der Analyse mittels NMR- und Massenspektrometrie konnte der Aufbau des Liganden röntgenographisch bestätigt werden. Dazu wurde die Elementarzelle bestimmt<sup>9</sup> und mit literaturbekannten Daten<sup>10</sup> verglichen.

 $<sup>^9</sup>$  genaue Beschreibung zur Ermittlung der Elemtarzelle: siehe Kapitel 9: Kristallstrukturuntersuchung  $^{10}$  [68]: Raumgruppe:  $P2_1/c$ ; Zellparameter: a = 9.284 Å, b = 10.061 Å, c = 14.342 Å,  $\beta$ =122.08  $^\circ$ 

#### 3.4 Umsetzung des α-dpppS<sub>2</sub>H mit Münzmetallhalogeniden

Das aus der Diplomarbeit von *D. Vidovic* [34] bekannte Ligandensystem  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H wurde zu Beginn der Untersuchung verwendet. Dabei sollte aufgrund dessen Struktur ein Aufbau mehrkerniger Komplexe erreicht werden.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit von Münzmetallhalogeniden in organischen Lösungsmitteln war eine sehr lange Reaktionsdauer nötig. Ein weiteres Problem war die Gewinnung einkristalliner Substanzen. Für die Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle können nur aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Eine amorph ausgefallene Substanz konnte für die Umkristallisation nicht erneut in Lösung gebracht werden. Weitere Untersuchungsmethoden konnten nicht herangezogen werden. Da sich der Ligand häufig zersetzt, und eine Koordination der Metallatome durch die Zersetzungsprodukte erfolgt, ist eine Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich. Ein weiteres Problem der NMR-Untersuchungen ist die geringe Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln. Mittels Massenspektrometrie kann nur das Gesamtgewicht des Komplexes bestimmt werden, jedoch kann der räumliche Aufbau und somit die Zusammensetzung der Verbindung nicht geklärt werden.

Weitere Reaktionen an identifizierten Verbindungen scheiterten an einer hohen Instabilität der Komplexe.

## 3.4.1 Synthese und Struktur von [Cu<sub>3</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\mu$ -Cl] \* 3 THF $\underline{1}$

Verbindung  $\underline{\mathbf{1}}$  konnte durch Umsetzung von 1 eq  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H mit 1 eq CuCl in 10 ml THF gewonnen werden. Als Deprotonierungsmittel wurde 1 eq. n-Butyllithium verwendet.

Verbindung  $\underline{\mathbf{1}}$  kristallisierte monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit<sup>11</sup>. Die Struktur ist in Abbildung 14 dargestellt.

 $<sup>^{11}</sup>$  Zellparameter: a = 11.1845 Å, b = 25.0563 Å, c = 12.5775 Å,  $\beta$  = 105.80  $^{\circ}$ 

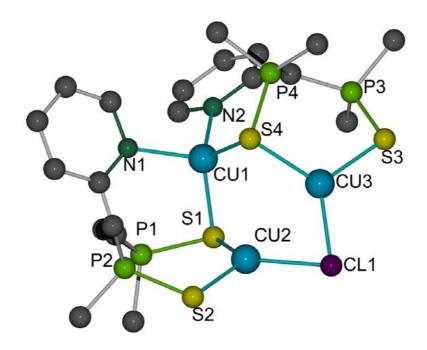


Abbildung 14: Struktur<sup>12</sup> des [Cu<sub>3</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $\mu$ -Cl] \* 3 THF 1

Der ermittelte Flack-Parameter beträgt 0.0745 und erreicht innerhalb der dreifachen Standardabweichung den Wert null. Es enthält zwei verschieden koordinierte Kupferatome. Dem Cu1 kann, durch die Bindung zum N1, N2, S1 und S4, eine tetraedische Koordination zugeordnet werden.

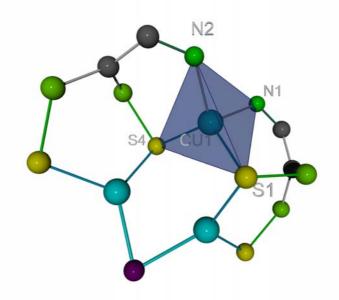


Abbildung 15: Koordinationspolyeder des Cu1

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Zur Besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Außerdem wurden nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe dargestellt.

Der Koordinationspolyeder ist jedoch stark verzerrt, was durch die ermittelten Bindungswinkel verdeutlicht wird.

N1-Cu1-N2	100.3°
S1-Cu1-N2	107.7°
S4-Cu1-N2	111.2°
S1-Cu1-S4	117.7°

Tabelle 1: Bindungswinkel des Cu1-Polyders

Nur ein Bindungswinkel kommt annähernd an den Tetraederwinkel von 109° heran. Die Verzerrung hängt mit den unterschiedlichen Donoratomen zusammen, die an der Bildung des Koordinationspolyeders beteiligt sind. Die größeren Kovalentradien<sup>13</sup> der Schwefelatome bewirken eine größere Abstoßung untereinander. Diese Abstoßung führt zu eine Aufweitung des S-Cu-S- und einer Stauchung des N-Cu-N- Winkels. Für die Kupfer-Stickstoffbindung wurde eine durchschnittliche Bindungslänge von 208.5 pm gefunden. Der durchschnittliche Cu-S-Abstand beträgt 232 pm.

Die Kupferatome Cu2 und Cu3 haben jeweils eine dreifache Koordination. Dabei werden sie  $\mu_2$ -artig von einem Choratom verbrückt. Die Koordinationssphäre wird durch jeweils zwei Schwefelatome komplettiert.

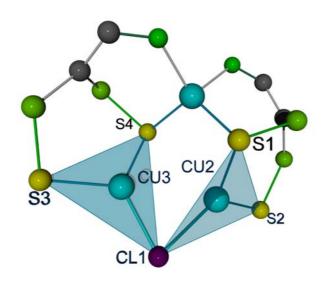


Abbildung 16: Trigonale Koordination der Cu3- und Cu2-Atome

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Kovalentradien: S: 1.030 Å; N: 0.700 Å

Die Winkel weichen nur um wenige Grad von einem 120° Winkel ab (siehe Tabelle 2), hingegen sind die Abweichung sehr gering.

S4-Cu3-Cl1	122.5°
S3-Cu2-Cl1	119.5°
S3-Cu3-S4	116.8°

S1-Cu2-Cl1	125.4°
S1-Cu2-S2	118.5°
S2-Cu2-Cl1	114.2°

Die beiden Kupferatome liegen nicht in der durch die jeweiligen Schwefelatome und das Chloridatom aufgespannten Ebene, sondern ragen etwas aus ihr heraus. Das Kupferatom Cu2 hat einen Abstand von 0.2 Å zu der aufgespannten Ebene, während der Abstand des Cu3 0.1 Å zu der Ebene beträgt. Aufgrund der genanten Winkel und den geringen Abständen kann man von einer trigonalen Koordination der Cu-Atome sprechen.

Diese Koordinationsform ist ungewöhnlich für Kupfer. Nach der VB-Theorie<sup>14</sup> wird für ein d<sup>10</sup>-Element eine tetraedische Koordination als bevorzugte Form erwartet.

Neben der ungewöhnlichen Koordination des Kupfers konnten noch unterschiedliche Bindungslängen ermittelt werden. Durch die verbrückende Wirkung des Chloratoms sollten längere Bindungen gefunden werden als in Cu-Cl<sup>15</sup>. Für Verbindung <u>1</u> konnten folgende Bindungslängen ermittelt werden:

Cu2-Cl1	230.5
Cu3-Cl1	237.2

Tabelle 2: Cu-Cl-Bindungslängen [pm]

### 3.4.2 Synthese und Struktur von [Ag<sub>2</sub>Cu( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)] \* 3 THF 2

Die zu  $\underline{\mathbf{1}}$  isostrukturelle Verbindung  $\underline{\mathbf{2}}$  konnte durch Umsetzung von CuCl (1 eq.) und AgCl (1.0 eq.) mit  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub> (1.0 eq.) in THF (10 ml) gewonnen werden. Die

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Von Heitler, London, Slater und Pauling entwickelte Theorie zur Beschreibung des räumlichen Aufbaus von Komplexen [2]. Eine eindeutige Strukturbeschreibung gelingt aber nur bei diamagnetischen Komplexen.

Elektronenkonfiguration: 4s<sup>0</sup>3d<sup>10</sup> für das Cu-Atom und 5s<sup>0</sup>4d<sup>10</sup> für das Ag-Atom => Bildung von sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Cu-Cl-Bindung: 205.1 pm

Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P\,2_1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit<sup>16</sup>. Es konnte ein Flack-Parameter von 0.0392 ermittelt werden, der innerhalb der dreifachen Standardabweichung bei null liegt. Die Struktur der Verbindung  $\underline{\mathbf{2}}$  ist in Abbildung 17 dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Zusätzlich werden nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe abgebildet.

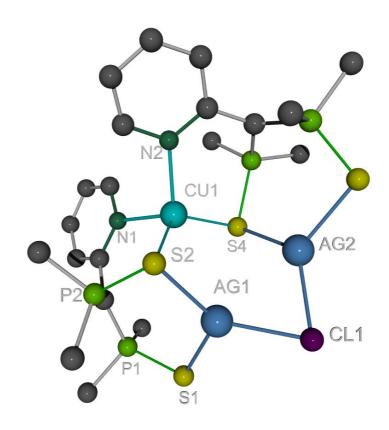


Abbildung 17: Struktur von [Ag<sub>2</sub>Cu( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)] \* 3 THF  $\underline{2}$ 

Die Abweichungen der Zellparameter liegen bei ca. 1 %. Die vorhandene Abweichung kann mit der Größe der unterschiedlichen Atome begründet werden. Bei der Verbindung <u>2</u> handelt es sich um einen Heterometall-Komplex. Dieser enthält ein tetraedrisch koordiniertes Kupfer- sowie zwei trigonal koordinierte Silberatome.

 $<sup>^{16}</sup>$  Zellparameter: a = 11.3147 Å, b = 25.4407 Å, c = 12.0848 Å,  $\beta$  = 100.17°

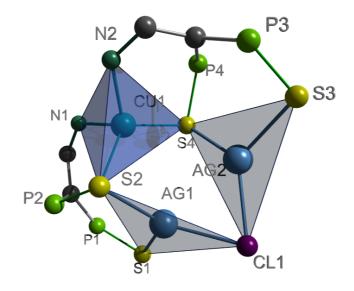


Abbildung 18: Koordinationen der Metallatome in 2

In Analogie zu <u>1</u> entspricht die trigonale Koordination nicht der bevorzugten Koordinationsform für d<sup>10</sup>-Elemente. Die beiden Silberatome liegen nicht in der durch das Chlor- und die Schwefelatome aufgespannten Ebene. Die Abstände<sup>17</sup> entsprechen denen, die in <u>1</u> gefunden wurden.

#### 3.4.3 Vergleich der Strukturen 1 und 2

Durch den in der Raumgruppe enthaltenen Symmetrieoperator  $2_1$  können die Moleküle zwei verschiedene Drehrichtungen einnehmen. Es kann eine rechts- bzw. linksdrehende Schraubenachse enthalten sein. In  $P \, 2_1$  treten keine weiteren Symmetrieelemente auf und somit handelt es sich um eine chirale Raumgruppe.

Obwohl beide Verbindungen den gleichen räumlichen Aufbau haben und somit als isostrukturell zu bezeichnen sind, sind sie in ihrem optischen Verhalten unterschiedlich. Die Verbindung <u>1</u> enthält eine rechtsdrehende Schraubenachse, Verbindung <u>2</u> hingegen eine linksdrehende. Werden die Münzmetalle durch Neutralatome ersetzt und die Ligandenhülle nicht berücksichtigt, kann von racemischen Isomeren gesprochen werden.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Abstände Ebene - Ag-Atom: Ag1: 0.2 Å; Ag2: 0.1 Å

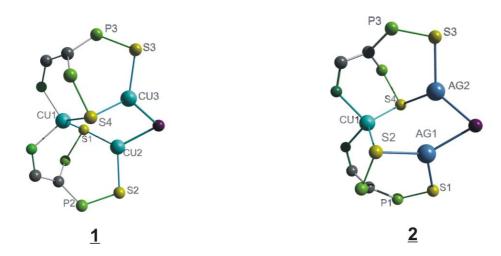


Abbildung 19: Drehrichtung der Schraubenachsen in den Verbindungen 1 und 2.

Verbindung  $\underline{\mathbf{1}}$  und  $\underline{\mathbf{2}}$  können als Ausgangsverbindungen zum Aufbau größerer Metallcluster dienen. Wegen des räumlichen Aufbaus und des enthaltenen Chloratoms kann das Chloratom durch Reaktion mit elementaren Alkalimetallen wie z.B. Na oder K reduziert werden. Eine Reduktion des Verbindung führt gleichzeitig zu einer Reduktion der beteiligten Metallatome zur Oxidationsstufe 0. Diese Reduktion würde zu einem paramagnetischem Metall führen, was zur Dimerisierung zweier Komplex-Einheiten unter Ausbildung einer Cu-Cu-Bindung führen könnte. Neueste Untersuchungen zeigen, dass die Umsetzung von  $ZnCl_2$  mit  $KCp^{18}$  und KH zur Bildung eines  $(CpZn)_2$ -Dimers mit einer Zn-Zn-Einfachbindung führen. Die Metallbindung wird durch Überlappung zweier 4s-Orbitale und Bildung einer  $\sigma$ -Bindung gebildet. Aufgrund der gleichen Elektronenkonfiguration des  $Zn^{2+}$  und der  $M^+$  (M = Münzmetalle) können ähnliche Reaktionen an Münzmetall-Verbindungen durchgeführt werden [70].

Das Problem der Verbindung <u>1</u> und <u>2</u> war ihre hohe Instabilität. Es konnten nur einige Einkristalle zur Identifizierung entnommen werden. Die restlichen Kristalle zersetzten sich nach kürzester Zeit (3-4 h). Eine in situ-Umsetzung von <u>1</u> und <u>2</u> mit Natrium blieb erfolglos. Es entstanden nur amorphe Niederschläge, die sich nicht umkristallisieren ließen, um einkristalline Substanzen zu erhalten. Eine Strukturaufklärung war somit nicht möglich.

-

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Cp = Cyclopentadien

## 3.4.4 Synthese und Struktur von [Ag<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] \* 2 THF 3

Neben den dreikernigen Komplexverbindungen konnte auch noch eine zweikernige Verbindung der Münzmetalle synthetisiert werden.

Durch Umsetzung von AgCl (1 eq.) mit  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (1 eq.) in THF (10 ml) konnte Verbindung  $\underline{\mathbf{3}}$  dargestellt werden. Diese Verbindung kristallisiert monoklin $^{19}$  in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit enthält 1.5 Moleküle.

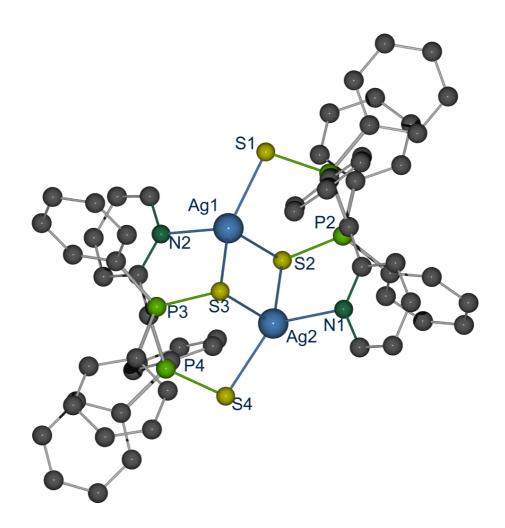


Abbildung 20: Struktur von 3

Das halbe Molekül der asymmetrischen Einheit liegt dabei auf der Wycoff-Position e.<sup>20</sup> Somit wird die andere Hälfte durch ein Inversionszentrum generiert.

Gitterkonstanten: a = 11.2755 Å, b = 20.3673 Å, c = 22.5303 Å,  $\alpha = 105.417^{\circ}$ ,  $\beta = 94.515^{\circ}$ , γ = 105.135°

20 Koordinaten des Inversionszentrum: ½, ½, 0

Die Strukturlösung gestaltete sich problematisch, da die Lösungsmittelmoleküle fehlgeordnet sind. Die Winkel, die in den THF-Molekülen gefunden wurden, entsprechen nicht dem Tetraederwinkel. Eine Strukturverfeinerung mit unterschiedlichen Besetzungsfaktoren und somit mehreren Molekülen auf den jeweiligen Positionen führte zu keinem besseren Ergebnis.

Eine komplette Lösung der Struktur ist aus diesem Grund nicht möglich. Trotz der schlechten Zuordnung der Lösungsmittel kann der Kern der Struktur als gelöst angesehen werden. Dieses wird durch die R-Faktoren mit Werten von R1 = 4.64 % bzw. wR2 = 12.79 % bestätigt.

Die Koordinationszahl der Silberatome beträgt 4. Die Bestimmung des Polyeders ist nicht trivial und in Abbildung 21 dargestellt. Zur Beschreibung können zwei unterschiedliche Betrachtungsweisen herangezogen werden. Nach der VB-Theorie würde man für Ag<sup>+</sup> eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung und somit eine tetraedrische Koordination erwarten. Bei Betrachtung des Polyeders wird eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung mit trigonalpyramidaler Koordination erhalten. Die Bindung des Ag1 zum S2 wird durch Überlappung des p-Orbitals des Ag-Atoms mit dem freien Elektronenpaars des Schwefels gebildet.

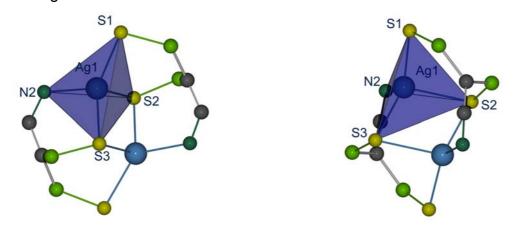


Abbildung 21: Verschiedene Perspektiven des Ag-Polyeders.

Diese ungewöhnliche Koordination lässt sich an mehreren Beispielen belegen. Die Silberatome liegen in der durch die Schwefel- und Stickstoffatome aufgespannte Ebene. Die Abstände betragen durchschnittlich 0.5 Å.

Neben diesen geringen Abständen können auch unterschiedliche Bindungslängen gefunden werden, die in Tabelle 3 aufgelistet sind.

Ag1-S1	248.9
Ag1-S2	273.3
Ag1-S3	257.7
Ag1-N1	230.7

Tabelle 3: Bindungslängen [pm] in 3

Ein weiteres Indiz für die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Ag-Atoms sind die Bindungswinkel des Polyeders. Die Winkel in der Ebene liegen näher bei 120° als bei dem Tetraeder üblichen Winkel von 109°. Die Winkel der Pyramidenspitze zur Ebene entsprechen nicht den erwarteten 90°, jedoch entspricht sie eher einer pyramidalen als einer tetraedischen Anordnung entsprechen. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Winkel aufgeführt.

S1-Ag1-S3	121.0°	S1-Ag1-S2	101.9°
S1-Ag1-N2	122.3°	S1-Ag1-S3	110.2°
S3-Ag1-N2	104.7°	S2-Ag1-N2	92.5°

Tabelle 4: Winkel in 3

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Ag-Atom eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung einnehmen könnte und nicht wie erwartet eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung.

Die VB-Theorie ist bei der Beschreibung ungewöhnlicher Koordinationspolyeder nicht angebracht. Vielmehr sollte man bei <u>3</u> von einer (3+1)-Koordination sprechen.

Neben den Verbindungen die Münzmetalle enthalten, konnten wiederum Zersetzungsprodukte des  $\alpha$ -dpppS $_2$ H isoliert werden. Das Ligandensystem weist eine hohe Instabilität auf. Nachfolgend werden die Verbindungen erklärt, die durch Umsetzungen des  $\alpha$ -dpppS $_2$ H mit Münzmetallen synthetisiert wurden.

# 3.4.5 Synthese und Struktur von $([Cu_2Li_2(\mu_3-\eta^1:\eta^1:\eta^3-(C_6H_4NO_2)_2(\mu-CI)_2]*2 \text{ THF})_{\infty} \underline{4}$

Die Verbindung  $\underline{\mathbf{4}}$  wurde durch Umsetzung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (1 eq.) mit CuCl (1 eq.) in THF (10 ml) synthetisiert. Als Deprotonierungsmittel wurde n-Butyllithium (1 eq.) verwendet. Durch anschließende Aufarbeitung in DMF konnten nach 14 Tagen Kristalle isoliert werden.

Bei der Verbindung  $\underline{\mathbf{4}}$  handelt es sich um eine polymere Verbindung, die triklin<sup>21</sup> in der Raumgruppe P  $\bar{\mathbf{1}}$  kristallisierte. Die asymmetrische Einheit enthält nur einen kleinen Ausschnitt der Kette und ist in Abbildung 22 dargestellt.

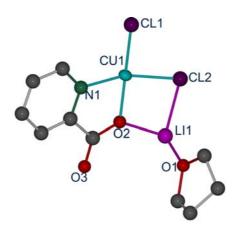


Abbildung 22: Asymmetrische Einheit der Verbindung 4

Der in der Verbindung auftretende verbrückende Ligand ist *iso*-Nicotinsäure, welche aus  $\alpha$ -Picolin durch Oxidation mit Luftsauerstoff entsteht. Das Lithium stammt aus dem Deprotonierungsmittel.

Durch Symmetriegenerierung erhält man die weiteren Bestandteile der Kettenstruktur. Das dazugehörige Symmetrieelement ist dabei das Inervsionszentrum auf der Wycoff-Position f<sup>22</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Gitterkonstanten:  $a = 9.3921 \text{ Å}, b = 10.4084 \text{ Å}, c = 10.5816 \text{ Å}, \alpha = 97.068^{\circ}, \beta = 111.788^{\circ}, v = 109.555^{\circ}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Koordinaten des Inversionszentrums: ½, 0, ½

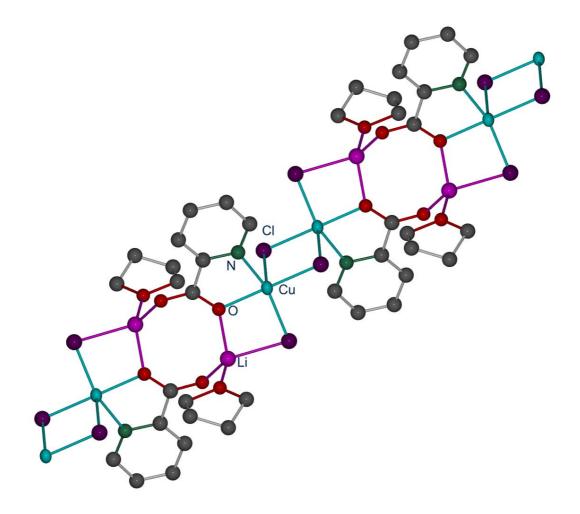


Abbildung 23: Ausschnitt der polymerern Kettenstruktur von 4

Nach der Symmetriegenerierung erhält man ein fünffach koordiniertes Kupfer- und ein vierfach koordiniertes Lithiumatom. Die polymere Kette wird dabei durch  $\mu_2$ -verbrückende Chloratome erzeugt. Die Sauerstoffatome der *iso*-Nicotinsäure erzeugen mit dem Lithiumatomen einen achtgliederigen Ring.

Die Bestimmung des Koordinationspolyeders des Kupferatoms ist nicht trivial. Eine fünffache Koordination deutet auf eine trigonale Bipyramide hin. Jedoch ist die gefundene Struktur des Polyeders eher quadratisch-pyramidal. Für das Lithiumatom erhält man durch die vierfache Koordination einen Tetraeder, was nach der VB-Theorie der zu erwartenden Struktur entspricht.

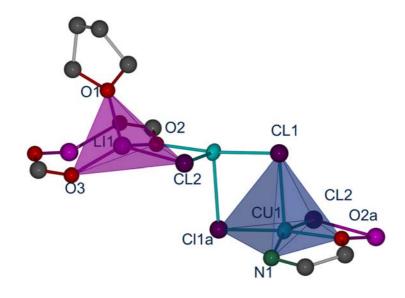


Abbildung 24:Koordinationspolyeder in 4

Für die Beschreibung des Polyeders können wie in <u>3</u> zwei Betrachtungen herangezogen werden.

Nach der VB-Theorie sollte das Cu-Atoms d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> hybridisiert sein und somit eine oktaedrische Koordination einnehmen, was den gefundenen Bindungswinkeln entspricht.

Cl1-Cu1-Cl1a	92.2°
CI1-Cu1-CI2	101.4°
Cl1-Cu1-O2a	93.5°
Cl1-Cu1-N1	95.0°

Tabelle 5: Bindungswinkel des Cu-Polyeders in 4

Jedoch sprechen unterschiedliche Bindungslängen gegen eine  $d^2sp^3$ -Hybridisierung, da die gefundenen Bindungslängen in einem oktaedrischen Komplex nahezu alle gleich sein sollten. In  $\underline{\bf 4}$  (analog zu  $\underline{\bf 3}$ ) wird eine deutlich längere Bindung des Cu1 zum Cl1 gefunden.

Cu1-Cl1	268.5
Cu1-Cl2	227.5
Cu1-Cl1a	226.2
Cu1-O2a	198.5
Cu1-N1	202.8

Tabelle 6: Bindungslängen innerhalb des Cu-Polyeders [pm]

Nach Betrachtung der Bindungslängen erscheint es angebracht von einer (4+1)-Koordination zu sprechen.

#### 3.4.6 Synthese und Struktur von [Li<sub>6</sub>-( $\mu_4$ -Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-( $\mu_3$ -Cl)<sub>2</sub>(thf)<sub>6</sub>][CuCl<sub>2</sub>] $\underline{5}$

Die Verbindung  $\underline{\mathbf{5}}$  konnte durch Umsetzung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (1 eq.) in THF (10 ml) mit n-Butyllithium (1 eq.) und CuCl (1 eq.) gewonnen werden. Das Besondere bei dieser Reaktion ist, dass der Ligand sich vollständig zersetzte und dabei zusätzlich eine Oxidation durch Luft-Sauerstoff stattgefunden hat. Das Eindringen des Sauerstoffs in das Kristallisationsgefäß kann mit der langen Reaktionsdauer erklärt werden. Das Schlifffett ist während der Zeit ausgetrocknet und konnte somit ein Eindringen des Sauerstoffs in das Gefäß nicht verhindern.

Die Verbindung  $\underline{\mathbf{5}}$  kristallisiert monoklin<sup>23</sup> in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül.

 $<sup>^{23}</sup>$  Gitterkonstanten: a = 22.3806 Å, b = 13.3728 Å, c = 22.5769 Å,  $\beta$  = 91.354°

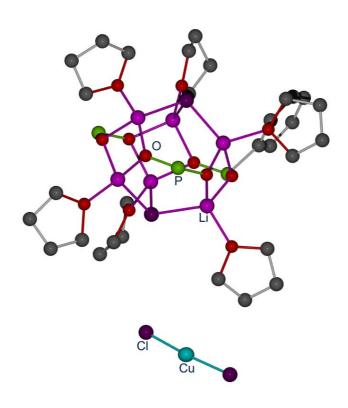


Abbildung 25: Struktur der Verbindung <u>5</u><sup>24</sup>

Der Kern der Verbindung ist ein Li $_6$ -Cluster, welcher drei  $\mu_4$ -verbrückende Diphenylphosphorsäuren und zwei  $\mu_3$ -verbrückende Chloratome enthält.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der Phenylringe der Phosphorsäurereste verzichtet.

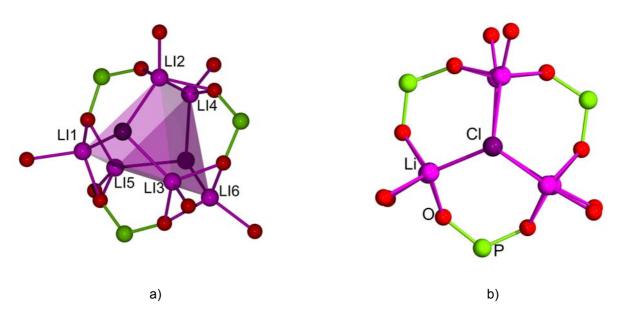


Abbildung 26: Darstellung des Li<sub>6</sub>-Kerns. In a) ist der, durch die Lithiumatome aufgespannte, trigonal-prismatische Polyeder dargestellt. In b) wird die ekliptische Anordnung der Lithiumatome deutlich.

Somit ergibt es einen einfach positiv geladenen Clusterkern. Als Gegenion tritt ein [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> auf.

Die Lithiumionen haben eine tetreadrische Koordination. Die Koordinationssphäre wird dabei von jeweils einem THF-Molekül abgesättigt.

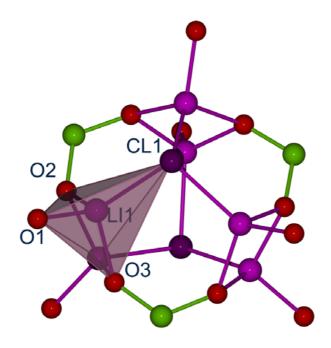


Abbildung 27: Lithiumpolyeder in 5

Bei der Strukturlösung traten im Falle der THF-Moleküle Probleme auf. Vier der sechs Moleküle waren fehlgeordnet. Die Struktur konnte jedoch durch Ermittlung verschiedener Splittlagen gelöst werden. Die Besetzungsfaktoren variieren dabei zwischen 0.27 und 0.69. Aufgrund der sehr dichten Lage der Splittlagen zueinander wurden die Atome isotrop verfeinert.

# 3.4.7 Synthese und Struktur von [K(18-Krone-6)(η²-Phosphorsäuremonotertbutylester)] 6

Die Verbindung  $\underline{\bf 6}$  wurde durch Umsetzung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (1 eq) in THF (10 ml) mit CuCl (1 eq.), KO<sup>t</sup>Bu (1 eq.) und 18-Krone-6 (1 eq.) synthetisiert. Als Phasentransferkatalysator sollte 18-Krone-6 eine höhere Löslichkeit des CuCl in organischen Lösungsmitteln bewirken. Jedoch wurde nicht das Cu-Atom sondern das Kalium des KO<sup>t</sup>Bu durch den Kronenether komplexiert.

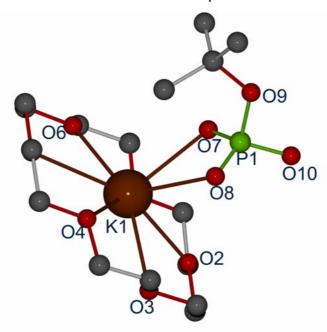


Abbildung 28: Struktur der Verbindung <u>6</u><sup>25</sup>

Die Verbindung kristallisiert monoklin $^{26}$  in der Raumgruppe  $P2_1$ . Der Flack-Parameter beträgt -0.0596 und liegt innerhalb der dreifachen Standardabweichung bei null.

 $<sup>^{25}</sup>$  Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und einer Splittlage verzichtet.

Die *tert*-Butyl-Gruppe weist die übliche Fehlordnung auf und konnte durch Berechnung der Splitlagen mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 gelöst werden.

Das Wasserstoffatom des Phosphorsäurerestes konnte nicht ermittelt werden. Die Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung über die Sauerstoffatome O7, O8 und O10 führt dazu, dass die eindeutige Position nicht bestimmbar ist. Die ermittelten Bindungslängen geben kein Indiz auf ein einfach gebundenes Sauerstoffatom.

P1-07	143.9
P1-O8	144.5
P1-O10	142.6

Tabelle 7:O-P-Bindungslängen in 6

Neben dem beobachteten Schwefelaustausch durch Luftsauerstoff wurde bei dieser Reaktion noch ein Substitution der Phenylringe durch einen *tert*-Butanolat-Rest und eine OH-Gruppe beobachtet. Der genaue Reaktionsverlauf konnte nicht ermittelt werden.

# 3.4.8 Synthese und Struktur von $[\text{Li}_2-(\mu-\eta^1:\eta^1-\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2(\text{thf})_2]_{\infty}$ 7

Verbindung  $\underline{7}$  wurde durch Umsetzung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (1 eq.) in THF (10 ml) mit AgCl (1 eq.), n-Butyllithium (1 eq.) und 18-Krone-6 (1 eq.) dargestellt. Das Molekül kristallisiert monoklin<sup>27</sup> in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n.

Bei der Verbindung <u>7</u> handelt es sich um eine polymere Kettenstruktur. Die asymmetrische Einheit enthält einen kurzen Ausschnitt der Kette.

 $<sup>^{26}</sup>$  Gitterkonstanten: a = 11.2051 Å, b = 9.0103Å, c = 11.2138 Å,  $\beta$  = 102.741°

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Gitterkonstanten: a = 5.7785 Å, b = 16.5937 Å, c = 15.5948 Å,  $\beta$  = 99.028°

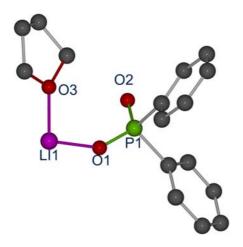


Abbildung 29: Struktur der asymmetrischen Einheit <u>7</u><sup>28</sup>

Die Kettenstruktur wird durch Symmetriegenerierung erhalten. Wiederum wurde der Liand durch Luftsauerstoff zur Diphenylphosphorsäure oxidiert. Das enthaltene Lithium ist hingegen tetraedrisch koordiniert und durch die Säure  $\mu_2$ -artig verbrückt. Die Koordinationssphäre wird durch THF-Moleküle abgesättigt.

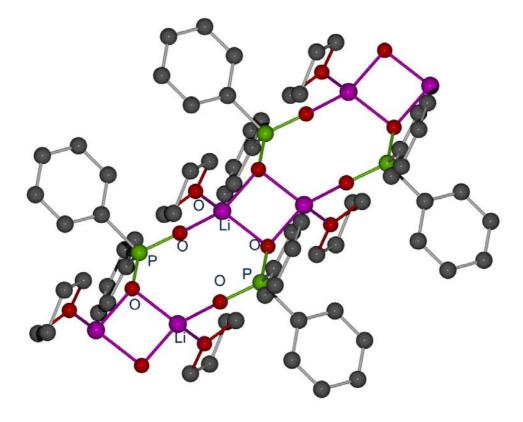


Abbildung 30: Ausschnitt der Kettenstruktur von 7

 $<sup>^{28}</sup>$  Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet

## 3.5 Umsetzungen $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H mit weiteren d<sup>10</sup>-Metallen

Neben den Umsetzungen des Ligandensystems mit Münzmetallen wurden auch Untersuchungen an anderen späten Übergansmetallen vorgenommen. In erster Linie wurden d10-Metalle gewählt, die strukturell ähnliche Eigenschaften aufweisen und somit zu ähnlichen Verbindungen führen müssten wie die Münzmetalle.

Verwendet wurden Zn<sup>2+</sup>-, Hg<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup>-Salze. Es konnten jedoch nur im Falle der Umsetzung mit Zinksalzen Einkristalle gewonnen werden.

## 3.5.1 Synthese und Struktur von [Zn( $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] \* THF 8

Bei der Umsetzung von ZnBr<sub>2</sub> (1 eq.) und  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (1 eq.) in THF (10 ml) mit KO<sup>t</sup>Bu (1 eq.) als Deprotonierungsmittel erhält man Verbindung 8. Diese Verbindung kristallisiert triklin<sup>29</sup> in der Raumgruppe P 1 mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

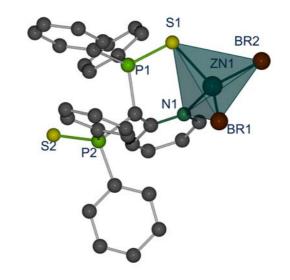


Abbildung 31: Struktur der Verbindung 8<sup>30</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> Gitterkonstanten:  $a = 9.6065 \text{ Å}, b = 18.6148 \text{ Å}, c = 19.9320 \text{ Å}, \alpha = 76.586^{\circ}, \beta = 89.903^{\circ},$ y = 82.454° <sup>30</sup> Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Eine genauere Beschreibung der Struktur bezüglich Bindungslängen und -winkel kann nicht vorgenommen werden, da wegen der starken Verwachsungen keine geeigneten Kristallen für eine vollständige Analyse entnommen werden konnten.

Bei der Strukturlösung traten mehrere Probleme auf. Das Hauptproblem ist die Lokalisierung eine relativ hohe Restelektronendichte am Br1. Eine Berechnung von Splittlagen führt zu keinem besseren Ergebnis. Splittlagenberechung des Broms machen aus kristallographischer Sicht keinen Sinn, da das Brom in diesem Fall die höchste relative Atomasse besitzt. Somit ist eine Fehlordnung nicht zu erwarten.

Ein weiteres Problem sind hohe Restelektronendichten innerhalb der Phenylringe. Eine Fehlordnung dieser Ringe ist ausgeschlossen, da die anisotropen Auslenkungsparameter innerhalb der zu erwartenden Werte liegen.

Weitere Probleme traten bei der Verfeinerung der Lösungsmittelmoleküle auf, die auf starke Fehlordnungen hinweist. Eine Verbesserung der Problematik konnte durch Berechnungen mehrerer THF-Moleküle auf den Positionen nicht erreicht werden.

Eine Erklärung für die schlechte Qualität des Datensatzes ist in der Qualität der Kristalle zu suchen. Ein Umkristallisation führte zu keinen geeigneteren Kristallen. Eine Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe *P* 1 führt zu keinem besseren Ergebnis.

Es können jedoch Tendenzen festgestellt werden. Der Kern der Struktur wird sich strukturell nicht ändern und kann deshalb zur Beschreibung herangezogen werden. Die Verbindung  $\underline{\mathbf{8}}$  enthält ein tetraedrisch koordiniertes Zinkatom. Da das ZnBr $_2$  von dem Liganden  $\alpha$ -dpppS $_2$ H komplexiert wird, kann es nur in neutraler Form $^{31}$  vorliegen. Das Zink wird dabei von einem Schwefel- und dem Stickstoffatom des Pyridinringes koordiniert.

Die Besonderheit der Verbindung liegt darin, dass es zwei Halogenatome enthält. Wie vorher beschrieben wurde, können durch Hinzufügen bestimmter Reduktionsmittel (Hydride bzw. elementares Natrium) diese entfernt werden und somit zu einer Reduktion des Zink führen. Das entstandene einwertige bzw. neutrale Zink kann Metall-Metall-Bindungen führen. Die sterische Anordnung des Liganden kann eine Bildung der Metall-Metall-Bindung begünstigen. Die auf diesem Weg

 $<sup>^{31}</sup>$  Eine Bestimmung frei verfeinerter Wasserstoffatome ist bei der Qualität des Datensatzes nicht möglich

entstandenen Cluster könnten somit einen Ausschnitt des elementarem Zink darstellen.

Es wurde entsprechende Umsetzungen durchgeführt, jedoch konnten keine Verbindungen isoliert werden, welche zur Analyse geeignet gewesen wären.

#### 3.6 Umsetzungen von dppmtS<sub>2</sub>H mit CuCl

Neben den Umsetzungen des  $\alpha$ -dpppS $_2$ H mit Metallhalogeniden wurde ein weiteres Ligandensystem verwendet. Wie in Kap. 3.2 beschrieben wurde, kann der Ligand dppmtS $_2$ H sowohl chelatisierend als auch verbrückend wirken. Es wurden Umsetzungen mit den Halogeniden CuCl und AgCl durchgeführt. Wie bei den vorhergegangenen Untersuchungen wurden auch in diesem Fall wieder Zersetzungsreaktionen beobachtet.

# 3.6.1 Synthese und Struktur von [Cu<sub>2</sub>( $\eta^1$ -(Ph<sub>2</sub>PS(thio))<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] $\underline{9}^{32}$

Verbindung  $\underline{9}$  wurde durch Umsetzung von CuCl (1 eq.) mit dppmtS<sub>2</sub>H (1 eq.) in THF (10 ml) dargestellt. Als Deprotonierungsmittel diente Natrium-*bis*-trimethylsilylamid.

Verbindung  $\underline{9}$  kristallisiert monoklin<sup>33</sup> in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>. Der Flack-Parameter liegt bei 0.0353 und liegt innerhalb der dreifachen Standardabweichung bei null.

 $<sup>^{32}</sup>$  Ph<sub>2</sub>PS(thio) = 2-(Diphenylthiophosphoryl)-4-methyl-thiophen

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> Gitterkonstanten: a = 9.4078 Å, b = 19.3841 Å, c = 9.8409 Å,  $\beta$  = 106.182°

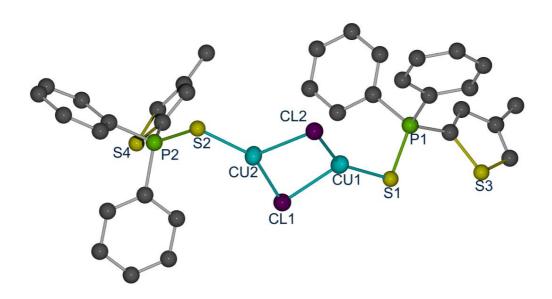


Abbildung 32: Struktur der Verbindung 9

Bei der Synthese von Verbindung  $\underline{9}$  hat sich der Ligand in einen Neutralliganden unter Abspaltung eines Diphenylthiophosphorylrestes zersetzt. Die Koordination des Liganden an das Kupferatom erfolgt über das am Phosphor gebundenen Schwefelatom. Die beiden Kupferatome werden durch  $\mu_2$ -verbrückende Chloratome miteinander verbunden. Die Kupferatome sind trigonal-planar durch die Chloratome und den Schwefelatomen koordiniert.

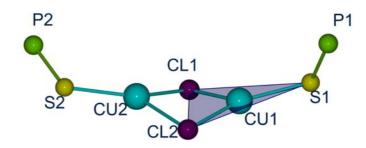


Abbildung 33: Polyeder des Kupferatoms in 9

Bei Betrachtung der Cu-S-Abstandes wurde festgestellt, dass die Bindung gegenüber anderen Beispielen deutlich verkürzt ist. In Verbindung <u>1</u> wurde eine durchschnittliche Cu-S-Bindungslänge von 232 pm gefunden. In <u>9</u> beobachtet man jedoch eine Länge von 218 pm. Die kürzere Bindung hängt mit der kleineren Koordination des Kupfers zusammen.

Wie die vorherigen Beispiele kann auch Verbindung **9** als Ausgangsverbindung für größere Cluster dienen. Verbindung **9** ist der einzige Komplex, der bei Umsetzungen des Ligandensystem dppmtS<sub>2</sub>H mit Metallhalogeniden isoliert und charakterisiert werden konnte.

# 3.7 Umsetzungen der Diphenylphosphorsäure (dppO<sub>2</sub>H) und dem Schwefelderivat (dppS<sub>2</sub>H)

Basierend auf der Diplomarbeit von *Denis Vidovic* sollten gezielte Synthesen von Metallclustern mit der Diphenylphosphorsäure und ihrem Schwefelderivat erfolgen. Die Betrachtung wurden wie bei den vorherigen Beispielen auf d<sup>10</sup>-Elemente beschränkt. Zur Auswahl standen die Halogenide AgCl, CuCl, Cdl<sub>2</sub> und HgCl<sub>2</sub>.

39

Bei den Untersuchungen traten mehrere Probleme auf. Das Hauptproblem war eine sehr gute Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln. Die während der Reaktion entstandenen Cu-S<sub>2</sub>P-Einheiten<sup>34</sup> sind in Lösung monomer. Die Aggregat- und somit die Clusterbildung erfolgt erst durch Entstehen der Festkörper. Aufgrund der Monomerbildung besitzt das **Kupferatom** noch freie Koordinationsstellen, die durch koordinierende Lösungsmittel besetzt werden können.

Der Aufbau einer Lösungsmittelhülle um die Einheiten wird somit erleichtert und die Clusterbildung erschwert. Diese Lösungsmittelhüllen führen zu öligen Substanzen, die durch unterschiedliche Kristallisationsmethoden nicht in Einkristalle überführt werden konnten.

Dieses Problem sollte auf zwei Wegen behoben werden. Der erste Lösungsansatz war das Verwenden nicht koordinierender Lösungsmittel. Durch die Verwendung konnte das Ausölen verhindert werden, jedoch entstanden auf diesem Weg schwerlösliche Verbindungen, die weder umkristallisiert noch zur Einkristallbildung verwendet werden konnten.

Der zweite Lösungsansatz war, die freien Koordinationsstellen mit sperrigen Neutralliganden zu besetzen. Dazu wurden Triphenylphosphan, Triphenylthiophosphan, 2,2´-Bipyridyl, 4,4´-Bipyridyl und (dpps)<sub>2</sub> verwendet.

Bis auf das 4,4'-Bipyridyl, das zur Dimerisierung zweier Einheiten führen sollte, sollten die Liganden das Monomer komplexieren und zur Kristallisation beitragen. Es traten bis auf Verbindung 10 nur schwerlösliche Verbindungen auf, welche nicht analysiert werden konnten.

Das zweite Problem war mangelnde Komplexbildungstendenz der Metallhalogenide durch die Diphenylphosphorsäuren. Es wurden in erster Linie Metalle der Deprotonierungsmittel komplexiert.

Um dieses Problem zu beheben, wurden metallfreie Deprotonierungsmittel verwendet. Die Wahl fiel auf Triethylamin, da aufgrund der Acidität der Säuren<sup>35</sup> die

 $<sup>^{34}</sup>$  S $_2$ P: Diphenylphosphorsäurerest

 $<sup>^{35}</sup>$  pKs-Werte: dppS<sub>2</sub>H = 3.65; dppO<sub>2</sub>H = 2.30; pKb (NEt<sub>3</sub>) = 3.88

Basizität des Amins ausreicht, um diese zu deprotonieren. Gleichzeitig ist der sterische Anspruch groß genug, um eine Koordination an das Metallkation zu verhindern.

Jedoch kristallisierten die Ammoniumsalze des Liganden aus. Es konnten nur drei Verbindungen isoliert werden, die sowohl den Liganden als auch d<sup>10</sup>-Metalle enthalten.

## 3.7.1 Synthese und Struktur von $[Cu(\eta^2-Ph_2PS_2)(PPh_3)_2]$ 10

Verbindung <u>10</u> konnte durch Umsetzung von  $ddpS_2H$  (1 eq.) in THF (10 ml) mit CuCl (1 eq.),  $KO^tBu$  (1 eq.) und  $PPh_3$  (1 eq.) synthetisiert werden.

Die Verbindung  $\underline{\bf 10}$  kristallisiert monoklin<sup>36</sup> in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c mit einer Einheit in der asymmetrischen Einheit.

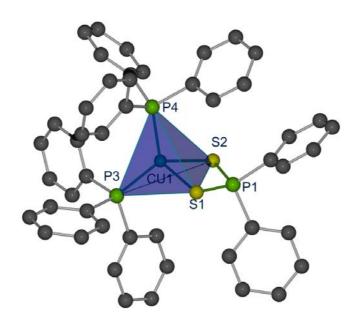


Abbildung 34: Struktur der Verbindung 10

Der Komplex enthält ein tetraedrisch koordiniertes Kupferatom. Die Cu-S-Bindung entspricht mit einer durchschnittlichen Länge von 243 pm der Bindung für ein vierfach koordiniertes Kupfer.

 $<sup>^{36}</sup>$  Gitterkonstanten: a = 13.3440 Å, b = 19.1747 Å, c = 16.2112 Å,  $\beta$  = 102.529°

Jedoch wurde mit dieser Synthese das "Monomer" isoliert. Die zwei freien Koordinationsstellen wurden durch zwei Ph₃P-Reste besetzt. Da es sich bei Triphenylphosphan um einen Neutralliganden handelt, der eine schwächere Bindungen als anionische σ-Donoren zum Metallatom ausbildet, kann dieser durch schwefelhaltige Liganden ersetzt werden. Durch anschließende thermische Behandlung können diese sich zersetzten und zum Aufbau größerer Cluster beitragen. Entsprechende Versuche wurden durchgeführt, jedoch konnten wie schon in den vorherigen Experimenten keine Produkte isoliert werden.

## 3.7.2 Synthese und Struktur von [Na<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup>: $\eta$ <sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] 11

Verbindung  $\underline{11}$  wurde durch Umsetzung von CuCl (1 eq.) in Diethylether (10 ml) mit ddtpS<sub>2</sub>H (1 eq.) und Natrium-*bis*-trimethlysilylamin (1 eq.) synthetisiert. Das koordinierende THF stammt dabei aus der Lösung des Deprotonierungsmittels, da es als eine 1 M Lösung in THF verwendet wird.

Verbindung <u>11</u> kristallisiert monoklin<sup>37</sup> in der Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>/n. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül.

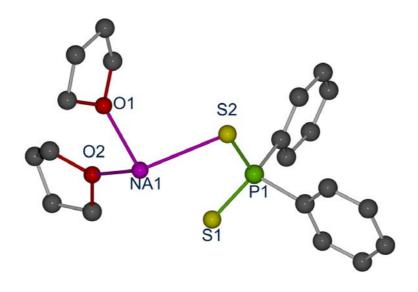


Abbildung 35: Asymmetrische Einheit der Verbindung 11

 $<sup>^{37}</sup>$  Gitterkonstanten: a = 9.7629 Å, b = 17.8144 Å, c = 12.2822 Å,  $\beta$  = 97.131°

Die Symmetriegenerierung erfolgt durch ein Inversionszentrum auf der Wycoff-Position aa. Man erhält einen zweikernigen Na-Komplex. Das Natrium ist tetraedrisch koordiniert und über zwei  $\mu_2$ -verbrückende Diphenyldithiophosphorsäuren miteinander verknüpft.

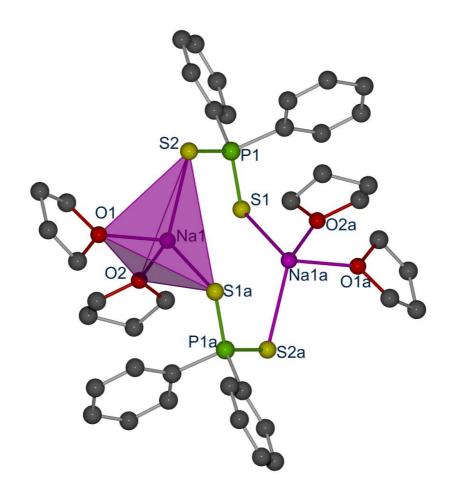


Abbildung 36: Struktur der Verbindung 11

Wenn man die Bindungslängen in <u>11</u> mit den in Verbindung <u>1</u> vergleicht, lässt sich feststellen, dass die Na-S-Bindung durchschnittlich 287 pm beträgt und somit 55 pm länger sind als die Cu-S-Bindung. Da Natrium einen deutlich größeren Kovalentradius<sup>38</sup> als Kupfer hat, ist diese Beobachtung theoretisch erklärbar.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> Kovalentradien: Na = 1.860, Cu = 1.280

## 3.7.3 Synthese und Struktur von $[Na_2(\eta^2-Ph_2PS_2)(\eta^2-Ph_2PS_2H)(thf)] * DMF 12$

Durch Umsetzung von CuCl (1 eq.) in THF (10 ml) mit  $ddtpS_2H$  (1 eq.) und Natriumethanolat (1 eq.) und anschließendem Aufarbeiten in DMF konnte Verbindung <u>13</u> synthetisiert werden.

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch $^{39}$  in der Raumgruppe  $P \, 2_1 2_1 2_1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

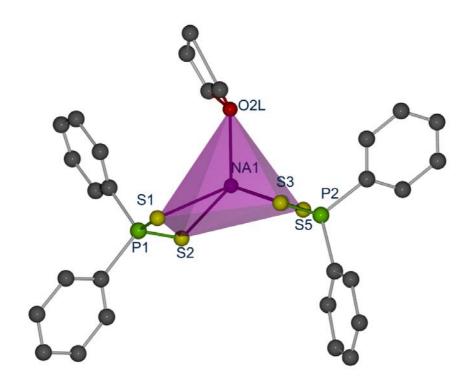


Abbildung 37: Struktur von 12

Bei Verbindung <u>12</u> gab es zwei Probleme bei der Kristallstrukturlösung. Erstens ist das koordinierende THF-Molekül fehlgeordnet und konnte durch Berechnung zweier Splittlagen<sup>40</sup> gelöst werden.

Ein weiteres Problem ist die Bestimmung des Protons, das an einem Schwefelatom gebunden ist. Da als einziges Kation das Natrium auftritt, muß einer der Liganden protoniert sein. Dieses Proton kann jedoch mithilfe des Datensatzes nicht bestimmt werden. Wenn man die Bindungslängen betrachtet,so fällt auf, dass S1 eine deutlich kürzere Bindung (167 pm) zum Phosphor ausbildet. Die restlichen P-S-Bindungen

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup> Gitterkonstanten: a = 9.7894 Å, b = 12.3755 Å, c = 28.6916 Å

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup> Besetzungsfaktoren: 0.5 für jede Splittlage

sind zwischen 181 und 186 pm lang. Somit ist S1 doppelt an den Phosphor gebunden und S2 sollte protoniert sein.

Das Natrium ist in diesem Beispiel fünffach koordiniert und die Donoratome erzeugen eine quadratische Pyramide als Koordinationspolyeder.

## 3.7.4 Synthese und Struktur von [Cu( $\eta^2$ -2,2'-bipy)][CuCl<sub>2</sub>] 13

Durch Umsetzung von CuCl (1 eq.) mit  $ddtpS_2H$  (1 eq.) in THF (10 ml), 2,2'-bipy<sup>41</sup> (1 eq.) und  $NEt_3$  (1 eq.) erhält man Verbindung <u>13</u>.

<u>13</u> kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P \ \bar{1}^{42}$  mit einem Kation und einem Anion in der asymmetrischen Einheit. Das Kation ist ein durch zwei 2,2'-bipys komplexiertes  $Cu^+$ -lon; das Gegenion ist  $[CuCl_2]^-$ .

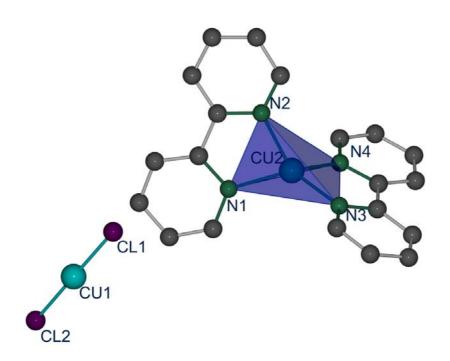


Abbildung 38: Struktur der Verbindung 13

Nach dem HSAB-Prinzip<sup>43</sup> sollte eigentlich die Diphenyldithiophosphorsäure mit dem weichen Schwefelatomen das weiche Kupfer koordinieren. Jedoch wird es von den wesentlich härteren Stickstoffatomen komplexiert.

<sup>41 2 2&#</sup>x27;-bipy = 2 2'-Bipyridyl

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> Gitterkonstanten:  $a = 7.7606 \text{ Å}, b = 10.4656 \text{ Å}, c = 13.9431 \text{ Å}, \alpha = 70.637^{\circ}, \beta = 89.736^{\circ}, \gamma = 69.277$ 

Die Koordinationszahl des Cu2 ist vier und die Stickstoffatom erzeugen einen tetraedrischen Polyeder. Die durchschnittliche Bindungslänge beträgt 202 pm.

# 3.7.5 Synthese und Struktur von [Cd<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] <u>14</u> und [Hg<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] <u>15</u>

Neben den bisher unbekannten Verbindungen konnten noch zwei literaturbekannte Komplexe synthetisiert werden [71,72]. Die Synthesen verlaufen unter Sauerstoffausschluss und wasserfreien Bedingungen. Die Literatursynthesen wurden mit wasserhaltigen Metallhalogeniden durchgeführt.

Die Synthesen für beide Verbindungen sind identisch. Zu einer Lösung von  $ddtpS_2H$  (1 eq.) in THF (10 ml) gibt man  $MCl_2$  (M = Hg, Cd) (1 eq.) und Natrium-bistrimethylsilylamid (1 eq.) gegeben. Verbindung <u>14</u> wurde röntgenographisch untersucht. Die Identifizierung von <u>15</u> erfolgte durch Bestimmung der Elementarzelle und Vergleich mit Literatur bekannten Daten<sup>44</sup>. Da die Zellparameter für beide Verbindungen sich um 1 % unterscheiden, kann <u>14</u> und <u>15</u> als isostrukturell bezeichnet werden.

Sie kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit.

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup> Von Pearson 1963 entwickeltes Konzept zur Einteilung von Lewis-Säuren und –Basen nach ihrer Härte. Die Härte einer Säure nimmt mit abnehmender Größe, kleinerer Polarisierbarkeit und zunehmender Ladung des Säureteilchens zu- Basen sind umso härter, je kleiner, weniger polarisierbar und schwerer oxidierbar die Basenteilchen sind.

<sup>1983</sup> wurde das Konzept von Pearson und Parr erweitert. Lewis-Säuren und -Basen werden nach ihrer Härte quantitativ geordnet. Die chemische Härte η gibt an, wie leicht oder schwer die Anzahl der Elektronen eines Teilchens verändert werden kann. Harte Atome sind die mit großer lonisierungsenergie und kleiner Elektronenaffinität.

<sup>&</sup>lt;sup>44</sup> Gitterkonstanten: a = 9.150 Å, b = 10.560 Å, c = 13.717 Å,  $\alpha = 93.46^{\circ}$ ,  $\beta = 102.44^{\circ}$ ,  $\gamma = 105.34$ 

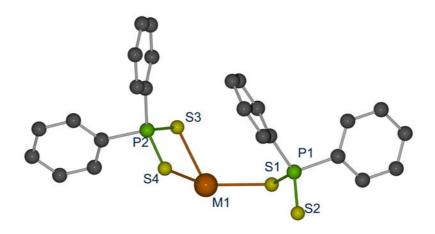


Abbildung 39: Asymmetrische Einheit von 14 und 15 (M = Hg, Cd)

Das vollständige Molekül erhält man durch Symmetriegenerierung. Das Zentrum des Moleküls liegt auf dem Inversionszentrum mit der Wycoff-Position e<sup>45</sup>.

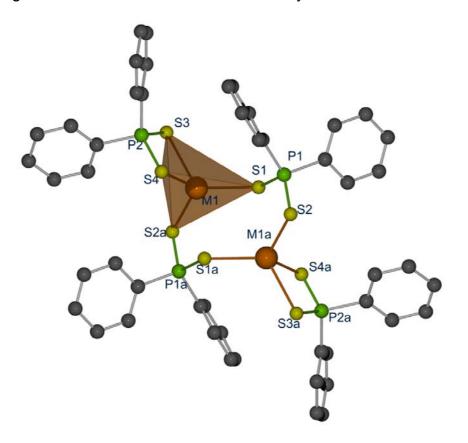


Abbildung 40: Struktur der Verbindung  $\underline{14}$  und  $\underline{15}$  (M = Hg, Cd)

 $<sup>^{45}</sup>$  Koordinaten des Inversionszentrums: ½, ½, 0

In Analogie zu den anderen verwendeten d<sup>10</sup>-Metallen werden auch in <u>14</u> und <u>15</u> vierfach koordinierte Metalle, die eine tetraedrische Koordinationssphäre haben, gefunden. Die Cd-S-Bindung entspricht mit durchschnittlich 257 pm dem zu erwartenden Längen.

#### 3.7.6 Synthese und Struktur von $[Na(\mu_3-Ph_2PO_2)(dmf)]_{\infty}$ 16

<u>16</u> wurde durch Umsetzung von ddtp $O_2H$  (1 eq.) in THF (10 ml) mit CuCl (1 eq.) und Natrium-*bis*-trimethylsilylamid (1 eq.) synthetisiert. Die Aufarbeitung erfolgt in DMF. Verbindung <u>16</u> kristallisiert als polymere Kette in der orthorhombischen<sup>46</sup> Raumgruppe P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Die asymmetrische Einheit enthält einen Ausschnitt der Kette.

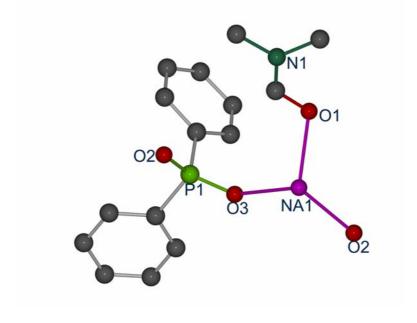


Abbildung 41: Asymmetrische Einheit von 16

Durch Symmetriegenerierung erhält man die weiteren Atome, die im Zusammenhang die Kette ergeben.

 $<sup>^{46}</sup>$  Gitterkonstanten: a = 6.1515 Å, b = 14.3232 Å, c = 17.4358 Å

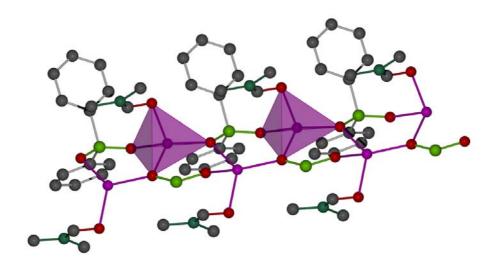


Abbildung 42: Kettenstruktur von 16

Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und einiger Phenylgruppen verzichtet. Wie schon bei dem Schwefelderivat der Säure wurde auch bei dieser Umsetzung das Natriumsalz des Liganden isoliert.

Das Natrium ist tetraedrisch von drei Liganden und einem DMF-Molekül umgeben. Die Kettenstruktur wird durch  $\mu_2$ -verbrückende Liganden aufgebaut.

#### 4.1 Allgemeines

#### Arbeitstechnik:

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit einiger der dargestellten und eingesetzten Reagenzien werden alle Arbeitsschritte an einer Vakuumapparatur unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Glasgeräte werden über Schlauchverbindungen an die Apparatur angeschlossen, mittels Heißluftfön erhitzt und unter Vakuum abgekühlt. Anschließend wird die Apparatur mehrfach mit Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) befüllt und auf einen Druck von 10<sup>-3</sup> Torr evakuiert.

#### Lösungsmittel:

Alle verwendeten Lösungsmittel werden wasser- und sauerstofffrei unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. THF, Toluol und Heptan werden mit Natrium und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert. Dichlormethan wird mehrere Stunden über Phosphorpentaoxid erhitzt und destilliert.

#### **Spektroskopische Untersuchung:**

#### Kernresonanzspektren:

Die Kernresonanzspektren werden mit Geräten der Firma Bruker (Avance 200, AM 250, MSL 400 und AVANCE 500) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messfrequenz für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beträgt 200.13 MHz und für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren 161.96 MHz (<sup>1</sup>H entkoppelt). Als interner Standard wird CDCl<sub>3</sub> verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf den externen Standard Tetramethylsilan, bei <sup>31</sup>P-NMR-Spektren auf 85%-ige Phosphorsäure. Positive Werte relativ zum externen Standard entsprechen Tieffeldverschiebungen, negative entsprechen Hochfeldverschiebungen.

50

Massenspektrometrie:

Die Erstellung der Massenspektren ist mithilfe eines Finnigan MAT System 8200 und

Finnigan MAT System 95 Spektrometers bei einer Elektronenanregungsenergie von

70 eV erfolgt. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation

angewandt.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindung

Als Ausgangsverbindung stehen folgende Verbindung zur Verfügung: Cu(I)Cl,

Cu(II)CI, *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Heptan), AgCI, Natrium-

bis(trimethylsilyl)amid (1M Lösung in THF), Kaliumtertbutanolat, Natriumhydrid,

 $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H, Diphenylphosphorsäure, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und AlCl<sub>3</sub>.

4.2.1 Darstellung der Diphenyldithiophosphorsäure (ddpS<sub>2</sub>H)

Zu einer Suspension von P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (20.8 g, 46.9 mmol, 1.00 eq.) in 100 ml Benzol wird

AlCl<sub>3</sub> (50 g, 375 mmol, 8.00 eq) portionsweise hinzugegeben, dass die

65 °C Reaktionstemperatur nicht über steigt. Anschließend wird das

Reaktionsgemisch für 2 h unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man lässt es anschließend für 24 h bei Raumtemperatur rühren.

Zur Hydrolyse wird das Gemisch auf Eiswasser gegeben und die wässrigen Phase

mit Benzol extrahiert. Nachdem die organischen Phasen vereinigt wurden, wird das

Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml 10%-Natronlauge

aufgenommen und die wässrige Phase mit Benzol extrahiert. Die wässrige Phase

wird mit konz. HCl angesäuert, bis ein weißer Niederschlag ausfällt. Der

Niederschlag wird abfiltriert und zweimal aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält

das Produkt als farblose, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 92 %

Schmelzpunkt: 56 °C

<sup>31</sup>P-NMR (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):

δ = 56.1 (s, 1P),

Masse (EI): 249 (M<sup>+</sup>)

51

4.2.2 Darstellung der 2,5-Bis-diphenylphosphanyl-3-methyl-thiophen (dppmtH)

Zu einer Lösung von 3-Methylthiophen (1.20 ml, 12.5 mmol, 1.00 eq.) in 5 ml THF

wurde bei –78 °C *n*-Butyllithium (15.6 ml, 1.6 M in Heptan, 25.0 mmol, 2.00 eg.)

gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit

Chlordiphenylphosphan (4.62 ml, 25.0 mmol, 2.00 eq) versetzt. langsam auf

Zimmertemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Nachfolgend wird die Suspension

mit 20 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolisiert. Die wässrige Phase wird von der

organischen Phase getrennt und mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das

Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Rohprodukt als gelbes Öl.

Es wird ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

Ausbeute: 1.81 g (31%)

4.2.3 Darstellung der 2,5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-methyl-thiophen (dppmtS<sub>2</sub>H)

Zu einer Lösung von 3-(Bis-(diphenylphosphan))methyl-thiophen (1.81 g, 3.88 mmol,

1.00 eq.) in 10 ml Toluol wurde Schwefel (0.37 g, 11.6 mmol, 3.00 eq.) gegeben und

für 24 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Nach Umkristallisation aus Toluol und Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt

als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.91 g (44 %)

Schmelzpunkt: 219 °C

Masse (EI): 530 .0 (M+)

δ =

32.6 (d,  ${}^{2}J(PH)=2.7 Hz$ , 1P),

33.7 (d,  ${}^{2}J(PH)=2.8$  Hz, 1P), 34.0 (s, 1P)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 82 MHz):

52

### 4.3 Umsetzungen von CuCl und AgCl mit α-dpppS<sub>2</sub>H

# 4.3.1 Darstellung von $[Cu_3(\mu-\eta^2:\eta^2-\alpha-dpppS_2)_2-\mu-Cl] * 3 THF 1$

Zu einer Suspension von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.80 g, 1.5 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird bei – 78°C *n*-Butyllithium (0.89 ml, 1.6 M in Heptan, 1.5 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird CuCl (0.15 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben, auf Zimmertemperatur erwärmt und 4 d gerührt.

Die dunkelgrüne Suspension wurde abfiltriert und das Filtrat mit Heptan überschichtet. Die Verbindung 1 wird in Form gelber Platten erhalten.

Ausbeute: 56 %

# 4.3.2 Darstellung von [Ag<sub>2</sub>Cu( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup>: $\eta$ <sup>2</sup>- $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)] \* 3 THF 2

Zu einer Suspension von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.80 g, 1.5 mmol, 2.0 eq.) in 10 ml Toluol wird bei – 78°C *n*-Butyllithium (0.89 ml, 1.6 M in Heptan, 1.5 mmol, 1.0 eq.) gegeben und gerührt. Anschließend wird CuCl (0.08 g, 0.75 mmol, 1.0 eq.) AgCl (0.22 g, 0.75 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben, auf Zimmertemperatur erwärmt und 4 d gerührt.

Die dunkelgrüne Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit Heptan überschichtet. Die Verbindung **2** wird in Form gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 62 %

# 4.3.3 Darstellung von [Ag<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup>: $\eta$ <sup>2</sup>- $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] \* 2 THF 3

Zu einer Suspension von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.80 g, 1.5 mmol, 2.0 eq.) in 10 ml THF wird bei – 78°C *n*-Butyllithium (0.89 ml, 1.6 M in Heptan, 1.5 mmol, 1.0 eq.) gegeben 30 min gerührt. Anschließend wird AgCl (0.44 g, 1.5 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben, auf Zimmertemperatur erwärmt und 3 d gerührt.

Die dunkelgrüne Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit Heptan überschichtet. Die Verbindung 3 wird in Form grüner Platten erhalten.

Ausbeute: 35 %

53

4.3.4 Darstellung von ([Cu<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>( $\mu_3$ - $\eta^1$ : $\eta^3$ -(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]\*2 THF)<sub>∞</sub> 4

Zu einer Lösung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.80 g, 1.5 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF

wird bei - 78°C *n*-Butyllithium (0.89 ml, 1.6 M in Heptan, 1.5 mmol, 1.0 eq.) gegeben

und 30 min gerührt. Anschließend wird CuCl (0.15 g, 1.5 mmol, 1.0 eq.)

hinzugegeben, auf Zimmertemperatur erwärmt und 4 d gerührt.

Die überstehende Lösung wird abpipetiert und der Rückstand mit DMF (10 ml)

versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel innerhalb 14 d abkondensiert. Die

Verbindung **4** wird in Form farbloser Platten erhalten.

Ausbeute: 44 %

4.3.5 Darstellung von [Li<sub>6</sub>-( $\mu_4$ -Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-( $\mu_3$ -Cl)<sub>2</sub>(thf)<sub>6</sub>][CuCl<sub>2</sub>] <u>5</u>

Zu einer Suspension von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.40 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

bei – 78°C n-Butyllithium (0.45 ml, 1.6 M in Heptan, 0.76 mmol, 1.0 eq.) gegeben und

30 min gerührt. Anschließend wird CuCl (0.08 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben,

auf Zimmertemperatur erwärmt und 3 d gerührt.

Die gelbe Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit Heptan überschichtet. Die

Verbindung <u>5</u> wird nach 8 Monaten in Form farblose Würfel erhalten.

Ausbeute: 10 %

4.3.6 Darstellung von

[K(18-Krone-6)(η<sup>2</sup>-Phosphorsäuremonotertbutylester)] 6

Zu einer Suspension von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.40 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

KO<sup>r</sup>Bu (0.09 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) und 18-Krone-6 (0.20 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.)

gegeben und 1 h gerührt. Anschließend wird CuCl (0.08 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.)

hinzugegeben und 3 d gerührt.

Die überstehende Lösung wird abpipetiert und mit Heptan überschichtet. Die

Verbindung **6** wird nach 14 Monaten in Form gelber Würfel erhalten.

Ausbeute: 15 %

4.3.7 Darstellung von [Li<sub>2</sub>-( $\mu$ -  $\eta^1$ :  $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>  $\frac{7}{2}$ 

Zu einer Lösung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.40 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird bei

54

- 78°C *n*-Butyllithium (0.45 ml, 1.6 M in Heptan, 0.76 mmol, 1.0 eq.)

18-Krone-6 (0.20 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 1 h gerührt. Anschließend wird

AgCl (0.11 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und

3 d gerührt.

Die Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und mit

Heptan überschichtet. Die Verbindung 7 wird nach 11 Monaten in Form farbloser

Nadeln erhalten.

Ausbeute: 32 %

4.4 Umsetzungen von ZnBr<sub>2</sub> mit α-dpppS<sub>2</sub>H

4.4.1 Darstellung von [Zn( $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] \* THF <u>8</u>

Zu einer Lösung von  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H (0.76 mmol, 0.40 g, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

KO<sup>t</sup>Bu (0.09 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird

ZnBr<sub>2</sub> (0.22 g, 0.76 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und lässt 6 d bei Zimmertemperatur

gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abpipetiert.

Nach Überschichten mit Heptan wird die Verbindung 8 in Form stark verwachsener,

farbloser Nadeln erhalten.

Ausbeute: 72 %

55

4.5 Umsetzungen von CuCl mit dppmtS<sub>2</sub>H

4.5.1 Darstellung von  $[Cu_2(\eta^1-(Ph_2PS(thio))_2(\mu-CI)_2]$  9

Zu einer Suspension von dppptS<sub>2</sub>H (0.53 g, 1.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

Natrium-bis-trimethylsilylamid (1.0 ml, 1 M in THF, 1.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und

30 min gerührt. Anschließend wird CuCl (0.10 g, 1.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben

und 4 d gerührt.

Die dunkelgrüne Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit Heptan überschichtet.

Die Verbindung **9** wird in Form farbloser Würfel erhalten.

Ausbeute: 37 %

4.6 Umsetzung von CuCl und AgCl mit ddpS₂H

4.6.1 Darstellung von  $[Cu(\eta^2-Ph_2PS_2)(PPh_3)_2]$  10

Zu einer Lösung von ddtpS<sub>2</sub>H (0.50 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

KO<sup>t</sup>Bu (0.23 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird

CuCl (0.18 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und für weitere 30 min gerührt. Zu

der Reaktionsmischung wird Triphenylphosphan (0.52 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gerührt

und für weitere 48 h gerührt.

Die gelbe Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und mit

Heptan überschichtet. Die Verbindung **10** in Form gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 84 %

4.6.2 Darstellung von  $[Na_2(\mu-\eta^2: \eta^2-Ph_2PS_2)_2(thf)_4]$  11

Zu einer Lösung von ddtpS<sub>2</sub>H (0.50 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml Diethylether wird

Natrium-bis-trimethylsilylamid (2.0 ml, 1 M in THF, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und

56

30 min gerührt. Anschließend wird CuCl (0.18 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben

und für weitere für weitere 48 h rühren.

Die gelbe Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und mit

Heptan überschichtet. Die Verbindung 11 wird in Form farbloser Nadeln erhalten.

Ausbeute: 75 %

4.6.3 Darstellung von  $[Na_2(\eta^2-Ph_2PS_2)(\eta^2-Ph_2PS_2H)(thf)] * DMF 12$ 

Zu einer Lösung von ddtpS<sub>2</sub>H (0.50 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

Natriummethanolat (0.18 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 30 min gerührt.

Anschließend wird CuCl (0.15 g, 1.5 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und 24 h gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und

der Rückstand mit DMF (10 ml) versetzt. Anschließend wird die Lösung mit

Diethylether überschichtet. Nach 3 d wird Verbindung 12 in Form farbloser Nadeln

erhalten.

Ausbeute: 63 %

4.6.4 Darstellung von [Cu( $\eta^2$ -2,2'-bipy)][CuCl<sub>2</sub>] 13

Zu einer Lösung von ddtpS<sub>2</sub>H (0.50 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

NEt<sub>3</sub> (0.20 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird

CuCl (0.18 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und für weitere 30 min gerührt. Zu

Reaktionsmischung wird 2,2'-Bipyridyl (0.31 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) und

 $P_4S_{10}$  (0.88 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und für weitere 48 h gerührt.

Die braune Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert, der

Rückstand in DMF (10 ml) aufgenommen und die Lösung mit Heptan überschichtet.

Die Verbindung 13 wird in Form roter Nadeln erhalten.

Ausbeute: 47 %

4.7 Umsetzung von CdCl<sub>2</sub> und Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit ddpS<sub>2</sub>H

4.7.1 Darstellung von  $[Cd_2(\mu-\eta^1: \eta^1-Ph_2PS_2)_2(\eta^2-Ph_2PS_2)_2]$  14

Zu einer Lösung von ddpS<sub>2</sub>H (0.50 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

57

Natrium-bis-trimethylsilylamid (2.0 ml, 1 M in THF, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und

30 min gerührt. Anschließend wird Cdl<sub>2</sub> (0.73 g, 2.0 mmol, 1.0 eg.) hinzugegeben

und für lässt für weitere 48 h gerührt.

Die gelbe Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und mit

Heptan überschichtet. Die Verbindung <u>14</u> wird in Form gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 83 %

4.7.2 Darstellung von  $[Hg_2(\mu-\eta^1: \eta^1-Ph_2PS_2)_2(\eta^2-Ph_2PS_2)_2]$  15

Zu einer Lösung von ddtpS<sub>2</sub>H (0.50 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird

Natrium-bis-trimethylsilylamid (2.0 ml, 1 M in THF, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und

30 min gerührt. Anschließend wird HgCl<sub>2</sub> (0.94 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben

und für weitere 48 h gerührt.

Die gelbe Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und mit

Heptan überschichtet. Die Verbindung <u>15</u> wird in Form gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 81 %

58

#### 4.8 Umsetzung von CuCl mit ddpO₂H

### 4.8.1 Darstellung von $[Na(\mu_3-Ph_2PO_2)(dmf)]_{\infty}$ 16

Zu einer Lösung von ddpO<sub>2</sub>H (0.44 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml THF wird Natrium-bis-trimethylsilylamid (2.0 ml, 1 M in THF, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird CuCl (0.18 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben für weitere 30 min gerührt. Zu der Reaktionsmischung und wird 2,2'-Bipyridyl (0.31 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 48 h gerührt.

Die braune Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abpipetiert und der Rückstand in DMF (10 ml) aufgenommen. Die Lösung wird mit Heptan überschichtet und die Verbindung 16 in Form farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 43 %

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung zur Bildung ein- bzw. mehrkerniger Komplexe, die als Ausgangsverbindung für größere Metallcluster dienen können. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf d $^{10}$ -Metalle und die Ligandensysteme 2-Bis-(diphenyldithiophosphoryl)methylpyridin ( $\alpha$ -dpppS $_2$ H), 5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-methyl-thiophen (dppmtS $_2$ H), Diphenylphosphorsäure (dppO $_2$ H) und Diphenyldithiopsphorsäure (dppS $_2$ H).

Abbildung 43: Schematische Darstellung der Liganden

Aus den Untersuchungen mit dem Liganden  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H konnten die mehrkernigen Metallkomplexe  $\underline{\mathbf{1}}$ ,  $\underline{\mathbf{2}}$ , und  $\underline{\mathbf{3}}$  synthetisiert werden. Es wurden in diesen Verbindungen ungewöhnliche Koordinationsformen für die Metallatome gefunden. Für die d<sup>10</sup>-Metalle Cu<sup>+</sup> und Ag<sup>+</sup> werden nach der VB-Theorie im allgemeinen eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierungen mit tetraedrischen Koordinationspolyedern erwartet. Es wurde in den Verbindungen zum Teil trigonal-planare Koordinationen gefunden, die auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung deuten.

Neben diesen atypischen Koordinationen beinhalten die Verbindungen 1 und 2 eine Besonderheit. Durch Verwendung geeigneter Reduktionsmittel können die  $\eta^2$ -artig verbrückenden Chloratome entfernt werden. Eine gleichzeitige Reduktion der Metallatome führt zu paramagnetischen Metallen mit der Elektronenkonfiguration  $d^{10}s^{1}$ . Die auf diesem Weg gewonnene Verbindungen können als Ausgangsverbindung zum Aufbau größerer Metallcluster, unter Ausbildung einer Metall-Metall-Einfachbindung. genutzt werden. Es wurden entsprechende Untersuchungen vorgenommen. Jedoch wurden keine isolierbare Produkte synthetisiert, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die Synthesen scheiterten an eine sehr hohen Instabilität von <u>1</u> und <u>2</u>. Eine *in situ*-Umsetzung führte ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis. Entsprechende Untersuchungen wurden jedoch von *blabla* am Beispiel des Zn erfolgreich durchgeführt [70].

Es konnte Verbindung <u>8</u> synthetisiert und isoliert werden, die ebenfalls als Ausgangsverbindung zum Aufbau größerer Cluster verwendet werden kann. Bei entsprechenden Umsetzungen konnten keine zu analysierenden Produkte isoliert werden. Bei der Strukturlösung von <u>8</u> traten mehrere Probleme auf, die auf eine schlechte Kristallqualität zurückzuführen sind.

Ein Problem bei den Untersuchungen mit  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H war die hohe Instabilität des Liganden. Wie schon in der Diplomarbeit von *Vidović* [33] beobachtet wurde, konnten mehrere Zersetzungsprodukte isoliert werden. Diese Zersetzung führte zu teilweise polymeren Kettenstrukturen unter Koordination der eingesetzten Münzmetallen (Verbindung  $\underline{\mathbf{4}}$ ) bzw. der Metalle aus den Deprotonierungsmitteln (Verbindung  $\underline{\mathbf{7}}$ ). Neben diesen Zersetzungen wurden auch Substitutionsreaktionen an den Phosphoratomen beobachtet (Verbindung  $\underline{\mathbf{5}}$  und  $\underline{\mathbf{6}}$ ).

Untersuchungen am Ligandensystem dppmt $S_2H$  brachten keine verwertbaren Erfolge. Es konnte lediglich Verbindung  $\underline{\bf 9}$  isoliert werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert wurde. Wie schon bei  $\alpha$ -dppp $S_2H$  wurde auch in diesem Fall eine Zersetzung des Liganden beobachtet.

Zu Beginn der Untersuchungen mit dppS<sub>2</sub>H und dppO<sub>2</sub>H wurde eine neue Synthesestrategie für dppS<sub>2</sub>H entwickelt. Durch Variation der Aufarbeitung konnte eine Erhöhung der Ausbeute von 54% auf 92% erreicht werden.

Die Umsetzungen mit d<sup>10</sup>-Metallen führte nur zu teilweise positiven Ergebnissen. So konnten nur Verbindung <u>10</u> und die bereits literaturbekannten Verbindungen <u>14</u> und <u>15</u> isoliert werden, die ein eingesetztes Metallatom enthalten.

Bei weiteren Umsetzungen wurden die Metallatome der eingesetzten Deprotonierungsmittel eingebaut (Verbindungen <u>11</u> - <u>13</u> und <u>16</u>). Aus diesem Grund wurden metallfreie Deprotonierungsmittel verwendet. Jedoch konnten keine Produkte isoliert werden, die analysiert werden konnten.

61

Neben dem Problem der geringen Komplexbildung der d<sup>10</sup>-Metalle durch die Liganden wurde noch eine hohe Löslichkeit der gebildeten Produkte in organischen Lösungsmitteln beobachtet. Dieses Problem der hohen Löslichkeit konnte durch den Einsatz von Neutralliganden teilweise behoben werden. Jedoch führte es dazu, dass die entstandenen Komplexe eine hohe Unlöslichkeit aufwiesen. Bis auf Verbindung tom keine Einkristalle für strukturanalytische Untersuchungen gewonnen werden.

Eine Synthese von mehrkernigen Komplexen mit  $\alpha$ -dpppS $_2$ H als Ligandensystem ist möglich. Eine genauere Untersuchung scheitert jedoch an der Instabilität des Liganden. Daraus resultiert, dass als einzige Analysenmethode nur die Röntgenstrukturanalyse in Frage kommt.

Verbindung <u>1</u>, <u>2</u> und <u>8</u> können von großen Interesse in der Zukunft sein. Gerade im Hinblick auf die Synthese von nanoskaligen Metallclustern können diese als Ausgangsverbindungen verwendet werden.

Die weiteren Ligandensysteme dppmt $S_2H$ , dpp $O_2H$  und dpp $S_2H$  sind für den Aufbau von ein- bis mehrkernigen Komplexen nicht geeignet. Einerseits liegt es an einer geringe Komplexbildung mit d<sup>10</sup>-Metallen. Andererseits können nur Verbindung synthetisiert werden, die eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmittel aufweisen.

#### 6 Literaturverzeichnis

[1] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**.

- [2] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorgansichen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [3] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, R. Smalley, *Nature*, 318, **1985**, 162.
- [5] Zintl-Buch, J. Am. Chem. Soc., 85, **1963**, 3533.
- [6] F. A. Cotton, Quart. Rev, 20, 1966, 398.
- [8] S. Dehnen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [9] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.*, 94, **1990**, 5536.
- [10] Cotton-Paper, *J. Phys. Chem.*, 94, **1990**, 5536.
- [11] G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 813.
- [12] Ruffieux, V., Schmid, G., Braunstein, P., Rosé, J., Chem. Europ. J., 1997, 900.
- [13] G. Schmid, R. Pugin, Th. Sawitowski, U. Simon, B. Marler, *Chem. Comm.*, **1999**, 14, 1303.
- [14] P. M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, L. J. de Jongh, *J. Magn. Mater*, **2000**, 224, 180.
- [15] A. Biffis, A. A. D'Archivio, K. Kerabek, G. Schmid, B. Corain, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1909.
- [16] Hornyak, G. L., Kröll, M., Pugin, R., Sawitowski, Th., Schmid, G., Bovin, J.-O., Karsson, G., Hofmeister, H., Hopfe, S, *Chem. Europ. J.*, **1997**, 3, 1951.
- [17] G. Schmid, M. Bäumle, N. Beyer, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 187.
- [18] G. Schmid, Norbert Beyer, Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 835.
- [19] G. Schmid, M. Bäumle, I. Heim, M. Kröll, F. Müller, T. Sawitowski, *J. Cluster Science*, **1999**, 10, 223.
- [20] V. Torma, G. Schmid, U. Simon, Chem. Phys. Chem., 2001, 5, 321.
- [21] Y. Liu, M. Schumann, T. Raschke, C. Radehaus, G. Schmid, *Nano Lett.*, **2001**, 8, 405.

- [22] H.Weller, Angew. Chem., 1993, 105, 43.
- [23] S. Dehnen, A. Eichenhöfer, D. Fenske, Eur. J. Inor. Chem., 2002, 279.
- [24] A. Davison, D. L. Reger, *Inorganic Chemistry*, 10, **1971**, 1967.
- [25] W. Dahlhoff, T. R. Dick, G. H. Ford, W. S. J. Kelly, S. M. Nelson, J. Chem. Soc. (A), **1971**, 3495.
- [26] W. V. Dahlhoff, T. R. Dick, S. M. Nelson, J. Chem. Soc. (A), 1969, 2919.
- [27] M. P. Anderson, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2644.
- [28] R. J. McNair, P. V. Nilsson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1935.
- [29] M. P. Anderson, C. C. Tso, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1983**,22, 3267.
- [30] J. T. Mague, S. W. Hawbaker, *Journal of Chemical Crystallography*, 27, **1997**, 603.
- [31] M. S. Abbasioun, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, A. M. Masdeu, A. Ruiz, T. Saballs, C. Claver, *Journal of Organometallic Chemistry*, 403, **1991**, 229.
- [32] J. Mcnair, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4717.
- [33] S. M. Nelson, M. Perks, B. J. Walker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1976**, 1205.
- [34] D. Vidovic, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, **2002**.
- [35] I. Dance, P. Guerney, A. D. Rae, M. Scudder, Inorg. Chem., 1983, 22, 2883.
- [36] M. Malik, C. Byrom, P. O'Brian, *lorganica Chemica Acta*, **2002**, 245.
- [37] U. Tripathi, R. Bohra, G. Srivastava, R.C Mehrotra, *Polyhedron*, **1992**, 1187.
- [38] J. Barth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 475, 143.
- [39] D. Neitling, R. Staples, J. Fackler, *Inorganica Chem. Acta*, **1997**, 35.
- [40] W. Kuchen, H. Mayatepek, *Chem. Ber.*, **1968**, 3454.
- [41] L. Goh, W. Leong, P-H. Leung, Z. Weng, I. Haiduc, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 64.
- [42] S. Chaudhury, V. Jain, V.S. Venkatasubramanian, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 115.
- [43] M.T. Pinilos, M.P. Jarauta, D. Carmona, L.A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, 1988, C13.

- [44] T. Buranda, A. Pinkerton, *Inorganica Chem. Acta*, **1990**, 81.
- [45] A. Pombeiro, P. Hitchcock, R. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, **1987**, 319.
- [46] A. Villa, C. Guastini, Chem. Soc. Dalton. Trans, 1978, 957.
- [47] L. Gelmini, D. Stephan, *Organometallics*, **1987**, 6, 1515.
- [48] J. Fackler, L.D. Thompson, I. Lin, T. Stephanson, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2397.
- [49] J. Cabeza, V. Riera, M. Villa-Garcia, J. Organomet. Chem., 1992, 323.
- [50] K. Kirschbaum, K. Greiwe, K. Müller, H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Zeitschrift für Naturforschung*, **1990**, 497.
- [51] K. Kirschbaum, U. Bönninghausen, K. Müller, H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Zeitschrift für Naturforschung*, **1990**, 245.
- [52] J. Casas, E. Castellano, M. Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, E. Vazquez-Lopez, J. Zukerman-Schpector, *Acta Crystallographica Section C*, **2000**, 182.
- [53] J. Casas, E. Castellano, M. Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, E. Vazquez-Lopez, J. Zukerman-Schpector, *Inorg. Chem. Acta.*, **1995**, 87.
- [54] M. Preisenberger, A. Bauer, A. Schier, H. Schmiedbauer, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, **1997**, 4753.
- [55] S. Fontan, E. Castro, P. Seoane, E. Vazquez-Lopez, *Acta Crystallographica Section C*, **2001**, 532.
- [56] A. McQueen, A. Blake, T. Stephenson, M. Schröder, L. Yellowless, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1988**, 1533.
- [57] A. McQueen, A. Blake, T. Stephenson, M. Schröder, L. Yellowless, *Acta Crystallographica Section C*, **1993**, 135.
- [58] J. Allison, T. Stephenson, R. Gould, *J. Chem. Soc*, **1971**, 3690.
- [59] K. Das, U. Sinha, R. Mukherjee, Acta Crystallographica Section C, 1989, 890.
- [60] P. Porta, A. Sgamelotti, N. Vinciguerra, *Inorg. Chem.*, **1968**, 2625.
- [61] P. Porta, A. Sgamelotti, N. Vinciguerra, *Inorg. Chem.*, **1971**, 541.
- [62] J. McCleverty, R. Kowalski, N. Bailey, R. Mulvaney, D. O'Cleirigh, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, **1983**, 627.
- [63] J. McCleverty, R. Kowalski, N. Bailey, R. Mulvaney, D. O'Cleirigh, H. Adams, *Transition Met. Chem.*, **1981**, 64.

[64] J. Zukerman-Schpector, E. Vazquez-Lopez, A. Sanchez, J. Casas, J. Sordo, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 67.

- [65] K. Diemert, T. Hahn, W. Kuchen, *Phosphosrous, Sulfur and Silicon*, **1991**, 287.
- [66] A. Gallacher, A. Pinkerton, *Acta Crystallographica Section C*, **1993**, 1793.
- [67] Higgins, J. Americ. Chem. Soc., **1956**, 3455.
- [68] B. Krebs, H. Henkel, Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, 143.
- [69] R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, **1963**, 3533.
- [70] Zn-Veröffentlichung
- [71] J. Casas, E. Castellano, M. Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, E. Vazquez-Lopez, *Inorg. Chem. Acta.*, **1997**, 211.
- [72] J. Casas, E. Castellano, M. Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, E. Vazquez-Lopez, J. Zukerman-Schpector, *Inorg. Chem. Acta.*, **1994**, 115.
- [73] T. Eicher, S. Hauptmann, Chemie der Heterocyclen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [74] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **1996**.
- [75] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [76] P. Rademacher, Strukturen organischer Moleküle, VCH, 1987, Band 2.
- [77] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97-Programm for Solution of Crystall Structures", Göttingen, **1986**.
- [78] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97"-Programm for the Refinement of Crystall Structures", Göttingen, **1993**.
- [79] K. Brandenburg, "Diamond Version 3.0b", Crystall Impact GbR, 1999.
- [80] *X-AREA*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [81] L. Karle, I. Karle, *Acta Cryst. 21* (**1966**) 849.

# 7 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

# 7.1 Abbildungen

Abbildung 1: Strukturen des α -Bors und des [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	1
Abbildung 2:Struktur des Graphits (a) und des Fullerens (b)	2
Abbildung 3: Struktur des P <sub>15</sub>	2
Abbildung 4: Ausschnitt Festkörperstruktur des MoCl <sub>2</sub> aufgeführt	3
Abbildung 5: Struktur des Au <sub>55</sub> -Clusters. Anhand der Abbildung lässt sich deutlich	die
Abschirmung des Kerns durch die Ligandenhülle erkennen	4
Abbildung 6:Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Applikation von Au <sub>55</sub> -	
Quantenpunkten auf Substratplatten	5
Abbildung 7: Synthesestrategie für Münzmetallcluster	5
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Liganden	7
Abbildung 9: Struktur des [Cu <sub>8</sub> (PhPS <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S]	9
Abbildung 10: Deprotonierung des 3-Methylthiophens	. 11
Abbildung 11: Struktur des dppmtS₂H	. 12
Abbildung 12: Mögliche Koordinationsformen des Liganden	. 13
Abbildung 13: Mechanismus der dppS <sub>2</sub> H-Synthese	. 14
Abbildung 14: Struktur des [Cu <sub>3</sub> ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl] * 3 THF 1	. 16
Abbildung 15: Koordinationspolyeder des Cu1	. 16
Abbildung 16: Trigonale Koordination der Cu3- und Cu2-Atome	. 17
Abbildung 17: Struktur von [Ag <sub>2</sub> Cu( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl)] * 3 THF 2	. 19
Abbildung 18: Koordinationen der Metallatome in 2	. 20
Abbildung 19: Drehrichtung der Schraubenachsen in den Verbindungen 1 und 2	. 21
Abbildung 20: Struktur von 3	. 22
Abbildung 21: Verschiedene Perspektiven des Ag-Polyeders	. 23
Abbildung 22: Asymmetrische Einheit der Verbindung 4	. 25
Abbildung 23: Ausschnitt der polymerern Kettenstruktur von 4	. 26
Abbildung 24:Koordinationspolyeder in 4	. 27
Abbildung 25: Struktur der Verbindung 5	. 29
Abbildung 26: Darstellung des Li <sub>6</sub> -Kerns	. 30
Abbildung 27: Lithiumpolyeder in 5	. 30
Abbildung 28: Struktur der Verbindung 6	. 31
Abbildung 29: Struktur der asymmetrischen Einheit 7	. 33

Abbildung 30: A	Ausschnitt der Kettenstruktur von 7	33
Abbildung 31:	Struktur der Verbindung 8	34
Abbildung 32:	Struktur der Verbindung 9	37
Abbildung 33:	Polyeder des Kupferatoms in 9	38
Abbildung 34:	Struktur der Verbindung 10	40
Abbildung 35:	Asymmetrische Einheit der Verbindung 11	41
Abbildung 36:	Struktur der Verbindung 11	42
Abbildung 37:	Struktur von 12	43
Abbildung 38:	Struktur der Verbindung 13	44
Abbildung 39:	Asymmetrische Einheit von 14 und 15 (M = Hg, Cd)	46
Abbildung 40:	Struktur der Verbindung 14 und 15 (M = Hg, Cd)	46
Abbildung 41:	Asymmetrische Einheit von 16	47
Abbildung 42:	Kettenstruktur von 16	48
Abbildung 43:	Schematische Darstellung der Liganden	59

## 7.2 Tabellen

Tabelle 1: Bindungswinkel des Cu1-Polyders	17
Tabelle 2: Cu-Cl-Bindungslängen [pm]	18
Tabelle 3: Bindungslängen [pm] in 3	24
Tabelle 4: Winkel in 3	24
Tabelle 5: Bindungswinkel des Cu-Polyeders in 4	27
Tabelle 6: Bindungslängen innerhalb des Cu-Polyeders [pm]	28
Tabelle 7:O-P-Bindungslängen in 6	32

8 Abkürzung 68

### 8 Abkürzung

EDTA Ethylendiamintetraacetat

 $\begin{array}{lll} \text{dmpaS}_2 & \text{Bis-(dimethylthiophosphoryl)amin} \\ \text{dppmS}_2 & \text{Bis-(diphenylthiophosphoryl)methan} \\ \text{3-dpppH} & \text{3-(Bis-(diphenylphophoryl)methylthiophen} \\ \text{3-dpppS}_2\text{H} & \text{3-(Bis-(diphenylthiophophoryl)methylthiophen} \\ \text{\alpha-dpppH} & \text{2-(Bis-(diphenlyphosphoryl)methylpyridin} \\ \text{\alpha-dpppS}_2\text{H} & \text{2-(Bis-(diphenlythiophosphoryl)methylpyridin} \\ \end{array}$ 

LM Lösungsmittel

KO<sup>t</sup>Bu Kaliumtertiärbuthanolat

 $\begin{array}{ccc} \text{NaH} & \text{Natriumhydrid} \\ \text{BuLi} & \text{Buthyllithium} \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 & \text{Dichlormethan} \\ \text{THF} & \text{Tetrayhdrofuran} \end{array}$ 

Ph Phenyl

R Organsicher Rest

 $\Delta$  Erhitzen eq Equivalente

NMR Kernmagnetische Resonanz

J Kopplungskonstante

δ Chemische Verschiebung

ppm parts per million

s singulett
d dublett
t triplett
m multiplett
min. Minuten
h Stunden
L Ligand

M<sup>+</sup> Molekülpeak (Massenspektrum)

El Elektronenstoßionisation

HSAB <u>h</u>ard and <u>s</u>oft <u>a</u>cids and <u>b</u>ases

### 9 Kristallstrukturuntersuchung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden 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.

#### 9.1 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<sup>47)</sup> festgelegt.

#### 9.1.1 Datenreduktion

Die Reflexintensitäten werden durch Auswertung der Images, anhand einer an den Reflexprofilen optimierten Integrationsbox, ermittelt. Die gemessenen Intensitäten I<sub>hkl</sub> 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.

<sup>&</sup>lt;sup>47)</sup> Für die Optimierung der Messstrategie wurde das Programm "*COSMO*" 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.

Gemäß folgender Beziehung ist die gemessene Intensität proportional zum Quadrat des Strukturfaktors:

$$|\mathsf{Fhkl}|^2 = \mathsf{k} (\mathsf{L} \times \mathsf{P} \times \mathsf{A} \times \mathsf{E})^{-1} \mathsf{I}_{\mathsf{hkl}}$$

k: Skalierungsfaktor L: Lorentzfaktor

P: Polarisationsfaktor A: Absorptionsfaktor

E: Extinktionsfaktor  $I_{hkl}$ : gemessene

Reflexintensität

#### 9.1.2 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 2 $\Theta$ -Winkel abhängig:

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

Der Polarisationsfaktor P stellt ebenfalls eine vom  $2\Theta$ -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:

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

#### 9.1.3 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  $\mu$  und von der Weglänge von Primär- und Sekundärstrahl im Kristall ab. Schwermetallstrukturen sind aufgrund ihres höheren Absorptionsvermögens stärker betroffen als Leichtatomstrukturen. Eine numerische

71

Absorptionskorrektur<sup>48)</sup> 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:

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

μ: linearer Absorptionskoeffizient

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

 $\varsigma$ : Volumeninkrement

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. Zum einen 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. Zum anderen die sogenannte Sekundärextinktion, die durch die Teilreflektion des Primärstrahls an den oberen Netzebenen bedingt ist. Die bisher beschriebenen Absorptionsverfahren verändern dabei den gesammelten Datensatz.

<sup>48)</sup> Entsprechende Programme sind Bestandteil der X-Area-Programmsuit<sup>[81]</sup> der Firma Stoe.

#### 9.1.4 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.

#### 9.1.5 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<sup>2</sup> 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<sup>[81]</sup> 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 Reflexen als Kombination dieser Werte zu bestimmen.

Eine weitere Variante der Direkten Methoden ist die Multisolution-Methode, die in SHELXS-97<sup>[77]</sup> 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<sup>49)</sup> 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 (combined figure of merrit) 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

<sup>&</sup>lt;sup>49)</sup> Durch Verwendung einer modifizierten Tangensformel wird eine Uranatom-Pseudolösung vermieden, dieses kann z.B. durch Berücksichtigung der NQR's erfolgen.

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.

#### 9.1.6 Strukturverfeinerung

Das für diese Arbeit verwendete Verfeinerungsprogramm SHELXL-97<sup>[78]</sup> minimiert die Summe über die Quadrate der Abweichungen zwischen  $F_c^2$  und  $F_o^2$ . Die Vorteile gegenüber der Verfeinerung gegen F besteht in der Berücksichtigung aller Messdaten. Probleme bei sehr kleinen oder auch negativer  $F_c^2$  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

75

nach dem Reitermodell verfeinert. Eine Verfeinerung des Schwingungsverhaltens der Wasserstoffatome ist nicht sinnvoll.

Ein anisotrop verfeinertes Atom erfordert neun Parameter, drei für die Atomkoordinarten 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.

#### 9.1.7 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:

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

F<sub>o</sub>: beobachteter Strukturfaktor

F<sub>c</sub>: berechneter Strukturfaktor

R-Werte aus der Verfeinerung gegen F<sup>2</sup> sind dagegen wir folgt definiert:

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

Der gewichtete wR2-Wert berücksichtigt die Strukturfaktoren um so stärker, je kleiner ihre Standardabweichung ist. Während der Verfeinerung wird die Summe des wR2-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 wR2-Wert bleibt aber stets größer als der R1-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.

### 9.2 Daten zur Kristalluntersuchung von 2,5-Bis-diphenylthiophosphoryl-3-methyl-thiophen (dppmtS₂H)

Molmasse	530.60 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2₁/n	
Gitterkonstanten	a = 14.275(3) Å	α= 90°
	b = 11.950(2) Å	β= 111.57(3)°
	c = 16.521(3) Å	γ = 90°
Volumen	2620.8(9) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	4	
Röntgenograpische Dichte	1.345 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.422 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1104	
Messbereicht Θ	2.16 bis 24.77°	
Indexbereiche	-16<=h<=15, -14<=k<=14,	
	-8<=l<=18	
Gemessene Reflexe	8497	
Unabhängige Reflexe	3909	
Goodness-of-fit	0.916	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0394	
wR <sub>2</sub> [I> 2σ (I)]	0.0931	
R(int)	0.0845	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für dppmtS2H

\_\_\_\_\_

U(eq) Х Ζ у 0.4744(1)0.1771(1) 0.0235(2)P(1) 0.7426(1)P(2) 0.3403(1)0.6374(1) 0.0298(2)0.4691(1)S(1) 0.4350(1)0.7371(1) 0.3458(1) 0.0260(2)0.3738(1)0.5001(1)0.5377(1)0.0413(2)S(3) S(4) 0.4856(1)0.9046(1) 0.1906(1)0.0332(2) C(1) 0.4175(2)0.6788(2)0.2462(2)0.0261(6) C(2)0.3600(2)0.5834(2)0.2327(2)0.0296(7)0.3297(2)0.5561(2)0.0288(7)C(3)0.3032(2)C(4) 0.3650(2)0.6331(2) 0.3695(2)0.0264(6)C(5)0.2660(2)0.4564(3)0.3037(3)0.0424(8)C(6) 0.5960(2)0.6757(2)0.2038(2)0.0277(6) C(7)0.6681(2)0.7312(2)0.1794(2)0.0350(7)0.7642(2)0.6870(3)0.2022(3)0.0452(9) C(8) C(9)0.7893(2)0.5891(3) 0.2498(3)0.0498(10) 0.0463(9) C(10) 0.7188(3)0.5342(3)0.2734(3)C(11) 0.6212(2) 0.5767(2) 0.2507(2)0.0356(7)0.0240(6) C(12) 0.3952(2)0.6959(2)0.0697(2)C(13)0.4068(2)0.5911(2) 0.0367(2)0.0281(7) C(14)0.3411(2)0.5571(2)0.0441(2)0.0342(7)C(15) 0.2637(2)0.6269(2)0.0940(2)0.0349(7)C(16) 0.3171(2)0.7656(2)0.0185(2)0.0308(7)C(17)0.2514(2) 0.7311(2) 0.0618(2)0.0359(7)C(18) 0.2079(2)0.6768(2)0.4339(3)0.0397(8)0.0594(11) C(19)0.1648(3)0.7503(3)0.3654(3)0.0750(15) C(20) 0.0649(3)0.7824(4)0.3424(4)C(21) 0.0083(3)0.7392(4)0.3880(4)0.0660(14) C(22) 0.0498(3)0.6633(4)0.4544(3)0.0613(12) C(23)0.1497(2)0.6316(3) 0.4782(3)0.0467(9)0.0329(7) C(24) 0.4140(2)0.7564(2)0.5270(2)0.5175(3)0.7415(3) 0.5668(3)0.0534(10) C(25) C(26)0.8281(3) 0.6105(4)0.0657(13) 0.5779(3)C(27) 0.5354(3)0.9307(3)0.6167(3)0.0609(12) C(28) 0.4347(3)0.9465(3)0.5773(3)0.0585(12) C(29)0.3729(3)0.8603(3)0.5322(3)0.0494(10)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in dppmtS $_2$ H

P(1)-C(1)	1.795(3)	C(10)-C(11)	1.398(4)
P(1)-C(12)	1.805(3)	C(12)-C(16)	1.399(4)
P(1)-C(6)	1.812(3)	C(12)-C(13)	1.400(4)
P(1)-S(4)	1.949(1)	C(13)-C(14)	1.381(5)
P(2)-C(4)	1.806(3)	C(14)-C(15)	1.388(4)
P(2)-C(24)	1.818(3)	C(15)-C(17)	1.391(4)
P(2)-C(18)	1.822(3)	C(16)-C(17)	1.376(5)
P(2)-S(3)	1.951(1)	C(18)-C(19)	1.385(6)
S(1)-C(1)	1.719(3)	C(18)-C(23)	1.402(5)
S(1)-C(4)	1.727(3)	C(19)-C(20)	1.389(5)
C(1)-C(2)	1.374(4)	C(20)-C(21)	1.390(8)
C(2)-C(3)	1.422(5)	C(21)-C(22)	1.379(7)
C(3)-C(4)	1.376(4)	C(22)-C(23)	1.385(5)
C(3)-C(5)	1.501(4)	C(24)-C(29)	1.390(4)
C(6)-C(11)	1.388(4)	C(24)-C(25)	1.390(5)
C(6)-C(7)	1.402(4)	C(25)-C(26)	1.371(5)
C(7)-C(8)	1.387(4)	C(26)-C(27)	1.388(5)
C(8)-C(9)	1.381(6)	C(27)-C(28)	1.355(6)
C(9)-C(10)	1.372(6)	C(28)-C(29)	1.382(5)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in dppmtS<sub>2</sub>H

C(1)-P(1)-C(12)	103.16(13)	C(17)-C(16)-C(12)	120.9(3)
C(1)-P(1)-C(6)	105.97(14)	C(16)-C(17)-C(15)	120.0(3)
C(12)-P(1)-C(6)	107.50(13)	C(19)-C(18)-C(23)	120.0(3)
C(1)-P(1)-S(4)	112.74(9)	C(19)-C(18)-P(2)	121.5(3)
C(12)-P(1)-S(4)	114.47(9)	C(23)-C(18)-P(2)	118.5(3)
C(6)-P(1)-S(4)	112.25(9)	C(18)-C(19)-C(20)	120.1(4)
C(4)-P(2)-C(24)	103.45(14)	C(19)-C(20)-C(21)	119.5(5)
C(4)-P(2)-C(18)	104.09(16)	C(22)-C(21)-C(20)	120.7(4)
C(24)-P(2)-C(18)	107.35(14)	C(21)-C(22)-C(23)	120.1(4)
C(4)-P(2)-S(3)	114.61(9)	C(22)-C(23)-C(18)	119.5(4)
C(24)-P(2)-S(3)	112.38(12)	C(29)-C(24)-C(25)	119.1(3)
C(18)-P(2)-S(3)	114.01(12)	C(29)-C(24)-P(2)	123.7(2)
C(1)-S(1)-C(4)	91.86(14)	C(25)-C(24)-P(2)	117.2(2)
C(2)-C(1)-S(1)	111.1(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.3(3)

C(2)-C(1)-P(1)	129.2(2)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(4)
S(1)-C(1)-P(1)	119.76(15)	C(28)-C(27)-C(26)	120.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	113.6(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	111.4(2)	C(28)-C(29)-C(24)	119.9(3)
C(4)-C(3)-C(5)	124.9(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.0(3)
C(2)-C(3)-C(5)	123.6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(3)
C(3)-C(4)-S(1)	112.0(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(3)
C(3)-C(4)-P(2)	127.3(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(3)
S(1)-C(4)-P(2)	120.57(16)	C(6)-C(11)-C(10)	119.2(3)
C(11)-C(6)-C(7)	119.8(3)	C(16)-C(12)-C(13)	118.6(3)
C(11)-C(6)-P(1)	122.7(2)	C(16)-C(12)-P(1)	118.8(2)
C(7)-C(6)-P(1)	117.4(2)	C(13)-C(12)-P(1)	122.5(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(3)
C(14)-C(15)-C(17)	119.7(3)		

# 9.3 Daten zur Kristalluntersuchung von $[\text{Cu}_3(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2)_2\text{-}\mu\text{-CI}] * 3 \text{ THF } \underline{1}$

·		
Molmasse	1491.51 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlange	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 11.184(2) Å	α = 90°
	b = 25.056(5) Å	β = 105.08(3)°
	c = 12.577(3) Å	γ = 90°
Volumen	3403.4(12) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Roentgenograpische Dichte	1.455 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.234 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1540	
Messbereicht 2	1.63 to 24.89°	
Indexbereiche	-13<=h<=13, -29<=k<=29,	
	-12<= <=14	
Gemessene Reflexe	23689	
Unabhängige Reflexe	11540	
Goodness-of-fit	0.948	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0476	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1152	
R(int)	0.0535	
Flack Parameter	0.075(12)	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 1

U(eq) Χ у Z 0.1904(2)0.6791(1) 0.6670(2)0.0800(6)CI(1) O(3L) 0.3091(8)0.7310(4)0.0821(7) 0.1300(3)0.0569(13) O(2L) 0.9991(4)0.5940(2)1.2994(5) O(1L) 0.6580(7)1.0137(2) 1.0226(6) 0.0920(2)0.4868(1)0.8059(1)0.5978(1)0.0370(2)Cu(1) Cu(2) 0.2156(1)0.7621(1) 0.5850(1)0.0315(2)0.4006(1)0.6950(1)0.7197(1)Cu(3) 0.0362(2)P(1) 0.2684(1)0.8525(1) 0.4120(1)0.0347(3)P(2) 0.1498(1)0.8993(1)0.5817(1)0.0352(3)0.6852(2)0.6502(1) 0.7007(1) 0.0376(3)P(3) P(4) 0.6666(1)0.7575(1) 0.8051(1) 0.0359(3)S(1) 0.0409(3) 0.3273(2)0.7756(1)0.4501(1)0.0776(2)0.8283(1) 0.6086(2) 0.0494(4)S(2) S(3) 0.5386(2)0.6238(1) 0.7501(2) 0.0522(4)S(4) 0.4835(1)0.7796(1)0.7727(1)0.0401(3) 0.4945(4)0.8892(2)0.5901(4)0.0332(10) N(1) N(2) 0.6539(5)0.7862(2)0.5647(4) 0.0379(11) C(1) 0.2713(5)0.8969(2)0.5176(5)0.0349(12)C(2) 0.1124(5)0.8510(2) 0.3200(5) 0.0383(13) C(3)0.0466(6)0.8041(3) 0.2953(5) 0.0436(14) -0.0702(6)0.8042(3) 0.2233(5)0.0475(15) C(4) -0.1205(6)0.8512(3) 0.1771(6)C(5)0.0535(17) C(6) -0.0547(7)0.8982(3) 0.1998(6) 0.0567(18) C(7)0.0623(6)0.8986(3)0.2713(6) 0.0474(15) C(8)0.3654(5)0.8801(2)0.3280(5)0.0371(13) C(9) 0.4171(6) 0.8457(3) 0.2645(6) 0.0483(15) C(10) 0.4929(7)0.8658(3)0.2007(6)0.0544(18) 0.5172(6)0.9199(3)0.2013(6)0.0513(17) C(11) 0.9544(3)C(12) 0.4641(6)0.2620(6)0.0515(17) 0.9344(2)0.3875(6)0.3267(5)0.0411(14) C(13) C(14) 0.0233(5)0.9415(2)0.5105(5)0.0383(13) -0.1013(6)0.9286(3)0.0478(16) C(15)0.5035(5)-0.1967(6)C(16) 0.9622(3)0.4488(7)0.0600(2)C(17)0.0575(19) -0.1705(6)1.0088(3) 0.4014(6)

	1	I	I	1
C(18)	-0.0502(7)	1.0211(3)	0.4047(6)	0.0551(18)
C(19)	0.0475(6)	0.9885(2)	0.4587(6)	0.0450(15)
C(20)	0.2093(5)	0.9316(2)	0.7151(5)	0.0392(14)
C(21)	0.3001(7)	0.9047(3)	0.7940(6)	0.0561(18)
C(22)	0.3455(9)	0.9269(4)	0.8978(6)	0.0750(3)
C(23)	0.2995(8)	0.9751(3)	0.9239(7)	0.0700(2)
C(24)	0.2097(7)	1.0011(3)	0.8467(6)	0.0551(18)
C(25)	0.1638(6)	0.9799(2)	0.7426(5)	0.0424(14)
C(26)	0.3931(5)	0.9209(2)	0.5724(5)	0.0331(12)
C(27)	0.4052(6)	0.9749(2)	0.5983(6)	0.0435(15)
C(28)	0.5205(6)	0.9976(3)	0.6389(6)	0.0499(17)
C(29)	0.6238(6)	0.9652(2)	0.6511(6)	0.0461(16)
C(30)	0.6063(5)	0.9119(2)	0.6279(5)	0.0382(13)
C(31)	0.7133(5)	0.7196(2)	0.7094(5)	0.0338(12)
C(32)	0.8179(6)	0.6105(2)	0.7738(6)	0.0434(15)
C(33)	0.9379(6)	0.6308(3)	0.7900(6)	0.0452(15)
C(34)	1.0403(7)	0.6012(3)	0.8480(6)	0.0532(17)
C(35)	1.0210(8)	0.5505(3)	0.8875(7)	0.0650(2)
C(36)	0.9039(8)	0.5309(3)	0.8727(7)	0.0600(2)
C(37)	0.8042(7)	0.5607(3)	0.8170(6)	0.0527(17)
C(38)	0.6618(6)	0.6341(2)	0.5557(5)	0.0372(13)
C(39)	0.7501(6)	0.6062(2)	0.5161(6)	0.0394(14)
C(40)	0.7332(7)	0.5992(2)	0.4043(6)	0.0466(16)
C(41)	0.6280(6)	0.6201(2)	0.3300(6)	0.0465(15)
C(42)	0.5412(6)	0.6479(2)	0.3679(6)	0.0472(15)
C(43)	0.5582(6)	0.6547(2)	0.4814(6)	0.0422(14)
C(44)	0.7082(5)	0.7239(2)	0.9380(5)	0.0391(14)
C(45)	0.8241(6)	0.6992(2)	0.9745(5)	0.0432(14)
C(46)	0.8556(7)	0.6740(2)	1.0733(6)	0.0492(16)
C(47)	0.7757(7)	0.6735(3)	1.1413(6)	0.0514(17)
C(48)	0.6638(6)	0.6991(3)	1.1091(6)	0.0521(16)
C(49)	0.6274(6)	0.7241(3)	1.0058(6)	0.0459(15)
C(50)	0.7548(5)	0.8191(2)	0.8304(5)	0.0362(13)
C(51)	0.7118(7)	0.8607(3)	0.8850(6)	0.0475(16)
C(52)	0.7799(7)	0.9073(3)	0.9115(6)	0.0542(17)
C(53)	0.8899(7)	0.9137(2)	0.8823(6)	0.0532(18)
C(54)	0.9346(7)	0.8729(3)	0.8273(6)	0.0524(17)
C(55)	0.8678(6)	0.8258(3)	0.8024(6)	0.0460(15)

C(56)	0.7322(5)	0.7465(2)	0.6093(5)	0.0361(13)
C(57)	0.8253(5)	0.7306(2)	0.5587(5)	0.0385(14)
C(58)	0.8370(5)	0.7543(2)	0.4649(5)	0.0413(14)
C(59)	0.7557(6)	0.7954(2)	0.4191(5)	0.0439(15)
C(60)	0.6691(6)	0.8106(2)	0.4724(5)	0.0411(14)
C(5L)	1.0560(7)	0.6331(3)	1.3788(7)	0.0630(2)
C(6L)	1.1914(8)	0.6302(4)	1.3892(9)	0.0900(3)
C(7L)	1.2072(8)	0.6003(4)	1.2987(10)	0.0890(3)
C(8L)	1.0924(7)	0.5675(3)	1.2619(9)	0.0780(3)
C(1L)	0.6251(9)	1.0508(3)	1.0954(8)	0.0750(2)
C(2L)	0.5967(10)	0.1031(3)	1.0298(8)	0.0740(2)
C(3L)	0.6456(10)	0.0947(4)	0.9327(8)	0.0830(3)
C(4L)	0.6381(13)	0.0383(4)	0.9164(8)	0.1010(4)
C(9L)	0.2928(15)	0.7513(7)	0.0258(11)	0.1520(7)
C(10L)	0.1780(13)	0.7732(8)	0.0655(11)	0.1510(6)
C(11L)	0.1347(10)	0.7865(5)	0.0380(8)	0.1020(4)
C(12L)	0.1922(9)	0.7394(4)	0.1070(9)	0.0810(3)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 1

CI(1)-Cu(3)	2.305(3)	P(1)-C(8)	1.835(6)
CI(1)-Cu(2)	2.372(2)	P(1)-S(1)	2.052(2)
O(3L)-C(9L)	1.417(14)	P(2)-C(1)	1.752(6)
O(3L)-C(12L)	1.437(11)	P(2)-C(14)	1.806(6)
O(2L)-C(8L)	1.416(9)	P(2)-C(20)	1.826(6)
O(2L)-C(5L)	1.426(9)	P(2)-S(2)	2.018(2)
O(1L)-C(1L)	1.418(10)	P(3)-C(31)	1.765(6)
O(1L)-C(4L)	1.435(11)	P(3)-C(38)	1.820(6)
Cu(1)-N(2)	2.077(5)	P(3)-C(32)	1.824(7)
Cu(1)-N(1)	2.091(4)	P(3)-S(3)	2.010(2)
Cu(1)-S(4)	2.306(2)	P(4)-C(31)	1.719(6)
Cu(1)-S(1)	2.343(2)	P(4)-C(50)	1.814(6)
Cu(2)-S(2)	2.337(2)	P(4)-C(44)	1.820(6)
Cu(2)-S(1)	2.377(2)	P(4)-S(4)	2.058(2)
Cu(2)-Cu(3)	2.855(1)	N(1)-C(30)	1.344(7)
Cu(3)-S(3)	2.325(2)	N(1)-C(26)	1.356(7)
Cu(3)-S(4)	2.341(2)	N(2)-C(56)	1.347(8)
P(1)-C(1)	1.727(6)	N(2)-C(60)	1.362(8)
P(1)-C(2)	1.826(6)	C(1)-C(26)	1.484(8)

C(2)-C(3)	1.380(9)	C(40)-C(41)	1.399(10)
C(2)-C(7)	1.389(9)	C(41)-C(42)	1.376(10)
C(3)-C(4)	1.383(9)	C(42)-C(43)	1.402(10)
C(4)-C(5)	1.368(10)	C(44)-C(49)	1.395(9)
C(5)-C(6)	1.377(10)	C(44)-C(45)	1.401(9)
C(6)-C(7)	1.382(10)	C(45)-C(46)	1.357(9)
C(8)-C(13)	1.385(8)	C(46)-C(47)	1.389(10)
C(8)-C(9)	1.398(9)	C(47)-C(48)	1.371(10)
C(9)-C(10)	1.403(10)	C(48)-C(49)	1.405(10)
C(10)-C(11)	1.382(10)	C(50)-C(51)	1.401(9)
C(11)-C(12)	1.386(10)	C(50)-C(55)	1.407(9)
C(12)-C(13)	1.418(9)	C(51)-C(52)	1.387(10)
C(14)-C(19)	1.407(9)	C(52)-C(53)	1.382(10)
C(14)-C(15)	1.410(9)	C(53)-C(54)	1.399(10)
C(15)-C(16)	1.392(10)	C(54)-C(55)	1.388(9)
C(16)-C(17)	1.377(11)	C(56)-C(57)	1.410(8)
C(17)-C(18)	1.371(10)	C(57)-C(58)	1.357(9)
C(18)-C(19)	1.392(9)	C(58)-C(59)	1.396(9)
C(20)-C(25)	1.391(8)	C(59)-C(60)	1.367(9)
C(20)-C(21)	1.394(10)	C(5L)-C(6L)	1.487(11)
C(21)-C(22)	1.388(11)	C(6L)-C(7L)	1.413(13)
C(22)-C(23)	1.385(11)	C(7L)-C(8L)	1.493(11)
C(23)-C(24)	1.367(11)	C(1L)-C(2L)	1.539(11)
C(24)-C(25)	1.381(10)	C(2L)-C(3L)	1.478(12)
C(26)-C(27)	1.389(8)	C(3L)-C(4L)	1.427(14)
C(27)-C(28)	1.380(9)	C(9L)-C(10L)	1.365(16)
C(28)-C(29)	1.387(9)	C(10L)-C(11L)	1.539(15)
C(29)-C(30)	1.369(8)	C(11L)-C(12L)	1.507(14)
C(31)-C(56)	1.490(8)	C(35)-C(36)	1.364(11)
C(32)-C(37)	1.387(9)	C(36)-C(37)	1.372(10)
C(32)-C(33)	1.400(9)	C(38)-C(43)	1.386(9)
C(33)-C(34)	1.399(9)	C(38)-C(39)	1.403(8)
C(34)-C(35)	1.402(11)	C(39)-C(40)	1.380(9)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in dppmtS<sub>2</sub>H

	I		
Cu(3)-Cl(1)-Cu(2)	75.25(7)	C(38)-P(3)-C(32)	105.6(3)
C(9L)-O(3L)-C(12L)	105.0(8)	C(31)-P(3)-S(3)	116.9(2)
C(8L)-O(2L)-C(5L)	108.8(6)	C(38)-P(3)-S(3)	108.7(2)
C(1L)-O(1L)-C(4L)	108.5(6)	C(32)-P(3)-S(3)	106.7(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	100.29(18)	C(31)-P(4)-C(50)	110.0(3)
N(2)-Cu(1)-S(4)	111.23(15)	C(31)-P(4)-C(44)	109.6(3)
N(1)-Cu(1)-S(4)	109.86(14)	C(50)-P(4)-C(44)	103.6(3)
N(2)-Cu(1)-S(1)	107.66(15)	C(31)-P(4)-S(4)	118.6(2)
N(1)-Cu(1)-S(1)	108.61(14)	C(50)-P(4)-S(4)	105.9(2)
S(4)-Cu(1)-S(1)	117.74(7)	C(44)-P(4)-S(4)	108.1(2)
S(2)-Cu(2)-Cl(1)	114.22(7)	P(1)-S(1)-Cu(1)	90.72(7)
S(2)-Cu(2)-S(1)	118.48(6)	P(1)-S(1)-Cu(2)	95.98(7)
Cl(1)-Cu(2)-S(1)	125.36(7)	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	85.04(6)
S(2)-Cu(2)-Cu(3)	138.01(6)	P(2)-S(2)-Cu(2)	107.32(9)
Cl(1)-Cu(2)-Cu(3)	51.31(7)	P(3)-S(3)-Cu(3)	104.85(8)
S(1)-Cu(2)-Cu(3)	94.20(5)	P(4)-S(4)-Cu(1)	90.20(8)
Cl(1)-Cu(3)-S(3)	119.88(8)	P(4)-S(4)-Cu(3)	96.47(7)
Cl(1)-Cu(3)-S(4)	122.51(7)	Cu(1)-S(4)-Cu(3)	95.20(7)
S(3)-Cu(3)-S(4)	116.84(7)	C(30)-N(1)-C(26)	118.1(5)
Cl(1)-Cu(3)-Cu(2)	53.44(7)	C(30)-N(1)-Cu(1)	116.9(4)
S(3)-Cu(3)-Cu(2)	153.78(6)	C(26)-N(1)-Cu(1)	123.4(3)
S(4)-Cu(3)-Cu(2)	78.90(5)	C(56)-N(2)-C(60)	118.4(5)
C(1)-P(1)-C(2)	108.9(3)	C(56)-N(2)-Cu(1)	127.9(4)
C(1)-P(1)-C(8)	107.7(3)	C(60)-N(2)-Cu(1)	112.5(4)
C(2)-P(1)-C(8)	104.7(3)	C(26)-C(1)-P(1)	116.7(4)
C(1)-P(1)-S(1)	119.0(2)	C(26)-C(1)-P(2)	120.1(4)
C(2)-P(1)-S(1)	109.0(2)	P(1)-C(1)-P(2)	120.9(3)
C(8)-P(1)-S(1)	106.7(2)	C(3)-C(2)-C(7)	120.1(6)
C(1)-P(2)-C(14)	113.1(3)	C(3)-C(2)-P(1)	121.7(5)
C(1)-P(2)-C(20)	107.3(3)	C(7)-C(2)-P(1)	118.2(5)
C(14)-P(2)-C(20)	104.3(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.2(6)
C(1)-P(2)-S(2)	116.1(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(6)
C(14)-P(2)-S(2)	107.6(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(6)
C(20)-P(2)-S(2)	107.6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(7)
C(31)-P(3)-C(38)	104.9(3)	C(6)-C(7)-C(2)	119.1(6)
C(31)-P(3)-C(32)	113.4(3)	C(13)-C(8)-C(9)	119.8(6)

	1		T
C(8)-C(9)-C(10)	120.5(6)	C(13)-C(8)-P(1)	120.7(5)
C(11)-C(10)-C(9)	119.7(7)	C(9)-C(8)-P(1)	119.4(5)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(6)	C(36)-C(37)-C(32)	122.1(7)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(6)	C(43)-C(38)-C(39)	119.3(6)
C(8)-C(13)-C(12)	119.4(6)	C(43)-C(38)-P(3)	118.0(5)
C(19)-C(14)-C(15)	118.0(6)	C(39)-C(38)-P(3)	122.4(5)
C(19)-C(14)-P(2)	120.0(4)	C(40)-C(39)-C(38)	120.1(6)
C(15)-C(14)-P(2)	122.0(5)	C(39)-C(40)-C(41)	120.1(6)
C(16)-C(15)-C(14)	120.7(6)	C(42)-C(41)-C(40)	120.3(6)
C(17)-C(16)-C(15)	120.3(6)	C(41)-C(42)-C(43)	119.6(6)
C(18)-C(17)-C(16)	119.7(7)	C(38)-C(43)-C(42)	120.6(6)
C(17)-C(18)-C(19)	121.5(7)	C(49)-C(44)-C(45)	119.5(6)
C(18)-C(19)-C(14)	119.8(6)	C(49)-C(44)-P(4)	120.5(5)
C(25)-C(20)-C(21)	119.3(6)	C(45)-C(44)-P(4)	119.9(5)
C(25)-C(20)-P(2)	123.0(5)	C(46)-C(45)-C(44)	120.2(6)
C(21)-C(20)-P(2)	117.6(5)	C(45)-C(46)-C(47)	120.8(6)
C(22)-C(21)-C(20)	119.8(6)	C(48)-C(47)-C(46)	120.0(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.2(7)	C(47)-C(48)-C(49)	120.3(7)
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(7)	C(44)-C(49)-C(48)	119.1(6)
C(23)-C(24)-C(25)	120.9(7)	C(51)-C(50)-C(55)	118.7(6)
C(24)-C(25)-C(20)	120.0(6)	C(51)-C(50)-P(4)	118.6(5)
N(1)-C(26)-C(27)	120.4(5)	C(55)-C(50)-P(4)	122.7(4)
N(1)-C(26)-C(1)	117.8(5)	C(52)-C(51)-C(50)	120.5(6)
C(27)-C(26)-C(1)	121.7(5)	C(53)-C(52)-C(51)	120.3(6)
C(28)-C(27)-C(26)	120.8(6)	C(52)-C(53)-C(54)	120.2(6)
C(27)-C(28)-C(29)	118.2(6)	C(55)-C(54)-C(53)	119.5(7)
C(30)-C(29)-C(28)	118.5(6)	C(54)-C(55)-C(50)	120.7(6)
N(1)-C(30)-C(29)	123.8(6)	N(2)-C(56)-C(57)	119.7(5)
C(56)-C(31)-P(4)	118.5(4)	N(2)-C(56)-C(31)	117.7(5)
C(56)-C(31)-P(3)	117.1(4)	C(57)-C(56)-C(31)	122.5(5)
P(4)-C(31)-P(3)	120.4(3)	C(58)-C(57)-C(56)	121.2(5)
C(37)-C(32)-C(33)	117.9(6)	C(57)-C(58)-C(59)	118.8(5)
C(37)-C(32)-P(3)	122.0(5)	C(60)-C(59)-C(58)	118.1(6)
C(33)-C(32)-P(3)	120.0(5)	N(2)-C(60)-C(59)	123.6(6)
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(6)	O(2L)-C(5L)-C(6L)	106.6(6)
C(33)-C(34)-C(35)	118.9(7)	C(7L)-C(6L)-C(5L)	107.1(7)
C(36)-C(35)-C(34)	120.5(7)	C(6L)-C(7L)-C(8L)	105.3(7)
C(35)-C(36)-C(37)	119.9(7)	O(2L)-C(8L)-C(7L)	106.7(6)

88

C(4L)-C(3L)-C(2L)	103.9(8)	O(1L)-C(1L)-C(2L)	105.3(7)
C(3L)-C(4L)-O(1L)	107.6(7)	C(3L)-C(2L)-C(1L)	104.6(7)
C(10L)-C(9L)-O(3L)	111.7(10)	C(12L)-C(11L)-C(10L)	97.8(9)
C(9L)-C(10L)-C(11L)	104.5(11)	O(3L)-C(12L)-C(11L)	105.4(8)

# 9.4 Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von $[Ag_2Cu(\mu-\eta^2:\eta^2-\alpha-dpppS_2)_2(\mu-CI)]*3$ THF $\underline{2}$

		,
Molmasse	1580.17 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlaenge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 11.315(2) Å	α = 90°
	b = 25.441(5) Å	β = 100.02(3)°
	c = 12.085(2) Å	γ = 90°
Volumen	3425.6(12) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Roentgenograpische Dichte	1.532 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.177 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1612	
Messbereicht 0 - θ	1.60 to 24.78°	
Indexbereiche	-12<=h<=12, -28<=k<=28,	
	-14<= <=14	
Gemessene Reflexe	25906	
Unabhängige Reflexe	10562	
Goodness-of-fit	0.892	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0398,	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0892	
R(int)	0.0732	
Flack Parameter	0.039(17)	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 2

	x	у	z	U(eq)
Ag(2)	0.4006(1)	0.1913(1)	0.7378(1)	0.0410(1)
Cu(1)	0.5043(1)	0.3049(1)	0.6044(1)	0.0322(2)
Ag(1)	0.2345(1)	0.2588(1)	0.5864(1)	0.0390(1)
P(1)	0.1702(1)	0.3973(1)	0.5857(1)	0.0281(4)
P(2)	0.3047(1)	0.3509(1)	0.4108(1)	0.0276(4)
P(3)	0.6917(2)	0.1503(1)	0.7167(1)	0.0298(4)
P(4)	0.6626(1)	0.2579(1)	0.8177(1)	0.0298(4)
S(1)	0.0953(2)	0.3285(1)	0.6177(2)	0.0388(4)
S(2)	0.3668(2)	0.2761(1)	0.4462(1)	0.0338(4)
S(3)	0.5571(2)	0.1238(1)	0.7886(2)	0.0400(4)
S(4)	0.4852(2)	0.2805(1)	0.7847(2)	0.0379(4)
CI(1)	0.1877(2)	0.1710(1)	0.6649(2)	0.0481(5)
N(1)	0.5094(4)	0.3880(2)	0.5917(4)	0.0289(12)
N(2)	0.6772(4)	0.2848(2)	0.5732(4)	0.0280(12)
C(1)	0.2964(5)	0.3946(2)	0.5211(5)	0.0284(14)
C(2)	0.4116(5)	0.4189(2)	0.5725(5)	0.0270(14)
C(3)	0.4232(6)	0.4727(3)	0.5936(6)	0.0352(16)
C(4)	0.5318(6)	0.4955(3)	0.6300(6)	0.0396(17)
C(5)	0.6326(6)	0.4643(3)	0.6471(6)	0.0360(16)
C(6)	0.6174(6)	0.4110(3)	0.6280(5)	0.0313(15)
C(7)	0.0502(5)	0.4386(3)	0.5097(5)	0.0297(15)
C(8)	-0.0702(6)	0.4236(3)	0.5029(6)	0.0409(18)
C(9)	-0.1585(7)	0.4550(4)	0.4431(7)	0.0520(2)
C(10)	-0.1325(7)	0.5010(3)	0.3940(6)	0.0484(19)
C(11)	-0.0143(6)	0.5156(3)	0.3992(6)	0.0405(18)
C(12)	0.0756(6)	0.4844(3)	0.4565(6)	0.0373(17)
C(13)	0.2180(6)	0.4309(3)	0.7190(5)	0.0308(15)
C(14)	0.3072(7)	0.4065(3)	0.7987(5)	0.0428(18)
C(15)	0.3439(8)	0.4306(3)	0.9027(7)	0.0560(2)
C(16)	0.2967(7)	0.4778(4)	0.9266(7)	0.0570(2)
C(17)	0.2082(7)	0.5020(4)	0.8495(6)	0.0560(2)
C(18)	0.1710(6)	0.4784(3)	0.7449(6)	0.0384(17)
C(19)	0.1596(5)	0.3464(3)	0.3176(5)	0.0304(15)
C(20)	0.1065(6)	0.3915(3)	0.2670(5)	0.0405(17)

C(22)         -0.0564(6)         0.3406(3)         0.1679(6)         0.0429(18)           C(23)         -0.0041(6)         0.2957(3)         0.2185(6)         0.0470(2)           C(24)         0.1023(6)         0.2987(3)         0.2940(5)         0.0388(17)           C(25)         0.4045(6)         0.3816(3)         0.3241(5)         0.0308(15)           C(26)         0.4098(6)         0.4358(3)         0.3149(6)         0.0377(17)           C(27)         0.4825(6)         0.4591(3)         0.2507(6)         0.0422(18)           C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)		1			
C(23)         -0.0041(6)         0.2957(3)         0.2185(6)         0.0470(2)           C(24)         0.1023(6)         0.2987(3)         0.2940(5)         0.0388(17)           C(25)         0.4045(6)         0.3816(3)         0.3241(5)         0.0308(15)           C(26)         0.4098(6)         0.4358(3)         0.3149(6)         0.0377(17)           C(27)         0.4825(6)         0.4591(3)         0.2507(6)         0.0422(18)           C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)<	C(21)	-0.0014(6)	0.3890(3)	0.1916(6)	0.0465(19)
C(24)         0.1023(6)         0.2987(3)         0.2940(5)         0.0388(17)           C(25)         0.4045(6)         0.3816(3)         0.3241(5)         0.0308(15)           C(26)         0.4098(6)         0.4358(3)         0.3149(6)         0.0377(17)           C(27)         0.4825(6)         0.4591(3)         0.2507(6)         0.0422(18)           C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0392(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)<	C(22)	-0.0564(6)	0.3406(3)	0.1679(6)	0.0429(18)
C(25)         0.4045(6)         0.3816(3)         0.3241(5)         0.0308(15)           C(26)         0.4098(6)         0.4358(3)         0.3149(6)         0.0377(17)           C(27)         0.4825(6)         0.4591(3)         0.2507(6)         0.0422(18)           C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(34)         0.8680(6)         0.2931(3)         0.4492(5)         0.0340(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4908(5)         0.0362(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)<	C(23)	-0.0041(6)	0.2957(3)	0.2185(6)	0.0470(2)
C(26)         0.4098(6)         0.4358(3)         0.3149(6)         0.0377(17)           C(27)         0.4825(6)         0.4591(3)         0.2507(6)         0.0422(18)           C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.449(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3) </td <td>C(24)</td> <td>0.1023(6)</td> <td>0.2987(3)</td> <td>0.2940(5)</td> <td>0.0388(17)</td>	C(24)	0.1023(6)	0.2987(3)	0.2940(5)	0.0388(17)
C(27)         0.4825(6)         0.4591(3)         0.2507(6)         0.0422(18)           C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(33)         0.8480(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(34)         0.8680(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)<	C(25)	0.4045(6)	0.3816(3)	0.3241(5)	0.0308(15)
C(28)         0.5567(7)         0.4275(3)         0.1955(6)         0.0440(19)           C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)<	C(26)	0.4098(6)	0.4358(3)	0.3149(6)	0.0377(17)
C(29)         0.5537(6)         0.3739(3)         0.2048(5)         0.0417(18)           C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)<	C(27)	0.4825(6)	0.4591(3)	0.2507(6)	0.0422(18)
C(30)         0.4767(5)         0.3498(3)         0.2693(5)         0.0322(15)           C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)<	C(28)	0.5567(7)	0.4275(3)	0.1955(6)	0.0440(19)
C(31)         0.7194(5)         0.2185(2)         0.7214(5)         0.0253(14)           C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)<	C(29)	0.5537(6)	0.3739(3)	0.2048(5)	0.0417(18)
C(32)         0.7462(6)         0.2436(2)         0.6178(5)         0.0292(15)           C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0452(18)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)<	C(30)	0.4767(5)	0.3498(3)	0.2693(5)	0.0322(15)
C(33)         0.8441(6)         0.2263(3)         0.5694(5)         0.0316(15)           C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)<	C(31)	0.7194(5)	0.2185(2)	0.7214(5)	0.0253(14)
C(34)         0.8680(6)         0.2514(3)         0.4746(5)         0.0362(16)           C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)<	C(32)	0.7462(6)	0.2436(2)	0.6178(5)	0.0292(15)
C(35)         0.7968(6)         0.2931(3)         0.4292(5)         0.0340(16)           C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)<	C(33)	0.8441(6)	0.2263(3)	0.5694(5)	0.0316(15)
C(36)         0.7055(6)         0.3083(3)         0.4808(5)         0.0369(16)           C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)<	C(34)	0.8680(6)	0.2514(3)	0.4746(5)	0.0362(16)
C(37)         0.6635(6)         0.1337(3)         0.5682(6)         0.0357(16)           C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)<	C(35)	0.7968(6)	0.2931(3)	0.4292(5)	0.0340(16)
C(38)         0.5589(6)         0.1536(3)         0.5016(6)         0.0401(17)           C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(44)         0.8042(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0429(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)<	C(36)	0.7055(6)	0.3083(3)	0.4808(5)	0.0369(16)
C(39)         0.5356(7)         0.1439(3)         0.3864(6)         0.0454(18)           C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)<	C(37)	0.6635(6)	0.1337(3)	0.5682(6)	0.0357(16)
C(40)         0.6152(7)         0.1152(3)         0.3379(7)         0.0474(19)           C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)<	C(38)	0.5589(6)	0.1536(3)	0.5016(6)	0.0401(17)
C(41)         0.7214(7)         0.0966(3)         0.4022(6)         0.0460(18)           C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.6937(6)         0.2278(3)<	C(39)	0.5356(7)	0.1439(3)	0.3864(6)	0.0454(18)
C(42)         0.7448(7)         0.1054(3)         0.5177(6)         0.0392(17)           C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)<	C(40)	0.6152(7)	0.1152(3)	0.3379(7)	0.0474(19)
C(43)         0.8209(6)         0.1107(3)         0.7800(5)         0.0330(15)           C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)<	C(41)	0.7214(7)	0.0966(3)	0.4022(6)	0.0460(18)
C(44)         0.8042(6)         0.0589(3)         0.8139(6)         0.0392(17)           C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)<	C(42)	0.7448(7)	0.1054(3)	0.5177(6)	0.0392(17)
C(45)         0.8993(6)         0.0293(3)         0.8672(6)         0.0452(18)           C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(43)	0.8209(6)	0.1107(3)	0.7800(5)	0.0330(15)
C(46)         1.0129(7)         0.0515(3)         0.8902(6)         0.0429(18)           C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(44)	0.8042(6)	0.0589(3)	0.8139(6)	0.0392(17)
C(47)         1.0324(7)         0.1017(3)         0.8544(6)         0.0447(18)           C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(45)	0.8993(6)	0.0293(3)	0.8672(6)	0.0452(18)
C(48)         0.9362(6)         0.1316(3)         0.7995(5)         0.0325(15)           C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(46)	1.0129(7)	0.0515(3)	0.8902(6)	0.0429(18)
C(49)         0.7481(6)         0.3190(3)         0.8398(5)         0.0298(15)           C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(47)	1.0324(7)	0.1017(3)	0.8544(6)	0.0447(18)
C(50)         0.7018(6)         0.3606(3)         0.8957(5)         0.0350(16)           C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(48)	0.9362(6)	0.1316(3)	0.7995(5)	0.0325(15)
C(51)         0.7659(7)         0.4058(3)         0.9201(6)         0.0406(17)           C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(49)	0.7481(6)	0.3190(3)	0.8398(5)	0.0298(15)
C(52)         0.8763(7)         0.4118(3)         0.8877(5)         0.0404(17)           C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(50)	0.7018(6)	0.3606(3)	0.8957(5)	0.0350(16)
C(53)         0.9226(6)         0.3724(3)         0.8336(5)         0.0373(17)           C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(51)	0.7659(7)	0.4058(3)	0.9201(6)	0.0406(17)
C(54)         0.8602(6)         0.3255(3)         0.8097(5)         0.0319(15)           C(55)         0.6937(6)         0.2278(3)         0.9559(6)         0.0371(17)           C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(52)	0.8763(7)	0.4118(3)	0.8877(5)	0.0404(17)
C(55)       0.6937(6)       0.2278(3)       0.9559(6)       0.0371(17)         C(56)       0.8029(6)       0.2012(3)       0.9892(6)       0.0416(18)         C(57)       0.8306(6)       0.1812(3)       1.0986(6)       0.0454(18)	C(53)	0.9226(6)	0.3724(3)	0.8336(5)	0.0373(17)
C(56)         0.8029(6)         0.2012(3)         0.9892(6)         0.0416(18)           C(57)         0.8306(6)         0.1812(3)         1.0986(6)         0.0454(18)	C(54)	0.8602(6)	0.3255(3)	0.8097(5)	0.0319(15)
C(57) 0.8306(6) 0.1812(3) 1.0986(6) 0.0454(18)	C(55)	0.6937(6)	0.2278(3)	0.9559(6)	0.0371(17)
	C(56)	0.8029(6)	0.2012(3)	0.9892(6)	0.0416(18)
C(58) 0.7542(7) 0.1888(4) 1.1716(6) 0.0530(19)	C(57)	0.8306(6)	0.1812(3)	1.0986(6)	0.0454(18)
	C(58)	0.7542(7)	0.1888(4)	1.1716(6)	0.0530(19)

C(59)	0.6490(8)	0.2153(3)	1.1401(7)	0.0560(2)
C(60)	0.6160(7)	0.2340(3)	1.0319(6)	0.0490(2)
O(1L)	0.6851(5)	0.5221(3)	1.0216(5)	0.0674(16)
C(3L)	0.6327(8)	0.6104(4)	1.0170(7)	0.0580(2)
C(2L)	0.6684(11)	0.5981(5)	0.9107(10)	0.0910(3)
C(4L)	0.6442(8)	0.5608(4)	1.0869(8)	0.0660(2)
C(1L)	0.6517(11)	0.5383(5)	0.9076(10)	0.0960(4)
O(2L)	-0.0063(6)	0.0908(3)	0.3035(5)	0.0730(17)
O(3L)	0.1737(6)	0.2161(3)	0.0593(6)	0.0830(2)
C(12L)	0.2812(8)	0.2940(4)	0.0417(8)	0.0680(2)
C(13L)	0.2852(8)	0.2414(4)	0.1012(8)	0.0630(2)
C(10L)	0.1173(9)	0.2437(4)	0.0374(8)	0.0780(3)
C(6L)	0.1625(9)	0.1444(5)	0.3517(9)	0.0830(3)
C(11L)	0.1979(11)	0.2846(5)	0.0594(10)	0.1010(4)
C(5L)	0.0379(9)	0.1345(4)	0.3690(8)	0.0740(3)
C(7L)	0.2061(11)	0.0923(5)	0.3539(10)	0.0930(3)
C(8L)	0.0946(11)	0.0622(6)	0.2890(12)	0.1100(4)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 2

Ag(2)-S(3)	2.467(2)	P(2)-S(2)	2.048(2)
Ag(2)-Cl(1)	2.472(2)	P(3)-C(31)	1.764(6)
Ag(2)-S(4)	2.489(2)	P(3)-C(37)	1.817(7)
Ag(2)-Ag(1)	2.939(1)	P(3)-C(43)	1.829(7)
Cu(1)-N(2)	2.118(5)	P(3)-S(3)	1.997(2)
Cu(1)-N(1)	2.123(5)	P(4)-C(31)	1.741(6)
Cu(1)-S(4)	2.311(2)	P(4)-C(55)	1.815(7)
Cu(1)-S(2)	2.361(2)	P(4)-C(49)	1.827(7)
Ag(1)-S(1)	2.443(2)	P(4)-S(4)	2.058(2)
Ag(1)-S(2)	2.488(2)	N(1)-C(2)	1.344(8)
Ag(1)-Cl(1)	2.519(2)	N(1)-C(6)	1.357(8)
P(1)-C(1)	1.744(6)	N(2)-C(36)	1.353(8)
P(1)-C(13)	1.820(7)	N(2)-C(32)	1.362(8)
P(1)-C(7)	1.832(7)	C(1)-C(2)	1.480(9)
P(1)-S(1)	2.012(2)	C(2)-C(3)	1.392(9)
P(2)-C(1)	1.751(6)	C(3)-C(4)	1.361(9)
P(2)-C(19)	1.826(6)	C(4)-C(5)	1.375(10)
P(2)-C(25)	1.842(6)	C(5)-C(6)	1.380(9)

			1
C(26)-C(27)	1.361(9)	C(7)-C(12)	1.385(10)
C(27)-C(28)	1.412(10)	C(7)-C(8)	1.404(9)
C(28)-C(29)	1.368(10)	C(8)-C(9)	1.382(10)
C(29)-C(30)	1.407(9)	C(9)-C(10)	1.369(11)
C(31)-C(32)	1.483(8)	C(10)-C(11)	1.379(10)
C(32)-C(33)	1.409(8)	C(11)-C(12)	1.378(10)
C(33)-C(34)	1.378(9)	C(13)-C(18)	1.379(10)
C(34)-C(35)	1.387(10)	C(13)-C(14)	1.412(9)
C(35)-C(36)	1.353(9)	C(14)-C(15)	1.396(11)
C(37)-C(42)	1.389(9)	C(15)-C(16)	1.364(12)
C(37)-C(38)	1.405(10)	C(16)-C(17)	1.387(11)
C(38)-C(39)	1.393(10)	C(17)-C(18)	1.397(10)
C(39)-C(40)	1.369(11)	C(19)-C(24)	1.380(10)
C(40)-C(41)	1.396(11)	C(19)-C(20)	1.387(10)
C(41)-C(42)	1.393(10)	C(20)-C(21)	1.393(10)
C(43)-C(48)	1.390(9)	C(21)-C(22)	1.386(11)
C(43)-C(44)	1.401(10)	C(22)-C(23)	1.381(11)
C(44)-C(45)	1.379(10)	C(23)-C(24)	1.380(10)
C(45)-C(46)	1.387(10)	C(25)-C(26)	1.387(10)
C(46)-C(47)	1.380(11)	C(25)-C(30)	1.396(9)
C(47)-C(48)	1.396(10)	O(2L)-C(8L)	1.390(14)
C(49)-C(54)	1.389(9)	O(2L)-C(5L)	1.404(11)
C(49)-C(50)	1.404(9)	O(3L)-C(10L)	1.416(11)
C(50)-C(51)	1.366(10)	O(3L)-C(13L)	1.429(10)
C(51)-C(52)	1.381(10)	C(12L)-C(11L)	1.427(14)
C(52)-C(53)	1.353(10)	C(12L)-C(13L)	1.514(12)
C(53)-C(54)	1.390(10)	C(10L)-C(11L)	1.439(14)
C(55)-C(60)	1.386(10)	C(6L)-C(7L)	1.412(16)
C(55)-C(56)	1.404(10)	C(6L)-C(5L)	1.483(13)
C(56)-C(57)	1.402(10)	C(7L)-C(8L)	1.565(17)
C(57)-C(58)	1.352(10)	O(1L)-C(1L)	1.423(12)
C(58)-C(59)	1.363(11)	C(3L)-C(2L)	1.446(13)
C(59)-C(60)			i
	1.380(11)	C(3L)-C(4L)	1.511(12)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 2

S(3)-Ag(2)-Cl(1)	123.78(7)	C(31)-P(4)-C(55)	109.7(3)
S(3)-Ag(2)-S(4)	110.34(7)	C(31)-P(4)-C(49)	109.8(3)
CI(1)-Ag(2)-S(4)	125.72(6)	C(55)-P(4)-C(49)	102.2(3)
S(3)-Ag(2)-Ag(1)	156.30(5)	C(31)-P(4)-S(4)	119.5(2)
CI(1)-Ag(2)-Ag(1)	54.67(5)	C(55)-P(4)-S(4)	108.8(2)
S(4)-Ag(2)-Ag(1)	77.75(5)	C(49)-P(4)-S(4)	105.3(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	100.9(2)	P(1)-S(1)-Ag(1)	107.29(8)
N(2)-Cu(1)-S(4)	110.12(15)	P(2)-S(2)-Cu(1)	92.02(8)
N(1)-Cu(1)-S(4)	110.13(14)	P(2)-S(2)-Ag(1)	94.65(8)
N(2)-Cu(1)-S(2)	106.25(14)	Cu(1)-S(2)-Ag(1)	83.87(6)
N(1)-Cu(1)-S(2)	105.82(15)	P(3)-S(3)-Ag(2)	103.02(9)
S(4)-Cu(1)-S(2)	121.57(7)	P(4)-S(4)-Cu(1)	90.55(8)
S(1)-Ag(1)-S(2)	117.27(6)	P(4)-S(4)-Ag(2)	96.48(9)
S(1)-Ag(1)-Cl(1)	113.67(6)	Cu(1)-S(4)-Ag(2)	97.21(7)
S(2)-Ag(1)-Cl(1)	127.13(6)	Ag(2)-CI(1)-Ag(1)	72.15(5)
S(1)-Ag(1)-Ag(2)	133.40(5)	C(2)-N(1)-C(6)	118.1(6)
S(2)-Ag(1)-Ag(2)	97.55(5)	C(2)-N(1)-Cu(1)	124.3(4)
CI(1)-Ag(1)-Ag(2)	53.18(5)	C(6)-N(1)-Cu(1)	116.2(4)
C(1)-P(1)-C(13)	105.9(3)	C(36)-N(2)-C(32)	117.7(5)
C(1)-P(1)-C(7)	113.0(3)	C(36)-N(2)-Cu(1)	113.5(4)
C(13)-P(1)-C(7)	104.8(3)	C(32)-N(2)-Cu(1)	126.8(4)
C(1)-P(1)-S(1)	117.1(2)	C(2)-C(1)-P(1)	121.7(5)
C(13)-P(1)-S(1)	108.0(2)	C(2)-C(1)-P(2)	115.2(4)
C(7)-P(1)-S(1)	107.2(2)	P(1)-C(1)-P(2)	121.5(4)
C(1)-P(2)-C(19)	110.4(3)	N(1)-C(2)-C(3)	119.6(6)
C(1)-P(2)-C(25)	106.5(3)	N(1)-C(2)-C(1)	117.8(6)
C(19)-P(2)-C(25)	104.5(3)	C(3)-C(2)-C(1)	122.4(6)
C(1)-P(2)-S(2)	119.5(2)	C(4)-C(3)-C(2)	122.0(6)
C(19)-P(2)-S(2)	108.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(7)
C(25)-P(2)-S(2)	106.9(2)	C(4)-C(5)-C(6)	117.7(6)
C(31)-P(3)-C(37)	105.0(3)	N(1)-C(6)-C(5)	123.8(6)
C(31)-P(3)-C(43)	113.8(3)	C(12)-C(7)-C(8)	118.7(6)
C(37)-P(3)-C(43)	106.0(3)	C(12)-C(7)-P(1)	121.3(5)
C(31)-P(3)-S(3)	117.6(2)	C(8)-C(7)-P(1)	120.0(5)
C(37)-P(3)-S(3)	109.6(2)	C(9)-C(8)-C(7)	118.6(7)
C(43)-P(3)-S(3)	104.3(2)	C(10)-C(9)-C(8)	122.1(7)

C(11)-C(12)-C(7)	121.5(6)	C(9)-C(10)-C(11)	119.3(7)
C(18)-C(13)-C(14)	119.3(6)	C(12)-C(11)-C(10)	119.6(7)
C(18)-C(13)-P(1)	123.1(5)	C(39)-C(40)-C(41)	120.7(7)
C(14)-C(13)-P(1)	117.6(5)	C(42)-C(41)-C(40)	119.8(7)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(7)	C(37)-C(42)-C(41)	120.0(7)
C(16)-C(15)-C(14)	120.8(8)	C(48)-C(43)-C(44)	118.7(6)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(8)	C(48)-C(43)-P(3)	121.2(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.0(7)	C(44)-C(43)-P(3)	120.1(5)
C(13)-C(18)-C(17)	121.0(7)	C(45)-C(44)-C(43)	121.1(7)
C(24)-C(19)-C(20)	118.9(6)	C(44)-C(45)-C(46)	119.5(8)
C(24)-C(19)-P(2)	121.5(5)	C(47)-C(46)-C(45)	120.5(7)
C(20)-C(19)-P(2)	119.6(5)	C(46)-C(47)-C(48)	119.9(7)
C(19)-C(20)-C(21)	120.9(7)	C(43)-C(48)-C(47)	120.3(6)
C(22)-C(21)-C(20)	119.1(7)	C(54)-C(49)-C(50)	118.1(6)
C(23)-C(22)-C(21)	120.1(7)	C(54)-C(49)-P(4)	123.2(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(7)	C(50)-C(49)-P(4)	118.6(5)
C(23)-C(24)-C(19)	120.7(7)	C(51)-C(50)-C(49)	120.6(6)
C(26)-C(25)-C(30)	120.1(6)	C(50)-C(51)-C(52)	120.3(6)
C(26)-C(25)-P(2)	120.4(5)	C(53)-C(52)-C(51)	120.0(6)
C(30)-C(25)-P(2)	119.5(5)	C(52)-C(53)-C(54)	120.7(6)
C(27)-C(26)-C(25)	121.2(7)	C(49)-C(54)-C(53)	120.1(6)
C(26)-C(27)-C(28)	119.3(7)	C(60)-C(55)-C(56)	119.5(7)
C(29)-C(28)-C(27)	120.2(7)	C(60)-C(55)-P(4)	121.2(6)
C(28)-C(29)-C(30)	120.5(7)	C(56)-C(55)-P(4)	119.1(5)
C(25)-C(30)-C(29)	118.7(7)	C(57)-C(56)-C(55)	119.1(7)
C(32)-C(31)-P(4)	118.1(5)	C(58)-C(57)-C(56)	120.0(7)
C(32)-C(31)-P(3)	117.2(5)	C(57)-C(58)-C(59)	121.0(8)
P(4)-C(31)-P(3)	120.2(3)	C(58)-C(59)-C(60)	120.9(8)
N(2)-C(32)-C(33)	120.9(6)	C(59)-C(60)-C(55)	119.4(8)
N(2)-C(32)-C(31)	118.5(5)	C(4L)-O(1L)-C(1L)	106.7(8)
C(33)-C(32)-C(31)	120.5(6)	C(2L)-C(3L)-C(4L)	107.8(8)
C(34)-C(33)-C(32)	118.9(6)	C(3L)-C(2L)-C(1L)	100.6(9)
C(33)-C(34)-C(35)	119.9(6)	O(1L)-C(4L)-C(3L)	106.2(7)
C(36)-C(35)-C(34)	118.3(6)	O(1L)-C(1L)-C(2L)	104.6(9)
N(2)-C(36)-C(35)	124.3(7)	C(8L)-O(2L)-C(5L)	105.4(8)
C(42)-C(37)-C(38)	119.4(6)	C(10L)-O(3L)-C(13L)	108.2(7)
C(42)-C(37)-P(3)	122.5(6)	C(11L)-C(12L)-C(13L)	102.7(9)
C(38)-C(37)-P(3)	117.9(5)	O(3L)-C(13L)-C(12L)	106.2(7)

C(39)-C(38)-C(37)	120.1(7)	O(3L)-C(10L)-C(11L)	107.6(9)
C(40)-C(39)-C(38)	119.9(7)	C(7L)-C(6L)-C(5L)	100.1(10)
C(12L)-C(11L)-C(10L)	107.9(10)	C(6L)-C(7L)-C(8L)	101.6(10)
O(2L)-C(5L)-C(6L)	108.0(8)	O(2L)-C(8L)-C(7L)	106.8(11)

# 9.5 Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von $[Ag_2(\mu - \eta^2 : \eta^2 - \alpha - dpppS_2)_2] * 2 THF \underline{3}$

Molmasse	2113.61 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Gitterkonstanten	a = 11.275(2) Å	α = 105.42(3)°
	b = 20.367(4) Å	β = 94.51(3)°
	c = 22.530(5) Å	γ = 105.13(3)°
Volumen	4753.5(17) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Roentgenograpische Dichte	1.477 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.897 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2160	
Messbereich 0 - θ	1.89 to 24.49°	
Indexbereiche	-13<=h<=13, -23<=k<=23,	
	-26<=l<=25	
Gemessene Reflexe	60783	
Unabhängige Reflexe	15511	
Goodness-of-fit	0.896	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0442	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1141	
R(int)	0.0871	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 3

Z U(eq) Χ У 1.0572(1) 1.2778(1) 0.4271(1) 0.0231(2) P(1) 0.0226(2)P(2) 1.2345(1) 1.2090(1)0.4752(1) P(3) 1.0279(1) 1.0085(1) 0.2067(1)0.0235(2)P(4) 1.2087(1) 0.9384(1)0.2496(1)0.0276(2)P(5) 0.4521(1) 0.5111(1) 0.8322(1) 0.0242(2)P(6) 0.6942(1)0.5520(1)0.9172(1) 0.0217(2)Ag(1) 1.1514(1) 1.1613(1) 0.3114(1) 0.0339(1)Ag(2) 1.1062(1) 1.0439(1) 0.3736(1) 0.0328(1)Ag(3) 0.4156(1)0.5419(1)0.9870(1)0.0318(1) 1.1393(1) 1.2852(1) 0.3522(1) 0.0289(2)S(1) S(2) 1.3045(1) 1.1515(1) 0.4069(1) 0.0278(2)0.9530(1)1.0541(1) 0.2793(1)0.0287(2)S(3) S(4) 1.1149(1) 0.9202(1) 0.3187(1) 0.0341(3) S(5) 0.3907(1)0.5821(1) 0.8923(1) 0.0284(2)S(6) 0.6754(1)0.5850(1)1.0079(1) 0.0275(2)0.9898(3)1.0880(2)0.4498(2) 0.0257(8)N(1) 0.0295(8)N(2) 1.2788(3) 1.1314(2) 0.2399(2)N(3) 0.4047(3)0.6065(2)1.0894(2)0.0283(8)C(1) 1.0825(4) 1.2133(2) 0.4615(2) 0.0238(9)C(1L) 1.223(2) 1.6225(14) 0.3878(11) 0.225(9)0.9822(4)1.1554(2) 0.4688(2)0.0257(9)C(2) 1.6308(17) 0.3122(14) 0.268(11) C(2L) 1.219(3) C(3) 0.8824(4)1.1691(3) 0.4995(2)0.0308(10) C(3L) 1.236(2)1.7234(16) 0.3478(14) 0.266(11) C(4) 0.7967(4)1.1147(3) 0.5117(2) 0.0365(11) C(4L) 1.366(2)1.6814(15) 0.3478(14) 0.250(10) C(5)0.8073(4)1.0461(3) 0.4934(2)0.0375(11) C(6) 0.9048(4)1.0354(3) 0.4630(2)0.0317(10) 0.0279(9) C(7)1.1029(4)1.3678(2) 0.4822(2)C(8) 1.1490(4)1.4273(3) 0.4635(3)0.0376(11) C(9) 1.1760(5) 1.4952(3) 0.5048(3)0.0455(13)C(9L) 0.8454(10)0.3381(7)0.1731(6)0.113(3)0.0496(14) C(10) 1.1568(5) 1.5042(3) 0.5656(3)C(10L) 0.163(6)0.8931(15)0.3939(10) 0.2130(9)

C(11)	1.1107(5)	1.4450(3)	0.5849(3)	0.0474(13)
C(11L)	0.8640(13)	0.3412(9)	0.2710(7)	0.148(5)
C(12)	1.0829(5)	1.3766(3)	0.5437(2)	0.0395(12)
C(12L)	0.8251(13)	0.2804(9)	0.2269(8)	0.147(5)
C(13)	0.8901(4)	1.2576(2)	0.4051(2)	0.0268(9)
C(14)	0.8291(4)	1.1997(3)	0.3539(2)	0.0345(11)
C(15)	0.7026(4)	1.1827(3)	0.3355(3)	0.0403(12)
C(16)	0.6347(4)	1.2237(3)	0.3675(3)	0.0437(13)
C(17)	0.6945(5)	1.2817(4)	0.4180(3)	0.0538(16)
C(18)	0.8224(5)	1.2996(3)	0.4370(2)	0.0415(12)
C(19)	1.3403(4)	1.2995(2)	0.5013(2)	0.0244(9)
C(20)	1.4155(4)	1.3258(2)	0.4618(2)	0.0259(9)
C(21)	1.4956(4)	1.3944(3)	0.4817(2)	0.0296(10)
C(22)	1.5032(4)	1.4378(3)	0.5417(2)	0.0335(10)
C(23)	1.4282(5)	1.4117(3)	0.5816(2)	0.0385(11)
C(24)	1.3482(4)	1.3433(3)	0.5616(2)	0.0333(10)
C(25)	1.2505(4)	1.1786(2)	0.5438(2)	0.0258(9)
C(26)	1.1744(4)	1.1872(2)	0.5889(2)	0.0283(9)
C(27)	1.1962(4)	1.1688(3)	0.6430(2)	0.0337(10)
C(28)	1.2946(5)	1.1427(3)	0.6526(2)	0.0365(11)
C(29)	1.3719(4)	1.1350(3)	0.6082(2)	0.0375(11)
C(30)	1.3506(4)	1.1517(3)	0.5538(2)	0.0314(10)
C(31)	1.1805(4)	1.0042(2)	0.2181(2)	0.0258(9)
C(32)	1.2821(4)	1.0634(2)	0.2139(2)	0.0263(9)
C(33)	1.3800(4)	1.0520(3)	0.1815(2)	0.0369(11)
C(34)	1.4736(4)	1.1093(4)	0.1777(3)	0.0471(14)
C(35)	1.4682(5)	1.1778(3)	0.2040(3)	0.0463(14)
C(36)	1.3696(4)	1.1859(3)	0.2338(2)	0.0367(11)
C(37)	1.0159(4)	1.0535(2)	0.1470(2)	0.0271(9)
C(38)	1.0869(4)	1.0481(3)	0.0990(2)	0.0329(10)
C(39)	1.0675(5)	1.0769(3)	0.0517(2)	0.0394(11)
C(40)	0.9773(5)	1.1124(3)	0.0516(3)	0.0464(13)
C(41)	0.9074(6)	1.1180(3)	0.0988(3)	0.0554(16)
C(42)	0.9262(5)	1.0893(3)	0.1468(3)	0.0406(12)
C(43)	0.9227(4)	0.9192(2)	0.1704(2)	0.0268(9)
C(44)	0.9136(5)	0.8853(3)	0.1065(2)	0.0364(11)
C(45)	0.8351(5)	0.8176(3)	0.0789(2)	0.0431(12)
C(46)	0.7624(5)	0.7816(3)	0.1141(3)	0.0408(12)

	1	1	1	I
C(47)	0.7712(4)	0.8148(3)	0.1770(3)	0.0389(11)
C(48)	0.8497(4)	0.8825(3)	0.2050(2)	0.0316(10)
C(49)	1.3750(4)	0.9632(2)	0.2776(2)	0.0287(10)
C(50)	1.4567(4)	0.9390(3)	0.2400(3)	0.0363(11)
C(50L)	1.408(5)	1.882(3)	1.000(2)	0.500(3)
C(51)	1.5838(4)	0.9607(3)	0.2632(3)	0.0425(13)
C(51L)	1.494(3)	1.8352(16)	0.9996(14)	0.281(12)
C(52)	1.6290(4)	1.0048(3)	0.3228(3)	0.0426(13)
C(52L)	1.612(2)	1.9081(12)	0.0154(10)	0.221(8)
C(53)	1.5473(4)	1.0275(3)	0.3610(3)	0.0408(12)
C(53L)	1.5948(14)	0.9247(9)	1.0848(8)	0.157(5)
C(54)	1.4219(4)	1.0070(3)	0.3386(2)	0.0341(10)
C(55)	1.1781(4)	0.8532(3)	0.1899(3)	0.0511(16)
C(56)	1.1691(8)	0.8487(5)	0.1282(4)	0.099(4)
C(57)	1.1431(11)	0.7815(8)	0.0841(5)	0.169(8)
C(58)	1.1312(7)	0.7235(7)	0.1011(8)	0.159(8)
C(59)	1.1456(10)	0.7271(4)	0.1630(9)	0.155(7)
C(60)	1.1654(7)	0.7917(4)	0.2073(5)	0.103(4)
C(61)	0.5722(4)	0.4851(2)	0.8648(2)	0.0239(9)
C(62)	0.5618(3)	0.4104(2)	0.8587(2)	0.0249(9)
C(63)	0.5268(4)	0.3570(3)	0.8011(2)	0.0332(10)
C(64)	0.5244(4)	0.2879(3)	0.7965(3)	0.0415(12)
C(65)	0.5590(5)	0.2719(3)	0.8496(3)	0.0472(13)
C(66)	0.4045(4)	0.6738(3)	1.0949(3)	0.0378(11)
C(67)	0.3207(4)	0.4318(2)	0.7941(2)	0.0252(9)
C(68)	0.2636(4)	0.3911(3)	0.8305(2)	0.0293(10)
C(69)	0.1595(4)	0.3337(3)	0.8046(2)	0.0315(10)
C(70)	0.1093(4)	0.3164(3)	0.7424(2)	0.0341(10)
C(71)	0.1646(5)	0.3578(3)	0.7069(2)	0.0426(12)
C(72)	0.2688(4)	0.4150(3)	0.7321(2)	0.0371(11)
C(73)	0.4984(4)	0.5480(3)	0.7695(2)	0.0339(11)
C(74)	0.4433(5)	0.5948(3)	0.7522(3)	0.0473(13)
C(75)	0.4821(6)	0.6230(3)	0.7044(3)	0.0575(17)
C(76)	0.5781(6)	0.6055(4)	0.6759(3)	0.0623(19)
C(77)	0.6329(5)	0.5597(4)	0.6931(3)	0.0592(18)
C(78)	0.5926(4)	0.5294(3)	0.7389(2)	0.0439(13)
C(79)	0.8344(4)	0.5243(2)	0.9111(2)	0.0276(9)
C(80)	0.8488(4)	0.4758(3)	0.8579(2)	0.0351(11)

C(81)	0.9637(4)	0.4625(3)	0.8528(3)	0.0448(13)
C(82)	1.0631(5)	0.4989(3)	0.8995(4)	0.0583(17)
C(83)	1.0499(5)	0.5477(4)	0.9522(4)	0.068(2)
C(84)	0.9365(5)	0.5603(3)	0.9588(3)	0.0479(14)
C(85)	0.7336(4)	0.6310(2)	0.8905(2)	0.0245(9)
C(86)	0.6919(4)	0.6897(3)	0.9165(2)	0.0314(10)
C(87)	0.7239(4)	0.7487(3)	0.8955(3)	0.0385(11)
C(88)	0.7965(5)	0.7511(3)	0.8492(2)	0.0397(12)
C(89)	0.8378(5)	0.6927(3)	0.8233(2)	0.0391(11)
C(90)	0.8069(4)	0.6338(3)	0.8439(2)	0.0351(11)
O(1L)	1.3210(16)	0.7002(10)	0.4123(9)	0.258(7)
O(2L)	1.4664(17)	0.9005(10)	0.0805(9)	0.260(7)
O(3L)	0.7578(12)	0.2496(8)	0.1545(7)	0.212(5)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 3

P(1)-C(1)	1.763(4)	C(74)-C(75)	1.398(8)
P(1)-C(13)	1.818(4)	C(75)-C(76)	1.378(10)
P(1)-C(7)	1.835(5)	C(76)-C(77)	1.363(10)
P(1)-S(1)	2.010(2)	C(77)-C(78)	1.385(7)
P(2)-C(1)	1.746(4)	C(79)-C(80)	1.386(7)
P(2)-C(25)	1.823(4)	C(79)-C(84)	1.402(7)
P(2)-C(19)	1.824(5)	C(80)-C(81)	1.398(6)
P(2)-S(2)	2.019(2)	C(81)-C(82)	1.371(9)
P(3)-C(31)	1.748(4)	C(82)-C(83)	1.378(10)
P(3)-C(43)	1.820(5)	C(83)-C(84)	1.380(7)
P(3)-C(37)	1.832(4)	C(85)-C(90)	1.389(6)
P(3)-S(3)	2.018(2)	C(85)-C(86)	1.398(6)
P(4)-C(31)	1.759(4)	C(86)-C(87)	1.379(7)
P(4)-C(55)	1.819(6)	C(87)-C(88)	1.379(8)
P(4)-C(49)	1.822(4)	C(88)-C(89)	1.392(8)
P(4)-S(4)	2.010(2)	C(89)-C(90)	1.373(7)
P(5)-C(61)	1.754(4)	C(43)-C(48)	1.390(6)
P(5)-C(73)	1.819(4)	C(43)-C(44)	1.404(7)
P(5)-C(67)	1.831(5)	C(44)-C(45)	1.376(8)
P(5)-S(5)	2.009(2)	C(45)-C(46)	1.391(8)
P(6)-C(61)	1.747(5)	C(46)-C(47)	1.382(8)
P(6)-C(79)	1.816(4)	C(47)-C(48)	1.377(7)

P(6)-C(85)	1.825(4)	C(49)-C(50)	1.395(7)
P(6)-S(6)	2.021(2)	C(49)-C(54)	1.398(7)
Ag(1)-N(2)	2.309(4)	C(50)-C(51)	1.396(7)
Ag(1)-S(1)	2.490(1)	C(50L)-C(51L)	1.52(5)
Ag(1)-S(3)	2.577(2)	C(50L)-O(2L)	1.79(5)
Ag(1)-S(2)	2.733(1)	C(51)-C(52)	1.371(8)
Ag(1)-Ag(2)	3.032(1)	C(51L)-C(52L)	1.65(3)
Ag(2)-N(1)	2.372(4)	C(52)-C(53)	1.392(8)
Ag(2)-S(4)	2.526(2)	C(52L)-C(53L)	1.55(2)
Ag(2)-S(2)	2.582(2)	C(53)-C(54)	1.376(7)
Ag(2)-S(3)	2.719(1)	C(53L)-O(2L)	1.389(18)
Ag(3)-N(3)	2.362(4)	C(55)-C(56)	1.364(11)
Ag(3)-S(5)	2.501(1)	C(55)-C(60)	1.384(10)
Ag(3)-S(6)#1	2.558(1)	C(56)-C(57)	1.404(12)
Ag(3)-S(6)	2.792(1)	C(57)-C(58)	1.31(2)
Ag(3)-Ag(3)#1	2.990(1)	C(58)-C(59)	1.37(2)
S(6)-Ag(3)#1	2.558(1)	C(59)-C(60)	1.376(14)
N(1)-C(6)	1.354(6)	C(61)-C(62)	1.465(6)
N(1)-C(2)	1.352(6)	C(62)-N(3)#1	1.356(6)
N(2)-C(36)	1.346(6)	C(62)-C(63)	1.403(7)
N(2)-C(32)	1.364(6)	C(63)-C(64)	1.375(7)
N(3)-C(66)	1.345(6)	C(64)-C(65)	1.374(8)
N(3)-C(62)#1	1.356(6)	C(65)-C(66)#1	1.378(8)
C(1)-C(2)	1.460(6)	C(66)-C(65)#1	1.378(8)
C(1L)-O(1L)	1.60(3)	C(67)-C(72)	1.386(6)
C(1L)-C(2L)	1.75(3)	C(67)-C(68)	1.392(6)
C(2)-C(3)	1.417(6)	C(68)-C(69)	1.378(7)
C(2L)-C(3L)	1.79(4)	C(69)-C(70)	1.385(7)
C(2L)-C(4L)	1.70(3)	C(70)-C(71)	1.378(7)
C(3)-C(4)	1.372(7)	C(71)-C(72)	1.374(7)
C(3L)-C(4L)	1.87(3)	C(73)-C(78)	1.390(7)
C(3L)-O(1L)	1.90(3)	C(73)-C(74)	1.385(7)
C(4)-C(5)	1.387(7)	C(12L)-O(3L)	1.625(19)
C(4L)-O(1L)	1.56(3)	C(13)-C(14)	1.386(7)
C(5)-C(6)	1.374(7)	C(13)-C(18)	1.390(6)
C(7)-C(8)	1.375(7)	C(14)-C(15)	1.377(7)
C(7)-C(12)	1.394(7)	C(15)-C(16)	1.380(8)
C(8)-C(9)	1.387(8)	C(16)-C(17)	1.376(9)

C(9)-C(10)	1.374(8)	C(17)-C(18)	1.393(7)
C(9L)-O(3L)	1.734(18)	C(19)-C(20)	1.391(6)
C(9L)-C(10L)	1.203(19)	C(19)-C(24)	1.396(7)
C(9L)-C(11L)	2.181(19)	C(20)-C(21)	1.382(7)
C(10)-C(11)	1.377(9)	C(21)-C(22)	1.386(7)
C(10L)-C(11L)	1.90(2)	C(22)-C(23)	1.396(7)
C(11)-C(12)	1.392(7)	C(23)-C(24)	1.379(7)
C(11L)-C(12L)	1.31(2)	C(25)-C(26)	1.386(6)
C(33)-C(34)	1.381(8)	C(25)-C(30)	1.405(6)
C(34)-C(35)	1.382(9)	C(26)-C(27)	1.389(6)
C(35)-C(36)	1.367(7)	C(27)-C(28)	1.374(7)
C(37)-C(38)	1.393(7)	C(28)-C(29)	1.381(7)
C(37)-C(42)	1.395(6)	C(29)-C(30)	1.376(7)
C(38)-C(39)	1.375(7)	C(31)-C(32)	1.461(6)
C(39)-C(40)	1.392(8)	C(32)-C(33)	1.406(6)
C(40)-C(41)	1.372(9)	C(41)-C(42)	1.387(7)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 3

	1	n	
C(1)-P(1)-C(13)	107.4(2)	N(3)-Ag(3)-S(6)#1	99.59(10)
C(1)-P(1)-C(7)	113.0(2)	S(5)-Ag(3)-S(6)#1	125.41(5)
C(13)-P(1)-C(7)	103.9(2)	N(3)-Ag(3)-S(6)	92.83(10)
C(1)-P(1)-S(1)	116.44(14)	S(5)-Ag(3)-S(6)	96.35(4)
C(13)-P(1)-S(1)	108.76(15)	S(6)#1-Ag(3)-S(6)	112.19(4)
C(7)-P(1)-S(1)	106.57(16)	N(3)-Ag(3)-Ag(3)#1	100.87(9)
C(1)-P(2)-C(25)	108.2(2)	S(5)-Ag(3)-Ag(3)#1	126.79(4)
C(1)-P(2)-C(19)	108.71(19)	S(6)#1-Ag(3)-Ag(3)#1	59.82(3)
C(25)-P(2)-C(19)	102.6(2)	S(6)-Ag(3)-Ag(3)#1	52.37(3)
C(1)-P(2)-S(2)	120.12(16)	P(1)-S(1)-Ag(1)	100.19(6)
C(25)-P(2)-S(2)	108.62(15)	P(2)-S(2)-Ag(2)	94.07(6)
C(19)-P(2)-S(2)	107.20(14)	P(2)-S(2)-Ag(1)	95.03(5)
C(31)-P(3)-C(43)	109.5(2)	Ag(2)-S(2)-Ag(1)	69.50(4)
C(31)-P(3)-C(37)	107.9(2)	P(3)-S(3)-Ag(1)	88.86(6)
C(43)-P(3)-C(37)	103.4(2)	P(3)-S(3)-Ag(2)	98.87(5)
C(31)-P(3)-S(3)	120.30(15)	Ag(1)-S(3)-Ag(2)	69.78(4)
C(43)-P(3)-S(3)	106.56(15)	P(4)-S(4)-Ag(2)	101.14(6)
C(37)-P(3)-S(3)	107.94(15)	P(5)-S(5)-Ag(3)	99.35(5)
C(31)-P(4)-C(55)	111.7(3)	P(6)-S(6)-Ag(3)#1	93.36(6)

C(31)-P(4)-C(49)	108.0(2)	P(6)-S(6)-Ag(3)	95.69(6)
C(55)-P(4)-C(49)	103.8(2)	Ag(3)#1-S(6)-Ag(3)	67.81(4)
C(31)-P(4)-S(4)	116.33(15)	C(6)-N(1)-C(2)	119.3(4)
C(55)-P(4)-S(4)	107.2(2)	C(6)-N(1)-Ag(2)	112.7(3)
C(49)-P(4)-S(4)	109.00(16)	C(2)-N(1)-Ag(2)	126.2(3)
C(61)-P(5)-C(73)	111.0(2)	C(36)-N(2)-C(32)	119.0(4)
C(61)-P(5)-C(67)	109.0(2)	C(36)-N(2)-Ag(1)	116.0(3)
C(73)-P(5)-C(67)	104.4(2)	C(32)-N(2)-Ag(1)	123.7(3)
C(61)-P(5)-S(5)	115.40(16)	C(66)-N(3)-C(62)#1	118.8(4)
C(73)-P(5)-S(5)	107.68(18)	C(66)-N(3)-Ag(3)	113.2(3)
C(67)-P(5)-S(5)	108.80(14)	C(62)#1-N(3)-Ag(3)	124.3(3)
C(61)-P(6)-C(79)	107.9(2)	C(2)-C(1)-P(2)	117.5(3)
C(61)-P(6)-C(85)	110.06(19)	C(2)-C(1)-P(1)	123.4(3)
C(79)-P(6)-C(85)	101.78(19)	P(2)-C(1)-P(1)	118.1(2)
C(61)-P(6)-S(6)	119.07(15)	O(1L)-C(1L)-C(2L)	88.1(17)
C(79)-P(6)-S(6)	109.60(16)	N(1)-C(2)-C(3)	119.5(4)
C(85)-P(6)-S(6)	107.03(15)	N(1)-C(2)-C(1)	119.1(4)
N(2)-Ag(1)-S(1)	122.28(11)	C(3)-C(2)-C(1)	121.3(4)
N(2)-Ag(1)-S(3)	104.67(11)	C(1L)-C(2L)-C(3L)	86.4(19)
S(1)-Ag(1)-S(3)	120.95(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(4)
N(2)-Ag(1)-S(2)	92.53(9)	C(22)-C(21)-C(20)	120.6(4)
S(1)-Ag(1)-S(2)	101.90(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(5)
S(3)-Ag(1)-S(2)	110.20(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(5)
N(2)-Ag(1)-Ag(2)	104.38(10)	C(23)-C(24)-C(19)	120.7(4)
S(1)-Ag(1)-Ag(2)	128.83(3)	C(26)-C(25)-C(30)	119.0(4)
S(3)-Ag(1)-Ag(2)	57.31(3)	C(26)-C(25)-P(2)	122.2(3)
S(2)-Ag(1)-Ag(2)	52.90(4)	C(30)-C(25)-P(2)	118.5(3)
N(1)-Ag(2)-S(4)	133.15(10)	C(27)-C(26)-C(25)	120.4(4)
N(1)-Ag(2)-S(2)	98.04(10)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(4)
S(4)-Ag(2)-S(2)	121.23(4)	C(29)-C(28)-C(27)	119.7(4)
N(1)-Ag(2)-S(3)	92.61(8)	C(28)-C(29)-C(30)	121.0(4)
S(4)-Ag(2)-S(3)	95.92(5)	C(29)-C(30)-C(25)	119.6(4)
S(2)-Ag(2)-S(3)	110.52(5)	C(32)-C(31)-P(3)	118.8(3)
N(1)-Ag(2)-Ag(1)	99.59(9)	C(32)-C(31)-P(4)	121.5(3)
S(4)-Ag(2)-Ag(1)	121.96(3)	P(3)-C(31)-P(4)	118.4(3)
S(2)-Ag(2)-Ag(1)	57.60(3)	N(2)-C(32)-C(33)	119.4(4)
S(3)-Ag(2)-Ag(1)	52.92(4)	N(2)-C(32)-C(31)	118.9(4)
N(3)-Ag(3)-S(5)	125.30(9)	C(33)-C(32)-C(31)	121.6(4)

		1	T
C(1L)-C(2L)-C(4L)	77.1(17)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(5)
C(3L)-C(2L)-C(4L)	64.7(16)	C(33)-C(34)-C(35)	119.7(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.1(4)	C(36)-C(35)-C(34)	117.9(5)
C(2L)-C(3L)-C(4L)	55.3(14)	N(2)-C(36)-C(35)	124.0(5)
C(2L)-C(3L)-O(1L)	78.3(15)	C(38)-C(37)-C(42)	119.1(4)
C(4L)-C(3L)-O(1L)	48.8(11)	C(38)-C(37)-P(3)	121.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(4)	C(42)-C(37)-P(3)	118.8(4)
O(1L)-C(4L)-C(3L)	66.6(14)	C(39)-C(38)-C(37)	120.4(4)
O(1L)-C(4L)-C(2L)	91.2(19)	C(38)-C(39)-C(40)	120.3(5)
C(3L)-C(4L)-C(2L)	59.9(14)	C(41)-C(40)-C(39)	119.6(5)
C(6)-C(5)-C(4)	117.8(4)	C(40)-C(41)-C(42)	120.7(5)
N(1)-C(6)-C(5)	123.4(4)	C(41)-C(42)-C(37)	119.9(5)
C(8)-C(7)-C(12)	119.0(5)	C(48)-C(43)-C(44)	118.1(4)
C(8)-C(7)-P(1)	121.7(4)	C(48)-C(43)-P(3)	121.2(4)
C(12)-C(7)-P(1)	119.2(4)	C(44)-C(43)-P(3)	120.7(4)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(5)	C(45)-C(44)-C(43)	121.1(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(5)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(5)
O(3L)-C(9L)-C(10L)	147.8(14)	C(47)-C(46)-C(45)	119.0(5)
O(3L)-C(9L)-C(11L)	88.3(8)	C(48)-C(47)-C(46)	121.2(5)
C(10L)-C(9L)-C(11L)	60.2(11)	C(50)-C(49)-P(4)	121.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.2(5)	C(54)-C(49)-P(4)	119.1(3)
C(9L)-C(10L)-C(11L)	86.4(13)	C(51)-C(50)-C(49)	119.6(5)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(5)	C(51L)-C(50L)-O(2L)	76(3)
C(12L)-C(11L)-C(10L)	92.6(13)	C(52)-C(51)-C(50)	120.8(5)
C(12L)-C(11L)-C(9L)	59.4(10)	C(50L)-C(51L)-C(52L)	88(3)
C(10L)-C(11L)-C(9L)	33.4(6)	C(51)-C(52)-C(53)	119.7(5)
C(11)-C(12)-C(7)	119.5(5)	C(53L)-C(52L)-C(51L)	88.9(17)
C(11L)-C(12L)-O(3L)	138.7(14)	C(54)-C(53)-C(52)	120.2(5)
C(14)-C(13)-C(18)	119.0(4)	O(2L)-C(53L)-C(52L)	102.1(16)
C(14)-C(13)-P(1)	119.0(3)	C(53)-C(54)-C(49)	120.6(5)
C(18)-C(13)-P(1)	122.0(4)	C(56)-C(55)-C(60)	119.1(7)
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(4)	C(56)-C(55)-P(4)	121.2(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(5)	C(60)-C(55)-P(4)	119.7(6)
C(15)-C(16)-C(17)	119.4(4)	C(55)-C(56)-C(57)	118.8(11)
C(16)-C(17)-C(18)	120.9(5)	C(58)-C(57)-C(56)	121.6(12)
C(17)-C(18)-C(13)	119.5(5)	C(57)-C(58)-C(59)	120.7(9)
C(20)-C(19)-C(24)	118.7(4)	C(58)-C(59)-C(60)	119.1(13)
C(20)-C(19)-P(2)	120.8(3)	C(59)-C(60)-C(55)	120.6(12)

C(24)-C(19)-P(2)	120.5(3)	C(62)-C(61)-P(6)	119.4(3)
C(47)-C(48)-C(43)	120.5(5)	C(62)-C(61)-P(5)	122.2(3)
C(50)-C(49)-C(54)	119.1(4)	P(6)-C(61)-P(5)	117.4(2)
C(78)-C(73)-P(5)	119.2(4)	N(3)#1-C(62)-C(63)	119.2(4)
C(74)-C(73)-P(5)	121.5(4)	N(3)#1-C(62)-C(61)	118.0(4)
C(73)-C(74)-C(75)	120.2(6)	C(63)-C(62)-C(61)	122.7(4)
C(76)-C(75)-C(74)	119.5(6)	C(64)-C(63)-C(62)	121.2(5)
C(77)-C(76)-C(75)	120.4(5)	C(65)-C(64)-C(63)	118.8(5)
C(76)-C(77)-C(78)	120.7(6)	C(64)-C(65)-C(66)#1	118.3(5)
C(77)-C(78)-C(73)	119.8(6)	N(3)-C(66)-C(65)#1	123.7(5)
C(80)-C(79)-C(84)	119.3(4)	C(72)-C(67)-C(68)	118.9(4)
C(80)-C(79)-P(6)	122.3(3)	C(72)-C(67)-P(5)	122.4(3)
C(84)-C(79)-P(6)	117.9(4)	C(68)-C(67)-P(5)	118.3(3)
C(79)-C(80)-C(81)	119.9(5)	C(69)-C(68)-C(67)	120.4(4)
C(82)-C(81)-C(80)	120.1(5)	C(68)-C(69)-C(70)	120.4(4)
C(83)-C(82)-C(81)	120.3(5)	C(71)-C(70)-C(69)	119.0(5)
C(82)-C(83)-C(84)	120.5(6)	C(72)-C(71)-C(70)	121.1(5)
C(83)-C(84)-C(79)	119.9(6)	C(71)-C(72)-C(67)	120.2(4)
C(90)-C(85)-C(86)	118.9(4)	C(78)-C(73)-C(74)	119.3(5)
C(90)-C(85)-P(6)	120.0(3)	C(90)-C(89)-C(88)	120.2(5)
C(86)-C(85)-P(6)	121.1(3)	C(89)-C(90)-C(85)	120.9(5)
C(87)-C(86)-C(85)	119.7(4)	C(1L)-O(1L)-C(4L)	86.0(17)
C(88)-C(87)-C(86)	121.2(5)	C(1L)-O(1L)-C(3L)	87.2(14)
C(87)-C(88)-C(89)	119.1(5)	C(4L)-O(1L)-C(3L)	64.6(13)
C(9L)-O(3L)-C(12L)	68.3(9)	C(53L)-O(2L)-C(50L)	105(2)

# 9.6 Daten zur Kristalluntersuchung von $([\text{Cu}_2\text{Li}_2(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\mu\text{-CI})_2]^*2\text{ THF})_{\infty}\,\underline{4}$

Molmasse	815.38 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Gitterkonstanten	a = 9.3921(19) Å	α = 97.07(3)°
	b = 10.408(2) Å	β = 111.79(3)°
	c = 10.582(2) Å	γ = 109.56(3)°
Volumen	868.2(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	1	
Roentgenograpische Dichte	1.559 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.581 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	418	
Messbereich 0 - θ	2.16 to 24.73°	
Indexbereiche	-11<=h<=11, -12<=k<=11,	
	-8<= <=12	
Gemessene Reflexe	8820	
Unabhängige Reflexe	2922	
Goodness-of-fit	0.930	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0369	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0895	
R(int)	0.0821	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 3

x y z U(eq)

0.3982(1) 0.0293(1)
0.3281(1) 0.0319(2)
0.3844(1) 0.0374(2)
0.4380(3) 0.0336(5)
0.3622(3) 0.0288(6)
0.4576(3) 0.0376(6)
0.1550(3) 0.0514(7)
0.2317(3) 0.0516(7)
0.3169(4) 0.0352(8)
0.3209(3) 0.0324(7)
0.3826(3) 0.0304(7)
0.2961(4) 0.0362(8)
0.4294(3) 0.0320(7)
0.3614(3) 0.0334(7)
0.0013(5) 0.0647(13)
0.1017(4) 0.0470(9)
0.2376(4) 0.0528(10)
0.2090(5) 0.0554(11)
0.0138(4) 0.0530(11)
0.1318(4) 0.0566(11)
0.0230(5) 0.0516(10)
0.0512(5) 0.0673(13)
0.4137(6) 0.0354(12)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 4

Cu(1)-O(2)	1.985(2)	O(1)-C(7)	1.433(4)
Cu(1)-N(1)		O(1)-Li(1)	1.924(6)
Cu(1)-Cl(1)	2.262(1)		1.385(5)
Cu(1)-Cl(2)	2.275(1)	C(3)-C(4)	1.394(5)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.685(2)	C(1)-C(2)	1.394(5)
Cu(1)-Li(1)	3.111(6)	C(5)-C(4)	1.377(5)
CI(1)-Cu(1)#1	2.685(2)	C(5)-C(6)	1.502(5)
CI(2)-Li(1)	2.382(6)	C(8)-C(9)	1.490(7)
O(2)-C(6)	1.283(4)	C(8)-C(7)	1.505(6)
O(2)-Li(1)	1.942(6)	C(1L)-C(2L)	1.521(6)
N(1)-C(1)	1.338(4)	C(10)-C(9)	1.499(6)
N(1)-C(5)	1.344(4)	C(3L)-C(4L)	1.520(6)
O(3)-C(6)	1.237(4)	C(3L)-C(2L)	1.532(6)
O(3)-Li(1)#2	1.900(7)	Li(1)-O(3)#2	1.900(7)
O(1L)-C(4L)	1.420(5)	O(1)-C(10)	1.425(5)
O(1L)-C(1L)	1.437(5)		

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 4

O(2)-Cu(1)-N(1)	81.06(11)	N(1)-C(1)-C(2)	121.5(3)
O(2)-Cu(1)-Cl(1)	173.49(8)	N(1)-C(5)-C(4)	122.8(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	95.43(9)	N(1)-C(5)-C(6)	114.8(3)
O(2)-Cu(1)-Cl(2)	86.46(7)	C(4)-C(5)-C(6)	122.5(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	159.97(8)	C(3)-C(2)-C(1)	119.4(3)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	95.37(4)	O(3)-C(6)-O(2)	124.8(3)
O(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	93.55(8)	O(3)-C(6)-C(5)	120.2(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	95.00(8)	O(2)-C(6)-C(5)	115.0(3)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	92.21(4)	C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	101.39(5)	C(9)-C(8)-C(7)	102.7(3)
O(2)-Cu(1)-Li(1)	37.14(12)	O(1)-C(7)-C(8)	105.4(3)
N(1)-Cu(1)-Li(1)	115.47(14)	O(1L)-C(1L)-C(2L)	105.0(3)
CI(1)-Cu(1)-Li(1)	143.56(11)	O(1)-C(10)-C(9)	105.8(4)
Cl(2)-Cu(1)-Li(1)	49.57(11)	C(4L)-C(3L)-C(2L)	103.1(3)
CI(1)#1-Cu(1)-Li(1)	103.20(12)	C(1L)-C(2L)-C(3L)	105.1(3)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(1)#1	87.79(4)	O(1L)-C(4L)-C(3L)	105.5(3)
Cu(1)-Cl(2)-Li(1)	83.78(14)	C(8)-C(9)-C(10)	102.8(4)
C(6)-O(2)-Li(1)	134.6(3)	O(3)#2-Li(1)-O(1)	104.4(3)

C(6)-O(2)-Cu(1)	116.4(2)	O(3)#2-Li(1)-O(2)	121.9(3)
Li(1)-O(2)-Cu(1)	104.75(19)	O(1)-Li(1)-O(2)	108.7(3)
C(1)-N(1)-C(5)	119.0(3)	O(3)#2-Li(1)-Cl(2)	127.3(3)
C(1)-N(1)-Cu(1)	128.3(2)	O(1)-Li(1)-Cl(2)	108.4(3)
C(5)-N(1)-Cu(1)	112.7(2)	O(2)-Li(1)-Cl(2)	84.5(2)
C(6)-O(3)-Li(1)#2	132.1(3)	O(3)#2-Li(1)-Cu(1)	143.0(3)
C(4L)-O(1L)-C(1L)	105.5(3)	O(1)-Li(1)-Cu(1)	111.7(3)
C(10)-O(1)-C(7)	109.9(3)	O(2)-Li(1)-Cu(1)	38.11(13)
C(10)-O(1)-Li(1)	123.4(3)	Cl(2)-Li(1)-Cu(1)	46.64(10)
C(7)-O(1)-Li(1)	126.7(3)	C(2)-C(3)-C(4)	118.6(3)

Symmetrieoperation zur Generierung der äquivalenten Atome

### 9.7 Daten zur Kristalluntersuchung von [Li<sub>6</sub>-(μ<sub>4</sub>-Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>(thf)<sub>6</sub>][CuCl<sub>2</sub>] <u>5</u>

Molmasse	1331.11 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 22.381(5) Å	α = 90°
	b = 13.373(3) Å	β = 91.35(3)°
	c = 22.577(5) Å	γ = 90°
Volumen	6755(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	4	
Roentgenograpische Dichte	1.309 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.608 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2776	
Messbereicht 0 - θ	1.27 to 24.84°	
Indexbereiche	-26<=h<=25, -15<=k<=15,	
	-26<=l<=26	
Gemessene Reflexe	36002	
Unabhängige Reflexe	11583	
Goodness-of-fit	1.026	
R <sub>1</sub> [l>2σ(l)]	0.0410	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0882	
R(int)	0.0501	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 5

U(eq)  $\mathbf{Z}$ X y 0.0437(1)Cu(1) 0.3125(1)0.6061(1) 0.0030(1)0.0260(2)P(1) 0.4328(1)1.1521(1) 0.2613(1)P(2) 0.6335(1)0.9257(1)0.2191(1) 0.0278(2)0.4258(1)0.7468(1)0.3024(1) 0.0251(1)P(3) CI(1) 0.5301(1) 0.9726(1) 0.3618(1) 0.0308(1)CI(2) 0.4731(1) 0.9100(1)0.1622(1) 0.0301(1)CI(4) 0.3571(1) 0.4686(1)0.0047(1) 0.0526(2)C(1)0.4305(1)1.2417(2) 0.3211(1) 0.0313(6)0.4684(1)1.3240(2) 0.3205(1)0.0412(7)C(2)C(3)0.4659(2)1.3930(2) 0.3665(1) 0.0509(8)C(4) 0.4250(2)1.3802(3) 0.4130(1)0.0554(9)C(5)0.3874(2)1.2990(3) 0.4141(1)0.0490(8)0.3684(1) C(6) 0.3900(1)1.2291(2) 0.0383(7)C(7)0.3866(1)1.2032(2) 0.2043(1)0.0276(5)C(8)0.3249(1)1.2135(2) 0.2144(1) 0.0327(6) C(9) 0.2892(1)1.2523(2) 0.1709(1)0.0377(7)C(10)0.3143(1) 1.2814(2) 0.1170(1)0.0403(7)C(11)0.3747(1)1.2721(2) 0.1066(1)0.0425(7)C(12)0.4111(1) 1.2334(2) 0.1498(1)0.0358(6)C(13)0.6596(1)0.9053(2)0.1436(1)0.0284(6) C(14)0.6786(1)0.9858(2)0.1090(1)0.0365(6)C(15)0.6956(1)0.9723(2)0.0500(1)0.0428(7)C(16)0.6931(1)0.8781(2) 0.0253(1)0.0445(7)C(17)0.6742(1)0.7971(2)0.0588(1)0.0428(7)C(18)0.6575(1)0.8106(2) 0.1179(1)0.0365(6)0.0361(7) C(19) 0.6976(1)0.9422(2) 0.2652(1)0.7271(1) 0.0492(8)C(20) 1.0334(3) 0.2667(1)C(21) 0.7730(2)1.0496(3) 0.3057(2)0.0664(11) 0.7892(2)0.9751(4) 0.3442(2)0.0812(15) C(22)0.7614(2) 0.8844(4)C(23) 0.3430(2) 0.0881(17)0.0638(11) C(24)0.7156(1)0.8669(3)0.3034(2)0.3866(1)0.6636(2)0.2536(1)0.0273(5) C(25)C(26) 0.3972(1) 0.5614(2)0.2537(1) 0.0346(6) C(27) 0.3713(1)0.4993(2)0.2130(1)0.0374(6)

		1		ı
C(28)	0.3340(1)	0.5381(2)	0.1707(1)	0.0384(7)
C(29)	0.3221(1)	0.6391(2)	0.1704(1)	0.0406(7)
C(30)	0.3480(1)	0.7014(2)	0.2120(1)	0.0358(6)
C(31)	0.4167(1)	0.6976(2)	0.3769(1)	0.0279(5)
C(32)	0.4624(2)	0.7062(4)	0.4157(2)	0.0785(14)
C(33)	0.4556(2)	0.6748(4)	0.4742(2)	0.0825(15)
C(34)	0.4038(1)	0.6350(2)	0.4943(1)	0.0410(7)
C(35)	0.3578(1)	0.6267(3)	0.4566(1)	0.0474(8)
C(36)	0.3642(1)	0.6578(3)	0.3983(1)	0.0448(7)
C(41)	0.4040(1)	1.0082(3)	0.4761(1)	0.0461(8)
C(42)	0.3152(1)	0.9160(3)	0.4925(1)	0.0464(7)
C(43)	0.3512(1)	1.0006(3)	0.5187(1)	0.0456(7)
C(44)	0.3219(1)	0.9383(3)	0.4271(1)	0.0437(7)
C(51)	0.3230(1)	0.9504(3)	0.1237(1)	0.0411(7)
C(52)	0.2578(1)	0.9612(2)	0.1095(1)	0.0418(7)
C(53)	0.2263(1)	0.9181(2)	0.1643(1)	0.0420(7)
C(54)	0.2656(1)	0.9555(2)	0.2127(1)	0.0368(6)
C(59)	0.5465(2)	0.5629(3)	0.1829(2)	0.0602(9)
C(60)	0.5277(2)	0.4891(3)	0.1375(2)	0.0663(10)
C(61)	0.4917(2)	0.5477(4)	0.0950(2)	0.0777(13)
C(62)	0.5113(3)	0.6505(3)	0.1023(2)	0.0933(16)
O(100)	0.4963(1)	1.1443(1)	0.2375(1)	0.0290(4)
O(200)	0.4041(1)	1.0568(1)	0.2836(1)	0.0279(4)
O(300)	0.6000(1)	1.0237(1)	0.2205(1)	0.0293(4)
O(400)	0.6004(1)	0.8333(1)	0.2399(1)	0.0304(4)
O(500)	0.3966(1)	0.8485(1)	0.3004(1)	0.0266(4)
O(600)	0.4918(1)	0.7444(1)	0.2860(1)	0.0281(4)
O(2)	0.3814(1)	0.9781(2)	0.4191(1)	0.0380(5)
O(4)	0.3257(1)	0.9505(1)	0.1878(1)	0.0334(4)
O(6)	0.5337(1)	0.6605(2)	0.1605(1)	0.0482(5)
Li(1)	0.5596(2)	1.0870(3)	0.2866(2)	0.0320(10)
Li(2)	0.4248(2)	0.9657(3)	0.3452(2)	0.0330(10)
Li(3)	0.5585(2)	0.8220(3)	0.3156(2)	0.0315(9)
Li(4)	0.3964(2)	0.9410(3)	0.2339(2)	0.0302(9)
Li(5)	0.5304(2)	1.0566(3)	0.1769(2)	0.0314(10)
Li(6)	0.5263(2)	0.7792(3)	0.2082(2)	0.0324(10)
O(1)	0.6120(2)	1.1931(3)	0.3090(2)	0.0334(11)
C(37)	0.6253(3)	1.2705(5)	0.2660(3)	0.0436(18)

C(38)         0.6479(2)         1.3564(4)         0.3024(2)         0.0498(14)           C(39)         0.6798(2)         1.3035(4)         0.3512(2)         0.0490(13)           C(40)         0.6420(2)         1.2111(4)         0.3633(2)         0.0390(12)           C(13A)         0.2664(9)         0.7360(19)         0.0179(17)         0.094(5)           O(5)         0.5535(2)         1.1198(3)         0.01034(2)         0.0332(12)           C(55)         0.5395(3)         1.0770(4)         0.0469(2)         0.0372(15)           C(56)         0.5587(3)         1.1542(4)         0.0019(2)         0.0502(17)           C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)					
C(40)         0.6420(2)         1.2111(4)         0.3633(2)         0.0390(12)           CI(3A)         0.2664(9)         0.7360(19)         0.0179(17)         0.094(5)           O(5)         0.5535(2)         1.1198(3)         0.01034(2)         0.0332(12)           C(55)         0.5395(3)         1.0770(4)         0.0469(2)         0.0372(15)           C(56)         0.5587(3)         1.1542(4)         0.0019(2)         0.0502(17)           C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(48)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)	C(38)	0.6479(2)	1.3564(4)	0.3024(2)	0.0498(14)
CI(3A)         0.2664(9)         0.7360(19)         0.0179(17)         0.094(5)           O(5)         0.5535(2)         1.1198(3)         0.01034(2)         0.0332(12)           C(55)         0.5395(3)         1.0770(4)         0.0469(2)         0.0372(15)           C(56)         0.5587(3)         1.1542(4)         0.0019(2)         0.0502(17)           C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2621(11)	C(39)	0.6798(2)	1.3035(4)	0.3512(2)	0.0490(13)
O(5)         0.5535(2)         1.1198(3)         0.01034(2)         0.0332(12)           C(55)         0.5395(3)         1.0770(4)         0.0469(2)         0.0372(15)           C(56)         0.5587(3)         1.1542(4)         0.0019(2)         0.0502(17)           C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         <	C(40)	0.6420(2)	1.2111(4)	0.3633(2)	0.0390(12)
C(55)         0.5395(3)         1.0770(4)         0.0469(2)         0.0372(15)           C(56)         0.5587(3)         1.1542(4)         0.0019(2)         0.0502(17)           C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           C(13B)         0.2692(2)         0.7466(4) <t< td=""><td>CI(3A)</td><td>0.2664(9)</td><td>0.7360(19)</td><td>0.0179(17)</td><td>0.094(5)</td></t<>	CI(3A)	0.2664(9)	0.7360(19)	0.0179(17)	0.094(5)
C(56)         0.5587(3)         1.1542(4)         0.0019(2)         0.0502(17)           C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(38A)         0.6916(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           C(13B)         0.2692(2)         0.7466(4) <td< td=""><td>O(5)</td><td>0.5535(2)</td><td>1.1198(3)</td><td>0.01034(2)</td><td>0.0332(12)</td></td<>	O(5)	0.5535(2)	1.1198(3)	0.01034(2)	0.0332(12)
C(57)         0.5566(4)         1.2488(6)         0.0337(3)         0.053(2)           C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           C(13B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6) <td< td=""><td>C(55)</td><td>0.5395(3)</td><td>1.0770(4)</td><td>0.0469(2)</td><td>0.0372(15)</td></td<>	C(55)	0.5395(3)	1.0770(4)	0.0469(2)	0.0372(15)
C(58)         0.5781(4)         1.2150(6)         0.0922(3)         0.046(3)           O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           C(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9) <td< td=""><td>C(56)</td><td>0.5587(3)</td><td>1.1542(4)</td><td>0.0019(2)</td><td>0.0502(17)</td></td<>	C(56)	0.5587(3)	1.1542(4)	0.0019(2)	0.0502(17)
O(3)         0.5991(4)         0.7241(6)         0.3645(4)         0.029(3)           C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         <	C(57)	0.5566(4)	1.2488(6)	0.0337(3)	0.053(2)
C(45)         0.6247(5)         0.7202(10)         0.4223(5)         0.030(4)           C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5202(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)	C(58)	0.5781(4)	1.2150(6)	0.0922(3)	0.046(3)
C(46)         0.6396(5)         0.6221(7)         0.4362(4)         0.041(3)           C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)	O(3)	0.5991(4)	0.7241(6)	0.3645(4)	0.029(3)
C(47)         0.6473(7)         0.5716(10)         0.3791(5)         0.078(4)           C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)	C(45)	0.6247(5)	0.7202(10)	0.4223(5)	0.030(4)
C(48)         0.6065(5)         0.6254(6)         0.3395(3)         0.034(2)           O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6579(4)         0.6285(5)	C(46)	0.6396(5)	0.6221(7)	0.4362(4)	0.041(3)
O(1A)         0.5984(4)         1.2064(6)         0.3155(3)         0.028(2)           C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           Cl(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)	C(47)	0.6473(7)	0.5716(10)	0.3791(5)	0.078(4)
C(38A)         0.6916(5)         1.3005(8)         0.3117(5)         0.046(3)           C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           Cl(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.0423(19)	C(48)	0.6065(5)	0.6254(6)	0.3395(3)	0.034(2)
C(40A)         0.6163(5)         1.2322(8)         0.3723(4)         0.040(3)           C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.0423(19)	O(1A)	0.5984(4)	1.2064(6)	0.3155(3)	0.028(2)
C(39A)         0.6802(5)         1.2621(11)         0.3747(6)         0.056(3)           C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.0423(19)	C(38A)	0.6916(5)	1.3005(8)	0.3117(5)	0.046(3)
C(37A)         0.6364(7)         1.2696(12)         0.2763(7)         0.048(5)           CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.0423(19)	C(40A)	0.6163(5)	1.2322(8)	0.3723(4)	0.040(3)
CI(3B)         0.2692(2)         0.7466(4)         0.0046(4)         0.0593(14)           O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.048(2)           C(47A)         0.6755(3)         0.6006(5)         0.3713(2)         0.0423(19)	C(39A)	0.6802(5)	1.2621(11)	0.3747(6)	0.056(3)
O(5A)         0.5403(4)         1.1289(6)         0.1035(3)         0.024(2)           C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.048(2)           C(47A)         0.6755(3)         0.6006(5)         0.3713(2)         0.0423(19)	C(37A)	0.6364(7)	1.2696(12)	0.2763(7)	0.048(5)
C(55A)         0.5222(7)         1.0849(9)         0.0481(5)         0.035(3)           C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.048(2)           C(47A)         0.6755(3)         0.6006(5)         0.3713(2)         0.0423(19)	CI(3B)	0.2692(2)	0.7466(4)	0.0046(4)	0.0593(14)
C(56A)         0.5204(7)         1.1642(9)         0.0056(5)         0.057(4)           C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.048(2)           C(47A)         0.6755(3)         0.6006(5)         0.3713(2)         0.0423(19)	O(5A)	0.5403(4)	1.1289(6)	0.1035(3)	0.024(2)
C(57A)         0.5420(6)         1.2614(10)         0.0364(5)         0.030(3)           C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.048(2)           C(47A)         0.6755(3)         0.6006(5)         0.3713(2)         0.0423(19)	C(55A)	0.5222(7)	1.0849(9)	0.0481(5)	0.035(3)
C(58A)         0.5691(7)         1.2279(11)         0.0948(6)         0.027(4)           O(3A)         0.6080(3)         0.7299(5)         0.3606(3)         0.0291(19)           C(45A)         0.6295(4)         0.7366(7)         0.4206(4)         0.037(3)           C(46A)         0.6579(4)         0.6285(5)         0.4294(3)         0.048(2)           C(47A)         0.6755(3)         0.6006(5)         0.3713(2)         0.0423(19)	C(56A)	0.5204(7)	1.1642(9)	0.0056(5)	0.057(4)
O(3A)       0.6080(3)       0.7299(5)       0.3606(3)       0.0291(19)         C(45A)       0.6295(4)       0.7366(7)       0.4206(4)       0.037(3)         C(46A)       0.6579(4)       0.6285(5)       0.4294(3)       0.048(2)         C(47A)       0.6755(3)       0.6006(5)       0.3713(2)       0.0423(19)	C(57A)	0.5420(6)	1.2614(10)	0.0364(5)	0.030(3)
C(45A)       0.6295(4)       0.7366(7)       0.4206(4)       0.037(3)         C(46A)       0.6579(4)       0.6285(5)       0.4294(3)       0.048(2)         C(47A)       0.6755(3)       0.6006(5)       0.3713(2)       0.0423(19)	C(58A)	0.5691(7)	1.2279(11)	0.0948(6)	0.027(4)
C(46A)     0.6579(4)     0.6285(5)     0.4294(3)     0.048(2)       C(47A)     0.6755(3)     0.6006(5)     0.3713(2)     0.0423(19)	O(3A)	0.6080(3)	0.7299(5)	0.3606(3)	0.0291(19)
C(47A) 0.6755(3) 0.6006(5) 0.3713(2) 0.0423(19)	C(45A)	0.6295(4)	0.7366(7)	0.4206(4)	0.037(3)
	C(46A)	0.6579(4)	0.6285(5)	0.4294(3)	0.048(2)
C(48A) 0.6275(4) 0.6402(5) 0.3319(3) 0.0408(17)	C(47A)	0.6755(3)	0.6006(5)	0.3713(2)	0.0423(19)
	C(48A)	0.6275(4)	0.6402(5)	0.3319(3)	0.0408(17)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in <u>5</u>

Cu(1)-Cl(3A)	2.045(19)	C(56)-C(57)	1.454(8)
Cu(1)-Cl(4)		C(57)-C(58)	1.487(10)
Cu(1)-Cl(3B)		O(3)-C(45)	1.440(14)
P(1)-O(200)		O(3)-C(48)	1.444(11)
P(1)-O(100)		C(45)-C(46)	1.390(15)
P(1)-C(7)	1.804(2)	C(46)-C(47)	1.461(14)
P(1)-C(1)	1.805(3)	C(47)-C(48)	1.479(13)
P(1)-Li(4)	3.007(4)	O(1A)-C(40A)	1.395(12)
P(1)-Li(1)	3.035(4)	O(1A)-C(37A)	1.478(17)
P(2)-O(400)	1.510(2)	C(38A)-C(39A)	1.528(16)
P(2)-O(300)	1.510(2)	C(38A)-C(37A)	1.543(18)
P(2)-C(19)	1.805(3)	C(40A)-C(39A)	1.487(16)
P(2)-C(13)	1.809(3)	O(5A)-C(55A)	1.448(14)
P(2)-Li(3)	3.053(4)	O(5A)-C(58A)	1.484(16)
P(2)-Li(5)	3.067(4)	C(55A)-C(56A)	1.433(16)
P(2)-Li(1)	3.098(5)	C(56A)-C(57A)	1.556(17)
P(2)-Li(6)	3.113(5)	C(57A)-C(58A)	1.531(18)
P(3)-O(500)	1.510(2)	O(3A)-C(48A)	1.428(8)
P(3)-O(600)	1.514(2)	O(3A)-C(45A)	1.449(10)
P(3)-C(25)	1.806(3)	C(45A)-C(46A)	1.593(12)
P(3)-C(31)	1.814(3)	C(46A)-C(47A)	1.410(9)
P(3)-Li(2)	3.083(5)	C(47A)-C(48A)	1.506(8)
P(3)-Li(6)	3.087(5)	C(54)-O(4)	1.446(3)
P(3)-Li(4)	3.101(4)	C(59)-O(6)	1.430(4)
Cl(1)-Li(3)	2.349(5)	C(59)-C(60)	1.490(5)
CI(1)-Li(1)	2.367(4)	C(60)-C(61)	1.490(6)
CI(1)-Li(2)	2.397(4)	C(61)-C(62)	1.453(6)
CI(2)-Li(4)	2.368(4)	C(62)-O(6)	1.426(4)
CI(2)-Li(6)	2.369(4)	O(100)-Li(5)	1.943(5)
CI(2)-Li(5)	2.371(5)	O(100)-Li(1)	1.973(5)
C(1)-C(2)	1.389(4)	O(200)-Li(2)	1.915(5)
C(1)-C(6)	1.395(4)	O(200)-Li(4)	1.922(5)
C(2)-C(3)	1.391(4)	O(300)-Li(5)	1.914(4)
C(3)-C(4)	1.387(5)	O(300)-Li(1)	1.922(5)
C(4)-C(5)	1.374(5)	O(400)-Li(3)	1.936(5)
C(5)-C(6)	1.392(4)	O(400)-Li(6)	1.961(5)
C(7)-C(12)	1.394(4)	O(500)-Li(4)	1.945(5)

			1
C(7)-C(8)	1.402(4)	O(500)-Li(2)	1.976(5)
C(8)-C(9)	1.383(4)	O(600)-Li(3)	1.948(5)
C(9)-C(10)	1.383(4)	O(600)-Li(6)	1.958(5)
C(10)-C(11)	1.373(4)	O(2)-Li(2)	1.916(5)
C(11)-C(12)	1.386(4)	O(4)-Li(4)	1.919(4)
C(13)-C(14)	1.391(4)	O(6)-Li(6)	1.923(5)
C(13)-C(18)	1.394(4)	Li(1)-O(1)	1.917(6)
C(14)-C(15)	1.387(4)	Li(1)-O(1A)	1.940(9)
C(15)-C(16)	1.380(4)	Li(1)-Li(5)	2.606(6)
C(16)-C(17)	1.383(4)	Li(2)-Li(4)	2.628(6)
C(17)-C(18)	1.389(4)	Li(3)-O(3)	1.950(9)
C(19)-C(20)	1.387(4)	Li(3)-O(3A)	1.958(7)
C(19)-C(24)	1.392(4)	Li(3)-Li(6)	2.609(6)
C(20)-C(21)	1.388(4)	Li(5)-O(5)	1.923(6)
C(21)-C(22)	1.377(6)	Li(5)-O(5A)	1.928(9)
C(22)-C(23)	1.364(7)	O(1)-C(40)	1.432(5)
C(23)-C(24)	1.397(5)	O(1)-C(37)	1.445(7)
C(25)-C(26)	1.387(4)	C(37)-C(38)	1.506(8)
C(25)-C(30)	1.387(4)	C(38)-C(39)	1.505(7)
C(26)-C(27)	1.378(4)	C(39)-C(40)	1.517(7)
C(27)-C(28)	1.384(4)	O(5)-C(58)	1.408(9)
C(28)-C(29)	1.376(4)	O(5)-C(55)	1.438(7)
C(29)-C(30)	1.391(4)	C(55)-C(56)	1.504(7)
C(31)-C(32)	1.367(4)	C(41)-O(2)	1.451(3)
C(31)-C(36)	1.369(4)	C(41)-C(43)	1.510(4)
C(32)-C(33)	1.390(4)	C(42)-C(44)	1.510(4)
C(33)-C(34)	1.345(5)	C(42)-C(43)	1.517(4)
C(34)-C(35)	1.354(4)	C(44)-O(2)	1.443(3)
C(35)-C(36)	1.384(4)	C(51)-O(4)	1.449(3)
C(52)-C(53)	1.523(4)	C(51)-C(52)	1.510(4)
C(53)-C(54)	1.505(4)		

## 9.8 Daten zur Kristallstrukturberstimmung von [K(18-Krone-6)(η²-Phosphorsäuremonoterbutylester)] <u>6</u>

	455 40 g/mol	
Molmasse	455.49 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 11.205(2) Å	α = 90°
	b = 9.0103(18) Å	β = 102.74(3)°
	c = 11.214(2) Å	γ = 90°
Volumen	1104.3(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Roentgenograpische Dichte	1.370 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.360 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	486	
Messbereich 0 - θ	1.86 to 24.77°	
Indexbereiche	-12<=h<=13, -10<=k<=10,	
	-12<= <=13	
Gemessene Reflexe	4861	
Unabhängige Reflexe	3380	
Goodness-of-fit	1.028	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0.0340	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0819	
R(int)	0.0314	
Flack Parameter	-0.06(5)	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 6

	X	у	Z	U(eq)
K(1)	0.8468(1)	0.0769(1)	0.6534(1)	0.0272(2)
P(1)	0.6924(1)	0.1432(1)	0.8076(1)	0.0272(2)
O(1)	1.0914(2)	0.0386(2)	0.7585(2)	0.0346(5)
O(2)	0.9196(2)	0.1977(2)	0.5801(2)	0.0350(5)
O(3)	0.7412(2)	0.0386(3)	0.4085(2)	0.0350(5)
O(4)	0.6731(2)	0.2420(3)	0.4886(2)	0.0382(5)
O(5)	0.8400(2)	0.4049(2)	0.6597(2)	0.0361(5)
O(6)	1.0114(2)	0.2419(3)	0.8269(2)	0.0371(5)
O(7)	0.8124(2)	0.0838(3)	0.8566(2)	0.0448(6)
O(8)	0.6430(2)	0.0840(3)	0.6870(2)	0.0468(7)
O(9)	0.6057(3)	0.0919(3)	0.8942(3)	0.0532(7)
O(10)	0.6829(2)	0.3003(3)	0.8173(2)	0.0428(6)
C(1)	1.0810(3)	0.1951(4)	0.7559(3)	0.0409(8)
C(2)	1.0417(3)	0.2463(4)	0.6260(3)	0.0401(8)
C(3)	0.8744(4)	0.2468(4)	0.4581(3)	0.0404(8)
C(4)	0.7438(3)	0.1950(4)	0.4188(3)	0.0413(8)
C(5)	0.6182(3)	0.0162(4)	0.3827(3)	0.0412(9)
C(6)	0.6194(3)	0.1803(4)	0.3714(3)	0.0433(9)
C(7)	0.6736(3)	0.3990(4)	0.4859(3)	0.0414(8)
C(8)	0.7180(3)	0.4550(4)	0.6149(3)	0.0415(8)
C(9)	0.8855(3)	0.4544(4)	0.7826(3)	0.0420(8)
C(10)	1.0137(3)	0.3992(4)	0.8269(3)	0.0416(9)
C(11)	1.1288(3)	0.1804(4)	0.8807(3)	0.0427(9)
C(12)	1.1171(3)	0.0161(4)	0.8812(3)	0.0412(9)
C(13)	0.6597(8)	0.0929(10)	0.0331(6)	0.0490(19)
C(13A)	0.5715(9)	0.0614(11)	0.0602(6)	0.051(2)
C(14)	0.4406(7)	0.0619(10)	0.9280(8)	0.0490(18)
C(14A)	0.4663(7)	0.0936(10)	0.8407(7)	0.0499(19)
C(15)	0.5857(8)	0.1749(8)	0.8151(7)	0.0429(17)
C(15A)	0.6839(7)	0.1744(8)	0.9118(7)	0.0431(17)
C(16)	0.5794(3)	0.0621(4)	0.9208(3)	0.0343(7)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in **6** 

K(1)-O(2)	2.785(2)	O(4)-C(7)	1.415(4)
K(1)-O(6)	2.796(2)	O(4)-C(6)	1.432(4)
K(1)-O(7)	2.797(2)	O(5)-C(8)	1.422(4)
K(1)-O(4)	2.798(2)	O(5)-C(9)	1.431(4)
K(1)-O(8)	2.799(3)	O(6)-C(10)	1.417(4)
K(1)-O(1)	2.926(2)	O(6)-C(11)	1.432(4)
K(1)-O(3)	2.930(2)	O(9)-C(16)	1.463(4)
K(1)-O(5)	2.957(2)	C(1)-C(2)	1.499(5)
K(1)-P(1)	3.352(1)	C(3)-C(4)	1.507(5)
P(1)-O(10)	1.426(3)	C(5)-C(6)	1.484(5)
P(1)-O(7)	1.439(2)	C(7)-C(8)	1.509(5)
P(1)-O(8)	1.445(2)	C(9)-C(10)	1.498(5)
P(1)-O(9)	1.586(3)	C(11)-C(12)	1.486(5)
O(1)-C(1)	1.415(4)	C(13)-C(16)	1.404(7)
O(1)-C(12)	1.430(4)	C(13A)-C(16)	1.585(7)
O(2)-C(2)	1.420(4)	C(14)-C(16)	1.575(8)
O(2)-C(3)	1.421(4)	C(14A)-C(16)	1.412(7)
O(3)-C(4)	1.414(4)	C(15)-C(16)	1.575(8)
O(3)-C(5)	1.433(4)	C(15A)-C(16)	1.568(8)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in **6** 

	T		1
O(2)-K(1)-O(6)	119.10(7)	C(16)-O(9)-P(1)	125.4(2)
O(2)-K(1)-O(7)	83.26(8)	O(1)-C(1)-C(2)	109.4(3)
O(6)-K(1)-O(7)	84.06(7)	O(2)-C(2)-C(1)	108.1(3)
O(2)-K(1)-O(4)	118.94(7)	O(2)-C(3)-C(4)	107.6(3)
O(6)-K(1)-O(4)	115.64(7)	O(3)-C(4)-C(3)	109.5(3)
O(7)-K(1)-O(4)	127.78(8)	O(3)-C(5)-C(6)	109.5(3)
O(2)-K(1)-O(8)	83.14(8)	O(4)-C(6)-C(5)	108.6(3)
O(6)-K(1)-O(8)	127.90(7)	O(4)-C(7)-C(8)	108.4(3)
O(7)-K(1)-O(8)	50.15(6)	O(5)-C(8)-C(7)	108.7(3)
O(4)-K(1)-O(8)	83.99(7)	O(5)-C(9)-C(10)	109.1(3)
O(2)-K(1)-O(1)	59.57(7)	O(6)-C(10)-C(9)	108.4(3)
O(6)-K(1)-O(1)	59.54(7)	O(6)-C(11)-C(12)	108.3(3)
O(7)-K(1)-O(1)	76.87(7)	O(1)-C(12)-C(11)	109.8(3)
O(4)-K(1)-O(1)	155.29(7)	C(13)-C(16)-C(14A)	147.0(5)
O(8)-K(1)-O(1)	118.75(7)	C(13)-C(16)-O(9)	104.6(4)
O(2)-K(1)-O(3)	59.48(7)	C(14A)-C(16)-O(9)	104.7(4)

O(6)-K(1)-O(3)	155.35(7)	C(13)-C(16)-C(15A)	65.8(5)
O(7)-K(1)-O(3)	118.68(7)	C(14A)-C(16)-C(15A)	114.1(6)
O(4)-K(1)-O(3)	59.47(7)	O(9)-C(16)-C(15A)	114.4(4)
O(8)-K(1)-O(3)	76.69(7)	C(13)-C(16)-C(14)	113.5(5)
O(1)-K(1)-O(3)	113.57(7)	C(14A)-C(16)-C(14)	43.5(5)
O(2)-K(1)-O(5)	154.87(8)	O(9)-C(16)-C(14)	104.8(4)
O(6)-K(1)-O(5)	57.88(6)	C(15A)-C(16)-C(14)	139.8(5)
O(7)-K(1)-O(5)	119.26(8)	C(13)-C(16)-C(15)	114.9(6)
O(4)-K(1)-O(5)	57.78(6)	C(14A)-C(16)-C(15)	64.8(5)
O(8)-K(1)-O(5)	119.24(8)	O(9)-C(16)-C(15)	114.5(4)
O(1)-K(1)-O(5)	111.85(7)	C(15A)-C(16)-C(15)	51.5(4)
O(3)-K(1)-O(5)	111.73(7)	C(14)-C(16)-C(15)	104.4(5)
O(2)-K(1)-P(1)	81.08(6)	C(13)-C(16)-C(13A)	44.0(5)
O(6)-K(1)-P(1)	106.98(5)	C(14A)-C(16)-C(13A)	113.0(6)
O(7)-K(1)-P(1)	25.05(5)	O(9)-C(16)-C(13A)	104.8(4)
O(4)-K(1)-P(1)	107.00(6)	C(15A)-C(16)-C(13A)	105.7(5)
O(8)-K(1)-P(1)	25.18(5)	C(14)-C(16)-C(13A)	71.3(5)
O(1)-K(1)-P(1)	97.25(5)	C(15)-C(16)-C(13A)	140.1(5)
O(3)-K(1)-P(1)	97.23(5)	C(1)-O(1)-C(12)	111.2(2)
O(5)-K(1)-P(1)	124.05(5)	C(1)-O(1)-K(1)	106.29(18)
O(10)-P(1)-O(7)	114.81(15)	C(12)-O(1)-K(1)	103.71(19)
O(10)-P(1)-O(8)	114.70(15)	C(2)-O(2)-C(3)	111.3(3)
O(7)-P(1)-O(8)	110.63(14)	C(2)-O(2)-K(1)	119.26(19)
O(10)-P(1)-O(9)	100.16(14)	C(3)-O(2)-K(1)	119.69(19)
O(7)-P(1)-O(9)	107.75(17)	C(4)-O(3)-C(5)	111.2(3)
O(8)-P(1)-O(9)	107.82(17)	C(4)-O(3)-K(1)	106.33(18)
O(10)-P(1)-K(1)	133.03(11)	C(5)-O(3)-K(1)	103.81(18)
O(7)-P(1)-K(1)	55.37(9)	C(7)-O(4)-C(6)	111.8(2)
O(8)-P(1)-K(1)	55.49(10)	C(7)-O(4)-K(1)	122.71(18)
O(9)-P(1)-K(1)	126.81(9)	C(6)-O(4)-K(1)	119.3(2)
C(10)-O(6)-K(1)	122.76(18)	C(8)-O(5)-C(9)	110.6(3)
C(11)-O(6)-K(1)	119.40(19)	C(8)-O(5)-K(1)	109.67(19)
P(1)-O(7)-K(1)	99.58(11)	C(9)-O(5)-K(1)	109.20(18)
P(1)-O(8)-K(1)	99.33(11)	C(10)-O(6)-C(11)	111.9(3)

# 9.9 Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von [Li<sub>2</sub>-( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] $\infty$ $\underline{7}$

		1
Molmasse	296.21 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 5.7785(12) Å	α = 90°
	b = 16.594(3) Å	β = 99.03(3)°
	c = 15.595(3) Å	γ = 90°
Volumen	1476.8(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	4	
Roentgenograpische Dichte	1.332 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.191 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	624	
Messbereich 0 - θ	1.80 to 24.76°	
Indexbereiche	-6<=h<=6, -18<=k<=19,	
	-18<=l<=18	
Gemessene Reflexe	3560	
Unabhängige Reflexe	2067	
Goodness-of-fit	1.057	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0451	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0907	
R(int)	0.0400	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 8

U(eq) Χ Z у -0.2932(9)0.4963(2)0.0555(3)0.0211(10) Li(1) 0.1071(1) P(1) 0.2213(1) 0.4128(1) 0.0173(2) 0(1) -0.0372(4)0.4227(1) 0.0779(1)0.0217(4) O(2)0.3868(4)0.4636(1) 0.0645(1) 0.0190(4) O(3) -0.2017(4) 0.5910(1) 0.1333(1) 0.0284(5)0.2841(6) 0.4275(1) 0.2237(2)0.0210(6) C(1) 0.4988(6) 0.4562(2) 0.2648(2) 0.0258(7)C(2) C(3)0.5473(7) 0.4610(2) 0.3553(2) 0.0325(8) 0.4363(2)0.4044(2) 0.0325(8) C(4) 0.3795(7)0.1648(7) 0.4094(2)0.3644(2) 0.0314(7) C(5) 0.1151(6) 0.4051(2) 0.2744(2) 0.0258(7) C(6) C(7) 0.2992(6)0.3075(2)0.0960(2)0.0211(6) 0.2473(2) C(8) 0.1527(6) 0.1204(2)0.0258(7) 0.2101(7) 0.0297(7)C(9) 0.1662(2) 0.1133(2) 0.4086(7)0.1446(2)0.0799(2)0.0344(8) C(10) 0.5549(7) 0.2037(2)0.0558(2) 0.0329(7) C(11)C(12) 0.5009(6)0.2849(2)0.0646(2)0.0264(7)C(13) -0.3500(7)0.6503(2)0.1639(2) 0.0376(8) C(14) -0.2046(7)0.7259(2)0.1832(2) 0.0390(8)0.0339(8) C(15) 0.0114(7) 0.7113(2) 0.1408(2) 0.0297(7) C(16) 0.0343(6)0.6207(2)0.1458(2)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 8

Li(1)-O(1)	1.909(5)	C(1)-C(2)	1.388(4)
Li(1)-O(2)#1	1.953(5)	C(1)-C(6)	1.400(4)
Li(1)-O(2)#2	1.979(5)	C(2)-C(3)	1.398(4)
Li(1)-O(3)	2.004(5)	C(3)-C(4)	1.388(5)
Li(1)-Li(1)#3	2.724(10)	C(4)-C(5)	1.372(5)
Li(1)-P(1)#2	3.034(4)	C(5)-C(6)	1.390(4)
P(1)-O(1)	1.501(2)	C(7)-C(12)	1.385(4)
P(1)-O(2)	1.506(2)	C(7)-C(8)	1.400(4)
P(1)-C(1)	1.814(3)	C(8)-C(9)	1.395(4)
P(1)-C(7)	1.819(3)	C(9)-C(10)	1.379(5)
P(1)-Li(1)#2	3.034(4)	C(10)-C(11)	1.384(5)
O(2)-Li(1)#4	1.953(5)	C(11)-C(12)	1.395(4)
O(2)-Li(1)#2	1.979(5)	C(13)-C(14)	1.513(5)
O(3)-C(16)	1.434(4)	C(14)-C(15)	1.522(5)
O(3)-C(13)	1.435(4)	C(15)-C(16)	1.510(4)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 8

	· ·	I	1
O(1)-Li(1)-O(2)#1	121.6(2)	P(1)-O(1)-Li(1)	146.30(18)
O(1)-Li(1)-O(2)#2	118.5(2)	P(1)-O(2)-Li(1)#4	149.45(18)
O(2)#1-Li(1)-O(2)#2	92.3(2)	P(1)-O(2)-Li(1)#2	120.46(19)
O(1)-Li(1)-O(3)	105.5(3)	Li(1)#4-O(2)-Li(1)#2	87.7(2)
O(2)#1-Li(1)-O(3)	109.7(2)	C(16)-O(3)-C(13)	108.9(2)
O(2)#2-Li(1)-O(3)	108.4(2)	C(16)-O(3)-Li(1)	120.4(2)
O(1)-Li(1)-Li(1)#3	136.3(3)	C(13)-O(3)-Li(1)	128.6(2)
O(2)#1-Li(1)-Li(1)#3	46.54(16)	C(2)-C(1)-C(6)	118.8(3)
O(2)#2-Li(1)-Li(1)#3	45.74(15)	C(2)-C(1)-P(1)	122.2(2)
O(3)-Li(1)-Li(1)#3	118.1(3)	C(6)-C(1)-P(1)	118.9(2)
O(1)-Li(1)-P(1)#2	105.52(19)	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(3)
O(2)#1-Li(1)-P(1)#2	117.0(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.6(3)
O(2)#2-Li(1)-P(1)#2	25.33(9)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(3)
O(3)-Li(1)-P(1)#2	93.34(16)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(3)
Li(1)#3-Li(1)-P(1)#2	70.63(17)	C(5)-C(6)-C(1)	120.3(3)
O(1)-P(1)-O(2)	118.40(11)	C(12)-C(7)-C(8)	118.8(2)
O(1)-P(1)-C(1)	108.77(13)	C(12)-C(7)-P(1)	121.9(2)
O(2)-P(1)-C(1)	108.98(12)	C(8)-C(7)-P(1)	119.3(2)
O(1)-P(1)-C(7)	109.01(13)	C(9)-C(8)-C(7)	120.3(3)

O(2)-P(1)-C(7)	108.24(12)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(3)
C(1)-P(1)-C(7)	102.23(11)	C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)
O(1)-P(1)-Li(1)#2	87.29(12)	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(3)
O(2)-P(1)-Li(1)#2	34.21(13)	C(7)-C(12)-C(11)	120.6(3)
C(1)-P(1)-Li(1)#2	137.57(12)	O(3)-C(13)-C(14)	107.1(3)
C(7)-P(1)-Li(1)#2	109.25(12)	C(13)-C(14)-C(15)	104.4(2)
O(3)-C(16)-C(15)	105.2(3)	C(16)-C(15)-C(14)	102.0(2)

Symmetrieoperation zur Generierung der äquivalenten Atome

### 9.10 Vorläufige Daten zur Kristallstrukturuntersuchung von [Zn( $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] \* THF $\underline{8}$

Molmasse	1661.73 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Gitterkonstanten	a = 9.6065(19) Å	$\alpha = 76.59(3)^{\circ}$
	b = 18.615(4) Å	$\beta = 89.90(3)^{\circ}$
	c = 19.932(4) Å	γ = 82.45(3)°
Volumen	3435.5(12) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Roentgenograpische Dichte	1.606 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	3.286 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1672	
Messbereicht 2	1.13 to 24.70°	
Indexbereiche	-11<=h<=11, -21<=k<=21,	
	-23<= <=23	
Gemessene Reflexe	38365	
Unabhängige Reflexe	11560	
Goodness-of-fit	1.984	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0935	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.2528	
R(int)	0.0487	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 8

	X	у	Z	U(eq)
Zn(1)	0.2815(1)	0.3189(1)	0.0412(1)	0.0237(3)
Zn(2)	-0.1989(1)	0.3132(1)	0.5387(1)	0.0313(3)
P(1)	-0.1026(2)	0.3576(1)	0.7028(1)	0.0222(5)
P(2)	-0.0652(3)	0.1927(1)	0.7280(1)	0.0233(5)
P(3)	0.1667(2)	0.3589(1)	0.2064(1)	0.0206(5)
P(4)	0.2186(2)	0.1914(1)	0.2264(1)	0.0198(5)
S(1)	-0.2404(3)	0.4034(2)	0.6444(1)	0.0331(6)
S(2)	0.0793(3)	0.2091(2)	0.7980(1)	0.0307(6)
S(3)	0.2770(3)	0.4074(1)	0.1486(1)	0.0260(5)
S(4)	0.0688(3)	0.2043(1)	0.2969(1)	0.0260(5)
C(1)	-0.0774(10)	0.2533(6)	0.6658(5)	0.024(2)
C(1L)	0.1141(15)	0.0158(7)	0.9097(10)	0.059(4)
C(2)	0.0381(10)	0.2355(5)	0.6096(5)	0.024(2)
C(2L)	0.1238(16)	0.0683(7)	0.9235(7)	0.050(3)
C(3)	0.1734(11)	0.2005(6)	0.6169(6)	0.031(2)
C(3L)	0.2716(15)	0.0704(7)	0.8928(8)	0.052(3)
C(4)	0.2746(12)	0.1914(7)	0.5647(7)	0.042(3)
C(4L)	0.3160(16)	0.0092(8)	0.8528(8)	0.053(3)
C(5)	0.2383(13)	0.2156(7)	0.5052(6)	0.041(3)
C(5L)	0.511(7)	-0.033(4)	-0.5821(18)	0.38(6)
C(6)	0.1021(12)	0.2491(7)	0.5003(6)	0.037(3)
C(6L)	0.588(5)	-0.030(3)	-0.639(3)	0.23(3)
C(7)	-0.1714(10)	0.3844(5)	0.7908(5)	0.023(2)
C(7L)	0.477(4)	-0.010(3)	-0.687(2)	0.20(2)
C(8)	-0.0861(11)	0.3955(6)	0.8476(6)	0.028(2)
C(8L)	0.369(3)	0.0185(18)	0.624(4)	0.31(4)
C(9)	-0.1473(12)	0.4185(6)	0.9134(6)	0.035(2)
C(10)	-0.2945(13)	0.4304(6)	0.9238(6)	0.037(3)
C(11)	-0.3817(12)	0.4194(6)	0.8665(6)	0.033(2)
C(12)	-0.3205(11)	0.3962(6)	0.8006(6)	0.029(2)
C(13)	0.0715(10)	0.3860(5)	0.6972(5)	0.025(2)
C(14)	0.0869(12)	0.4365(6)	0.6548(6)	0.034(2)
C(15)	0.2239(13)	0.4547(7)	0.6458(8)	0.047(3)
C(16)	0.3395(15)	0.4230(8)	0.6772(9)	0.055(4)

C(18)         0.1888(12)         0.3552(6)         0.7296(7)         0.0363(3)           C(19)         -0.2448(10)         0.2078(5)         0.7647(5)         0.024(2)           C(20)         -0.2649(11)         0.2308(5)         0.8350(6)         0.028(2)           C(21)         -0.4003(12)         0.2412(6)         0.8651(6)         0.036(3)           C(22)         -0.5152(12)         0.2254(7)         0.8222(7)         0.041(3)           C(23)         -0.4957(14)         0.2013(9)         0.7516(8)         0.053(4)           C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8) </th <th></th> <th>_</th> <th>1</th> <th>1</th> <th></th>		_	1	1	
C(19)         -0.2448(10)         0.2078(5)         0.7647(5)         0.024(2)           C(20)         -0.2649(11)         0.2308(5)         0.8350(6)         0.028(2)           C(21)         -0.4003(12)         0.2412(6)         0.8651(6)         0.036(3)           C(22)         -0.5152(12)         0.2254(7)         0.8222(7)         0.041(3)           C(23)         -0.4957(14)         0.2013(9)         0.7516(8)         0.053(4)           C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(5)         0.044(7)	C(17)	0.3229(14)	0.3747(8)	0.7182(9)	0.054(4)
C(20)         -0.2649(11)         0.2308(5)         0.8350(6)         0.028(2)           C(21)         -0.4003(12)         0.2412(6)         0.8651(6)         0.036(3)           C(22)         -0.5152(12)         0.2254(7)         0.8222(7)         0.041(3)           C(23)         -0.4957(14)         0.2013(9)         0.7516(8)         0.053(4)           C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(26)         -0.094(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0311(3)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(5)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)	C(18)	0.1888(12)	0.3552(6)	0.7296(7)	0.036(3)
C(21)         -0.4003(12)         0.2412(6)         0.8651(6)         0.036(3)           C(22)         -0.5152(12)         0.2254(7)         0.8222(7)         0.041(3)           C(23)         -0.4957(14)         0.2013(9)         0.7516(8)         0.053(4)           C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2086(6)<	C(19)	-0.2448(10)	0.2078(5)	0.7647(5)	0.024(2)
C(22)         -0.5152(12)         0.2254(7)         0.8222(7)         0.041(3)           C(23)         -0.4957(14)         0.2013(9)         0.7516(8)         0.053(4)           C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.311(11)         0.2081(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2086(6)<	C(20)	-0.2649(11)	0.2308(5)	0.8350(6)	0.028(2)
C(23)         -0.4957(14)         0.2013(9)         0.7516(8)         0.053(4)           C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.114(5)         0.0214(19)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.114(5)         0.024(2)           C(33)         -0.311(11)         0.208(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(34)         -0.158(12)         0.2285(6)	C(21)	-0.4003(12)	0.2412(6)	0.8651(6)	0.036(3)
C(24)         -0.3592(12)         0.1923(8)         0.7213(7)         0.044(3)           C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2001(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)<	C(22)	-0.5152(12)	0.2254(7)	0.8222(7)	0.041(3)
C(25)         -0.0434(12)         0.0982(6)         0.6748(6)         0.032(2)           C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.11195(5)         0.026(2)           C(33)         -0.0311(11)         0.2081(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2086(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5) <td>C(23)</td> <td>-0.4957(14)</td> <td>0.2013(9)</td> <td>0.7516(8)</td> <td>0.053(4)</td>	C(23)	-0.4957(14)	0.2013(9)	0.7516(8)	0.053(4)
C(26)         -0.0945(19)         0.0791(8)         0.6099(7)         0.059(4)           C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(33)         -0.0311(11)         0.2081(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2086(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3385(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(38)         0.1351(11)         0.3936(5) <td>C(24)</td> <td>-0.3592(12)</td> <td>0.1923(8)</td> <td>0.7213(7)</td> <td>0.044(3)</td>	C(24)	-0.3592(12)	0.1923(8)	0.7213(7)	0.044(3)
C(27)         -0.084(2)         0.0036(10)         0.5748(9)         0.080(6)           C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)	C(25)	-0.0434(12)	0.0982(6)	0.6748(6)	0.032(2)
C(28)         -0.013(2)         -0.0515(8)         0.6050(10)         0.079(6)           C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)	C(26)	-0.0945(19)	0.0791(8)	0.6099(7)	0.059(4)
C(29)         0.0447(18)         0.0311(8)         0.6671(9)         0.062(4)           C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.036(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)	C(27)	-0.084(2)	0.0036(10)	0.5748(9)	0.080(6)
C(30)         0.0313(15)         0.0434(7)         0.7043(7)         0.048(3)           C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)	C(28)	-0.013(2)	-0.0515(8)	0.6050(10)	0.079(6)
C(31)         0.1961(9)         0.2555(5)         0.1674(5)         0.0178(18)           C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)	C(29)	0.0447(18)	0.0311(8)	0.6671(9)	0.062(4)
C(32)         0.0867(10)         0.2400(5)         0.1114(5)         0.0214(19)           C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)	C(30)	0.0313(15)	0.0434(7)	0.7043(7)	0.048(3)
C(33)         -0.0311(11)         0.2061(5)         0.1195(5)         0.026(2)           C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.027(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)	C(31)	0.1961(9)	0.2555(5)	0.1674(5)	0.0178(18)
C(34)         -0.1342(11)         0.2008(6)         0.0689(6)         0.031(2)           C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)	C(32)	0.0867(10)	0.2400(5)	0.1114(5)	0.0214(19)
C(35)         -0.1158(12)         0.2285(6)         0.0124(6)         0.034(2)           C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.027(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)	C(33)	-0.0311(11)	0.2061(5)	0.1195(5)	0.026(2)
C(36)         0.0085(11)         0.2602(6)         0.0057(5)         0.026(2)           C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)	C(34)	-0.1342(11)	0.2008(6)	0.0689(6)	0.031(2)
C(38)         0.2262(10)         0.3835(5)         0.2937(5)         0.026(2)           C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)	C(35)	-0.1158(12)	0.2285(6)	0.0124(6)	0.034(2)
C(39)         0.1351(11)         0.3936(5)         0.3514(5)         0.027(2)           C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)	C(36)	0.0085(11)	0.2602(6)	0.0057(5)	0.026(2)
C(40)         0.1885(12)         0.4144(6)         0.4177(6)         0.035(2)           C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)	C(38)	0.2262(10)	0.3835(5)	0.2937(5)	0.026(2)
C(41)         0.3280(13)         0.4277(7)         0.4267(6)         0.038(3)           C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)	C(39)	0.1351(11)	0.3936(5)	0.3514(5)	0.027(2)
C(42)         0.4172(11)         0.4184(7)         0.3692(6)         0.036(3)           C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(40)	0.1885(12)	0.4144(6)	0.4177(6)	0.035(2)
C(43)         0.3675(10)         0.3965(6)         0.3034(6)         0.029(2)           C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(41)	0.3280(13)	0.4277(7)	0.4267(6)	0.038(3)
C(44)         0.3922(11)         0.2050(6)         0.2616(5)         0.024(2)           C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(42)	0.4172(11)	0.4184(7)	0.3692(6)	0.036(3)
C(45)         0.5133(11)         0.1874(6)         0.2193(5)         0.027(2)           C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(43)	0.3675(10)	0.3965(6)	0.3034(6)	0.029(2)
C(46)         0.6480(12)         0.1938(6)         0.2476(6)         0.034(2)           C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(44)	0.3922(11)	0.2050(6)	0.2616(5)	0.024(2)
C(47)         0.6559(12)         0.2195(6)         0.3195(6)         0.036(3)           C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(45)	0.5133(11)	0.1874(6)	0.2193(5)	0.027(2)
C(48)         0.5354(13)         0.2384(7)         0.3615(6)         0.039(3)           C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(46)	0.6480(12)	0.1938(6)	0.2476(6)	0.034(2)
C(49)         0.4009(11)         0.2299(6)         0.3330(5)         0.029(2)           C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(47)	0.6559(12)	0.2195(6)	0.3195(6)	0.036(3)
C(50)         0.2458(10)         0.0987(5)         0.1703(5)         0.024(2)           C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(48)	0.5354(13)	0.2384(7)	0.3615(6)	0.039(3)
C(51)         0.2212(13)         0.0396(6)         0.2006(6)         0.035(3)           C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(49)	0.4009(11)	0.2299(6)	0.3330(5)	0.029(2)
C(52)         0.2537(15)         0.0340(6)         0.1621(7)         0.046(3)           C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(50)	0.2458(10)	0.0987(5)	0.1703(5)	0.024(2)
C(53)         0.3037(12)         0.0495(6)         0.0949(6)         0.033(2)           C(54)         0.3262(12)         0.0093(6)         0.0654(6)         0.036(2)	C(51)	0.2212(13)	0.0396(6)	0.2006(6)	0.035(3)
C(54) 0.3262(12) 0.0093(6) 0.0654(6) 0.036(2)	C(52)	0.2537(15)	0.0340(6)	0.1621(7)	0.046(3)
	C(53)	0.3037(12)	0.0495(6)	0.0949(6)	0.033(2)
C(55) 0.2979(11) 0.0817(6) 0.1019(5) 0.029(2)	C(54)	0.3262(12)	0.0093(6)	0.0654(6)	0.036(2)
	C(55)	0.2979(11)	0.0817(6)	0.1019(5)	0.029(2)

C(56)	-0.0224(10)	0.3863(5)	0.2019(5)	0.024(2)
C(57)	-0.0694(11)	0.4373(6)	0.1612(6)	0.031(2)
C(58)	-0.2138(12)	0.4548(7)	0.1535(7)	0.042(3)
C(59)	-0.3128(11)	0.4225(7)	0.1837(7)	0.042(3)
C(60)	-0.2684(12)	0.3729(6)	0.2251(7)	0.040(3)
C(61)	-0.1211(11)	0.3562(6)	0.2350(6)	0.030(2)
N(1)	0.0014(9)	0.2603(4)	0.5520(4)	0.0248(18)
N(2)	0.1070(8)	0.2654(5)	0.0545(4)	0.0219(17)
O(1L)	0.2522(11)	0.0541(5)	0.8900(5)	0.052(2)
O(2L)	0.450(2)	0.0613(13)	0.6210(17)	0.190(13)
Br(1)	-0.3531(2)	0.2241(1)	0.5362(1)	0.0601(5)
Br(2)	-0.1945(1)	0.3720(1)	0.4466(1)	0.0356(3)
Br(3)	0.4820(1)	0.2259(1)	0.0361(1)	0.0345(3)
Br(4)	0.2490(1)	0.3780(1)	0.0508(1)	0.0324(3)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 8

Zn(1)-N(2)	2.106(8)	P(4)-C(44)	1.834(10)
Zn(1)-Br(4)	2.348(2)	P(4)-C(31)	1.854(9)
Zn(1)-S(3)	2.375(3)	P(4)-S(4)	1.966(3)
Zn(1)-Br(3)	2.400(2)	C(1)-C(2)	1.527(14)
Zn(2)-N(1)	2.090(9)	C(1L)-O(1L)	1.431(16)
Zn(2)-Br(1)	2.357(2)	C(1L)-C(2L)	1.540(18)
Zn(2)-Br(2)	2.347(2)	C(2)-N(1)	1.363(13)
Zn(2)-S(1)	2.367(3)	C(2)-C(3)	1.399(15)
P(1)-C(7)	1.809(10)	C(2L)-C(3L)	1.56(2)
P(1)-C(13)	1.830(10)	C(3)-C(4)	1.390(16)
P(1)-C(1)	1.894(10)	C(3L)-C(4L)	1.52(2)
P(1)-S(1)	1.998(3)	C(4)-C(5)	1.392(17)
P(2)-C(25)	1.818(11)	C(4L)-O(1L)	1.430(17)
P(2)-C(19)	1.837(10)	C(5)-C(6)	1.387(17)
P(2)-C(1)	1.854(10)	C(5L)-C(6L)	1.35(6)
P(2)-S(2)	1.967(4)	C(5L)-C(8L)	1.66(6)
P(3)-C(38)	1.805(11)	C(5L)-O(2L)	1.76(5)
P(3)-C(56)	1.829(9)	C(6)-N(1)	1.377(14)
P(3)-C(31)	1.886(9)	C(6L)-C(7L)	1.38(5)
P(3)-S(3)	2.001(3)	C(7)-C(8)	1.389(14)
P(4)-C(50)	1.812(10)	C(7)-C(12)	1.427(14)

C(23)-C(24)	1.418(18)	C(7L)-C(8L)	1.76(6)
C(25)-C(26)	1.368(19)	C(8)-C(9)	1.386(16)
C(25)-C(30)	1.409(17)	C(8L)-O(2L)	1.19(3)
C(26)-C(27)	1.41(2)	C(9)-C(10)	1.410(17)
C(27)-C(28)	1.41(3)	C(10)-C(11)	1.408(17)
C(28)-C(29)	1.35(3)	C(11)-C(12)	1.389(16)
C(29)-C(30)	1.403(19)	C(13)-C(14)	1.423(15)
C(31)-C(32)	1.536(13)	C(13)-C(18)	1.419(15)
C(32)-N(2)	1.349(12)	C(14)-C(15)	1.424(16)
C(32)-C(33)	1.393(14)	C(15)-C(16)	1.40(2)
C(33)-C(34)	1.408(15)	C(16)-C(17)	1.37(2)
C(34)-C(35)	1.364(15)	C(17)-C(18)	1.416(17)
C(35)-C(36)	1.419(15)	C(19)-C(20)	1.372(15)
C(36)-N(2)	1.353(13)	C(19)-C(24)	1.416(15)
C(38)-C(39)	1.409(15)	C(20)-C(21)	1.404(15)
C(38)-C(43)	1.415(14)	C(21)-C(22)	1.415(18)
C(39)-C(40)	1.404(16)	C(22)-C(23)	1.38(2)
C(40)-C(41)	1.397(17)	C(50)-C(51)	1.417(14)
C(41)-C(42)	1.397(17)	C(51)-C(52)	1.401(16)
C(42)-C(43)	1.385(16)	C(52)-C(53)	1.377(18)
C(44)-C(45)	1.395(14)	C(53)-C(54)	1.399(16)
C(44)-C(49)	1.395(15)	C(54)-C(55)	1.367(16)
C(45)-C(46)	1.419(15)	C(56)-C(61)	1.399(14)
C(46)-C(47)	1.407(17)	C(56)-C(57)	1.417(14)
C(47)-C(48)	1.387(18)	C(57)-C(58)	1.399(15)
C(48)-C(49)	1.424(15)	C(58)-C(59)	1.395(17)
C(50)-C(55)	1.404(15)	C(59)-C(60)	1.401(17)
C(60)-C(61)	1.432(15)		

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 8

N(2)-Zn(1)-S(3)	101.1(2)	C(26)-C(25)-C(30)	120.4(12)
Br(4)-Zn(1)-S(3)	111.21(8)	C(26)-C(25)-P(2)	123.7(10)
N(2)-Zn(1)-Br(3)	105.1(2)	C(30)-C(25)-P(2)	115.9(9)
Br(4)-Zn(1)-Br(3)	118.32(6)	C(25)-C(26)-C(27)	119.8(15)
S(3)-Zn(1)-Br(3)	108.78(8)	C(28)-C(27)-C(26)	119.8(16)
N(1)-Zn(2)-Br(1)	106.1(2)	C(29)-C(28)-C(27)	119.4(14)
N(1)-Zn(2)-Br(2)	110.2(2)	C(28)-C(29)-C(30)	122.0(16)

_		1	
Br(1)-Zn(2)-Br(2)	119.33(7)	C(25)-C(30)-C(29)	118.3(14)
N(1)-Zn(2)-S(1)	101.8(2)	C(32)-C(31)-P(4)	116.5(6)
Br(1)-Zn(2)-S(1)	107.75(10)	C(32)-C(31)-P(3)	106.6(6)
Br(2)-Zn(2)-S(1)	110.17(9)	P(4)-C(31)-P(3)	118.2(5)
C(7)-P(1)-C(13)	110.9(5)	N(2)-C(32)-C(33)	121.2(8)
C(7)-P(1)-C(1)	113.4(4)	N(2)-C(32)-C(31)	115.6(8)
C(13)-P(1)-C(1)	105.2(4)	C(33)-C(32)-C(31)	123.0(8)
C(7)-P(1)-S(1)	107.9(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.7(9)
C(13)-P(1)-S(1)	112.0(3)	C(35)-C(34)-C(33)	119.1(10)
C(1)-P(1)-S(1)	107.4(3)	C(34)-C(35)-C(36)	118.8(9)
C(25)-P(2)-C(19)	104.9(5)	N(2)-C(36)-C(35)	121.9(9)
C(25)-P(2)-C(1)	104.9(5)	C(39)-C(38)-C(43)	119.8(9)
C(19)-P(2)-C(1)	102.9(4)	C(39)-C(38)-P(3)	122.1(8)
C(25)-P(2)-S(2)	112.9(4)	C(43)-C(38)-P(3)	118.0(8)
C(19)-P(2)-S(2)	113.6(3)	C(40)-C(39)-C(38)	118.8(10)
C(1)-P(2)-S(2)	116.4(3)	C(41)-C(40)-C(39)	121.0(10)
C(38)-P(3)-C(56)	111.8(5)	C(40)-C(41)-C(42)	119.8(11)
C(38)-P(3)-C(31)	113.2(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(10)
C(56)-P(3)-C(31)	105.0(4)	C(42)-C(43)-C(38)	120.4(10)
C(38)-P(3)-S(3)	107.7(3)	C(45)-C(44)-C(49)	120.6(9)
C(56)-P(3)-S(3)	111.7(3)	C(45)-C(44)-P(4)	121.5(8)
C(31)-P(3)-S(3)	107.4(3)	C(49)-C(44)-P(4)	117.9(8)
C(50)-P(4)-C(44)	104.0(5)	C(44)-C(45)-C(46)	121.1(10)
C(50)-P(4)-C(31)	105.0(4)	C(47)-C(46)-C(45)	118.0(11)
C(44)-P(4)-C(31)	102.8(4)	C(48)-C(47)-C(46)	121.0(11)
C(50)-P(4)-S(4)	113.2(3)	C(47)-C(48)-C(49)	120.6(11)
C(44)-P(4)-S(4)	114.1(3)	C(44)-C(49)-C(48)	118.7(10)
C(31)-P(4)-S(4)	116.3(3)	C(55)-C(50)-C(51)	119.0(9)
P(1)-S(1)-Zn(2)	99.65(14)	C(55)-C(50)-P(4)	124.7(8)
P(3)-S(3)-Zn(1)	99.83(13)	C(51)-C(50)-P(4)	116.2(8)
C(2)-C(1)-P(2)	116.3(7)	C(52)-C(51)-C(50)	119.0(10)
C(2)-C(1)-P(1)	107.9(6)	C(52)-C(53)-C(54)	119.2(10)
P(2)-C(1)-P(1)	117.2(5)	C(55)-C(54)-C(53)	121.1(11)
O(1L)-C(1L)-C(2L)	107.1(11)	C(54)-C(55)-C(50)	120.5(10)
N(1)-C(2)-C(3)	121.8(9)	C(61)-C(56)-C(57)	119.5(9)
N(1)-C(2)-C(1)	114.3(8)	C(61)-C(56)-P(3)	122.1(7)
C(3)-C(2)-C(1)	123.8(9)	C(57)-C(56)-P(3)	118.4(7)
C(1L)-C(2L)-C(3L)	103.0(10)	C(58)-C(57)-C(56)	118.9(10)

	,	1	
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(10)	C(59)-C(58)-C(57)	122.0(10)
C(4L)-C(3L)-C(2L)	103.7(11)	C(58)-C(59)-C(60)	119.8(10)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(11)	C(59)-C(60)-C(61)	118.7(10)
O(1L)-C(4L)-C(3L)	105.0(12)	C(56)-C(61)-C(60)	121.0(9)
C(6)-C(5)-C(4)	118.7(11)	C(2)-N(1)-C(6)	117.7(9)
C(6L)-C(5L)-C(8L)	95(4)	C(2)-N(1)-Zn(2)	123.3(7)
C(6L)-C(5L)-O(2L)	85(3)	C(6)-N(1)-Zn(2)	119.0(7)
C(8L)-C(5L)-O(2L)	40.7(13)	C(32)-N(2)-C(36)	119.2(8)
N(1)-C(6)-C(5)	122.9(11)	C(32)-N(2)-Zn(1)	122.4(6)
C(5L)-C(6L)-C(7L)	97(5)	C(36)-N(2)-Zn(1)	118.3(6)
C(8)-C(7)-C(12)	119.9(9)	C(4L)-O(1L)-C(1L)	105.7(10)
C(8)-C(7)-P(1)	122.9(8)	C(8L)-O(2L)-C(5L)	65(4)
C(12)-C(7)-P(1)	117.2(8)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(13)
C(6L)-C(7L)-C(8L)	90(3)	C(17)-C(18)-C(13)	118.9(11)
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(10)	C(20)-C(19)-C(24)	120.9(10)
O(2L)-C(8L)-C(5L)	74(4)	C(20)-C(19)-P(2)	118.8(8)
O(2L)-C(8L)-C(7L)	87(3)	C(24)-C(19)-P(2)	120.3(8)
C(5L)-C(8L)-C(7L)	74(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.5(10)
C(8)-C(9)-C(10)	121.3(10)	C(20)-C(21)-C(22)	119.1(11)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(11)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(11)
C(12)-C(11)-C(10)	119.0(10)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(12)
C(11)-C(12)-C(7)	120.7(10)	C(19)-C(24)-C(23)	118.8(12)
C(14)-C(13)-C(18)	121.0(10)	C(53)-C(52)-C(51)	121.2(11)
C(14)-C(13)-P(1)	117.0(8)	C(16)-C(15)-C(14)	120.8(11)
C(18)-C(13)-P(1)	121.8(8)	C(17)-C(16)-C(15)	120.8(12)
C(13)-C(14)-C(15)	117.7(11)		

#### 9.11 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [ $Cu_2(\eta^1-(Ph_2PS(thio))_2(\mu-CI)_2$ ] 9

	000 74 9/2001	
Molmasse	826.74 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 9.4078(19) Å	α = 90
	b = 19.384(4) Å	β = 106.18(3)°
	c = 9.841(2) Å	γ = 90°
Volumen	1723.5(6) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Roentgenograpische Dichte	1.593 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.749 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	840	
Messbereicht 2	2.10 to 24.71°	
Indexbereiche	-9<=h<=11, -22<=k<=20,	
	-11<= <=11	
Gemessene Reflexe	8446	
Unabhängige Reflexe	5528	
Goodness-of-fit	0.968	
R <sub>1</sub> [l>2σ(l)]	0.0425	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0997	
R(int)	0.0344	
Flack Parameter	0.035(16)	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 9

Χ Z U(eq) У 0.0622(1)0.0409(2)Cu(1) 0.3984(1)0.9111(1) 0.3555(1) 0.0403(2)Cu(2) 0.0859(1)0.8196(1)P(1) 0.2258(2)0.1943(1)0.9972(2)0.0318(3)0.1734(2)0.2212(1)0.6211(2) 0.0383(4)P(2) S(1) 0.3714(2) 0.1739(1) 0.8883(2) 0.0437(4)S(2) 0.2940(2)0.1944(1)0.8156(2) 0.0428(4)S(3)0.3190(2) 0.3414(1) 0.9670(2) 0.0361(3) -0.0952(2)0.1741(1) 0.0643(5)S(4) 0.3854(2)CI(1) 0.3797(3)0.0063(1) 0.6918(2) 0.0750(7)CI(2) 0.4475(2) 0.0308(1) 1.0502(2) 0.0373(3)C(1) 0.1812(6) 0.2845(3) 0.9763(6) 0.0321(12) C(2) 0.0534(7)0.3174(3)0.9739(6)0.0357(13) 0.0641(7) 0.3904(3) 0.9602(7) 0.0375(14) C(3)0.0343(12) 0.2026(6)0.4099(3)0.9581(6) C(4)C(5)-0.0599(8)0.4410(4)0.9556(9)0.0549(18)C(6) 0.2933(6)0.1772(3) 1.1848(6) 0.0328(12) C(7)0.3142(7)0.1088(3)1.2315(7) 0.0390(14)C(8)0.3714(7)0.0951(3) 1.3750(6) 0.0393(14) C(9) 0.4052(7)0.1481(3) 1.4715(7) 0.0399(14)C(10)0.3832(7)0.2158(3)1.4270(6) 0.0380(14) C(11)0.3277(7)0.2309(3)1.2831(6) 0.0372(13) 0.1470(3) C(12)0.0540(7)0.9380(6) 0.0346(13) C(13)-0.0441(7)0.1454(3)1.0195(7) 0.0401(14) 0.0430(14)C(14)-0.1775(7)0.1106(3)0.9711(7) C(15)-0.2127(8) 0.0779(3)0.8406(7)0.0469(16) -0.1154(8) 0.0784(3)0.7594(7)0.0449(16) C(16) 0.0207(7)0.1130(3) 0.8058(6) 0.0429(14)C(17) C(18) -0.0015(7)0.1774(3)0.5669(7)0.0433(15) -0.0713(8) 0.1458(4)0.6512(10) 0.0556(19) C(19)-0.2179(9) 0.1168(4) 0.5618(9) 0.060(2)C(20) 0.4241(7)0.0464(16) C(21)-0.2361(8) 0.1315(4)-0.3159(11) 0.0820(5) 0.6268(11) 0.080(3)C(22)C(23) 0.2532(6) 0.2057(3)0.4749(6) 0.0381(14) C(24) 0.2652(7)0.2579(4)0.3841(7) 0.0419(15)

C(25)	0.3217(8)	0.2459(4)	0.2676(7)	0.0449(16)
C(26)	0.3670(7)	0.1795(4)	0.2470(7)	0.0502(18)
C(27)	0.3530(8)	0.1266(4)	0.3364(7)	0.0465(17)
C(28)	0.2960(8)	0.1379(4)	0.4527(7)	0.0546(19)
C(29)	0.1432(7)	0.3125(3)	0.6249(6)	0.0358(13)
C(30)	-0.0011(9)	0.3424(4)	0.5667(7)	0.0498(18)
C(31)	-0.0168(9)	0.4136(4)	0.5689(8)	0.0537(18)
C(32)	0.0998(8)	0.4528(4)	0.6253(8)	0.056(2)
C(33)	0.2381(8)	0.4271(4)	0.6812(7)	0.0483(16)
C(34)	0.2796(9)	0.3581(3)	0.6919(7)	0.0440(16)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in **9** 

Cu(1)-S(1)	2.185(2)	C(8)-C(9)	1.375(9)
Cu(1)-Cl(2)	2.232(2)	C(9)-C(10)	1.380(9)
Cu(1)-Cl(1)	2.377(2)	C(10)-C(11)	1.397(8)
Cu(1)-Cu(2)	3.002(1)	C(12)-C(13)	1.381(9)
Cu(2)-S(2)	2.179(2)	C(12)-C(17)	1.413(8)
Cu(2)-Cl(1)	2.234(2)	C(13)-C(14)	1.387(9)
Cu(2)-Cl(2)	2.438(2)	C(14)-C(15)	1.388(10)
P(1)-C(1)	1.798(6)	C(15)-C(16)	1.373(10)
P(1)-C(6)	1.808(6)	C(16)-C(17)	1.404(9)
P(1)-C(12)	1.808(6)	C(18)-C(19)	1.341(11)
P(1)-S(1)	1.999(2)	C(19)-C(20)	1.521(11)
P(2)-C(18)	1.795(6)	C(20)-C(21)	1.348(10)
P(2)-C(29)	1.795(6)	C(20)-C(22)	1.430(12)
P(2)-C(23)	1.823(6)	C(23)-C(24)	1.375(9)
P(2)-S(2)	2.003(2)	C(23)-C(28)	1.410(10)
S(3)-C(4)	1.707(6)	C(24)-C(25)	1.411(9)
S(3)-C(1)	1.724(6)	C(25)-C(26)	1.388(10)
S(4)-C(21)	1.692(8)	C(26)-C(27)	1.382(10)
S(4)-C(18)	1.759(7)	C(27)-C(28)	1.410(9)
C(1)-C(2)	1.356(8)	C(29)-C(30)	1.439(9)
C(2)-C(3)	1.426(9)	C(29)-C(34)	1.546(10)
C(3)-C(4)	1.363(8)	C(30)-C(31)	1.390(10)
C(3)-C(5)	1.516(9)	C(31)-C(32)	1.322(11)
C(6)-C(11)	1.397(8)	C(32)-C(33)	1.359(10)
C(6)-C(7)	1.399(8)	C(33)-C(34)	1.389(10)
C(7)-C(8)	1.389(9)		

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in **9** 

P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)		Г	T	
CI(2)-Cu(1)-Ci(1)         98.00(7)         C(11)-C(6)-P(1)         121.2(5)           S(1)-Cu(1)-Cu(2)         156.24(6)         C(7)-C(6)-P(1)         119.1(5)           CI(2)-Cu(1)-Cu(2)         53.08(4)         C(8)-C(7)-C(6)         119.6(6)           CI(1)-Cu(1)-Cu(2)         47.33(5)         C(9)-C(8)-C(7)         120.6(6)           S(2)-Cu(2)-Ci(1)         146.17(7)         C(8)-C(9)-C(10)         120.3(6)           S(2)-Cu(2)-Ci(2)         117.60(6)         C(9)-C(10)-C(11)         120.1(6)           S(2)-Cu(2)-Ci(2)         96.19(7)         C(10)-C(11)-C(6)         119.7(6)           S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           C(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-C(17)         120.4(5)           C(1)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(17)-C(14)         120.7(6)           C(6)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(14)-C(15) <td>S(1)-Cu(1)-Cl(2)</td> <td>149.47(7)</td> <td>C(3)-C(4)-S(3)</td> <td>112.7(5)</td>	S(1)-Cu(1)-Cl(2)	149.47(7)	C(3)-C(4)-S(3)	112.7(5)
\$(1)-Cu(1)-Cu(2)	S(1)-Cu(1)-Cl(1)	112.44(8)	C(11)-C(6)-C(7)	119.6(5)
CI(2)-Cu(1)-Cu(2)         53.08(4)         C(8)-C(7)-C(6)         119.6(6)           CI(1)-Cu(1)-Cu(2)         47.33(5)         C(9)-C(8)-C(7)         120.6(6)           S(2)-Cu(2)-CI(1)         146.17(7)         C(8)-C(9)-C(10)         120.3(6)           S(2)-Cu(2)-CI(2)         117.60(6)         C(9)-C(10)-C(11)         120.1(6)           CI(1)-Cu(2)-CI(2)         96.19(7)         C(10)-C(11)-C(6)         119.7(6)           S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           CI(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           CI(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           CI(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(6)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(1)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(1)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4) </td <td>Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)</td> <td>98.00(7)</td> <td>C(11)-C(6)-P(1)</td> <td>121.2(5)</td>	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	98.00(7)	C(11)-C(6)-P(1)	121.2(5)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(2)         47.33(5)         C(9)-C(8)-C(7)         120.6(6)           S(2)-Cu(2)-Cl(1)         146.17(7)         C(8)-C(9)-C(10)         120.3(6)           S(2)-Cu(2)-Cl(2)         117.60(6)         C(9)-C(10)-C(11)         120.1(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)         96.19(7)         C(10)-C(11)-C(6)         119.7(6)           S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           Cl(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(6)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(6)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4) </td <td>S(1)-Cu(1)-Cu(2)</td> <td>156.24(6)</td> <td>C(7)-C(6)-P(1)</td> <td>119.1(5)</td>	S(1)-Cu(1)-Cu(2)	156.24(6)	C(7)-C(6)-P(1)	119.1(5)
S(2)-Cu(2)-Cl(1)         146.17(7)         C(8)-C(10)         120.3(6)           S(2)-Cu(2)-Cl(2)         117.60(6)         C(9)-C(10)-C(11)         120.1(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)         96.19(7)         C(10)-C(11)-C(6)         119.7(6)           S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           Cl(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(1)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20) <td>Cl(2)-Cu(1)-Cu(2)</td> <td>53.08(4)</td> <td>C(8)-C(7)-C(6)</td> <td>119.6(6)</td>	Cl(2)-Cu(1)-Cu(2)	53.08(4)	C(8)-C(7)-C(6)	119.6(6)
S(2)-Cu(2)-Cl(2)         117.60(6)         C(9)-C(10)-C(11)         120.1(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)         96.19(7)         C(10)-C(11)-C(6)         119.7(6)           S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           Cl(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(1)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(29)	Cl(1)-Cu(1)-Cu(2)	47.33(5)	C(9)-C(8)-C(7)	120.6(6)
CI(1)-Cu(2)-CI(2)         96.19(7)         C(10)-C(11)-C(6)         119.7(6)           S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           CI(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           CI(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(19)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20	S(2)-Cu(2)-Cl(1)	146.17(7)	C(8)-C(9)-C(10)	120.3(6)
S(2)-Cu(2)-Cu(1)         160.28(6)         C(13)-C(12)-C(17)         120.8(6)           Cl(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           Cl(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(29)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(20)         109.4(7)           C(29)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(29)<	S(2)-Cu(2)-Cl(2)	117.60(6)	C(9)-C(10)-C(11)	120.1(6)
Ci(1)-Cu(2)-Cu(1)         51.48(5)         C(13)-C(12)-P(1)         120.4(5)           Ci(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19	CI(1)-Cu(2)-CI(2)	96.19(7)	C(10)-C(11)-C(6)	119.7(6)
CI(2)-Cu(2)-Cu(1)         47.05(4)         C(17)-C(12)-P(1)         118.8(5)           C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(21)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)<	S(2)-Cu(2)-Cu(1)	160.28(6)	C(13)-C(12)-C(17)	120.8(6)
C(1)-P(1)-C(6)         107.4(3)         C(12)-C(13)-C(14)         119.9(6)           C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)	Cl(1)-Cu(2)-Cu(1)	51.48(5)	C(13)-C(12)-P(1)	120.4(5)
C(1)-P(1)-C(12)         107.3(3)         C(13)-C(14)-C(15)         119.9(6)           C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-C(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25) <td>CI(2)-Cu(2)-Cu(1)</td> <td>47.05(4)</td> <td>C(17)-C(12)-P(1)</td> <td>118.8(5)</td>	CI(2)-Cu(2)-Cu(1)	47.05(4)	C(17)-C(12)-P(1)	118.8(5)
C(6)-P(1)-C(12)         105.3(3)         C(16)-C(15)-C(14)         120.7(6)           C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(20)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-C(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)	C(1)-P(1)-C(6)	107.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(6)
C(1)-P(1)-S(1)         107.7(2)         C(15)-C(16)-C(17)         120.6(6)           C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-CI(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(26)-C(25)-C(26) <td>C(1)-P(1)-C(12)</td> <td>107.3(3)</td> <td>C(13)-C(14)-C(15)</td> <td>119.9(6)</td>	C(1)-P(1)-C(12)	107.3(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(6)
C(6)-P(1)-S(1)         114.4(2)         C(16)-C(17)-C(12)         118.1(6)           C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-C(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(26)-C(25)-C(26) </td <td>C(6)-P(1)-C(12)</td> <td>105.3(3)</td> <td>C(16)-C(15)-C(14)</td> <td>120.7(6)</td>	C(6)-P(1)-C(12)	105.3(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.7(6)
C(12)-P(1)-S(1)         114.3(2)         C(19)-C(18)-S(4)         114.7(5)           C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)<	C(1)-P(1)-S(1)	107.7(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.6(6)
C(18)-P(2)-C(29)         109.6(3)         C(19)-C(18)-P(2)         126.8(6)           C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(26)-C(25)-C(26)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)<	C(6)-P(1)-S(1)	114.4(2)	C(16)-C(17)-C(12)	118.1(6)
C(18)-P(2)-C(23)         103.5(3)         S(4)-C(18)-P(2)         118.5(4)           C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	C(12)-P(1)-S(1)	114.3(2)	C(19)-C(18)-S(4)	114.7(5)
C(29)-P(2)-C(23)         106.3(3)         C(18)-C(19)-C(20)         109.4(7)           C(18)-P(2)-S(2)         112.9(2)         C(21)-C(20)-C(22)         129.2(9)           C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-CI(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	C(18)-P(2)-C(29)	109.6(3)	C(19)-C(18)-P(2)	126.8(6)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(18)-P(2)-C(23)	103.5(3)	S(4)-C(18)-P(2)	118.5(4)
C(29)-P(2)-S(2)         106.6(2)         C(21)-C(20)-C(19)         110.2(7)           C(23)-P(2)-S(2)         117.59(19)         C(22)-C(20)-C(19)         120.6(8)           P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	C(29)-P(2)-C(23)	106.3(3)	C(18)-C(19)-C(20)	109.4(7)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(18)-P(2)-S(2)	112.9(2)	C(21)-C(20)-C(22)	129.2(9)
P(1)-S(1)-Cu(1)         102.59(8)         C(20)-C(21)-S(4)         116.1(6)           P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	C(29)-P(2)-S(2)	106.6(2)	C(21)-C(20)-C(19)	110.2(7)
P(2)-S(2)-Cu(2)         110.12(8)         C(24)-C(23)-C(28)         120.5(6)           C(4)-S(3)-C(1)         91.1(3)         C(24)-C(23)-P(2)         121.2(5)           C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	C(23)-P(2)-S(2)	117.59(19)	C(22)-C(20)-C(19)	120.6(8)
C(4)-S(3)-C(1)       91.1(3)       C(24)-C(23)-P(2)       121.2(5)         C(21)-S(4)-C(18)       89.5(3)       C(28)-C(23)-P(2)       118.2(5)         Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)       81.19(7)       C(23)-C(24)-C(25)       121.6(6)         Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)       79.87(6)       C(26)-C(25)-C(24)       118.2(6)         C(2)-C(1)-S(3)       112.0(5)       C(27)-C(26)-C(25)       120.5(7)         C(2)-C(1)-P(1)       129.6(5)       C(26)-C(27)-C(28)       121.8(7)         S(3)-C(1)-P(1)       118.3(3)       C(27)-C(28)-C(23)       117.4(7)	P(1)-S(1)-Cu(1)	102.59(8)	C(20)-C(21)-S(4)	116.1(6)
C(21)-S(4)-C(18)         89.5(3)         C(28)-C(23)-P(2)         118.2(5)           Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	P(2)-S(2)-Cu(2)	110.12(8)	C(24)-C(23)-C(28)	120.5(6)
Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)         81.19(7)         C(23)-C(24)-C(25)         121.6(6)           Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)         79.87(6)         C(26)-C(25)-C(24)         118.2(6)           C(2)-C(1)-S(3)         112.0(5)         C(27)-C(26)-C(25)         120.5(7)           C(2)-C(1)-P(1)         129.6(5)         C(26)-C(27)-C(28)         121.8(7)           S(3)-C(1)-P(1)         118.3(3)         C(27)-C(28)-C(23)         117.4(7)	C(4)-S(3)-C(1)	91.1(3)	C(24)-C(23)-P(2)	121.2(5)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)       79.87(6)       C(26)-C(25)-C(24)       118.2(6)         C(2)-C(1)-S(3)       112.0(5)       C(27)-C(26)-C(25)       120.5(7)         C(2)-C(1)-P(1)       129.6(5)       C(26)-C(27)-C(28)       121.8(7)         S(3)-C(1)-P(1)       118.3(3)       C(27)-C(28)-C(23)       117.4(7)	C(21)-S(4)-C(18)	89.5(3)	C(28)-C(23)-P(2)	118.2(5)
C(2)-C(1)-S(3)       112.0(5)       C(27)-C(26)-C(25)       120.5(7)         C(2)-C(1)-P(1)       129.6(5)       C(26)-C(27)-C(28)       121.8(7)         S(3)-C(1)-P(1)       118.3(3)       C(27)-C(28)-C(23)       117.4(7)	Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)	81.19(7)	C(23)-C(24)-C(25)	121.6(6)
C(2)-C(1)-P(1)       129.6(5)       C(26)-C(27)-C(28)       121.8(7)         S(3)-C(1)-P(1)       118.3(3)       C(27)-C(28)-C(23)       117.4(7)	Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)	79.87(6)	C(26)-C(25)-C(24)	118.2(6)
S(3)-C(1)-P(1) 118.3(3) C(27)-C(28)-C(23) 117.4(7)	C(2)-C(1)-S(3)	112.0(5)	C(27)-C(26)-C(25)	120.5(7)
	C(2)-C(1)-P(1)	129.6(5)	C(26)-C(27)-C(28)	121.8(7)
C(1\-C(2\-C(3))	S(3)-C(1)-P(1)	118.3(3)	C(27)-C(28)-C(23)	117.4(7)
C(1)-C(2)-C(3) 112.5(0) C(30)-C(23)-C(34) 121.2(0)	C(1)-C(2)-C(3)	112.5(6)	C(30)-C(29)-C(34)	121.2(6)
C(4)-C(3)-C(2) 111.7(5) C(30)-C(29)-P(2) 121.7(5)	C(4)-C(3)-C(2)	111.7(5)	C(30)-C(29)-P(2)	121.7(5)
C(4)-C(3)-C(5) 123.4(6) C(34)-C(29)-P(2) 117.1(4)	C(4)-C(3)-C(5)	123.4(6)	C(34)-C(29)-P(2)	117.1(4)
C(2)-C(3)-C(5) 124.8(6) C(31)-C(30)-C(29) 119.1(8)	C(2)-C(3)-C(5)	124.8(6)	C(31)-C(30)-C(29)	119.1(8)

136

C(31)-C(32)-C(33)	123.2(8)	C(32)-C(31)-C(30)	119.9(7)
C(32)-C(33)-C(34)	127.0(7)	C(33)-C(34)-C(29)	109.6(6)

#### 9.12 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $[Cu(\eta^2-Ph_2PS_2)(PPh_3)_2]$ 10

Molmasse	257.65 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten	a = 13.344(3) Å	α = 90°
	b = 19.175(4) Å	β = 102.53(3)°
	c = 16.211(3) Å	γ = 90°
Volumen	4049.1(14) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	4	
Roentgenograpische Dichte	1.374 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.795 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1736	
Messbereich 0 - θ	1.56 to 24.92°	
Indexbereiche	-15<=h<=15, -22<=k<=22,	
	-19<=l<=19	
Gemessene Reflexe	44895	
Unabhängige Reflexe	7011	
Goodness-of-fit	1.027	
R <sub>1</sub> [l>2σ(l)]	0.0359	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0908	
R(int)	0.1033	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 10

	Х	у	Z	U(eq)
Cu(1)	0.8039(1)	0.0710(1)	0.2644(1)	0.0255(1)
S(1)	0.8917(1)	0.0185(1)	0.3967(1)	0.0280(1)
S(2)	0.8513(1)	0.1834(1)	0.3326(1)	0.0285(1)
P(1)	0.9091(1)	0.1192(1)	0.4296(1)	0.0257(1)
P(3)	0.8862(1)	0.0481(1)	0.1601(1)	0.0250(1)
P(4)	0.6359(1)	0.0487(1)	0.2584(1)	0.0252(1)
C(1)	1.0461(2)	0.1358(1)	0.4692(1)	0.0282(5)
C(2)	1.1155(2)	0.1089(1)	0.4246(2)	0.0324(5)
C(3)	1.2199(2)	0.1188(1)	0.4532(2)	0.0393(6)
C(4)	1.2563(2)	0.1556(1)	0.5276(2)	0.0426(6)
C(5)	1.1885(2)	0.1833(1)	0.5715(2)	0.0435(6)
C(6)	1.0833(2)	0.1741(1)	0.5431(2)	0.0362(5)
C(7)	0.8538(2)	0.1386(1)	0.5201(1)	0.0276(5)
C(8)	0.8618(2)	0.0903(1)	0.5853(1)	0.0335(5)
C(9)	0.8271(2)	0.1073(1)	0.6574(2)	0.0382(6)
C(10)	0.7859(2)	0.1725(1)	0.6654(2)	0.0391(6)
C(11)	0.7768(2)	0.2200(2)	0.6007(2)	0.0454(6)
C(12)	0.8096(2)	0.2033(1)	0.5276(2)	0.0390(6)
C(13)	0.8942(2)	0.0456(1)	0.1414(1)	0.0274(5)
C(14)	0.9306(2)	0.0883(1)	0.2113(2)	0.0308(5)
C(15)	0.9359(2)	0.1600(1)	0.2014(2)	0.0356(5)
C(16)	0.9028(2)	0.1901(1)	0.1228(2)	0.0359(5)
C(17)	0.8658(2)	0.1481(1)	0.0535(2)	0.0351(5)
C(18)	0.8623(2)	0.0763(1)	0.0625(2)	0.0309(5)
C(19)	0.8296(2)	0.0828(1)	0.0551(1)	0.0270(5)
C(20)	0.8881(2)	0.1071(1)	0.0001(1)	0.0314(5)
C(21)	0.8414(2)	0.1338(1)	0.0788(1)	0.0344(5)
C(22)	0.7352(2)	0.1360(1)	0.1024(2)	0.0360(5)
C(23)	0.6755(2)	0.1117(1)	0.0487(2)	0.0359(5)
C(24)	0.7228(2)	0.0855(1)	0.0303(2)	0.0322(5)
C(25)	1.0204(2)	0.0767(1)	0.1764(1)	0.0272(5)
C(26)	1.0986(2)	0.0330(1)	0.1634(1)	0.0328(5)
C(27)	1.1991(2)	0.0574(1)	0.1755(2)	0.0386(6)
C(28)	1.2216(2)	0.1251(1)	0.2011(2)	0.0399(6)

C(29)	1.1446(2)	0.1688(1)	0.2150(2)	0.0408(6)
C(30)	1.0441(2)	0.1449(1)	0.2032(2)	0.0346(5)
C(31)	0.5989(2)	0.0434(1)	0.2482(1)	0.0278(5)
C(32)	0.6582(2)	0.0887(1)	0.2124(2)	0.0352(5)
C(33)	0.6344(2)	0.1595(1)	0.2047(2)	0.0434(6)
C(34)	0.5510(2)	0.1848(1)	0.2336(2)	0.0445(6)
C(35)	0.4920(2)	0.1404(1)	0.2695(2)	0.0393(6)
C(36)	0.5148(2)	0.0696(1)	0.2769(1)	0.0326(5)
C(37)	0.5893(2)	0.0747(1)	0.3518(1)	0.0281(5)
C(38)	0.6323(2)	0.0425(1)	0.4286(2)	0.0335(5)
C(39)	0.6000(2)	0.0605(1)	0.5013(2)	0.0359(5)
C(40)	0.5271(2)	0.1115(1)	0.4992(2)	0.0407(6)
C(41)	0.4842(2)	0.1443(2)	0.4238(2)	0.0478(7)
C(42)	0.5146(2)	0.1256(1)	0.3504(2)	0.0377(5)
C(43)	0.5474(2)	0.0918(1)	0.1715(1)	0.0280(5)
C(44)	0.4696(2)	0.0575(1)	0.1146(2)	0.0372(6)
C(45)	0.4096(2)	0.0935(2)	0.0474(2)	0.0464(7)
C(46)	0.4252(2)	0.1634(2)	0.0363(2)	0.0453(6)
C(47)	0.5026(2)	0.1981(1)	0.0918(2)	0.0414(6)
C(48)	0.5640(2)	0.1625(1)	0.1585(2)	0.0341(5)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 10

Cu(1)-P(3)	2.250(1)	C(23)-C(24)	1.393(3)
Cu(1)-P(4)	2.263(1)	C(25)-C(26)	1.390(3)
Cu(1)-S(1)	2.429(1)	C(25)-C(30)	1.393(3)
Cu(1)-S(2)	2.442(1)	C(26)-C(27)	1.394(3)
S(1)-P(1)	2.003(1)	C(27)-C(28)	1.376(4)
S(2)-P(1)	2.013(1)	C(28)-C(29)	1.383(4)
P(1)-C(7)	1.818(2)	C(29)-C(30)	1.391(3)
P(1)-C(1)	1.829(2)	C(31)-C(32)	1.385(3)
P(3)-C(13)	1.831(2)	C(31)-C(36)	1.397(3)
P(3)-C(19)	1.831(2)	C(32)-C(33)	1.393(4)
P(3)-C(25)	1.836(2)	C(33)-C(34)	1.385(4)
P(4)-C(43)	1.827(2)	C(34)-C(35)	1.373(4)
P(4)-C(37)	1.828(2)	C(35)-C(36)	1.390(3)
P(4)-C(31)	1.832(2)	C(37)-C(42)	1.392(3)
C(1)-C(2)	1.392(3)	C(37)-C(38)	1.396(3)

C(1)-C(6)	1.400(3)	C(38)-C(39)	1.385(3)
C(2)-C(3)	1.383(3)	C(21)-C(22)	1.386(3)
C(3)-C(4)	1.391(4)	C(22)-C(23)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.374(4)	C(39)-C(40)	1.375(4)
C(5)-C(6)	1.391(4)	C(40)-C(41)	1.383(4)
C(7)-C(12)	1.389(3)	C(41)-C(42)	1.385(4)
C(7)-C(8)	1.393(3)	C(43)-C(44)	1.395(3)
C(8)-C(9)	1.386(4)	C(43)-C(48)	1.398(3)
C(9)-C(10)	1.383(4)	C(44)-C(45)	1.388(4)
C(10)-C(11)	1.376(4)	C(45)-C(46)	1.374(4)
C(11)-C(12)	1.387(4)	C(46)-C(47)	1.384(4)
C(13)-C(18)	1.387(3)	C(47)-C(48)	1.386(3)
C(13)-C(14)	1.397(3)	C(17)-C(18)	1.386(3)
C(14)-C(15)	1.387(3)	C(19)-C(20)	1.387(3)
C(15)-C(16)	1.382(4)	C(19)-C(24)	1.395(3)
C(16)-C(17)	1.384(4)	C(20)-C(21)	1.393(3)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 10

P(3)-Cu(1)-P(4)	124.82(3)	C(26)-C(25)-C(30)	119.1(2)
P(3)-Cu(1)-S(1)	111.22(3)	C(26)-C(25)-P(3)	122.70(17)
P(4)-Cu(1)-S(1)	104.09(3)	C(30)-C(25)-P(3)	118.24(18)
P(3)-Cu(1)-S(2)	113.06(2)	C(25)-C(26)-C(27)	120.6(2)
P(4)-Cu(1)-S(2)	110.09(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.0(2)
S(1)-Cu(1)-S(2)	86.42(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(2)
P(1)-S(1)-Cu(1)	80.84(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.4(2)
P(1)-S(2)-Cu(1)	80.32(3)	C(29)-C(30)-C(25)	120.0(2)
C(7)-P(1)-C(1)	103.29(10)	C(32)-C(31)-C(36)	119.1(2)
C(7)-P(1)-S(1)	111.60(8)	C(32)-C(31)-P(4)	118.34(18)
C(1)-P(1)-S(1)	108.11(8)	C(36)-C(31)-P(4)	122.52(18)
C(7)-P(1)-S(2)	110.53(8)	C(31)-C(32)-C(33)	120.6(2)
C(1)-P(1)-S(2)	110.62(8)	C(34)-C(33)-C(32)	119.7(3)
S(1)-P(1)-S(2)	112.30(4)	C(35)-C(34)-C(33)	120.2(2)
C(13)-P(3)-C(19)	103.22(10)	C(34)-C(35)-C(36)	120.5(2)
C(13)-P(3)-C(25)	103.05(10)	C(35)-C(36)-C(31)	120.0(2)
C(19)-P(3)-C(25)	102.58(10)	C(42)-C(37)-C(38)	118.7(2)
C(13)-P(3)-Cu(1)	111.88(8)	C(42)-C(37)-P(4)	123.31(18)
C(19)-P(3)-Cu(1)	117.28(8)	C(38)-C(37)-P(4)	118.03(18)
C(25)-P(3)-Cu(1)	116.99(7)	C(39)-C(38)-C(37)	120.3(2)

C(43)-P(4)-C(37)	103.66(10)	C(40)-C(39)-C(38)	120.3(2)
C(43)-P(4)-C(31)	104.48(10)	C(39)-C(40)-C(41)	120.1(2)
C(37)-P(4)-C(31)	101.74(10)	C(40)-C(41)-C(42)	120.0(2)
C(43)-P(4)-Cu(1)	114.60(8)	C(41)-C(42)-C(37)	120.6(2)
C(37)-P(4)-Cu(1)	115.13(8)	C(44)-C(43)-C(48)	118.5(2)
C(31)-P(4)-Cu(1)	115.59(7)	C(44)-C(43)-P(4)	124.11(19)
C(2)-C(1)-C(6)	119.1(2)	C(48)-C(43)-P(4)	117.26(17)
C(2)-C(1)-P(1)	118.61(16)	C(45)-C(44)-C(43)	120.3(2)
C(6)-C(1)-P(1)	122.27(18)	C(46)-C(45)-C(44)	120.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(2)	C(45)-C(46)-C(47)	119.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(2)	C(46)-C(47)-C(48)	120.1(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(2)	C(47)-C(48)-C(43)	120.6(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(2)	C(18)-C(13)-P(3)	123.52(18)
C(5)-C(6)-C(1)	119.7(2)	C(14)-C(13)-P(3)	117.58(17)
C(12)-C(7)-C(8)	119.5(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.3(2)
C(12)-C(7)-P(1)	120.51(18)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(2)
C(8)-C(7)-P(1)	119.86(18)	C(15)-C(16)-C(17)	119.4(2)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.5(2)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(2)	C(20)-C(19)-C(24)	119.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)	C(20)-C(19)-P(3)	122.97(17)
C(11)-C(12)-C(7)	120.0(2)	C(24)-C(19)-P(3)	118.03(17)
C(18)-C(13)-C(14)	118.8(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.8(2)
C(22)-C(23)-C(24)	119.5(2)	C(22)-C(21)-C(20)	119.5(2)
C(23)-C(24)-C(19)	120.6(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.7(2)

# 9.13 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na $_2(\mu-\eta^2:\eta^2-Ph_2PS_2)_2(thf)_4$ ] 11

Molmasse	832.98 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 9.7629(9) Å	α = 90°
	b = 17.8144(12) Å	β = 97.131(7)°
	c = 12.2822(10) Å	γ = 90°
Volumen	2119.6(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Röntgenograpische Dichte	1.305 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.359 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	880	
Messbereich 0 - θ	2.02 to 24.83°	
Indexbereiche	-8<=h<=11, -20<=k<=20,	
	-14<= <=13	
Gemessene Reflexe	8830	
Unabhängige Reflexe	3409	
Goodness-of-fit	1.025	
R <sub>1</sub> [l>2σ(l)]	0.0353	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0736	
R(int)	0.0497	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 11

	Х	у	z	U(eq)
P(1)	0.8999(1)	0.0884(1)	0.6979(1)	0.0192(1)
Na(1)	0.8143(1)	0.0271(1)	0.4771(1)	0.0248(2)
S(1)	0.9484(1)	0.1178(1)	0.5498(1)	0.0233(1)
S(2)	0.8255(1)	0.0145(1)	0.7108(1)	0.0261(2)
O(1)	0.6426(2)	0.1173(1)	0.4709(2)	0.0324(4)
O(2)	0.7102(2)	0.0309(1)	0.3192(1)	0.0332(4)
C(1)	0.7800(2)	0.1574(1)	0.7428(2)	0.0221(5)
C(2)	0.6958(3)	0.1382(1)	0.8218(2)	0.0272(5)
C(3)	0.6138(3)	0.1926(1)	0.8638(2)	0.0349(6)
C(4)	0.6151(3)	0.2660(1)	0.8260(2)	0.0370(6)
C(5)	0.6961(3)	0.2847(1)	0.7468(2)	0.0335(6)
C(6)	0.7795(3)	0.2309(1)	0.7045(2)	0.0274(5)
C(7)	1.0494(2)	0.1044(1)	0.8017(2)	0.0213(5)
C(8)	1.0726(3)	0.0595(1)	0.8949(2)	0.0268(5)
C(9)	1.1794(3)	0.0764(1)	0.9766(2)	0.0311(5)
C(10)	1.2637(3)	0.1375(1)	0.9655(2)	0.0302(5)
C(11)	1.2428(3)	0.1817(1)	0.8724(2)	0.0293(6)
C(12)	1.1356(2)	0.1654(1)	0.7913(2)	0.0248(5)
C(13)	0.6336(3)	0.1911(1)	0.4247(2)	0.0342(6)
C(14)	0.5482(3)	0.2367(1)	0.4962(2)	0.0323(6)
C(15)	0.4642(3)	0.1782(1)	0.5502(2)	0.0355(6)
C(16)	0.5125(3)	0.1035(1)	0.5088(2)	0.0384(6)
C(17)	0.6055(3)	0.0042(1)	0.2440(2)	0.0333(6)
C(18)	0.5492(3)	0.0571(2)	0.1669(3)	0.0475(8)
C(19)	0.6746(4)	0.1056(2)	0.1583(3)	0.0557(9)
C(20)	0.7696(3)	0.0920(1)	0.2640(2)	0.0355(6)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 11

P(1)-C(1)	1.829(2)	C(3)-C(4)	1.387(4)
P(1)-C(7)	1.837(2)	C(4)-C(5)	1.369(4)
P(1)-S(2)	1.986(1)	C(5)-C(6)	1.399(3)
P(1)-S(1)	2.005(1)	C(7)-C(12)	1.389(3)
P(1)-Na(1)	3.424(1)	C(7)-C(8)	1.392(3)
Na(1)-O(1)	2.316(2)	C(8)-C(9)	1.386(3)
Na(1)-O(2)	2.319(2)	C(9)-C(10)	1.383(4)
Na(1)-S(2)	2.867(1)	C(10)-C(11)	1.382(4)
Na(1)-S(1)#1	2.876(1)	C(11)-C(12)	1.384(3)
Na(1)-S(1)	2.981(1)	C(13)-C(14)	1.519(4)
Na(1)-Na(1)#1	3.727(2)	C(14)-C(15)	1.527(4)
S(1)-Na(1)#1	2.876(1)	C(15)-C(16)	1.521(3)
O(1)-C(16)	1.427(3)	C(17)-C(18)	1.505(4)
O(1)-C(13)	1.432(3)	C(18)-C(19)	1.512(5)
O(2)-C(17)	1.433(3)	C(19)-C(20)	1.519(4)
O(2)-C(20)	1.442(3)	C(1)-C(6)	1.390(3)
C(1)-C(2)	1.390(3)	C(2)-C(3)	1.396(4)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 11

·			
C(1)-P(1)-C(7)	99.80(10)	S(2)-Na(1)-S(1)	70.83(2)
C(1)-P(1)-S(2)	110.02(8)	S(1)#1-Na(1)-S(1)	100.98(3)
C(7)-P(1)-S(2)	110.76(7)	O(1)-Na(1)-P(1)	123.19(6)
C(1)-P(1)-S(1)	109.29(8)	O(2)-Na(1)-P(1)	115.65(5)
C(7)-P(1)-S(1)	109.41(8)	S(2)-Na(1)-P(1)	35.424(17)
S(2)-P(1)-S(1)	116.30(4)	S(1)#1-Na(1)-P(1)	107.92(3)
C(1)-P(1)-Na(1)	122.70(7)	S(1)-Na(1)-P(1)	35.631(17)
C(7)-P(1)-Na(1)	137.49(7)	O(1)-Na(1)-Na(1)#1	150.66(6)
S(2)-P(1)-Na(1)	56.80(3)	O(2)-Na(1)-Na(1)#1	109.12(6)
S(1)-P(1)-Na(1)	60.02(3)	S(2)-Na(1)-Na(1)#1	85.03(3)
O(1)-Na(1)-O(2)	92.36(7)	S(1)#1-Na(1)-Na(1)#1	51.73(2)
O(1)-Na(1)-S(2)	91.42(5)	S(1)-Na(1)-Na(1)#1	49.25(2)
O(2)-Na(1)-S(2)	139.53(6)	P(1)-Na(1)-Na(1)#1	65.64(3)
O(1)-Na(1)-S(1)#1	101.38(5)	P(1)-S(1)-Na(1)#1	104.04(3)
O(2)-Na(1)-S(1)#1	115.45(6)	P(1)-S(1)-Na(1)	84.35(3)
S(2)-Na(1)-S(1)#1	103.18(3)	Na(1)#1-S(1)-Na(1)	79.02(3)

O(1)-Na(1)-S(1)	154.10(6)	P(1)-S(2)-Na(1)	87.78(3)
O(2)-Na(1)-S(1)	89.71(5)	C(16)-O(1)-C(13)	105.96(18)
C(11)-C(12)-C(7)	120.7(2)	C(16)-O(1)-Na(1)	122.67(14)
O(1)-C(13)-C(14)	105.8(2)	C(13)-O(1)-Na(1)	131.19(16)
C(13)-C(14)-C(15)	104.51(19)	C(17)-O(2)-C(20)	108.87(19)
C(16)-C(15)-C(14)	104.2(2)	C(17)-O(2)-Na(1)	123.21(13)
O(1)-C(16)-C(15)	106.5(2)	C(20)-O(2)-Na(1)	124.72(15)
O(2)-C(17)-C(18)	105.3(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119.3(2)
C(17)-C(18)-C(19)	102.9(2)	C(2)-C(1)-P(1)	120.08(16)
C(18)-C(19)-C(20)	105.3(2)	C(6)-C(1)-P(1)	120.40(19)
O(2)-C(20)-C(19)	106.4(2)	C(1)-C(2)-C(3)	120.2(2)
C(8)-C(7)-P(1)	121.06(17)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.7(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(2)	C(1)-C(6)-C(5)	119.8(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(2)	C(12)-C(7)-C(8)	119.1(2)
C(12)-C(7)-P(1)	119.67(17)		

Symmetrieoperation zur Generierung der äquivalenten Atome

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

# 9.14 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Na}_2(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PS}_2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PS}_2\text{H})(\text{thf})] * \text{DMF } \underline{12}$

		1
Molmasse	666.77	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 9.789(2) Å	α = 90°
	b = 12.375(3) Å	β = 90°
	c = 28.692(6) Å	γ = 90°
Volumen	3476.0(12) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	4	
Röntgenograpische Dichte	1.274 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.406 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1396	
Messbereich 0 - θ	2.17 to 31.25°	
Indexbereiche	-14<=h<=14, -11<=k<=8,	
	-33<= <=30	
Gemessene Reflexe	12437	
Unabhängige Reflexe	5784	
Goodness-of-fit	1.359	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0854	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1997	
R(int)	0.0743	
Flack Parameter	0.08(19)	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 12

x y z U(eq)

Na(1)	0.8430(3)	0.5224(4)	0.0774(1)	0.0367(9)
P(1)	0.7824(2)	0.3542(2)	0.1731(1)	0.0270(6)
P(2)	0.8535(2)	0.4747(2)	0.0371(1)	0.0246(5)
S(1)	0.9293(2)	0.3294(2)	0.1455(1)	0.0392(7)
S(2)	0.6675(2)	0.4146(2)	0.1286(1)	0.0325(6)
S(3)	0.9764(2)	0.4259(2)	0.0055(1)	0.0345(6)
S(5)	0.7227(2)	0.5501(2)	0.0059(1)	0.0333(6)
C(1)	0.7403(7)	0.1990(9)	0.2026(3)	0.035(2)
C(2)	0.6467(10)	0.1266(11)	0.1887(4)	0.057(3)
C(3)	0.6177(12)	0.0056(12)	0.2105(5)	0.068(4)
C(4)	0.6809(11)	0.0412(12)	0.2486(4)	0.063(4)
C(4L)	0.8480(12)	0.8126(16)	0.1360(6)	0.017(4)
C(4LA)	0.7998(18)	0.795(4)	0.1408(19)	0.28(6)
C(5)	0.7728(11)	0.0287(12)	0.2628(4)	0.059(3)
C(5L)	0.938(5)	0.891(7)	0.164(2)	0.14(3)
C(5LA)	0.924(2)	0.872(5)	0.1679(16)	0.063(18)
C(6)	0.8028(8)	0.1467(10)	0.2390(3)	0.042(3)
C(6L)	1.090(3)	0.848(10)	0.1593(18)	0.82(6)
C(6LA)	1.0388(15)	0.866(2)	0.1399(9)	0.055(8)
C(7L)	1.0140(16)	0.731(2)	0.1125(6)	0.036(6)
C(7LA)	1.040(2)	0.760(5)	0.115(2)	0.22(4)
C(7)	0.7881(6)	0.4731(9)	0.2213(2)	0.032(2)
C(8)	0.6816(7)	0.5123(9)	0.2429(3)	0.037(2)
C(9)	0.6792(8)	0.6017(11)	0.2818(3)	0.051(3)
C(10)	0.7912(10)	0.6475(10)	0.2982(3)	0.048(3)
C(11)	0.8998(8)	0.6125(11)	0.2756(4)	0.057(3)
C(12)	0.9020(7)	0.5221(12)	0.2357(4)	0.066(4)
C(13)	0.8189(6)	0.3198(8)	0.0698(2)	0.025(2)
C(14)	0.7076(6)	0.2647(9)	0.0662(3)	0.037(2)
C(15)	0.6860(6)	0.1408(10)	0.0881(3)	0.040(3)
C(16)	0.7747(6)	0.0729(9)	0.1146(3)	0.032(2)
C(17)	0.8858(6)	0.1314(10)	0.1207(3)	0.044(3)
C(18)	0.9087(6)	0.2562(10)	0.0979(3)	0.043(3)
C(19)	0.9011(6)	0.5935(8)	0.0813(3)	0.028(2)

C(20)	0.9913(7)	0.6761(10)	0.0729(4)	0.048(3)
C(21)	1.0249(9)	0.7693(11)	0.1057(4)	0.054(3)
C(22)	0.9648(11)	0.7851(11)	0.1475(4)	0.054(3)
C(23)	0.8743(12)	0.7069(12)	0.1559(4)	0.057(3)
C(24)	0.8410(9)	0.6114(9)	0.1221(3)	0.040(3)
O(2L)	0.9055(17)	0.7337(14)	0.1004(6)	0.026(5)
O(2LA)	0.899(2)	0.736(4)	0.1079(13)	0.16(2)
N(1L)	0.8365(7)	1.0267(7)	0.0192(2)	0.0320(16)
O(1L)	0.7013(8)	1.1558(7)	0.0547(2)	0.0524(18)
C(1L)	0.7643(9)	0.9185(8)	0.0009(3)	0.0366(19)
C(3L)	0.8063(8)	1.1261(8)	0.0431(3)	0.0315(19)
C(2L)	0.9551(12)	0.0116(11)	0.0083(4)	0.056(3)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 12

Na(1)-S(2)	2.624(4)	C(5L)-C(6L)	1.58(8)
Na(1)-S(5)	2.687(4)	C(5LA)-C(7LA)	2.34(6)
Na(1)-S(3)	2.719(4)	C(5LA)-O(2LA)	2.42(6)
Na(1)-O(2L)	2.765(17)	C(5LA)-C(6LA)	1.38(3)
Na(1)-S(1)	3.200(5)	C(6LA)-C(7LA)	1.49(6)
Na(1)-P(2)	3.340(4)	C(7L)-O(2L)	1.12(2)
P(1)-S(1)	1.671(2)	C(7LA)-O(2LA)	1.43(4)
P(1)-S(2)	1.860(3)	C(7)-C(8)	1.306(10)
P(1)-C(7)	2.019(9)	C(7)-C(12)	1.335(11)
P(1)-C(1)	2.138(11)	C(8)-C(9)	1.571(16)
P(2)-S(5)	1.820(3)	C(8)-C(12)	2.171(1)
P(2)-S(3)	1.819(3)	C(9)-C(10)	1.322(13)
P(2)-C(19)	1.996(10)	C(9)-C(11)	2.171(1)
P(2)-C(13)	2.159(10)	C(10)-C(11)	1.318(14)
C(1)-C(6)	1.375(13)	C(11)-C(12)	1.601(18)
C(1)-C(2)	1.342(15)	C(13)-C(14)	1.290(10)
C(2)-C(3)	1.65(2)	C(13)-C(18)	1.429(11)
C(3)-C(4)	1.385(18)	C(14)-C(15)	1.670(16)
C(4)-C(5)	1.313(19)	C(14)-C(18)	2.170(1)
C(4L)-C(5L)	1.53(5)	C(15)-C(16)	1.428(12)
C(4L)-O(2L)	1.52(2)	C(16)-C(17)	1.319(11)
C(4LA)-C(5LA)	1.73(5)	C(17)-C(18)	1.692(17)
C(5)-C(6)	1.637(19)	C(19)-C(24)	1.328(11)

C(23)-C(24)	1.564(16)	C(19)-C(20)	1.372(13)
N(1L)-C(2L)	1.216(13)	C(20)-C(21)	1.524(16)
N(1L)-C(3L)	1.439(13)	C(21)-C(22)	1.351(16)
N(1L)-C(1L)	1.604(13)	C(22)-C(23)	1.334(18)
O(1L)-C(3L)	1.141(11)		

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 12

			<u> </u>
S(2)-Na(1)-S(5)	106.00(11)	C(7)-C(12)-C(11)	121.8(8)
S(2)-Na(1)-S(3)	121.06(18)	C(7)-C(12)-C(8)	34.3(5)
S(5)-Na(1)-S(3)	65.88(9)	C(11)-C(12)-C(8)	87.6(6)
S(2)-Na(1)-O(2L)	119.5(3)	C(14)-C(13)-C(18)	105.8(8)
S(5)-Na(1)-O(2L)	100.9(4)	C(14)-C(13)-P(2)	124.5(6)
S(3)-Na(1)-O(2L)	119.4(3)	C(18)-C(13)-P(2)	129.6(6)
S(2)-Na(1)-S(1)	56.74(9)	C(13)-C(14)-C(15)	124.2(7)
S(5)-Na(1)-S(1)	138.97(17)	C(13)-C(14)-C(18)	39.3(5)
S(3)-Na(1)-S(1)	90.50(13)	C(15)-C(14)-C(18)	85.0(5)
O(2L)-Na(1)-S(1)	120.1(4)	C(16)-C(15)-C(14)	131.6(7)
S(2)-Na(1)-P(2)	118.73(13)	C(17)-C(16)-C(15)	104.3(9)
S(5)-Na(1)-P(2)	32.94(6)	C(16)-C(17)-C(18)	124.1(7)
S(3)-Na(1)-P(2)	32.96(6)	C(13)-C(18)-C(17)	129.8(6)
O(2L)-Na(1)-P(2)	113.3(4)	C(13)-C(18)-C(14)	34.9(4)
S(1)-Na(1)-P(2)	117.44(14)	C(17)-C(18)-C(14)	94.9(5)
S(1)-P(1)-S(2)	105.54(13)	C(24)-C(19)-C(20)	108.4(9)
S(1)-P(1)-C(7)	115.8(2)	C(24)-C(19)-P(2)	125.3(7)
S(2)-P(1)-C(7)	101.2(3)	C(20)-C(19)-P(2)	126.0(7)
S(1)-P(1)-C(1)	100.8(2)	C(19)-C(20)-C(21)	126.5(9)
S(2)-P(1)-C(1)	121.1(2)	C(22)-C(21)-C(20)	124.3(11)
C(7)-P(1)-C(1)	112.9(4)	C(21)-C(22)-C(23)	110.2(11)
S(5)-P(2)-S(3)	107.76(13)	C(22)-C(23)-C(24)	125.1(10)
S(5)-P(2)-C(19)	95.7(3)	C(19)-C(24)-C(23)	125.5(9)
S(3)-P(2)-C(19)	121.1(2)	C(7L)-O(2L)-C(4L)	99.2(15)
S(5)-P(2)-C(13)	123.94(19)	C(7L)-O(2L)-Na(1)	105.0(18)
S(3)-P(2)-C(13)	95.8(2)	C(4L)-O(2L)-Na(1)	133.3(12)
C(19)-P(2)-C(13)	114.5(3)	C(5LA)-O(2LA)-C(7LA)	70(3)
S(5)-P(2)-Na(1)	53.39(9)	C(2L)-N(1L)-C(3L)	116.7(9)
S(3)-P(2)-Na(1)	54.39(10)	C(2L)-N(1L)-C(1L)	102.0(9)
C(19)-P(2)-Na(1)		C(3L)-N(1L)-C(1L)	141.2(7)

C(13)-P(2)-Na(1)	125.4(2)	O(1L)-C(3L)-N(1L)	126.8(9)
P(1)-S(1)-Na(1)	85.72(13)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(8)
P(1)-S(2)-Na(1)	101.16(11)	C(8)-C(7)-P(1)	125.0(6)
P(2)-S(3)-Na(1)	92.65(12)	C(12)-C(7)-P(1)	124.5(7)
P(2)-S(5)-Na(1)	93.67(12)	C(7)-C(8)-C(9)	127.6(7)
C(6)-C(1)-C(2)	102.4(10)	C(7)-C(8)-C(12)	35.2(5)
C(6)-C(1)-P(1)	129.7(8)	C(9)-C(8)-C(12)	92.5(6)
C(2)-C(1)-P(1)	127.9(8)	C(10)-C(9)-C(8)	122.9(8)
C(1)-C(2)-C(3)	127.8(11)	C(10)-C(9)-C(11)	34.6(6)
C(4)-C(3)-C(2)	127.1(12)	C(8)-C(9)-C(11)	88.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)	105.9(12)	C(9)-C(10)-C(11)	110.6(9)
C(5L)-C(4L)-O(2L)	123(2)	C(10)-C(11)-C(12)	126.4(8)
C(4)-C(5)-C(6)	125.6(9)	C(10)-C(11)-C(9)	34.7(5)
C(4L)-C(5L)-C(6L)	107(5)	C(12)-C(11)-C(9)	91.7(6)
C(7LA)-C(5LA)-O(2LA)	34.9(13)	C(6LA)-C(5LA)-C(4LA)	106(3)
C(7LA)-C(5LA)-C(6LA)	37.0(18)	C(1)-C(6)-C(5)	131.1(9)
O(2LA)-C(5LA)-C(6LA)	68.5(19)	C(7LA)-C(6LA)-C(5LA)	109(3)
C(7LA)-C(5LA)-C(4LA)	74(2)	C(5LA)-C(7LA)-C(6LA)	34.0(18)
O(2LA)-C(5LA)-C(4LA)	39.3(15)	C(5LA)-C(7LA)-O(2LA)	76(2)
C(6LA)-C(7LA)-O(2LA)	104(3)		

# 9.15 Daten zur Kristallstrukturbestimmung von [Cu( $\eta^2$ -2,2 $^{\prime}$ -bipy)][CuCl<sub>2</sub>] 13

Molmasse	510.35 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Gitterkonstanten	a = 7.7606(16) Å	$\alpha = 70.64(3)^{\circ}$
	b = 10.466(2) Å	$\beta = 89.74(3)^{\circ}$
	c = 13.943(3) Å	γ = 69.28(3)°
Volumen	991.1(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Röntgenograpische Dichte	1.710 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionkoeffizient	2.429 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	512	
Messbereicht 2	1.56 to 24.76°	
Indexbereiche	-8<=h<=4, -11<=k<=12,	
	-16<=l<=16	
Gemessene Reflexe	2261	
Unabhängige Reflexe	1916	
Goodness-of-fit	1.035	
R <sub>1</sub> [l>2σ(l)]	0.0425	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1127	
R(int)	0.0475	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 13

U(eq) X Z y 0.0311(3) Cu(1) 0.3033(1)0.2343(1) 0.2092(1)-0.8758(1) 0.7943(1)0.2736(1)0.0330(3)Cu(2) CI(1) 0.0650(2) 0.4196(1)0.1946(1) 0.0377(4) CI(2) 0.5474(2) 0.0510(1) 0.2291(1) 0.0371(4)N(1) -0.6883(8) 0.6955(5) 0.1940(3) 0.0266(12) N(2) -0.9039(8)0.9728(4)0.1492(3) 0.0265(12) N(3)-1.0619(8) 0.7231(4) 0.3523(3) 0.0269(12) -0.8175(8) 0.8172(4) 0.4081(3) 0.0291(12) N(4) C(1) -0.5886(10) 0.5521(5) 0.2169(4)0.0329(15)C(2) -0.4551(11) 0.4975(5)0.1599(4) 0.0375(17)C(3)-0.4274(11) 0.5947(6) 0.0707(4) 0.0378(17)-0.5328(10) 0.0447(4) C(4) 0.7431(6)0.0315(15) -0.6602(9) 0.7886(5)0.1065(3)0.0248(14) C(5) -0.7814(9)0.9438(5)0.0820(3)0.0251(14) C(6) C(7) -0.7745(9)1.0569(6) 0.0050(3)0.0291(15) C(8) -0.8921(10) 0.1981(5) 0.0220(3) 0.0315(15) C(9) -1.0154(11) 0.2259(5)0.0463(4)0.0371(18) C(10)-1.0179(11) 0.1116(6)0.1310(4) 0.0357(17) C(11)-1.1791(11) 0.6725(6)0.3213(3)0.0343(16) C(12) -1.2931(10) 0.6150(6) 0.3835(4)0.0333(16) C(13) -1.2816(10) 0.6095(6)0.4851(4) 0.0359(16) C(14) -1.1655(10) 0.6620(6) 0.5183(4) 0.0316(15) C(15)-1.0541(9) 0.7184(5)0.4517(3) 0.0275(13) -0.9241(9) 0.0286(14) C(16) 0.7768(5)0.4813(3)C(17)-0.9085(10) 0.7902(6)0.5765(3)0.0329(15)-0.7881(11) 0.8496(6) 0.5963(4) 0.0378(17) C(18) -0.6800(12) 0.8925(6)0.5221(4) 0.0398(17) C(19) C(20)-0.6982(9) 0.8743(5)0.4313(4) 0.0317(15)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in <u>13</u>

Cu(1)-Cl(1)	2.104(2)	C(5)-C(6)	1.481(7)
Cu(1)-Cl(2)	2.104(2)	C(6)-C(7)	1.403(6)
Cu(2)-N(3)	2.013(5)	C(7)-C(8)	1.374(9)
Cu(2)-N(1)	2.024(5)	C(8)-C(9)	1.372(9)
Cu(2)-N(2)	2.027(3)	C(9)-C(10)	1.381(6)
Cu(2)-N(4)	2.040(4)	C(11)-C(12)	1.385(9)
N(1)-C(1)	1.347(8)	C(12)-C(13)	1.400(8)
N(1)-C(5)	1.359(5)	C(13)-C(14)	1.362(9)
N(2)-C(10)	1.344(8)	C(14)-C(15)	1.397(7)
N(2)-C(6)	1.360(7)	C(15)-C(16)	1.473(8)
N(3)-C(11)	1.339(8)	C(16)-C(17)	1.390(7)
N(3)-C(15)	1.370(6)	C(17)-C(18)	1.366(9)
N(4)-C(20)	1.357(8)	C(18)-C(19)	1.388(9)
N(4)-C(16)	1.364(7)	C(19)-C(20)	1.356(8)
C(1)-C(2)	1.381(9)	C(3)-C(4)	1.394(9)
C(2)-C(3)	1.393(7)	C(4)-C(5)	1.371(9)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 13

Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	177.33(6)	N(2)-C(6)-C(7)	120.5(5)
N(3)-Cu(2)-N(1)	127.69(17)	N(2)-C(6)-C(5)	116.1(4)
N(3)-Cu(2)-N(2)	132.5(2)	C(7)-C(6)-C(5)	123.3(5)
N(1)-Cu(2)-N(2)	81.42(17)	C(8)-C(7)-C(6)	119.6(5)
N(3)-Cu(2)-N(4)	81.59(18)	C(9)-C(8)-C(7)	119.4(4)
N(1)-Cu(2)-N(4)	126.1(2)	C(8)-C(9)-C(10)	119.3(6)
N(2)-Cu(2)-N(4)	112.84(15)	N(2)-C(10)-C(9)	122.3(6)
C(1)-N(1)-C(5)	116.8(5)	N(3)-C(11)-C(12)	124.1(5)
C(1)-N(1)-Cu(2)	128.8(3)	C(11)-C(12)-C(13)	117.0(5)
C(5)-N(1)-Cu(2)	114.4(4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(5)
C(10)-N(2)-C(6)	118.9(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(5)
C(10)-N(2)-Cu(2)	127.7(4)	N(3)-C(15)-C(14)	120.6(5)
C(6)-N(2)-Cu(2)	113.3(3)	N(3)-C(15)-C(16)	115.9(4)
C(11)-N(3)-C(15)	118.2(5)	C(14)-C(15)-C(16)	123.5(4)
C(11)-N(3)-Cu(2)	127.9(3)	N(4)-C(16)-C(17)	121.6(5)
C(15)-N(3)-Cu(2)	113.7(4)	N(4)-C(16)-C(15)	115.0(4)
C(20)-N(4)-C(16)	117.0(4)	C(17)-C(16)-C(15)	123.4(5)
C(20)-N(4)-Cu(2)	129.2(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.4(5)

154

C(16)-N(4)-Cu(2)	113.6(4)	C(17)-C(18)-C(19)	119.6(5)
N(1)-C(1)-C(2)	123.7(4)	C(20)-C(19)-C(18)	118.5(6)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(5)	C(19)-C(20)-N(4)	123.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	118.3(6)	N(1)-C(5)-C(6)	114.5(5)
C(5)-C(4)-C(3)	119.5(4)	C(4)-C(5)-C(6)	122.5(4)
N(1)-C(5)-C(4)	123.0(5)		

# 9.16 Daten zur Kristallstruktur von [Cd<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] <u>14</u>

Molmasse	610.98 g/mol	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Gitterkonstanten	a = 9.2608(19) Å	α = 93.81(3)°
	b = 10.358(2) Å	β = 102.74(3)°
	c = 13.732(3) Å	γ = 104.97(3)°
Volumen	1230.5(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	1	
Röntgenograpische Dichte	1.649 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionkoeffizient	1.368 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	612	
Messbereicht 2	1.53 to 24.84°	
Indexbereiche	-10<=h<=10, -12<=k<=12,	
	-16<= <=16	
Gemessene Reflexe	13082	
Unabhängige Reflexe	4220	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081	
R <sub>1</sub> [l>2σ(l)]	0.0288	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0656	
R(int)	0.0542	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 14

	x	У	Z	U(eq)
Cd(1)	0.4512(1)	0.6163(1)	0.8980(1)	0.0250(1)
P(1)	0.4350(1)	0.6563(1)	1.1590(1)	0.0222(2)
P(2)	0.2360(1)	0.7289(1)	0.7396(1)	0.0228(2)
S(1)	0.6010(1)	0.6837(1)	1.0798(1)	0.0227(2)
S(2)	0.3512(1)	0.4635(1)	1.1787(1)	0.0297(2)
S(3)	0.4525(1)	0.8357(1)	0.8105(1)	0.0259(2)
S(4)	0.1713(1)	0.5551(1)	0.7992(1)	0.0267(2)
C(1)	0.2811(4)	0.7238(3)	1.0981(2)	0.0234(7)
C(2)	0.1284(4)	0.6545(4)	1.0911(3)	0.0308(8)
C(3)	0.3170(4)	0.8445(4)	1.0578(3)	0.0270(7)
C(4)	0.1995(4)	0.8963(4)	1.0109(3)	0.0329(8)
C(5)	0.0478(5)	0.8274(4)	1.0041(3)	0.0395(10)
C(6)	0.0117(4)	0.7071(4)	1.0434(3)	0.0379(9)
C(7)	0.5284(4)	0.7557(4)	1.2800(3)	0.0260(7)
C(8)	0.6446(5)	0.7169(5)	1.3441(3)	0.0424(10)
C(9)	0.7211(6)	0.7938(6)	1.4364(3)	0.0544(13)
C(10)	0.6846(5)	0.9093(5)	1.4642(3)	0.0507(11)
C(11)	0.5708(5)	0.9491(4)	1.4017(3)	0.0367(9)
C(12)	0.4914(4)	0.8719(4)	1.3102(3)	0.0285(8)
C(13)	0.2243(4)	0.6879(3)	0.6064(3)	0.0259(7)
C(14)	0.3304(5)	0.6327(5)	0.5779(3)	0.0474(11)
C(15)	0.3215(6)	0.5992(5)	0.4769(3)	0.0532(12)
C(16)	0.2064(5)	0.6204(4)	0.4038(3)	0.0401(9)
C(17)	0.1021(6)	0.6768(7)	0.4318(3)	0.0656(16)
C(18)	0.1094(5)	0.7109(6)	0.5324(3)	0.0592(15)
C(19)	0.0997(4)	0.8263(4)	0.7436(2)	0.0239(7)
C(20)	-0.0557(4)	0.7625(4)	0.7321(3)	0.0311(8)
C(21)	-0.1597(4)	0.8369(4)	0.7335(3)	0.0357(9)
C(22)	-0.1081(4)	0.9763(4)	0.7479(3)	0.0357(9)
C(23)	0.0454(4)	1.0403(4)	0.7603(3)	0.0348(9)
C(24)	0.1507(4)	0.9661(4)	0.7575(3)	0.0310(8)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in 14

Cd(1)-S(1)	2.527(1)	C(7)-C(8)	1.396(5)
Cd(1)-S(4)	2.539(1)	C(8)-C(9)	1.386(6)
Cd(1)-S(2)#1	2.580(1)	C(9)-C(10)	1.377(7)
Cd(1)-S(3)	2.639(1)	C(10)-C(11)	1.374(6)
P(1)-C(7)	1.802(4)	C(11)-C(12)	1.384(5)
P(1)-C(1)	1.813(3)	C(13)-C(14)	1.369(6)
P(1)-S(2)	2.007(1)	C(13)-C(18)	1.381(5)
P(1)-S(1)	2.045(1)	C(14)-C(15)	1.387(6)
P(2)-C(19)	1.815(3)	C(15)-C(16)	1.368(6)
P(2)-C(13)	1.823(4)	C(16)-C(17)	1.359(7)
P(2)-S(3)	2.010(2)	C(17)-C(18)	1.386(6)
P(2)-S(4)	2.031(1)	C(19)-C(20)	1.388(5)
S(2)-Cd(1)#1	2.580(1)	C(19)-C(24)	1.389(5)
C(1)-C(2)	1.389(5)	C(20)-C(21)	1.383(5)
C(1)-C(3)	1.392(5)	C(21)-C(22)	1.385(6)
C(2)-C(6)	1.390(5)	C(22)-C(23)	1.372(6)
C(3)-C(4)	1.387(5)	C(23)-C(24)	1.393(5)
C(4)-C(5)	1.381(6)	C(7)-C(12)	1.395(5)
C(5)-C(6)	1.382(6)		

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 14

S(1)-Cd(1)-S(4)	137.36(4)	C(14)-C(13)-C(18)	118.7(4)
S(1)-Cd(1)-S(2)#1	100.61(4)	C(14)-C(13)-P(2)	120.0(3)
S(4)-Cd(1)-S(2)#1	119.44(4)	C(18)-C(13)-P(2)	121.3(3)
S(1)-Cd(1)-S(3)	109.00(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.7(4)
S(4)-Cd(1)-S(3)	80.09(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120.6(4)
S(2)#1-Cd(1)-S(3)	99.15(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.9(4)
C(7)-P(1)-C(1)	108.13(16)	C(16)-C(17)-C(18)	121.2(4)
C(7)-P(1)-S(2)	109.27(12)	C(13)-C(18)-C(17)	120.0(4)
C(1)-P(1)-S(2)	110.80(12)	C(20)-C(19)-C(24)	119.4(3)
C(7)-P(1)-S(1)	105.26(12)	C(20)-C(19)-P(2)	120.7(3)
C(1)-P(1)-S(1)	109.67(12)	C(24)-C(19)-P(2)	119.8(3)
S(2)-P(1)-S(1)	113.45(6)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(4)
C(19)-P(2)-C(13)	105.54(16)	C(20)-C(21)-C(22)	119.7(3)
C(19)-P(2)-S(3)	111.61(12)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(3)
C(13)-P(2)-S(3)	109.52(12)	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(4)
C(19)-P(2)-S(4)	109.93(12)	C(19)-C(24)-C(23)	119.6(3)

C(13)-P(2)-S(4)	108.96(12)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(4)
S(3)-P(2)-S(4)	111.10(6)	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(3)
P(1)-S(1)-Cd(1)	104.28(5)	C(5)-C(6)-C(2)	120.1(4)
P(1)-S(2)-Cd(1)#1	93.41(5)	C(12)-C(7)-C(8)	119.1(3)
P(2)-S(3)-Cd(1)	82.87(5)	C(12)-C(7)-P(1)	122.2(3)
P(2)-S(4)-Cd(1)	85.08(5)	C(8)-C(7)-P(1)	118.6(3)
C(2)-C(1)-C(3)	120.4(3)	C(9)-C(8)-C(7)	119.8(4)
C(2)-C(1)-P(1)	120.0(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(4)
C(3)-C(1)-P(1)	119.6(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.7(4)
C(1)-C(2)-C(6)	119.3(4)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(4)
C(4)-C(3)-C(1)	119.7(3)	C(11)-C(12)-C(7)	120.4(3)

Symmetrieoperation zur Generierung der äquivalenten Atome #1 -x+1,-y+1,-z+2

### 9.17 Daten zur Kristallstruktur von [Na( $\mu_3$ -Ph $_2$ PO $_2$ )(dmf)] $_{\infty}$ 16

Molmasse	246.57 g/mol	
	-	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten	a = 6.1515(12) Å	α = 90°
	b = 14.323(3) Å	β = 90°
	c = 17.436(4) Å	γ = 90°
Volumen	1536.3(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	4	
Röntgenograpische Dichte	1.333 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionkoeffizient	0.214 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	636	
Messbereich 0 - θ	2.34 to 24.78°	
Indexbereiche	-7<=h<=6, -16<=k<=7,	
	-20<=l<=19	
Gemessene Reflexe	3939	
Unabhaengige Reflexe	2097	
Goodness-of-fit	1.022	
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0587	
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1566	
R(int)	0.1092	
Flack Parameter	0.2(2)	

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 16

	x	у	Z	U(eq)
N(1)	0.5003(7)	0.8870(4)	0.6881(2)	0.0286(11)
P(1)	0.3535(2)	0.8746(1)	0.4047(1)	0.0176(3)
O(1)	0.7582(7)	0.9117(4)	0.5972(2)	0.0417(11)
O(2)	0.1892(5)	0.8205(3)	0.4505(2)	0.0243(9)
O(3)	0.5880(5)	0.8507(3)	0.4147(2)	0.0245(9)
C(1)	0.2848(7)	0.8686(4)	0.3027(3)	0.0176(10)
C(2)	0.0710(8)	0.8551(4)	0.2790(3)	0.0236(12)
C(3)	0.0205(8)	0.8587(5)	0.2010(3)	0.0311(14)
C(4)	0.1801(8)	0.8781(5)	0.1473(3)	0.0282(12)
C(5)	0.3934(8)	0.8917(5)	0.1713(3)	0.0308(13)
C(6)	0.4433(8)	0.8863(5)	0.2484(3)	0.0256(13)
C(7)	0.3179(7)	0.9975(4)	0.4241(2)	0.0211(11)
C(8)	0.1120(8)	1.0336(4)	0.4459(3)	0.0244(11)
C(9)	0.0798(8)	1.1286(5)	0.4524(3)	0.0305(13)
C(10)	0.2453(9)	1.1911(5)	0.4374(3)	0.0326(13)
C(11)	0.4508(10)	0.1578(5)	0.4170(3)	0.0328(14)
C(12)	0.4836(8)	1.0631(5)	0.4110(3)	0.0275(12)
C(13)	0.5653(9)	0.8979(5)	0.6176(3)	0.0371(16)
C(14)	0.6556(11)	0.8935(6)	0.7521(3)	0.0423(16)
C(15)	0.2722(9)	0.8717(6)	0.7081(4)	0.0392(15)
Na(1)	0.8516(3)	0.8120(2)	0.4983(1)	0.0229(5)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] in <u>16</u>

			-
N(1)-C(13)	1.302(7)	C(1)-C(2)	1.392(6)
N(1)-C(15)	1.462(7)	C(2)-C(3)	1.395(7)
N(1)-C(14)	1.471(7)	C(3)-C(4)	1.385(8)
P(1)-O(3)	1.493(3)	C(4)-C(5)	1.391(7)
P(1)-O(2)	1.504(4)	C(5)-C(6)	1.381(7)
P(1)-C(7)	1.807(6)	C(7)-C(12)	1.405(8)
P(1)-C(1)	1.830(5)	C(7)-C(8)	1.420(7)
P(1)-Na(1)#1	3.163(2)	C(8)-C(9)	1.379(9)
O(1)-C(13)	1.255(7)	C(9)-C(10)	1.381(9)
O(1)-Na(1)	2.312(5)	C(10)-C(11)	1.397(9)
O(2)-Na(1)#2	2.241(4)	C(11)-C(12)	1.375(9)
O(2)-Na(1)#1	2.323(5)	C(13)-Na(1)	2.991(6)
O(3)-Na(1)	2.249(4)	Na(1)-O(2)#3	2.241(4)
C(1)-C(6)	1.382(7)	Na(1)-O(2)#4	2.323(5)
Na(1)-Na(1)#1	3.552(2)	Na(1)-P(1)#4	3.163(2)
Na(1)-Na(1)#4	3.552(2)		

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] in 16

			1
C(13)-N(1)-C(15)	122.5(5)	O(3)-Na(1)-O(2)#4	98.07(15)
C(13)-N(1)-C(14)	120.6(5)	O(1)-Na(1)-O(2)#4	96.38(16)
C(15)-N(1)-C(14)	116.9(5)	O(2)#3-Na(1)-C(13)	141.42(18)
O(3)-P(1)-O(2)	118.0(2)	O(3)-Na(1)-C(13)	85.68(16)
O(3)-P(1)-C(7)	108.6(2)	O(1)-Na(1)-C(13)	23.15(15)
O(2)-P(1)-C(7)	108.7(2)	O(2)#4-Na(1)-C(13)	79.36(18)
O(3)-P(1)-C(1)	109.1(2)	O(2)#3-Na(1)-P(1)#4	103.96(12)
O(2)-P(1)-C(1)	109.7(2)	O(3)-Na(1)-P(1)#4	123.89(13)
C(7)-P(1)-C(1)	101.5(2)	O(1)-Na(1)-P(1)#4	97.11(14)
O(3)-P(1)-Na(1)#1	75.36(16)	O(2)#4-Na(1)-P(1)#4	26.60(9)
O(2)-P(1)-Na(1)#1	43.76(16)	C(13)-Na(1)-P(1)#4	88.71(16)
C(7)-P(1)-Na(1)#1	136.28(14)	O(2)#3-Na(1)-Na(1)#1	146.74(15)
C(1)-P(1)-Na(1)#1	118.66(19)	O(3)-Na(1)-Na(1)#1	60.66(10)
C(13)-O(1)-Na(1)	110.4(4)	O(1)-Na(1)-Na(1)#1	94.64(12)
P(1)-O(2)-Na(1)#2	148.1(3)	O(2)#4-Na(1)-Na(1)#1	38.07(10)
P(1)-O(2)-Na(1)#1	109.6(2)	C(13)-Na(1)-Na(1)#1	71.57(13)
Na(1)#2-O(2)-Na(1)#1	102.20(15)	P(1)#4-Na(1)-Na(1)#1	64.66(7)
P(1)-O(3)-Na(1)		O(2)#3-Na(1)-Na(1)#4	39.73(10)

			ı
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(4)	O(3)-Na(1)-Na(1)#4	139.35(13)
C(6)-C(1)-P(1)	119.6(3)	O(1)-Na(1)-Na(1)#4	120.75(14)
C(2)-C(1)-P(1)	120.9(3)	O(2)#4-Na(1)-Na(1)#4	87.57(13)
C(1)-C(2)-C(3)	119.6(5)	C(13)-Na(1)-Na(1)#4	134.72(15)
C(4)-C(3)-C(2)	120.5(5)	P(1)#4-Na(1)-Na(1)#4	64.24(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(4)	Na(1)#1-Na(1)-Na(1)#4	119.99(12)
C(6)-C(5)-C(4)	119.7(5)	C(12)-C(11)-C(10)	119.3(6)
C(5)-C(6)-C(1)	121.3(4)	C(11)-C(12)-C(7)	122.7(5)
C(12)-C(7)-C(8)	116.6(5)	O(1)-C(13)-N(1)	125.3(5)
C(12)-C(7)-P(1)	122.2(4)	O(1)-C(13)-Na(1)	46.4(3)
C(8)-C(7)-P(1)	120.9(4)	N(1)-C(13)-Na(1)	142.1(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.6(5)	O(2)#3-Na(1)-O(3)	114.47(14)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(5)	O(2)#3-Na(1)-O(1)	118.27(16)
C(9)-C(10)-C(11)	119.6(6)	O(3)-Na(1)-O(1)	98.71(17)
O(2)#3-Na(1)-O(2)#4	125.87(14)		

### Danksagung:

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit vom Mai 2002 bis Mai 2005 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Magull am Institut für Anorgansiche Chemie der Universität Göttingen angefertigt worden.

Ich danke allen herzliche, die durch ihre moralische und materielle Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Einigen möchte ich ganz besonders danken. In erster Linie den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreis von Prof. Magull Thomas Labahn, Lars Ettelt, Angela Solfert, Kerstin Meyer, Anja Hofmeister, Kerstin Most, Isabel Trzeciok (Ihr beide gehört jetzt einfach dazu) und natürlich Andreas Vielmäder. Ich werde die täglichen Kaffeerunden und alles Andere wirklich vermissen. Es war eine tolle Zeit. Prof. Jörg Magull möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit zu erstellen. Es war nicht immer leicht, dennoch war es klasse, für Sie zu arbeiten.

André Gand danke ich für die tägliche Ablenkung. Die Kaffeeautomatenzeit ist leider vorbei, aber wer weiß was die Zukunft bringt. Es war toll, während des Studiums und auch außerhalb Uni einen Freund zu haben.

Frederieke und David Glende danke ich für die Unterstützung, die sie mir gegeben haben. Wenn es euch beiden nicht gegeben hätte, würde ich jetzt nicht hier sitzen und die Arbeit schreiben. Danke!

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Schwägerin Melli danken. Sie haben mir in allen Gelegenheiten die Unterstützungen zukommen lassen, die ich benötigt habe.

#### Lebenslauf

Name Denis Vidovic

Geburtsdatum 18.01.1977

Geburtsort Bad Lauterberg im Harz

Eltern Branko und Mara Vidovic, geb. Bresic

Familienstand ledig

Staatsangehörigkeit kroatisch

1983 - 1987 Grundschule Bad Lauterberg

1987 - 1989 Orientierungsstufe Bad Lauterberg1989 - 1996 Gymnasium Corvinianum Northeim

Mai 1996 Allgemeine Hochschulreife

Oktober 1996 Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der

Georg-August-Universität Göttingen

Oktober 1999 Diplomvorprüfung

April 2001 – Mai 2002 Diplomarbeit mit dem Titel "Polyfunktionelle

Liganden zur Darstellung mehrkerniger

Metallkomplexe" unter Anleitung von Prof. Dr. J.

Magull

Mai 2002 Diplomhauptprüfung

Mai 2002 Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. J. Magull am

Institut für Anorganische Chemie der Universität

Göttingen