

Neue Chalkogenolatkomplexe

Synthesen sowie strukturelle und spektroskopische Untersuchungen

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Duisburg-Essen,

Standort Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Jörg Lackmann

aus Duisburg

Referent: Prof. Dr. G. Henkel

Korreferent: Prof. Dr. G. Geismar

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2004

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden unter Anleitung von Prof. Dr. G. Henkel im Fachbereich 6, Festkörperchemie der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg im Zeitraum von März 1998 bis Juli 2001 durchgeführt.

Meinem Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Henkel, danke ich für die interessante Themenstellung, viele hilfreiche Diskussionen sowie die engagierte Förderung meiner Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Geismar möchte ich mich für die vielen hilfreichen Anregungen während meines Studiums und besonders für die spontane Übernahme des Korreferates bedanken.

Erster Referent:

Prof. Dr. G. Henkel

Zweiter Referent: Prof.

Dr. G. Geismar

Datum der mündlichen Prüfung:

19.01.2004

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Heterometallische Chalkogenolatverbindungen.....	2
1.1.1	Bioanorganische Chemie.....	2
1.1.2	Werkstofftechnische Aspekte.....	3
1.1.3	Bekannte heterometallische Chalkogenolatkomplexe.....	4
1.1.4	Heterometall Cubane.....	5
1.1.5	Heterometallchalkogenolatverbindungen ohne Cubanbeteiligung.....	7
1.1.6	Chalkogenolatkomplexe mit M ₈ -Metallwürfeln.....	11
2.	Frage- und Aufgabenstellung.....	15
3.	Experimenteller Teil.....	16
3.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	16
3.2	Untersuchungsmethoden.....	16
3.2.1	Röntgenstrukturanalysen.....	16
3.2.2	Elektronenspektroskopie.....	17
3.2.3	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	18
3.2.4	Ramanspektroskopie.....	18
3.2.5	Differentialthermocalorimetrie DTC.....	18
3.2.6	Elementaranalysen.....	18
3.2.7	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA.....	19
3.3	Ausgangsverbindungen.....	20
3.3.1	Lösungsmittel.....	20
3.3.2	Sonstige Chemikalien.....	20
3.3.3	Synthetisierte Ausgangsverbindungen.....	22
3.3.3.1	Darstellung von CuCl.....	22
3.3.3.2	Darstellung von MnBr ₂	22
3.3.3.3	Darstellung von Natrium-2-propanthiolat.....	23
3.3.3.4	Darstellung von Bis(2-propan)-diselenid.....	23
3.3.3.5	Darstellung von 2-Propan-selenol.....	24
3.3.3.6	Darstellung von Natrium-2-propan-selenolat	25

3.3.4	Darstellung der Ausgangskomplexe.....	26
3.3.4.1	(BnMe ₃ N) ₂ [Mn ₂ (Se ⁱ Pr) ₆].....	26
3.3.4.2	(BnMe ₃ N) ₂ [Mn ₂ (S ⁱ Pr) ₆].....	26
3.3.4.3	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₂ (Se ⁱ Pr) ₆].....	27
3.4	Zink-Chalkogenolat-Verbindungen.....	28
3.4.1	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₂ (S ⁱ Pr) ₆] · 2 MeCN (1).....	28
3.4.2	(BnMe ₃ N) ₃ [Zn ₃ Cu(S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] _{0,4} [Zn ₄ (S ⁱ Pr) ₆ Cl ₄] _{0,6} [Zn(OH) ₄ (H ₂ O) ₂] _{0,5} (2).....	28
3.4.3	Würfelförmige Komplexe der allgemeinen Formel (BnMe ₃ N) _{x-2} [Zn _{8-x} Cu _x (E ⁱ Pr) ₁₂ E] ^{2-x} (2 ≥ x ≤ 8).....	29
3.4.3.1	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] · 2 MeCN (3).....	29
3.4.3.2	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] (4).....	29
3.4.3.3	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₅ Cu ₃ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] · 2.5 MeCN (5).....	30
3.5	Homoleptische Mangan/Molybdän-Komplexe.....	31
3.5.1	(BnMe ₃ N)[Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] · MeCN (6).....	31
3.6	Chalkogenolatkomplexe mit Carbonylbeteiligung.....	32
3.6.1	[Mn ₂ (CO) ₈ (Se ⁱ Pr) ₂] (7).....	32
3.6.2	[Fe ₂ Mo(CO) ₈ (S ⁱ Pr) ₄] (8).....	32
4.	Zink-Chalkogenolat-Verbindungen.....	33
4.1	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₂ (S ⁱ Pr) ₆] · 2 MeCN(1).....	33
4.1.1	Strukturlösung.....	33
4.1.2	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	36
4.1.3	Ramanspektroskopische Untersuchung von (BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₂ (S ⁱ Pr) ₆].....	37
4.2	(BnMe ₃ N) ₃ [Zn ₃ Cu(S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] _{0,4} [Zn ₄ (S ⁱ Pr) ₆ Cl ₄] _{0,6} [Zn(OH) ₄ (H ₂ O) ₂] _{0,5} (2).....	39
4.2.1	Strukturlösung.....	39
4.2.2	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	42
4.3	Würfelförmige Komplexe der allgemeinen Formel (BnMe ₃ N) _{x-2} [Zn _{8-x} Cu _x (E ⁱ Pr) ₁₂ E] ^{2-x} (2 ≥ x ≤ 8).....	44
4.3.1	Würfel mit ausgeglichenem Metallverhältnis.....	44
4.3.1.1	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] · 2 MeCN (3).....	44
4.3.1.1.1	Strukturlösung.....	44
4.3.1.2	(BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] (4).....	45

4.3.1.2.1	Strukturlösung.....	45
4.3.1.3	Beschreibung und Diskussion von $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{E}^i\text{Pr})_{12}\text{E}]^{2-}$ (E = S, Se).....	50
4.3.1.3.1	Differentialthermocalorimetrie DTC ($\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3).....	57
4.3.1.3.2	Ramanspektroskopische Untersuchung von ($\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$	59
4.3.2	Würfel mit unausgeglichenem Metallverhältnis.....	61
4.3.2.1	($\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ (5).....	61
4.3.2.1.1	Strukturlösung.....	61
4.3.2.1.2	Diskussion des Anions $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^-$ (5a).....	64
4.3.2.1.3	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA.....	68
4.4	Zusammenfassende Diskussion der bisher charakterisierten $\text{M}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Chalkogenolatverbindungen.....	71
4.4.1	Gemischtmetallische adamantanartige Strukturen.....	71
4.4.2	Gemischtmetallische M_8 -Strukturen.....	73
4.4.3	Betrachtung neuartiger Aspekte des $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anions.....	83
4.4.4	Strukturelle Merkmale in Abhängigkeit von der Art des Chalkogens.....	88
5.	Homoleptische Mangan/Molybdänkomplexe.....	90
5.1	($\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{C}_3\text{H}_7)_8] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (6).....	90
5.1.1	Strukturlösung.....	90
5.1.2	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	93
5.1.3	Elektronenspektroskopie.....	100
6.	Chalkogenolatkomplexe mit Carbonylbeteiligung.....	102
6.1	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7).....	102
6.1.1	Strukturlösung.....	102
6.1.2	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	105
6.2	$[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8).....	107
6.2.1	Strukturlösung.....	107
6.2.2	Strukturbeschreibung und Diskussion.....	110
7.	Zusammenfassung.....	112

8.	Anhang.....	117
8.1	Strukturparameter der kristallographisch untersuchten Verbindungen.....	117
8.1.1	Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ (1).....	117
8.1.2	Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2).....	121
8.1.3	Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3).....	126
8.1.4	Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (4).....	138
8.1.5.	Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ (5).....	162
8.1.6	Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot \text{MeCN}$ (6).....	183
8.1.7	Strukturparameter von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7).....	194
8.1.8	Strukturparameter von $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_4]$ (8).....	197
8.2	Daten zur Röntgenfluoreszenzanalyse.....	208
8.2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (3).....	208
8.2.2	Röntgenfluoreszenzanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (4).....	209

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Das Anion $[\text{Co}_2(\text{S}^i\text{Pr})_5]^-$	1
Abb. 1.2:	Nitrogenase aus <i>Klebsiella pneumoniae</i>	2
Abb. 1.3:	Hydrogenase aus <i>Clostridium pasteurianum</i>	2
Abb. 1.4:	Landkarte der II/VI- und III/V-Verbindungshalbleiter.....	4
Abb. 1.5:	Das Anion $[\text{Fe}_4\text{Se}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_4]^{2-}$ ohne H-Atome.....	5
Abb. 1.6:	$[\text{V}((\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Fe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3]$ ohne H-Atome.....	5
Abb. 1.7:	$[\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SEt})_9]^{4+}$ ohne H-Atome.....	6
Abb. 1.8:	$[\text{Re}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SEt})_{12}]^{2-/3-}$ ohne H-Atome.....	6
Abb. 1.9:	$[\text{Au}_2\text{Cu}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^-$ ohne H-Atome.....	7
Abb. 1.10:	$[\text{Au}_3\text{Cu}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$ ohne H-Atome.....	7
Abb. 1.11:	$[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_{16}]^-$, ohne H-Atome.....	8
Abb. 1.12:	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SeEt})_4]$, ohne H-Atome.....	8
Abb. 1.13:	$[(\text{Pph}_3)\text{Cu}(\mu\text{SR})_3\text{Mo}(\mu\text{SR})_3\text{Cu}(\text{PPh}_3)]$ ohne H-Atome.....	9
Abb. 1.14:	$[\text{MoCu}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{12}]$ ohne H-Atome.....	9
Abb. 1.15:	Das Anion $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ ohne H-Atome.....	9
Abb. 1.16:	Das Anion $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ ohne H-Atome.....	10
Abb. 1.17:	Das Anion $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ ohne H-Atome.....	10
Abb. 1.18:	$[\text{Cu}_6(\text{SeAr})_6]$ (Ar = 2,4,6- i -Pr ₃ C ₆ H ₂) ohne H-Atome.....	11
Abb. 1.19:	$[\text{Os}_5(\text{SePh})(\text{CO})_{15}]$ ohne H-Atome.....	11
Abb. 1.20:	Das Anion $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ ohne H-Atome.....	12
Abb. 1.21:	$[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{E})]$ ohne H-Atome.....	12
Abb. 1.22:	$[\text{Ag}_8\text{Ni}_6(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_{12}\text{Cl}]$ ohne H-Atom.....	13
Abb. 1.23:	Das Anion $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4+}$ ohne H-Atome.....	13
Abb. 3.1:	$^1\text{H-NMR}$ (500MHz/ CDCl_3) von 2-Propanseleol.....	24
Abb. 4.1:	Das Anion $[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$	35
Abb. 4.2:	Darstellung der kantenverknüpften $\text{Zn}(\text{S}^i\text{Pr})_4$ -Tetraeder.....	36
Abb. 4.3:	Raman-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$	37
Abb. 4.4:	Das Anion $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ (2a) ohne Wasserstoffatome.....	41
Abb. 4.5:	Das Anion $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ ohne Wasserstoffatome.....	48

Abb. 4.6: Das Anion $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ ohne Wasserstoffatom.....	49
Abb. 4.7: Fehlordnung am $\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}$ -Gerüst mit Darstellung der zwei vollständigen Sätze von μ_2 -Selenolat-Liganden.....	52
Abb. 4.8: DTC-Diagramm von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (4).....	58
Abb. 4.9: Raman-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (4).....	60
Abb. 4.10: Das Anion $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^-$ (5a) ohne Wasserstoffatome.....	63
Abb. 4.11: Sicht entlang der Achse $\text{Zn}(1) \cdot \text{Se}(7) \cdot \text{Zn}(1')$ im Anion $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^-$ (5a) ohne Wasserstoffatome.....	63
Abb. 4.12: Alternativer Aufbau des verzerrten Zn_5Cu_3 -Würfelgerüsts.....	65
Abb. 4.13: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des röntgendiffraktometrisch untersuchten Kristalls von 5	68
Abb. 4.14: RFA-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (5).....	69
Abb. 4.15: hypothetische Abfolge der heterometallischen adamantanartigen Verbindungen von einem homometallischen Eckpunkt zum nächsten.....	71
Abb. 4.16: Polyederdarstellung der ME_4 -Tetraeder und des trigonal-planar koordinierten Cu-Atoms in $[\text{M}_3\text{Cu}(\text{E}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cd}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}$).....	72
Abb. 4.17: Hypothetische Substruktur $\{\text{Fe}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3\}^{3-}$ als Polyederdarstellung.....	72
Abb. 4.18: Polyederdarstellung der über das zentrale Chalkogenidion eckenverknüpften E_4 -Tetraeder in $[\text{M}_4\text{Cu}_4(\text{E}^i\text{Pr})_{12}\text{E}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}$).....	73
Abb. 4.19: Polyederdarstellung der ecken- bzw. kantenverknüpften ZnSe_4 -Tetraeder in $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^-$	73
Abb. 4.20: $[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{E})]$	74
Abb. 4.21: Ikosaedrisches E_{12} -Gerüst.....	77
Abb. 4.22: Cuboktaedrisches E_{12} -Gerüst.....	77
Abb. 4.23: Schematische Darstellung des Übergangs der Ligandenschale von ikosaedrischer Anordnung in eine cuboktaedrische.....	77
Abb. 4.24: Das Anion $[\text{Zn}_8(\text{SBn})_{16}\text{S}]^{2-}$ ohne H-Atome.....	78
Abb. 4.25: Das Co_8S_{14} -Gerüst des Anions $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$	79
Abb. 4.26: Ausschnitt aus der Sphaleritstruktur.....	79
Abb. 4.27: Prinzipieller Aufbau der Strukturen mit $\text{M}_8(\mu\text{ER})_{12}$ -Gerüst.....	82
Abb. 4.28: Das Anions $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ ohne Wasserstoffatome.....	83
Abb. 4.29: Struktur des Anions $[\text{Cd}_4(\mu\text{SePh})_{12}(\text{CdSePh})_4\mu_4\text{S}]^{2-}$ ohne organische	

Gruppen mit Kennzeichnung des äußeren (rote Bindungen) und inneren (schwarze Bindungen) Cd ₄ -Tetraeders.....	84
Abb. 4.30: Das stark verzerrt-würfelförmige {Cd ₈ μ ₄ S}-Gerüst des Anions [Cd ₄ (μSePh) ₁₂ (CdSePh) ₄ μ ₄ S] ²⁻	84
Abb. 4.31: {Cu ₈ (S ₁₂)}- Gerüst von [Cu ₈ (SC ₅ H ₁₁) ₄ (S ₂ CSC ₅ H ₁₁) ₄].....	85
Abb. 4.32: [Zn ₈ (μ ₃ S ⁱ Pr) ₈ (Me) ₈].....	85
Abb. 4.33: S ₆ -Oktaeder im {Fe ₃ CuSe ₆ }-Gerüst des Anions [Fe ₃ Cu(Se ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻	87
Abb. 4.34: Zwei kondensierte S ₆ -Oktaeder im {Fe ₃ CuSe ₆ }-Gerüst des Anions [Fe ₂ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₈ Cl ₂] ²⁻	87
Abb. 5.1: Das Anion [Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] ⁻ (6a) ohne Wasserstoffatome.....	92
Abb. 5.2: Elementarzelle der Verbindung (BnMe ₃ N)[Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] (6).....	92
Abb. 5.3: Polyederdarstellung des Anions [Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] ⁻ (6a).....	93
Abb. 5.4: Das Anion [Co ₂ (S ⁱ Pr) ₅] ⁻ ohne Wasserstoffatome.....	95
Abb. 5.5: {MnMo(S ⁱ Pr) ₄ } Substruktur farblich herausgehoben aus der Abbildung des Anions [Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] ⁻ ohne Wasserstoffatome.....	95
Abb. 5.6: UV/Vis-Spektrum von (BnMe ₃ N)[Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] in Acetonitril.....	100
Abb. 5.7: UV/Vis-Spektrum von MoCl ₅ in Acetonitril.....	101
Abb. 5.8: UV/Vis-Spektrum von (BnMe ₃ N) ₂ [Mn ₂ (S ⁱ Pr) ₆] in Acetonitril.....	101
Abb. 6.1: Der Komplex [Mn ₂ (CO) ₈ (Se ⁱ Pr) ₂].....	104
Abb. 6.2.: Das Komplexanion [Mn ₂ (Se ⁱ Pr) ₃ (CO) ₆] ⁻	106
Abb. 6.3: Der Komplex [Fe ₂ Mo(S ⁱ C ₃ H ₇) ₄ (CO) ₈].....	109
Abb. 7.1: Das Anion [Zn ₃ Cu(S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻ (2a).....	112
Abb. 7.2.: Das Anion [Zn ₄ Cu ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] ²⁻ (3a).....	113
Abb. 7.3: Das Anion [Zn ₄ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ²⁻ (4a).....	113
Abb. 7.4: Das Anion [Zn ₅ Cu ₃ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ⁻ (5a).....	113
Abb. 7.5: Das Anion [Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] ⁻ (6a).....	114
Abb. 7.6: Der Neutralkomplex [Fe ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₄ (CO) ₈] (8).....	114
Abb. 7.7 Reaktionsschema der Verbindungen des Typs [M ₂ (E ⁱ Pr) ₆] ²⁻ (M = Mn, Fe, Zn, Cd) zu heterometallischen Isopropanchalkogenolat-Zielkomplexen.....	116

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von (BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₂ (S ⁱ Pr) ₆] · 2 MeCN (1).....	34
Tab. 4.2:	Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion [Zn ₂ (S ⁱ Pr) ₆] ²⁻ (1a).....	36
Tab. 4.3:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von [Zn ₃ Cu(S ⁱ Pr) ₆ X ₃] ²⁻ (2) (X = Cl, Br).....	40
Tab. 4.4:	Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion [Zn ₃ Cu(S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻ (2a).....	43
Tab. 4.5:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von (BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] · 2 MeCN (3).....	46
Tab. 4.6:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von (BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] (4)...	47
Tab. 4.7:	Ausgewählte Abstände und Winkel in dem Anion [Cu ₄ Zn ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] ²⁻ (3a)..	53
Tab. 4.8:	Ausgewählte Abstände und Winkel des Anions [Cu ₄ Zn ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ²⁻ (4a)...	55
Tab. 4.9:	Charakteristische Schwingungen im Ramanspektrum von (BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₄ Cu ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] · 2 MeCN.....	59
Tab. 4.10:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von (BnMe ₃ N) ₂ [Zn ₅ Cu ₃ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] (5)...	62
Tab. 4.11:	Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion [Zn ₅ Cu ₃ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ⁻ · 2.5 MeCN (5a).....	65
Tab. 4.12:	Prozentuale Verhältnisse der Schweratome in (BnMe ₃ N)[Zn ₅ Cu ₃ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] · 2 MeCN.....	69
Tab. 4.13:	Übersicht der heterometallischen Adamantan- und Würfelstrukturen und ihrer homometallischen Verwandten.....	71
Tab. 4.14:	Strukturdatenübersicht der Strukturen des Typs: [M _{4-x} Cu _{4+x} (E ⁱ Pr) ₁₂ E] ^{2-x} (M = Mn, Zn).....	82
Tab. 4.15:	Strukturdatenübersicht ausgewählter Strukturen der Typen [M ₈ (E ₂ R) ₆ X] ^{+z} [M ₈ (ER) ₁₂ X] ^{+z} und [M ₆ M ₈ (ER) ₁₂ X] ^{+z} (M = Cu, Ag, Zn, Cd; = S, Se, Cl, I)..	82
Tab. 4.16:	Übersicht einiger struktureller Parameter, der bisher synthetisierten M/Cu-Chalkogenolatverbindungen.....	91
Tab. 5.1:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von (BnMe ₃ N)[Mn ₂ Mo(S ⁱ Pr) ₈] · 2 MeCN (6).....	93
Tab. 5.2:	Vergleich struktureller Parameter in 2.5'er-Verbindungen.....	96

Tab. 5.3:	Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ (6a).....	98
Tab. 6.1:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7).....	104
Tab. 6.2:	Ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7).....	107
Tab. 6.3:	Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8).....	109
Tab. 6.4:	Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8).....	117
Tab. 8.1:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	118
Tab. 8.2:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	118
Tab. 8.3:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1): Parameter der H-Atome.....	118
Tab. 8.4:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1): Abstände [\AA].....	119
Tab. 8.5:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1): Winkel [$^\circ$].....	120
Tab. 8.6:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	121
Tab. 8.7:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	122
Tab. 8.8:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2): Parameter der H-Atome.....	123
Tab. 8.9:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2): Abstände [\AA].....	124
Tab. 8.10:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2): Winkel [$^\circ$].....	124
Tab. 8.11:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	126
Tab. 8.12:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	127
Tab. 8.13:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3): Parameter der H-Atome.....	128

Tab. 8.14:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN (3)}$: Abstände [\AA].....	130
Tab. 8.15:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN (3)}$: Winkel [$^\circ$].....	131
Tab. 8.16:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	138
Tab. 8.17:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	140
Tab. 8.18:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Parameter der H-Atome.....	141
Tab. 8.19:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Abstände [\AA].....	142
Tab. 8.20:	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Winkel [$^\circ$].....	145
Tab. 8.21:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN (5)}$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	162
Tab. 8.22:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN (5)}$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	164
Tab. 8.23:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN (5)}$: Parameter der H-Atome....	166
Tab. 8.24:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN (5)}$: Abstände [\AA].....	169
Tab. 8.25:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN (5)}$: Winkel [$^\circ$].....	172
Tab. 8.26:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot \text{MeCN (6)}$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	183
Tab. 8.27:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN (6)}$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	184
Tab. 8.28:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN (6)}$: Parameter der H-Atome.....	186
Tab. 8.29:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN (6)}$: Abstände [\AA].....	188
Tab. 8.30:	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN (6)}$: Winkel [$^\circ$].....	189
Tab. 8.31:	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2] (\mathbf{7})$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	194
Tab. 8.32:	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2] (\mathbf{7})$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	195

Tab. 8.33: $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7): Parameter der H-Atome.....	195
Tab. 8.34: $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7): Abstände [\AA].....	196
Tab. 8.35: $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7): Winkel [$^\circ$].....	196
Tab. 8.36: $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).....	197
Tab. 8.37: $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.....	199
Tab. 8.38: $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8): Parameter der H-Atome.....	200
Tab. 8.39: $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8): Abstände [\AA].....	202
Tab. 8.40: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (8).....	204

1. Einleitung

Reaktionen von Übergangsmetallen mit Chalkogenolaten, insbesondere mit schwefelhaltigen Verbindungen sind ein seit langem etablierter und gut untersuchter Zweig der Chemie. Primär standen hierbei bioanorganische Aspekte im Vordergrund.¹ Viele der bekannten Enzyme und Metalloproteine enthalten in ihren reaktiven Zentren Nebengruppenmetalle mit Chalkogenolatligandensphäre.² Auch für die Strukturforschung erwiesen sich Chalkogenolatkomplexe aufgrund ihrer großen strukturellen Bandbreite als ein interessantes Forschungsgebiet. In neuerer Zeit gewannen zudem Anwendungsbereiche wie die Materialforschung und die Möglichkeit, Chalkogenolatkomplexe als Precursor für neuartige Werkstoffe zu nutzen, an Bedeutung. Prominente Beispiele für solche Verbindungen sind z.B. heterometallische Chalkogenidkomplexe mit photovoltaischen Eigenschaften.³

Obwohl die Chalkogenolatchemie seit langem intensiv untersucht wird, konnte bis in jüngster Zeit gezeigt werden, daß sich auch im Bereich einfacher Ligandensysteme durch geringe Variationen immer noch neue und unerwartete strukturelle Aspekte realisieren lassen.⁴

So gelang es zum Beispiel durch den Einsatz von sekundären und tertiären Alkanchalkogenolatliganden, zwei Koordinationstetraeder über gemeinsame Flächen miteinander zu verknüpfen, ein bis dahin in der Chalkogenolatchemie nicht beobachte-

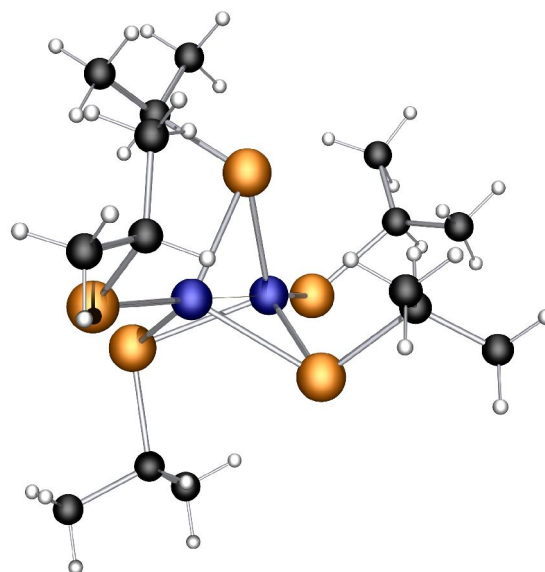


Abb. 1.1: Das Anion $[\text{Co}_2(\text{S}'\text{Pr})_5]$

1 a) I. Dance, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1037.

b) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 785; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 769.

c) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, 41, 637.

2 a) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1991**.

b) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.

3 J. G. Breitzer, D. D. Dlott, L. Iwaki, S. M. Kirkpatrick T. Rauchfuss, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 6930.

4 a) F. Osterloh, C. Achim, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 224.

b) Z. Cui, A. Henderson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4158.

tes Strukturprinzip.^{5,6} (**Abb. 1.1**) Diese zunächst mit Cobaltionen dargestellten Komplexanionen konnten bald darauf auch mit Eisen und Nickel synthetisiert werden.^{7,8} Offenbar spielen hier die elektronischen Eigenschaften der eingesetzten sekundären und tertiären Liganden eine entscheidende Rolle.⁹

1.1 Heterometallische Chalkogenolatverbindungen

Ein weiteres besonders interessantes Gebiet der Chalkogenolatchemie ist das der heterometallischen Komplexe. Gerade diese Verbindungen sind für die interdisziplinären Forschungsgebiete „Bioanorganische Chemie“ und Werkstoffforschung von großem Interesse. Tatsächlich wurden auch die meisten dieser Verbindungen aufgrund von Fragestellungen aus den zuvor genannten Disziplinen synthetisiert.

1.1.1 Bioanorganische Chemie

Zahlreiche Metalloenzyme enthalten in ihren reaktiven Zentren Heterometallchalkogenolatkomplexe. Beispielhaft seien hier Nitrogenasen genannt, in denen heterometallische Fe/V, Fe/Mo- oder Fe/Fe- Chalkogenolat-Komplexe vorliegen (**Abb. 1.2**).^{10,11} Ein weiteres Beispiel sind Ni/Fe-Chalkogenolatkomplexe in Hydrogenasen (**Abb. 1.3**).¹²

5 G. Henkel, S. Weißgräber, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1382; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1368.

6 K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 649.

7 G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1064.

8 A. Silver, M. Millar, *Chem. Commun.*, **1992**, 948.

9 S. Weißgräber, G. Henkel, *Publikation in Vorbereitung*

10 a) J. L. Schlessman, D. Woo, L. Joshua-Tor, J. B. Howard, D. C. Rees, *J Mol Biol*, **1998**, *280*, 669

b) S. M. Mayer, D. M. Lawson, C. A. Gormal, S. M. Roe, B. E. Smith, *J.Mol.Biol.*, **1999**, *292*, 871.

11 a) S. B. Jang, L. C. Seefeldt, J. W. Peters, *Biochem.*, **2000**, *39*, 641.

b) P. Strop, P. M. Takahara, H.-J. Chiu, H. C. Angove, B. K. Burgess, D. C. Rees, *Biochem.*, **2001**, *40*, 651.

12 a) A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A.L. de Lacey, V.M. Fernandez, E.C. Hatchikian, M. Frey, J.C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996** *118*, 12989.

b) Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoka, *Structure*, **1997**, *5*, 1671.

c) J. W. Peters, W.N. Lanzilotta, B.J. Lemon, L.C. Seefeldt, *Science*, **1998**, *282*, 1853.

d) Y. Higuchi, H. Ogata, K. Miki, N. Yasuoka, T. Yagi, *Structure*, **1999**, *7*, 549.

e) J. W. Peters, *Biochem.*, **1999**, *38*, 12969.

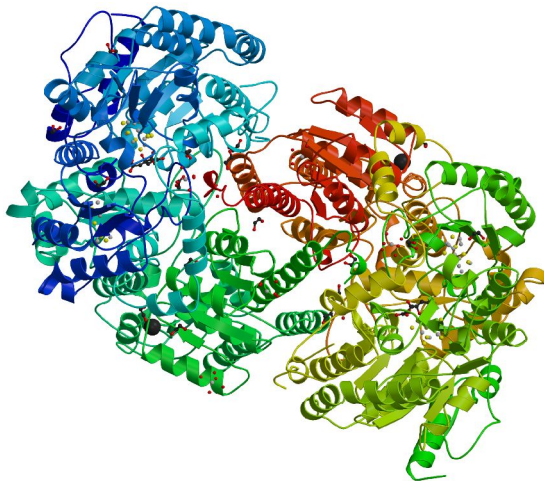


Abb. 1.2: Nitrogenase aus *Klebsiella pneumoniae*

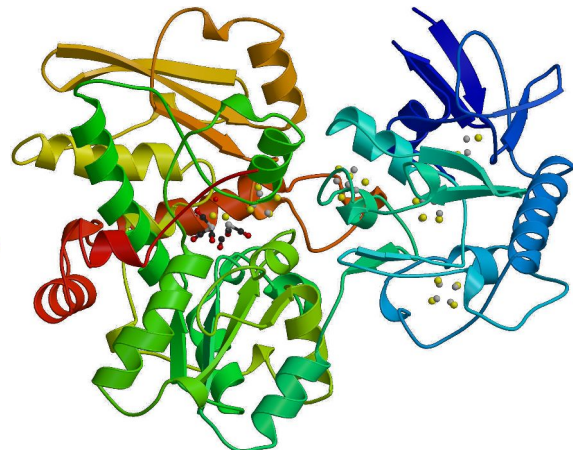


Abb. 1.3: Hydrogenase aus *Clostridium pasteurianum*

Die katalytische Wirkung von heterometallischen Chalkogenolatverbindungen in Enzymen macht diese Komplexe für Synthesechemiker interessant, sie liefert aber auch Perspektiven für einen industriellen Einsatz. Durch Darstellung und Stabilisierung eines Katalysators, der an die reaktiven Zentren dieser Enzyme angelehnt ist, könnten industrielle Verfahren revolutioniert werden. So erfolgt die Ammoniaksynthese in Nitrogenasebakterien bei normalem Druck und Raumtemperatur, im industriellen Einsatz nach dem Haber/Bosch-Verfahren müssen Drücke von min. 200 bar und Temperaturen von ca. 500°C aufgewendet werden.

1.1.2 Werkstofftechnische Aspekte

Die Fachrichtung der Werkstoffkunde interessiert sich für heterometallische Precursoren, in denen bereits das gewünschte Metallverhältnis der Zielverbindung auf molekularer Ebene vorliegt. Die Umsetzung derartiger Verbindungen ist effizienter als die von schwierig zu homogenisierenden Substanzgemischen. Von großem Interesse sind Chalkogenid-Verbindungen von Elementen der zweiten Nebengruppe, auch als II/VI-Halbleiter in der Halbleitertechnik bezeichnet. Insbesondere in der Lasertechnik spielen derartige Chalkogenidphasen eine große Rolle. So basieren die nahezu alle derzeit technisch umgesetzten Lösungen zur Erzeugung grünen Laserlichts auf Zn-Chalkogenidverbindungen. Die Stellung einiger Übergangsmetallchalkogenid-Verbindungen in Bezug auf die mit ihnen erzielbare Wellenlänge läßt sich aus der sogenannten „Landkarte der

Verbindungshalbleiter

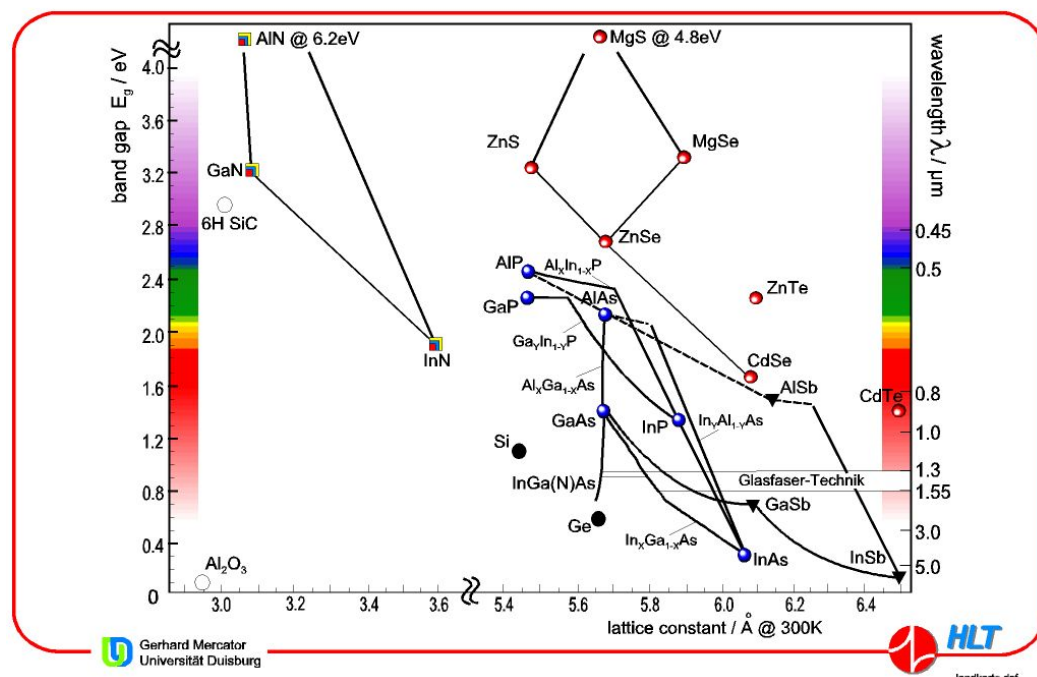


Abb. 1.4: Landkarte der II/VI- und III/V- Verbindungshalbleiter

II/VI- und III/V- Verbindungshalbleiter“ ablesen. (Abb. 1.4) Sie bringt Bandlücken und Gitterkonstanten der entsprechenden halbleitenden Verbindungen in Bezug zueinander. Die eingezeichneten Linien zwischen einzelnen Verbindungen zeigen die Möglichkeit, zwischen diesen Reinphasen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen zu erzeugen. Auf diesem Weg ist der Energiebetrag der Bandlücke und damit verbunden die Emissionwellenlänge gezielt einstellbar. Die angesprochenen Zn-Verbindungen besetzen das Frequenzspektrum von 550-350 nm.

Die Darstellung dieser Verbindungstypen bzw. die Wachstumsprozesse auf Wafern erfolgen durch den Einsatz leicht flüchtiger, definiert in die Gasphase überführbarer Vorstufen.¹³ Hier könnte die Chalkogenolatkemie auch in Zukunft Impulse geben.

1.1.3 Bekannte heterometallische Chalkogenolatkomplexe

Obwohl diese Substanzklasse viel Beachtung findet, sind bis heute nur punktuelle Syntheserfolge bekannt. Nach wie vor ist der Zugang zu diesen Verbindungen schwierig, eine allgemeine, umfassende Synthesestrategie ist nicht bekannt.

¹³ P. Velling, *Progress of Crystal Growth and Characterization of Materials.*, 2000, 41, 85.

Die wenigen bekannten Beispiele dieser heterogenen Verbindungsklasse stehen nicht in einem gemeinsamen Kontext. So erwiesen sich fast alle Versuche, derartige Verbindungen nach klassischen Methoden der Chalkogenolatchemie zu synthetisieren, als wenig erfolgreich. Die im folgenden angeführten Beispiele sollen einen Eindruck davon vermitteln, wie groß die Variabilität dieser Verbindungsklasse sowohl bei der Struktur als auch bei der Art der Zentralatome ist.

1.1.4 Heterometall Cubane

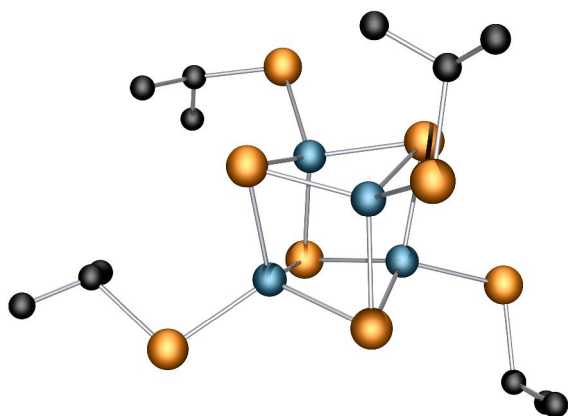


Abb. 1.5: Das Anion $[\text{Fe}_4\text{Se}_4(\text{Se}'\text{Pr})_4]^{2-}$ ohne H-Atome

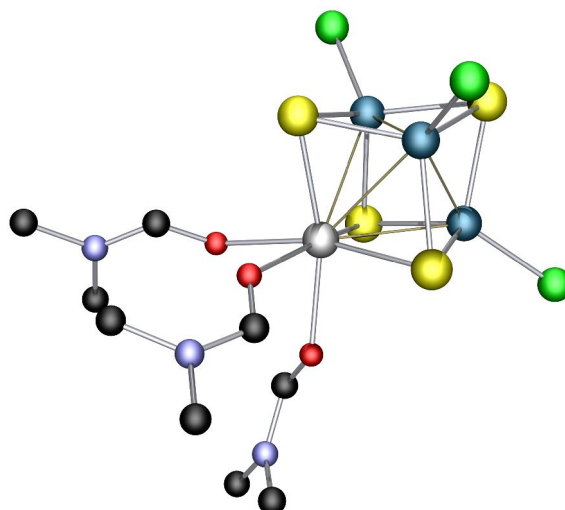


Abb. 1.6: $[\text{V}((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{O})_3\text{Fe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3]$ ohne H-Atome

Als eines der bereits erfolgreich untersuchten Gebiete sind die so genannten *Heterometallcubane* zu nennen, die zu den ersten strukturell untersuchten Heterometall-Chalkogenolatkomplexen gehören. Sie entstammen der Suche nach geeigneten Modellverbindungen für die aktiven Zentren der Cofaktoren in Fe/Mo- bzw. Fe/V-Nitrogenasen. Die dabei gefundenen Verbindungen gingen von den sogenannten *Fe-Cubanen* oder *Fe-Defektcubanen* aus und wurden durch Substitution oder Einbau von Heterometallen dargestellt (Abb. 1.5). Exemplarisch seien hier die Verbindungen $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_3(\text{CO})_3]$, $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{VFe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_3\text{Cl}_3]$ und $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_3(\text{Tp})]$ (Tp = Hydrotris(pyrazolyl)borat) vorgestellt, bei denen Vanadium bzw. Molybdän oktaedrisch ko-

ordiniert ist (**Abb. 1.6**).^{14,15,16} Das Fe_3S_4 -Defektcuban-Gerüst kann in diesen Fällen als ein tripodaler Chelatligand aufgefaßt werden. Durch Einbau von Metallen wie V, Mo, W und später auch Re gelang es, verbrückte Systeme mit zwei Heterometall-Cubanen zu synthetisieren. Die Verbrückung dieser Systeme kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: Verbindungen des Typs $[\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SEt})_9]^{4-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$ und Re) bestehen aus zwei $[\text{MFe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_3]$ -Fragmenten (**Abb. 1.7**).^{17,18,19,20} Die Fe-Atome werden in diesen Einheiten tetraedrisch von jeweils drei Sulfid- und einem Thiolatschwefelatom koordiniert. Die Nichteisenmetalle sind an drei Sulfidschwefelatom gebunden. Die Verknüpfung erfolgt über drei μ_2 -Thiolatfunktionen, die an beide Heterometalle binden und deren oktaedrische Koordination vervollständigen. Die beiden MS_6 -Oktaeder sind über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft.

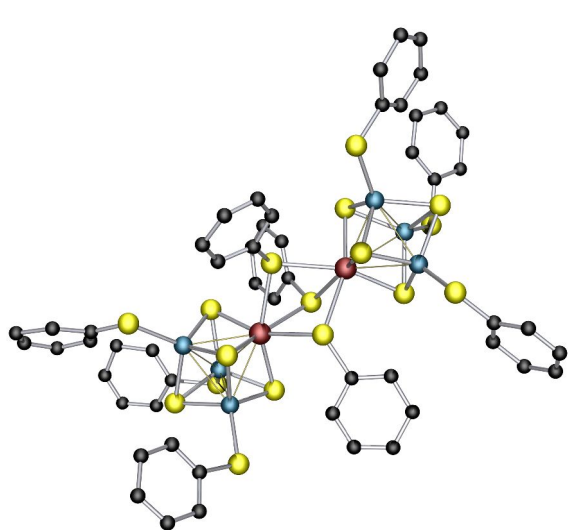


Abb. 1.7: $[\text{M}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SEt})_9]^{4-}$ ohne H-Atome.

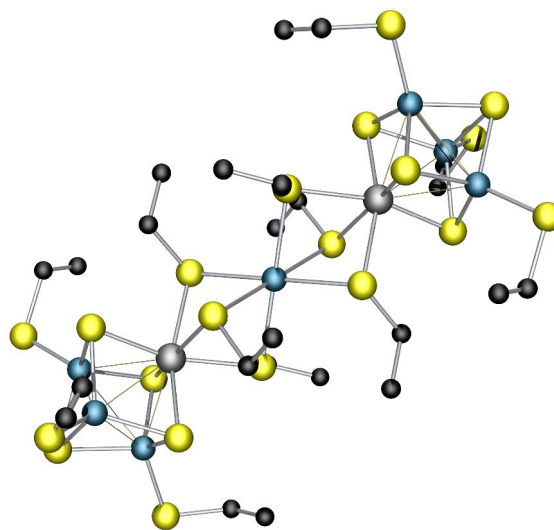


Abb. 1.8: $[\text{Re}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SEt})_{12}]^{2-/3-}$ ohne H-Atome.

Die Komplexanionen der allgemeinen Summenformel $[\text{M}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{SEt})_{12}]^{2-/3-}$ weisen ein anderes Verknüpfungsprinzip auf (**Abb. 1.8**).^{21,22} Zwei Heterocuban-Einheiten der Zusammensetzung $[\text{MFe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_6]$ sind über ein weiteres Fe-Atom miteinander verbunden.

14 D. Coucouvanis, S. Al-Ahmad, A. Salifoglou, W. R. Dunham, R. H. Sands, *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, **1988**, 27, 1353.

15 J. A. Kovacs, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 702.

16 D. V. Fomitchev, C. C. McLauchlan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 958.

17 W. Cen, S. C. Lee, J. Li, F. M. MacDonnell, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9515.

18 T. E. Wolff, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4140.

19 G. Christou, C. D. Garner, R. M. Miller, T. J. King, *J. Inorg. Biochem.*, **1979**, 11, 349.

20 S. Ciurli, M. Carrie, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3493.

21 S. Ciurli, M. J. Carney, R. H. Holm, G. C. Papaefthymiou, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2696.

22 K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 430.

Dieses Fe-Atom wird oktaedrisch von den sechs an die Heteroatome gebundenen Thiolatfunktionen koordiniert. Die beiden MS_6 - und der FeS_6 -Oktaeder weisen jeweils eine gemeinsame S_3 -Dreiecksfläche auf. Die durch die beiden Nichteisenmetalle definierten Raumdiagonalen der *Cubane* liegen zusammen mit dem verbrückenden Fe-Atom auf einer gemeinsamen dreizähligen Achse.

1.1.5 Heterometallchalkogenolatverbindungen ohne Cubanbeteiligung

Im weiteren gibt es nur wenige Beispiele für Heterometall-Systeme ohne *Cuban*-Substruktur. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden mit den Komplex-Anionen $[Au_3Cu_3(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$, $[Au_2Cu_4(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$ und $[Au_2Ag_4(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$ beschrieben, bei denen linear koordiniertes Au neben trigonal koordiniertem Cu bzw. Ag vorliegt (Abb. 1.9 und 1.10).²³

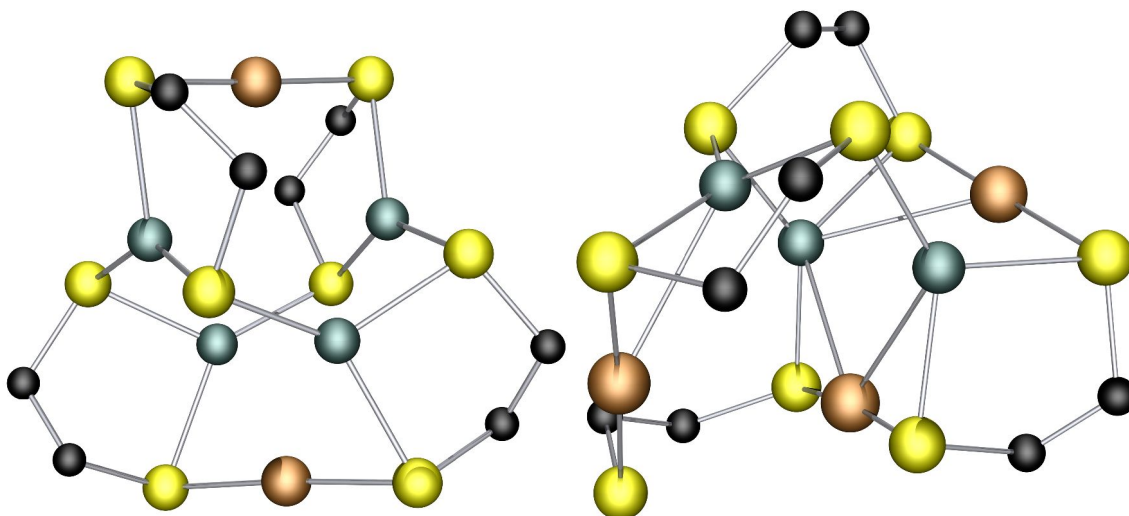


Abb. 1.9: $[Au_2Cu_4(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$ ohne H-Atome.

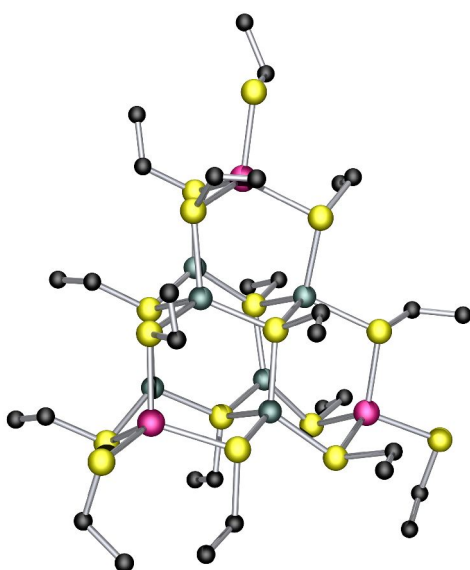
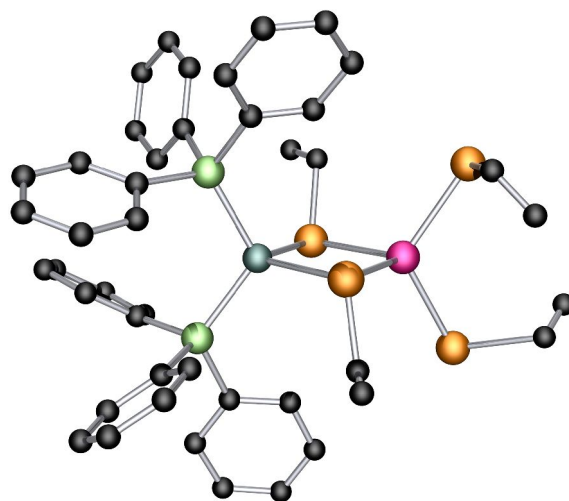
Abb. 1.10: $[Au_3Cu_3(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$ ohne H-Atome.

Heterometall-Chalkogenolatverbindungen, die von diesen Strukturtypen deutlich abweichen, finden sich bei den Verbindungen $[Ln_2M_2(EPh)_8L_6]$ ($Ln = Eu, Sm$; $M = Zn, Cd, Hg$; $E = S, Se$; $L = py, THF$) und $[EuZn(SePh)_4(THF)_4]$.^{24,25} Die Lanthanoiden sind hier

23 G. Henkel, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. Saatkamp, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1326.

24 M. Brewer, J. Lee, J.G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5919.

25 M. Berardini, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5327.

Abb. 1.11: $[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_{16}]^-$ ohne H-Atome.Abb. 1.12: $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SEt})_4]$ ohne H-Atome.

pentagonal-bipyramidal und Zn, Cd oder Hg tetraedrisch koordiniert.

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, daß Heterometallchalkogenolat-Komplexe durch gezielte Umsetzung von homometallischen Verbindungen mit anderen Metallkomponenten synthetisiert werden können. So bildet sich bei Reaktion von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ mit dem einkernigen, tetraedrischen Komplex $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{In}(\text{SEt})_4]$ das Heterometall-Komplexanion $[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_{16}]^-$ (Abb. 1.11).²⁶ Aus struktureller Sicht ist die Verbindung ein Vertreter der sogenannten *Superadamantane*, eine Art Kondensat mehrerer adamantanartiger Struktureinheiten. Durch Reaktion von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{In}(\text{SEt})_4]$ mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{MeCN})_2]^+$, erhält man $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SEt})_4]$ und bei Verwendung des entsprechenden Indiumselenolat-Komplexes die isotype Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SeEt})_4]$, bei denen jeweils beide Metalle tetraedrisch koordiniert sind (Abb. 1.12).²⁷ Insbesondere der Selenolatkomplex verdient Aufmerksamkeit, da er als technische Vorstufe des photovoltaischen Materials CuInSe_2 genutzt werden kann.

Von den oben beschriebenen heterometallischen Verbindungen strukturell deutlich anders aufgebaute Strukturen wurden für die Komplexe der Summenformel $[(^t\text{BuNC})_4\text{Mo}(\mu\text{S}^t\text{Bu})_2\text{CuBr}]$ und der allgemeinen Summenformel $[(\text{PPh}_3)\text{Cu}(\mu\text{SR})_3\text{M}(\mu\text{SR})_3\text{Cu}]$

26 W. Hirpo, S. Dhingra, M. G. Kanatzides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 557.

27 W. Hirpo, S. Dhingra, A. C. Sutorik, M. G. Kanatzides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1597.

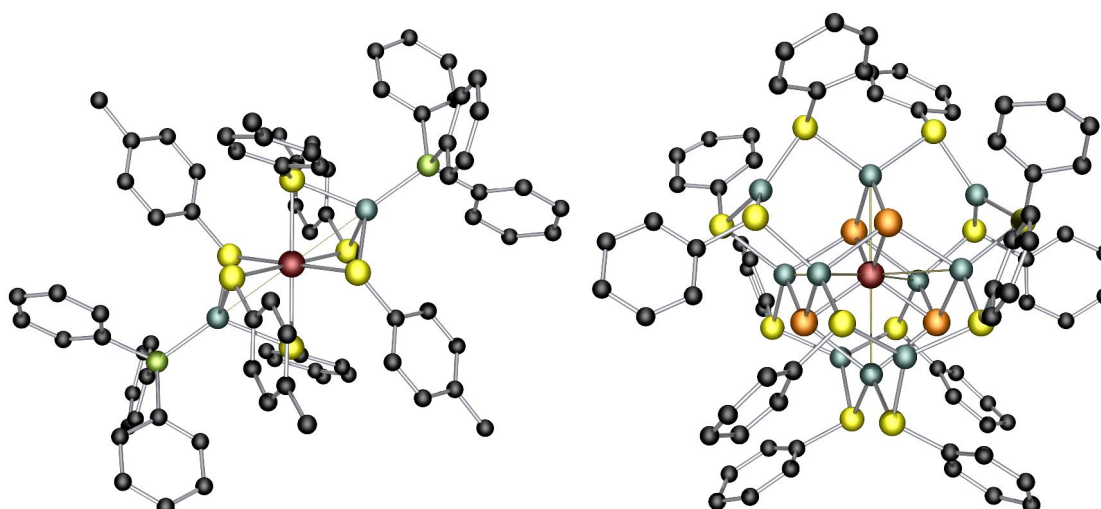


Abb. 1.13: $[(PPh_3)_3Cu(\mu SR)_3Mo(\mu SR)_3Cu(PPh_3)]$,
ohne H-Atome.

Abb.1.14: $[MoCu_{10}Se_4(SPh)_{12}]$ ohne H-Atome.

(PPh_3)] ($M = Mo, W$; $R = {}^pTol, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, C_6H_4Br-4$) beschrieben (Abb. 1.13).^{28,29} In der zuerst genannten Verbindung ist ein $Mo(BuNC)_4(\mu S'Bu)_2$ -Oktaeder über eine gemeinsame Kante mit einem planaren $Cu(\mu S'Bu)_2Br$ Dreieck verbunden. Bei den Strukturen, die nach der zweiten Summenformel aufgebaut sind, handelt es sich um Verbindungen, in denen ein Oktaeder mit einem Tetraeder über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind. Dieses Verknüpfungsprinzip ist bisher bei heterometallischen Chalkogenolatverbindungen einzigartig.

Eine ebenfalls aus Mo und Cu aufgebaute höhernukleare heterometallische Struktur ist mit $MoCu_{10}Se_4(SPh)_{12}$ beschrieben, bei der ein zentrales Mo-Atom tetraedrisch von Selen umgeben ist (Abb. 1.14).³⁰ Dieser $MoSe_4$ -Tetraeder wird von einem Cu_6 -Oktaeder durchdrungen. Die Cu-Atome des Oktaeders sind ihrerseits von jeweils zwei Se- und S-Atomen tetraedrisch koordiniert. Über vier der acht Cu_6 -Oktaederflächen ist ein weiteres trigonal planar koordiniertes Cu-Atom positioniert. Durch Umsetzung von 2-Propanchalkogenolat als sekundäres Alkyligandensystem mit Nebengruppenmetallsalzen konnte ein besonders geeignetes Edukt (Abb. 1.15) für die elegante Synthese weiterer heterometallischer Chalkogenolat/Chalkogenid-Komplexe dargestellt werden. Die Synthese und Isolierung geeigneter homometallischer 2-Propanchalkogenolatkomplexe und anschließender gezielter Reaktion mit Salzen anderer Metalle, meist in Form ihrer

28 N. C. Payne, N. Okura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 245.

29 P. M. Boorman, H. B. Kraatz, M. Parvez, T. Ziegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 433.

30 M. Hong, Q. Zhang, R. Cao, D. Wu, J. Chen, W. Zhang, H. Liu, J. Lu, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6251.

Halogenide oder Acetate, führte zu Verbindungen mit neuartigen Verknüpfungsprinzipien zwischen tetraedrisch und trigonal-planar koordinierenden Metallen.³¹

Die Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ mit CuCl ergibt das Anion $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$, dessen Struktur als *truncated adamantane* beschrieben werden kann (**Abb.: 1.16**).³²

Hierbei wird Bezug genommen auf die hinreichend bekannte *adamantanartige* $[\text{M}_4\text{ER}_{10}]^{2-}$ Struktur (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; E = S, Se, Te), in der nun ein tetra-

ME_4 -Koordinations-tetramer durch ein trigonal-planares CuE_3 -Fragment ausgetauscht wird. Der Versuch, diese Verbindung auf den gruppenhomologen Selenliganden zu übertragen, ergab überraschende Ergebnisse. Neben dem mit der Thiolatverbindung isotypen *Heteroadamantan* konnte ein strukturell bis dato unbekanntes Komplexanion, $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$, isoliert und charakterisiert werden (**Abb. 1.17**).³³ Das Anion weist als Be-

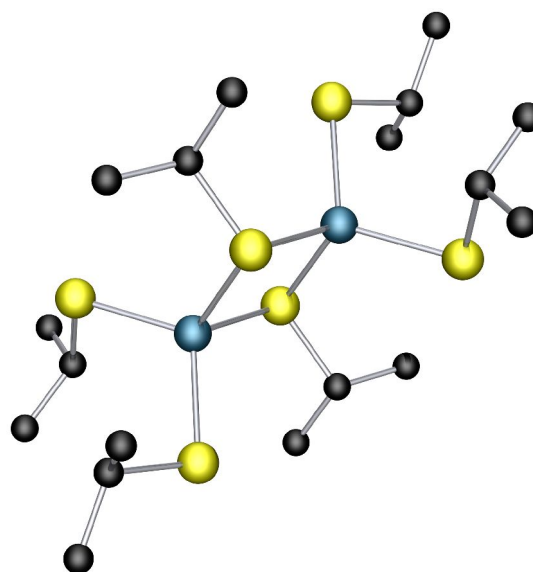


Abb. 1.15: Das Anion $[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ ohne H-Atome.

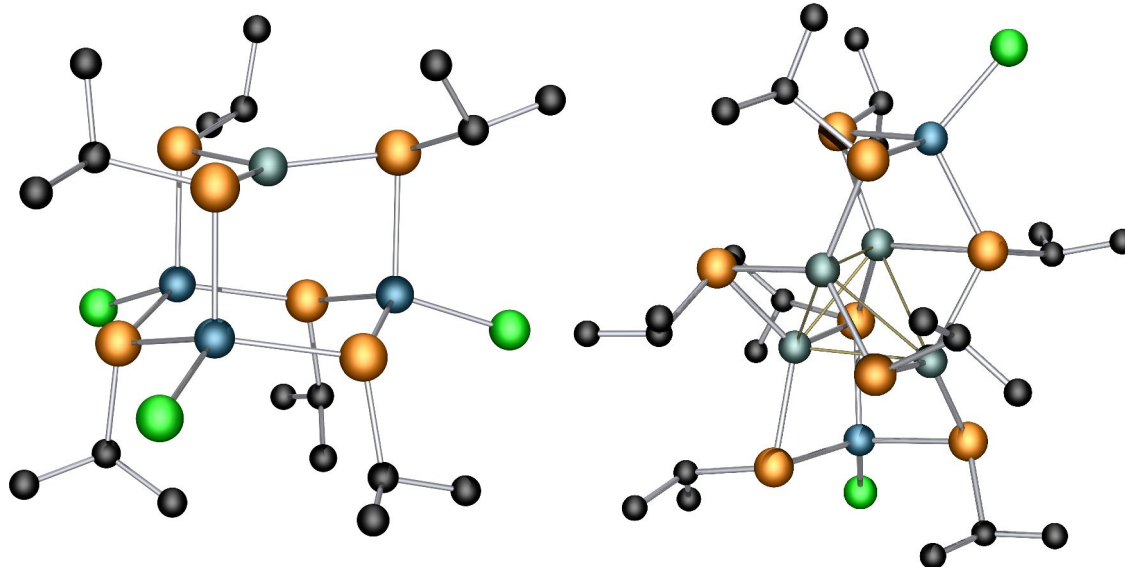


Abb. 1.16: Das Anion $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ ohne H-Atome.

Abb. 1.17: Das Anion $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ ohne H-Atome.

31 R. Hauptmann, J. Lackmann, C. Chen, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 1084.

32 H. O. Stephan, G. Henkel, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.*, **1997**, 67.

33 J. Lackmann, R. Hauptmann, S. Weißgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 1995.

sonderheit neben vier μ_2 -Selenolatbrücken zwei weitere verbrückende μ_3 -Selenolate auf, die die beiden unterschiedlichen Metall-Atome miteinander verbinden. Dieser hohe Verbrückungsgrad ist bisher zwischen zwei verschiedenen Metallen in der Selenolatchemie noch nicht beobachtet worden. Auch bei homometallischen Strukturen gibt es meines Wissens nur zwei weitere Komplexe, die Selenolat mit einem derart hohen Verknüpfungsgrad aufweisen. In den angesprochenen Verbindungen der Summenformeln $[\text{Cu}_6(\text{SeAr})_6]$ (Ar = 2,4,6- $\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) und $[\text{Os}_5(\text{SePh})(\text{CO})_{15}]$ liegen allerdings keine Alkanselenolate vor (Abb. 1.18 und 1.19).^{34,35}

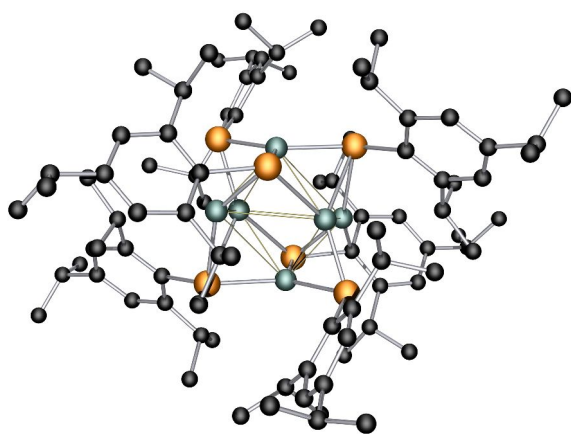


Abb. 1.18: $[\text{Cu}_6(\text{SeAr})_6]$ (Ar = 2,4,6- $\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) ohne H-Atome.

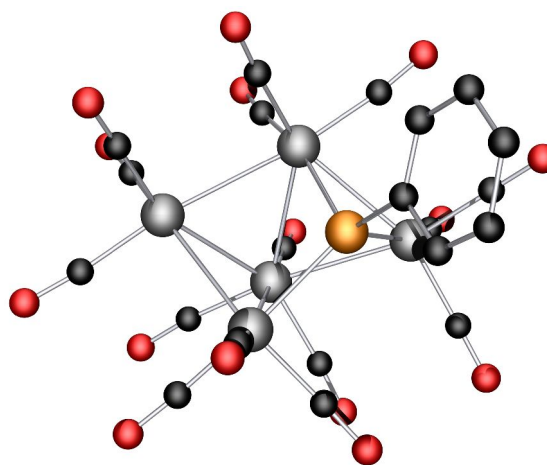


Abb. 1.19: $[\text{Os}_5(\text{SePh})(\text{CO})_{15}]$ ohne H-Atome.

1.1.6 Chalkogenolatkomplexe mit M_8 -Metallwürfeln

Ebenfalls als Ergebnis dieser Synthesestrategie konnten Metallwürfel-Anionen der Summenformel $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{E}^i\text{Pr})_{12}\text{E}]^{2-}$ (E = S, Se) durch Reaktion von $[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ mit Cu(I)-halogeniden erhalten werden.^{36,37,38} Bemerkenswertes Kriterium dieser Verbindungen ist, daß die vier Mn^{2+} -Ionen die Vervollständigung ihrer tetraedrischen Koordination über ein zentrales im Metallwürfel befindliches Chalkogenid-Ion erzielen und nicht, wie sonst

34 D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmaker, M. Anthamatten, R. Glaser, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 1011.

35 T. M. Layer, J. Lewis, A. Martin, P. R. Raithby, Wing-Tak Wong, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *444*, 57

36 H. O. Stephan, G. Henkel, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 501.

37 H. O. Stephan, M. G. Kanatzidis, G. Henkel, *Angew. Chem*, **1996**, *108*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2135.

38 J. Lackmann *Diplomarbeit*, Universität Duisburg, **1997**.

üblich, über eine terminale Ligandierung. Der Würfel kann als Korpus aus zwei ineinander geschobenen Cu_4 - und Mn_4 -Tetraedern beschrieben werden, von denen das Mn_4 -Tetraeder kleiner ist, so daß die Mn-Atome im Bindungslängenbereich des zentralen μ_4 -Chalkogenidions liegen. (Abb. 1.20)

Weitere Metallkäfig-Strukturen mit gemischtmetallischer Zusammensetzung und Chalkogenolat/Chalkogenid-Ligandensphäre sind meines Wissens nicht bekannt, jedoch gibt es in der Literatur Beschreibungen von vergleichbaren Verbindungen mit homometallischem Aufbau. Da dieses Strukturprinzip für die weitere Diskussion im Rahmen dieser Dissertation von Interesse ist, soll hier ein kurzer Überblick über diese Verbindungen erfolgen. M_8 -Metallwürfel finden sich in den Kupferverbindungen der Summenformeln $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{C}_4\text{O}_2)_6]^{4-}$ und $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{CC}(\text{R})_2)_6]^{4-}$ (R = CN, COOC_2H_5).³⁹ Die beiden S-Atome des Liganden verbrücken jeweils zwei benachbarte Metallwürfelkanten. Die Verbindungen weisen kein im Würfelzentrum liegendes Chalkogenidion auf. Die Komplexe $[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{E})]$ (E = S, Se) zeigen strukturelle Merkmale, die auch in den von

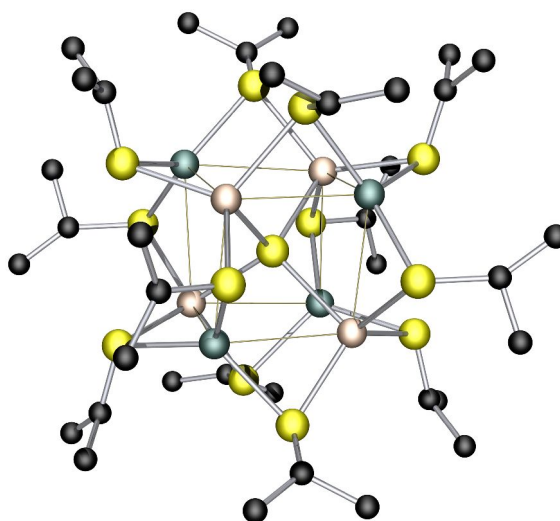


Abb. 1.20: Das Anion $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{S}'\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ ohne H-Atome.

Abb. 1.21: $[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{E})]$ ohne H-Atome. der Arbeitsgruppe *Henkel* dargestellten und

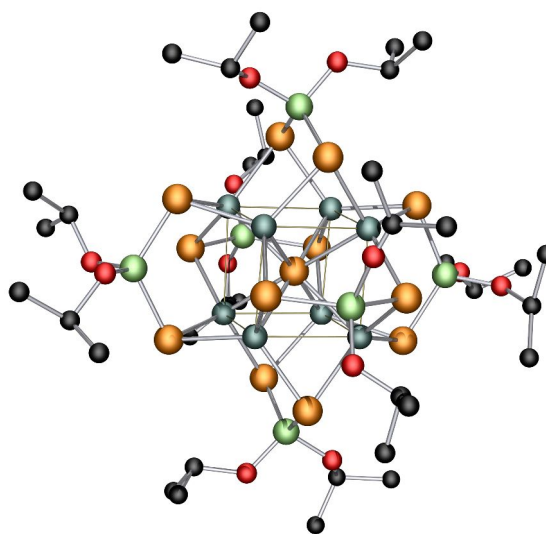


Abb. 1.21: $[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{E})]$ ohne H-Atome.

charakterisierten heterometallisch aufgebauten, würfelförmigen Chalkogenolat/ Chalkogenid-Komplexen zu finden sind. So haben beide Anionen sowohl ein den M_8 -

39 a) L. E. McCandlish, E. C. Bissell, D. Coucouvanis, J. P. Fackler, K. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 7357.

b) F. J. Hollander D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 6268.

Metallwürfel umgebendes E_{12} -Ikosaeder, als auch ein zentrales μ_8 -Chalkogen- bzw. Halogen-Atom (**Abb. 1.21**).⁴⁰

Das Kation $[\text{Cu}_{14}(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{12}\text{Cl}]^{7+}$ baut sich aus einem Cu^{I}_8 -Würfel mit zentralem μ_8 -Chlor-Atom und einer den Würfel umgebenden ikosaedrischen μS -Ligandensphäre auf. Das S_{12} -Ikosaeder ist wiederum in einen Cu^{II}_6 -Oktaeder eingeschrieben.⁴¹ Ein weiterer anionischer Komplex mit $\text{Cu}_{14}\text{S}_{12}$ -Gerüst ist mit dem D-penicillaminato-Liganden $(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COO})\text{NH}_2)^{2-}$ bekannt.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_5[\text{Ag}_8\text{Ni}_6(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_{12}\text{Cl}]_3$, eine den Cu_{14} -Thiolatverbindungen verwandte Struktur weist einen würfelförmigen Ag_8 -Kern auf, in dessen Zentrum sich ebenfalls ein μ_8 -Chlor-Atom befindet. Die Verbindung besitzt an Stelle des Cu^{I}_8 -Würfels einen aus acht Ag-Atomen aufgebauten Würfel und an Stelle des äußeren Cu^{II}_6 -Oktaeders ein entsprechend aufgebautes Ni_8 -Oktaeder (**Abb. 1.22**).⁴² Strukturen mit Ag_8 -Würfel und einem äußeren Pd_6 -Oktaeder sind beschrieben, aber röntgendiffraktometrisch noch nicht untersucht.

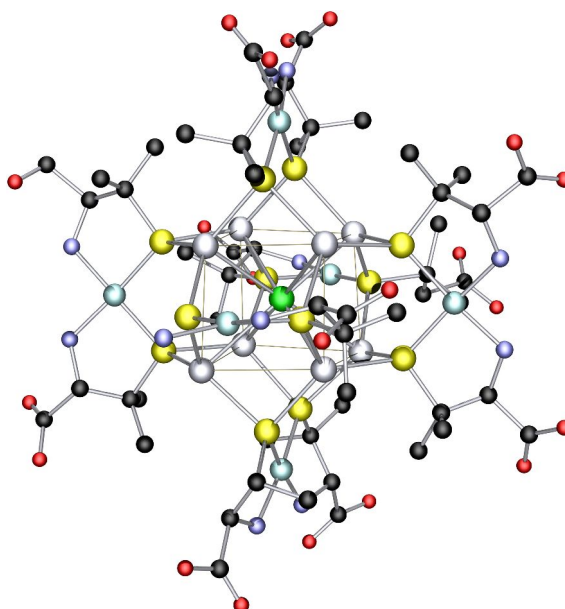


Abb. 1.22: $[\text{Ag}_8\text{Ni}_6(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_{12}\text{Cl}]$, ohne H-Atome.

Vom Cobalt ist das vierfach negativ geladene Anion $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$ bekannt (**Abb. 1.23**).⁴³ Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verknüpfungsprinzipien liegen in diesem Strukturtyp weder kantenverknüpfende Liganden noch ein zentrales μ_8 -Atom vor.

40 C. W. Liu, T. Stubbs, R. J. Staples, J. P. Fackler jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9778.

41 H. J. Schugar, C. C. Ou, J. A. Thich, J. A. Potenza, T. R. Felthouse, M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, W. Furey, R. A. Lalancette, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 543.

42 P. J. M. W. L. Birker, J. Reedijk, G. C. Verschoor, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2877.

43 G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1744.

Über jeder Würfel­fläche des Co_8 -Kerns ist jeweils ein μ_4 -Sulfidion positioniert und an den Würfecken sind terminale Phenylthiolate gebunden.

Würfel­förmige Ni_8 -Verbindungen mit Chalkogenolatligandensphäre sind nicht bekannt. Allerdings sind in der Literatur Strukturen mit Chalkogenbeteiligung wie der Sulfidokomplex $[\text{Ni}_8\text{S}_6(\text{PPh})_8]$ beschrieben.⁴⁴ Die Verbindung ist strukturell mit

dem zuvor beschriebenen Co-Komplex verwandt und weist wie diese über Würfel­flächen positionierte μ_4 -Schwefelatome auf. Die tetraedrische Koordination der Ni-Atome wird durch terminale Triphenylphosphin-Liganden vervollständigt.

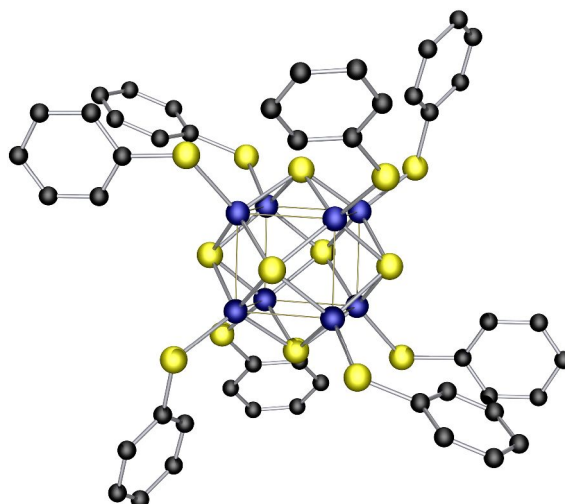


Abb. 1.23: Das Anion $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$ ohne H-Atome.

44 a) D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 160; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 160.

b) D. Fenske, J. Magull, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 121.

2 Frage- und Aufgabenstellung

Die von der Arbeitsgruppe *Henkel* synthetisierten Mn/Cu und Fe/Cu Chalkogenolat-Verbindungen zeigen mit ihrer strukturellen Topologie neue Vergleichsmöglichkeiten zwischen der Thiolat- und der Selenolatchemie. Obwohl dargestellte Komplexe beim Übergang von S zu Se oftmals strukturelle Analogien zeigen, ergeben sich bei einigen Verbindungsklassen interessante topologische Abweichungen, die auf ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten hinweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit, die eine konsequente Weiterführung der bereits in meiner Diplomarbeit begonnenen Forschung darstellt, soll insbesondere dieser Aspekt beleuchtet werden.

Es ergeben sich folgende Fragestellungen:

1. Sind mit der von uns entwickelten Synthesestrategie zur Darstellung von Mn/Cu und Fe/Cu-Chalkogenolatverbindungen auch entsprechende Zn/Cu-Komplexe darstellbar?
2. Werden die strukturellen Eigenschaften der neuen Zn/Cu-Komplexe denen der bekannten Mn/Cu- und Fe/Cu-Chalkogenolatverbindungen entsprechen?
3. Ist es mit der gleichen Synthesestrategie auch möglich, Metalle unterschiedlicher Koordinationssphären miteinander zu verknüpfen?

Anhand der Fragestellungen sollen im Rahmen dieser Dissertation folgende Aufgabengebiete untersucht werden:

1. Darstellung und Charakterisierung von Zn/Cu-Verbindungen und Vergleich mit verwandten Verbindungen.
2. Erweiterung des Synthesekonzeptes auf andere Systeme, insbesondere Heterometallverbindungen, die kein Cu enthalten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der bearbeiteten Verbindungsklassen werden alle Umsetzungen entweder in Glasapparaturen mittels Schlenk-Technik oder in Handschuhkästen unter Inertgasatmosphäre (N_2 99.996 %) durchgeführt. Alle Lösungsmittel werden vor der Verwendung getrocknet und entgast.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle der untersuchten Verbindungen wurden mit Schliff fett an der Spitze einer Glaskapillare befestigt und in einem Stickstoffstrom auf ca. -140 °C gekühlt. Die bei dieser Temperatur gemessenen Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen *Siemens-P4RA*-Vierkreisdiffraktometer (Drehanode, MoK_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler), bzw. für die Verbindungen $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ und $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se]$ mit einem *Bruker Nonius Kappa CCD SR591*-Diffraktometer (Drehanode, MoK_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator, CCD-Flächenzähler) registriert. Aus der ersten Rotationsaufnahme wurden zehn Reflexe ausgemessen und ihre Positionen verfeinert. Daraus berechnete sich eine erste Orientierungsmatrix sowie vorläufige Gitterkonstanten. Anschließende Achsaufnahmen dienten zur Überprüfung der Symmetrie und Qualität des Meßkristalls. Die endgültigen Gitterkonstanten ergaben sich durch Verfeinerung von 18 Hochwinkelreflexen. Nach jeweils 99 Reflexen wurde ein Referenzreflex gemessen. Die Intensität dieser Reflexe diente während der Datenerfassung zur Kontrolle der Orientierung und des Streuvermögens des Kristalls. Die gemessenen Intensitäten wurden nach empirischen Absorptionskorrekturen (ψ -Scans) durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu relativen Strukturamplituden reduziert. Anschließend wurden unter Beachtung der systematischen Auslöschungen mög-

liche Raumgruppen ermittelt. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung direkter Methoden. Die erhaltenen Startmodelle konnten durch wiederholte Verfeinerungszyklen und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden. Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Atomformfaktoren für freie Neutralatome (Fe, C, N, P, S, Cl, Br, I) und sphärisch gebundene Atome (H), sowie die bei den Nicht-Wasserstoffatomen zu berücksichtigenden Beiträge der anomalen Dispersion, wurden einschlägigen Tabellenwerken entnommen.⁴⁵ Als Maß für die Güte der Anpassung des Strukturmodells an die Meßwerte dienen die Residualwerte, die definiert sind als:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad < 3.1 >$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad < 3.2 >$$

3.2.2 Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektren wurden mit einem Gerät der Firma *Perkin-Elmer* (Spektrophotometer 554) erstellt. Die Messung erfolgte in luftdicht verschlossenen Quarzglas-*küvetten* mit einer Schichtdicke von 1 cm bzw. 0.1 cm gegen reines Lösungsmittel als Referenz.

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes ($E = \varepsilon \cdot c \cdot d$) wurde der molare dekadische Extinktions-Koeffizient ε aus der gemessenen Extinktion E , der Konzentration der Lösung c und der Schichtdicke d der *Küvette* berechnet.

⁴⁵ J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Band 4*, Kynoch Press, Birmingham, 1974.

3.2.3 *¹H-NMR-Spektroskopie*

Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Gerät der Firma *Bruker* (DRX 500) aufgenommen. Die Einstrahlfrequenz beträgt 500.13 MHz. Die Shifts wurden in ppm angegeben und das Signal der Restprotonen der jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet.

3.2.4 *Ramanspektroskopie*

Die Ramanspektren wurden mit dem FT-Tube-Corner-Spektrometer „Bruker RFS 106/S“ mit Nd-YAG-Laser, Anregungswellenlänge: 1.06 µm, aufgenommen. Die Präparation der Substanzen erfolgte in Glaskapillaren, bei der Verbindung (BnMe₃N)₂[Zn₄Cu₄(SⁱPr)₁₂S] wurde als Probengefäß der zur Kristallisation der Verbindung benutzte Schlenkkolben verwendet.

3.2.5 *Differentialthermocalorimetrie DTC*

Die DTC-Experimente wurden an einem *Differential Scanning Calorimeter -2c* der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Für die Experimente wurden 30 bis 70 mg der zu untersuchenden Substanz unter Inertatmosphäre in einem Autoklaven aus Edelstahl eingeschlossen. Die Probe wurde um 0.5 K pro Minute von Raumtemperatur bis 185 K abgekühlt und anschließend mit 0.5 K pro Minute wieder auf Raumtemperatur aufgeheizt. Simultan dazu wurde ein zweiter leerer Autoklav mit abgekühlt und anschließend aufgeheizt. Mit Hilfe der gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen Proben-Autoklaven und Leerautoklaven wurde ein Wärmefluß/Temperatur-Diagramm erstellt.

3.2.6 *Elementaranalysen*

Die Elementaranalysen wurden in der Zentralen Analytik des Fachbereichs Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg durchgeführt. Sie erfolgten unter Verwendung eines Elementaranalysators der Firma *Carlo Erba*, Modell 1106. Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach *Pregl* und *Dumas*. Die

Verbrennungsgase wurden mit einer Chromatographiesäule (Porapeak QS) aufgefangen, eluiert und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Schwefel wurde an einem WO_3 -Katalysator in Schwefeldioxid umgewandelt, in einer Chromatographiesäule bei 80 °C abgetrennt, eluiert und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Die Genauigkeit der so ermittelten Werte beträgt im allgemeinen: Kohlenstoff ± 0.2 %, Wasserstoff ± 0.1 %, Sauerstoff ± 0.2 %, Stickstoff ± 0.1 %, Schwefel ± 0.2 %

Da alle hier hergestellten Substanzen sehr luftempfindlich sind, wird eine Reproduzierbarkeit und Genauigkeit von ± 3 % des theoretischen Wertes als ausreichend angesehen.

3.2.7 Röntgenfluoreszenzanalyse RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden auf einem Gerät des Typs *Isis* der Firma *Oxford* durchgeführt.

3.3 Ausgangsverbindungen

3.3.1 Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herkunft, Reinheit, Trocknung
Aceton	Riedel-de-Haën, >99.5%, über Molsieb 4Å gelagert
Acetonitril	Riedel-de-Haën, >99.5%, über Molsieb 4Å gelagert
Dichlormethan	Riedel-de-Haën, >99.5%
Diethylether	Fluka, über Na erhitzt und destilliert, über Molsieb 4Å gelagert
Ethanol	Fluka, >98%, reinst
2-Propanol	Riedel-de-Haën, >99%, über Molsieb 4Å gelagert
Methanol	Merck, technisch, über Mg getrocknet
Polyethylenglycol	Merck, (mittlere molare Masse 200)

3.3.2 Sonstige Chemikalien

Substanz	Herkunft, Konzentration/Reinheit
Benzyltrimethylammoniumbromid	Fluka, >98.5%
2-Brompropan	Fluka, >98%
Bromwasserstoffsäure	Merck, 48%ige Lösung
Chlorwasserstoffsäure	Riedel-de-Haën, >35%
Dimethyldisulfid	Fluka, >97%
Eisen(II)-chlorid	Janssen, >98%
Hydrazinhydrat	Merck, >99%
Kupfer(I)-acetat	Merck, >99%
Kupfer(II)-chlorid	Merck, >99%
Magnesiumsulfat	Apolda, >99%
Mangan(II)-carbonat	Alfa, >99%
Mangandecacarbonyl	Alfa; >98%
Molybdänhexacarbonyl	Alfa; >98%

Molybdän(V)-chlorid	<i>Merck, >99%</i>
Natrium	<i>Degussa, technisch</i>
Natriumhydroxid	<i>Riedel-de-Haën, >99%</i>
Natriumsulfit	<i>Merck, >99%</i>
2-Propanthiol	<i>EGA, >98%</i>
Schwefelige Säure	<i>Merck, 5-6% SO₂, pa.</i>
Selen	<i>Janssen, (200 mesh), >99.5%</i>
Tetrabutylammoniumperchlorat	<i>Fluka, >99%</i>
Unterphosphorige Säure	<i>Fluka, 50%ige Lösung</i>
Zink(II)-acetat	<i>Merck, >99%</i>
Zink(II)-chlorid	<i>Merck, >99%</i>

3.3.3 Synthetisierte Ausgangsverbindungen

3.3.3.1 Darstellung von CuCl ⁴⁶

Zu einer Lösung von 10 g (0.065 mol) Kupfer(II)chlorid $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser wird unter Rühren portionsweise eine Lösung von 7.6 g (0.060 mol) Na_2SO_3 in 50 ml Wasser gegeben. Die CuCl_2 -Lösung wird dabei dunkelbraun und es fällt farbloses CuCl aus. Nach vollständiger Na_2SO_3 Zugabe und Beendigung des Rührens setzt sich das CuCl als farbloser Niederschlag ab, die überstehende Lösung ist fahl grün. Der Reaktionssuspension werden ein weiteres Gramm (0.008 mol) Na_2SO_3 und 2 ml konz. HCl , gelöst in 800 ml Wasser, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für ca. eine Stunde gerührt. Danach läßt man das CuCl absetzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit. Der gewonnene Feststoff wird abgenuscht (unter Inertgasatmosphäre) und zweimal mit schwefeliger Säure gespült. Das erhaltene CuCl wird fünfmal mit je 25 ml kalter Essigsäure, dreimal mit je 30 ml abs. Ethanol und sechsmal mit je 15 ml Diethylether gewaschen. Das so gereinigte CuCl wird in einen Rundkolben bei 75-100 °C im Ölpumpenvakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Molmasse: 98.99 g mol^{-1}

Ausbeute: 5.1 g (0.05 mol), 90 % (bezogen auf CuCl_2)

3.3.3.2 Darstellung von MnBr_2 ⁴⁷

Zu einer Lösung von 10 g (0.087 mol) $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ in 100 ml H_2O wird solange Bromwasserstoffsäure vorsichtig zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird die wäßrige MnBr_2 -Lösung im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt und der verbleibende Rückstand bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Molmasse: 214.74 g mol^{-1}

Ausbeute: 18.5 g (0.086 mol), 99% (bezogen auf MnCO_3)

46 R. N. Keller, H. D. Wycoff, *Inorganic Synthesis* **1946**, 2, 1.

47 H. O. Stephan, *Dissertation*, Universität Duisburg, **1994**.

3.3.3.3 *Darstellung von Natrium-2-propanthiolat*

17.24 g (0.75 mol) Natrium werden in wenigen großen Stücken in 300 ml abs. THF gegeben. Die Mischung wird entgast und mit 46.50 ml (0.5 mol) HSⁱPr versetzt. Anschließend wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene farblose NaSⁱPr wird abfiltriert und das überschüssige Natrium mittels einer Pinzette entfernt. Das Produkt wird mit Diethylether gewaschen und bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Molmasse: 97.24 g mol⁻¹

Ausbeute: 44.73 g, 92 % (bezogen auf HSⁱPr)

3.3.3.4 *Darstellung von Bis(2-propan)-diselenid*⁴⁸

39.48 g (0.5 mol) Selen werden in einer Lösung von 30.00 g (0.75 mol) NaOH in 300 ml Wasser suspendiert und unter starkem Rühren bei 0 °C tropfenweise mit 24.4 ml (0.5 mol) Hydrazin-Monohydrat (N₂H₄·H₂O) versetzt. Nach langsamem Aufwärmen wird noch für weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun dunkelrote Reaktionslösung wird bei 0°C unter Rühren tropfenweise mit 27.0 ml (0.5 mol) 2-Brompropan versetzt. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 24 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung viermal mit je 75 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 75 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt Bis(2-propan)-diselenid als ein rot-orange-farbenes Öl.

Molmasse: 244.10 g mol⁻¹

Ausbeute: 56.73 g (0.232 mol), 93 % (bezogen auf Selen)

¹H-NMR (500MHz/ CDCl₃) δ (in ppm), (J in Hz): $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2 = 3.2$ (Sept., 1H, ³J = 6.4);
 $\text{C}(\underline{\text{H}})(\text{CH}_3)_2 = 1.4$ (d, 6H, ³J = 6.4)

48 A. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg, 1993.

3.3.3.5 *Darstellung von 2-Propanselenol*

Das nach 3.3.3.4 präparierte Bis(2-propan)-diselenid wird in 150 ml Polyethylenglycol mit 50 ml H_3PO_2 umgesetzt und das entstehende 2-Propanselenol über einen Wasserabscheider abdestilliert. Das erhaltene 2-Propanselenol ist ein schwach gelbliches Öl.

Molmasse: $123.06 \text{ g mol}^{-1}$; Dichte : 1.27 g ml^{-1}

Ausbeute: 49.52 g (0.402 mol), 87 % bezogen auf Bis-(2-Propyl)-Diselenid

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz/ CDCl_3) δ (in ppm), J (in Hz) : -0.28 (d, J = 3.0, $\underline{\text{H}}\text{-Se}$), 1.45 (d, J = 3.3, $\text{CH}_3\text{-}$), 3.18-3.25 (m, J = 3, CH-).

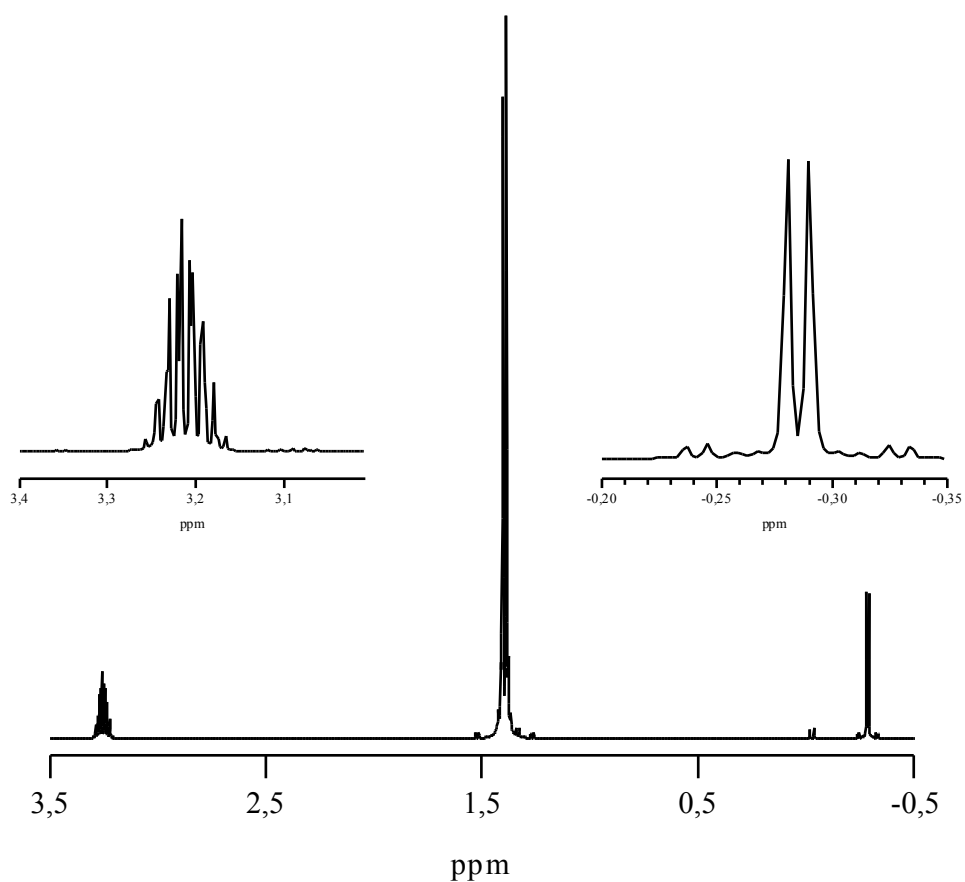


Abb. 3.1: $^1\text{H-NMR}$ (500MHz/ CDCl_3) von 2-Propanselenol

3.3.3.6 *Darstellung von Natrium-2-propanselenolat*

17.25 g (0.75 mol) Natrium werden in sechs großen Stücken in 300 ml abs. THF gegeben. Die Mischung wird entgast und mit 48.5 ml (0.5 mol) HSeⁱPr versetzt. Anschließend wird diese für ca.15 min unter Rückfluß erhitzt, bis die Reaktion einsetzt. Es wird über Nacht weitergerührt. Das ausgefallene farblose NaSeⁱPr wird abfiltriert und das restliche Natrium mittels einer Pinzette entfernt. Das so gewonnene Rohprodukt wird mit Diethylether gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molmasse: 144.08 gmol⁻¹

Ausbeute: 64.80 g, 90 % (bezogen auf HSeⁱPr)

3.3.4 Darstellung der Ausgangskomplexe

3.3.4.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$

2.14 g (10 mmol) MnBr_2 werden in 50 ml Acetonitril gelöst und anschließend unter Rühren mit 10.69 g (30 mmol) gepulvertem NaSe^iPr versetzt. Innerhalb einer halben Stunde nimmt die Reaktionssuspension eine orangerote Färbung an. Nach einer Stunde werden 2.30 g (10 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})\text{Br}$ zugegeben und 24 h gerührt. Durch Filtration erhält man eine dunkelrote Lösung. Diese Lösung wird unter leichtem Erwärmen im Ölpumpenvakuum auf ca. 20 ml eingengt und die gleiche Menge Diethylether über die Gasphase eindiffundiert. Nach wenigen Stunden wachsen dunkelrote, plättchenförmige Kristalle des Produkts.

Molmasse: 1142.63 g mol^{-1}

Ausbeute: 3.14 g (2.75 mmol), 55 %

Elementaranalyse $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ (Angaben in %):

gefunden: C 39.86 H 6.51 N 2.46

berechnet: C 39.94 H 6.53 N 2.45

3.3.4.2 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$

21.44 g (100 mmol) MnBr_2 werden in 200 ml Acetonitril suspendiert und anschließend unter Rühren mit 29.40 g (300 mmol) gepulvertem NaS^iPr versetzt. Nach einer Stunde werden 23.00 g (100 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})\text{Br}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt und anschließend filtriert. Die erhaltene orange Lösung wird unter leichtem Erwärmen im Ölpumpenvakuum auf ca. 100 ml eingengt und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einigen Tagen fallen orangerote, blockförmige Kristalle von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ aus, die abfiltriert werden. Durch Überschichten mit Diethylether lassen sich weitere Kristalle des Produkts gewinnen. Sie werden aus Acetonitril umkristallisiert, wobei der Komplex in Form von roten Kristallen mit ca. 2 bis 3 Millimetern Kantenlänge anfällt.

Molmasse: 861.29 g mol^{-1}

Ausbeute: 21.96 g (25.50 mmol), 51.0 %

Elementaranalyse $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ (Angaben in %):

gefunden: C 53.10 H 8.69 N 3.31

berechnet: C 52.99 H 8.66 N 3.25

3.3.4.3 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$

1.36 g (10 mmol) ZnCl_2 werden in 100 ml Acetonitril suspendiert und anschließend unter Rühren mit 10.69 g (30 mmol) gepulvertem NaSe^iPr versetzt. Nach einer Stunde werden 2.30 g (10 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})\text{Br}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 h gerührt und anschließend filtriert. Die erhaltene gelb-braune Lösung wird unter leichtem Erwärmen im Ölpumpenvakuum auf ca. 20 ml eingeeengt und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einigen Stunden fallen farblose, würfelförmige Kristalle des Produkts aus, die abfiltriert werden.

Molmasse: 1163.56 gmol^{-1}

Ausbeute: 2.41 g (2.07 mmol), 41.5 % bezogen auf Zn

Elementaranalyse $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ (Angaben in %):

gefunden: C 39.76 H 6.37 N 2.46

berechnet: C 39.23 H 6.41 N 2.41

Alternativ zum Einsatz von ZnCl_2 kann die äquivalente Menge Zinkacetat eingesetzt werden. Die Ausbeuten dieser Ansätze liegen bei 35%, Verunreinigungen des Produkts durch Tetrachlorozinkat werden vermieden.

3.4 Zink-Chalkogenolat-Verbindungen

3.4.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**1**)

13.63 g (100 mmol) ZnCl_2 werden in 200 ml Acetonitril suspendiert und anschließend unter Rühren mit 29.40 g (300 mmol) gepulvertem NaS^iPr versetzt. Nach einer Stunde werden 23.00 g (100 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})\text{Br}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 h gerührt und anschließend filtriert. Die erhaltene gelbe Lösung wird unter leichtem Erwärmen im Ölpumpenvakuum auf ca. 100 ml eingengt und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einigen Stunden fallen farblose, würfelförmige Kristalle des Komplexes **1** aus, die abfiltriert werden. Die erhaltenen Kristalle werden aus Acetonitril umkristallisiert.

Molmasse: $964.30 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 21.70 g (22.50 mmol), 45.0 % bezogen auf Zn

Elementaranalyse $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2\text{MeCN}$ (Angaben in %):

gefunden: C 50.76 H 8.19 N 5.69

berechnet: C 52.31 H 8.36 N 5.81

Alternativ zum Einsatz von ZnCl_2 kann die äquivalente Menge Zinkacetat eingesetzt werden. Die Ausbeuten dieser Ansätze liegen bei 40%, Verunreinigung des Produkts durch $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{ZnCl}_4]$ werden vermieden.

3.4.2 $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (**2**)

4.82 g (5 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ werden in 50 ml Acetonitril gelöst. Anschließend werden unter Rühren 0.68 g (5 mmol) ZnCl_2 zugegeben. Nachdem sich das zugegebene ZnCl_2 gelöst hat, werden noch 0.5 g (5 mmol) CuCl zugegeben. Die vormals farblose Lösung wird innerhalb der nächsten fünf Minuten schwach gelbbraun. Das Reaktionsgemisch wird 6 h gerührt, danach filtriert und die erhaltene gelblichbraune Lösung auf 25 ml eingengt. Nach ca. 24 h bilden sich farblose, stark lichtbrechende, säulenförmige Kristalle von **2**.

Beim Abkühlen auf 150 K zeigen diese Kristalle genau wie die entsprechende, in Abwandlung dieser Vorschrift erhaltene Cd-Verbindung einen Phasenübergang, der zur

Zerstörung des Kristalls führt (siehe 4.2).

Molmasse: 2792 gmol⁻¹

Ausbeute: 0.61g (0.55 mmol), 11 % bezogen auf Zn.

Aufgrund der geringen Ausbeute wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

3.4.3 *Würfelförmige Komplexe der allgemeinen Formel* *(BnMe₃N)_{x-2}[Zn_{8-x}Cu_x(EⁱPr)₁₂E]^{2-x} (2 ≤ x ≤ 8)*

3.4.3.1 *(BnMe₃N)₂[Zn₄Cu₄(SⁱPr)₁₂S] · 2 MeCN (3)*

4.82 g (5 mmol) (BnMe₃N)₂[Zn₂(SⁱPr)₆] · 2 MeCN werden in 50 ml Acetonitril gelöst. Anschließend werden unter Rühren 0.99 g (10 mmol) CuCl zugegeben. Die entstandene gelb-braune Suspension wird 6 h lang gerührt, danach filtriert und die erhaltene gelbe Lösung auf 25 ml eingengt. In die Lösung werden 10 ml Diethylether über die Gasphase eindiffundiert. Nach ca. 24 h bilden sich farblose, stark lichtbrechende, würfelförmige Kristalle von **3**.

Molmasse: 1832.25 gmol⁻¹

Ausbeute: 1,79 g (0.98 mmol), 39 % bezogen auf Zn

Elementaranalyse (BnMe₃N)₂[Zn₄Cu₄(SⁱPr)₁₂S] (Angaben in %):

gefunden: C 39.32 H 6.69 N 3.10

berechnet: C 39.33 H 6.71 N 3.06

Alternativ zum Einsatz von ZnCl₂ kann die äquivalente Menge Zinkacetat eingesetzt werden. Die Ausbeuten dieser Ansätze liegen bei 40%, Verunreinigung des Produkts durch (BnMe₃N)₂[ZnCl₄] werden vermieden.

3.4.3.2 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (**4**)

2.91 g (2.5 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ werden in 30 ml Acetonitril gelöst. Anschließend werden unter Rühren 0.50 g (5 mmol) CuCl zugegeben. Die entstandene milchige Suspension wird für 12 h gerührt, danach filtriert und die erhaltene gelbe Lösung auf 15 ml eingeeengt. In die Lösung werden 15 ml Diethylether über die Gasphase eindiffundiert. Nach ca. 24 h bilden sich farblose stark lichtbrechende würfelförmige Kristalle von **4**.

Molmasse: 2359.77 g mol^{-1}

Ausbeute: 1.08 g (0.46 mmol), 36.5 % bezogen auf Zn

Eine Elementaranalyse wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt (Angaben in Atom-%):

gefunden: Cu 18.46 Zn 17.32 Se 63.90

berechnet: Cu 16.48 Zn 16.96 Se 66.56

3.4.3.3 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ (**5**)

2.33 g (2 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ werden in 30 ml Acetonitril gelöst. Anschließend werden unter Rühren 0.297 g (3 mmol) CuCl und 0.136 g (1 mmol) ZnCl_2 zugegeben. Die entstandene milchige Suspension wird für 12 h gerührt, danach filtriert und die erhaltene gelbe Lösung auf 15 ml eingeeengt. In die Lösung werden 15 ml Diethylether über die Gasphase eindiffundiert. Nach ca. 24 h bilden sich farblose, stark lichtbrechende, würfelförmige Kristalle von **5**.

Molmasse: 2322.52 g mol^{-1}

Ausbeute: 0.86 g (0.37 mmol), 37 % bezogen auf Zn

Aufgrund der kleinen Produktmengen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

3.5 Homoleptische Mangan/Molybdän-Komplexe

3.5.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot \text{MeCN}$ (**6**)

2.58 g (3 mmol) $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ werden in 25 ml Acetonitril gelöst. Anschließend werden der entstanden rotbraunen Lösung unter Rühren 0.55 g (2 mmol) MoCl_5 , als braune Lösung in 10 ml Acetonitril, zugegeben. Innerhalb weniger Sekunden entsteht eine blaubeerfarbene Reaktionslösung. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde gerührt, danach filtriert und die erhaltene Lösung auf 10 ml eingeeengt. Die Lösung wird bei -25°C gelagert. Nach ca. 24 h bilden sich tiefrote, plättchenförmige Kristalle von **6**.

Molmasse: $957.30 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 0.26 g (0.27 mmol), 9% bezogen auf Mn

Eine Elementaranalyse wurde aufgrund der kleinen Produktmengen nicht vorgenommen.

3.6 Chalkogenolatkomplexe mit Carbonylbeteiligung

3.6.1 $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (**7**)

0.01 g (0.025 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ werden in einer Glasampulle von ca. 5 ml Volumen mit 0.12 g (0.05 mmol) $(^iPrSe)_2$ und einem ml Acetonitril versetzt. Die Ampulle wird mittels einer aufgesetzten Schliffolive mit Hahn verschlossen. Der Ampulleninhalt wird anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren und das Gefäß unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird zwei Tage bei 70°C gehalten und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Neben den braunen säulenförmigen Kristallen von **7** kristallisiert $Mn_2(CO)_{10}$ in Form von gelben blockförmigen Kristallen aus.

Molmasse: 578.05 $g\ mol^{-1}$

Ausbeute: 0.005 g (0.009 mmol), 35.0 % bezogen auf Mn

Eine Elementaranalyse wurde aufgrund der kleinen Produktmengen nicht vorgenommen.

3.6.2 $[Fe_2Mo(CO)_8(S^iPr)_4]$ (**8**)

0.2 g (0.23 mmol) $(BnMe_3N)_2[Fe_2(S^iPr)_6]$ werden mit 0.06 g (0.23 mmol) $Mo(CO)_6$ und 1.5 ml Acetonitril in eine vorbereitete Glasampulle gegeben. Die Ampulle wird mittels einer Schliffolive mit Hahn verschlossen, der Inhalt in flüssigen Stickstoff eingefroren, evakuiert und anschließend zugeschmolzen. Die Ampulle wird für 24 h auf 60° erwärmt und anschließend über einen Zeitraum von weiteren 24 h bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei entstehen braune rhombenförmige Kristalle von **8**.

Molmasse: 732.34 $g\ mol^{-1}$

Ausbeute: 0.12 g (0.16 mmol), 70 % bezogen auf Fe

Eine Elementaranalyse wurde aufgrund der kleinen Produktmenge nicht vorgenommen.

4 Zink-Chalkogenolat-Verbindungen

4.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**1**)

Durch Umsetzung von ZnCl_2 mit NaS^iPr in MeCN im Molverhältnis 1 : 3 erhält man nach Zugabe von $(\text{BnMe}_3\text{N})\text{Br}$ das Komplex-Salz **1**. Die Struktur wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Der dargestellte Komplex diente im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangsmaterial zur Synthese von Zn/Cu-Thiolatverbindungen.

4.1.1 *Strukturlösung*

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $(\text{BnMe}_3\text{N})^+$ -Kationen und $[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ -Anionen (**1a**) (**Abb. 4.1**). Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.775(4)$, $b = 15.163(4)$, $c = 15.610(4)$ Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 109.19(0)$ und $\gamma = 90.00^\circ$ bestimmt.

Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R = 0.0366$ und $wR_2 = 0.0847$.

Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, der Schweratome, der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den Tabellen **8.1-8.5**.

Tabelle 4.1: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1)

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{S}_6\text{Zn}_2$
Formelgewicht	1928.40
Kristallgröße [mm]	0.66·0.50·0.25
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
a [Å]	11.775(4)
b [Å]	15.163(4)
c [Å]	15.610(4)
β [°]	109.19
V [Å ³]	2632.21
Z	2
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.88
Dx [gcm ⁻³]	1.217
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert., ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter.
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5742, davon 4419 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	246
R	0.0366
wR ₂	0.0847

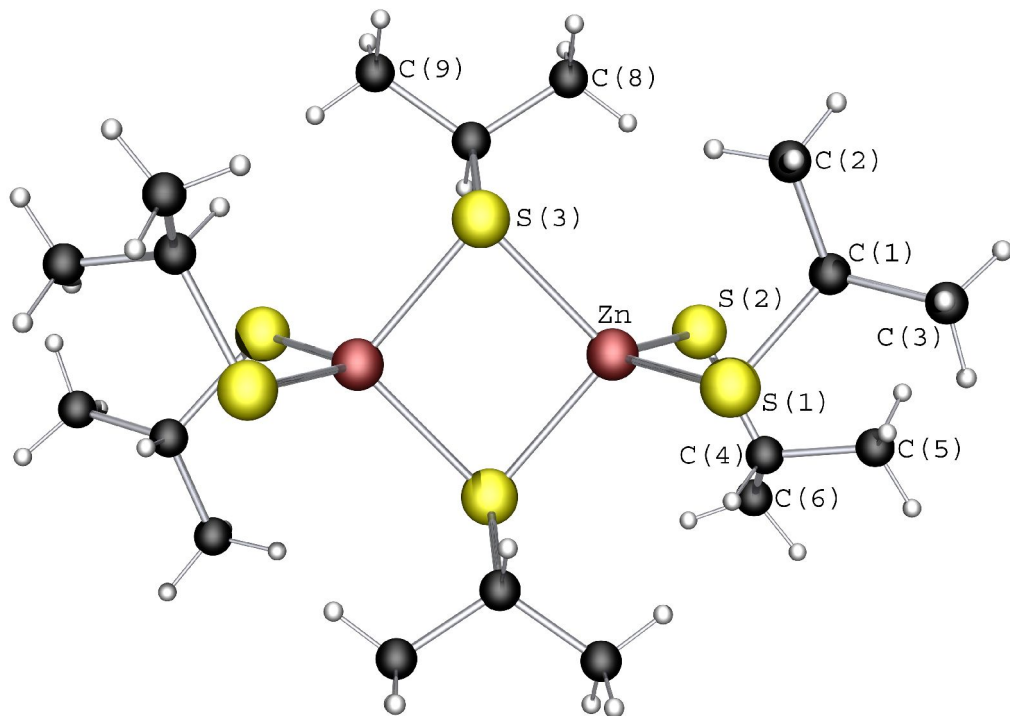


Abb.4.1: Das Anion $[Zn_2(SiPr)_6]^{2-}$

4.1.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die beiden Zn-Atome sind jeweils tetraedrisch von den koordinierenden Ligandenatomen umgeben, wobei zwei Liganden beiden Tetraedern angehören und so die beiden Zn-Atome verbrücken. Es liegt eine kantenverknüpfte Struktur zweier $\text{Zn}(\text{S}^i\text{Pr})_4$ -Einheiten vor (**Abb. 4.2**).

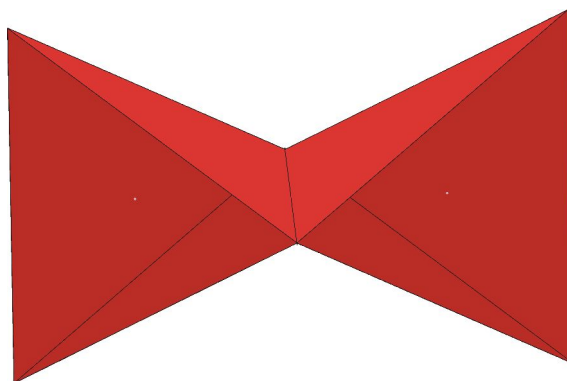


Abb. 4.2: Darstellung der kantenverknüpften $\text{Zn}(\text{S}^i\text{Pr})_4$ -Tetraeder.

Die Bindungsabstände zwischen Zn und terminalen Thiolaten sind gegenüber den μ_2 -Thiolaten um 0.1 Å verkürzt. Der Mittelwert aller Zn-SⁱPr-Abstände beträgt 2.363 Å. Der Zn⋯Zn-Abstand liegt bei 3.210 Å.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ (**1a**)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn-S(1)	2.3144(8)	S(1)-Zn-S(2)	112.59(3)
Zn-S(2)	2.3088(8)	S(1)-Zn-S(3)	111.26(2)
Zn-S(3)	2.4115(10)	S(1)-Zn-S(3')	111.40(2)
Zn-S(3')	2.4159(9)	S(2)-Zn-S(3)	115.78(3)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.363</u>	S(2)-Zn-S(3')	108.03(3)
		S(3)-Zn-S(3')	96.64(2)
		<u>Mittelwert</u>	<u>109.28</u>
S(1) ⋯ S(2)	3.846(2)		
S(1) ⋯ S(3)	3.908(2)		
S(1) ⋯ S(3')	3.901(2)		
S(2) ⋯ S(3)	3.824(3)		
S(2) ⋯ S(3')	3.999(3)		
S(3) ⋯ S(3')	3.605(3)	Zn-S(3)-Zn'	83.36 (2)
<u>Mittelwert</u>	<u>3.847</u>		

4.1.3 *Ramanspektroskopische Untersuchung von* *(BnMe₃N)₂[Zn₂(SⁱPr)₆]*

Neben den beobachteten Schwingungen des (BnMe₃N)⁺-Kations werden für das 68-atomige [Zn₂(SⁱPr)₆]²⁻-Anion 198 Grundschwingungen erwartet.

Die höchst mögliche Symmetrie für das [Zn₂(SⁱPr)₆]²⁻-Anion ist C₂-Symmetrie. Bei einer Konnektivität von 68 Bindungen liegen 68 Valenzschwingungen vor.

Die restlichen Schwingungen unterteilen sich in wenige Torsionsschwingungen und überwiegende in Deformationsschwingungen.

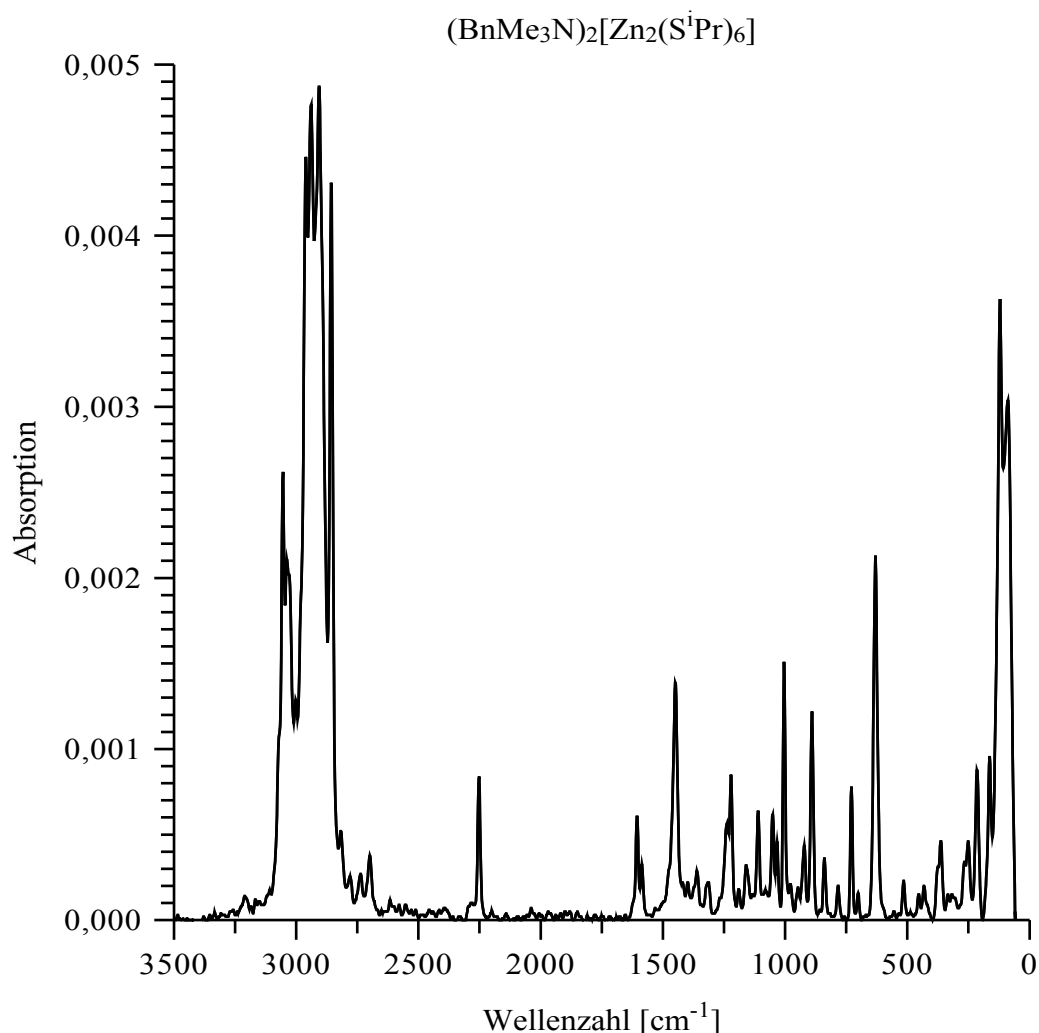


Abb. 4.3: Raman-Spektrum von (BnMe₃N)₂[Zn₂(SⁱPr)₆] · 2 MeCN (1)

Interessant für diese spektroskopische Untersuchung sind die ZnS_4 -Schwingungen.

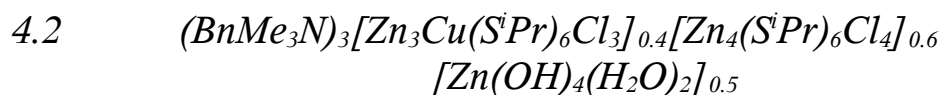
Das Ramanspektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ zeigt Peaks bei 318 cm^{-1} und 305 cm^{-1} . Das Fehlen von Schwingungen im Bereich von 275 bis 295 cm^{-1} zeigt darüber hinaus, daß Verunreinigungen durch $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anionen nicht oder nur in geringer Menge vorliegen (**Abb. 4.3**).

Das Ramanspektrum von **1** kann zur Charakterisierung der Verbindung herangezogen werden.

Literaturvergleichswerte:⁴⁹

Die ZnS_4 -Schwingungen im $[\text{Zn}(\text{SPMe}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ -Komplex: (B_2 - und E -Schwingung) liegen bei 318 cm^{-1} und 294 cm^{-1} .

⁴⁹ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II – Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 100, **1986**.



Wird $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ in Acetonitril mit CuCl im Verhältnis 3:2 umgesetzt, so erhält man eine gelbliche Lösung. Aus dieser können durch Einengen im Vakuum farblose, stark lichtbrechende Kristalle isoliert werden. Die Verbindung ist relativ beständig gegenüber Licht und Sauerstoff und kann an der Luft über 30 Minuten ohne merkliche Zersetzung verbleiben.

4.2.1 *Strukturlösung*

2 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$. Die Kristalle bestehen aus diskreten $(\text{BnMe}_3\text{N})^+$ -Kationen sowie $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ (**2a**)-, $[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ - und $[\text{Zn}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anionen. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 18.629(9)$, $c = 10.795(6)$ Å bestimmt.

Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R = 0.0873$ und $wR_2 = 0.2764$.

Die Intensitätsmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da beim Abkühlen der Verbindung ein irreversibler Phasenübergang stattfindet, der zu einer Zerstörung des Kristalls führt.

Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.6-8.10**.

Tabelle 4.3: Daten zur vorläufigen Röntgenstrukturanalyse von
 $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2)

Summenformel	nicht bestimmt
Formelgewicht	2792.54
Kristallgröße [mm]	0.50·0.75·0.66
Meßtemperatur [K]	293
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\text{P}\bar{3}$
a [Å]	18.880(2)
c [Å]	10.961(4)
V [Å ³]	3384.64
Z	3
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.43
Dx [gcm ⁻³]	1.370
Meßgerät	<i>Siemens P4RA</i> -Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 50^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet, die Temperaturfaktoren der H-Atome wurden auf das 1.5fache des Wertes für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor des an sie gebundenen Schweratoms gesetzt.
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2645, davon 1310 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	221
R	0.0873
wR ₂	0.2764

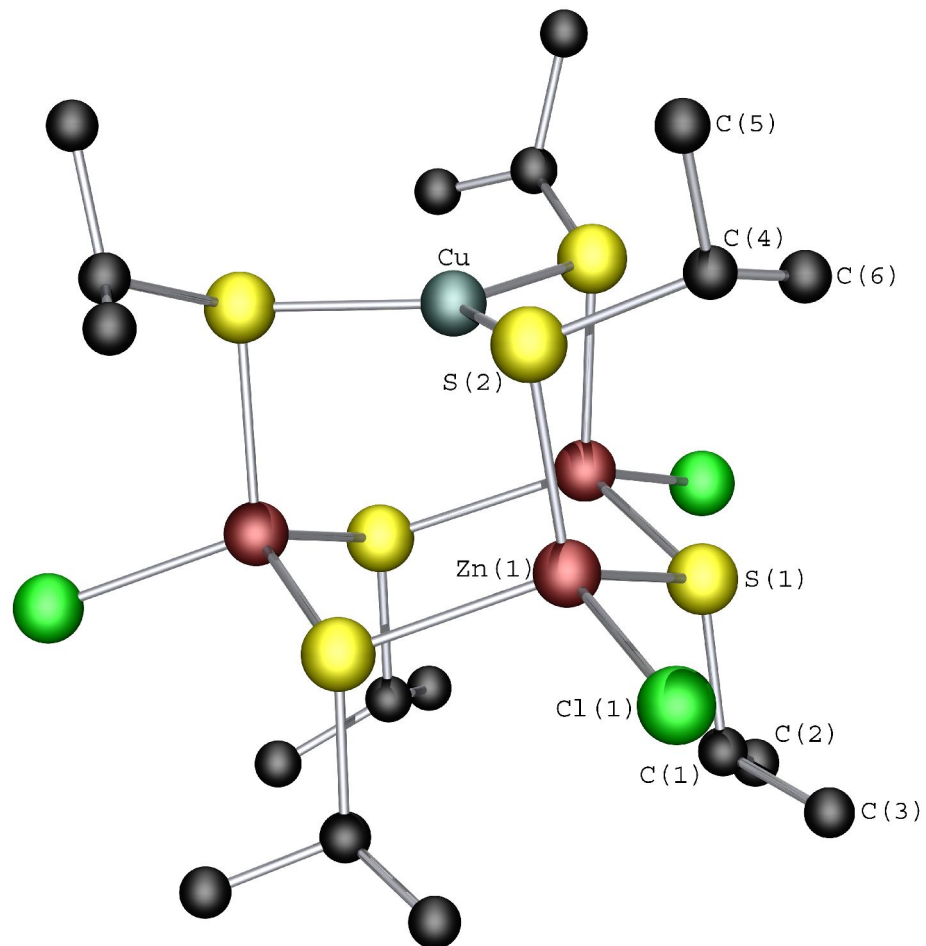


Abb. 4.4: Das Anion $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ ohne Wasserstoffatome.

4.2.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

Kristalle von $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ bestehen aus isolierten $(\text{BnMe}_3\text{N})^+$ -Kationen sowie $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ (**2a**)-, $[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ (**2b**)- und $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anionen. An den Komplexanionen **2a** und **2b** sind 13% der terminalen Cl-Atome statistisch durch Br-Atome ersetzt. Da die $(\text{BnMe}_3\text{N})^+$ -Kationen und die $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Anionen keine strukturellen Besonderheiten aufweisen, wird ihre Struktur hier nicht näher diskutiert.

Das Komplexanion **2a** baut sich aus einer trigonalen CuZn_3 -Pyramide mit C_{3v} -Symmetrie auf. Die drei Zn-Atome bilden mit einem Abstand von 3.71 Å die drei Ecken der Pyramidenbasis. Die Pyramidenspitze ist mit einem Cu-Atom besetzt, der $\text{Zn}\cdots\text{Cu}$ -Abstand beträgt 3.165 Å.

Das Metallgerüst wird durch sechs über den Kanten des CuZn_3 -Tetraeders liegende μ -Thiolatgruppen stabilisiert. Während jedes Zn-Atom durch ein terminal gebundenes Halogenid-Atom seine tetraedrische Koordination erhält, bindet das Cu-Atom keinen weiteren Liganden. Das Cu-Atom wird von drei S-Atomen trigonal-planar koordiniert. Der durchschnittliche S-Cu-S Winkel beträgt 119.9 °. Das Cu-Atom liegt fast exakt in der S_3 -Ebene. Die Cu-S-Abstände betragen im Mittel 2.21 Å und liegen damit in der Größenordnung, die auch in anderen Cu-Thiolatkomplexen gefunden wurden.

Die S-Zn-S-Winkel unterscheiden sich sehr stark voneinander, sie liegen zwischen 98.9 (1) und 122.8 (1) °. Der Mittelwert der Zn-S-Abstände beträgt 2.527 Å. Die Abstände zu S-Atomen, die zwischen Zn und Cu verbrücken, unterscheiden sich nicht systematisch von denen zu S-Atomen, die nur an Zn-Atome gebunden sind. Die S-Zn-Cl-Winkel weisen mit Werten von 105.6(1) bis 114.9 (1) ° eine erheblich kleinere Streuung auf als die S-Zn-S-Winkel.

Das CuZn_3S_6 -Gerüst kann als *adamantanartige* oder bezeichnender als *abgestumpft adamantanartige* Struktur beschrieben werden. Damit kann sie als eine strukturelle Variante des ebenfalls in der Zelle vorkommenden homometallischen Chalkogenolatadamantans $[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ angesehen werden. Wird ein ZnCl-Fragment des dort vorliegenden tetraedrisch koordinierten Zn_4 -Gerüsts durch ein trigonal koordiniertes Metall, in diesem Fall Cu, substituiert, gelangt man zu der Struktur des Anions **2a**.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ (2a).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn(1)-S(1)	2.346(9)	S(1)-Zn(1)-S(1A)	118.2(5)
Zn(1)-S(2)	2.332(8)	S(1A)-Zn(1)-S(2)	112.9(4)
Zn(1)-S(1A)	2.35(1)	<u>Mittelwert:</u>	<u>108.5</u>
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.34</u>		
Fe(1)-Cl(1)	2.312(1)	Cl(1)-Zn(1)-S(1A)	109.2(4)
		Cl(1)-Zn(1)-S(1)	111.5(4)
Cu-S(2)	2.21(1)	<u>Mittelwert:</u>	<u>110.0</u>
Cu-S(2A)	2.21(1)		
Cu-S(2B)	2.21(1)		
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.21</u>		
		Se(4)-Cu-Se(5)	114.2(1)
		Se(4)-Cu-Se(6)	128.2(1)
		Se(5)-Cu-Se(6)	117.4(1)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>119.9</u>
Fe(1)⋯Fe(2)	4.056(3)		
Fe(1)⋯Fe(3)	4.053(4)		
Fe(2)⋯Fe(3)	4.039(3)	Fe-Fe-Fe	
<u>Mittelwert:</u>	<u>4.049</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>60.0</u>
Cu⋯Fe(1)	3.234(3)		
Cu⋯Fe(2)	3.427(3)		
Cu⋯Fe(3)	3.390(3)	Fe-Cu-Fe	
<u>Mittelwert:</u>	<u>3.350</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>74.4</u>

4.3 Würfelförmige Komplexe der allgemeinen Formel $(\text{BnMe}_3\text{N})_{x-2}[\text{Zn}_{8-x}\text{Cu}_x(\text{E}^i\text{Pr})_{12}\text{E}]^{2-x}$ ($2 \geq x \leq 8$)

4.3.1 Würfel mit ausgeglichenem Metallverhältnis

4.3.1.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**3**)

Wird $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ in Acetonitril mit CuCl umgesetzt, so erhält man eine gelbliche Lösung. Aus dieser können durch Einengen im Vakuum farblose, stark lichtbrechende Kristalle isoliert werden. Die Verbindung zeigt auch nach einer Stunde an der Luft keine merkliche Zersetzung und ist damit relativ beständig gegen Sauerstoff.

4.3.1.1.1 Strukturlösung

3 kristallisiert aus Acetonitril in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit den Gitterkonstanten $a = 19.716$ (6), $b = 20.441$ (7) und $c = 21.307$ (7) Å. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu: $R = 0.0794$ und $wR_2 = 0.2367$. Weitere Einzelheiten zur Datenaufnahme und Strukturlösung können **Tabelle 4.5** entnommen werden. Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.11-8.15**.

4.3.1.2 $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (4)

Wird $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ in Acetonitril mit CuCl umgesetzt, so erhält man eine gelbliche Lösung. Aus dieser können durch Einengen unter Vakuum farblose, stark lichtbrechende Kristalle isoliert werden. Die Verbindung zeigt auch nach 45 Minuten an der Luft keine merkliche Zersetzung und ist damit relativ beständig gegen Sauerstoff.

4.3.1.2.1 *Strukturlösung*

Die Verbindung $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ kristallisiert aus Acetonitril in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit den Gitterkonstanten $a = 19.778$ (5), $b = 19.518$ (5) und $c = 21.163$ (7) Å. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu

$R = 0.1203$ und $wR_2 = 0.2807$. Weitere Einzelheiten zur Datenaufnahme und Strukturlösung können **Tabelle 4.6** entnommen werden. Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.16-8.20**.

Tabelle 4.5: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3)

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{122}\text{N}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_4\text{Zn}_4$
Formelgewicht	7328.14
Kristallgröße [mm]	0.20·0.5·0.30
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	19.716(6)
b [Å]	20.441(7)
c [Å]	21.307(7)
V [Å ³]	8587.04
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.42
Dx [gcm ⁻³]	1.417
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	9131, davon 4871 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	423
R	0.0794
wR ₂	0.2367

Tabelle 4.6: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (**4**)

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{Cu}_4\text{Zn}_4\text{Se}_{13}$
Formelgewicht	9438.51
Kristallgröße [mm]	0.20·0.5·0.30
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a [Å]	19.778(5)
b [Å]	19.518(5)
c [Å]	21.163(7)
V [Å ³]	8169.49
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	8.00
Dx [gcm ⁻³]	1.918
Meßgerät	<i>Bruker Nonius Kappa CCD SR591</i> -Diffraktometer (Drehanode, Graphit-Monochromator, CCD-Flächen zähler), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	9201, davon 6497 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	450
R	0.1171
wR ₂	0.2595

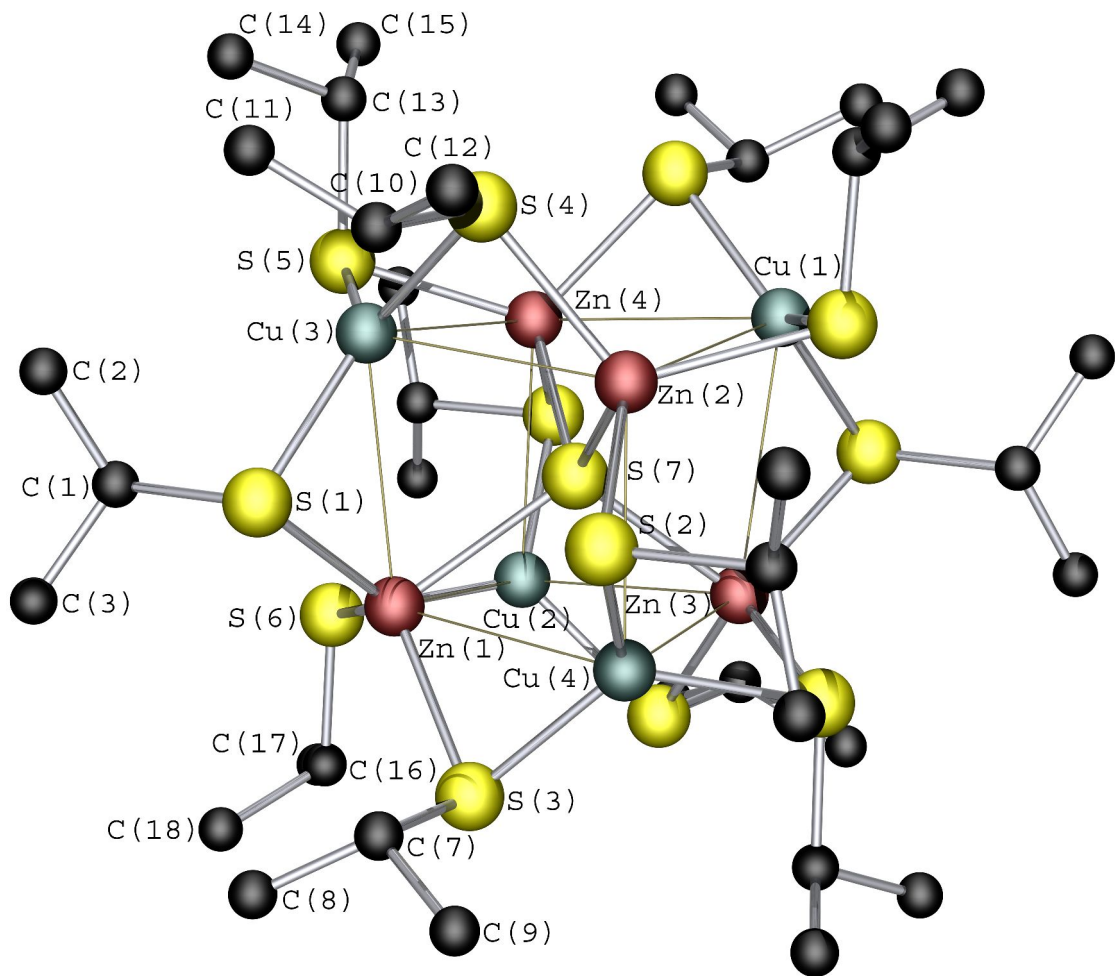


Abb. 4.5: Das Anion $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{SiPr})_{12}\text{S}]^{2-}$ ohne Wasserstoffatome.

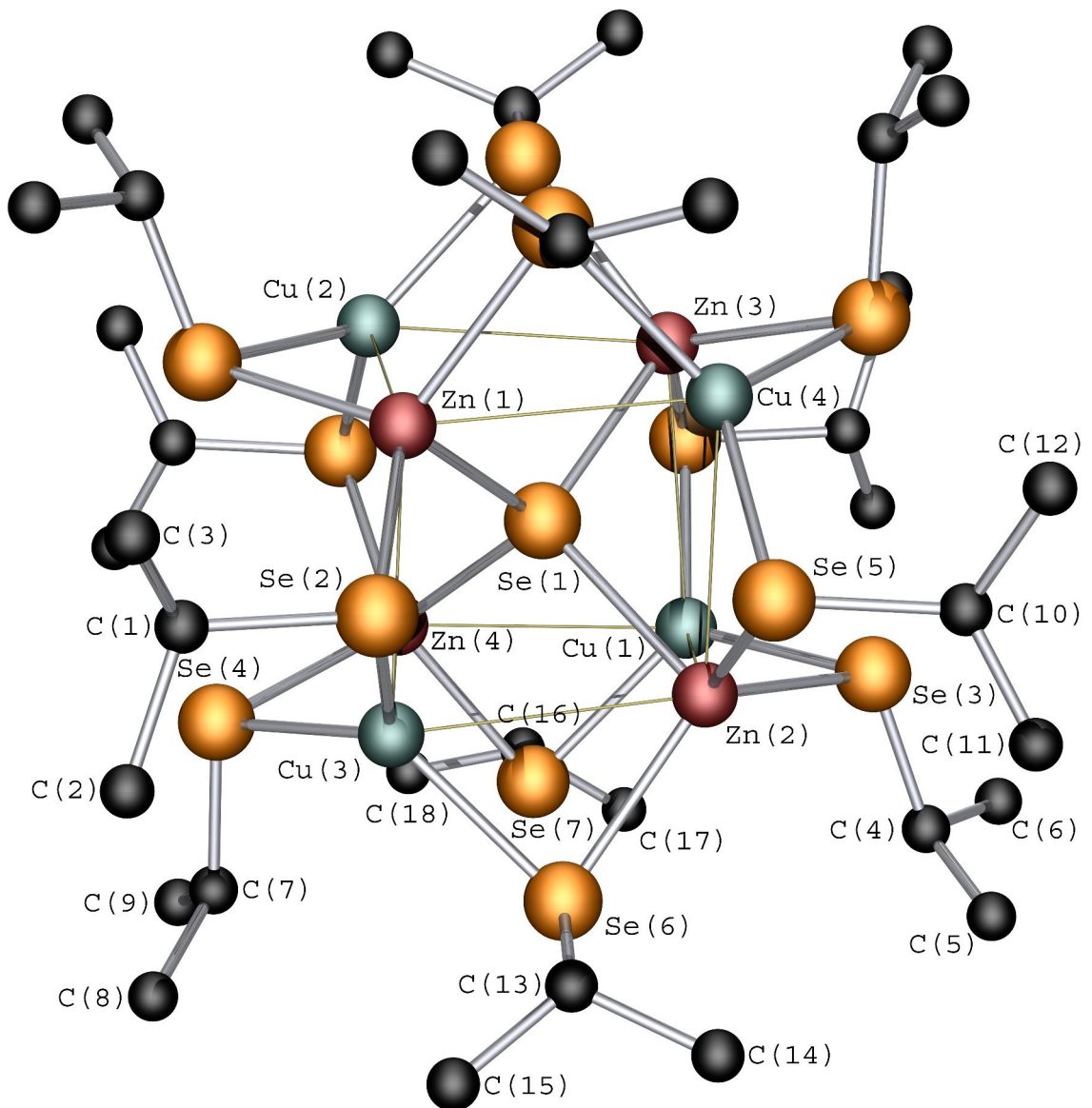


Abb. 4.6: Das Anion $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{Se}'\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ ohne Wasserstoffatome.

4.3.1.3 Beschreibung und Diskussion von $[Cu_4Zn_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ ($E = S, Se$)

In dem Komplexsalz **3** liegen diskrete $(BnMe_3N)^+$ -Kationen, MeCN-Lösungsmittelmoleküle sowie $[Cu_4Zn_4(S^iPr)_{12}S]^{2-}$ -Anionen (**3a**) (**Abb 4.5**) vor. Das Komplexsalz **4** baut sich aus diskreten $(BzMe_3N)^+$ -Kationen und $[Cu_4Zn_4(Se^iPr)_{12}Se]^{2-}$ -Anionen (**4a**) (**Abb. 4.6**) auf.

Die im Vergleich zu **4** leicht größere Elementarzelle von **3** resultiert aus zwei zusätzlichen MeCN-Lösungsmittelmolekülen in der Zelle.

Die Strukturmerkmale der Kationen und der Lösungsmittelmoleküle entsprechen den Erwartungen und werden deshalb nicht weiter beschrieben und diskutiert.

Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit werden die Komplexanionen **3a** und **4a** zusammen beschrieben und diskutiert.

3a und **4a** bestehen aus jeweils einem Zn_4 - und einem Cu_4 -Tetraeder, die ein zentrales μ_4 -Chalkogenidion als gemeinsamen Mittelpunkt haben. Die Polyeder sind derart ineinander geschoben, daß die Ecken des einen Tetraeders über den Flächen des anderen positioniert sind. Daraus ergibt sich ein verzerrter Cu_4Zn_4 -Würfel. Die μ -Chalkogenolationen liegen über den Würfelkanten, sie bilden einen E_{12} -Ikosaeder, in den der Metallwürfel einbeschrieben ist. Unter Einbeziehung der Zn-Atome und des zentralen μ_4 -Chalkogenid-Atoms in diesem Ikosaeder, kann ein hypothetisches $\{Zn_4(\mu ER)_{12}\mu_4E\}^{6-}$ -Anion formuliert werden, dessen vier ZnE_4 -Tetraeder das zentrale μ_4 -Chalkogenid als gemeinsame Ecke haben.

Das diesem Anion zugrunde liegende E_{13} -Gerüst stellt den leicht verzerrten Minimalausschnitt der kubisch dicht gepackten Sphaleritstruktur dar (siehe auch **4.4.2**), dessen zentrales Chalkogen-Atom von zwölf direkten Chalkogennachbarn umgeben ist. Die Lage der Zn-Ionen innerhalb der ZnE_4 -Tetraeder ist, wie weiter oben bereits beschrieben, leicht nach außen zu den dem zentralen Chalkogenid abgewandten Flächen verschoben.

Die beteiligten Metalle zeigen zwei unterschiedliche Koordinationsgeometrien. Kupfer ist trigonal-planar, Zink tetraedrisch von 2-Propanchalkogenolat-Liganden koordiniert.

Dieser erstmals in der Arbeitsgruppe *Henkel* für die Komplexanionen $Mn_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ ($E = S, Se$) beschriebene Strukturtyp ist das einzige mir bekannte Beispiel für einen

Metallwürfel mit kantenverbrückenden Chalkogenolaten und einem zentralen μ_4 -Chalkogenid.

Im Gegensatz zu gewöhnlichen polynuklearen Chalkogenolatkomplexen, deren Metall-Koordinationsphäre sich aus verbrückenden und terminalen Liganden bildet, baut sich im Fall des hier diskutierten Strukturtyps die Koordinationssphäre komplett aus verbrückenden Liganden auf.

Die Kantenlänge des Zn_4 -Tetraeders in **3a** beträgt 3.99 Å, die des Cu_4 -Tetraeder beträgt 4.72 Å. Er ist damit signifikant größer als der Zn_4 -Tetraeder. Das aus diesen beiden Substrukturen gebildete würfelförmige M_8 -Metallgerüst weist eine Kantenlänge von 3.10 Å auf. Die starke Verzerrung des Würfels resultiert aus der annähernd 20 %igen Größendifferenz der beiden Metall-Tetraeder und drückt sich unter anderem durch die Cu-Zn-Cu- und Zn-Cu-Zn-Winkel aus, die im Mittel 99.2 ° bzw. 80.0 ° betragen.

Der S_{12} -Ikosaeder, in dem der M_8 -Würfel einbeschrieben ist, weist zwischen zwei gegenüberliegenden Schwefelatomen im Mittel die Distanz von 7.57 Å auf. Die Dreiecksflächen des Ikosaeders haben eine Kantenlänge von 3.94 Å.

Das an die Zinkatome bindende μ_4 -Sulfidion besetzt das Würfelzentrum und stellt ein lokales Inversionszentrum dar. Es ergibt sich für das Anion eine T_d -Symmetrie. Die mittleren Abstände des Zinks zum μ_4 -S-Atom betragen 2.440 Å, die entsprechenden nicht bindenden Cu-Abstände 2.891 Å. Die zwölf Kanten sind durch μ_2 -2-Propanchalkogenolat-Liganden verbrückt, deren Cu- μ S-Zn-Winkel durchschnittlich 84.1° beträgt. Die gemittelte μ S-Zn- μ S-Winkel beträgt 114.6 ° und ist größer als der ideale Tetraeder-Winkel von 107°. Die Zink-Atome sind demnach innerhalb des Tetraeders in Richtung der aus den μ_2 -Chalkogenatomen gebildeten Dreiecksfläche verschoben. Die entsprechenden μ_2 S-Cu- μ_2 S Winkel betragen 119.6 ° und kommen dem ideal Winkel von 120 ° sehr nahe.

Bei **4a** beträgt die Kantenlänge des Zn_4 -Tetraeders 4.161 Å, die des Cu_4 -Tetraeders 4.712 Å und des daraus aufgebauten würfelförmigen Gerüsts 3.147 Å. Genauso wie bei **3a** ist der Cu_4 -Tetraeder größer und führt zu einem verzerrten Metallwürfel. Auffallend ist jedoch der geringere Größenunterschied zwischen Cu_4 - und Zn_4 -Tetraeder verglichen mit der Thiolatverbindung. Dadurch ist die Verzerrung des Cu_4Zn_4 -Gerüsts insgesamt

weniger ausgeprägt als bei **3a**. Die Cu-Zn-Cu-Winkel betragen im Mittel 96.8° und die Zn-Cu-Zn Winkel 82.6° liegen um 2.4° bzw. 2.6° näher am Idealwinkel als bei **3a**.

Der den Zn_4Cu_4 -Würfel umschließende Se_{12} -Ikosaeder weist eine mittlere Distanz zwischen zwei gegenüberliegenden Se-Atomen von 7.81 \AA , bei einer durchschnittlichen Kantenlänge der Dreiecksflächen von 4.18 \AA , auf. Der Se_{12} -Ikosaeder ist signifikant größer als der des entsprechenden Thiolatanions **3a**.

Das an die Zinkatome bindende μ_4 -Selenidion besetzt, wie das μ_4 -Sulfidion von **3a**, das Würfelzentrum. **4a** weist die gleichen Symmetrieelemente wie das Thiolatanion auf. Die mittleren Abstände des Zinks zum μ_4 -Se-Atom betragen 2.548 \AA , der μ_4 -Se-Cu-Abstand mißt 2.885 \AA . Die durchschnittlichen $\mu Se-Zn-\mu Se$ -Winkel betragen 115.6° . Der bei **4a** um 1° stumpfere $\mu Se-Zn-\mu Se$ -Winkel gegenüber dem $\mu S-Zn-S$ Winkel bei **3a** entspricht den vergleichenden Beobachtungen zwischen bereits beschriebenen Thiolat- und Selenolatverbindungen. Die Zn-Atome der ZnE_4 -Tetredere sind demnach noch weiter in Richtung der durch die μ -Chalkogenatome gebildeten Dreiecksflächen verschoben als in **3a**. Die $\mu Se-Cu-\mu Se$ Winkel betragen 119.4° . Die geringe Winkeldifferenz von 0.2° im Vergleich zum Thiolatanion bewegt sich im Bereich der Standardfehler.

In **4a** sind die μ -Se-Atome fehlgeordnet. Für die Würfelkantenverbrückenden Selenolate existieren zwei vollständige Sätze. (**Abb. 4.7**)

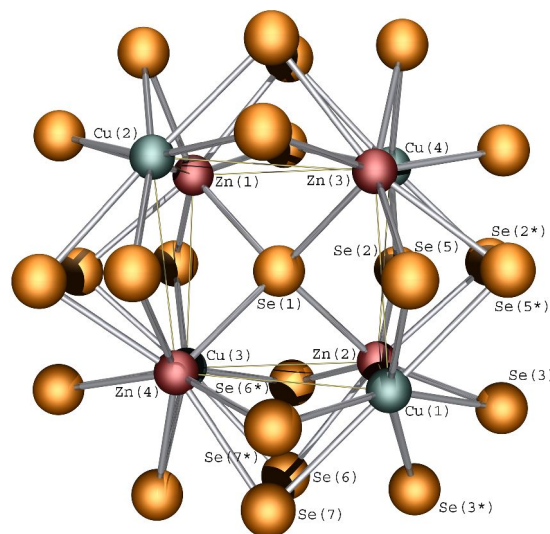


Abb. 4.7: Fehlordnung am $Cu_4Zn_4(Se'Pr)_{12}Se$ -Gerüst mit Darstellung der zwei vollständigen Sätzen an μ_2 -Selenolat-Liganden.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Abstände und Winkel in dem Anion $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ (3a)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn1-S7	2,449(3)	Zn(1)-S(7)-Zn(2)	109.4(1)
Zn2-S7	2,421(3)	Zn(1)-S(7)-Zn(3)	108.9(2)
Zn3-S7	2,411(4)	Zn(1)-S(7)-Zn(4)	109.0(2)
Zn4-S7	2,479(9)	Zn(2)-S(7)-Zn(4)	109.7(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2,440</u>	Zn(3)-S(7)-Zn(2)	110.8(1)
		Zn(4)-S(7)-Zn(3)	108.8(2)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>109.4</u>
Zn1-S1	2,309(6)	S(1)-Zn(1)-S(3)	118.5(3)
Zn1-S3	2,378(6)	S(1)-Zn(1)-S(6)	115.9(3)
Zn1-S6	2,327(6)	S(3)-Zn(1)-S(6)	116.1(3)
Zn2-S2	2,356(5)	S(2)-Zn(2)-S(4)	114.1(2)
Zn2-S4	2,372(5)	S(2)-Zn(2)-S(6)	110.9(3)
Zn2-S6	2,357(5)	S(4)-Zn(2)-S(6)	114.8(2)
Zn3-S1	2,374(7)	S(1)-Zn(3)-S(4)	114.4(3)
Zn3-S4	2,337(7)	S(1)-Zn(3)-S(5)	113.6(2)
Zn3-S5	2,349(8)	S(4)-Zn(3)-S(5)	112.9(3)
Zn4-S2	2,353(11)	S(2)-Zn(4)-S(3)	115.3(4)
Zn4-S3	2,301(11)	S(2)-Zn(4)-S(5)	114.6(4)
Zn4-S5	2,340(9)	S(3)-Zn(4)-S(5)	113.5(4)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2,346</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>114.6</u>
		S(1)-Cu(1)-S(3)	118.5(3)
		S(1)-Cu(1)-S(6)	115.9(3)
Cu(1)-S(1)	2.306(7)	S(3)-Cu(1)-S(6)	124.5(3)
Cu(1)-S(3)	2.220(7)	S(2)-Cu(2)-S(4)	122.1(2)
Cu(1)-S(6)	2.291(7)	S(2)-Cu(2)-S(6)	115.7(2)
Cu(2)-S(2)	2.276(5)	S(4)-Cu(2)-S(6)	121.5(2)
Cu(2)-S(4)	2.258(5)	S(1)-Cu(3)-S(4)	119.7(4)
Cu(2)-S(6')	2.308(5)	S(1)-Cu(3)-S(5)	122.1(3)
Cu(3)-S(1)	2.258(8)	S(4)-Cu(3)-S(5)	117.0(4)
Cu(3)-S(4)	2.321(8)	S(2)-Cu(4)-S(3)	122.2(5)
Cu(3)-S(5)	2.259(9)	S(2)-Cu(4)-S(5)	119.2(5)
Cu(4)-S(2)	2.258(11)	S(3)-Cu(4)-S(5)	116.4(5)
Cu(4)-S(3)	2.272(11)	<u>Mittelwert:</u>	<u>119.6</u>
Cu(4)-S(5')	2.291(11)		
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.28</u>		
Zn(1)···Cu(2)	3.149(8)	Cu(2)-Zn(1)-Cu(3)	100.3(3)
Zn(1)···Cu(3)	3.065(8)	Cu(2)-Zn(1)-Cu(4)	99.2(3)
Zn(1)···Cu(4)	3.080(10)	Cu(3)-Zn(1)-Cu(4)	97.8(3)
Zn(2)···Cu(1)	3.085(7)	Cu(1)-Zn(2)-Cu(3)	98.8(3)
Zn(2)···Cu(3)	3.083(8)	Cu(1)-Zn(2)-Cu(4)	101.2(3)

4. Zink Chalkogenolat-Verbindungen

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn(2)···Cu(4)	3.032(10)	Cu(3)-Zn(2)-Cu(4)	98.4(3)
Zn(3)···Cu(1)	3.167(8)	Cu(1)-Zn(3)-Cu(2)	99.9(4)
Zn(3)···Cu(2)	3.051(7)	Cu(1)-Zn(3)-Cu(4)	97.5(4)
Zn(3)···Cu(4)	3.117(8)	Cu(2)-Zn(3)-Cu(4)	100.6(4)
Zn(4)···Cu(1)	3.075(8)	Cu(1)-Zn(4)-Cu(2)	99.6(3)
Zn(4)···Cu(2)	3.158(9)	Cu(1)-Zn(4)-Cu(3)	97.9(3)
Zn(4)···Cu(3)	3.137(9)	Cu(2)-Zn(4)-Cu(3)	98.6(3)
<u>Mittelwert:</u>	<u>3.100</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>99.2</u>
Cu1···S7	2.890 (7)	Zn(2)-Cu(1)-Zn(3)	79.0(3)
Cu2···S7	2.945 (7)	Zn(2)-Cu(1)-Zn(4)	81.2(4)
Cu3···S7	2.879 (7)	Zn(3)-Cu(1)-Zn(4)	79.1(3)
Cu4···S7	2.849 (7)	Zn(1)-Cu(2)-Zn(3)	79.3(3)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.891</u>	Zn(1)-Cu(2)-Zn(4)	79.0(3)
		Zn(3)-Cu(2)-Zn(4)	79.6(4)
Cu1···Cu2	4.762(10)	Zn(1)-Cu(3)-Zn(2)	80.6(4)
Cu1···Cu3	4.686(9)	Zn(1)-Cu(3)-Zn(4)	80.6(3)
Cu1···Cu4	4.728(10)	Zn(2)-Cu(3)-Zn(4)	80.2(3)
Cu2···Cu3	4.773(11)	Zn(1)-Cu(4)-Zn(2)	81.2(3)
Cu2···Cu4	4.746(10)	Zn(1)-Cu(4)-Zn(3)	79.3(2)
Cu3···Cu4	4.631(9)	Zn(2)-Cu(4)-Zn(3)	80.6(3)
<u>Mittelwert:</u>	<u>4.721</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>80.0</u>
Zn(1)···Zn(2)	3.977(9)		
Zn(1)···Zn(3)	3.956(9)		
Zn(1)···Zn(4)	4.013(9)		
Zn(2)···Zn(3)	3.978(8)		
Zn(2)···Zn(4)	4.007(10)		
Zn(3)···Zn(4)	3.976(10)		
<u>Mittelwert:</u>	<u>3.985</u>		

Tabelle 4.8: Ausgewählte Abstände und Winkel des Anions $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ (**4a**)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn(1)-Se(1)	2.502(5)	Zn(1)-Se(1)-Zn(2)	109.0(1)
Zn(2)-Se(1)	2.565(5)	Zn(1)-Se(1)-Zn(3)	110.5(1)
Zn(3)-Se(1)	2.569(5)	Zn(1)-Se(1)-Zn(4)	109.6(1)
Zn(4)-Se(1)	2.554(6)	Zn(2)-Se(1)-Zn(4)	109.0(1)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.548</u>	Zn(3)-Se(1)-Zn(2)	110.0(1)
		Zn(4)-Se(1)-Zn(3)	108.7(1)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>109.5</u>
Zn1-Se2	2,419(4)	Se(2)-Zn(1)-Se(7)	115.2(2)
Zn1-Se3	2,476(5)	Se(2)-Zn(1)-Se(3')	116.4(2)
Zn1-Se7	2,521(5)	Se(7)-Zn(1)-Se(3')	115.5(2)
Zn2-Se3	2,423(5)	Se(3)-Zn(2)-Se(5')	112.7(2)
Zn2-Se5	2,458(5)	Se(3)-Zn(2)-Se(6')	121.7(2)
Zn2-Se6	2,507(5)	Se(5')-Zn(2)-Se(6')	113.1(2)
Zn3-Se2	2,460(5)	Se2-Zn3-Se4	117.4(2)
Zn3-Se4	2,476(5)	Se2-Zn3-Se6	112.8(2)
Zn3-Se6	2,462(5)	Se4-Zn3-Se6	115.5(2)
Zn4-Se4	2,529(4)	Se4-Zn4-Se5	116.0(2)
Zn4-Se5	2,445(4)	Se4-Zn4-Se7	112.6(2)
Zn4-Se7	2,438(4)	Se5-Zn4-Zn7	118.6(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2,468</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>115.6</u>
Cu1-Se2	2,437(5)	Se2-Cu1-Se3	118.1(2)
Cu1-Se3	2,430(4)	Se2-Cu1-Se7	118.7(2)
Cu1-Se7	2,399(5)	Se3-Cu1-Se7	121.9(2)
Cu2-Se3	2,401(5)	Se3-Cu2-Se5	113.9(2)
Cu2-Se5	2,454(5)	Se3-Cu2-Se6	127.6(2)
Cu2-Se6	2,394(5)	Se5-Cu2-Se6	117.5(2)
Cu3-Se2	2,457(5)	Se2-Cu3-Se4	121.4(2)
Cu3-Se4	2,387(5)	Se2-Cu3-Se6	115.4(2)
Cu3-Se6	2,397(5)	Se4-Cu3-Se6	121.2(2)
Cu4-Se4	2,451(5)	Se4-Cu4-Se5	121.4(2)
Cu4-Se5	2,402(5)	Se4-Cu4-Se7	115.1(2)
Cu4-Se7	2,431(5)	Se5-Cu4-Se7	120.0(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2,420</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>119.4</u>
Zn(1)···Cu(2)	3.169(6)	Cu(2)-Zn(1)-Cu(4)	95.9
Zn(1)···Cu(3)	3.120(6)	Cu(2)-Zn(1)-Cu(3)	99.7
Zn(1)···Cu(4)	3.117(6)	Cu(3)-Zn(1)-Cu(4)	97.5
Zn(2)···Cu(1)	3.174(6)	Cu(1)-Zn(2)-Cu(3)	96.6
Zn(2)···Cu(3)	3.131(6)	Cu(1)-Zn(2)-Cu(4)	95.8
Zn(2)···Cu(4)	3.105(6)	Cu(3)-Zn(2)-Cu(4)	96.7
Zn(3)···Cu(1)	3.172(6)	Cu(1)-Zn(3)-Cu(2)	97.9

4. Zink Chalkogenolat-Verbindungen

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn(3)···Cu(2)	3.142(6)	Cu(1)-Zn(3)-Cu(4)	94.5
Zn(3)···Cu(4)	3.125(6)	Cu(2)-Zn(3)-Cu(4)	96.6
Zn(4)···Cu(1)	3.109(6)	Cu(1)-Zn(4)-Cu(2)	97.1
Zn(4)···Cu(2)	3.228(6)	Cu(1)-Zn(4)-Cu(3)	96.7
Zn(4)···Cu(3)	3.169(6)	Cu(2)-Zn(4)-Cu(3)	97.1
<u>Mittelwert:</u>	<u>3.147</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>96.8</u>
Cu1···Se1	2.867(6)	Zn(2)-Cu(1)-Zn(4)	83.9
Cu2···Se1	2.938(5)	Zn(2)-Cu(1)-Zn(3)	83.8
Cu3···Se1	2.925(6)	Zn(3)-Cu(1)-Zn(4)	83.0
Cu4···Se1	2.809(7)	Zn(1)-Cu(2)-Zn(3)	82.6
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.885</u>	Zn(1)-Cu(2)-Zn(4)	80.2
		Zn(3)-Cu(2)-Zn(4)	81.4
Cu1···Cu2	4.762(7)	Zn(2)-Cu(3)-Zn(4)	81.9
Cu1···Cu3	4.705(7)	Zn(2)-Cu(3)-Zn(1)	81.8
Cu1···Cu4	4.619(7)	Zn(1)-Cu(3)-Zn(4)	81.8
Cu2···Cu3	4.815(7)	Zn(1)-Cu(4)-Zn(3)	83.8
Cu2···Cu4	4.674(7)	Zn(1)-Cu(4)-Zn(2)	83.1
Cu3···Cu4	4.696(7)	Zn(2)-Cu(4)-Zn(3)	83.8
<u>Mittelwert:</u>	<u>4.712</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>82.6</u>
Zn(1)···Zn(2)	4.126(6)		
Zn(1)···Zn(3)	4.167(6)		
Zn(1)···Zn(4)	4.133(7)		
Zn(2)···Zn(3)	4.206(7)		
Zn(2)···Zn(4)	4.170(6)		
Zn(3)···Zn(4)	4.163(6)		
<u>Mittelwert:</u>	<u>4.161</u>		

4.3.1.3.1 Differentialthermocolorimetrie DTC

Sämtliche in dieser Arbeit kristallin dargestellten heterometallischen ZnCu-Komplexe zeigen bei der röntgenographischen Strukturbestimmung im Tieftemperaturbereich unterhalb von 200 K den gleichen intrinsischen Effekt. Bei allen Verbindungen kam es unterhalb einer bestimmten Temperatur zu einem deutlichen Intensitätsverlust im Beugungsbild, der gar nicht oder nur teilweise durch *Nachzentrieren* des Kristalls ausgeglichen werden konnte. Vergleichbare Phänomene konnten bereits in früheren Arbeiten z.B. bei Cd/Cu-Thiolatverbindungen beobachtet werden.⁵⁰

Beispielhaft wurde deshalb mit $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ ein DTC Experiment durchgeführt. Bei 205 K erfolgt eine irreversible Phasenumwandlung (**Abb.: 4.8**), die bei einer Tieftemperaturmessung am Röntgendiffraktometer u. U. zur Zerstörung des Kristallgefüges führen kann.

Der erste Lauf, gibt die Abkühlung der Probe von Raumtemperatur auf 185 K, aufgetragen gegen den Wärmefluß wieder. Sie zeigt den sich bei der Phasenumwandlung des Kristalls sich änderenden Wärmefluß. Der zweite Lauf gibt die Aufheizperiode von 185 K bis Raumtemperatur wieder, hierbei ist deutlich zu erkennen, daß keine erneute Phasenumwandlung stattfindet. Die Phasenumwandlung ist damit als ein irreversibles Ereignis beim Abkühlen des Kristalls zu betrachten.

50 H. O. Stephan, G. Henkel, Publikation in Vorbereitung

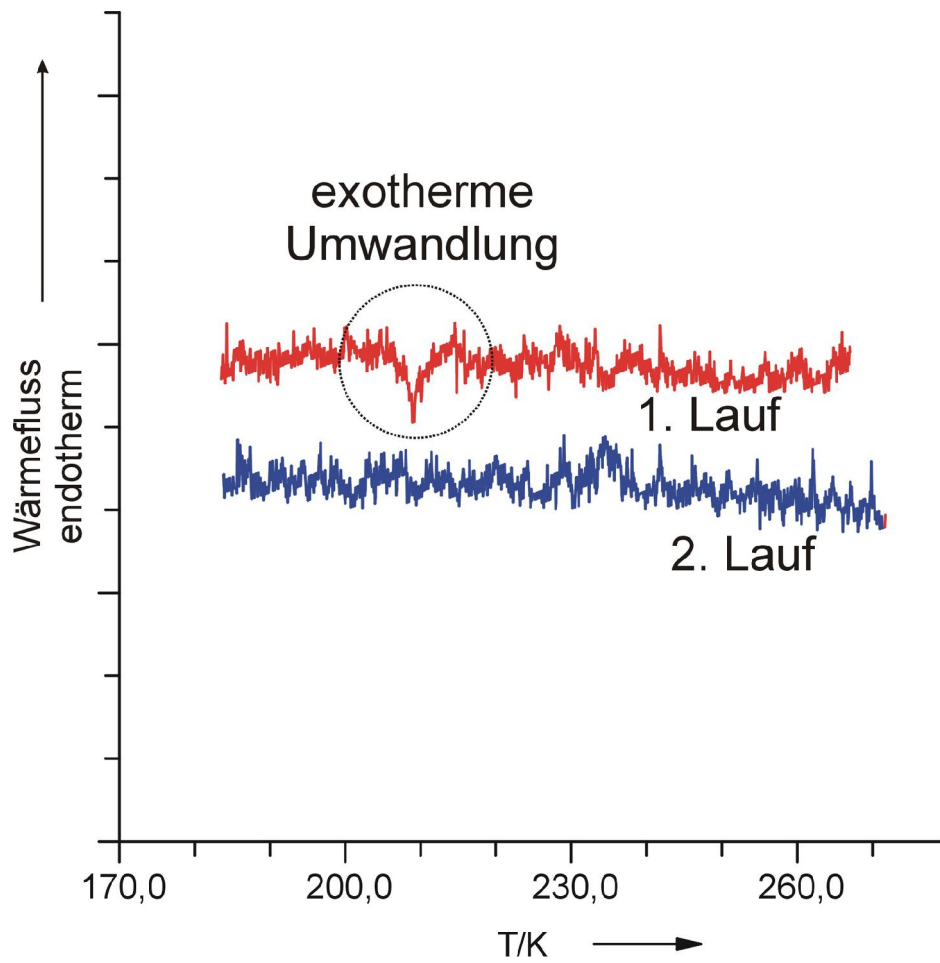


Abb. 4.8: DTC-Diagramm von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$.

4.3.1.3.2 Ramanspektroskopische Untersuchung von (BnMe₃N)₂[Zn₄Cu₄(SⁱPr)₁₂S] · 2 MeCN (**3**)

Die ideale Punktgruppe für Würfel ist O_h. Aufgrund der verzerrten Würfelstruktur (**4a**) wird die Symmetrie reduziert.

Der für die Charakterisierung der Verbindung **3** relevante Bereich von 270 cm⁻¹ bis 320 cm⁻¹ wird von zwei starken Schwingungen bei 222 cm⁻¹ und 363 cm⁻¹ eingeschlossen. Neben den CuS- und ZnS-Schwingungen liegen auch ZnCl-Schwingungen bei 277 cm⁻¹ vor (**Abb. 4.9**). Im weiteren ist bei 222 cm⁻¹ eine Schulter erkennbar, die nicht zugeordnet werden kann.

Aufgrund der geringen Ausbeute an **3** wurde die Messung mit dem zur Kristallisation verwendeten Rundkolben als Probenträger durchgeführt. Eine Messung mit einer Glaskapillare als Probenträger könnte die Auflösung deutlich verbessern.

**Tabelle 4.9: Charakteristische Schwingungen im Ramanspektrum von
(BnMe₃N)₂[Zn₄Cu₄(SⁱPr)₁₂S] · 2 MeCN.**

<i>Wellenzahl</i>	<i>Zuordnung</i>
222 sh	nicht zugeordnet
277	Zn-Cl
300	CuS
325	CuS

Das Ramanspektrum von **4** kann zur Charakterisierung der Verbindung herangezogen werden.

Literaturvergleichswerte:⁵¹

Zum Vergleich seien hier die ramanaktiven Schwingungen der literaturbekanntesten Verbindungen [Cu(SPM₃)₃](ClO₄), [Cu(Me₃PS)₃]Cl und [Zn(SPM₃)₄](ClO₄)₂ angeführt.

In [Cu(SPM₃)₃](ClO₄) liegen zwei ramanaktive CuS₃-Schwingungen bei 309 cm⁻¹ und

⁵¹ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II – Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 100, 1986.

285 cm^{-1} vor.

Der Komplex $[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{PS})_3]\text{Cl}$ weist zwei ramanaktive CuS-Schwingungen bei 310 cm^{-1} und 302 cm^{-1} auf.

Die ZnS_4 -Schwingungen im $[\text{Zn}(\text{SPMe}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ -Komplex: (B₂- und E-Schwingung) liegen bei 318 cm^{-1} und 294 cm^{-1} .

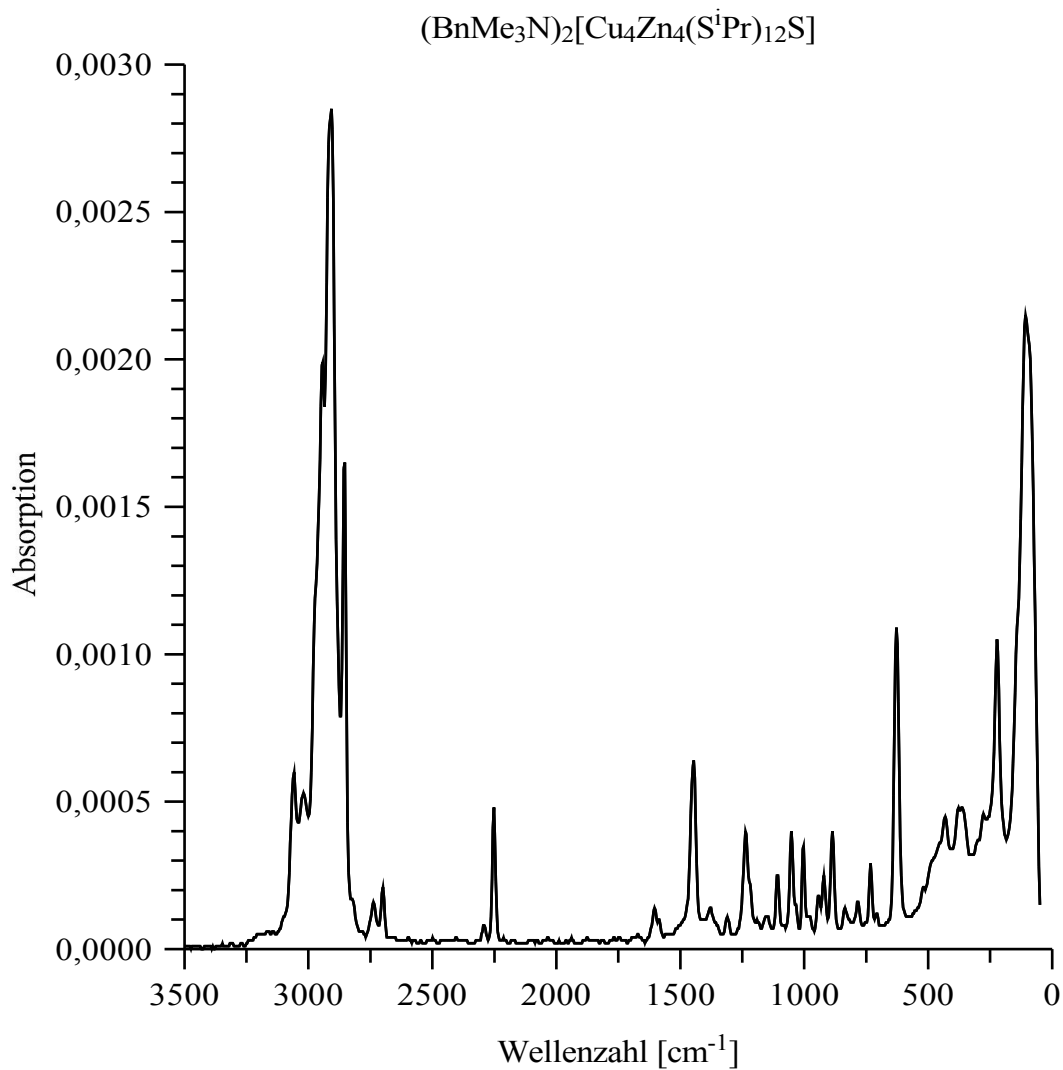


Abb. 4.9: Raman-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]$.

4.3.2 Würfel mit unausgeglichenem Metallverhältnis

4.3.2.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN}(\mathbf{5})$

Wird $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ in Acetonitril mit CuCl umgesetzt, so erhält man eine gelbliche Lösung. Aus dieser können durch Einengen im Vakuum farblose, stark lichtbrechende Kristalle erhalten werden. Die Verbindung ist relativ beständig gegenüber Licht und Sauerstoff und kann an der Luft über 30 Minuten lang ohne merkliche Zersetzung verbleiben.

4.3.2.1.1 *Strukturlösung*

5 kristallisiert aus Acetonitril in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 12.376(2)$, $b = 14.499(3)$ und $c = 22.970(5)$ Å sowie $\alpha = 96.56(3)$, $\beta = 90.68(3)$ und $\gamma = 93.09(3)$ °. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R = 0.0733$ und $wR_2 = 0.2095$. Weitere Einzelheiten zur Datenaufnahme und Strukturlösung können **Tabelle 4.10** entnommen werden. Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.21-8.25**.

Tabelle 4.10: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2.5 \text{ MeCN (5)}$

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{107.5}\text{N}_{3.5}\text{Cu}_3\text{Zn}_5\text{Se}_{13}$
Formelgewicht	4627.71
Kristallgröße [mm]	0.2·0.3·0.5
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a [Å]	12.376(5)
b [Å]	14.499(5)
c [Å]	22.970(5)
α [°]	96.56(3)
β [°]	90.68(3)
γ [°]	93.09(3)
V [Å ³]	4088.11
Z	2
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	8.02
Dx [gcm ⁻³]	1.880
Meßgerät	<i>Bruker Nonius Kappa CCD SR591</i> -Diffraktometer (Drehanodengenerator, Graphit-Monochromator, CCD-Flächenzähler), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	17694, davon 12978 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	757
R	0.0733
wR ₂	0.2095

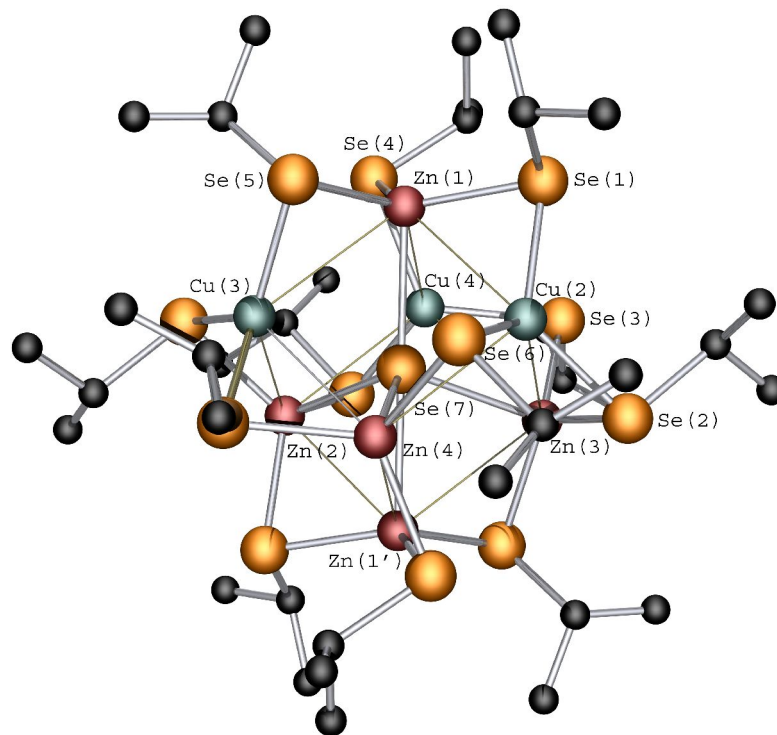


Abb. 4.10: Das Anion $[Zn_5Cu_3(Se'Pr)_{12}Se]^-$ (5a) ohne Wasserstoffatome.

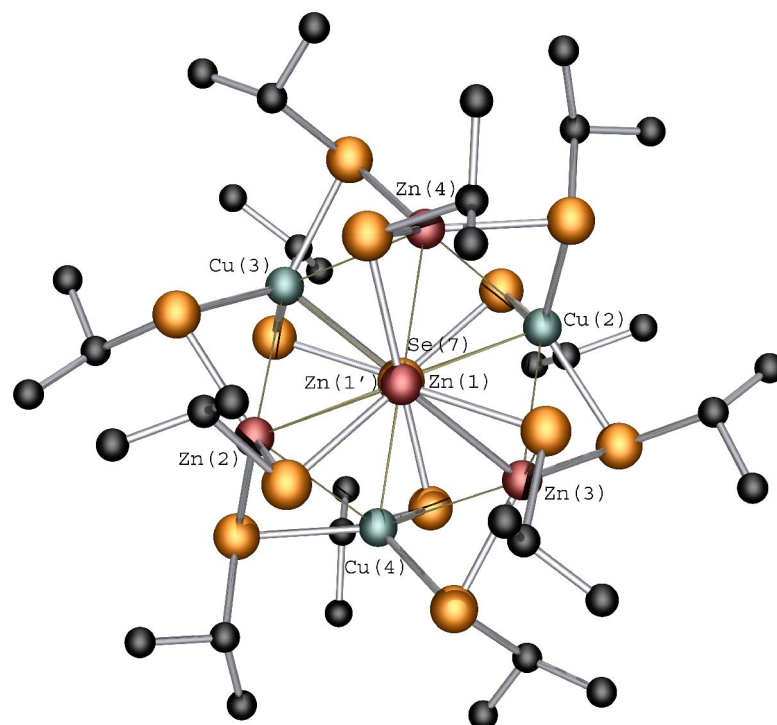


Abb. 4.11: Sicht entlang der Achse $Zn(1) \cdots Se(7) \cdots Zn(1')$ im Anion $[Zn_5Cu_3(Se'Pr)_{12}Se]^-$ (5a) ohne Wasserstoffatome.

4.3.2.1.2 Diskussion des Anions $[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se]^-$ (**5a**)

Wie in $[Zn_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ und $[Mn_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ ($E = S, Se$) ist das Komplexanion $[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se]^-$ (**5a**) aus zwei ineinander geschobenen Tetraedern aufgebaut. Einer dieser Tetraeder ist wie in **3a** und **4a** ein homometallischer Zn_4 -Tetraeder. Im zweiten, der bei **3a** und **4a** dem Cu_4 -Tetraeder entspräche, ist ein Kupferatom durch Zink substituiert. Die Kanten des Zn_4 -Tetraeders messen im Mittel 4.28 Å, die des $ZnCu_3$ -Tetraeders 4.62 Å. Der Größenunterschied zwischen den beiden würfelbildenden Tetraeder ist im Vergleich mit **3a** um 30% und in **4a** mit rund 45% deutlich kleiner (für **3a**: 3.985 Å zu 4.721 Å; und für **4a** 4.161 Å zu 4.712 Å). Der Cu_3Zn_5 -Korpus weist eine verzerrt würfelförmige Struktur mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 3.11 Å auf und besitzt Dimensionen, die mit denen von **4a** und **5a** und denen des an anderer Stelle beschriebenen Anions $[Mn_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ vergleichbar sind.

Der Austausch eines Cu-Atoms durch Zn führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie. So weist **5a** eine C_{3v} Symmetrie auf, während in **3a** und **4a** eine T_d -Symmetrie vorliegt.

Um den Verzerrungsgrad des würfelförmigen Gerüsts anhand der über die Ecken gehenden Winkel zu betrachten, muß im Unterschied zu den Strukturen der Zusammensetzung M'_4M_4 sinnvollerweise zwischen vier Winkeluntergruppen unterschieden werden. Zu betrachten sind die Zn-Cu-Zn-Winkel, die Cu-Zn-Cu-Winkel, die Zn-Zn-Cu-Winkel und die Zn-Zn-Zn-Winkel. Der mittlere Wert für die neun Winkel der ersten Gruppe beträgt 83.9°, der der sechs Winkel der zweiten Gruppe 95.6°, der der sechs Winkel der dritten Gruppe 93.0° und der der drei Winkel der vierten Gruppe 90.4°. Verglichen mit den zuvor beschriebenen würfelförmigen M_8 -Strukturen ist der Größenunterschied der Winkel geringer ausgeprägt. Erwartungsgemäß ist der größte Unterschied zwischen den Zn-Cu-Zn- und den Cu-Zn-Cu-Winkeln mit 11.7° auszumachen. Die Werte der für die M'_3M_5 - Struktur spezifischen Winkel reihen sich zwischen diesen beiden Extremwerten ein. Interessant sind die Zn-Zn-Zn-Winkel, die mit ihrem Durchschnittswert sehr nahe an dem Idealwinkel für einen Würfel liegen.

Das Zentrum des Cu/Zn-Würfels wird von einem Selenidion besetzt, das fünffach koordiniert ist. Nach unserem Kenntnisstand ist **5a** damit die erste beschriebene heterometallische Käfigstruktur mit einem Selenidion derart hohen Verknüpfungsgrads.

Über den Würfelkanten sind μ_2 -Propanselenolatliganden positioniert, die an die Metall-

ecken des Würfels binden. Sie ergeben wie bei den zuvor beschriebenen Strukturen von **3a** und **4a** einen Chalkogen-Ikosaeder, mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 4.11 Å. Die mittlere Distanz zwischen zwei gegenüber liegenden Se-Atomen beträgt 7.86 Å.

Eine alternative Beschreibungsweise geht von einem verzerrt trigonal bipyramidalen Zn_5 -Gerüst aus, in dem die äquatoriale Zn_3 -Dreiecksfläche entlang der *apicalen* Achse verschoben ist, so daß sich zwei verschieden lange Achsabschnitte ergeben (**I**). Orthogonal zur *apicalen* Achse und parallel zur Zn_3 -Dreiecksfläche wird eine Cu_3 -Dreiecksfläche (**II**) einbeschrieben. Die Dreiecke sind gegeneinander um 60° verdreht. Aus der Kombination des Polyeders mit der Dreiecksfläche (**III**) kann direkt der verzerrte Würfel (**IV**) von **5a** hergeleitet werden.

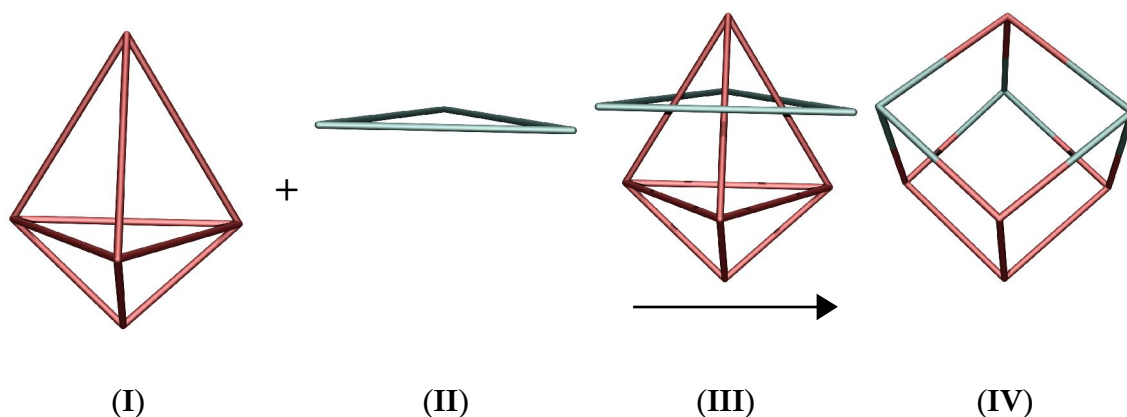


Abb. 4.12: Alternativer Aufbau des Zn_5Cu_3 -Würfelgerüsts.

Tabelle 4.11: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (5a)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn(1)-Se(7)	2.621(3)	Zn(1)-Se(7)-Zn(2)	110.6(4)
Zn(1')-Se(7)	2.621(3)	Zn(1)-Se(7)-Zn(3)	109.9(4)
Zn(2)-Se(7)	2.620(3)	Zn(1)-Se(7)-Zn(4)	109.8(3)
Zn(3)-Se(7)	2.618(3)	Zn(2)-Se(7)-Zn(4)	108.7(3)
Zn(4)-Se(7)	2.619(3)	Zn(3)-Se(7)-Zn(2)	110.1(4)
		Zn(4)-Se(7)-Zn(3)	107.4(2)
<i>Mittelwert:</i>	<i>2.620</i>	<i>Mittelwert:</i>	<i>109.5</i>
Zn(1)-Se(1)	2.38(1)	Zn(1')-Se(1')-Zn(2)	77.5(2)
Zn(1)-Se(4)	2.43(1)	Zn(1')-Se(4')-Zn(4)	77.2(1)
Zn(1)-Se(5)	2.47(1)	Zn(1')-Se(5')-Zn(3)	75.8(2)
Zn(2)-Se(1)	2.38(1)	<i>Mittelwert:</i>	<i>76.8</i>
Zn(2)-Se(2)	2.42(2)		
Zn(2)-Se(6)	2.47(1)	Zn(1)-Se(1)-Cu(2)	83.1(2)
Zn(3)-Se(2)	2.39(1)	Zn(1)-Se(4)-Cu(4)	82.3(2)
Zn(3)-Se(3)	2.48(1)	Zn(1')-Se(5)-Cu(3)	83.3(1)
Zn(3)-Se(5')	2.41(1)	Zn(2)-Se(2')-Cu(3)	82.6(2)
Zn(4)-Se(4)	2.39(1)	Zn(2)-Se(6')-Cu(4)	85.1(2)
Zn(4)-Se(6)	2.40(1)	Zn(3)-Se(2)-Cu(2)	84.5(1)
Zn(4)-Se(3)	2.48(1)	Zn(3)-Se(3')-Cu(4)	82.6(2)
Zn(1')-Se(1)	2.38(1)	Zn(4)-Se(6)-Cu(2)	82.8(2)
Zn(1')-Se(4)	2.43(1)	Zn(4)-Se(3)-Cu(3)	82.4(2)
Zn(1')-Se(5)	2.47(1)	<i>Mittelwert:</i>	<i>83.2</i>
<i>Mittelwert:</i>	<i>2.43</i>		
Cu(2)-Se(6)	2.29(2)		
Cu(2)-Se(2)	2.42(2)		
Cu(2)-Se(1)	2.44(2)		
Cu(3)-Se(3)	2.31(2)		
Cu(3)-Se(5')	2.38(2)		
Cu(3)-Se(2)	2.46(2)		
Cu(4)-Se(3)	2.27(2)		
Cu(4)-Se(6')	2.43(2)		
Cu(4)-Se(4)	2.45(2)		
<i>Mittelwert:</i>	<i>2.458</i>	<i>Mittelwert:</i>	<i>118.9</i>
Zn(1)⋯Cu(2)	3.20(2)	Zn(1)-Cu(2)-Zn(4)	85.7
Zn(1)⋯Cu(3)	3.22(2)	Zn(1)-Cu(2)-Zn(3)	83.6

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zn(1)···Cu(4)	3.21(2)	Zn(3)-Cu(2)-Zn(4)	83.4
Zn(2)···Zn(1')	2.98(2)	Zn(1)-Cu(3)-Zn(4)	84.2
Zn(2)···Cu(3)	3.22(2)	Zn(1)-Cu(3)-Zn(2)	83.8
Zn(2)···Cu(4)	3.32(2)	Zn(2)-Cu(3)-Zn(4)	83.6
Zn(3)···Zn(1')	3.00(1)	Zn(1)-Cu(4)-Zn(3)	84.8
Zn(3)···Cu(2)	3.10(2)	Zn(2)-Cu(4)-Zn(3)	83.1
Zn(3)···Cu(3)	3.14(2)	Zn(1)-Cu(4)-Zn(2)	82.5
Zn(4)···Zn(1')	3.01(1)	<i>Mittelwert</i>	<u>83.9</u>
Zn(4)···Cu(2)	3.10(2)		
Zn(4)···Cu(3)	3.10(2)		
Zn(1')···Zn(2)	2.98(2)		
Zn(1')···Zn(3)	3.00(1)		
Zn(1')···Zn(4)	3.01(1)	Cu(4)-Zn(1)-Cu(2)	95.1
<i>Mittelwert:</i>	<u>3.11</u>	Cu(2)-Zn(1)-Cu(3)	92.9
		Cu(4)-Zn(1)-Cu(3)	97.8
Cu(2)···Se(7)	2.903(5)	Cu(4)-Zn(2)-Cu(3)	95.7
Cu(3)···Se(7)	2.902(5)	Cu(2)-Zn(3)-Cu(4)	95.8
Cu(4)···Se(7)	2.903(5)	Cu(3)-Zn(4)-Cu(2)	96.0
<i>Mittelwert:</i>	<u>2.864</u>	<i>Mittelwert</i>	<u>95.6</u>
Zn(1')···Cu(2)	4.51(1)	Cu(3)-Zn(2)-Zn(1')	92.6
Zn(1')···Cu(3)	4.49(1)	Cu(4)-Zn(2)-Zn(1')	90.9
Zn(1')···Cu(4)	4.50(1)	Cu(2)-Zn(3)-Zn(1')	92.5
Cu(2)···Cu(3)	4.66(1)	Cu(4)-Zn(3)-Zn(1')	94.0
Cu(2)···Cu(4)	4.73(1)	Cu(2)-Zn(4)-Zn(1')	93.2
Cu(3)···Cu(4)	4.85(1)	Cu(3)-Zn(4)-Zn(1')	95.0
<i>Mittelwert:</i>	<u>4.62</u>	<i>Mittelwert</i>	<u>93.0</u>
Zn(1)···Zn(2)	4.31(1)	Zn(4)-Zn(1')-Zn(2)	90.4(3)
Zn(1)···Zn(3)	4.29(1)	Zn(4)-Zn(1')-Zn(3)	89.1(3)
Zn(1)···Zn(4)	4.29(1)	Zn(3)-Zn(1')-Zn(2)	91.6(3)
Zn(2)···Zn(3)	4.30(1)	<i>Mittelwert</i>	<u>90.4</u>
Zn(2)···Zn(4)	4.25(1)		
Zn(3)···Zn(4)	4.22(1)		
<i>Mittelwert:</i>	<u>4.28</u>		

4.3.2.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse RFA

Zur Bestätigung des in der Strukturbestimmung festgestellten Cu/Zn-Metallverhältnisses, wurde mit dem röntgendiffraktometrischen untersuchten Kristall eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Aufgrund der Unbeständigkeit der Substanz an der Luft war der Zerfalls des Kristalls bereits so weit fortgeschritten, daß nur noch das Metallverhältnis der Analyse zur Auswertung herangezogen wurde. Aufgrund unserer bisherigen Erfahrungen wurde davon ausgegangen, daß sich keine flüchtigen Zerfallsprodukte mit Metallbeteiligung bilden. **Abb. 4.13** zeigt eine Aufnahme des untersuchten Kristalls unter dem Rasterelektronenmikroskop. Deutlich sichtbar hat bereits die unter atmosphärischen Sauerstoff einsetzende Zersetzung begonnen.

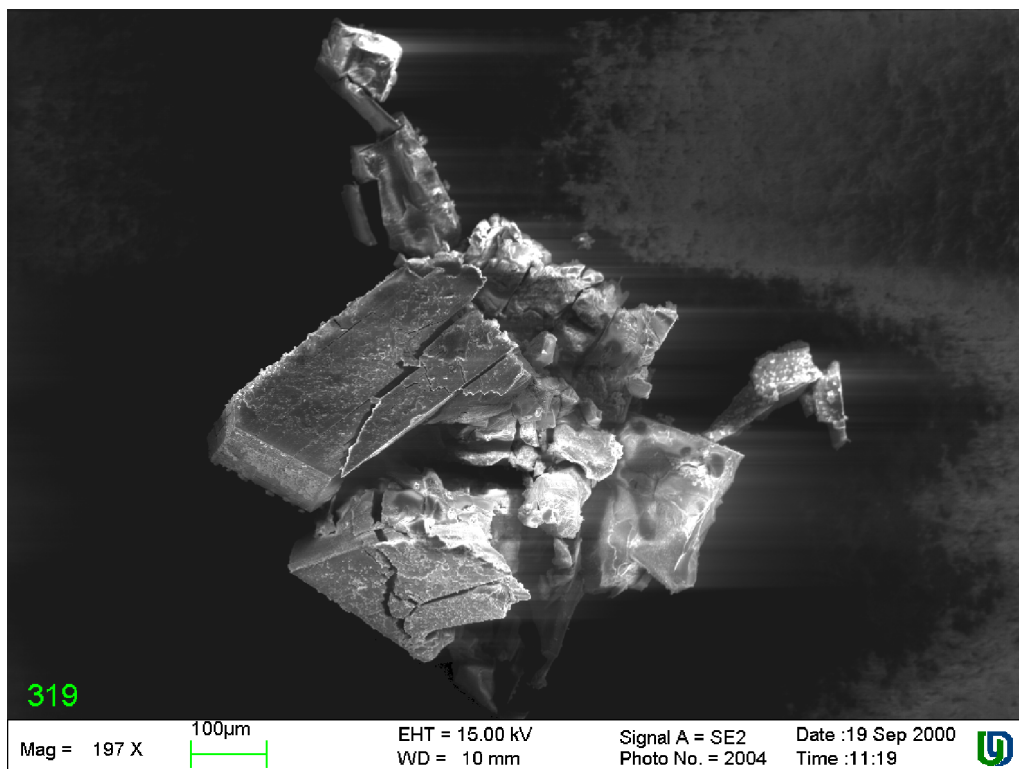


Abb. 4.13: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des röntgendiffraktometrisch untersuchte Kristall von 5.

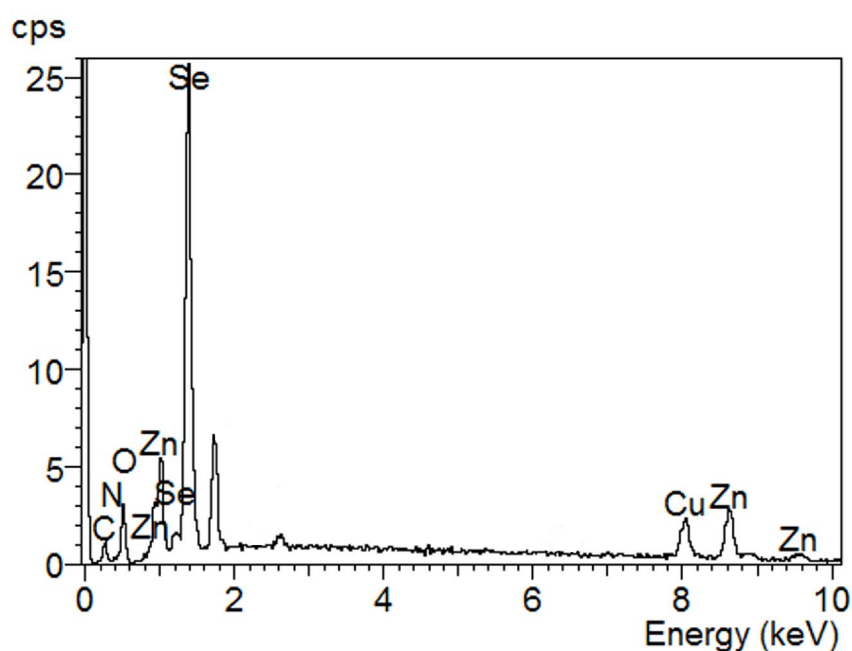


Abb.: 4.14: RFA-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}'\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2 \text{ MeCN}$.

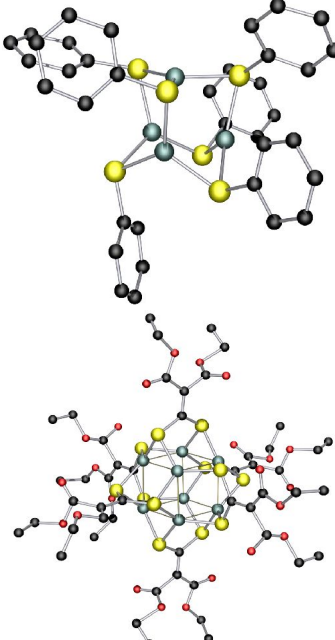
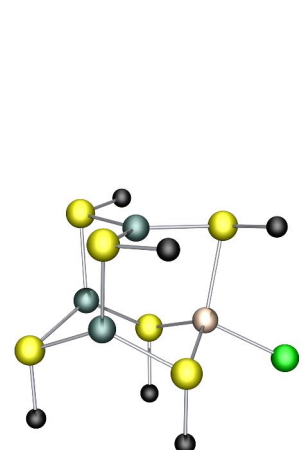
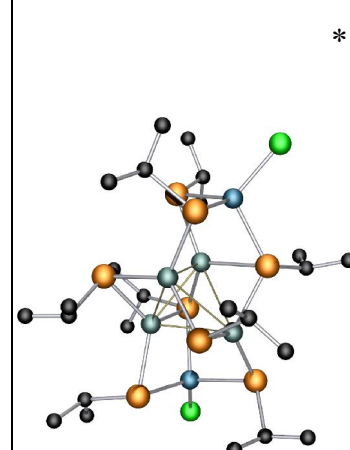
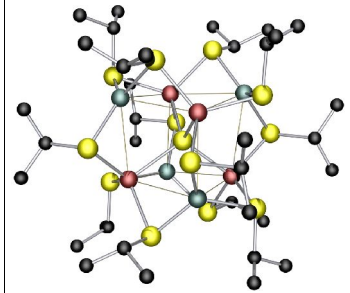
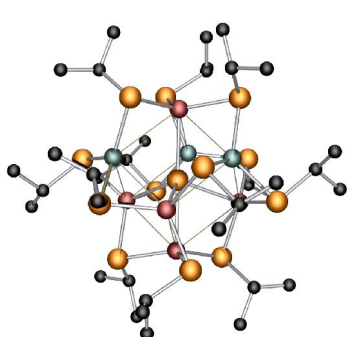
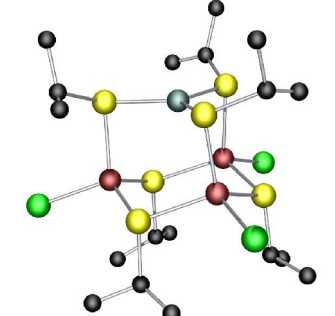
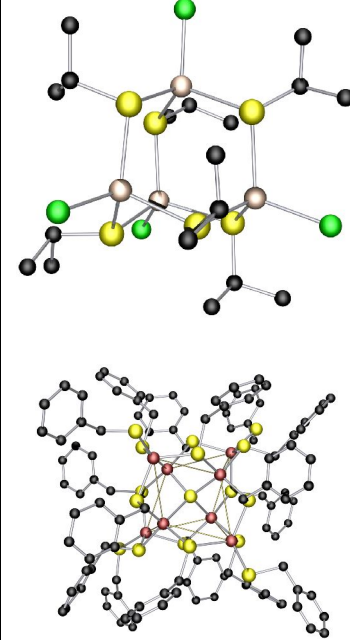
Tabelle 4.12: Prozentuale Verhältnisse der Schweratome in $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}'\text{Pr})_{12}\text{Se}] \cdot 2 \text{ MeCN}$

<i>Element</i>	<i>Gewichts %</i>	<i>Sigma %</i>	<i>Atom %</i>
Cu K	17.90	0.87	19.92
Zn K	35.16	1.11	38.04
Se L	46.94	0.93	42.04
Gesamt	100.00		100.00

Tabelle 4.12 gibt einen Ausschnitt der festgestellten Elementanteile wieder, weitere Daten zur RFA sind im Anhang in **Tabelle 8.2.2** zu finden.

Das Verhältnis Cu/Zn ist durch die RFA auf 2.76 : 5.24 bestimmt worden und bestätigt damit die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse. Der Selengehalt ist signifikant zu gering. Wie bereits oben angeführt, sind die Gehalte an C, H, N und Se nicht auswertbar, da davon ausgegangen werden muß, daß sich durch Umsetzungen mit Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unter anderem flüchtige Zersetzungs- und Reaktionsprodukte, wie z. B. Selenwasserstoff oder Selenoether gebildet haben und die Elementverhältnisse nicht mehr der Ausgangverbindung entsprechen.

Tabelle 4.13: Übersicht der heterometallischen Adamantan und Würfelstrukturen und ihrer homometallischen Verwandten

Metallverhältnis	0:4 / 0:8	1:3	1:2	1:1	1.67:1	3:1	4:0 / 8:0
S	$[\text{Cu}_4(\text{SMe})_6]^{2-}$, $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$ $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{C}_4\text{O}_2)_6]^{4+}$ $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{CC}(\text{R})_2)_6]^{4+}$ (R= CN, COOC_2H_5)	$[\text{MnCu}_3(\text{SMe})_6\text{Br}]^{2-}$	nicht bekannt	$[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ $[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$	nicht bekannt	$[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ $[\text{Cd}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$	$[\text{M}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ (M=Mn, Fe, Zn, Cd) $[\text{M}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{10}]^{2-}$ (M=Mn, Fe, Zn, Cd) $[\text{Zn}_8(\text{SBn})_{12}(\text{SBn})_4\text{S}]^{2-}$
Se	$[\text{Cu}_4(\text{SeMe})_6]^{2-}$ $[\text{Cu}_4(\text{SePh})_6]^{2-}$ $[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{-Se})]$	nicht bekannt	$[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$	$[\text{Cu}_3\text{Zn}_5(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$	$[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$	$[\text{M}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ (M=Mn, Fe, Zn, Cd) $[\text{M}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{10}]^{2-}$ (M=Mn, Fe, Zn, Cd) $[\text{Cd}_8(\text{SePh})_{12}(\text{SePh})_4\text{S}]^{2-}$ $[\text{Cd}_8(\text{SePh})_{12}(\mu_4\text{-Se})\text{Cl}_4]^{2-}$
							

*) neuartiger Strukturtyp, der sich jedoch aus der Erweiterung einer adamantanartigen Grundstruktur herleiten läßt (siehe 4.4.3).

4.4 Zusammenfassende Diskussion der bisher charakterisierten M^{2+}/Cu^+ -Chalkogenolatverbindungen

Die in der *Arbeitsgruppe Henkel* geleisteten Arbeiten ergeben ein umfangreiches Bild über die Chemie der heterometallischen M^{2+}/Cu^+ -Chalkogenolatkomplexchemie ($M = Mn, Fe, Zn, Cd$). Eine Übersicht der charakterisierten heterometallischen Komplexe gibt die **Tabelle 4.13** wieder. Bei der Analyse der Ergebnisse fällt auf, daß zwei Struktur motive besonders häufig vertreten sind. Dies sind zum einen *heteroadamantanartige* Strukturen, die aus Metall- und Chalkogenatomen aufgebaut sind und würfelförmige Strukturen mit einem $M_{8-x}Cu_x$ -Kern.

4.3.1 Gemischtmetallische adamantanartige Strukturen

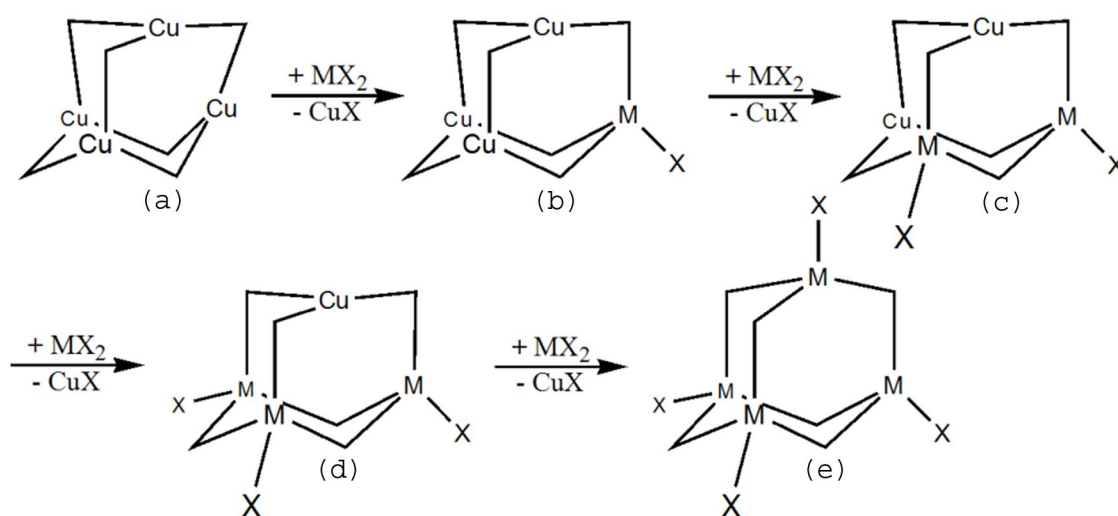


Abb. 4.15: hypothetische Abfolge der heterometallischen adamantanartigen Verbindungen von einem homometallischen Eckpunkt zum nächsten.

Abb. 4.15 zeigt die hypothetischen Metallverhältnisse, die innerhalb des *adamantanartigen* Strukturprinzips möglich sind. Die homometallischen Eckpunkte dieser Reihe sind mit Komplexanionen wie $[Cu_4(EMe)_6]^{2-}$, $[Cu_4(EPh)_6]^{2-}$, $[M_4(E^iPr)_4Cl_4]^{2-}$ und $[M_4$

$(E^iPr)_{10}]^{2-}$ ($M = Mn, Fe, Zn, Cd$; $E = S, Se$) sowohl mit Alkan-, als auch mit Aryl-Ligandensphäre bekannt. Gemischtmetallische *adamantanartige* Strukturen des Strukturtyps (d) konnten bisher mit $M = Eisen, Zink$ und Cadmium und 2-Propanthiolat dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Mit Chalkogenolaten der höheren Perioden ist bis jetzt nur der Selenolatkomplex $[Fe_3Cu(Se^iPr)Cl_3]^{2-}$ bekannt. Verbindungen des Typs (c) sind nicht isoliert und charakterisiert worden. Möglicherweise ist ein Zerfall in die homometallischen Eckpunkte (a) und (e) der Reihe die Ursache dafür. Typ (b) konnte bisher nur mit dem Komplexanion $[MnCu_3(SMe)_6]^{2-}$ strukturell charakterisiert werden.⁵²

Strukturen des Typs $[M_3Cu(E^iPr)_6Cl_3]^{2-}$ bestehen aus drei ringartig eckenverknüpften $M(E^iPr)_3Cl$ -Tetraedern, deren Spitzen eine gemeinsame Dreiecksfläche aus Chalkogen-Atomen aufspannen. (Abb. 4.16) Das hypothetische Teilgerüst $\{M_3(E^iPr)_6Cl_3\}^{3-}$ (Abb. 4.17) konnte bisher nicht isoliert werden. Man kann diese hypothetische Substruktur als einen tripodalen Chelat-Liganden ansehen. Durch die Beweglichkeit der drei Tetraeder untereinander weist er einen sehr flexiblen *Biß* auf. Daraus ergibt sich die Möglichkeit sowohl trigonalplanar als auch tetraedrisch und oktaedrisch koordinierende Metall-Kationen zu binden.

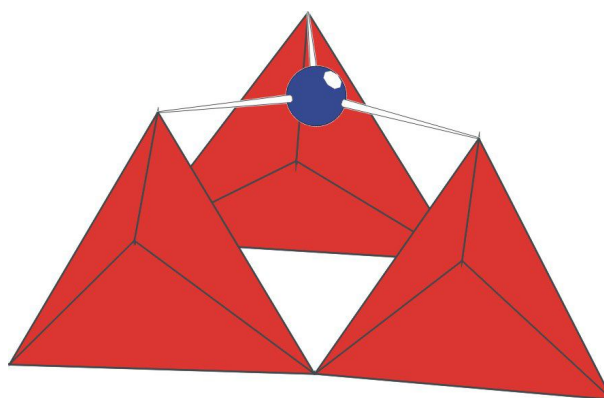


Abb. 4.16: Polyederdarstellung der ME_4 -Tetraeder und des trigonal planar koordinierten Cu-Atoms in $[M_3Cu(E^iPr)_6Cl_3]^{2-}$ ($M = Fe, Zn, Cd$; $E = S, Se$).

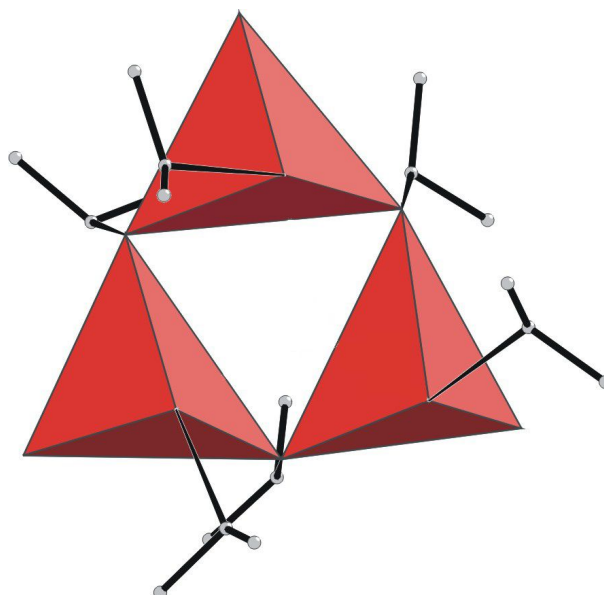


Abb. 4.17: Hypothetische Substruktur $\{Fe_3(Se^iPr)_6Cl_3\}^{3-}$ als Polyederdarstellung.

52 B. Hammann, J. Schröder, G. Henkel, Publikation in Vorbereitung.

4.4.2 Gemischtmetallische M_8 -Strukturen

Heterometallische *Würfelverbindungen* der Zusammensetzung $[M_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ konnten nur mit $M = Mn$ und Zn sowohl als Thiolat- als auch als Selenolatkomplexe dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den Verbindungen des *adamantanartigen* Typs weisen sie eine andere Anordnung der ME_4 -Koordinationspolyeder auf. Bei den Verbindungen des Typs $[M_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ sind vier ME_4 -Tetraeder über eine *gemeinsame* Tetraederspitze eckenverknüpft. Die gemeinsame Tetraederspitze wird von einem zentralen μ_4 -Chalkogenidion gebildet.

Bisher konnte mit $[Cu_3Zn_5(Se^iPr)_{12}Se]^-$ die einzige Verbindung synthetisiert werden, in der das M/Cu -Verhältnis nicht gleich ist. Im Komplexanion $[Cu_3Zn_5(Se^iPr)_{12}Se]^-$ weist der gegenüber Verbindungen des Typs $[M_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ zusätzliche $ZnSe_4$ -Tetraeder mit drei der vier weiteren ZnS_4 -Tetraeder eine gemeinsame Kante auf. Das fünfte Tetraeder ist analog zur $[M_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ -Strukturklasse über eine gemeinsame Ecke, gebildet von dem zentralen μ_5 -Selenolat, verknüpft.

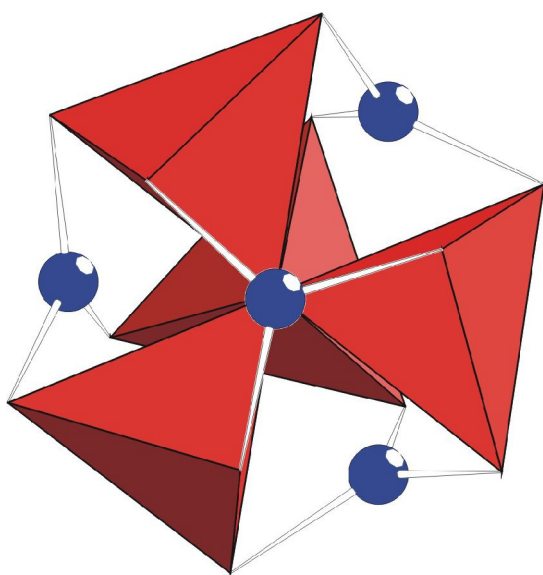


Abb. 4.18: Polyederdarstellung der über das zentrale Chalkogenidion eckenverknüpften ME_4 -Tetraeder in $[M_4Cu_4(E^iPr)_{12}E]^{2-}$ ($M = Mn, Zn$; $E = S, Se$).

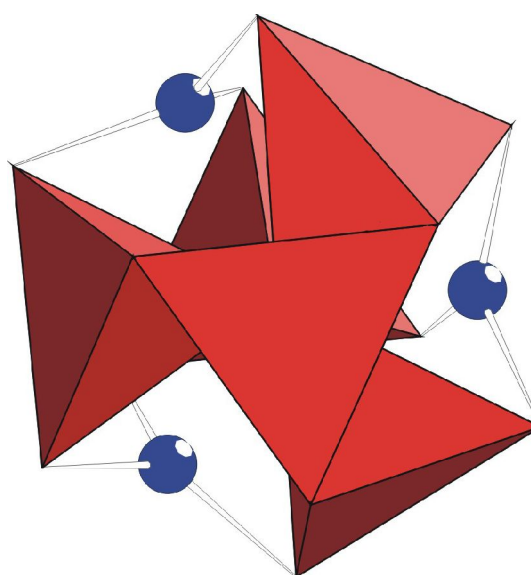


Abb. 4.19: Polyederdarstellung der ecken- bzw. kantenverknüpften $ZnSe_4$ -Tetraeder in $[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se]^-$.

Ebenso wie bei den *Heteroadamantanen* kann hier eine Reihe postuliert werden. Ausgehend von einem Cu_8 -Würfel gelangt man mit fortschreitender Substitution der Cu -Atome durch andere Metalle über die gemischtmetallischen Strukturen zu einem reinen

M_8 -Würfel.

Die homometallischen Metallwürfel ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$), die als Eckpunkte der hypothetischen Reihe der Heterometallwürfel betrachtet werden können, lassen sich unter strukturellen Aspekten gut vergleichen.

Cu_8 -Metallwürfel finden sich in den Kupferverbindungen der Summenformeln $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{C}_4\text{O}_2)_6]^{4+}$ und $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{CC}(\text{R})_2)_6]^{4+}$ ($\text{R} = \text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5$).⁵³ Strukturen dieses Typs weisen Metallwürfel mit Kantenlängen zwischen durchschnittlich 2.83 und 2.79 Å auf. Die beiden S-Atome des Liganden verbrücken jeweils zwei benachbarte Metallwürfelkanten. Dieser, im Vergleich zu den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen, recht kleine Abstand resultiert vermutlich aus dem Fehlen eines zentralen im Würfelinneren platzierten Ions.

$[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{-E})]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) ist besonders prädestiniert für einen Vergleich mit den hier diskutierten würfelförmigen Cu/M-Strukturen.⁵⁴ In dieser Verbindung ist das zentrale μ_8 -Chalkogenidion von einem Cu_8 -Würfel umgeben, der seinerseits von einem durch die sechs Dichalkogenophosphat-Liganden gebildeten E_{12} -Ikosaeder umhüllt ist. Die mittlere Kantenlänge des Cu_8 -Würfels liegt für die Thio-Verbindung bei 3.11 Å und damit im Bereich der

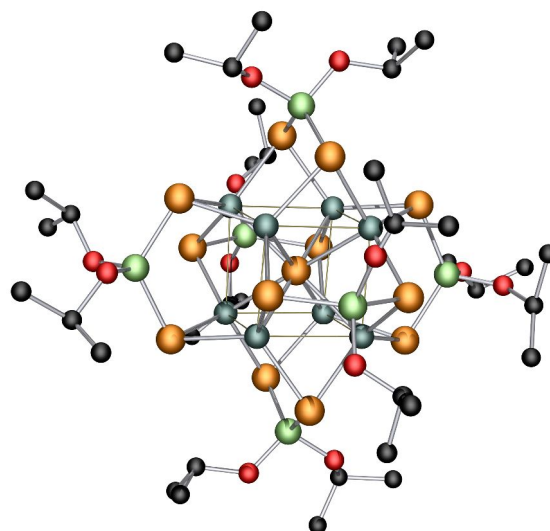


Abb. 4.20: $[\text{Cu}_8(\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6(\mu_8\text{E})]$

gemischtmetallischen Mn/Cu und Cu/Zn- Thiolat/Sulfid-Komplexanionen (3.13, 3.10 Å). Die entsprechenden Cu-Cu-Abstände entlang der Würfelkante betragen für die Seleno-Verbindung 2.93 Å. Bei einem Vergleich mit den hier besprochenen heterometallisch aufgebauten Selenolat/Selenid-Würfelstrukturen zeigen sich auffallende Differenzen. Die Kantenlängen der Würfel dieser Komplexe betragen 3.11 Å für die Cu_3Zn_5 -Verbindung sowie 3.15 und 3.14 Å für die Selenolat/Selenid-Komplexe mit einem Cu_4Zn_4 bzw.

53 a) L. E. McCandlish, E. C. Bissell, D. Coucouvanis, J. P. Fackler, K. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 7357.

b) F. J. Hollander D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 6268.

54 C. W. Liu, T. Stubbs, R. J. Staples, J. P. Fackler jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9778.

Mn₄Cu₄-Würfel. Die Abstände zum zentralen Chalkogenidion sind in [Cu₈(S₂P(OⁱPr)₂)₆(μ₈S)] mit 2.69 Å genau so groß wie der gemittelte Abstand der Kupfer- und Manganatome zum zentralen Sulfidion in [Mn₄Cu₄(SⁱPr)₁₂S]²⁻. Der über die Metalle gemittelte Abstand in **3a** beträgt ebenfalls vergleichbare 2.67 Å. Das umgebende E₁₂-Ikosaeder weist eine mittlere Raumdiagonale von 7.34 Å bzw. 7.74 Å für die Thio- bzw. Seleno-Verbindung auf. Diese Werte sind 4.2 bzw. 1.6% kleiner als die der Mn/Cu- und Cu/Zn-Thio- bzw. Seleno-Verbindungen (7.66 Å bzw. 7.86 Å).

Das Kation [Cu^{II}₆Cu^I₈(SC(CH₃)₂CH₂CH₂NH₂)₁₂Cl]⁷⁺ und das Anion [Cu^{II}₆Cu^I₈(D-Pen)₁₂Cl]⁵⁻ (D-Pen = D-penicillaminato, (SC(CH₃)₂CH(COO)NH₂)²⁻) zeigen ebenfalls strukturelle Parallelen zu den hier untersuchten M₄Cu₄-Komplexen. Sie sind aus einem Cu^I₈-Würfel mit einem zentralen μ₈-Chloridion anstelle des μ_x-Chalkogenidions sowie einer umgebenden ikosaedrischen μS-Ligandierung aufgebaut.^{55,56} Über sechs Flächen des Ikosaeders ist jeweils ein Cu^{II}-Ion positioniert; die Cu^{II}-Umgebung ergibt für sich gesehen einen Cu^{II}₆-Oktaeder. Die Kantenlängen des Cu^I₈-Würfels betragen in beiden Fällen im Mittel 3.3 Å und liegen damit um 0.15 - 0.2 Å über denen der heterometallisch aufgebauten Würfel mit M_{8-x}Cu_xμ_{8-x}E- Kern.

Eine sehr verwandte Struktur mit dem zum Kupfer im PSE höheren Gruppenhomologen Silber weist einen würfelförmigen Ag₈-Kern auf, in dessen Zentrum sich ebenfalls ein μ₈-Chloridion befindet. Die Komplexverbindung der Summenformel [Co(NH₃)₆]₅[Ag₈Ni₆(SC(CH₃)₂CH(NH₂)COO)₁₂Cl]₃ besitzt an Stelle des Cu^I₈-Würfels einen aus acht Ag-Atomen aufgebauten Würfel und an Stelle des äußeren Cu^{II}₆-Oktaeders einen entsprechend aufgebauten Ni₆-Oktaeder.⁵⁷ Strukturen mit einem Ag₈-Würfel und einem äußeren Pd₆-Oktaeder sind beschrieben, aber röntgendiffraktometrisch noch nicht untersucht. Der beschriebene Ag₈-Würfel weist, wie für Metalle der 4. Periode erwartet, größere Kantenlängen zwischen 3.41 Å und 3.51 Å auf.

Mit [Cd₈(SCH₂CH₂OH)₁₂I](I)₃ ist auch ein Komplexsalz mit einem verzerrten M₈-Würfel eines Metalls der vierten Periode beschrieben.⁵⁸ Der durchschnittliche Cd-Cd-Abstand

55 H. J. Schugar, C. C. Ou, J. A. Thich, J. A. Potenza, T. R. Felthouse, M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, W. Furey, R. A. Lalancette, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 543.

56 P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freeman,

57 P. J. M. W. L. Birker, J. Reedijk, G. C. Verschoor, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2877.

58 H. B. Bürgi, H. Gehr, P. Strickler, F. K. Winkler, *Helv.*, **1976**, *59*, 2558.

von 4.10 Å entlang der Würfelkanten ergibt große Abstände zum zentralen Iodid-Anion, sie variieren sehr stark von 3.08 - 3.86 Å um einen Mittelwert von 3.53 Å. Dies hängt im wesentlichen mit den drei äußeren Iodidanionen zusammen, die zu weiteren Cd₈-Würfeln verbrücken. Daraus ergeben sich sechs lange Abstände (3.50 – 3.86 Å) und zwei kurze Abstände (3.08 Å und 3.17 Å) zum zentralen Iodid, das somit μ -verbrückend ist.

Das jüngst literaturbeschriebene Anion $[\text{Cd}_8(\text{SePh})_{12}(\mu_4\text{-Se})\text{Cl}_4]^{2-}$ zeigt interessante Aspekte für die hier geführte Diskussion.^{59,60} Aufgebaut aus zwei sich durchdringenden Cd₄-Tetraedern ergibt sich ein verzerrter Cd₈-Würfel, dessen Kanten durch μ -Selenophenol verbrückt sind. Der größere der beiden Cd₄-Tetraeder befindet sich außerhalb der Bindungsbereichweite eines zentralen μ_4 -Selenidions, das einen durchschnittlichen Abstand von 2.61 Å zu den Cd-Atomen des kleineren Tetraeders hat. Die koordinative Absättigung der Cd-Atome des größeren Metalltetraeders erfolgt durch terminale Chlorid-Ionen. Weitere kristallographische Daten sind zur Zeit noch nicht verfügbar.

Vergleichbare Strukturen sind mit $[\text{Zn}_4(\mu\text{SPh})_{12}(\text{ZnSPh})_4\mu_4\text{Cl}]^-$ und $[\text{Cd}_4(\mu\text{EPh})_{12}(\text{CdEPh})_4\mu_4\text{E}]^{2-}$ (E = S, Se, Te) beschrieben, sie werden im folgenden Kapitel noch einmal aufgegriffen.⁶¹

Sowohl $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Cu}^{\text{I}}_8(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{12}\text{Cl}]^{7+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Cu}^{\text{I}}_8(\text{D-Pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ als auch $[\text{Ag}_8\text{Ni}_6(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ und $[\text{Cd}_8(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}\text{I}]^{3+}$ zeigen mit ihrem würfelförmigen Metallkernen und ikosaederischen Chalkogensphären deutliche strukturelle Parallelen zu den besprochenen heterometallischen Würfelverbindungen. Die durchschnittlichen Kantenlängen von 3.3 Å für die Cu₈-Metallwürfel mit zentralem Chloridion liegen um 5.6% über denen der M_{8-x}Cu_x-Würfel (3.10 – 3.15 Å).

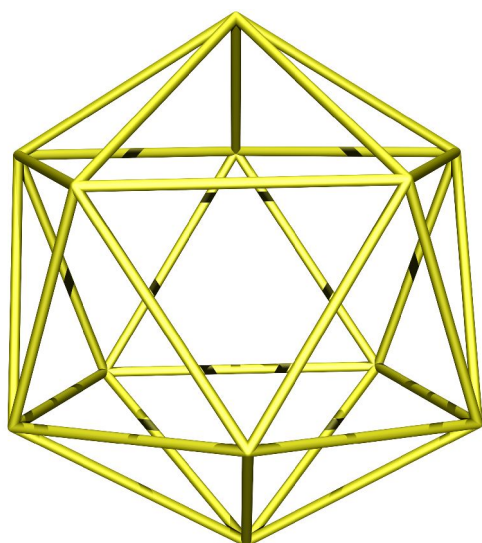
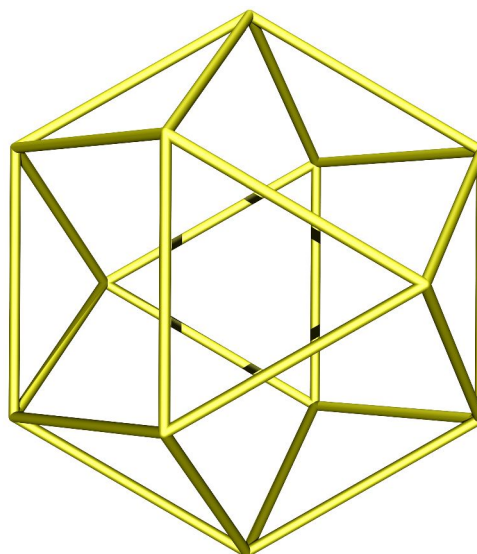
Die Verbindungen mit Cu₈ μ_8 -Cl-Kern lassen zum einem vermuten, daß es heterometallische Würfel mit zentralem μ_x -Halogenid darstellbar sind, zum anderen läßt sich aus den Komplexionen $[\text{Ag}_8\text{Ni}_6(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ und $[\text{Cd}_8(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}\text{I}]^{3+}$ die Existenz bisher nicht beobachteter heterometallischer Ag/Cu- und Cd/Cu-Würfel postulieren.

59 A. Eichhöfer, O.Hampe, M. Blom, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1307.

60 S. Behrens, D. Fenske, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 1588.

61 a) I. G. Dance, *Chem. Commun.*, **1980**, 818.

b) G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6435.

Abb. 4.21: Icosaedrisches E_{12} -GerüstAbb. 4.22: Cuboktaedrisches E_{12} -Gerüst

Alle in dieser Arbeit neu vorgestellten M_8 -Würfel sind in einen μ - E_{12} -Icosaeder eingeschrieben. Durch leichte Winkelvariation der M - μ - E - M -Dreiecksflächen zu den M_8 -Würfelflächen lassen sich Strukturen mit einem μ - E_{12} -Cuboktaeder als Ligandenschale entwickeln (Abb. 4.23). Diese Schale weist sechs quadratische und acht dreieckige Flächen unterschiedlicher Größe auf. Im Gegensatz dazu hat der Icosaeder 20 Dreiecksflächen identischen Flächeninhalts.

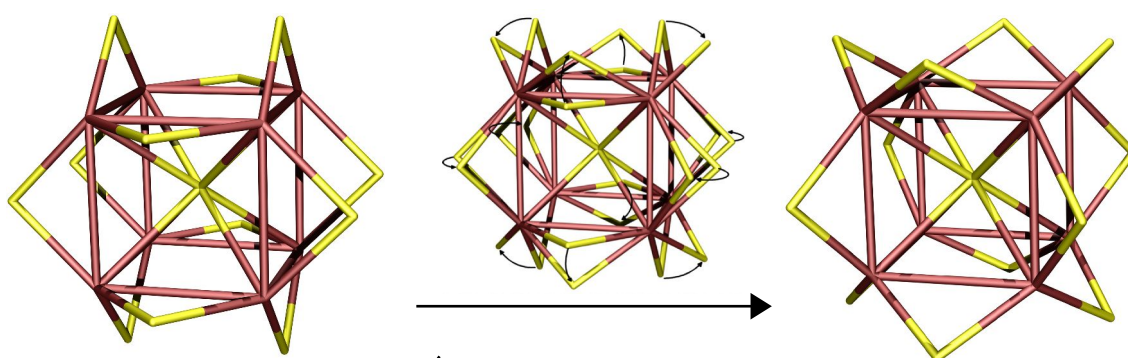


Abb. 4.23: Schematische Darstellung des Übergangs einer ikosaedrischen in eine cuboktaedrische Ligandenschale

Letztere Struktur ist ein Ausschnitt aus der Sphalerit-Struktur mit kubisch dichter Packung der Selenatome. Im Gegensatz zur Sphalerit-Struktur, in der die Metallatome

nur T⁺-bzw. T-Lücken besetzen, sind hier alle Tetraederlücken mit Metallatomen gefüllt. Für diese Verbindungsklasse wird bisher lediglich ein Beispiel in der Literatur angeführt. In $[\text{Zn}_8(\text{SBn})_{16}\text{S}]^{2-}$ (Abb. 4.24)⁶² ist ein extrem verzerrter M₈-Würfel in eine cuboktaedrische μ-E₁₂-Ligandenschale eingeschrieben. In seinen übrigen Strukturcharakteristika entspricht das Komplexanion den bisher beschriebenen Merkmalen der homometallischen Verbindungen mit M₈μ-E₁₂-Gerüst.

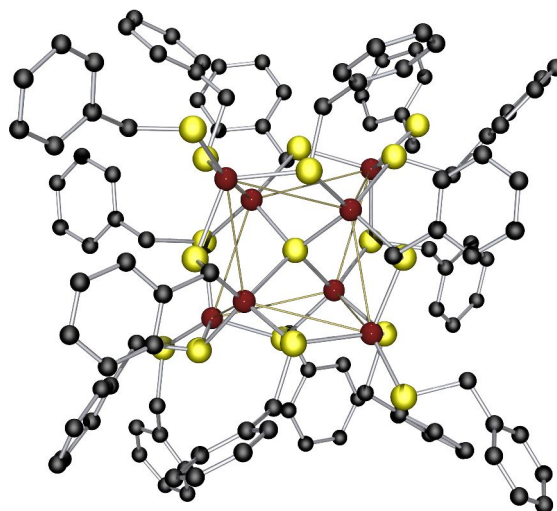


Abb. 4.24: Das Anion $[\text{Zn}_8(\text{SBn})_{16}\text{S}]^{2-}$ ohne H-Atome.

Alle weiteren Literaturbeispiele haben eine ikosaedrische μ-Ligandenschale.

Eine mögliche Erklärung dafür, daß das prinzipiell in Festkörperphasen häufige Sphalerit-Strukturprinzip in den molekularen Strukturen des Typs M₈(μ-SR)₁₂ selten zu finden ist, könnte mit elektrostatischen Wechselwirkungen zusammenhängen, die im Falle des Ikosaeders ein Minimum erreichen. Die jeweilige Ausbildung des Strukturtyps wird durch die Orientierung der μ-Chalkogenolatliganden in Bezug zur Würfelfläche bestimmt. Bei der cuboktaedrischen Ligandenschale sind die verbrückenden Liganden bezogen auf jede Würfelfläche alle in einem Winkel von 45° positioniert. Wie bereits zuvor erwähnt, wird die Geometrie der *äußeren Schale* bei der ikosaedrischen Ligandenschale durch paarweises Ausrichten von gegenüberliegenden M-μ-E-M-Dreiecksflächen coplanar bzw. senkrecht zur M₄-Fläche des Metallwürfels festgelegt.

⁶² R. Burth, M. Gelinsky, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2833.

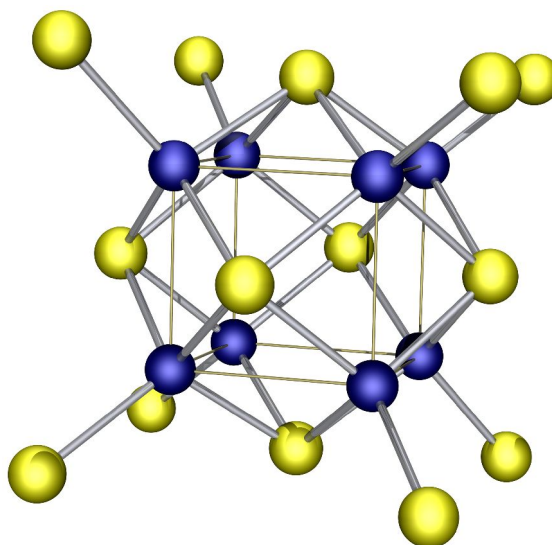


Abb. 4.25: Das Co_8S_{14} -Gerüst des Anions $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$

Interessante strukturelle Vergleiche ergeben sich beim Betrachten der Verbindung $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$ (**Abb. 4.25**). Hier liegt ebenfalls eine M_8 -Chalkogenverbindung vor, die strukturelle Merkmale der Sphaleritstruktur zeigt. Dieser Strukturtyp weist weder kantenverknüpfende Liganden noch ein zentrales μ_8 -Ion auf. Über jeder Würfelfläche ist jeweils ein μ_4 -Sulfidion positioniert und an den Ecken sind terminale Phenylthiolate gebunden. Die Kanten des Co_8 -Würfels sind mit durchschnittlich 2.66 Å relativ kurz.

Abb. 4.26 zeigt die strukturellen Zusammenhänge zwischen sphaleritanalogen molekularen Verbindungen des Typs $\text{M}_8(\mu_4\text{-E})_6(\text{SR})_8$ und $\text{M}_8(\mu\text{-SR})_{12}$. Wie man erkennt, sind beide Strukturen verschiedene, aufeinanderfolgende Ausschnitte aus der Sphaleritstruktur.

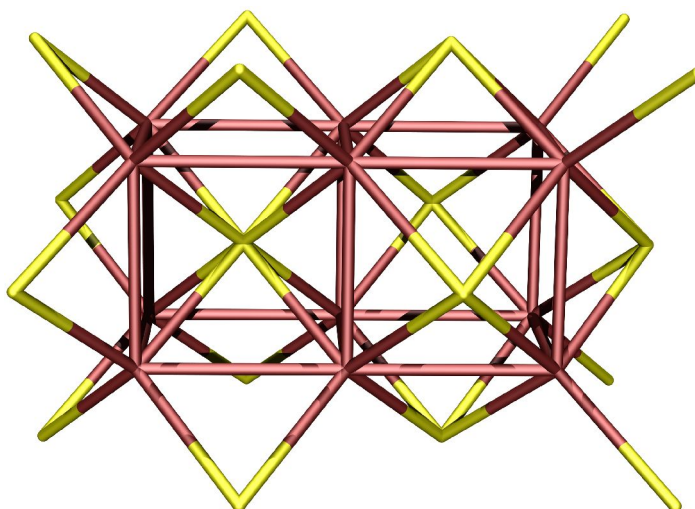


Abb. 4.26: Ausschnitt aus der Sphaleritstruktur

Eine Zusammenfassung der strukturellen Analysen, der hier aufgeführten homo- und heterometallischen $M_8(\mu\text{-ER})_{12}$ -Würfelsysteme ($E = \text{S, Se}$) zeigt einen Satz von immer wiederkehrenden Strukturmerkmalen, aus deren Kombination alle bekannten Verbindungen dieses Typs aufgebaut werden können.

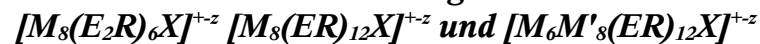
Zentrales Element dieser Strukturen ist ein M_8 -Würfel, der bei den Cu^{I}_8 - und Ag^{I}_8 -Würfeln aus zwei gleich großen Tetraedern aufgebaut ist. Bei den heterometallischen $M_4\text{Cu}_4$ - und $M_5\text{Cu}_3$ -Würfeln ($M = \text{Mn, Zn}$) sind zwei in ihren Kantenlängen um durchschnittlich 0.57 \AA verschieden große Tetraeder und im Fall der Zn_8 - bzw. Cd_8 -Würfel zwei mit bis zu 2.88 \AA Kantenlängendifferenz deutlich verschieden große Tetraeder die Substrukturen des M_8 -Würfels. Das Zentrum der gebildeten Würfel wird meist durch ein Halogenid- oder Chalkogenid-Anion besetzt. Einigen Cu^{I}_8 -Würfeln fehlt dieses zentrale Ion.

Alle Würfel sind in einen $\mu\text{-E}_{12}$ -Ikosaeder einbeschrieben. Je nach Größendifferenz der M_4 -Tetraeder kann eine koordinative Absättigung der vom Würfelzentrum weiter entfernten Metallatome nicht mehr über das zentrale Anion erfolgen, stattdessen sind terminale Liganden möglich. Die prinzipiellen Strukturelemente zum Aufbau von Strukturen der Verbindungsklasse $M_8(\mu\text{ER})_{12}$ zeigt (**Abb.4.27**)

Tabelle 4.14: Strukturdatenübersicht der Strukturen des Typs $[M_{4-x}Cu_{4+x}(E^iPr)_{12}E]^{2-x}$ ($2 \leq x \leq 8$) ($M = Mn, Zn$)

	Raumdiagonale μE -Ikosaeder	Kantenlänge M_4 -Tetraeder		Kantenlänge M_8 -Würfel	Distanz $M \cdots \mu_4 E$		Distanz $\mu E-M$		Winkel Cu- $\mu E-M^{2+}$
		Cu	M^{2+}		Cu	M^{2+}	Cu	M^{2+}	
$[Mn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S]^{2-}$	7.745	4.762	4.026	3.129	2.917	2.466	2.33	2.41	82.7°
$[Cu_4Zn_4(S^iPr)_{12}S]^{2-}$	7.573	4.721	3.985	3.100	2.891	2.440	2.28	2.35	84.1°
$[Mn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]^{2-}$	7.921	4.669	4.196	3.144	2.864	2.570	2.46	2.50	78.4°
$[Cu_4Zn_4(Se^iPr)_{12}Se]^{2-}$	7.806	4.712	4.161	3.147	2.885	2.548	2.42	2.47	80.2°
$[Cu_3Zn_5(Se^iPr)_{12}Se]^-$	7.856	4.620	4.280	3.110	2.903	2.620	2.38	2.43	83.1°

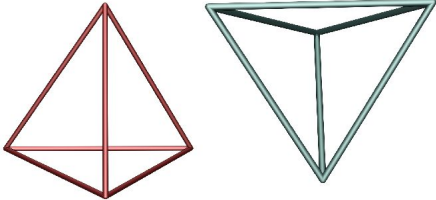
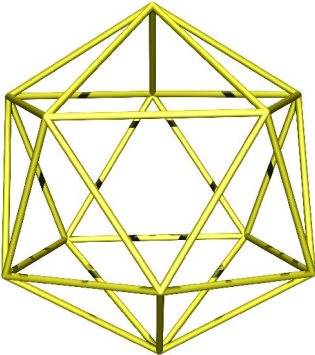
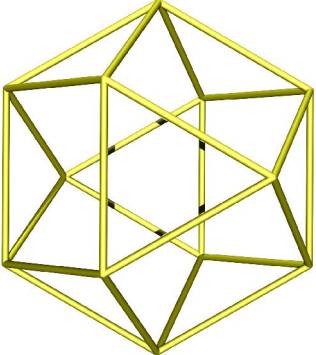
Tabelle 4.15: Strukturdatenübersicht ausgewählter Strukturen der Typen




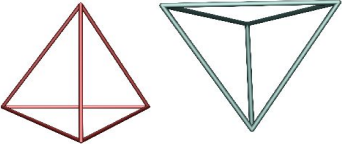
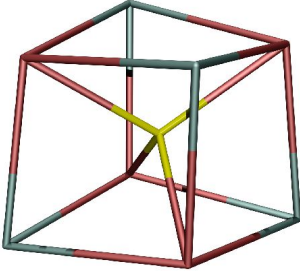
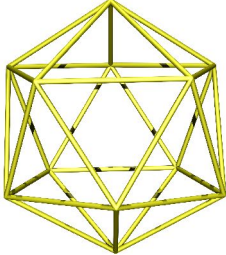
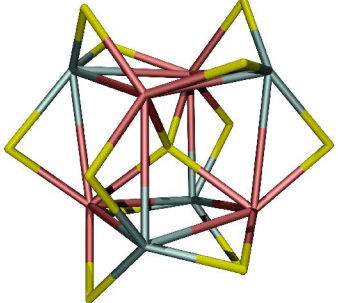
($M = Cu, Ag, Zn, Cd$; $M' = Ni, Cu$; $X = S, Se, Cl, I$)

	Raumdiagonale μE -Ikosaeder bzw. μE -Cuboktaeder	Kantenlänge M_4 -Tetraeder		Kantenlänge M_8 -Würfel	Distanz $M \cdots \mu_4 X$		Distanz $\mu E-M$		Winkel M- $\mu E-M$
		äußerer	innerer		äußerer	innerer			
$[Cu_8(S_2P(O^iPr)_2)_6S]$	7.34	4.40	4.40	3.11	2.68	2.68	2.29	2.29	85.9
$[Cu_8(Se_2P(O^iPr)_2)_6Se]$	7.74	4.14	4.14	2.93	2.54	2.54	2.45	2.45	73.5
$[Zn_8(SBn)_{12}(SBn)_4S]^{2-}$	7.70 Cubokt.	6.35	3.87	3.82	3.89	2.37	2.36	2.36	108.0
$[Cd_8(SePh)_{12}(SPh)_4S]^{3+}$	8.12	6.99	4.11	4.17	4.28	2.52	2.69	2.66	103.5
$[Ag_8Ni_6(SC(CH_3)_2CH)_{12}Cl]$	7.75	4.88	4.88	3.45	2.99	2.99	2.50	2.50	87.9
$[Cu^{II}_6Cu^I_8(D-Pen)_{12}Cl]^{5-}$	7.27	4.68	4.68	3.31	2.85	2.85	2.28	2.28	92.9

Abb. 4.27: Prinzipeller Aufbau der Strukturen mit $M_8(\mu ER)_{12}$ -Gerüst

a)	b)	c)	d)
*		I.  II. 	*
Zentrales Anion: S^{2-} , Se^{2-} , Cl^- , I^- * nicht zwingend notwendiges Strukturelement	Satz aus zwei Tetraedern gleicher oder unterschiedlicher Größe bis zu einer Kantenlängendifferenz von 2.88 Å.	E_{12} -Ikosaeder (I) oder E_{12} -Cuboktaeder (II) (E = S, Se)	Terminale Liganden: SeR^- , Cl^- * nicht zwingend notwendiges Strukturelement

Beispielaufbau der Strukturen des Typs $[M_{8-x}Cu_x(\mu SR)_{12}]^{2-x}$ ($2 \leq x \leq 8$) wie er in den Anionen $[Mn_4Cu_4(E^iPr)_{12}\mu_4E]^{2-}$, $[Zn_4Cu_4(E^iPr)_{12}\mu_4E]^{2-}$ (E = S, Se) und $[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}\mu_5Se]^-$ zu finden ist:

				
a)	+b)		+c.)	

4.4.3 Betrachtung neuartiger Aspekte des $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ -Anions

Das in $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ zugrunde liegende strukturelle Motiv eines dodekaedrischen Se_8 -Gerüsts scheint zunächst nicht mit den bisher beschriebenen gemischtmetallischen M^{2+}/Cu -Verbindungen vergleichbar zu sein (Abb. 4.28).

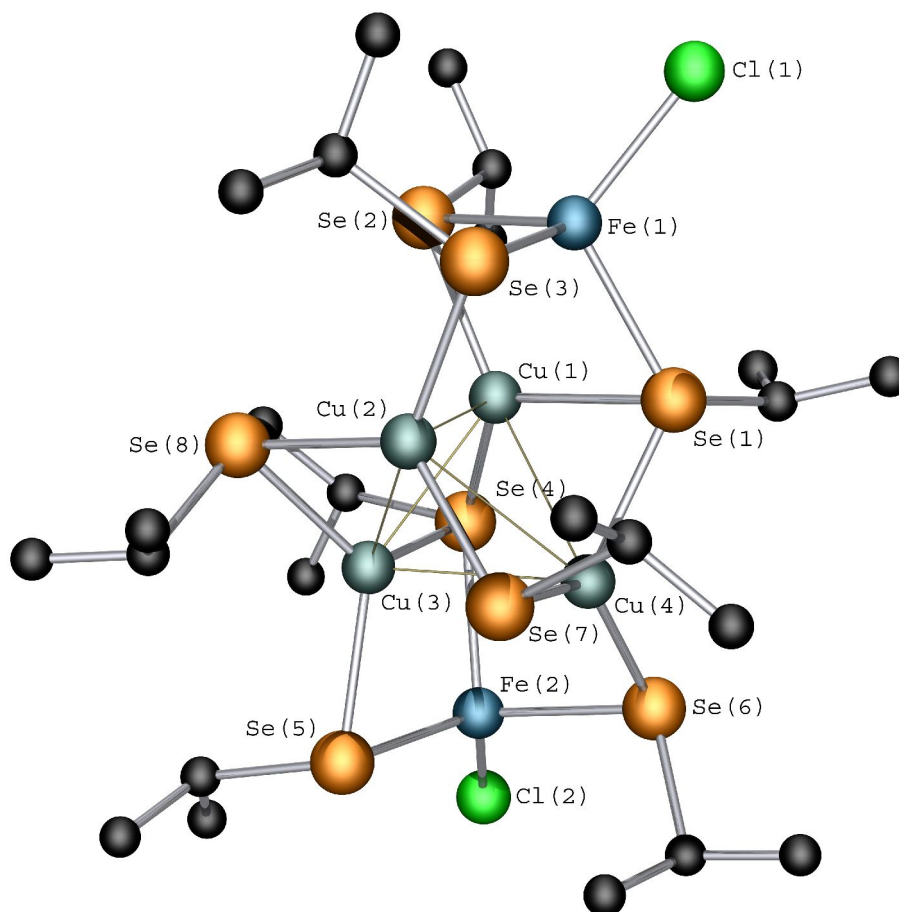


Abb. 4.28: Das Anion $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ ohne Wasserstoffatome

Das bereits in meiner Diplomarbeit diskutierte Komplexanion $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ enthält einen stark verzerrten Cu_4 -Tetraeder. Die Kantenlängen liegen im Bereich von 2.653(6) - 2.990(8) Å mit einem Mittelwert von 2.825 Å. Zwei der sechs Cu_4 -Tetraeder-Kanten werden von je einem μ -Selenolatliganden und weitere zwei Kanten durch je einen μ_3 -Selenolatliganden verbrückt. Die beiden μ_3 -Selenolatliganden sind jeweils noch an ein Fe-Atom gebunden. An die Cu-Atome sind insgesamt noch vier weitere Selenolat-

Gruppen gebunden, die als Brücken zu den Fe-Atomen auftreten und die trigonale Koordination des Kupfers vervollständigen. Durch die beschriebene Ligandenanordnung hat jede Cu_4 -Tetraederfläche zwei verbrückte und eine unverbrückte Kante.

Die tetraedrische Koordination der Fe-Atome wird durch jeweils ein terminal gebundenes Cl-Atom komplettiert.

Bei näherer Betrachtung kann der Aufbau des Anions $[\text{Fe}_2\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_8\text{Cl}_2]^{2-}$ jedoch über zwei unterschiedliche Betrachtungsweisen aus den oben besprochenen heterometallischen *adamantanartigen* bzw. würfelförmigen $\text{M}_{8-x}\text{Cu}_x$ -Strukturen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) entwickelt werden.

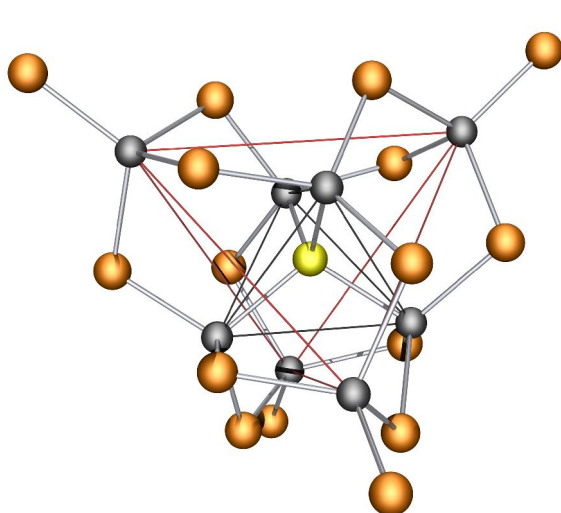


Abb. 4.29: Struktur des Anions $[\text{Cd}_4(\mu\text{SePh})_{12}(\mu_4\text{S})(\text{Cd}_4\text{SePh})_4]^{2-}$ ohne organische Gruppen mit Kennzeichnung des *äußeren* (rote Bindungen) und *inneren* (schwarze Bindungen) Cd_4 -Tetraeders.

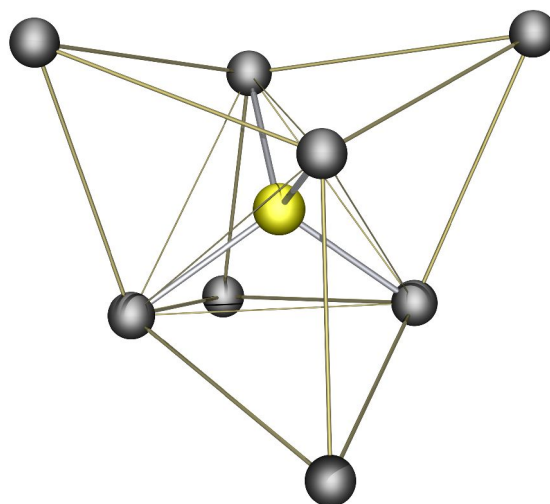


Abb. 4.30: Das stark verzerrt würfelförmige $\{\text{Cd}_8\mu_4\text{S}\}$ -Gerüst des Anions $[\text{Cd}_4(\mu\text{SePh})_{12}(\mu_4\text{S})(\text{Cd}_4\text{SePh})_4]^{2-}$.

Ausgehend von den würfelförmigen Strukturen des Typs $[\text{M}_{8-x}\text{Cu}_x(\text{ER})_{12}\text{E}]^{2-x}$ ($2 \leq x \leq 8$) ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$) kann durch eine weitere Aufspaltung der beiden das würfelförmige M_8 -Gerüst bildenden Tetraeder in Richtung unterschiedlicher Größe die Verzerrung des Würfels soweit führen, daß er in einen äußeren und einen inneren Tetraeder zerfällt.

Dabei wird der Abstand des äußeren Tetraeders zum Zentralatom so groß, daß eine koordinative Absättigung z.B. tetraedrisch koordinierender Metalle M' über das ehemalige Würfelzentrum nicht mehr möglich ist. Die Verknüpfung der Tetraeder durch gemeinsame μE -Liganden besteht hingegen weiter.

Durch Hinzufügen von terminalen Liganden kann die koordinative Absättigung des

äußeren M_4 -Tetraeders wieder hergestellt werden. Derartige Verbindungen sind beispielsweise $[Zn_4(\mu SPh)_{12}(ZnSPh)_4(\mu_4-Cl)]^-$ und $[Cd_4(\mu EPh)_{12}(CdEPh)_4(\mu_4-E)]^{2-}$ ($E = S, Se, Te$) (Abb. 4.29, 4.30). Das S_{12} -Ikosaeder-Gerüst, das vormals den Würfel umfasste, bleibt erhalten, über vier der 16 Flächen des Polyeders ist ein weiteres Chalkogenatom positioniert. Das innere Tetraeder behält weiterhin seine aus verbrückenden Liganden gebildete Koordinationssphäre. Das zentrale Ion ist in diesem Fall ein (μ_4-Cl^-) oder ein (μ_4-E^{2-}) ($E = S, Se$).

Wird dieses (μ_4Cl^-) -Ion ebenfalls der Struktur entzogen, gelangt man zu einem Strukturprinzip wie es in $[Cu_8(SC_5H_{11})_4(S_2CSC_5H_{11})_4]$ (Abb. 4.31) vorliegt.⁶³ Der hier dipodal wirkende Ligand $(S_2CSC_5H_{11})^{2-}$ bindet an Cu über seine Thiolatgruppen, eines der Thiolate ist μ -verbrückend zwischen zwei Cu-Atomen. Die Thioetherfunktion trägt nicht zur Koordinationssphäre bei.

Das in den oben beschriebenen Zn- und Cd-Verbindungen *äußere Tetraeder* ist stark über zwei gegenüberliegende Kanten gestreckt.

Das Schema eines inneren Metalltetraeders kombiniert mit einem äußeren M_4 -Metalltetraeder findet sich ebenfalls in $[Zn_8(\mu_3-S^iPr)_8(Me)_8]$ (Abb. 4.32).⁶⁴ Betrachtet man nur das Metall/Chalkogen-Gerüst, so gelangt man zu einem Strukturprinzip, wie es mit $[Fe_2Cu_4(Se^iPr)_8Cl_2]^{2-}$ beschrieben wurde, wenn man von dem äußeren Tetra-

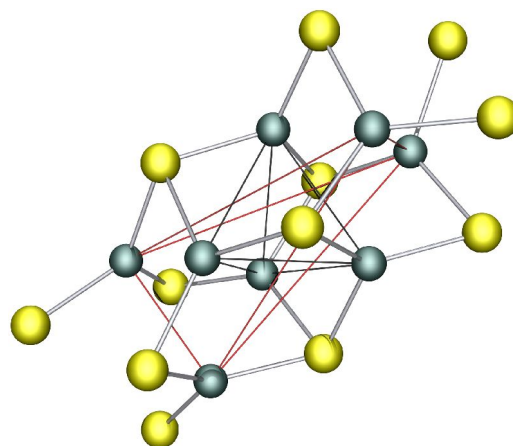


Abb. 4.31: $\{Cu_8(S_{12})\}$ -Gerüst von $[Cu_8(SC_5H_{11})_4(S_2CSC_5H_{11})_4]$.

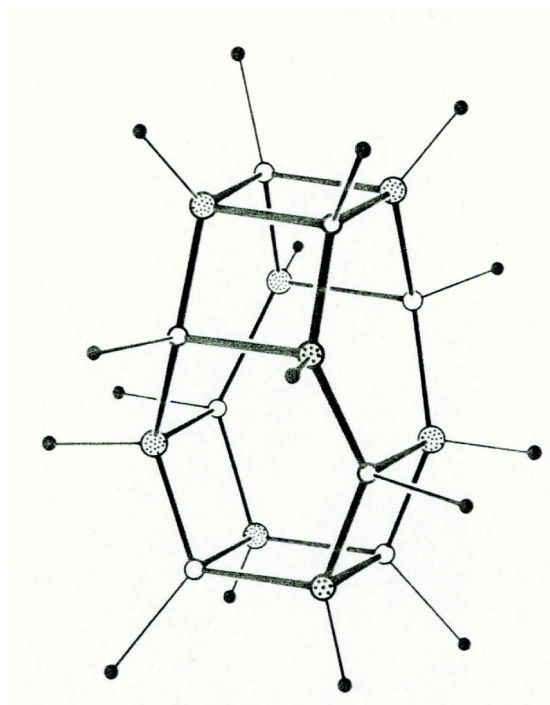


Abb. 4.32: $[Zn_8(\mu_3S^iPr)_8(Me)_8]$

⁶³ R. Chandha, R. Cumar, D. G. Tuck, *Chem. Commun.*, 1986, 188.

⁶⁴ G. W. Adamson, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 897.

eder jedes zweite Metallatom entfernt und die übrigen beiden durch eine andere Metallspezies substituiert. Die Se-Ligandensphäre für sich genommen bildet einen S_8 -Dodekaeder. Über zwei diametral gegenüber stehenden Flächen ist jeweils ein Fe-Atom positioniert. Ein Chloridion vervollständigt die tetraedrischen Koordination des Metallatoms. Die vier Cu-Atome, die den *inneren* Tetraeder bilden, liegen nahezu trigonal planar koordiniert innerhalb der Se_3 -Dreiecksflächen.

Nach der oben vorgestellten Herleitung des in $[Fe_2Cu_4(Se^iPr)_8Cl_2]^{2-}$ zugrundeliegenden Strukturprinzips läßt sich die Verbindung auch aus den Anionen $[M_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]^{2-}$ ($M = Mn, Zn$) ableiten, indem man die M-Atome durch Fe-Atome substituiert und so zu dem hypothetischen Anion $[Fe_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]^{2-}$ gelangt. Entfernt man aus dem hypothetischen würfelförmigen Anion das zentrale μ_4 -Selenidion und substituiert vier der zwölf μ -Selenolate durch terminale Chloridionen, gelangt man zu dem ebenfalls hypothetischen Neutralkomplex $[Fe_4Cu_4(Se^iPr)_8Cl_4]$.⁶⁵ Entfernen von zwei $\{FeCl\}^+$ -Gruppen ergäbe schließlich die beschriebene anionische Verbindung $[Fe_2Cu_4(Se^iPr)_8Cl_2]^{2-}$. Überraschenderweise konnte die würfelförmige Ausgangsverbindung des beschriebenen Abbauprodukts $[Fe_2Cu_4(Se^iPr)_8Cl_2]^{2-}$ noch nicht synthetisiert werden, was umso mehr verwundert, da die vergleichbaren Strukturen für Mn/Cu und Cu/Zn bereits dargestellt und charakterisiert werden konnten. Von großem Interesse sind in diesem Zusammenhang Versuche, heterometallische würfelförmige Verbindungen mit zentralem μ_4 -Halogenidion darzustellen.

Eine weitere Herleitung kann über die Strukturmerkmale der Ligandensphäre vorgenommen werden. Ausgehend von der Struktur des Anions $[Fe_3Cu(Se^iPr)_6Cl_3]^{2-}$ kann dies über die bereits angesprochenen *heteroadamantanartigen* Verbindungen erfolgen. Die verzerrt oktaedrische Struktur des Ligandengerüsts in $[Fe_3Cu(E^iPr)_6Cl_3]^{2-}$ (**Abb. 4.33**) findet sich in $[Fe_2Cu_4(Se^iPr)_8Cl_2]^{2-}$ wieder. Zu dieser Verbindung gelangt man, indem eine senkrecht zur Raumdiagonalen liegende Kante des oktaedrischen Chalkogenolatgerüsts so weit geöffnet wird, bis die Kantenlänge der Länge der Raumdiagonalen entspricht. Durch Hinzufügen von zwei weiteren Chalkogenolat-Liganden wird das stark verzerrte *oktaederische* Grundgerüst zu einem Dodekaeder ergänzt (**Abb. 4.34**).

65 J. Lackmann, R. Hauptmann, S. Weißgräber, G. Henkel; *Chem. Comm.*, **1999**, 1995.

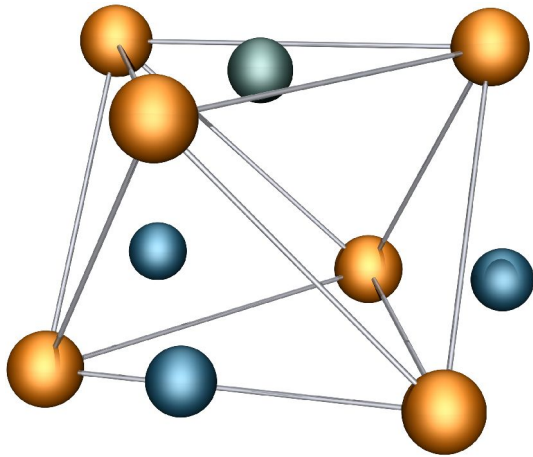


Abb. 4.33 S_6 -Oktaeder im $\{Fe_3CuSe_6\}$ -Gerüst des Anions $[Fe_3Cu(Se^iPr)_6Cl_3]^{2-}$

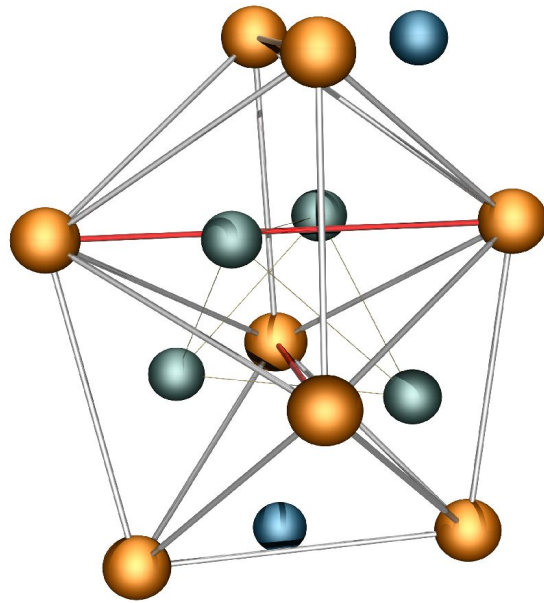


Abb. 4.34: Zwei kondensierte S_6 -Oktaeder im $\{Fe_3CuSe_6\}$ -Gerüst des Anions $[Fe_2Cu_4(Se^iPr)_8Cl_2]^{2-}$

4.4.4 Strukturelle Merkmale in Abhängigkeit von der Art des Chalkogens

Die Auswertung der bisher charakterisierten M/Cu- Chalkogenolat/(Chalkogenid)-Verbindungen (M = Mn, Fe, Zn, Cd) zeigt einige interessante strukturelle Abhängigkeiten zwischen der gewählten Metallkombination und dem koordinierenden Chalkogen.

So zeigen Mn und Zn sowohl mit Thiolat als auch mit Selenolat würfelförmige Strukturen des Typs $[M_4Cu_4(E'Pr)_{12}E]^{2-}$. Diese Komplexanionen unterstreichen deutlich die chemische Nähe von Mn und Zn innerhalb der Chalkogenolat-Chemie. Mit Thiolat sind überdies von beiden Metallen in Kombination mit Cu^+ adamantanartige Verbindungen bekannt. Allerdings weisen die Verbindungen der Summenformeln $[MnCu_3(SMe)_6Cl]^{2-}$ und $[Zn_3Cu(S'Pr)_6Cl_3]^{2-}$ (**2a**) ein bezogen auf die Metalle inverses Metallverhältnis von 1:3 bzw. 3:1 auf.

Eine Variation des Metallverhältnisses hin zu einem höheren Zn-Anteil liefert demnach bei den Zn/Cu-Thiolatverbindungen ein adamantanartiges Anion der Summenformel $[Zn_3Cu(S'Pr)_6Cl_3]^{2-}$ (**2a**), welches vom Aufbau her direkt mit den Fe/Cu-Thiolat- und Selenolatanionen $[Fe_3Cu(S'Pr)_6Cl_3]^{2-}$ und $[Fe_3Cu(Se'Pr)_6Cl_3]^{2-}$ vergleichbar ist. Bei den Zn/Cu-Selenolatverbindungen weicht das System nicht in Richtung adamantanartiger Strukturen aus, sondern es ändert sich das Metallverhältnis innerhalb des Metallwürfels. Dieses Verhalten wurde mit den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erstmals für die Gruppe der M/Cu-Chalkogenolatverbindungen (M = Mn, Fe, Zn, Cd) gefunden.

Interessant ist ein Vergleich der $[M_4Cu_4(S'Pr)_{12}S]^{2-}$ -Würfel (M = Mn, Zn) in den entsprechenden Selenolat/Selenid-Varianten. Die bereits in den oben besprochenen Verbindungen **4a-6a** beschriebene Tendenz der Selenolatkomplexe zum Größenangleich der Cu_4 bzw. M_4 -Tetraeder, läßt sich auch bei den Mn/Cu-Verbindungen mit würfelförmigem Metallgerüst wiederfinden. So nimmt der Cu-Cu-Abstand beim Übergang von der Thio- zur Seleno-Verbindung leicht ab (0.09 Å bei Mn_4Cu_4 und 0.01 Å bei Zn_4Cu_4) der M-M-Abstand jedoch deutlich zu ($Mn_4Cu_4 = 0.170$ Å und $Zn_4Cu_4 = 0.176$ Å). Eine tabellarische Auflistung dieser Parameter findet sich in **Tabelle 4.16**, die zudem einen Überblick über die M-Cu Abstände und die Winkel M- μ E-M und M- μ E-Cu liefert.

Von Cd ist bislang nur eine adamantanartige Thiolat-Verbindung der Summenformel

[Cd₃Cu(SⁱPr)₆Cl₃] bekannt. Die Weiterentwicklung dieser Chemie wird Bestandteil künftiger Arbeiten sein. Es ist zu erwarten, daß auch hier würfelförmige Verbindungen der allgemeinen Summenformel [Cd_{4-x}Cu_x(EⁱPr)₁₂E]^{2-x} existieren.

Die Tendenz der Fe/Cu-Verbindungen zu adamantanartigen Strukturtypen, bzw. bei den entsprechenden Seleno-Verbindungen zu einer Art *kondensierten* Adamantansystem kann mit den deutlich kleineren Atomradius des Fe-Atoms, verglichen mit denen von Mn und Zn, begründet sein. Dies läßt erwarten, daß hypothetische Co/Cu- und Ni/Cu-Chalkogenolatverbindungen ebenfalls Strukturen mit Adamantanmotiv zeigen.

Tabelle 4.16: Übersicht einiger struktureller Parameter, der bisher syntetisierten M/Cu-Chalkogenolatverbindungen

Verbindung	Abstand M-Cu	Abstand M-M	Abstand Cu-Cu	Winkel M-μ ₂ E-M	Winkel M-μ ₂ E-Cu
[MnCu ₃ (SMe) ₆ Cl] ²⁻	3.11	na	2.70	73.5 (Cu-S-Cu)	82.4
[Mn ₄ Cu ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] ²⁻	3.09	4.03	4.76	na	82.7
[Fe ₃ Cu(S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻	3.21	3.85	na	110.3	88.7
[CuZn ₃ (S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻	3.17	3.77	na	106.4	88.9
[CuCd ₃ (S ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻	3.42	3.98	na	103.5	91.3
[Cu ₄ Zn ₄ (S ⁱ Pr) ₁₂ S] ²⁻	3.10	3.99	4.72	na	84.1
[Mn ₄ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ²⁻	3.14	4.20	4.67	na	78.4
[Fe ₃ Cu(Se ⁱ Pr) ₆ Cl ₃] ²⁻	3.35	4.05	na	110.1	88.1
[Fe ₂ Cu ₄ (Se ⁱ Pr) ₈ Cl ₂] ²⁻	3.80	6.78	2.84	71.5 (Cu-μ ₂ Se-Cu)	76.2
[Cu ₄ Zn ₄ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ²⁻	3.15	4.16	4.71	na	80.2
[Cu ₃ Zn ₅ (Se ⁱ Pr) ₁₂ Se] ⁻	3.17	4.28	4.62	76.9	83.1

5 Homoleptische Mangan/Molybdänkomplexe

5.1 $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8] \cdot 2\text{MeCN}$ (**6**)

Bei Umsetzung von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ mit MoCl_5 in Acetonitril erhält man eine purpurrote Lösung. Aus dieser können durch Einengen im Vakuum und anschließendem Abkühlen dunkelrote Kristalle isoliert werden. Die Verbindung ist unbeständig gegenüber Sauerstoff und kann an der Luft nur kurze Zeit ohne Zersetzung verbleiben.

5.1.1 Strukturlösung

6 kristallisiert aus Acetonitril in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 11.577(3)$, $b = 13.626(3)$ und $c = 19.989(4)$ Å sowie $\alpha = 69.98(2)$, $\beta = 86.84(2)$ und $\gamma = 65.62(2)$ °. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R = 0.0694$ und $wR_2 = 0.1828$. Weitere Einzelheiten zur Datenaufnahme und Strukturlösung können **Tabelle 5.1** entnommen werden. Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.26-8.30**.

Tabelle 5.1: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]\cdot 2\text{MeCN}$ (**6**)

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{S}_8\text{Mn}_2\text{Mo}$
Formelgewicht	2077.01
Kristallgröße [mm]	0.5·0.3·0.3
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a [Å]	11.576(2)
b [Å]	13.625(3)
c [Å]	19.964(5)
α [°]	70.17(1)
β [°]	76.96(1)
γ [°]	65.61(1)
V [Å ³]	2684.24
Z	2
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.03
Dx [gcm ⁻³]	1.285
Meßgerät	<i>Siemens P4RA</i> -Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.
Zahl der symmetrie- unabhängigen Reflexe	17694, davon 12978 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	505
R	0.0694
wR ₂	0.1828

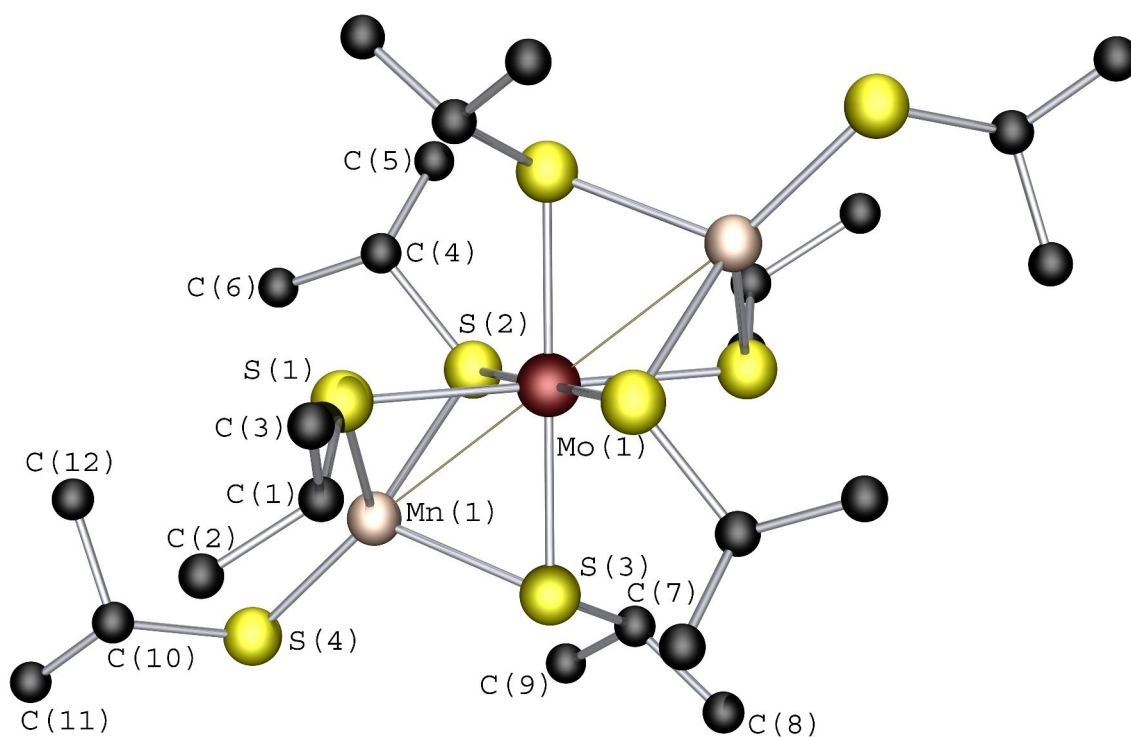


Abb. 5.1: Das Anion $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}'\text{Pr})_8]^-$ (6a) ohne Wasserstoffatome.

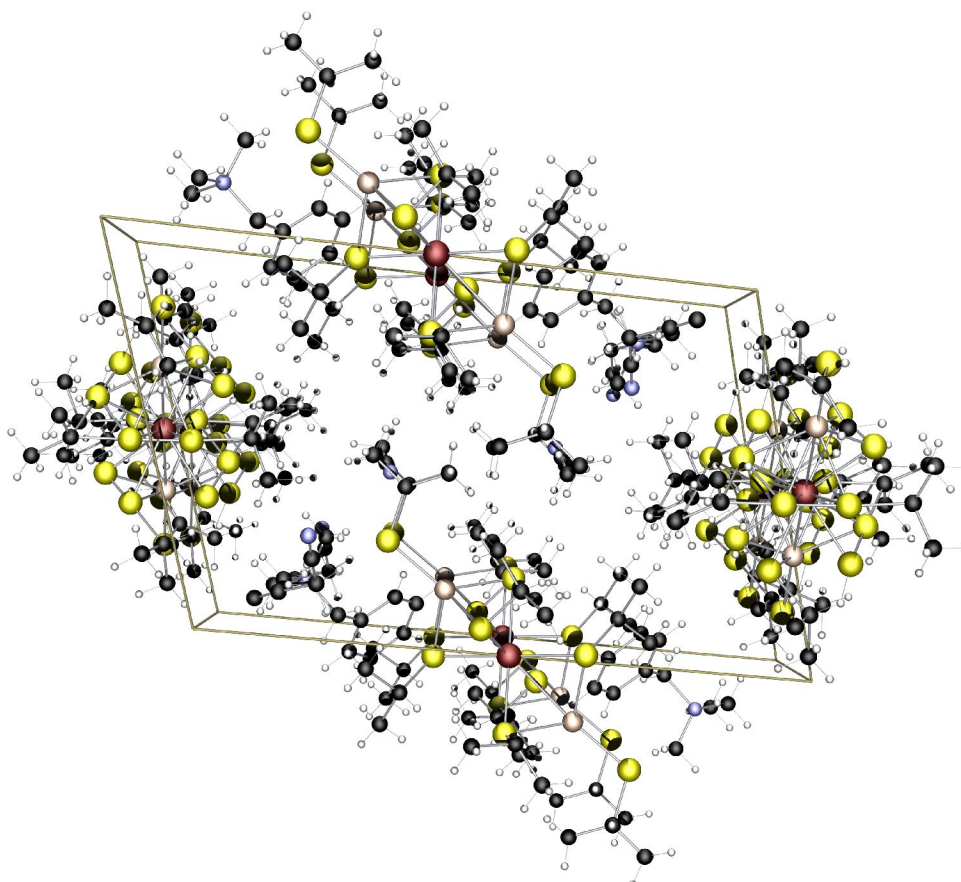


Abb. 5.2: Elementarzelle der Verbindung $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}'\text{Pr})_8] \cdot 2 \text{MeCN}$ (6)

5.1.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Kristallen von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN}$ (**6**) liegen diskrete Komplexanionen, -kationen und Lösungsmittelmoleküle vor. Kation und Lösungsmittelmoleküle weisen keine strukturellen Besonderheiten auf und werden deshalb nicht weiter beschrieben und diskutiert.

In $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ (**6a**) besitzen die Metalle eine homoleptische Ligandensphäre. Das Anion baut sich aus einem oktaedrisch koordiniertem $\{\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_6\}^{3-}$ -Kern und zwei tetraedrisch koordinierten $\{\text{Mn}(\text{S}^i\text{Pr})_4\}^{2-}$ -Untereinheiten auf. Die Mn-Atome sind über zwei gegenüberliegenden Flächen des MoS_6 -Oktaeders positioniert. Jedes der Mn-Atome ist an drei der sechs μ -Thiolatliganden gebunden, die tetraedrische Koordination wird durch einen terminalen Propanthiolat-Liganden vervollständigt. Mangan weist hier erwartungsgemäß die Oxidationsstufe +2 auf, die Oxidationsstufe des Molybdäns errechnet sich zu +3.

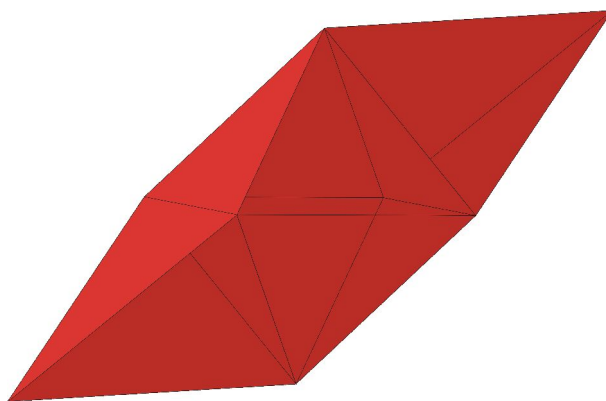


Abb.5.3: Polyederdarstellung des Anions $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ (**6a**)

Die beobachteten Mo-S Abstände in $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ betragen für beide asymmetrischen Einheiten im Mittel 2.51 Å. Der $\{\text{MoS}_6\}$ -Oktaeder ist geringfügig in Richtung der Mn-Atome getreckt. Abstände und Bindungswinkel weichen nicht signifikant von denen

bisher untersuchter Molybdänthiolat-Verbindungen ab.⁶⁶

Der verbrückende Winkel zwischen den MnS_4 -Tetraedern und MoS_6 -Oktaedern Mn- μ S-Mo beträgt in der ersten asymmetrischen Einheit durchschnittlich 71.6° . In der zweiten Einheit ist dieser Winkel mit 72.3° leicht aufgeweitet. Er liegt damit zwischen dem idealen Winkel zweier flächenverknüpfter Tetraeder von 39° und dem idealen Winkel zweier flächenverknüpfter Oktaeder von 90° .

Die S-Atome der terminalen Liganden sind mit $173.97(7)^\circ$ leicht aus der zentralen Metallachse gekippt. Bezogen auf die μ S-Atome S(1), S(2) und S(3) unter Vernachlässigung von S(4) erhält man eine dreizählige Achse. Der durchschnittliche μ -S-Mn-Abstand beträgt 2.44 \AA , wobei der Unterschied zwischen Minimal- und Maximalwert mit 0.03 \AA gering ausfällt. Der Abstand des Mn(1)-Atoms zum terminalen S(4) ist charakteristisch kürzer und beträgt 2.33 \AA . Er ist damit um 0.11 \AA kürzer als der Abstand zu den μ -S-Atomen. Der durchschnittliche μ -S-Mn- μ -S Winkel beträgt 124.6° , der S-Mn(1)- μ -S 90.9° . Der Winkel am verbrückenden μ S-Atom ist mit 72° relativ spitz, daraus resultiert ein Mo(1)-Mn(1)-Abstand von $2.897(1) \text{ \AA}$. Dies ist bezogen auf das Mn-Atom ein ausgesprochen kurzer Metall-Metall-Abstand. Im Vergleich hierzu liegt der durchschnittliche Mn-Mn Abstand im kantenverknüpften $[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$ bei 3.25 \AA , der im eckenverknüpften Komplexanion $[\text{Mn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Br}_4]^{2-}$ bei 4.03 \AA .

Die zweite asymmetrische Einheit weist am verbrückenden Liganden eine Fehlordnung auf. Bezogen auf die gemeinsame Metall-Metall-Achse sind die fehlgeordneten μ S-Atome um 54.8° gegeneinander gedreht. Der Abstand Mn(2)-Mo(2) beträgt $2.928(1)$. Der auffallend kurze Metall-Metall-Abstand zwischen Mn und Mo hängt maßgeblich mit der dreifachen Verbrückung über die Thiolat-S-Atome zusammen. Zugleich liefert er einen interessanten Vergleich zu den sogenannten 2,5'er Komplexanionen (**Abb. 5.4** und **5.5**). Diese setzen sich nach der allgemeinen Summelformel $[\text{M}_2(\text{SR})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = ^i\text{Pr}, ^e\text{Hex}, ^t\text{Bu}, (2,4,6\text{-}^i\text{Pr})_3\text{Ph}$) zusammen. Im Komplexanion $[\text{Co}_2(\text{S}^i\text{Pr})_5]^-$ (**Abb. 5.4**) ist der Co-Co-Abstand mit 2.50 \AA extrem kurz. Zum Vergleich betragen die Co-Co-Abstände in $[\text{Co}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ und $[\text{Co}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]^{2-}$ mit kanten- bzw. flächenverknüpften Koordinationspolyedern 3.045 \AA bzw. 3.75 \AA .

⁶⁶ I. W. Boyd, I. G. Dance, A. E. Landers, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1875.

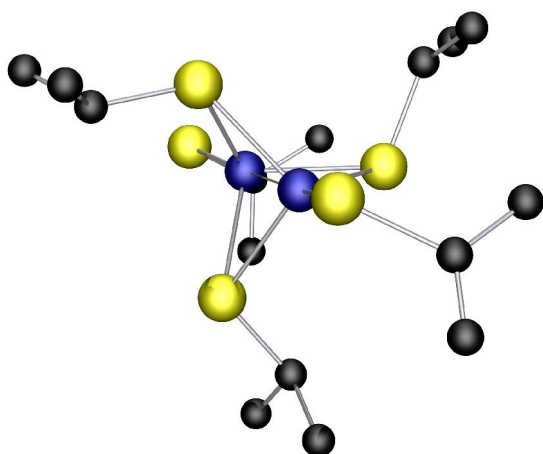


Abb. 5.4: Das Anion $[\text{Co}_2(\text{S}'\text{Pr})_5]^-$ ohne Wasserstoffatome.

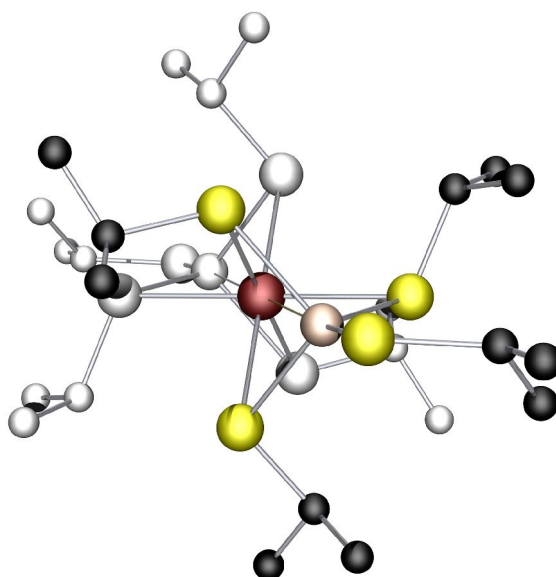


Abb. 5.5: $\{\text{MnMo}(\text{S}'\text{Pr})_4\}$ Substruktur farblich herausgehoben aus der Abbildung des Anions $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}'\text{Pr})_8]^-$ ohne Wasserstoffatome.

Eine Spiegelung des in **6a** enthaltenen $\{\text{S}'\text{PrMn}(\mu\text{S}'\text{Pr})_3\}$ -Fragments ergibt die hypothetische Struktureinheit $\{\text{Mn}_2(\mu\text{S}'\text{Pr})_3(\text{S}'\text{Pr})_2\}$, die starke strukturelle Gemeinsamkeiten mit den oben erwähnten 2.5'er Cobaltkomplexen aufweist. In ihr würde der Mn-Mn-Abstand 2.77\AA betragen. In der **Tabelle 5.2** werden die Metall-Metall-Abstände und andere strukturelle Parameter bekannter 2.5'er-Thiolatverbindungen mit der vorgenannten hypothetischen Struktur verglichen.

Tabelle 5.2: Vergleich struktureller Parameter in 2.5'er-Verbindungen

	M-M-Abstand [Å]	M-S-Abstand [Å]	M- μ S-Abstand [Å]	Winkel M- μ S-M [°]
$\{\text{Mn}_2(\mu\text{S}'\text{Pr})_3(\text{S}'\text{Pr})_2\}^-$	2.77	2.33	2.44	69.2
$[\text{Fe}_2(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$	2.63	2.27	2.38	67.6
$[\text{Co}_2(\text{S}'\text{Pr})_5]^-$	2.50	2.20	2.31	64.7
$[\text{Co}_2(\text{S}'\text{Hex})_5]^-$	2.47	2.21	2.31	64.6
$[\text{Co}_2(\text{S}'\text{Bu})_5]^-$	2.50	2.21	2.32	65.4
$[\text{Co}_2(\text{S}(2,4,6-(i\text{Pr})_3\text{Ph})_5]^-$	2.51	2.22	2.34	63.1
$[\text{Ni}_2(\text{S}(2,4,6-(i\text{Pr})_3\text{Ph})_5]^-$	2.61	2.19	2.31	69.0

Bezieht man die bei den Mangan-Verbindungen generell gegenüber Fe, Co und Ni beobachteten längeren Bindungsabstände in die Überlegungen ein, so liegt es nahe, eine

bis jetzt nicht synthetisierte Verbindung des Typs $[\text{Mn}_2(\text{SR})_5]^-$ zu postulieren, in der MnE_4 -Koordinationspolyeder miteinander flächenverknüpft sind.

Eine Synthese derart flächenverknüpfter Systeme würde nach jetzigem Kenntnisstand Liganden mit großem +I-Effekt voraussetzen, wie er z.B. bei den sekundären und tertiären Alkylchalkogenolat-Liganden E^iPr , $\text{E}^{\text{sec}}\text{Bu}$, E^tHex , E^tBu und hochsubstituierten Arylchalkogenolaten wie $\text{E}(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{Ph})$ und $\text{E}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{Ph})$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) auftritt. Versuche, mit diesen Liganden tetraedrisch koordinierte flächenverknüpfte $[\text{Mn}_2(\text{ER})_5]^-$ -Komplexe darzustellen, erbrachten bis heute keinen Erfolg. Vielmehr weicht das Mn/Chalkogenolatsystem bei den gewählten *in situ*- Syntheseverfahren zu Mangan-Chalkogenolat/Chalkogenid Systemen aus. Als prominentes Beispiel sei hier der anionische Komplex $[\text{Mn}_3(\text{S}^i\text{Bu})_6\text{S}]^{2-}$ genannt.⁶⁷

Auch im Bereich der heterometallischen Mn-Chalkogenolat/Chalkogenid-Verbindungen ist bisher kein zu dem in **6** gefundenen vergleichbar kurzer Metall-Metall-Abstand beobachtet worden. Die einzigen beiden beschriebenen heterometallischen Mn-Verbindungen $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ und $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ weisen durchschnittliche Mn-Cu-Abstände von 3.09 bzw. 3.14 Å auf.

Die hier beschriebene Verbindung $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ zeigt deutlich, daß sich auch in Mn^{2+} -Komplexen in entsprechender chemischer Umgebung kurze Metall-Metall Abstände realisieren lassen.

Für die Darstellung von reinen Manganchalkogenolatkomplexen, die durch die Verknüpfung von zwei ME_4 -Tetraedern über eine gemeinsame Fläche sehr kurze Metall-Metall Bindungsabstände aufweisen, ist, wie bereits zuvor erwähnt, nach unserer Erkenntnis die Umsetzung mit Liganden, die über einen stark positiven induktiven Effekt verfügen, nötig. Gleichzeitig muß die Reaktionsführung so erfolgen, daß diese Liganden nicht als Chalkogeniddonor fungieren können.

Das beschriebene Komplexanion $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ ist die erste bekannte Mo^{3+} -

⁶⁷ B. Hammann, J. Schröder, G. Henkel, Publikation in Vorbereitung

Chalkogenolatverbindung.^{68,69,70,71} In bisher bekannten Mo-Chalkogenolatkomplexen lag das Metall in den Oxidationsstufen ± 0 , +4 oder +5 vor.

Nach meiner Kenntnis ist $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ das erste bekannte molybdänhaltige Gemischtmetallkomplexanion mit einer homoleptischen Ligandensphäre und der zweite röntgendiffraktometrisch charakterisierte homoleptische Molybdänkomplex überhaupt.⁷² Die Anordnung von drei Metallatomen in *Reihe* findet sich auch bei $[\text{MoFe}_2(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$, der an anderer Stelle in dieser Arbeit beschrieben wird und bei $[\text{Cu}_2\text{Mo}(\text{S}^p\text{Z})_6(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Z} = {}^p\text{Tol}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}-4$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}-4$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}-4$).⁷³ Die letztgenannte Verbindung zeigt ebenfalls eine durch die Metalle verlaufende dreizählige Rotationssymmetrie. Der Mo-Cu-Abstand ist mit 2.691 Å um 0.206 Å kürzer als beim Anion $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$. Dies wird von *Boorman et al.* auf eine mögliche intermetallische Wechselwirkung zurückgeführt. Im Gegensatz zum $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$, weist $[\text{Cu}_2\text{Mo}(\text{S}^p\text{Z})_6(\text{PPh}_3)_2]$ eine heteroleptische Ligandensphäre auf. Die Oxidationsstufen des Molybdän sind mit +4 bzw. ± 0 ebenfalls abweichend.

Während andere Arbeitsgruppen als Edukte stets einkernige Mo^{4+} - oder Mo^{5+} -Verbindungen einsetzen, konnten durch eine neue Synthesestrategie in dieser Arbeit erstmals Mo-Thiolatkomplexe unter Einsatz von Mo-Halogenid im Falle von $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ bzw. Mo-Carbonyl im Falle des weiter unten beschriebenen Neutralkomplexes $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Synthesestrategie stellt mit der breiten Palette der unter anderem in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ein Werkzeug hoher Variabilität zum Zugang neuer heterometallischer Verbindungen dar.

68 C. Coyle Lee, T. R. Halbert, W. -H. Pan, M. A. Harmer, L. Wei, M. E. Leonowicz, C. O. B. Dim, K. F. Miller, A. E. Bruce, S. McKenna, J. L. Corbin, S. Wherland, E. I. Stiefel, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 243, 147.

69 J. R. Bradbury, M. F. Mackey, A. G. Wedd, *Aust. J. Chem.*, **1978**, 31, 2423.

70 M. H. Chrisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 286.

71 J. M. Ball, P. M. Boorman, J. F. Fait, T. Ziegler, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1989**, 722.

72 S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3011.

73 P. M. Boorman, H. -B. Kraatz, M. Parvez, T. Ziegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 433.

5. Homoleptische Mangan/Molybdänverbindungen

Tabelle 5.3: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion $[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$ (**6a**)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
		S(1)-Mo(1)-S(2)	86.64(5)
		S(1)-Mo(1)-S(3)	91.70(5)
Mo-S(1)	2.517(1)	S(2)-Mo(1)-S(3)	87.76(6)
Mo-S(2)	2.510(2)	S(2)-Mo(1)-S(1')	93.36(5)
Mo-S(3)	2.511(2)	S(2)-Mo(1)-S(3')	92.24(6)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.513</u>	S(3)-Mo(1)-S(1')	91.70(5)
		<u>Mittelwert</u>	<u>92.43</u>
Mn(1)-S(1)	2.424(2)		
Mn(1)-S(2)	2.451(2)		
Mn(1)-S(3)	2.443(2)	S(1)-Mo(1)-S(2)	86.64(5)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.439</u>	S(1)-Mo(1)-S(3)	88.30(5)
		S(2)-Mo(1)-S(3)	87.76(6)
		<u>Mittelwert</u>	<u>87.56</u>
		S(1)-Mn(1)-S(2)	90.04(6)
		S(1)-Mn(1)-S(3)	92.03(6)
		S(2)-Mn(1)-S(3)	90.65(6)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>90.91°</u>
Mn(1)-S(4)	2.332(2)	S(1)-Mn1-S(4)	127.78(7)
		S(2)-Mn1-S(4)	127.20(8)
		S(3)-Mn1-S(4)	118.67(8)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>124.55°</u>
Mn(1)-Mo(1)	2.897(1)	Mn(1)-S(1)-Mo(1)	71.76(4)
		Mn(1)-S(2)-Mo(1)	71.44(5)
		Mn(1)-S(3)-Mo(1)	71.54(5)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>71.58</u>
		Mn(1)-Mo1-Mn(1)'	180.00
Mo-S(5)	2.514(2)	S(5)-Mo(2)-S(6)	87.54(5)
Mo-S(6)	2.522(2)	S(6)-Mo(2)-S(7)	85.83(5)
Mo-S(7)	2.510(2)	S(5)-Mo(2)-S(7)	87.74(5)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.515</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>87.03</u>

5. Homoleptische Mangan/Molybdänverbindungen

Abstände [Å]		Winkel [°]	
		S(5')-Mo(2)-S(6)	92.46(6)
		S(5)-Mo(2)-S(7')	92.26(5)
		S(7)-Mo(2)-S(6')	94.17(5)
Mn(2)-S(5)	2,433(2)	<u>Mittelwert</u>	<u>92.96</u>
Mn(2)-S(6)	2,445(2)		
Mn(2)-S(7)	2,451(2)	S(1)-Mo(2)-S(2)	86.64(5)
<u>Mittelwert</u>	<u>2.443</u>	S(1)-Mo(2)-S(3)	88.30(5)
		S(2)-Mo(2)-S(3)	87.76(6)
		<u>Mittelwert</u>	<u>87.56</u>
		S(5)-Mn(1)-S(6)	91.16(7)
		S(5)-Mn(2)-S(7)	90.92(7)
		S(6)-Mn(2)-S(7)	88.83(7)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>90.30°</u>
Mn(2)-S(8)	2,349(2)	S(5)-Mn2-S(8)	117.09(7)
		S(6)-Mn2-S(8)	126.57(8)
		S(7)-Mn2-S(8)	131.12(8)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>124.93</u>
Mn(2)-Mo(2)	2.928(1)	Mn(2)-S(5)-Mo(2)	72.56(5)
		Mn(2)-S(6)-Mo(2)	72.21(5)
		Mn(2)-S(7)-Mo(2)	72.33(5)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>72.37</u>
		Mn(2)-Mo(2)-Mn(2)'	180.00

5.1.3 Elektronenspektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum, aufgenommen zwischen 800 und 370 nm, zeigt zwei ausgeprägte Absorptionsbanden bei 542 nm ($\epsilon = 26192$) und 434 nm ($\epsilon = 31618$) (**Abb.: 5.6**). Im Vergleich dazu aufgenommene UV/Vis-Spektren der Edukte MoCl_5 und $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ zeigen in den für **6** relevanten Bereichen keine Extinktionen (**Abb.: 5.7** und **5.8**).

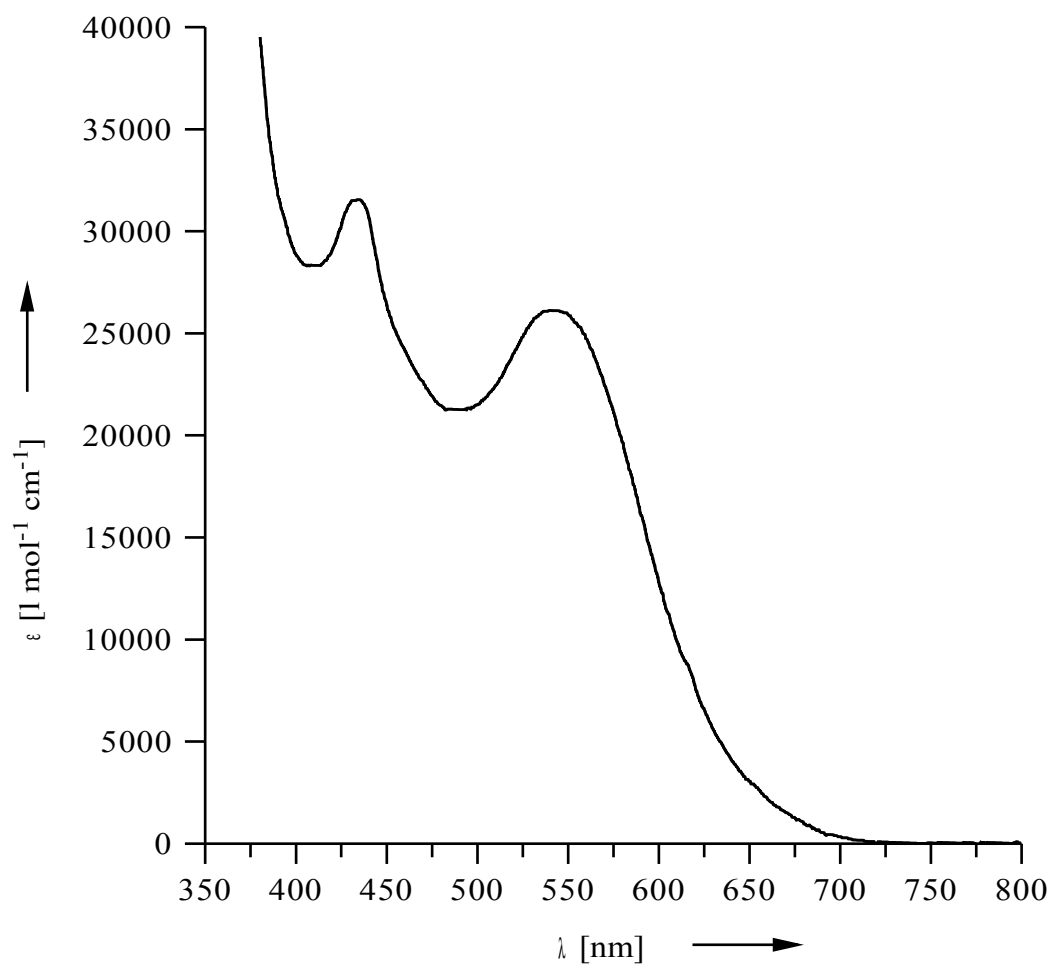


Abb. 5.6: UV/Vis-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]$ in Acetonitril.

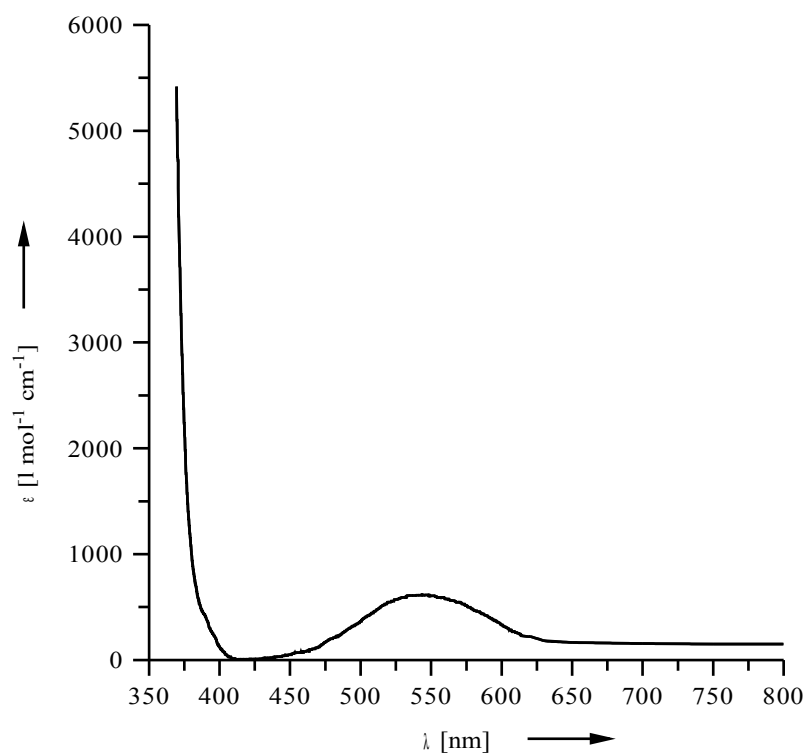


Abb. 5.7: UV/Vis-Spektrum von MoCl_5 in Acetonitril.

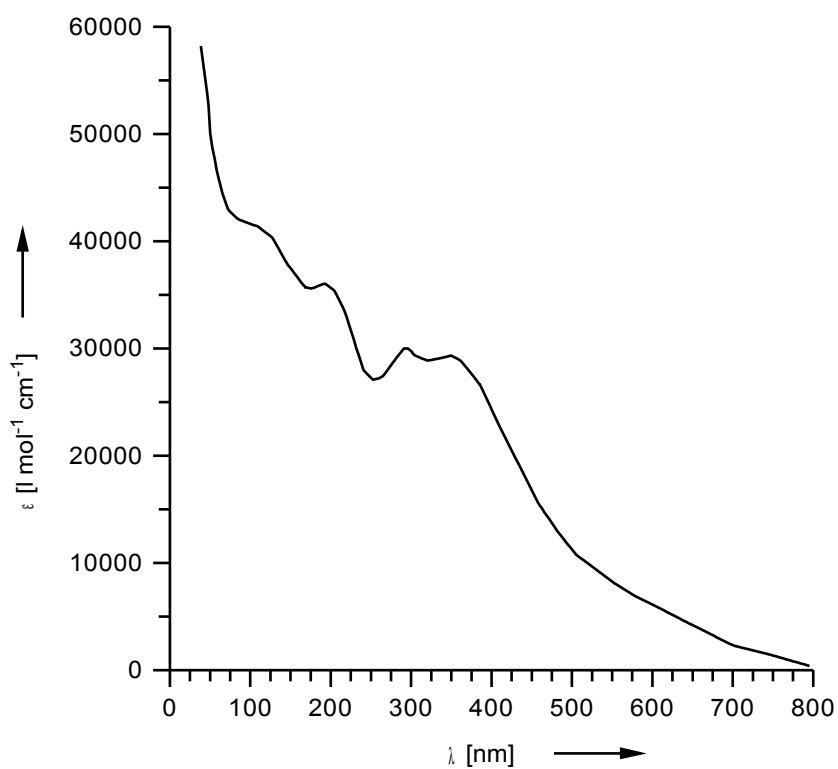


Abb. 5.8: UV/Vis-Spektrum von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{S}'\text{Pr})_6]$ in Acetonitril.

6 Chalkogenolatkomplexe mit Carbonylbeteiligung

6.1 $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7)

Durch Umsetzung von $[Mn_2(CO)_{10}]$ mit $(Se^iPr)_2$ in MeCN unter solvothermalen Bedingungen erhält man den Neutralkomplex $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$. Die Struktur wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

6.1.1 *Strukturlösung*

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 14.6142(3)$, $b = 9.370(2)$, $c = 14.278(3)$ Å, $\beta = 92.17(0)$ bestimmt.

Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R = 0.0277$ und $wR_2 = 0.0727$.

Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.31-8.35**.

Tabelle 6.1: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$ (7)

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Mn}_2\text{Se}_2$
Formelgewicht	2312.21
Kristallgröße [mm]	0.6·0.5·0.75
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	14.614(3)
b [Å]	9.370(2)
c [Å]	14.278(3)
β	92.17(0)
V [Å ³]	1953.73
Z	4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	5.05
Dx [gcm ⁻³]	1.965
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2144, davon 1904 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	120
R	0.0277
wR ₂	0.0727

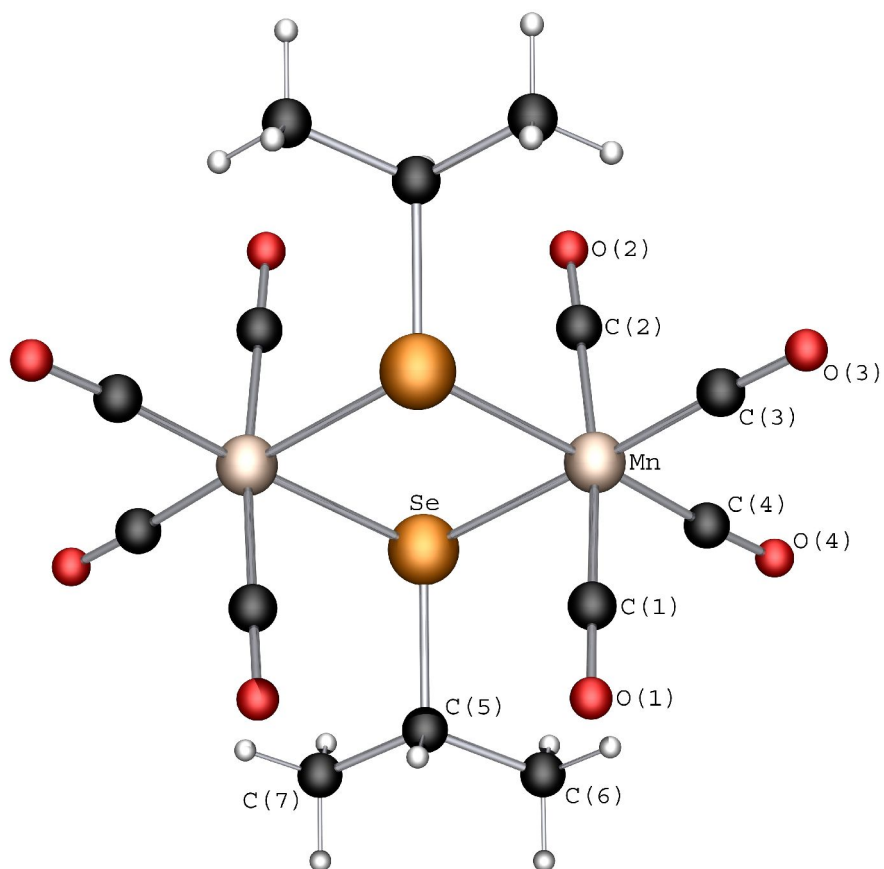


Abb 6.1.: Der Komplex $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$.

6.1.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

Der neutrale Komplex **7** ist aus zwei Mn-Atomen aufgebaut, die durch zwei μ -Propan-selenolatliganden verbrückt werden. Die Koordinationssphäre jedes Metallatoms wird durch vier terminale Carbonyl-Gruppen vervollständigt. Die formale Oxidationsstufe der Manganatome beträgt +1.

Das planare Mn_2Se_2 -Zentrum in **7** bildet ein Parallelogramm mit Mn-Se Abständen von 2.502 und 2.497 Å. Der Bindungswinkel am Mn beträgt $83.86(2)^\circ$, der am Se $96.14(2)^\circ$. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome zerfallen in zwei Gruppen mit unterschiedlichen Mn-C-Bindungsabständen. Die erste Gruppe der Carbonylliganden hat eine durchschnittliche Bindungslänge von 1.852 Å, diese Liganden sind dem Selenolatliganden zugewandt. Die zweite Gruppe Carbonylliganden ist mit einem Bindungsabstand von 1.811 Å signifikant kürzer, diese Liganden weisen von den Selenolatliganden weg.

Verbindungen mit vergleichbarem Aufbau sind mit $[\text{Mn}(\text{SeR})_2(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{COPh}$ und CO_2Me) beschrieben.⁷⁴ In den beschriebenen Verfahren zur Synthese dieser Komplexe werden $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ oder $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mittels $\text{M}[\text{BEt}_3\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) zu den entsprechenden Alkalimetall-Carbonylaten reduziert. Diese Verbindungen reagieren direkt mit elementarem grauen Selen zu dem anionischen Selenokomplex $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{Se}_2]^{2-}$. Unter Zugabe der entsprechenden Organochloride RCl können die Selenidliganden gezielt alkyliert werden. Die hier beschriebene Umsetzung des organisch substituierten Diselenids mit Dimangandecacarbonyl eröffnet einen direkten Weg zur Darstellung der Zielverbindung.

Bindungswinkel und Abstände liegen in den gleichen Bereichen wie die anderer Verbindungen dieses Typs.

Interessant ist ein Vergleich mit der dreifach selenolatverbrückten Verbindung $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_3(\text{CO})_6]$.⁷⁵ Die Verbindung wird aus $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6]$ und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ im Verhältnis 1 : 1 in Anwesenheit von PPh_4Br dargestellt. Auffallende Unterschiede zu der hier vorgestellten Verbindung ergeben sich insbesondere beim Mn-Mn-Abstand, der mit 3.334 Å um 0.39 Å kürzer als in **7** ist. Die Verkürzung des Mn-Mn-Abstands

74 a) C. J. Marsden, G. M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, **1972**, *40*, 175.

b) W. Eikens, S. Jäger, P. G. Jones, C. Thöne, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *511*, 67.

75 B. Schnautz, J. Lackmann, G. Henkel, Publikation in Vorbereitung.

ergibt sich aus der Bildung einer dritten Chalkogenolatbrücke und entspricht den Erwartungen. Die Abstände der Mn-Atome zu den Carbonyl-Kohlenstoffatomen sind ebenfalls kürzer und betragen durchschnittlich 1.783 Å. Dies entspricht ebenfalls dem Trend, daß die Bindungslängen terminaler Liganden mit steigender Zahl der verbrückenden Liganden abnehmen.

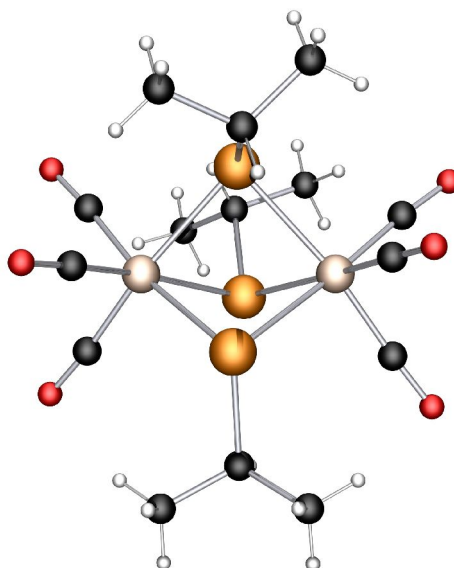


Abb. 6.2: Das Komplexanion $[\text{Mn}_2(\text{Se}'\text{Pr})_3(\text{CO})_6]^-$

Tabelle 6.2: Ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}'\text{Pr})_2]$ (7)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Mn-Se(1)	2.5021(5)	Se(1)-Mn-Se(2)	83.86(2)
Mn-Se(2)	2.4974(6)		
<i>Mittelwert</i>	<u>2.4998</u>	Mn-Se(1)-Mn'	96.14(2)
Mn...Mn'	3.719(1)		
Se(1)...Se(2)	3.341(1)		
Mn-C(1)	1.854(3)		
Mn-C(2)	1.850(3)		
Mn-C(3)	1.815(3)		
Mn-C(4)	1.806(3)		
<i>Mittelwert</i>	<u>1.831</u>		

6.2 $[Fe_2Mo(S^iPr)_4(CO)_8]$ (**8**)

Wird $(BnMe_3N)_2[Fe_2(S^iPr)_6]$ in Acetonitril mit $[Mo(CO)_6]$ umgesetzt, so erhält man eine dunkelbraune Lösung. Aus dieser können durch Abkühlen braune Kristalle isoliert werden. Die Verbindung ist relativ beständig gegenüber Sauerstoff und kann an der Luft mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung verbleiben.

6.2.1 *Strukturlösung*

Die Verbindung $[Fe_2Mo(S^iPr)_4(CO)_8]$ (**8**) kristallisiert aus Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 19.434(5)$, $b = 18.552(5)$ und $c = 17.396(4)$ Å sowie $\beta = 108.92(1)$. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten. Die Verfeinerungszyklen konvergierten zu $R = 0.0360$ und $wR_2 = 0.0819$. Weitere Einzelheiten zur Datenaufnahme und Strukturlösung können **Tabelle 6.3** entnommen werden. Eine vollständige Liste der Atomkoordinaten, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome und der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang in den **Tabellen 8.36-8.40**.

Tabelle 6.3: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_4(\text{CO})_8]$ (**8**)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_4\text{Fe}_2\text{Mo}$
Formelgewicht	5858.43
Kristallgröße [mm]	0.75·0.66·0.66
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
a [Å]	19.434(5)
b [Å]	18.552(5)
c [Å]	17.396(4)
β [°]	108.92(1)
V [Å ³]	5933.03
Z	8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.70
Dx [gcm ⁻³]	1.640
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoK _{α})
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0.818-0.733
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig
Strukturlösung	SHELLXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Zahl der symmetrie- unabhängigen Reflexe	12950, davon 9626 beobachtet ($I > 2 \cdot \sigma(I)$)
Zahl der Variablen	633
R	0.0360
wR ₂	0.0819

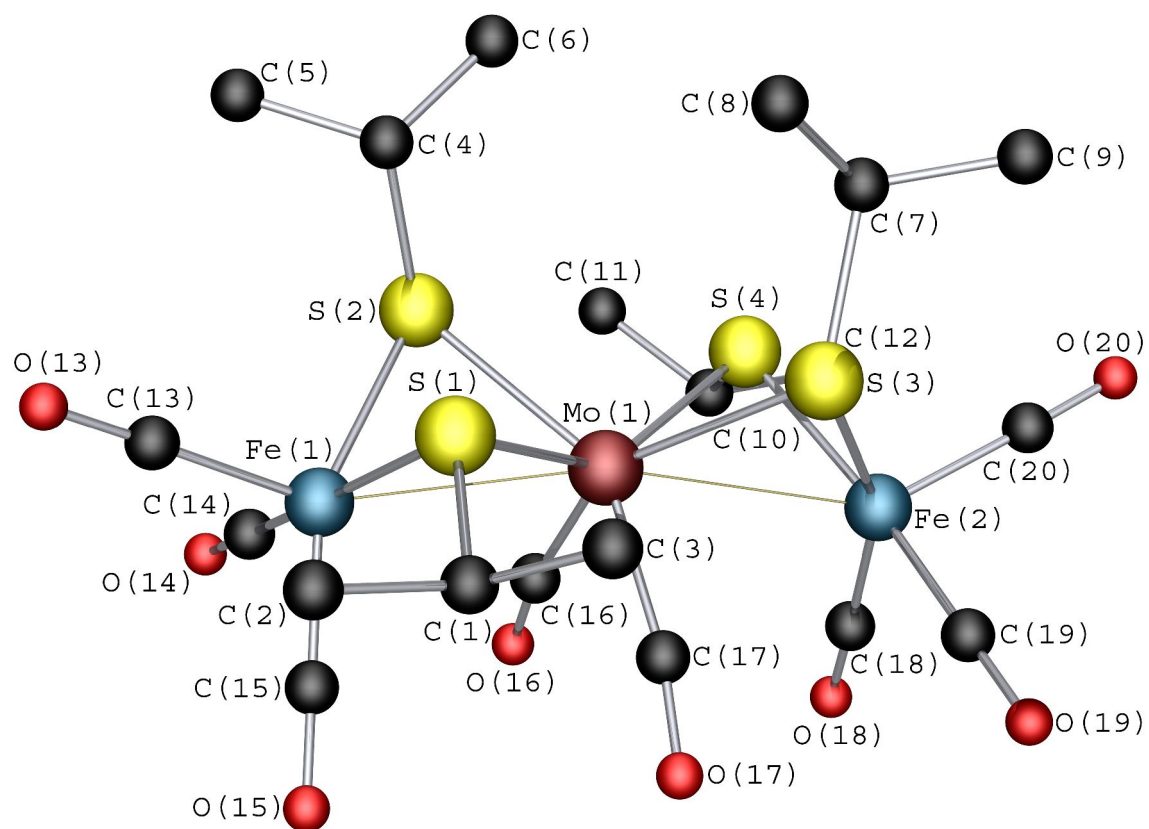


Abb. 6.3: Der Komplex $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{SiC}_3\text{H}_7)_4(\text{CO})_8]$.

6.2.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

Das aus drei Metallatomen aufgebaute Molekül **8** besitzt eine C_2 -Achse durch den Winkel C(16)-Mo-C(17). Die Fe-Mo-Fe-Achse ist im Gegensatz zu **6** nicht linear, sondern mit einem Winkel von $164,1^\circ$ deutlich geknickt. Das Molybdän besitzt ein verzerrt trigonal prismatisches Koordinationspolyeder, dessen eine quadratische Fläche von vier μ -Thiolat-Liganden gebildet wird. Die Koordination am Molybdän wird durch zwei Carbonyl-Liganden vervollständigt. Die Eisen-Atome sind verzerrt quadratisch pyramidal von zwei μ -Thiolat und drei Carbonyl-Liganden umgeben. Die Eisen und Molybdän-Koordinationspolyeder sind jeweils über eine gemeinsame Kante, gebildet durch zwei μ S-Atome, verknüpft.

Das beschriebene Metall/Schwefelgerüst erinnert an eine Fledermaus mit ausgestreckten Flügeln.

Der durchschnittliche Fe-Mo-Abstand beträgt 2.74 \AA und liegt im Bereich einer M-M-Bindung. Geht man von der $18e^-$ -Regel aus, so kommt man für Molybdän unter Berücksichtigung der Liganden auf $16e^-$ und für die Eisen-Atome auf jeweils $17e^-$. Die Edelgaskonfiguration für die Metallatome wird durch Bildung zweier Mo-Fe-Bindungen erreicht.

Die Metall-Schwefel-Abstände zerfallen in zwei Gruppen mit einem längeren Abstand (Mo-S(2;3) 2.5 \AA , Fe(1)-S(2;3) 2.28 \AA) und einem kürzeren Abstand (Mo-S(1;4) 2.44 \AA , Fe-S(1;4) 2.25 \AA). Ursache für diese Aufspaltung dürfte in einer Wechselwirkung der am Molybdän gebundenen Carbonyl-Liganden mit den Fe-Atomen zu suchen sein. Wie aus den Strukturdaten ersichtlich ist, sind die Carbonyl-Liganden am Molybdän jeweils deutlich auf ein Fe-Atom ausgerichtet. Die Carbonylgruppe C(16)O(16) zeigt eine Ausrichtung zu Fe(1), die aus C(17) und O(17) aufgebaute Carbonylgruppe weist eine Ausrichtung zu Fe(2) auf. Daraus resultiert für Fe(1) zu C(16) ein Abstand von 2.837 \AA und zu C(17) ein Abstand von 3.550 \AA . Korrespondierend dazu betragen die Abstände Fe(2)-C(16) und Fe(2)-C(17) 3.573 \AA und 2.807 \AA .

Ein vergleichbarer Komplex ist mit $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Bu})_4(\text{CO})_8]$ in der Literatur beschrieben, er weist durchweg vergleichbare Bindungsdaten auf.⁷⁶ Interessant ist die gewählte Synthese des Komplexes. Wurde der hier beschriebene Komplex aus $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Fe}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$ und

⁷⁶ S. Lu, N. Okura, T. Yoshida, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7470.

Mo(CO)₆ dargestellt, ist [Fe₂Mo(S'Bu)₄(CO)₈] durch Reaktion des Molybdänthiolatkomplexes [Mo(S'Bu)₄] mit [Fe₂(CO)₉], also quasi über den *inversen* Weg synthetisiert worden.

Das Komplexanion **8**, als auch [Fe₂Mo(S'Bu)₄(CO)₈] entstehen in einem sehr großem Bereich der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte. Die Ausbeuten sind allerdings im Bereich der beschriebenen Verhältnisse am besten. Offensichtlich handelt es sich bei Komplexen dieses Typs um ein thermodynamisch bevorzugtes System, das sich weitgehend unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte einstellt. Dafür spricht auch die Stabilität von **8** unter normal atmosphärischen Bedingungen, welche zum einen für Thiolatverbindungen und zum anderen für einen derart offenen Strukturtyp ungewöhnlich ist.

Tabelle 6.4: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion [Fe₂Mo(CO)₈(S'Pr)₄] (**8**)

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Mo(1)-S(1)	2.4374(9)		
Mo(1)-S(4)	2.4347(10)	Mo(1)-S(1)-Fe(1)	71.41(3)
<i>Mittelwert</i>	<i>2.436</i>	Mo(1)-S(2)-Fe(1)	69.72(3)
		Mo(1)-S(3)-Fe(2)	70.08(3)
Mo(1)-S(2)	2.500(1)	Mo(1)-S(4)-Fe(2)	71.58(3)
Mo(1)-S(3)	2.492(1)	<i>Mittelwert</i>	<i>70.70</i>
<i>Mittelwert</i>	<i>2.496</i>		
Mo(1)-C(16)	1.983(3)	C(16)-Mo(1)-C(17)	82.1(1)
Mo(1)-C(17)	1.983(3)		
<i>Mittelwert</i>	<i>1.983</i>		
Mo(1)-Fe(1)	2.7403(8)	Fe(1)-Mo-Fe(2)	164.05(2)
Mo(1)-Fe(2)	2.7456(8)		
<i>Mittelwert</i>	<i>2.743</i>		
Fe(1)-S(1)	2.251(1)		
Fe(2)-S(4)	2.253(1)		
<i>Mittelwert</i>	<i>2.252</i>		
Fe(1)-S(3)	2.283(1)		
Fe(2)-S(2)	2.279(1)		
<i>Mittelwert</i>	<i>2.281</i>		

7 Zusammenfassung

Obwohl die Übergangsmetall Chalkogenolatchemie seit nunmehr 30 Jahren eine Vielzahl von Ergebnissen erbrachte, sind bisher nur wenige Erkenntnisse über die gezielte Darstellung heterometallischer Chalkogenolatkomplexe bekannt.

Diese Dissertation zeigt Reaktionswege auf, die zur Synthese derartiger Chalkogenolatverbindungen führen. Dabei wurde auf 2-Propanchalkogenolat als Ligandensystem zurückgegriffen, das sich hierfür als besonders geeignet erwies.

Mit diesen Liganden wurden homometallische Komplexe als Ausgangsverbindungen dargestellt. Sie wurden in weiteren Reaktionen durch Umsetzung mit anderen Metallspezies als „precursor“ eingesetzt. Dabei sollten zum einen unter Erhalt bestimmter Strukturmerkmale aus diesen Verbindungen heterometallische Komplexe aufgebaut und zum anderen durch gezielte Ab- und Umbaureaktionen neue Synthesewege für die gezielte Darstellung heterometallischer Komplexe eröffnet werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Verknüpfung von Metallchalkogeniden mit verschiedenen Koordinationspolyedern gelegt.

Mit Hilfe dieser neuen Synthesestrategie konnten sowohl heterometallische Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden, in denen tetraedrisch koordinierte Übergangsmetalle mit trigonal planar koordinierten Metallen verknüpft sind, als auch Verbindungen, in denen oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Metalle vorliegen.

Mit der Synthese der Anionen $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ (**2a**) ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ (**3a**), $[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ (**4a**) und $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ (**5a**), konnte im Rahmen dieser Dissertation gezeigt werden, daß die von uns entwickelten Syntheseverfahren zur Darstellung heterometallischer Chalkogenolatkomplexe auch auf die späten Nebengruppenelemente übertragbar sind.

Während **2a**, **3a** und **4a** nach den gleichen Strukturprinzipien und Stöchiometrien aufgebaut

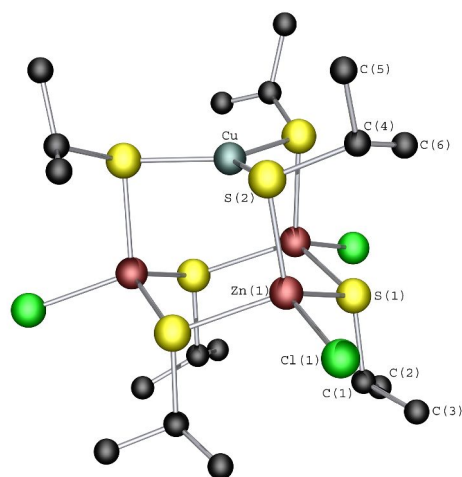


Abb. 7.1: Das Anion $[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ (**2a**)

sind wie die entsprechenden Mn/Cu- und Fe/Cu-Verbindungen, zeigt **5a** ein bisher nicht beobachtetes Metallverhältnis. Mit **3a**, **4a** und **5a** konnten im weiteren zwei Glieder in der Reihe vom homometallischen Cu₈-Würfel zum homometallischen Zn₈-Würfel charakterisiert werden. Das ungerade Metallverhältnis in **5a** geht in Vergleich mit **4a** und **3a** einher mit einer Verringerung des Symmetriegrades. Die Verbindung zeigt ansonsten ähnliche strukturelle Merkmale wie die bisher charakterisierten M₄Cu₄-Würfel. Durch die Charakterisierung von **5a** kann davon ausgegangen werden, daß auch die noch fehlenden Glieder in der o.a. Reihe darstellbar sind.

Die systematische Untersuchung und Darstellung von Komplexen einiger „Familien“, beziehungsweise die Einordnung verschiedener Verbindungen aus dem eigenen Arbeitskreis und z.T. von anderen Arbeitsgruppen führte zur Aufstellung eines übergeordneten Prinzips, mit dem die meisten mehrkernigen *Heterometall-Chalkogenolatkomplexe* in einen gemeinsamen strukturellen Kontext gestellt werden können. Aufgrund dieses Konzepts konnten gezielt fehlende Bindeglieder aus „Komplexfamilien“ synthetisiert werden.

Nach diesem Prinzip lassen sich alle bisher bekannten würfelförmigen Komplexe mit M₈ER₁₂-Gerüst zwanglos einordnen: Ein zentraler Chalkogenid- oder Halogenid-Kern wird von einem M₈-Metallgerüst umgeben, welches mehr oder weniger verzerrt würfelförmig ist.

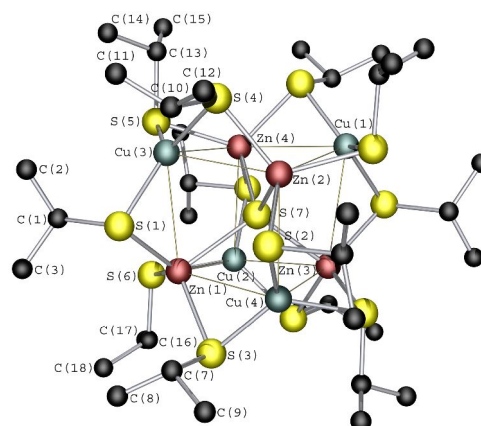


Abb 7.2.: Das Anion $[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$ (**3a**)

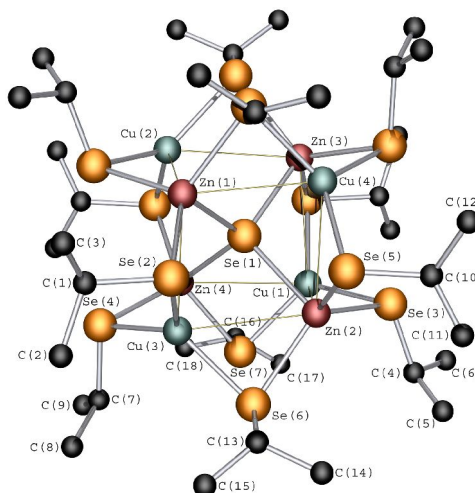


Abb. 7.3: Das Anion $[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$ (**4a**)

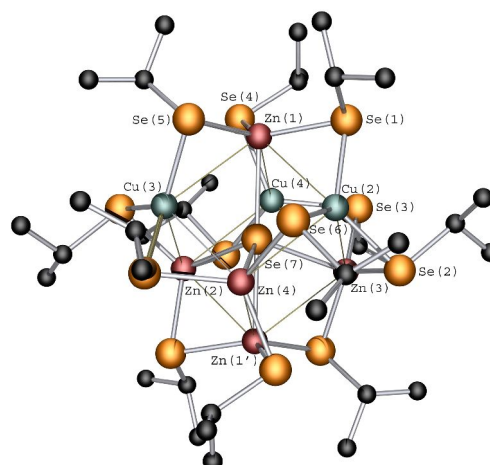


Abb. 7.4: Das Anion $[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (**5a**)

Dieses Gerüst ist seinerseits von einem äußeren ikosaedrischen oder cuboktaedrischen SE_{12} -Gerüst umschlossen. Der „ M_8 -Würfel“ ist aus zwei ineinander geschobenen Tetraedern aufgebaut, die je nach Metallbesetzung unterschiedliche Größe aufweisen können.

Als zusätzliches Strukturelement kann außerhalb der ER_{12} -Schale noch eine weitere tetraedrische Chalkogenolat-Schale auftreten. Sie ist genauso wie der *Kern* kein zwingendes Strukturelement und findet sich in den Verbindungen wieder, in denen die den zentralen M_8 -Würfel bildenden Tetraeder eine starke Größendifferenz aufweisen.

Mit der Darstellung des Komplexanions $[Mn_2Mo(S^iPr)_8]^-$ (**6a**) konnte gezeigt werden, daß die von uns entwickelte Synthesestrategie, die bisher zur Verknüpfung von tetraedrisch koordinierten Metallen mit trigonal-planar koordinierenden $CuSR_3^-$ -Fragmenten genutzt wurde, auch geeignet ist, um andere Koordinationspolyeder zu verknüpfen.

In **6a** liegen tetraedrische und oktaedrische Metall-Chalkogen-Koordinationspolyeder vor. Die tetraedrischen $Mn(S^iPr)_4$ -Untereinheiten sind über gegenüberliegende Flächen des $Mo(S^iPr)_6$ -

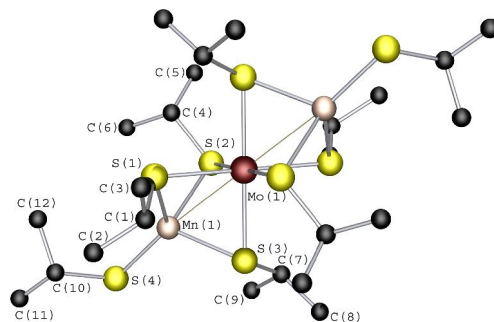


Abb. 7.5: Das Anion $[Mn_2Mo(S^iPr)_8]^-$ (**6a**)

Oktaeders zu einem linearen dreikernigen Komplexanion verknüpft. Als Precursor wurde das Komplexsalz $(BnMe_3N)_2[Mn_2S^iPr_6]$ und $MoCl_5$ eingesetzt. **6a** ist der erste homoleptische Thiolatkomplex, der Molybdän in der Oxidationsstufe +3 enthält.

In **8**, das durch Umsetzung von $(BnMe_3N)_2[Fe_2(S^iPr)_6]$ mit $Mo(CO)_6$ dargestellt wurde, sind ebenfalls drei linear angeordnete Metallatome miteinander verknüpft. Molybdän ist in **8** verzerrt trigonal prismatisch und Eisen verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert.

Mit der Synthese von **8** konnte gezeigt werden, daß das oben beschriebene Synthesekonzept auf andere Verbindungsklassen übertragbar ist. Es wurde

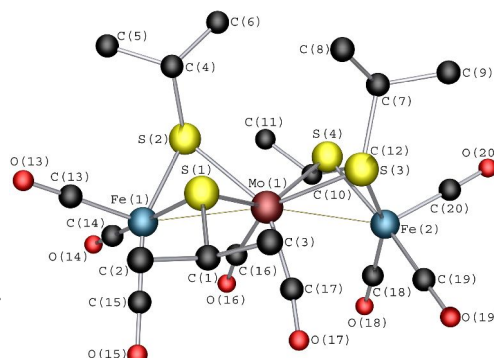


Abb. 7.6: Der Neutralkomplex $[Fe_2Mo(S^iPr)_4(CO)_8]$ (**8**)

die Möglichkeit zum Zugang von einer Vielzahl potentieller Verbindungen eröffnet, deren Darstellung und systematische Untersuchung Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein wird.

Durch den Einsatz von Precursoren, die Neutralliganden wie CO enthalten, konnte das Spektrum möglicher Edukte um Verbindungen mit interessanten strukturellen und elektronischen Eigenschaften und vor allem mit für reine Thiolatkomplexe ungewöhnlichen Oxidationsstufen erweitert werden.

Da im Rahmen dieser Dissertation eine zeitliche und thematische Eingrenzung vorzunehmen war, wurde auf eine intensivere Bearbeitung dieses umfangreichen Arbeitsgebietes verzichtet. Die dargestellten Komplexe sind daher als *Startpunkte* und Anregung für zukünftige Untersuchungen zu verstehen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen und die Synthesewege eröffnen eine ganze Reihe von Perspektiven für zukünftige Arbeiten. Die Erfahrungen bei der Preparation der Zn/Cu-Chalkogenolatverbindungen lassen sich vermutlich auf das entsprechende System Cu/Cd-System übertragen. Entsprechende Vorversuche waren vielversprechend, wurden aber im Rahmen dieser Dissertation aus Zeitgründen nicht weiterverfolgt. Fehlende Glieder der Reihe vom reinen Cu₈- bis zum reinem Zn₈-Würfel mit ER₁₂-Schale sind nach dem aufgestellten Aufbauschema aller Wahrscheinlichkeit nach zu synthetisieren. Interessante Möglichkeiten können sich aus der Pyrolyse der synthetisierten Zn/Cu-Verbindungen ergeben. Beispielsweise könnten mit diesen Verfahren heterometallische Chalkogenidphasen dargestellt werden, die vielversprechende Materialeigenschaften aufweisen. so ist es durchaus denkbar, auf diesen Wege neue für die Halbleitertechnik interessante Verbindungsklassen herzustellen.

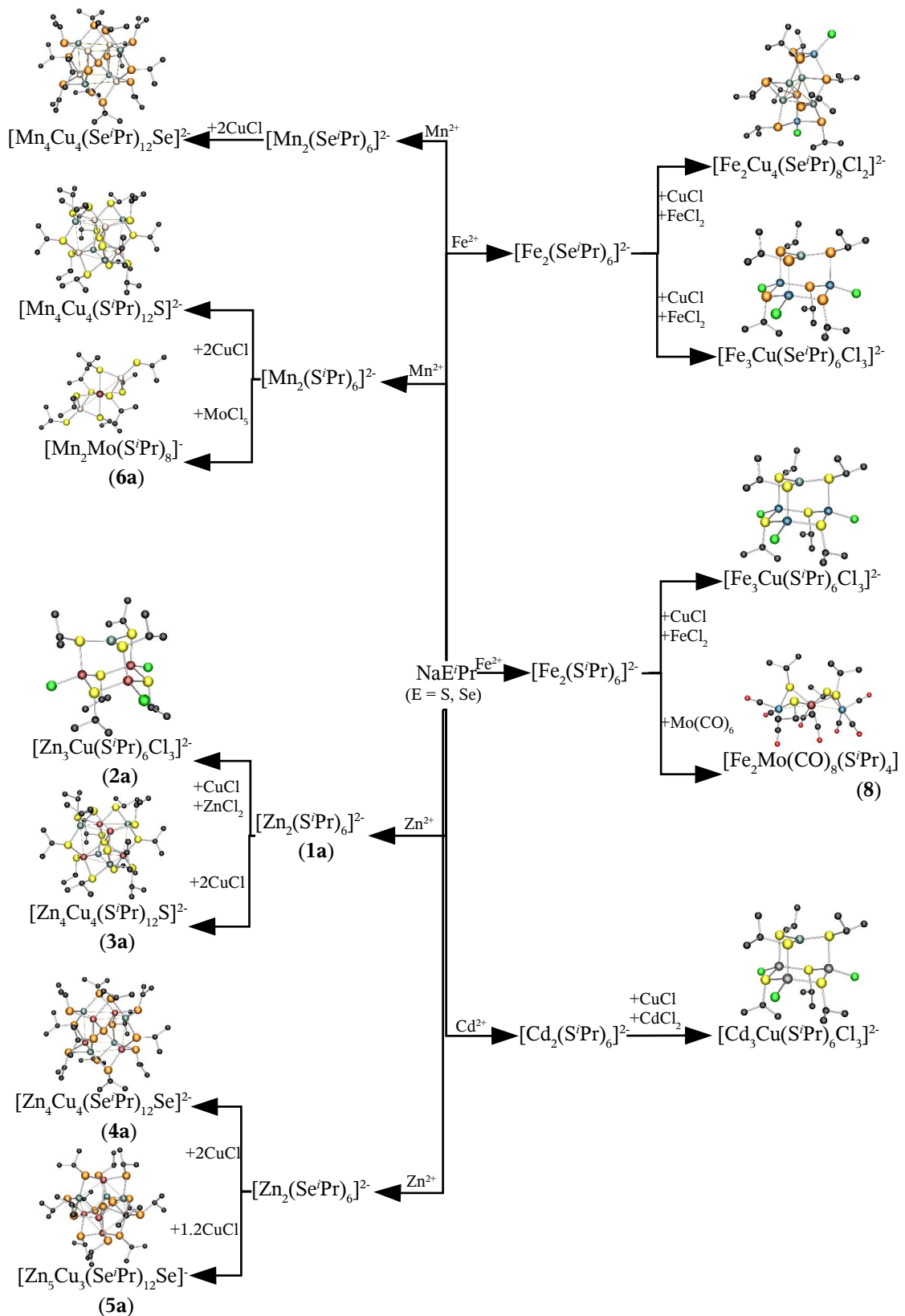


Abb. 7.7: Reaktionsschema der Verbindungen des Typs $[M_2(E'Pr)_6]^{2-}$ ($M = Mn, Fe, Zn, Cd$) zu heterometallischen Isopropanchalkogenolat-Zielkomplexen.

8 Anhang

8.1 Strukturparameter der kristallographisch untersuchten Verbindungen

8.1.1 Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**1**)

Tabelle 8.1: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**1**): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Zn	0.10090(2)	0.43127(2)	-0.00578(2)	0.02040(9)
S1	0.11146(6)	0.37671(4)	-0.14143(4)	0.0234(1)
S2	0.26026(6)	0.38597(4)	0.11769(4)	0.0273(2)
S3	-0.09637(5)	0.40944(4)	0.00585(4)	0.0201(1)
C1	0.1411(2)	0.2598(2)	-0.1108(2)	0.0257(5)
C2	0.2035(3)	0.2171(2)	-0.1716(2)	0.0371(7)
C3	0.0275(3)	0.2095(2)	-0.1161(2)	0.0356(7)
C4	0.3823(2)	0.4328(2)	0.0815(2)	0.0347(6)
C5	0.4417(3)	0.3642(3)	0.0428(3)	0.065(1)
C6	0.4743(3)	0.4801(3)	0.1593(3)	0.063(1)
C7	-0.0767(2)	0.3762(2)	0.1229(2)	0.0257(5)
C8	-0.1962(3)	0.3819(2)	0.1406(2)	0.0375(7)
C9	-0.0236(3)	0.2842(2)	0.1405(2)	0.0410(7)
N1	0.2365(2)	0.5859(1)	0.3211(1)	0.0293(5)
C10	0.1832(4)	0.6367(2)	0.3799(2)	0.0506(9)
C11	0.2403(3)	0.6434(2)	0.2440(2)	0.0399(7)
C12	0.3606(3)	0.5569(3)	0.3748(2)	0.0547(10)
C13	0.1575(2)	0.5077(2)	0.2786(2)	0.0266(5)
C14	0.1404(2)	0.4403(2)	0.3433(2)	0.0250(5)
C15	0.0446(3)	0.4461(2)	0.3762(2)	0.0399(7)
C16	0.0242(3)	0.3797(3)	0.4304(3)	0.0542(9)
C17	0.0979(3)	0.3067(2)	0.4512(2)	0.0535(9)
C18	0.1926(3)	0.2998(2)	0.4186(2)	0.0437(8)
C19	0.2134(3)	0.3659(2)	0.3645(2)	0.0334(6)
N2	0.3277(4)	0.4874(2)	0.5780(2)	0.082(1)
C20	0.2667(4)	0.3898(3)	0.6895(3)	0.062(1)
C21	0.2993(3)	0.4455(2)	0.6267(2)	0.0452(8)

Tabelle 8.2: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{SPr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1)}$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	0.0222(2)	0.0199(1)	0.0213(2)	0.0003(1)	0.0102(1)	0.0031(1)
S1	0.0289(3)	0.0231(3)	0.0210(3)	0.0015(3)	0.0120(3)	0.0045(3)
S2	0.0281(3)	0.0319(4)	0.0232(3)	0.0051(3)	0.0101(3)	0.0084(3)
S3	0.0218(3)	0.0190(3)	0.0214(3)	-0.0007(2)	0.0097(2)	-0.0007(2)
C1	0.030(1)	0.022(1)	0.026(1)	0.001(1)	0.011(1)	0.006(1)
C2	0.043(2)	0.029(1)	0.047(2)	-0.002(1)	0.025(1)	0.009(1)
C3	0.041(2)	0.026(1)	0.048(2)	0.001(1)	0.025(1)	0.002(1)
C4	0.025(1)	0.046(2)	0.035(1)	0.007(1)	0.012(1)	0.005(1)
C5	0.041(2)	0.081(3)	0.086(3)	-0.038(2)	0.040(2)	-0.015(2)
C6	0.053(2)	0.065(2)	0.077(3)	-0.022(2)	0.029(2)	-0.015(2)
C7	0.029(1)	0.028(1)	0.022(1)	0.001(1)	0.010(1)	-0.007(1)
C8	0.044(2)	0.037(2)	0.042(2)	0.003(1)	0.028(1)	-0.003(1)
C9	0.032(2)	0.044(2)	0.049(2)	0.024(1)	0.014(1)	0.007(1)
N1	0.033(1)	0.030(1)	0.021(1)	0.0027(9)	0.0042(9)	-0.0098(10)
C10	0.089(3)	0.028(2)	0.039(2)	-0.013(1)	0.028(2)	-0.015(2)
C11	0.042(2)	0.045(2)	0.028(1)	0.014(1)	0.005(1)	-0.010(1)
C12	0.033(2)	0.073(2)	0.044(2)	0.029(2)	-0.006(1)	-0.016(2)
C13	0.030(1)	0.023(1)	0.022(1)	-0.005(1)	0.003(1)	0.000(1)
C14	0.024(1)	0.023(1)	0.024(1)	-0.003(1)	0.002(1)	-0.002(1)
C15	0.027(1)	0.039(2)	0.051(2)	0.005(1)	0.010(1)	0.000(1)
C16	0.036(2)	0.067(2)	0.064(2)	0.013(2)	0.023(2)	-0.013(2)
C17	0.056(2)	0.045(2)	0.052(2)	0.013(2)	0.009(2)	-0.019(2)
C18	0.055(2)	0.027(2)	0.038(2)	0.005(1)	0.000(2)	0.001(1)
C19	0.039(2)	0.025(1)	0.032(2)	-0.003(1)	0.007(1)	0.004(1)
N2	0.134(4)	0.064(2)	0.042(2)	-0.001(2)	0.020(2)	-0.049(2)
C20	0.075(3)	0.066(2)	0.062(2)	0.004(2)	0.046(2)	0.002(2)
C21	0.063(2)	0.036(2)	0.037(2)	-0.004(1)	0.017(2)	-0.004(2)

Tabelle 8.3: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{SPr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1)}$: Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H1A	0.19479	0.25678	-0.0494	0.059(2)
H2C	0.23179	0.15913	-0.15016	0.059(2)
H2A	0.26946	0.25319	-0.17383	0.059(2)
H2B	0.1465	0.2137	-0.23178	0.059(2)
H3C	-0.02077	0.20359	-0.17869	0.059(2)
H3A	-0.01778	0.24057	-0.08454	0.059(2)

Tabelle 8.3: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1)}$: Parameter der H-Atome

H3B	0.04643	0.15173	-0.08998	0.059(2)
H4A	0.34728	0.47565	0.03504	0.059(2)
H5C	0.46234	0.31589	0.08485	0.059(2)
H5A	0.51456	0.38559	0.03525	0.059(2)
H5B	0.38924	0.34202	-0.01405	0.059(2)
H6C	0.49559	0.44333	0.21223	0.059(2)
H6A	0.44124	0.53478	0.17122	0.059(2)
H6B	0.54456	0.49334	0.1433	0.059(2)
H7A	-0.02135	0.41644	0.16303	0.059(2)
H8C	-0.25124	0.33931	0.10388	0.059(2)
H8A	-0.22782	0.44048	0.12628	0.059(2)
H8B	-0.1837	0.37179	0.2037	0.059(2)
H9C	-0.08139	0.24244	0.10524	0.059(2)
H9A	-0.00245	0.2707	0.20391	0.059(2)
H9B	0.04839	0.28174	0.12452	0.059(2)
H10C	0.20296	0.60735	0.43742	0.059(2)
H10A	0.09718	0.63872	0.35399	0.059(2)
H10B	0.21448	0.69562	0.39069	0.059(2)
H11C	0.16074	0.66274	0.2096	0.059(2)
H11A	0.27477	0.61072	0.206	0.059(2)
H11B	0.29109	0.69333	0.26765	0.059(2)
H12C	0.36058	0.52552	0.42818	0.059(2)
H12A	0.41205	0.60757	0.39141	0.059(2)
H12B	0.3907	0.51963	0.33738	0.059(2)
H13A	0.19038	0.47904	0.23718	0.059(2)
H13B	0.07976	0.53015	0.24394	0.059(2)
H15A	-0.00775	0.49643	0.36093	0.059(2)
H16A	-0.0418	0.38452	0.4534	0.059(2)
H17A	0.08331	0.26114	0.48902	0.059(2)
H18A	0.24327	0.24857	0.43255	0.059(2)
H19A	0.27988	0.36112	0.34204	0.059(2)
H20C	0.25496	0.42497	0.73697	0.059(2)
H20A	0.32956	0.34764	0.71526	0.059(2)
H20B	0.19406	0.35819	0.65868	0.059(2)

Tabelle 8.4: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1)}$: Abstände [\AA]

Zn - S2	2.3088(8)
Zn - S1	2.3144(8)
Zn - S3	2.412(1)
Zn - S3	2.4159(9)
S1 - C1	1.840(3)
S2 - C4	1.850(3)

Tabelle 8.4: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1)}$: Abstände [\AA]

S3 - C7	1.834(2)
C1 - C3	1.518(4)
C1 - C2	1.523(3)
C4 - C5	1.487(4)
C4 - C6	1.516(4)
C7 - C9	1.516(4)
C7 - C8	1.523(4)
C10 - N1	1.486(4)
C11 - N1	1.497(3)
C12 - N1	1.492(4)
C13 - N1	1.519(3)
C14 - C13	1.496(4)
C15 - C14	1.387(4)
C16 - C15	1.386(4)
C17 - C16	1.379(5)
C18 - C17	1.374(5)
C19 - C14	1.391(4)
C19 - C18	1.382(4)
C21 - N2	1.123(4)

Tabelle 8.5: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1)}$: Winkel [$^\circ$]

S1 - Zn - S2	112.59(3)
S2 - Zn - S3	115.78(3)
S1 - Zn - S3	111.26(2)
S2 - Zn - S3	108.03(3)
S1 - Zn - S3	111.40(2)
S3 - Zn - S3	96.64(2)
Zn - S1 - C1	99.73(8)
Zn - S2 - C4	97.51(9)
Zn - S3 - C7	107.65(8)
Zn - S3 - C7	105.70(9)
Zn - S3 - Zn	83.36(2)
C2 - C1 - C3	110.5(2)
S1 - C1 - C3	112.5(2)
S1 - C1 - C2	109.7(2)
C5 - C4 - C6	110.4(3)
S2 - C4 - C5	111.8(2)
S2 - C4 - C6	111.1(2)
C8 - C7 - C9	111.7(2)
S3 - C7 - C9	110.1(2)
S3 - C7 - C8	110.1(2)

Tabelle 8.5: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6] \cdot 2 \text{ MeCN (1): Winkel [}^\circ\text{]}$

C12 - N1 - C10	109.9(3)
C11 - N1 - C10	108.9(2)
C12 - N1 - C11	109.9(2)
C13 - N1 - C10	110.6(2)
C13 - N1 - C12	111.2(2)
C13 - N1 - C11	106.3(2)
C14 - C13 - N1	116.0(2)
C19 - C14 - C15	118.6(3)
C15 - C14 - C13	120.8(2)
C19 - C14 - C13	120.3(2)
C16 - C15 - C14	120.3(3)
C17 - C16 - C15	120.4(3)
C18 - C17 - C16	119.9(3)
C19 - C18 - C17	120.0(3)
C18 - C19 - C14	120.9(3)

8.1.2 Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2)

Tabelle 8.6: $(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$ (2):
Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen
Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Zn1	0.76562(9)	0.46001(9)	0.8697(2)	0.0824(7)
Zn2	0.66667	0.33333	0.5799(9)	0.075(2)
Cu2	0.66667	0.33333	0.660(2)	0.099(4)
Cl2	0.66667	0.33333	0.3711(7)	0.093(5)
S1	0.8019(2)	0.3632(2)	0.9321(3)	0.079(1)
S2	0.7558(2)	0.4652(2)	0.6591(3)	0.084(1)
Cl1	0.8699(10)	0.592(1)	0.909(1)	0.068(4)
Br1	0.863(1)	0.591(1)	0.941(2)	0.207(10)
C2	0.805(2)	0.293(1)	1.154(2)	0.185(9)
C3	0.889(2)	0.437(1)	1.132(2)	0.21(1)
C8	0.860(2)	0.506(2)	0.599(2)	0.20(1)
C13	0.860(1)	0.526(2)	0.466(2)	0.24(1)
C14	0.894(2)	0.469(2)	0.619(3)	0.27(2)
C18	0.810(1)	0.366(1)	1.101(2)	0.119(6)
N1	1.0202(8)	0.7425(8)	1.180(1)	0.109(4)

Tabelle 8.6: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (2):
Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen
Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

C4	0.936(1)	0.721(1)	1.205(2)	0.144(7)
C5	1.026(1)	0.669(1)	1.186(2)	0.158(8)
C6	1.045(1)	0.774(1)	1.052(2)	0.22(1)
C9	1.067(1)	0.787(1)	1.397(2)	0.128(7)
C10	1.079(1)	0.806(1)	1.267(2)	0.146(7)
C11	1.026(2)	0.811(2)	1.461(2)	0.17(1)
C12	1.105(1)	0.749(2)	1.459(3)	0.19(1)
C15	1.044(2)	0.754(3)	1.639(4)	0.24(2)
C16	1.012(2)	0.797(2)	1.585(4)	0.21(2)
C17	1.087(3)	0.728(3)	1.581(4)	0.27(2)
Zn5	0	0	0	0.228(4)
O5	0.0951(9)	0.0027(8)	0.144(1)	0.188(6)

Tabelle 8.7: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (2):
Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zn1	0.074(1)	0.069(1)	0.097(1)	-0.0044(9)	-0.0084(9)	0.0301(9)
Zn2	0.078(2)	0.078(2)	0.071(5)	0	0	0.039(1)
Cu2	0.102(5)	0.102(5)	0.09(1)	0	0	0.051(3)
Cl2	0.118(7)	0.118(7)	0.043(6)	0	0	0.059(3)
S1	0.083(3)	0.080(2)	0.076(2)	0.000(2)	-0.007(2)	0.042(2)
S2	0.068(2)	0.077(2)	0.098(3)	0.009(2)	0.002(2)	0.030(2)
Cl1	0.059(7)	0.062(8)	0.065(5)	0.000(5)	0.008(5)	0.017(6)
Br1	0.18(1)	0.107(10)	0.31(2)	-0.07(1)	-0.11(1)	0.050(9)
C2	0.26(3)	0.17(2)	0.13(2)	-0.03(2)	-0.06(2)	0.12(2)
C3	0.27(3)	0.18(2)	0.09(1)	-0.01(1)	-0.07(2)	0.05(2)
C8	0.17(2)	0.33(4)	0.17(2)	0.11(2)	0.08(2)	0.17(2)
C13	0.16(2)	0.38(4)	0.20(3)	0.10(3)	0.09(2)	0.14(3)
C14	0.20(3)	0.26(3)	0.39(5)	0.18(3)	0.17(3)	0.15(3)
C18	0.14(2)	0.12(1)	0.12(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.08(1)
N1	0.09(1)	0.076(9)	0.14(1)	-0.026(9)	-0.021(9)	0.023(8)
C4	0.11(2)	0.15(2)	0.20(2)	-0.01(1)	0.00(1)	0.09(1)
C5	0.12(2)	0.13(2)	0.26(2)	-0.03(2)	-0.02(2)	0.09(1)
C6	0.21(2)	0.21(2)	0.08(1)	-0.01(1)	0.03(1)	-0.01(2)
C9	0.08(1)	0.12(2)	0.14(2)	-0.03(1)	0.02(1)	0.01(1)
C10	0.13(2)	0.14(2)	0.11(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.03(1)
C11	0.16(2)	0.23(3)	0.09(1)	-0.03(2)	0.02(1)	0.08(2)
C12	0.13(2)	0.30(3)	0.21(3)	-0.08(3)	-0.04(2)	0.15(2)

Tabelle 8.7: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (**2**):
Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

C15	0.18(4)	0.27(5)	0.15(3)	-0.04(3)	0.03(3)	0.03(3)
C16	0.09(2)	0.29(4)	0.26(5)	-0.01(3)	0.02(2)	0.09(2)
C17	0.31(6)	0.31(4)	0.14(3)	-0.01(3)	-0.10(3)	0.13(4)
Zn5	0.131(3)	0.131(3)	0.42(1)	0	0	0.065(2)
O5	0.15(1)	0.15(1)	0.21(1)	0.008(10)	-0.04(1)	0.036(10)

Tabelle 8.8: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (**2**):
Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H2A	0.80683	0.29898	1.24108	0.2782
H2B	0.75385	0.24609	1.13088	0.2782
H2C	0.84939	0.28721	1.12624	0.2782
H3A	0.89224	0.43873	1.21974	0.31634
H3B	0.93442	0.43391	1.09929	0.31634
H3C	0.89114	0.48634	1.10324	0.31634
H8A	0.89249	0.55657	0.64224	0.30354
H13A	0.9143	0.54698	0.43487	0.36459
H13B	0.82254	0.4789	0.41889	0.36459
H13C	0.84448	0.56694	0.46085	0.36459
H14A	0.94789	0.49766	0.58326	0.3987
H14B	0.89911	0.4621	0.70488	0.3987
H14C	0.86389	0.41564	0.58147	0.3987
H18A	0.76716	0.37402	1.13417	0.17824
H4A	0.89696	0.67825	1.15311	0.21571
H4B	0.92202	0.70469	1.28908	0.21571
H4C	0.93379	0.77011	1.19096	0.21571
H5A	0.98896	0.62874	1.12894	0.23701
H5B	1.08088	0.68218	1.16751	0.23701
H5C	1.01218	0.64679	1.26725	0.23701
H6A	1.00976	0.73179	0.99632	0.32759
H6B	1.03706	0.82045	1.0422	0.32759
H6C	1.10068	0.79025	1.03581	0.32759
H10A	1.07242	0.85262	1.25306	0.21861
H10B	1.13495	0.82241	1.24751	0.21861
H11A	1.00338	0.84025	1.42033	0.25549
H12A	1.13873	0.73815	1.40626	0.2877
H15A	1.02479	0.72747	1.7169	0.35623
H16A	0.98649	0.81685	1.64193	0.321
H17A	1.11706	0.70452	1.61461	0.39889
H5	0.12493	-0.0136	0.10959	0.28197
H5	0.13663	-0.00655	0.10969	0.28197

Tabelle 8.9: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (**2**):
Abstände [Å]

Zn2 - Cu2	0.88(1)
Zn2 - Cl2	2.29(1)
Zn2 - S2	2.365(5)
Cu2 - S2	2.200(3)
S1 - C18	1.86(2)
S2 - C8	1.85(2)
C2 - C18	1.44(2)
C3 - C18	1.47(3)
C8 - C14	1.19(3)
C8 - C13	1.50(3)
Zn1 - Cl1	2.31(2)
Zn1 - S2	2.322(4)
Zn1 - S1	2.351(4)
Zn1 - Br1	2.36(2)
Zn1 - S1	2.360(4)
N1 - C5	1.45(2)
N1 - C4	1.47(2)
N1 - C6	1.50(2)
N1 - C10	1.51(2)
C9 - C11	1.28(3)
C9 - C12	1.42(3)
C9 - C10	1.46(2)
C11 - C16	1.39(4)
C12 - C17	1.39(4)
C15 - C17	1.30(5)
C15 - C16	1.37(5)
Zn5 - O5	2.37(1)

Tabelle 8.10: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (**2**):
Winkel [°]

Cu2 - Zn2 - Cl2	180.00(1)
Cu2 - Zn2 - S2	68.5(2)
Cl2 - Zn2 - S2	111.5(2)
S2 - Zn2 - S2	107.3(3)
S2 - Zn2 - S2	107.3(3)
Zn2 - Cu2 - S2	89.7(6)
S2 - Cu2 - S2	120.00(1)
S2 - Cu2 - S2	120.00(1)
Zn1 - S1 - C18	108.6(6)
Zn1 - S1 - C18	109.4(7)
Zn1 - S1 - Zn1	106.4(2)

Tabelle 8.10: $(BnMe_3N)_3[Zn_3Cu(S^iPr)_6Cl_3]_{0.4}[Zn_4(S^iPr)_6Cl_4]_{0.6}[Zn(OH)_4(H_2O)_2]_{0.5}$ (**2**):
Winkel [°]

Cu2 - S2 - C8	122(1)
Zn1 - S2 - C8	106.3(8)
Zn1 - S2 - Cu2	88.8(6)
Zn2 - S2 - C8	111(1)
Zn2 - S2 - Cu2	21.8(4)
Zn1 - S2 - Zn2	110.5(3)
C13 - C8 - C14	113
S2 - C8 - C14	118
S2 - C8 - C13	108(2)
C2 - C18 - C3	109(2)
S1 - C18 - C2	114(1)
S1 - C18 - C3	106(1)
S2 - Zn1 - Cl1	100.5(3)
S1 - Zn1 - Cl1	111.0(5)
S1 - Zn1 - S2	112.5(1)
Cl1 - Zn1 - Br1	9.0(6)
S2 - Zn1 - Br1	108.8(4)
S1 - Zn1 - Br1	109.7(5)
S1 - Zn1 - Cl1	112.4(4)
S1 - Zn1 - S2	101.4(1)
S1 - Zn1 - S1	117.3(2)
S1 - Zn1 - Br1	106.5(5)
C4 - N1 - C5	108(1)
C5 - N1 - C6	106(2)
C4 - N1 - C6	111(2)
C5 - N1 - C10	111(2)
C4 - N1 - C10	112(1)
C6 - N1 - C10	108(1)
C11 - C9 - C12	118
C10 - C9 - C11	120
C10 - C9 - C12	122
N1 - C10 - C9	117(2)
C9 - C11 - C16	124
C9 - C12 - C17	119
C16 - C15 - C17	124
C11 - C16 - C15	116
C12 - C17 - C15	119
O5 - Zn5 - O5	80.7(6)
O5 - Zn5 - O5	180
O5 - Zn5 - O5	99.3(6)
O5 - Zn5 - O5	99.3(6)
O5 - Zn5 - O5	80.7(6)

8.1.3 Strukturparameter von $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3)**Tabelle 8.11:** $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Cu1	0.1279(2)	0.4735(3)	0.4388(3)	0.0430(9)
Zn1	0.1073(2)	0.4737(3)	0.4479(3)	0.0373(8)
Cu2	-0.1047(2)	0.5248(2)	0.4044(2)	0.0430(8)
Zn2	-0.0861(2)	0.5215(2)	0.4217(2)	0.0380(7)
Cu3	-0.0159(4)	0.3868(3)	0.4209(4)	0.048(1)
Zn3	-0.0165(3)	0.4060(3)	0.4334(3)	0.0373(9)
Cu4	0.0396(6)	0.6069(5)	0.4224(5)	0.050(2)
Zn4	0.0348(5)	0.5941(5)	0.4340(5)	0.034(1)
S1	0.0762(1)	0.4111(1)	0.3624(1)	0.0470(5)
S2	-0.0336(1)	0.5856(1)	0.3438(1)	0.0467(5)
S3	0.15093(8)	0.57760(9)	0.4178(1)	0.0426(5)
S4	-0.12294(9)	0.4174(1)	0.3863(1)	0.0493(5)
S5	-0.01103(8)	0.31699(9)	0.5030(1)	0.0423(5)
S6	0.16886(8)	0.41748(9)	0.5239(1)	0.0435(5)
S7	0	0.5	0.5	0.0268(5)
C1	0.1245(4)	0.3349(4)	0.3687(4)	0.054(2)
C2	0.0877(6)	0.2807(5)	0.3377(6)	0.089(4)
C3	0.1957(5)	0.3433(5)	0.3414(6)	0.087(3)
C4	-0.0840(4)	0.6625(4)	0.3404(4)	0.053(2)
C5	-0.1406(4)	0.6547(5)	0.2930(5)	0.076(3)
C6	-0.0386(5)	0.7195(4)	0.3244(5)	0.067(3)
C7	0.1619(5)	0.5767(5)	0.3319(5)	0.069(3)
C8	0.2264(6)	0.5439(6)	0.3150(6)	0.114(5)
C9	0.1614(5)	0.6449(6)	0.3060(5)	0.091(4)
C10	-0.1060(5)	0.4122(5)	0.3010(5)	0.078(3)
C11	-0.1026(8)	0.3430(6)	0.2798(6)	0.122(5)
C12	-0.1573(6)	0.4509(6)	0.2641(5)	0.104(4)
C13	-0.0896(4)	0.2701(4)	0.4945(4)	0.055(2)
C14	-0.0850(5)	0.2267(5)	0.4384(6)	0.086(4)
C15	-0.1033(5)	0.2321(5)	0.5533(5)	0.074(3)
C16	0.2507(4)	0.4582(4)	0.5379(5)	0.063(3)
C17	0.2826(5)	0.4332(5)	0.5975(6)	0.101(4)
C18	0.2983(4)	0.4476(6)	0.4825(6)	0.095(4)
N1	0.1876(3)	0.3072(4)	0.0232(4)	0.066(2)
C19	0.1192(4)	0.2747(4)	0.0168(4)	0.061(3)
C20	0.2258(4)	0.2940(6)	-0.0372(6)	0.085(3)
C21	0.2240(5)	0.2786(6)	0.0769(6)	0.091(4)
C22	0.1783(5)	0.3802(4)	0.0276(5)	0.069(3)
C23	0.1346(6)	0.4011(5)	0.0805(5)	0.070(3)

Tabelle 8.11: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

C24	0.0653(6)	0.4124(5)	0.0691(6)	0.089(4)
C25	0.022(1)	0.4306(7)	0.1194(8)	0.146(7)
C26	0.051(1)	0.4340(7)	0.1810(8)	0.128(7)
C27	0.119(1)	0.4263(7)	0.1884(7)	0.117(5)
C28	0.1603(8)	0.4098(5)	0.1402(6)	0.095(4)
C29	0.4730(6)	0.1077(5)	0.1800(5)	0.088(3)
C30	0.5328(7)	0.1032(5)	0.1348(5)	0.075(3)
N2	0.5769(6)	0.1020(6)	0.1038(6)	0.108(4)

Tabelle 8.12: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.024(2)	0.045(1)	0.060(2)	-0.004(1)	0.001(2)	0.001(2)
Zn1	0.018(2)	0.042(1)	0.051(2)	-0.003(1)	0.003(1)	0.000(2)
Cu2	0.027(2)	0.049(1)	0.054(2)	0.001(2)	-0.006(1)	0.003(1)
Zn2	0.020(1)	0.049(1)	0.045(2)	0.001(1)	-0.007(1)	0.001(1)
Cu3	0.032(1)	0.066(4)	0.045(3)	-0.012(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
Zn3	0.025(1)	0.051(3)	0.036(2)	-0.008(2)	-0.004(1)	0.001(2)
Cu4	0.034(2)	0.061(4)	0.055(4)	0.003(3)	-0.005(2)	0.005(2)
Zn4	0.020(1)	0.042(3)	0.040(3)	-0.002(2)	-0.002(1)	0.004(2)
S1	0.043(1)	0.050(1)	0.047(1)	-0.0062(10)	0.0069(9)	0.0005(8)
S2	0.0401(10)	0.058(1)	0.042(1)	0.0060(10)	-0.0057(8)	0.0004(9)
S3	0.0234(8)	0.046(1)	0.058(1)	-0.0053(9)	0.0088(8)	-0.0033(7)
S4	0.0348(9)	0.053(1)	0.060(1)	-0.007(1)	-0.0155(9)	-0.0031(8)
S5	0.0223(8)	0.045(1)	0.060(1)	-0.0027(10)	-0.0004(8)	0.0020(7)
S6	0.0218(7)	0.041(1)	0.068(1)	-0.0006(10)	-0.0048(8)	0.0003(7)
S7	0.0165(9)	0.035(1)	0.029(1)	-0.004(1)	-0.0013(8)	-0.0003(8)
C1	0.068(5)	0.046(5)	0.048(5)	-0.010(4)	0.006(4)	0.004(4)
C2	0.092(8)	0.064(7)	0.110(10)	-0.029(6)	0.013(7)	0.000(6)
C3	0.067(6)	0.067(7)	0.13(1)	-0.009(7)	0.025(7)	0.019(5)
C4	0.049(4)	0.060(5)	0.050(5)	0.011(4)	-0.014(4)	0.014(4)
C5	0.051(5)	0.103(8)	0.075(7)	0.033(6)	-0.024(5)	0.002(5)
C6	0.074(6)	0.061(6)	0.066(7)	0.014(5)	-0.007(5)	0.005(5)
C7	0.054(5)	0.078(7)	0.075(7)	0.001(5)	0.033(5)	-0.004(5)
C8	0.112(10)	0.12(1)	0.11(1)	0.014(8)	0.070(8)	0.015(8)
C9	0.074(7)	0.118(10)	0.082(8)	0.009(7)	0.028(6)	0.000(6)
C10	0.045(5)	0.116(9)	0.074(7)	-0.029(7)	-0.029(5)	0.001(5)
C11	0.17(1)	0.11(1)	0.078(9)	-0.044(8)	-0.038(9)	0.014(10)

Tabelle 8.12: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**3**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

C12	0.111(9)	0.13(1)	0.070(8)	-0.007(7)	-0.050(7)	0.011(8)
C13	0.030(4)	0.052(5)	0.084(7)	-0.009(5)	-0.002(4)	-0.008(3)
C14	0.073(7)	0.071(7)	0.113(10)	-0.040(7)	0.004(6)	-0.016(5)
C15	0.058(5)	0.062(6)	0.103(9)	0.014(6)	0.001(5)	-0.015(5)
C16	0.031(4)	0.041(5)	0.117(8)	0.007(5)	-0.007(5)	0.003(3)
C17	0.046(5)	0.088(8)	0.17(1)	-0.010(8)	-0.056(7)	0.010(5)
C18	0.026(4)	0.091(8)	0.17(1)	0.008(8)	0.021(6)	0.003(5)
N1	0.030(3)	0.072(5)	0.097(6)	0.012(5)	-0.002(4)	-0.024(3)
C19	0.024(3)	0.072(6)	0.088(7)	-0.003(5)	0.014(4)	-0.020(4)
C20	0.036(5)	0.113(9)	0.106(9)	-0.003(7)	0.022(5)	-0.016(5)
C21	0.052(6)	0.096(8)	0.13(1)	0.020(7)	-0.033(6)	-0.021(5)
C22	0.068(6)	0.052(6)	0.087(8)	0.005(5)	0.003(6)	-0.026(5)
C23	0.088(8)	0.057(6)	0.065(7)	0.004(5)	-0.007(6)	-0.024(5)
C24	0.097(9)	0.059(7)	0.11(1)	-0.014(6)	0.026(8)	0.001(6)
C25	0.19(2)	0.10(1)	0.15(2)	-0.02(1)	0.08(2)	0.01(1)
C26	0.19(2)	0.10(1)	0.10(1)	-0.027(9)	0.09(1)	-0.01(1)
C27	0.19(2)	0.085(10)	0.08(1)	0.007(7)	0.02(1)	0.00(1)
C28	0.12(1)	0.078(8)	0.089(10)	0.013(7)	-0.008(8)	-0.018(7)
C29	0.083(8)	0.102(9)	0.078(8)	0.014(7)	0.003(6)	-0.021(6)
C30	0.103(9)	0.056(6)	0.066(8)	0.012(5)	-0.022(7)	-0.015(6)
N2	0.094(8)	0.127(9)	0.103(9)	0.012(7)	0.029(7)	-0.003(7)

Tabelle 8.13: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**3**): Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H1	0.12901	0.32507	0.41242	0.118(6)
H2A	0.11293	0.24119	0.34205	0.118(6)
H2B	0.04406	0.27549	0.35677	0.118(6)
H2C	0.0822	0.29063	0.29419	0.118(6)
H3A	0.22209	0.3045	0.34558	0.118(6)
H3B	0.19152	0.35425	0.29793	0.118(6)
H3C	0.21759	0.37812	0.36322	0.118(6)
H4	-0.10376	0.67049	0.38068	0.118(6)
H5A	-0.16755	0.69328	0.2903	0.118(6)
H5B	-0.12089	0.64568	0.25288	0.118(6)
H5C	-0.16857	0.61894	0.30543	0.118(6)
H6A	-0.06378	0.75927	0.32259	0.118(6)
H6B	-0.004	0.72306	0.35565	0.118(6)
H6C	-0.01831	0.71122	0.28445	0.118(6)

Tabelle 8.13: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Parameter der H-Atome

H7	0.12533	0.55235	0.31409	0.118(6)
H8A	0.23233	0.54142	0.27051	0.118(6)
H8B	0.2627	0.56861	0.33294	0.118(6)
H8C	0.2265	0.50101	0.33237	0.118(6)
H9A	0.16607	0.64471	0.26127	0.118(6)
H9B	0.11928	0.66483	0.31715	0.118(6)
H9C	0.19801	0.66885	0.32419	0.118(6)
H10	-0.06299	0.43273	0.29488	0.118(6)
H11A	-0.09224	0.3399	0.23604	0.118(6)
H11B	-0.06705	0.32323	0.30366	0.118(6)
H11C	-0.14443	0.32109	0.28812	0.118(6)
H12A	-0.14721	0.45025	0.22024	0.118(6)
H12B	-0.201	0.43211	0.27114	0.118(6)
H12C	-0.15721	0.49493	0.27882	0.118(6)
H13	-0.12669	0.29958	0.48936	0.118(6)
H14A	-0.12641	0.20297	0.43411	0.118(6)
H14B	-0.07726	0.25191	0.40131	0.118(6)
H14C	-0.0482	0.19698	0.44424	0.118(6)
H15A	-0.14478	0.20838	0.54956	0.118(6)
H15B	-0.0663	0.20234	0.55766	0.118(6)
H15C	-0.10532	0.25964	0.5895	0.118(6)
H16	0.24227	0.50366	0.54372	0.118(6)
H17A	0.32474	0.45407	0.60691	0.118(6)
H17B	0.2517	0.43948	0.63156	0.118(6)
H17C	0.29009	0.38766	0.59139	0.118(6)
H18A	0.34025	0.46992	0.48905	0.118(6)
H18B	0.3068	0.40212	0.47732	0.118(6)
H18C	0.27669	0.46425	0.44562	0.118(6)
H19A	0.12494	0.2286	0.01358	0.118(6)
H19B	0.09325	0.28457	0.0535	0.118(6)
H19C	0.09606	0.29042	-0.01954	0.118(6)
H20A	0.23089	0.24806	-0.04235	0.118(6)
H20B	0.20062	0.31129	-0.07173	0.118(6)
H20C	0.26958	0.31396	-0.03574	0.118(6)
H21A	0.2272	0.23251	0.07222	0.118(6)
H21B	0.2686	0.29684	0.07906	0.118(6)
H21C	0.19979	0.28867	0.11453	0.118(6)
H22A	0.16024	0.397	-0.01078	0.118(6)
H22B	0.22247	0.39852	0.03332	0.118(6)
H24A	0.04734	0.40857	0.02757	0.118(6)
H25A	-0.02497	0.43793	0.11215	0.118(6)
H26A	0.02262	0.44654	0.21556	0.118(6)
H27A	0.13754	0.43156	0.22949	0.118(6)
H28A	0.20776	0.40421	0.14762	0.118(6)
H29C	0.48679	0.1147	0.22247	0.118(6)

Tabelle 8.13: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Parameter der H-Atome

H29A	0.44784	0.06816	0.17588	0.118(6)
H29B	0.4444	0.14214	0.16548	0.118(6)

Tabelle 8.14: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Abstände [Å]

Cu1 - S3	2.221(7)
Cu1 - S6	2.291(7)
Cu1 - S1	2.306(7)
Cu1 - Zn4	3.08(1)
Cu1 - Zn2	3.085(7)
Cu2 - Zn2	0.525(3)
Cu2 - S4	2.258(5)
Cu2 - S2	2.276(5)
Cu2 - S6	2.308(5)
Cu2 - Zn3	3.051(7)
Cu3 - S1	2.259(8)
Cu3 - S5	2.259(9)
Cu3 - S4	2.322(8)
Zn3 - S4	2.338(7)
Zn3 - S5	2.350(8)
Zn3 - S1	2.375(7)
Zn3 - S7	2.411(4)
Zn3 - Zn4	2.85(1)
Cu4 - S2	2.25(1)
Cu4 - S3	2.28(1)
Cu4 - S5	2.29(1)
Zn4 - S5	2.31(1)
Zn4 - S3	2.340(9)
Zn4 - S2	2.36(1)
Zn4 - S7	2.479(9)
S1 - C1	1.830(8)
S2 - C4	1.860(8)
S3 - C7	1.84(1)
S4 - C10	1.85(1)
S5 - C13	1.831(7)
S6 - C16	1.840(8)
C1 - C2	1.48(1)
C1 - C3	1.53(1)
C4 - C6	1.51(1)
C4 - C5	1.51(1)
C7 - C8	1.48(1)
C7 - C9	1.50(1)
C11 - C10	1.49(1)

Tabelle 8.14: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Abstände [Å]

C12 - C10	1.50(1)
C14 - C13	1.49(1)
C15 - C13	1.50(1)
C17 - C16	1.51(1)
C18 - C16	1.52(1)
Zn1 - S1	2.309(6)
Zn1 - S6	2.328(6)
Zn1 - S3	2.379(6)
Zn1 - S7	2.449(3)
Zn1 - Zn2	2.811(7)
Zn1 - Zn3	2.824(7)
Zn1 - Zn4	2.86(1)
Zn1 - Cu3	3.065(8)
Zn1 - Cu4	3.08(1)
C19 - N1	1.509(9)
C20 - N1	1.51(1)
C21 - N1	1.47(1)
C22 - N1	1.51(1)
C23 - C22	1.48(1)
C24 - C23	1.41(2)
C25 - C24	1.42(2)
C26 - C25	1.43(2)
C27 - C26	1.36(2)
C28 - C23	1.38(2)
C28 - C27	1.36(2)
C29 - C30	1.52(2)
Zn2 - S2	2.356(5)
Zn2 - S6	2.357(5)
Zn2 - S4	2.373(5)
Zn2 - S7	2.421(2)
Zn2 - Zn3	2.743(7)
Zn2 - Zn4	2.82(1)
Zn2 - Cu4	3.03(1)
Zn2 - Cu3	3.083(8)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Winkel [°]

S3 - Cu1 - S6	124.5(3)
S1 - Cu1 - S3	118.5(3)
S1 - Cu1 - S6	115.9(3)
Zn4 - Cu1 - S3	49.3(2)
Zn4 - Cu1 - S6	129.6(3)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(SiPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Winkel [°]

Zn4 - Cu1 - S1	99.0(3)
Zn2 - Cu1 - S3	102.6(2)
Zn2 - Cu1 - S6	49.3(1)
Zn2 - Cu1 - S1	125.4(2)
Zn2 - Cu1 - Zn4	81.2(2)
Zn2 - Cu2 - S4	96(1)
Zn2 - Cu2 - S2	92(1)
S2 - Cu2 - S4	122.2(2)
Zn2 - Cu2 - S6	89(1)
S4 - Cu2 - S6	121.5(2)
S2 - Cu2 - S6	115.7(2)
Zn2 - Cu2 - Zn3	50.0(9)
Zn3 - Cu2 - S4	49.5(1)
Zn3 - Cu2 - S2	101.5(2)
Zn3 - Cu2 - S6	125.8(2)
S1 - Cu3 - S5	122.2(3)
S1 - Cu3 - S4	119.7(4)
S4 - Cu3 - S5	117.1(4)
Zn1 - Cu3 - S1	48.6(2)
Zn1 - Cu3 - S5	100.8(3)
Zn1 - Cu3 - S4	128.6(3)
Zn2 - Cu3 - S1	99.6(3)
Zn2 - Cu3 - S5	125.4(3)
Zn2 - Cu3 - S4	49.7(2)
Zn1 - Cu3 - Zn2	80.6(2)
S4 - Zn3 - S5	112.9(3)
S1 - Zn3 - S4	114.4(3)
S1 - Zn3 - S5	113.6(2)
S4 - Zn3 - S7	107.1(2)
S5 - Zn3 - S7	103.8(2)
S1 - Zn3 - S7	103.6(2)
Zn2 - Zn3 - S4	55.0(2)
Zn2 - Zn3 - S5	138.3(3)
Zn2 - Zn3 - S1	106.8(3)
Zn2 - Zn3 - S7	55.6(1)
Zn1 - Zn3 - S4	140.7(3)
Zn1 - Zn3 - S5	105.7(3)
Zn1 - Zn3 - S1	51.9(2)
Zn1 - Zn3 - S7	55.1(2)
Zn1 - Zn3 - Zn2	91.2(2)
Zn4 - Zn3 - S4	108.2(3)
Zn4 - Zn3 - S5	51.6(2)
Zn4 - Zn3 - S1	136.8(3)
Zn4 - Zn3 - S7	55.5(2)
Zn2 - Zn3 - Zn4	91.5(2)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Winkel [°]

Zn1 - Zn3 - Zn4	90.1(3)
Cu2 - Zn3 - S4	47.3(1)
Cu2 - Zn3 - S5	140.4(3)
Cu2 - Zn3 - S1	105.9(3)
Cu2 - Zn3 - S7	64.0(1)
Cu2 - Zn3 - Zn2	8.4(1)
Zn1 - Zn3 - Cu2	97.1(2)
Cu2 - Zn3 - Zn4	97.4(2)
S2 - Cu4 - S3	122.2(5)
S2 - Cu4 - S5	119.3(5)
S3 - Cu4 - S5	116.4(5)
Zn2 - Cu4 - S2	50.4(2)
Zn2 - Cu4 - S3	129.5(4)
Zn2 - Cu4 - S5	101.1(4)
Zn1 - Cu4 - S2	103.8(4)
Zn1 - Cu4 - S3	50.0(2)
Zn1 - Cu4 - S5	125.7(5)
Zn1 - Cu4 - Zn2	81.2(3)
S3 - Zn4 - S5	113.5(4)
S2 - Zn4 - S5	114.6(4)
S2 - Zn4 - S3	115.4(4)
S5 - Zn4 - S7	103.0(3)
S3 - Zn4 - S7	104.1(4)
S2 - Zn4 - S7	104.3(4)
Zn2 - Zn4 - S5	107.3(3)
Zn2 - Zn4 - S3	137.5(4)
Zn2 - Zn4 - S2	53.2(2)
Zn2 - Zn4 - S7	53.9(2)
Zn3 - Zn4 - S5	53.0(2)
Zn3 - Zn4 - S3	105.7(4)
Zn3 - Zn4 - S2	137.5(4)
Zn3 - Zn4 - S7	53.3(2)
Zn2 - Zn4 - Zn3	89.1(3)
Zn1 - Zn4 - S5	136.0(4)
Zn1 - Zn4 - S3	53.3(2)
Zn1 - Zn4 - S2	107.9(4)
Zn1 - Zn4 - S7	54.0(2)
Zn1 - Zn4 - Zn2	88.8(3)
Zn1 - Zn4 - Zn3	87.7(3)
Cu1 - Zn4 - S5	137.2(4)
Cu1 - Zn4 - S3	46.0(2)
Cu1 - Zn4 - S2	108.0(4)
Cu1 - Zn4 - S7	61.6(2)
Cu1 - Zn4 - Zn2	94.9(3)
Cu1 - Zn4 - Zn3	92.4(3)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(SiPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (3): Winkel [°]

Cu1 - Zn4 - Zn1	7.7(1)
Cu3 - S1 - C1	101.0(3)
Cu1 - S1 - C1	100.9(3)
Cu1 - S1 - Cu3	95.0(2)
Zn1 - S1 - C1	106.0(3)
Zn1 - S1 - Cu3	84.3(2)
Cu1 - S1 - Zn1	11.2(1)
Zn3 - S1 - C1	108.4(3)
Cu3 - S1 - Zn3	11.4(2)
Cu1 - S1 - Zn3	85.1(2)
Zn1 - S1 - Zn3	74.1(2)
Cu4 - S2 - C4	102.0(4)
Cu2 - S2 - C4	98.8(3)
Cu2 - S2 - Cu4	94.5(3)
Zn4 - S2 - C4	106.0(4)
Cu4 - S2 - Zn4	8.9(4)
Cu2 - S2 - Zn4	86.0(2)
Zn2 - S2 - C4	105.2(3)
Zn2 - S2 - Cu4	82.2(2)
Cu2 - S2 - Zn2	12.87(7)
Zn2 - S2 - Zn4	73.5(2)
Cu1 - S3 - C7	102.4(4)
Cu4 - S3 - C7	99.2(4)
Cu1 - S3 - Cu4	92.7(3)
Zn4 - S3 - C7	105.3(4)
Cu1 - S3 - Zn4	84.7(2)
Cu4 - S3 - Zn4	9.1(4)
Zn1 - S3 - C7	107.5(4)
Cu1 - S3 - Zn1	10.5(2)
Zn1 - S3 - Cu4	82.8(3)
Zn1 - S3 - Zn4	74.6(2)
Cu2 - S4 - C10	101.2(4)
Cu3 - S4 - C10	97.7(3)
Cu2 - S4 - Cu3	93.6(2)
Zn3 - S4 - C10	104.7(3)
Cu2 - S4 - Zn3	83.2(2)
Cu3 - S4 - Zn3	11.7(2)
Zn2 - S4 - C10	108.0(4)
Cu2 - S4 - Zn2	12.71(9)
Zn2 - S4 - Cu3	82.1(2)
Zn2 - S4 - Zn3	71.2(2)
Cu3 - S5 - C13	102.6(4)
Cu4 - S5 - C13	102.5(4)
Cu3 - S5 - Cu4	95.6(3)
Zn4 - S5 - C13	107.4(4)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Winkel [°]

Cu3 - S5 - Zn4	86.8(3)
Cu4 - S5 - Zn4	9.3(4)
Zn3 - S5 - C13	107.7(3)
Cu3 - S5 - Zn3	11.6(2)
Zn3 - S5 - Cu4	84.3(3)
Zn3 - S5 - Zn4	75.4(3)
Cu1 - S6 - C16	102.1(3)
Cu2 - S6 - C16	98.2(3)
Cu1 - S6 - Cu2	94.3(2)
Zn1 - S6 - C16	110.2(3)
Cu1 - S6 - Zn1	11.1(1)
Zn1 - S6 - Cu2	85.6(2)
Zn2 - S6 - C16	106.7(3)
Cu1 - S6 - Zn2	83.1(2)
Cu2 - S6 - Zn2	12.87(9)
Zn1 - S6 - Zn2	73.7(1)
Zn3 - S7 - Zn3	180
Zn2 - S7 - Zn3	69.2(2)
Zn2 - S7 - Zn3	110.8(2)
Zn2 - S7 - Zn2	180
Zn1 - S7 - Zn3	109.0(2)
Zn1 - S7 - Zn3	71.0(2)
Zn1 - S7 - Zn2	70.5(2)
Zn1 - S7 - Zn2	109.5(2)
Zn1 - S7 - Zn1	180
Zn3 - S7 - Zn4	108.8(3)
Zn3 - S7 - Zn4	71.2(3)
Zn2 - S7 - Zn4	70.3(3)
Zn2 - S7 - Zn4	109.7(3)
Zn1 - S7 - Zn4	109.0(2)
Zn1 - S7 - Zn4	71.0(2)
Zn4 - S7 - Zn4	180.000(1)
C2 - C1 - C3	111.4(8)
S1 - C1 - C2	110.4(7)
S1 - C1 - C3	110.8(6)
C5 - C4 - C6	111.5(7)
S2 - C4 - C6	110.2(6)
S2 - C4 - C5	109.3(6)
C8 - C7 - C9	109.6(8)
S3 - C7 - C8	110.3(8)
S3 - C7 - C9	110.8(7)
C12 - C10 - C11	111.9(9)
S4 - C10 - C11	111.2(9)
S4 - C10 - C12	111.2(8)
C15 - C13 - C14	112.0(9)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Winkel [°]

S5 - C13 - C14	109.9(6)
S5 - C13 - C15	109.9(6)
C18 - C16 - C17	110.3(8)
S6 - C16 - C17	110.4(7)
S6 - C16 - C18	110.5(7)
S1 - Zn1 - S6	114.4(3)
S1 - Zn1 - S3	112.2(2)
S3 - Zn1 - S6	116.1(2)
S1 - Zn1 - S7	104.5(2)
S6 - Zn1 - S7	104.1(2)
S3 - Zn1 - S7	103.8(2)
Zn2 - Zn1 - S1	139.4(2)
Zn2 - Zn1 - S6	53.6(2)
Zn2 - Zn1 - S3	106.8(2)
Zn2 - Zn1 - S7	54.3(1)
Zn3 - Zn1 - S1	54.0(2)
Zn3 - Zn1 - S6	106.5(3)
Zn3 - Zn1 - S3	136.1(3)
Zn3 - Zn1 - S7	53.9(1)
Zn2 - Zn1 - Zn3	89.8(2)
Zn4 - Zn1 - S1	105.2(3)
Zn4 - Zn1 - S6	139.2(3)
Zn4 - Zn1 - S3	52.1(2)
Zn4 - Zn1 - S7	55.0(2)
Zn2 - Zn1 - Zn4	89.9(2)
Zn3 - Zn1 - Zn4	88.8(2)
Cu3 - Zn1 - S1	47.2(2)
Cu3 - Zn1 - S6	104.9(3)
Cu3 - Zn1 - S3	138.9(3)
Cu3 - Zn1 - S7	61.8(1)
Zn2 - Zn1 - Cu3	95.0(2)
Cu3 - Zn1 - Zn3	7.9(2)
Cu3 - Zn1 - Zn4	94.8(3)
Cu4 - Zn1 - S1	103.6(3)
Cu4 - Zn1 - S6	141.7(3)
Cu4 - Zn1 - S3	47.2(2)
Cu4 - Zn1 - S7	60.8(2)
Zn2 - Zn1 - Cu4	94.6(3)
Zn3 - Zn1 - Cu4	92.3(3)
Cu4 - Zn1 - Zn4	5.8(3)
Cu3 - Zn1 - Cu4	97.8(3)
C22 - N1 - C21	113.8(8)
C19 - N1 - C21	109.3(7)
C19 - N1 - C22	109.5(7)
C21 - N1 - C20	110.3(8)

Tabelle 8.15: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(S^iPr)_{12}S] \cdot 2 MeCN$ (**3**): Winkel [°]

C22 - N1 - C20	106.9(7)
C19 - N1 - C20	106.8(7)
C23 - C22 - N1	113.8(8)
C28 - C23 - C24	120(1)
C28 - C23 - C22	122(1)
C24 - C23 - C22	119(1)
C25 - C24 - C23	120(2)
C26 - C25 - C24	118(2)
C27 - C26 - C25	119(1)
C28 - C27 - C26	122(2)
C27 - C28 - C23	121(2)
Cu2 - Zn2 - S2	74.8(9)
Cu2 - Zn2 - S6	78.2(9)
S2 - Zn2 - S6	110.9(2)
Cu2 - Zn2 - S4	71.2(9)
S2 - Zn2 - S4	114.1(2)
S4 - Zn2 - S6	114.8(2)
Cu2 - Zn2 - S7	177(1)
S2 - Zn2 - S7	106.2(1)
S6 - Zn2 - S7	104.1(2)
S4 - Zn2 - S7	105.7(2)
Cu2 - Zn2 - Zn3	122(1)
Zn3 - Zn2 - S2	108.8(2)
Zn3 - Zn2 - S6	139.2(2)
Zn3 - Zn2 - S4	53.8(2)
Zn3 - Zn2 - S7	55.2(1)
Zn1 - Zn2 - Cu2	126(1)
Zn1 - Zn2 - S2	138.0(2)
Zn1 - Zn2 - S6	52.7(1)
Zn1 - Zn2 - S4	107.5(2)
Zn1 - Zn2 - S7	55.2(1)
Zn1 - Zn2 - Zn3	90.8(2)
Cu2 - Zn2 - Zn4	126(1)
Zn4 - Zn2 - S2	53.2(2)
Zn4 - Zn2 - S6	105.1(2)
Zn4 - Zn2 - S4	139.5(3)
Zn4 - Zn2 - S7	55.8(2)
Zn3 - Zn2 - Zn4	91.2(2)
Zn1 - Zn2 - Zn4	90.9(2)
Cu2 - Zn2 - Cu4	120(1)
Cu4 - Zn2 - S2	47.4(2)
Cu4 - Zn2 - S6	105.0(3)
Cu4 - Zn2 - S4	140.2(3)
Cu4 - Zn2 - S7	61.8(2)
Zn3 - Zn2 - Cu4	94.9(3)

Tabelle 8.15: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**3**): Winkel [°]

Zn1 - Zn2 - Cu4	95.6(3)
Cu4 - Zn2 - Zn4	6.0(4)
Cu2 - Zn2 - Cu3	115(1)
Cu3 - Zn2 - S2	107.2(2)
Cu3 - Zn2 - S6	141.8(2)
Cu3 - Zn2 - S4	48.2(2)
Cu3 - Zn2 - S7	61.7(1)
Cu3 - Zn2 - Zn3	6.5(2)
Zn1 - Zn2 - Cu3	95.9(2)
Cu3 - Zn2 - Zn4	95.2(2)
Cu3 - Zn2 - Cu4	98.5(3)
Cu1 - Zn2 - Cu2	119(1)
Cu1 - Zn2 - S2	141.1(2)
Cu1 - Zn2 - S6	47.5(1)
Cu1 - Zn2 - S4	104.7(2)
Cu1 - Zn2 - S7	62.0(1)
Cu1 - Zn2 - Zn3	94.3(2)
Cu1 - Zn2 - Zn1	6.9(1)
Cu1 - Zn2 - Zn4	96.8(2)
Cu1 - Zn2 - Cu4	101.2(3)
Cu1 - Zn2 - Cu3	98.9(2)

8.1.4 Strukturparameter von $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (**4**)

Tabelle 8.16: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$ (**4**): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Se1	0	0	0	0.0267(4)
Se2	-0.0459(1)	-0.1736(1)	0.0787(1)	0.0328(5)
Se3	0.1866(1)	0.0183(1)	-0.0476(1)	0.0336(5)
Se4	0.1272(1)	0.1144(1)	0.0975(1)	0.0388(6)
Se5	-0.1307(1)	0.1019(1)	-0.1006(1)	0.0317(5)
Se6	-0.0758(1)	0.1686(1)	0.07820(9)	0.0336(5)
Se7	-0.0298(1)	0.0082(1)	0.1807(1)	0.0338(5)
Se2A	-0.1532(2)	0.0346(2)	0.1172(2)	0.040(1)
Se3A	0.0355(2)	0.1153(2)	0.1452(2)	0.037(1)

Tabelle 8.16: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Se4A	-0.1813(2)	0.0179(2)	-0.0721(2)	0.0339(10)
Se5A	0.1295(2)	0.1508(2)	-0.0278(2)	0.037(1)
Se6A	-0.0749(2)	0.1865(2)	-0.0065(2)	0.0351(10)
Se7A	0.0110(2)	-0.0960(2)	0.1626(2)	0.036(1)
Zn1	-0.0721(8)	-0.0524(7)	0.0840(6)	0.032(2)
Cu1	0.0836(8)	0.0571(9)	-0.0981(7)	0.039(2)
Zn2	0.1118(10)	-0.0681(8)	-0.0085(8)	0.031(2)
Cu2	-0.122(1)	0.0818(9)	0.0152(9)	0.037(3)
Zn3	0.029(2)	0.127(2)	0.027(2)	0.040(4)
Cu3	-0.030(2)	-0.139(2)	-0.033(2)	0.043(5)
Zn4	-0.065(1)	-0.002(1)	-0.106(2)	0.036(3)
Cu4	0.068(1)	0.004(1)	0.115(2)	0.041(5)
C1	-0.127(1)	-0.220(1)	0.0774(10)	0.091(8)
C2	-0.128(1)	-0.287(1)	0.033(1)	0.096(8)
C3	-0.155(1)	-0.234(1)	0.140(1)	0.098(9)
C4	0.239(1)	-0.012(2)	-0.112(1)	0.11(1)
C5	0.272(2)	0.054(2)	-0.145(1)	0.14(1)
C6	0.286(2)	-0.064(2)	-0.103(2)	0.22(3)
C7	0.104(2)	0.157(1)	0.1731(10)	0.11(1)
C8	0.129(1)	0.125(1)	0.233(1)	0.095(8)
C9	0.109(1)	0.236(1)	0.1723(10)	0.090(8)
C10	-0.219(1)	0.079(1)	-0.1120(9)	0.089(8)
C11	-0.271(1)	0.127(1)	-0.091(1)	0.086(8)
C12	-0.2389(10)	0.054(2)	-0.1800(9)	0.10(1)
C13	-0.097(1)	0.251(1)	0.037(2)	0.11(1)
C14	-0.059(1)	0.3137(10)	0.059(1)	0.079(7)
C15	-0.175(1)	0.264(1)	0.035(2)	0.12(1)
C16	-0.0123(10)	-0.064(1)	0.2407(9)	0.062(5)
C17	-0.075(1)	-0.079(1)	0.276(1)	0.081(7)
C18	0.048(1)	-0.057(1)	0.2796(10)	0.080(7)
N1	0.3747(9)	0.2923(9)	-0.2812(8)	0.065(4)
C19	0.444(1)	0.285(1)	-0.261(1)	0.099(9)
C20	0.336(1)	0.231(1)	-0.258(1)	0.091(8)
C21	0.346(1)	0.355(1)	-0.250(1)	0.093(8)
C22	0.370(1)	0.293(1)	-0.3521(9)	0.068(6)
C23	0.3952(10)	0.3596(9)	-0.3843(9)	0.055(4)
C24	0.348(1)	0.408(1)	-0.4027(9)	0.071(6)
C25	0.369(1)	0.465(1)	-0.435(1)	0.093(8)
C26	0.438(1)	0.480(1)	-0.440(1)	0.082(7)
C27	0.485(1)	0.432(1)	-0.418(1)	0.079(7)
C28	0.462(1)	0.370(1)	-0.3920(9)	0.061(5)

Tabelle 8.17: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ (**4**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se1	0.0289(9)	0.0269(8)	0.0244(8)	0.0009(7)	-0.0037(7)	0.0025(8)
Se2	0.036(1)	0.031(1)	0.032(1)	0.0029(8)	-0.0044(9)	-0.0045(9)
Se3	0.034(1)	0.034(1)	0.033(1)	0.0026(8)	0.0033(9)	0.0006(9)
Se4	0.038(1)	0.037(1)	0.042(1)	0.0028(9)	-0.0054(10)	-0.0038(10)
Se5	0.034(1)	0.033(1)	0.029(1)	0.0048(8)	-0.0026(8)	0.0009(9)
Se6	0.042(1)	0.032(1)	0.026(1)	0.0015(8)	0.0016(9)	0.0019(9)
Se7	0.041(1)	0.032(1)	0.029(1)	-0.0013(8)	0.0025(9)	0.0054(9)
Se2A	0.045(3)	0.045(2)	0.028(2)	-0.005(2)	0.001(2)	0.006(2)
Se3A	0.044(2)	0.039(2)	0.029(2)	-0.007(2)	-0.007(2)	-0.001(2)
Se4A	0.033(2)	0.039(2)	0.030(2)	0.000(2)	-0.003(2)	-0.004(2)
Se5A	0.033(2)	0.041(2)	0.036(2)	0.004(2)	-0.006(2)	-0.005(2)
Se6A	0.036(2)	0.033(2)	0.036(2)	0.000(2)	-0.005(2)	0.004(2)
Se7A	0.033(2)	0.047(2)	0.027(2)	0.004(2)	-0.003(2)	0.003(2)
Zn1	0.033(4)	0.032(3)	0.032(5)	0.003(3)	0.001(3)	-0.001(3)
Cu1	0.031(5)	0.054(4)	0.034(6)	0.004(4)	-0.005(3)	-0.003(3)
Zn2	0.042(4)	0.030(6)	0.021(3)	-0.007(3)	0.000(3)	0.002(3)
Cu2	0.056(7)	0.026(6)	0.029(4)	-0.007(3)	0.003(4)	-0.005(4)
Zn3	0.042(5)	0.043(6)	0.034(8)	0.007(6)	-0.002(5)	0.001(4)
Cu3	0.037(6)	0.06(1)	0.029(5)	0.001(7)	-0.002(4)	0.017(8)
Zn4	0.036(4)	0.047(6)	0.027(4)	0.000(3)	0.006(3)	0.007(4)
Cu4	0.049(6)	0.028(5)	0.05(1)	-0.002(5)	0.010(6)	-0.005(4)
C1	0.13(2)	0.10(2)	0.05(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.06(2)
C2	0.11(2)	0.07(1)	0.11(2)	0.02(1)	-0.03(2)	-0.04(1)
C3	0.13(2)	0.10(2)	0.06(1)	0.01(1)	0.01(1)	-0.06(2)
C4	0.05(1)	0.19(3)	0.10(2)	0.06(2)	0.03(1)	0.02(2)
C5	0.16(3)	0.17(3)	0.08(2)	0.00(2)	0.04(2)	-0.07(3)
C6	0.29(5)	0.24(4)	0.13(3)	0.10(3)	0.14(3)	0.22(4)
C7	0.22(3)	0.06(1)	0.04(1)	0.003(9)	-0.04(2)	-0.04(2)
C8	0.14(2)	0.07(1)	0.07(2)	-0.01(1)	-0.04(2)	-0.01(2)
C9	0.15(2)	0.06(1)	0.05(1)	0.001(10)	-0.01(1)	-0.04(1)
C10	0.07(1)	0.16(2)	0.04(1)	0.00(1)	-0.012(9)	0.06(2)
C11	0.07(1)	0.12(2)	0.07(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.06(1)
C12	0.04(1)	0.23(3)	0.04(1)	-0.02(1)	-0.011(8)	0.01(2)
C13	0.08(2)	0.04(1)	0.21(3)	-0.03(2)	0.02(2)	0.02(1)
C14	0.08(2)	0.05(1)	0.10(2)	-0.03(1)	0.00(1)	0.01(1)
C15	0.07(2)	0.07(2)	0.23(4)	-0.03(2)	-0.01(2)	0.05(1)
C16	0.06(1)	0.08(1)	0.05(1)	0.010(9)	0.002(9)	0.01(1)
C17	0.09(2)	0.08(1)	0.07(1)	0.01(1)	0.04(1)	-0.01(1)
C18	0.11(2)	0.08(1)	0.05(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.00(1)
N1	0.07(1)	0.07(1)	0.057(10)	-0.020(8)	0.009(8)	0.000(9)
C19	0.09(2)	0.12(2)	0.09(2)	0.05(2)	-0.02(1)	-0.02(2)

Tabelle 8.17: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

C20	0.11(2)	0.07(1)	0.09(2)	-0.03(1)	0.02(2)	-0.02(1)
C21	0.14(2)	0.07(1)	0.07(1)	-0.03(1)	0.02(2)	-0.01(1)
C22	0.09(2)	0.07(1)	0.05(1)	-0.017(9)	-0.01(1)	-0.01(1)
C23	0.06(1)	0.042(9)	0.06(1)	-0.011(8)	0.003(9)	0.006(8)
C24	0.06(1)	0.10(2)	0.05(1)	0.02(1)	0.002(9)	0.02(1)
C25	0.09(2)	0.09(2)	0.10(2)	0.02(1)	0.04(1)	0.04(1)
C26	0.11(2)	0.05(1)	0.08(2)	0.00(1)	0.03(1)	0.01(1)
C27	0.06(1)	0.11(2)	0.07(1)	-0.03(1)	0.01(1)	-0.03(1)
C28	0.07(1)	0.06(1)	0.05(1)	0.006(9)	0.009(9)	0.00(1)

Tabelle 8.18: $(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}](\mathbf{4})$: Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H1A	-0.15692	-0.18818	0.05604	0.13623
H2A	-0.1712	-0.30811	0.02907	0.14407
H2B	-0.1106	-0.27603	-0.0084	0.14407
H2C	-0.09699	-0.31809	0.05341	0.14407
H3A	-0.19907	-0.25377	0.13772	0.14714
H3B	-0.12481	-0.26445	0.16169	0.14714
H3C	-0.15703	-0.19107	0.1622	0.14714
H4A	0.20763	-0.02396	-0.14482	0.17098
H5A	0.29655	0.0396	-0.182	0.20374
H5B	0.24449	0.09264	-0.15503	0.20374
H5C	0.30405	0.06645	-0.11254	0.20374
H6A	0.31056	-0.07766	-0.1396	0.33225
H6B	0.3165	-0.05341	-0.0692	0.33225
H6C	0.25602	-0.10017	-0.09002	0.33225
H7A	0.05581	0.14918	0.17459	0.15987
H8A	0.11006	0.14734	0.26952	0.1418
H8B	0.11962	0.07683	0.23519	0.1418
H8C	0.17719	0.13197	0.23277	0.1418
H9A	0.09232	0.25594	0.21057	0.13432
H9B	0.15675	0.24571	0.16848	0.13432
H9C	0.08567	0.25473	0.13677	0.13432
H10A	-0.22611	0.04004	-0.08463	0.13354
H11A	-0.31682	0.11225	-0.09757	0.12856
H11B	-0.26437	0.13544	-0.04632	0.12856
H11C	-0.263	0.16853	-0.1138	0.12856
H12A	-0.28499	0.03925	-0.18509	0.15632
H12B	-0.22901	0.0896	-0.20947	0.15632

Tabelle 8.18: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Parameter der H-Atome

H12C	-0.20932	0.01548	-0.18767	0.15632
H13A	-0.08286	0.24517	-0.00634	0.16357
H14A	-0.06879	0.35467	0.03532	0.11851
H14B	-0.07333	0.31935	0.10171	0.11851
H14C	-0.01137	0.3048	0.05751	0.11851
H15A	-0.18552	0.30543	0.01247	0.18649
H15B	-0.19649	0.22592	0.01484	0.18649
H15C	-0.18955	0.26772	0.07776	0.18649
H16A	-0.00466	-0.10372	0.2151	0.09358
H17A	-0.06765	-0.11658	0.3048	0.12091
H17B	-0.08683	-0.03889	0.29914	0.12091
H17C	-0.11068	-0.0909	0.24727	0.12091
H18A	0.05433	-0.09508	0.30742	0.12048
H18B	0.08617	-0.05287	0.25186	0.12048
H18C	0.0437	-0.01556	0.30409	0.12048
H19A	0.44785	0.28464	-0.21587	0.14803
H19B	0.46378	0.24462	-0.27835	0.14803
H19C	0.4667	0.32488	-0.27751	0.14803
H20A	0.33998	0.22588	-0.21274	0.13661
H20B	0.2895	0.23909	-0.26853	0.13661
H20C	0.35079	0.18917	-0.27785	0.13661
H21A	0.35176	0.35706	-0.2048	0.13984
H21B	0.3671	0.39404	-0.26897	0.13984
H21C	0.29916	0.3538	-0.26013	0.13984
H22A	0.32223	0.29178	-0.36049	0.10264
H22B	0.38992	0.25304	-0.37052	0.10264
H24	0.30067	0.40156	-0.39491	0.10718
H25	0.33774	0.49868	-0.44988	0.13886
H26	0.45397	0.5204	-0.46028	0.12233
H27	0.53253	0.44182	-0.42133	0.11833
H28	0.4939	0.33508	-0.38012	0.09172

Tabelle 8.19: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Abstände [\AA]

Se1	- Zn1	2.50(1)
Se1	- Zn4	2.58(3)
Se1	- Zn2	2.59(1)
Se1	- Zn3	2.62(3)
Se1	- Cu4	2.77(4)
Se1	- Cu3	2.87(3)
Se2	- C1	1.84(2)
Se2	- Se5A	2.024(5)

Tabelle 8.19: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Abstände [Å]

Se2 - Zn1	2.42(1)
Se2 - Zn3	2.42(3)
Se2 - Cu1	2.43(2)
Se2 - Cu3	2.48(4)
Se2 - Se7A	2.590(5)
Se3 - C4	1.82(3)
Se3 - Zn2	2.39(2)
Se3 - Cu1	2.42(2)
Se3 - Cu2	2.43(2)
Se3 - Zn1	2.48(2)
Se3 - Se4A	2.631(5)
Se4 - C7	1.87(2)
Se4 - Cu3	2.40(4)
Se4 - Zn3	2.46(4)
Se4 - Cu4	2.48(2)
Se4 - Zn4	2.51(2)
Se4 - Se5A	2.745(5)
Se5 - C10	1.82(2)
Se5 - Zn4	2.41(2)
Se5 - Cu4	2.43(3)
Se5 - Zn2	2.43(2)
Se5 - Cu2	2.49(2)
Se5 - Se7A	2.710(5)
Se5 - Se6A	2.813(5)
Se6 - Se6A	1.825(5)
Se6 - C13	1.87(3)
Se6 - Cu2	2.34(2)
Se6 - Cu3	2.38(4)
Se6 - Zn3	2.48(4)
Se6 - Zn2	2.56(2)
Se7 - C16	1.93(2)
Se7 - Se7A	2.222(5)
Se7 - Cu4	2.39(3)
Se7 - Cu1	2.41(2)
Se7 - Zn4	2.47(3)
Se7 - Zn1	2.51(2)
Se2A - Se3	1.917(5)
Se2A - Se7	2.834(5)
Se2A - C4	1.76(3)
Se2A - Cu1	2.29(2)
Se2A - Cu2	2.42(2)
Se2A - Zn1	2.44(1)
Se2A - Zn2	2.53(2)
Se3A - Se4	2.075(5)
Se3A - Se6	2.817(5)

Tabelle 8.19: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Abstände [Å]

Se3A - Se7	2.569(5)
Se3A - C7	1.69(3)
Se3A - Cu4	2.35(3)
Se3A - Cu3	2.42(4)
Se3A - Zn4	2.43(3)
Se3A - Zn3	2.52(3)
Se4A - Se5	2.013(5)
Se4A - C10	1.64(2)
Se4A - Zn2	2.40(2)
Se4A - Zn4	2.43(2)
Se4A - Cu4	2.45(3)
Se4A - Cu2	2.52(2)
Se5A - C1	1.71(2)
Se5A - Zn3	2.34(3)
Se5A - Cu3	2.36(4)
Se5A - Cu1	2.53(2)
Se5A - Zn1	2.53(2)
Se6A - C13	1.61(2)
Se6A - Cu2	2.29(2)
Se6A - Cu3	2.43(4)
Se6A - Zn2	2.44(2)
Se6A - Zn3	2.46(4)
Se7A - C16	1.83(2)
Se7A - Cu1	2.44(2)
Se7A - Cu4	2.48(2)
Se7A - Zn1	2.49(2)
Se7A - Zn4	2.51(2)
Zn2 - Cu2	0.37(2)
Zn2 - Zn4	2.93(3)
Zn2 - Zn3	3.04(4)
Zn2 - Cu4	3.09(4)
Zn3 - Cu3	0.27(7)
Zn3 - Zn4	3.05(4)
Zn4 - Cu4	0.20(7)
C1 - C3	1.46(3)
C1 - C2	1.62(3)
C4 - C6	1.37(3)
C4 - C5	1.61(4)
C7 - C8	1.51(3)
C7 - C9	1.53(3)
C11 - C10	1.47(3)
C12 - C10	1.57(3)
C14 - C13	1.52(3)
C15 - C13	1.55(3)
C17 - C16	1.48(3)

Tabelle 8.19: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ (**4**): Abstände [Å]

C18 - C16	1.45(3)
Zn1 - Cu1	0.39(2)
Zn1 - Zn3	2.89(4)
Zn1 - Zn2	2.95(2)
Zn1 - Zn4	2.96(3)
Zn1 - Cu4	3.05(3)
C19 - N1	1.44(3)
C20 - N1	1.51(3)
C21 - N1	1.49(2)
C22 - N1	1.50(2)
C23 - C22	1.55(3)
C24 - C23	1.38(3)
C25 - C24	1.37(3)
C26 - C25	1.39(3)
C27 - C26	1.41(3)
C28 - C23	1.36(3)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ (**4**): Winkel [°]

Zn1 - Se1 - Zn1	180
Zn1 - Se1 - Zn4	71.2(7)
Zn1 - Se1 - Zn4	108.8(7)
Zn4 - Se1 - Zn4	180.000(2)
Zn1 - Se1 - Zn2	70.9(6)
Zn1 - Se1 - Zn2	109.1(6)
Zn2 - Se1 - Zn4	111.1(7)
Zn2 - Se1 - Zn4	68.9(7)
Zn2 - Se1 - Zn2	180
Zn1 - Se1 - Zn3	111.3(8)
Zn1 - Se1 - Zn3	68.7(8)
Zn3 - Se1 - Zn4	71.8(9)
Zn3 - Se1 - Zn4	108.2(9)
Zn2 - Se1 - Zn3	71.6(9)
Zn2 - Se1 - Zn3	108.4(9)
Zn3 - Se1 - Zn3	180.000(1)
Zn1 - Se1 - Cu4	70.5(6)
Zn1 - Se1 - Cu4	109.5(6)
Zn4 - Se1 - Cu4	1(1)
Zn4 - Se1 - Cu4	179(1)
Zn2 - Se1 - Cu4	109.8(7)
Zn2 - Se1 - Cu4	70.2(7)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ (**4**): Winkel [°]

Zn3 - Se1 - Cu4	71.1(9)
Zn3 - Se1 - Cu4	108.9(9)
Cu4 - Se1 - Cu4	180.000(2)
Zn1 - Se1 - Cu3	109.5(8)
Zn1 - Se1 - Cu3	70.5(8)
Cu3 - Se1 - Zn4	70.6(9)
Cu3 - Se1 - Zn4	109.4(9)
Zn2 - Se1 - Cu3	71.1(8)
Zn2 - Se1 - Cu3	108.9(8)
Zn3 - Se1 - Cu3	2(2)
Zn3 - Se1 - Cu3	178(2)
Cu3 - Se1 - Cu4	69.9(9)
Cu3 - Se1 - Cu4	110.1(9)
Cu3 - Se1 - Cu3	180.000(1)
Se5A- Se2 - C1	52.1(8)
Zn1 - Se2 - C1	107(1)
Se5A- Se2 - Zn1	68.6(4)
Zn3 - Se2 - C1	107(1)
Se5A- Se2 - Zn3	62.6(9)
Zn1 - Se2 - Zn3	73.1(8)
Cu1 - Se2 - C1	101(1)
Se5A- Se2 - Cu1	68.5(5)
Zn1 - Se2 - Cu1	9.1(4)
Cu1 - Se2 - Zn3	81.4(8)
Cu3 - Se2 - C1	103(1)
Se5A- Se2 - Cu3	62.2(8)
Zn1 - Se2 - Cu3	78.8(8)
Zn3 - Se2 - Cu3	6(2)
Cu1 - Se2 - Cu3	86.9(9)
Se7A- Se2 - C1	132.4(7)
Se5A- Se2 - Se7A	126.3(2)
Se7A- Se2 - Zn1	59.4(4)
Se7A- Se2 - Zn3	110.7(8)
Se7A- Se2 - Cu1	58.0(4)
Se7A- Se2 - Cu3	116.2(8)
Se2A- Se3 - C4	56(1)
Zn2 - Se3 - C4	112(1)
Se2A- Se3 - Zn2	70.8(4)
Cu1 - Se3 - C4	104.7(9)
Se2A- Se3 - Cu1	62.5(4)
Cu1 - Se3 - Zn2	81.5(5)
Cu2 - Se3 - C4	104(1)
Se2A- Se3 - Cu2	66.6(5)
Zn2 - Se3 - Cu2	8.6(5)
Cu1 - Se3 - Cu2	86.2(6)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Zn1 - Se3 - C4	112.2(9)
Se2A- Se3 - Zn1	65.8(4)
Zn1 - Se3 - Zn2	74.4(5)
Zn1 - Se3 - Cu1	8.9(4)
Zn1 - Se3 - Cu2	79.9(5)
Se4A- Se3 - C4	131.0(9)
Se2A- Se3 - Se4A	125.5(2)
Se4A- Se3 - Zn2	56.8(4)
Se4A- Se3 - Cu1	118.4(3)
Se4A- Se3 - Cu2	59.5(5)
Se4A- Se3 - Zn1	109.6(3)
Se3A- Se4 - C7	50(1)
Cu3 - Se4 - C7	101(1)
Se3A- Se4 - Cu3	65.0(9)
Zn3 - Se4 - C7	106(1)
Se3A- Se4 - Zn3	66.9(8)
Zn3 - Se4 - Cu3	6(2)
Cu4 - Se4 - C7	98(1)
Se3A- Se4 - Cu4	61.5(7)
Cu3 - Se4 - Cu4	83(1)
Zn3 - Se4 - Cu4	79(1)
Zn4 - Se4 - C7	102(1)
Se3A- Se4 - Zn4	63.2(6)
Cu3 - Se4 - Zn4	80(1)
Zn3 - Se4 - Zn4	75(1)
Zn4 - Se4 - Cu4	4(2)
Se5A- Se4 - C7	135.7(7)
Se3A- Se4 - Se5A	118.8(2)
Se5A- Se4 - Cu3	54.0(9)
Se5A- Se4 - Zn3	53.0(8)
Se5A- Se4 - Cu4	111.9(8)
Se5A- Se4 - Zn4	107.4(8)
Se4A- Se5 - C10	50.2(8)
Zn4 - Se5 - C10	107(1)
Se4A- Se5 - Zn4	66.0(6)
Cu4 - Se5 - C10	105(1)
Se4A- Se5 - Cu4	66.2(6)
Zn4 - Se5 - Cu4	5(2)
Zn2 - Se5 - C10	101.9(8)
Se4A- Se5 - Zn2	64.6(5)
Zn2 - Se5 - Zn4	74.4(8)
Zn2 - Se5 - Cu4	78.8(9)
Cu2 - Se5 - C10	99.0(8)
Se4A- Se5 - Cu2	67.1(5)
Cu2 - Se5 - Zn4	82.8(8)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Cu2 - Se5 - Cu4	87.2(9)
Zn2 - Se5 - Cu2	8.4(5)
Se7A - Se5 - C10	139.8(6)
Se4A - Se5 - Se7A	123.0(2)
Se7A - Se5 - Zn4	58.3(6)
Se7A - Se5 - Cu4	57.2(6)
Se7A - Se5 - Zn2	108.3(4)
Se7A - Se5 - Cu2	114.2(5)
Se6A - Se5 - C10	128.1(7)
Se4A - Se5 - Se6A	117.5(2)
Se6A - Se5 - Zn4	108.4(8)
Se6A - Se5 - Cu4	112.7(8)
Se6A - Se5 - Zn2	55.0(4)
Se6A - Se5 - Cu2	50.8(5)
Se6A - Se5 - Se7A	91.4(1)
Se6A - Se6 - C13	51.6(9)
Se6A - Se6 - Cu2	65.4(6)
Cu2 - Se6 - C13	105(1)
Se6A - Se6 - Cu3	69.1(9)
Cu3 - Se6 - C13	103(1)
Cu2 - Se6 - Cu3	87(1)
Se6A - Se6 - Zn3	67.7(8)
Zn3 - Se6 - C13	105(1)
Cu2 - Se6 - Zn3	81.0(9)
Zn3 - Se6 - Cu3	6(2)
Se6A - Se6 - Zn2	65.4(5)
Zn2 - Se6 - C13	109(1)
Zn2 - Se6 - Cu2	7.0(8)
Zn2 - Se6 - Cu3	80.1(9)
Zn2 - Se6 - Zn3	74.4(9)
Se3A - Se6 - Se6A	123.8(2)
Se3A - Se6 - C13	136.7(8)
Se3A - Se6 - Cu2	109.0(5)
Se3A - Se6 - Cu3	54.7(9)
Se3A - Se6 - Zn3	56.5(8)
Se3A - Se6 - Zn2	103.0(4)
Se7A - Se7 - C16	51.7(6)
Cu4 - Se7 - C16	102.6(9)
Se7A - Se7 - Cu4	64.8(6)
Cu1 - Se7 - C16	99.8(7)
Se7A - Se7 - Cu1	63.3(4)
Cu1 - Se7 - Cu4	85.1(9)
Zn4 - Se7 - C16	104.6(8)
Se7A - Se7 - Zn4	64.4(6)
Zn4 - Se7 - Cu4	4(2)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Cu1 - Se7 - Zn4	81.1(8)
Zn1 - Se7 - C16	104.7(7)
Se7A- Se7 - Zn1	63.1(4)
Zn1 - Se7 - Cu4	77.0(9)
Zn1 - Se7 - Cu1	8.7(4)
Zn1 - Se7 - Zn4	73.0(8)
Se3A- Se7 - C16	134.2(6)
Se3A- Se7 - Se7A	120.8(2)
Se3A- Se7 - Cu4	56.5(6)
Se3A- Se7 - Cu1	116.1(3)
Se3A- Se7 - Zn4	57.7(6)
Se3A- Se7 - Zn1	108.2(3)
Se2A- Se7 - C16	126.9(6)
Se2A- Se7 - Se7A	113.3(2)
Se2A- Se7 - Cu4	115.1(8)
Se2A- Se7 - Cu1	51.1(4)
Se2A- Se7 - Zn4	111.1(7)
Se2A- Se7 - Zn1	53.9(4)
Se2A- Se7 - Se3A	98.4(2)
Se3 - Se2A- C4	59(1)
Cu1 - Se2A- C4	112(1)
Se3 - Se2A- Cu1	69.6(5)
Cu2 - Se2A- C4	107(1)
Se3 - Se2A- Cu2	66.9(5)
Cu1 - Se2A- Cu2	89.3(4)
Zn1 - Se2A- C4	117(1)
Se3 - Se2A- Zn1	68.3(4)
Zn1 - Se2A- Cu1	8.7(5)
Zn1 - Se2A- Cu2	80.9(4)
Zn2 - Se2A- C4	109(1)
Se3 - Se2A- Zn2	63.4(4)
Cu1 - Se2A- Zn2	81.2(4)
Zn2 - Se2A- Cu2	8.1(5)
Zn1 - Se2A- Zn2	72.9(4)
Se7 - Se2A- C4	144.8(9)
Se3 - Se2A- Se7	124.3(2)
Se7 - Se2A- Cu1	54.9(5)
Se7 - Se2A- Cu2	105.9(5)
Se7 - Se2A- Zn1	56.2(4)
Se7 - Se2A- Zn2	101.5(4)
Se4 - Se3A- C7	58(1)
Cu4 - Se3A- C7	109(1)
Se4 - Se3A- Cu4	67.7(6)
Cu3 - Se3A- C7	106(1)
Se4 - Se3A- Cu3	64.0(8)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Cu3 - Se3A- Cu4	85(1)
Zn4 - Se3A- C7	112(1)
Se4 - Se3A- Zn4	67.2(6)
Zn4 - Se3A- Cu4	4(2)
Cu3 - Se3A- Zn4	81(1)
Zn3 - Se3A- C7	110(1)
Se4 - Se3A- Zn3	63.9(8)
Zn3 - Se3A- Cu4	80(1)
Zn3 - Se3A- Cu3	6(2)
Zn3 - Se3A- Zn4	76(1)
Se7 - Se3A- C7	134.1(7)
Se4 - Se3A- Se7	125.1(2)
Se7 - Se3A- Cu4	57.9(6)
Se7 - Se3A- Cu3	115.0(8)
Se7 - Se3A- Zn4	59.0(6)
Se7 - Se3A- Zn3	110.1(8)
Se6 - Se3A- C7	128.4(8)
Se4 - Se3A- Se6	116.2(2)
Se6 - Se3A- Cu4	114.5(8)
Se6 - Se3A- Cu3	53.4(8)
Se6 - Se3A- Zn4	110.6(8)
Se6 - Se3A- Zn3	55.0(8)
Se6 - Se3A- Se7	93.1(2)
Se5 - Se4A- C10	59(1)
Zn2 - Se4A- C10	109(1)
Se5 - Se4A- Zn2	66.1(5)
Zn4 - Se4A- C10	113(1)
Se5 - Se4A- Zn4	64.9(6)
Zn2 - Se4A- Zn4	74.5(9)
Cu4 - Se4A- C10	111(1)
Se5 - Se4A- Cu4	65.1(5)
Zn2 - Se4A- Cu4	78.9(9)
Zn4 - Se4A- Cu4	5(2)
Cu2 - Se4A- C10	103(1)
Se5 - Se4A- Cu2	65.5(5)
Zn2 - Se4A- Cu2	8.1(6)
Cu2 - Se4A- Zn4	81.7(9)
Cu2 - Se4A- Cu4	86.0(9)
Se3 - Se4A- C10	132.3(7)
Se3 - Se4A- Se5	121.8(2)
Se3 - Se4A- Zn2	56.6(5)
Se3 - Se4A- Zn4	106.0(8)
Se3 - Se4A- Cu4	109.9(8)
Se3 - Se4A- Cu2	56.3(5)
Se2 - Se5A- C1	58.6(8)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Zn3 - Se5A- C1	116(1)
Se2 - Se5A- Zn3	67.1(9)
Cu3 - Se5A- C1	113(1)
Se2 - Se5A- Cu3	68.4(9)
Zn3 - Se5A- Cu3	6(2)
Cu1 - Se5A- C1	101.4(8)
Se2 - Se5A- Cu1	63.3(4)
Cu1 - Se5A- Zn3	81.0(9)
Cu1 - Se5A- Cu3	87.3(9)
Zn1 - Se5A- C1	107.3(8)
Se2 - Se5A- Zn1	63.2(4)
Zn1 - Se5A- Zn3	72.7(9)
Zn1 - Se5A- Cu3	79.0(9)
Zn1 - Se5A- Cu1	8.8(4)
Se4 - Se5A- C1	142.9(8)
Se2 - Se5A- Se4	123.9(2)
Se4 - Se5A- Zn3	57.3(9)
Se4 - Se5A- Cu3	55.5(9)
Se4 - Se5A- Cu1	112.1(3)
Se4 - Se5A- Zn1	104.5(3)
Se6 - Se6A- C13	66(1)
Cu2 - Se6A- C13	118(1)
Se6 - Se6A- Cu2	68.2(5)
Cu3 - Se6A- C13	110(1)
Se6 - Se6A- Cu3	66.3(9)
Cu2 - Se6A- Cu3	87(1)
Zn2 - Se6A- C13	125(1)
Se6 - Se6A- Zn2	71.9(4)
Zn2 - Se6A- Cu2	8.1(7)
Zn2 - Se6A- Cu3	81.4(9)
Zn3 - Se6A- C13	116(1)
Se6 - Se6A- Zn3	68.9(8)
Cu2 - Se6A- Zn3	82.4(9)
Zn3 - Se6A- Cu3	6(2)
Zn2 - Se6A- Zn3	76.7(9)
Se5 - Se6A- C13	138(1)
Se5 - Se6A- Se6	125.3(2)
Se5 - Se6A- Cu2	57.2(5)
Se5 - Se6A- Cu3	110.9(9)
Se5 - Se6A- Zn2	54.5(4)
Se5 - Se6A- Zn3	104.8(8)
Se7 - Se7A- C16	55.8(6)
Cu1 - Se7A- C16	101.9(7)
Se7 - Se7A- Cu1	62.2(4)
Cu4 - Se7A- C16	102(1)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ (**4**): Winkel [°]

Se7 - Se7A- Cu4	60.8(7)
Cu1 - Se7A- Cu4	82.7(8)
Zn1 - Se7A- C16	108.8(7)
Se7 - Se7A- Zn1	64.1(3)
Zn1 - Se7A- Cu1	8.9(4)
Zn1 - Se7A- Cu4	75.9(8)
Zn4 - Se7A- C16	106(1)
Se7 - Se7A- Zn4	62.5(6)
Cu1 - Se7A- Zn4	79.8(7)
Zn4 - Se7A- Cu4	4(2)
Zn1 - Se7A- Zn4	72.6(7)
Se2 - Se7A- C16	135.4(7)
Se2 - Se7A- Se7	119.8(2)
Se2 - Se7A- Cu1	57.7(4)
Se2 - Se7A- Cu4	112.2(8)
Se2 - Se7A- Zn1	57.0(4)
Se2 - Se7A- Zn4	107.7(8)
Se5 - Se7A- C16	132.3(6)
Se5 - Se7A- Se7	116.1(2)
Se5 - Se7A- Cu1	114.4(3)
Se5 - Se7A- Cu4	55.8(6)
Se5 - Se7A- Zn1	105.6(3)
Se5 - Se7A- Zn4	54.9(6)
Se2 - Se7A- Se5	91.3(2)
Se2A- Cu1 - Zn1	108
Se7 - Cu1 - Zn1	100
Se2A- Cu1 - Se7	74.0(5)
Se3 - Cu1 - Zn1	94
Se2A- Cu1 - Se3	47.9(4)
Se3 - Cu1 - Se7	121.8(7)
Se2 - Cu1 - Zn1	85
Se2 - Cu1 - Se2A	160.9(7)
Se2 - Cu1 - Se7	118.9(7)
Se2 - Cu1 - Se3	118.4(7)
Se7A- Cu1 - Zn1	93
Se2A- Cu1 - Se7A	127.3(8)
Se7 - Cu1 - Se7A	54.6(4)
Se3 - Cu1 - Se7A	172.0(5)
Se2 - Cu1 - Se7A	64.4(5)
Se5A- Cu1 - Zn1	86
Se2A- Cu1 - Se5A	116.9(7)
Se5A- Cu1 - Se7	165.6(8)
Se3 - Cu1 - Se5A	70.3(5)
Se2 - Cu1 - Se5A	48.2(4)
Se5A- Cu1 - Se7A	112.4(7)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se1 - Cu1 - Zn1	9
Se1 - Cu1 - Se2A	99.7(5)
Se1 - Cu1 - Se7	93.7(5)
Se1 - Cu1 - Se3	92.5(5)
Se1 - Cu1 - Se2	93.7(4)
Se1 - Cu1 - Se7A	94.8(5)
Se1 - Cu1 - Se5A	93.5(4)
Se3 - Zn2 - Cu2	92
Se4A- Zn2 - Cu2	105
Se3 - Zn2 - Se4A	66.6(5)
Se5 - Zn2 - Cu2	95
Se3 - Zn2 - Se5	115.1(8)
Se4A- Zn2 - Se5	49.3(4)
Se6A- Zn2 - Cu2	62
Se3 - Zn2 - Se6A	153.7(6)
Se4A- Zn2 - Se6A	117.7(8)
Se5 - Zn2 - Se6A	70.5(6)
Se2A- Zn2 - Cu2	70
Se2A- Zn2 - Se3	45.8(4)
Se2A- Zn2 - Se4A	110.8(8)
Se2A- Zn2 - Se5	152.2(9)
Se2A- Zn2 - Se6A	117.3(5)
Se6 - Zn2 - Cu2	51
Se3 - Zn2 - Se6	120.9(7)
Se4A- Zn2 - Se6	152.0(7)
Se5 - Zn2 - Se6	112.5(7)
Se6 - Zn2 - Se6A	42.8(3)
Se2A- Zn2 - Se6	76.3(4)
Se1 - Zn2 - Cu2	152
Se1 - Zn2 - Se3	101.0(6)
Se1 - Zn2 - Se4A	103.4(4)
Se1 - Zn2 - Se5	101.9(5)
Se1 - Zn2 - Se6A	102.8(7)
Se1 - Zn2 - Se2A	101.9(6)
Se1 - Zn2 - Se6	101.3(7)
Cu2 - Zn2 - Zn4	147
Se3 - Zn2 - Zn4	98.5(7)
Se4A- Zn2 - Zn4	53.2(6)
Se5 - Zn2 - Zn4	52.5(6)
Se6A- Zn2 - Zn4	104.1(8)
Se2A- Zn2 - Zn4	137.0(8)
Se6 - Zn2 - Zn4	139(1)
Se1 - Zn2 - Zn4	55.5(6)
Zn1 - Zn2 - Cu2	121
Se3 - Zn2 - Zn1	54.2(5)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se4A - Zn2 - Zn1	102.2(7)
Se5 - Zn2 - Zn1	140.6(5)
Se6A - Zn2 - Zn1	138.1(8)
Se2A - Zn2 - Zn1	52.2(4)
Se6 - Zn2 - Zn1	103.0(7)
Se1 - Zn2 - Zn1	53.2(4)
Zn1 - Zn2 - Zn4	89.4(7)
Cu2 - Zn2 - Zn3	101
Se3 - Zn2 - Zn3	142(1)
Se4A - Zn2 - Zn3	140(1)
Se5 - Zn2 - Zn3	99.0(9)
Se6A - Zn2 - Zn3	51.9(7)
Se2A - Zn2 - Zn3	106.3(9)
Se6 - Zn2 - Zn3	51.7(8)
Se1 - Zn2 - Zn3	54.6(7)
Zn3 - Zn2 - Zn4	90(1)
Zn1 - Zn2 - Zn3	89.5(9)
Cu2 - Zn2 - Cu4	145
Se3 - Zn2 - Cu4	98.2(7)
Se4A - Zn2 - Cu4	51.3(6)
Se5 - Zn2 - Cu4	50.7(6)
Se6A - Zn2 - Cu4	103.9(8)
Se2A - Zn2 - Cu4	137.8(8)
Se6 - Zn2 - Cu4	139.5(9)
Se1 - Zn2 - Cu4	57.7(6)
Zn4 - Zn2 - Cu4	2(1)
Zn1 - Zn2 - Cu4	91.0(6)
Zn3 - Zn2 - Cu4	91(1)
Se6A - Cu2 - Zn2	110
Se6 - Cu2 - Zn2	122
Se6 - Cu2 - Se6A	46.4(4)
Se2A - Cu2 - Zn2	102
Se2A - Cu2 - Se6A	128.3(7)
Se2A - Cu2 - Se6	82.4(6)
Se3 - Cu2 - Zn2	80
Se3 - Cu2 - Se6A	170.4(6)
Se3 - Cu2 - Se6	128.8(9)
Se2A - Cu2 - Se3	46.5(4)
Se5 - Cu2 - Zn2	77
Se5 - Cu2 - Se6A	71.9(6)
Se5 - Cu2 - Se6	118.2(9)
Se2A - Cu2 - Se5	157(1)
Se3 - Cu2 - Se5	111.6(8)
Se4A - Cu2 - Zn2	67
Se4A - Cu2 - Se6A	118.9(9)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se4A - Cu2 - Se6	163.3(9)
Se2A - Cu2 - Se4A	110.3(9)
Se3 - Cu2 - Se4A	64.2(5)
Se4A - Cu2 - Se5	47.4(4)
Se1 - Cu2 - Zn2	25
Se1 - Cu2 - Se6A	97.3(7)
Se1 - Cu2 - Se6	97.7(7)
Se1 - Cu2 - Se2A	95.7(6)
Se1 - Cu2 - Se3	91.5(5)
Se1 - Cu2 - Se5	92.0(5)
Se1 - Cu2 - Se4A	91.9(4)
Se5A - Zn3 - Cu3	91
Se2 - Zn3 - Cu3	99
Se2 - Zn3 - Se5A	50.3(7)
Se6A - Zn3 - Cu3	80
Se5A - Zn3 - Se6A	119(1)
Se2 - Zn3 - Se6A	71.3(9)
Se4 - Zn3 - Cu3	73
Se4 - Zn3 - Se5A	70(1)
Se2 - Zn3 - Se4	119(1)
Se4 - Zn3 - Se6A	152(2)
Se6 - Zn3 - Cu3	65
Se5A - Zn3 - Se6	150(2)
Se2 - Zn3 - Se6	113(1)
Se6 - Zn3 - Se6A	43.4(6)
Se4 - Zn3 - Se6	115(1)
Se3A - Zn3 - Cu3	64
Se3A - Zn3 - Se5A	118(2)
Se2 - Zn3 - Se3A	160(2)
Se3A - Zn3 - Se6A	112(1)
Se3A - Zn3 - Se4	49.1(7)
Se3A - Zn3 - Se6	68.5(9)
Se1 - Zn3 - Cu3	160
Se1 - Zn3 - Se5A	105(1)
Se1 - Zn3 - Se2	101(1)
Se1 - Zn3 - Se6A	101(1)
Se1 - Zn3 - Se4	102(1)
Se1 - Zn3 - Se6	102(1)
Se1 - Zn3 - Se3A	98(1)
Zn1 - Zn3 - Cu3	146
Se5A - Zn3 - Zn1	56.7(8)
Se2 - Zn3 - Zn1	53.4(7)
Se6A - Zn3 - Zn1	105(1)
Se4 - Zn3 - Zn1	102(1)
Se6 - Zn3 - Zn1	140(2)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se3A - Zn3 - Zn1	138(1)
Se1 - Zn3 - Zn1	53.7(7)
Zn2 - Zn3 - Cu3	118
Se5A - Zn3 - Zn2	142(2)
Se2 - Zn3 - Zn2	99(1)
Se6A - Zn3 - Zn2	51.4(7)
Se4 - Zn3 - Zn2	139(1)
Se6 - Zn3 - Zn2	53.9(7)
Se3A - Zn3 - Zn2	98(1)
Se1 - Zn3 - Zn2	53.7(7)
Zn1 - Zn3 - Zn2	88(1)
Cu3 - Zn3 - Zn4	112
Se5A - Zn3 - Zn4	103(1)
Se2 - Zn3 - Zn4	140(2)
Se6A - Zn3 - Zn4	137(1)
Se4 - Zn3 - Zn4	53.0(8)
Se6 - Zn3 - Zn4	102(1)
Se3A - Zn3 - Zn4	50.7(9)
Se1 - Zn3 - Zn4	53.6(9)
Zn1 - Zn3 - Zn4	88(1)
Zn2 - Zn3 - Zn4	89(1)
Se5A - Cu3 - Zn3	83
Se6 - Cu3 - Zn3	110
Se5A - Cu3 - Se6	159(2)
Se4 - Cu3 - Zn3	101
Se4 - Cu3 - Se5A	70(1)
Se4 - Cu3 - Se6	122(2)
Se3A - Cu3 - Zn3	110
Se3A - Cu3 - Se5A	121(2)
Se3A - Cu3 - Se6	72(1)
Se3A - Cu3 - Se4	51.0(7)
Se6A - Cu3 - Zn3	94
Se5A - Cu3 - Se6A	119(2)
Se6 - Cu3 - Se6A	44.6(6)
Se4 - Cu3 - Se6A	163(2)
Se3A - Cu3 - Se6A	116(2)
Se2 - Cu3 - Zn3	75
Se2 - Cu3 - Se5A	49.4(8)
Se2 - Cu3 - Se6	115(1)
Se2 - Cu3 - Se4	120(2)
Se2 - Cu3 - Se3A	169(2)
Se2 - Cu3 - Se6A	71(1)
Se1 - Cu3 - Zn3	18
Se1 - Cu3 - Se5A	98(1)
Se1 - Cu3 - Se6	98(1)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se1 - Cu3 - Se4	97(1)
Se1 - Cu3 - Se3A	94(1)
Se1 - Cu3 - Se6A	96(1)
Se1 - Cu3 - Se2	93(1)
Se5 - Zn4 - Cu4	94
Se3A - Zn4 - Cu4	64
Se3A - Zn4 - Se5	156(2)
Se4A - Zn4 - Cu4	94
Se4A - Zn4 - Se5	49.1(5)
Se3A - Zn4 - Se4A	118(1)
Se7 - Zn4 - Cu4	64
Se5 - Zn4 - Se7	118(1)
Se3A - Zn4 - Se7	63.2(7)
Se4A - Zn4 - Se7	156(2)
Se7A - Zn4 - Cu4	78
Se5 - Zn4 - Se7A	66.8(6)
Se3A - Zn4 - Se7A	115(1)
Se4A - Zn4 - Se7A	115(1)
Se7 - Zn4 - Se7A	53.0(5)
Se4 - Zn4 - Cu4	77
Se4 - Zn4 - Se5	118.1(9)
Se3A - Zn4 - Se4	49.6(5)
Se4 - Zn4 - Se4A	70.3(6)
Se4 - Zn4 - Se7	112(1)
Se4 - Zn4 - Se7A	155(2)
Se1 - Zn4 - Cu4	162
Se1 - Zn4 - Se5	102(1)
Se1 - Zn4 - Se3A	101.0(9)
Se1 - Zn4 - Se4A	102(1)
Se1 - Zn4 - Se7	100.1(9)
Se1 - Zn4 - Se7A	101(1)
Se1 - Zn4 - Se4	101(1)
Zn2 - Zn4 - Cu4	143
Se5 - Zn4 - Zn2	53.1(7)
Se3A - Zn4 - Zn2	142(1)
Se4A - Zn4 - Zn2	52.2(7)
Se7 - Zn4 - Zn2	142(1)
Se7A - Zn4 - Zn2	100(1)
Se4 - Zn4 - Zn2	101(1)
Se1 - Zn4 - Zn2	55.6(8)
Zn1 - Zn4 - Cu4	116
Se5 - Zn4 - Zn1	100.5(9)
Se3A - Zn4 - Zn1	99.0(8)
Se4A - Zn4 - Zn1	140(1)
Se7 - Zn4 - Zn1	54.2(5)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se7A - Zn4 - Zn1	53.4(5)
Se4 - Zn4 - Zn1	139(1)
Se1 - Zn4 - Zn1	53.1(6)
Zn1 - Zn4 - Zn2	89(1)
Zn3 - Zn4 - Cu4	115
Se5 - Zn4 - Zn3	141(1)
Se3A - Zn4 - Zn3	53.4(8)
Se4A - Zn4 - Zn3	101(1)
Se7 - Zn4 - Zn3	98(1)
Se7A - Zn4 - Zn3	141(1)
Se4 - Zn4 - Zn3	51.5(8)
Se1 - Zn4 - Zn3	54.6(9)
Zn2 - Zn4 - Zn3	90(1)
Zn1 - Zn4 - Zn3	89(1)
Se3A - Cu4 - Zn4	112
Se7 - Cu4 - Zn4	111
Se3A - Cu4 - Se7	65.6(8)
Se5 - Cu4 - Zn4	81
Se3A - Cu4 - Se5	163(2)
Se5 - Cu4 - Se7	121(1)
Se4A - Cu4 - Zn4	81
Se3A - Cu4 - Se4A	121(1)
Se4A - Cu4 - Se7	164(2)
Se4A - Cu4 - Se5	48.6(5)
Se4 - Cu4 - Zn4	98
Se3A - Cu4 - Se4	50.8(5)
Se4 - Cu4 - Se7	116(1)
Se4 - Cu4 - Se5	119(1)
Se4 - Cu4 - Se4A	70.5(7)
Se7A - Cu4 - Zn4	97
Se3A - Cu4 - Se7A	119(1)
Se7 - Cu4 - Se7A	54.3(6)
Se5 - Cu4 - Se7A	67.0(6)
Se4A - Cu4 - Se7A	115(1)
Se4 - Cu4 - Se7A	164(2)
Se1 - Cu4 - Zn4	17
Se1 - Cu4 - Se3A	98(1)
Se1 - Cu4 - Se7	97(1)
Se1 - Cu4 - Se5	97(1)
Se1 - Cu4 - Se4A	97(1)
Se1 - Cu4 - Se4	97(1)
Se1 - Cu4 - Se7A	97(1)
Zn1 - Cu4 - Zn4	60
Se3A - Cu4 - Zn1	98.3(9)
Se7 - Cu4 - Zn1	53.2(6)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se5 - Cu4 - Zn1	97.4(9)
Se4A- Cu4 - Zn1	133(1)
Se4 - Cu4 - Zn1	135(1)
Se7A- Cu4 - Zn1	52.2(6)
Se1 - Cu4 - Zn1	50.5(6)
Zn2 - Cu4 - Zn4	35
Se3A- Cu4 - Zn2	137(1)
Se7 - Cu4 - Zn2	137(1)
Se5 - Cu4 - Zn2	50.5(7)
Se4A- Cu4 - Zn2	49.7(7)
Se4 - Cu4 - Zn2	98(1)
Se7A- Cu4 - Zn2	96(1)
Se1 - Cu4 - Zn2	52.1(7)
Zn1 - Cu4 - Zn2	85(1)
C2 - C1 - C3	112(2)
Se5A- C1 - C3	134
Se5A- C1 - C2	106(1)
Se2 - C1 - C3	114(2)
Se2 - C1 - C2	114(2)
Se2 - C1 - Se5A	69.4(7)
C5 - C4 - C6	112
Se2A- C4 - C6	118
Se2A- C4 - C5	124
Se3 - C4 - C6	121
Se3 - C4 - C5	107
Se2A- C4 - Se3	64.6(7)
C8 - C7 - C9	114(2)
Se3A- C7 - C8	111(2)
Se3A- C7 - C9	123
Se4 - C7 - C8	117(2)
Se4 - C7 - C9	115(2)
Se3A- C7 - Se4	71.2(8)
C12 - C10 - C11	108(2)
Se4A- C10 - C11	129(2)
Se4A- C10 - C12	111(2)
Se5 - C10 - C11	118
Se5 - C10 - C12	116(2)
Se4A- C10 - Se5	71.0(7)
C15 - C13 - C14	111(2)
Se6A- C13 - C14	132(2)
Se6A- C13 - C15	113
Se6 - C13 - C14	116
Se6 - C13 - C15	112(2)
Se6 - C13 - Se6A	62.6(7)
C18 - C16 - C17	115(2)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se]$ (**4**): Winkel [°]

Se7A- C16 - C18	110(2)
Se7A- C16 - C17	127(2)
Se7 - C16 - C18	117(2)
Se7 - C16 - C17	109(1)
Se7 - C16 - Se7A	72.5(7)
Se2 - Zn1 - Cu1	86
Se2A- Zn1 - Cu1	64
Se2 - Zn1 - Se2A	146.5(5)
Se3 - Zn1 - Cu1	77
Se2 - Zn1 - Se3	116.2(6)
Se2A- Zn1 - Se3	45.8(3)
Se7A- Zn1 - Cu1	78
Se2 - Zn1 - Se7A	63.6(4)
Se2A- Zn1 - Se7A	118.7(6)
Se3 - Zn1 - Se7A	154.4(4)
Se1 - Zn1 - Cu1	169
Se1 - Zn1 - Se2	104.1(4)
Se1 - Zn1 - Se2A	107.2(5)
Se1 - Zn1 - Se3	101.0(5)
Se1 - Zn1 - Se7A	103.8(5)
Se7 - Zn1 - Cu1	71
Se2 - Zn1 - Se7	115.3(6)
Se2A- Zn1 - Se7	69.9(4)
Se3 - Zn1 - Se7	115.6(5)
Se7 - Zn1 - Se7A	52.8(4)
Se1 - Zn1 - Se7	101.4(5)
Se5A- Zn1 - Cu1	85
Se2 - Zn1 - Se5A	48.2(3)
Se2A- Zn1 - Se5A	111.7(6)
Se3 - Zn1 - Se5A	69.4(5)
Se5A- Zn1 - Se7A	110.6(5)
Se1 - Zn1 - Se5A	103.4(5)
Se5A- Zn1 - Se7	153.2(5)
Cu1 - Zn1 - Zn3	133
Se2 - Zn1 - Zn3	53.4(7)
Se2A- Zn1 - Zn3	141(1)
Se3 - Zn1 - Zn3	98.7(9)
Se7A- Zn1 - Zn3	100.0(9)
Se1 - Zn1 - Zn3	57.6(7)
Se7 - Zn1 - Zn3	143.4(9)
Se5A- Zn1 - Zn3	50.6(7)
Cu1 - Zn1 - Zn2	117
Se2 - Zn1 - Zn2	144.1(6)
Se2A- Zn1 - Zn2	55.0(4)
Se3 - Zn1 - Zn2	51.4(5)

Tabelle 8.20: $(BnMe_3N)_2[Zn_4Cu_4(Se^iPr)_{12}Se](4)$: Winkel [°]

Se7A - Zn1 - Zn2	144.2(7)
Se1 - Zn1 - Zn2	55.9(4)
Se7 - Zn1 - Zn2	98.9(6)
Se5A - Zn1 - Zn2	103.4(7)
Zn2 - Zn1 - Zn3	92.5(8)
Cu1 - Zn1 - Zn4	120
Se2 - Zn1 - Zn4	99.3(7)
Se2A - Zn1 - Zn4	108.0(7)
Se3 - Zn1 - Zn4	142.2(7)
Se7A - Zn1 - Zn4	54.0(6)
Se1 - Zn1 - Zn4	55.8(7)
Se7 - Zn1 - Zn4	52.9(7)
Se5A - Zn1 - Zn4	139.5(7)
Zn3 - Zn1 - Zn4	92(1)
Zn2 - Zn1 - Zn4	92.4(7)
Cu1 - Zn1 - Cu4	117
Se2 - Zn1 - Cu4	99.7(7)
Se2A - Zn1 - Cu4	106.5(7)
Se3 - Zn1 - Cu4	142.8(7)
Se7A - Zn1 - Cu4	51.9(6)
Se1 - Zn1 - Cu4	58.9(7)
Se7 - Zn1 - Cu4	49.7(7)
Se5A - Zn1 - Cu4	141.5(7)
Zn3 - Zn1 - Cu4	95(1)
Zn2 - Zn1 - Cu4	93.9(7)
Zn4 - Zn1 - Cu4	3(1)
C19 - N1 - C21	107(2)
C19 - N1 - C22	111(2)
C22 - N1 - C21	114(2)
C19 - N1 - C20	108(2)
C21 - N1 - C20	108(2)
C22 - N1 - C20	108(2)
C23 - C22 - N1	115(2)
C28 - C23 - C24	121(2)
C28 - C23 - C22	120(2)
C24 - C23 - C22	119(2)
C25 - C24 - C23	119
C26 - C25 - C24	120
C27 - C26 - C25	119
C28 - C27 - C26	119

8.1.5: Strukturparameter von $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$

Tabelle 8.21: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Se1	-0.13282(7)	0.22041(5)	0.07610(4)	0.0253(2)
Se2	-0.12149(7)	-0.01877(5)	0.15566(4)	0.0236(2)
Se3	0.16147(7)	0.13167(6)	0.13611(4)	0.0280(2)
Se4	0.14079(7)	0.24175(6)	-0.02176(4)	0.0305(2)
Se5	-0.15180(7)	0.15422(6)	-0.10283(4)	0.0280(2)
Se6	-0.31605(7)	-0.01358(5)	0.00935(4)	0.0221(2)
Se7	0	0	0	0.0183(2)
Zn1	-0.0405(8)	0.1726(3)	-0.0118(4)	0.033(1)
Cu1	-0.047(1)	0.1885(6)	-0.0191(7)	0.021(1)
Zn2	-0.1570(6)	0.0555(9)	0.0687(5)	0.024(1)
Cu2	-0.1819(9)	0.054(1)	0.0724(8)	0.025(1)
Zn3	0.0508(8)	-0.0153(7)	0.1093(2)	0.0206(8)
Cu3	0.066(1)	-0.011(1)	0.1207(4)	0.031(2)
Zn4	0.1734(5)	0.1087(6)	0.0275(3)	0.0201(8)
Cu4	0.189(1)	0.120(1)	0.0378(7)	0.024(2)
C1	-0.2729(7)	0.2590(6)	0.0465(4)	0.031(2)
C2	-0.2524(9)	0.3524(7)	0.0217(6)	0.047(3)
C3	-0.3539(8)	0.2623(8)	0.0935(5)	0.042(2)
C4	-0.1048(8)	0.0931(6)	0.2126(4)	0.030(2)
C5	-0.2131(9)	0.1280(8)	0.2303(5)	0.048(3)
C6	-0.0380(9)	0.0724(8)	0.2655(4)	0.043(2)
C7	0.3001(8)	0.0817(7)	0.1592(4)	0.038(2)
C8	0.2873(10)	0.0410(8)	0.2156(5)	0.048(3)
C9	0.3897(9)	0.1574(9)	0.1636(5)	0.050(3)
C10	0.1456(9)	0.3419(6)	0.0444(6)	0.045(3)
C11	0.261(1)	0.3641(9)	0.0652(7)	0.068(4)
C12	0.088(1)	0.4254(7)	0.0262(7)	0.067(4)
C13	-0.0631(9)	0.2291(7)	-0.1544(5)	0.040(2)
C14	-0.093(1)	0.1999(9)	-0.2168(5)	0.056(3)
C15	-0.080(1)	0.3301(8)	-0.1382(7)	0.062(4)
C16	-0.3865(7)	-0.0976(6)	0.0602(4)	0.027(2)
C17	-0.4585(7)	-0.1697(6)	0.0235(4)	0.031(2)
C18	-0.4488(9)	-0.0420(8)	0.1072(4)	0.040(2)
Se8	0.54405(9)	0.77293(6)	0.51509(4)	0.0371(2)
Se9	0.23894(8)	0.63952(7)	0.51506(4)	0.0333(2)
Se10	0.45269(8)	0.62941(6)	0.65482(4)	0.0309(2)
Se11	0.75840(8)	0.60480(7)	0.58760(4)	0.0352(2)

Tabelle 8.21: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Se12	0.73863(8)	0.60252(7)	0.41035(4)	0.0322(2)
Se13	0.41212(8)	0.62527(7)	0.36478(4)	0.0342(2)
Se14	0.5	0.5	0.5	0.0241(3)
Zn5	0.6507(6)	0.6349(5)	0.5036(4)	0.0464(10)
Cu5	0.6653(8)	0.6508(7)	0.5048(6)	0.027(1)
Zn6	0.414(1)	0.6505(5)	0.4716(4)	0.0285(7)
Cu6	0.409(2)	0.6677(9)	0.4673(8)	0.038(2)
Zn7	0.3446(7)	0.5441(6)	0.5727(4)	0.0298(8)
Cu7	0.334(1)	0.560(1)	0.5819(7)	0.042(2)
Zn8	0.585(1)	0.5337(8)	0.6058(3)	0.033(1)
Cu8	0.591(2)	0.527(2)	0.6182(6)	0.034(2)
C19	0.585(1)	0.8341(7)	0.4448(5)	0.054(3)
C20	0.687(1)	0.8854(10)	0.4553(8)	0.090(6)
C21	0.494(2)	0.8891(9)	0.4285(6)	0.084(5)
C22	0.232(1)	0.7568(9)	0.5670(6)	0.063(4)
C23	0.214(2)	0.8350(9)	0.5296(8)	0.084(5)
C24	0.149(2)	0.749(1)	0.6097(7)	0.124(9)
C25	0.4077(9)	0.5610(7)	0.7209(4)	0.040(2)
C26	0.301(1)	0.5935(8)	0.7416(5)	0.051(3)
C27	0.494(1)	0.574(1)	0.7685(5)	0.058(3)
C28	0.756(1)	0.7221(8)	0.6439(5)	0.053(3)
C29	0.803(2)	0.702(1)	0.7003(5)	0.097(6)
C30	0.817(1)	0.800(1)	0.6169(7)	0.086(5)
C31	0.8922(9)	0.5938(8)	0.4347(5)	0.047(3)
C32	0.943(1)	0.6878(10)	0.4477(6)	0.065(4)
C33	0.949(1)	0.536(1)	0.3873(7)	0.077(5)
C34	0.2564(10)	0.6330(9)	0.3464(5)	0.050(3)
C35	0.230(1)	0.5866(10)	0.2830(6)	0.066(4)
C36	0.225(1)	0.7305(9)	0.3537(5)	0.064(4)
N1	0.2783(7)	0.2563(5)	0.7541(3)	0.031(2)
C37	0.3722(9)	0.2770(6)	0.7172(4)	0.035(2)
C38	0.208(1)	0.1789(7)	0.7227(5)	0.048(3)
C39	0.2115(9)	0.3385(7)	0.7629(5)	0.043(2)
C40	0.3151(8)	0.2271(6)	0.8124(4)	0.034(2)
C41	0.3924(8)	0.2953(6)	0.8456(4)	0.028(2)
C42	0.5018(10)	0.2887(9)	0.8398(5)	0.052(3)
C43	0.571(1)	0.355(1)	0.8713(7)	0.068(4)
C44	0.530(2)	0.424(1)	0.9113(6)	0.078(5)
C45	0.421(1)	0.4323(8)	0.9165(6)	0.066(4)
C46	0.353(1)	0.3655(8)	0.8846(5)	0.049(3)
N2	0.442(1)	0.0482(7)	0.7235(5)	0.060(3)
C47	0.4591(10)	-0.0231(7)	0.7021(5)	0.043(2)
C48	0.480(1)	-0.1144(8)	0.6745(6)	0.066(4)
N3	0.999(2)	0.630(2)	0.7959(10)	0.17(1)

Tabelle 8.21: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$: Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

C49	1.051(2)	0.560(1)	0.815(2)	0.19(2)
C50	1.109(2)	0.508(1)	0.8473(8)	0.096(7)
N4	0.017(2)	0.089(2)	0.622(1)	0.084(8)
C51	-0.00981	0.053(3)	0.592(2)	0.09(1)
C52	-0.043(3)	-0.013(3)	0.534(2)	0.10(1)

Tabelle 8.22: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Se1	0.0276(4)	0.0172(4)	0.0311(4)	0.0014(3)	-0.0031(3)	0.0049(3)
Se2	0.0273(4)	0.0221(4)	0.0226(4)	0.0062(3)	0.0007(3)	0.0034(3)
Se3	0.0273(5)	0.0272(4)	0.0281(4)	-0.0026(3)	-0.0005(4)	0.0020(3)
Se4	0.0273(5)	0.0173(4)	0.0492(6)	0.0129(4)	0.0025(4)	0.0036(3)
Se5	0.0291(5)	0.0264(4)	0.0307(5)	0.0096(3)	0.0013(4)	0.0102(4)
Se6	0.0237(4)	0.0193(4)	0.0244(4)	0.0063(3)	-0.0017(3)	0.0053(3)
Se7	0.0222(6)	0.0133(5)	0.0205(5)	0.0054(4)	0.0001(4)	0.0041(4)
Zn1	0.035(2)	0.032(1)	0.035(3)	0.012(1)	-0.002(2)	0.008(1)
Cu1	0.015(2)	0.031(3)	0.020(3)	0.013(3)	-0.003(2)	0.005(3)
Zn2	0.020(3)	0.022(2)	0.031(1)	0.007(1)	-0.003(2)	0.003(3)
Cu2	0.018(5)	0.019(2)	0.038(4)	0.009(2)	-0.014(3)	-0.005(4)
Zn3	0.022(3)	0.020(2)	0.020(1)	0.003(2)	-0.005(2)	0.005(2)
Cu3	0.027(4)	0.030(2)	0.035(3)	-0.003(3)	-0.010(3)	0.002(2)
Zn4	0.025(2)	0.014(2)	0.020(3)	-0.001(2)	-0.006(1)	0.0001(9)
Cu4	0.038(4)	0.018(4)	0.015(4)	-0.005(3)	-0.009(3)	0.005(2)
C1	0.029(5)	0.026(4)	0.036(5)	-0.003(4)	-0.003(4)	0.012(4)
C2	0.040(6)	0.031(5)	0.073(8)	0.008(5)	-0.007(5)	0.019(4)
C3	0.032(5)	0.050(6)	0.043(6)	-0.003(5)	0.001(4)	0.008(5)
C4	0.042(5)	0.030(4)	0.018(4)	0.000(3)	0.006(4)	0.004(4)
C5	0.041(6)	0.049(6)	0.049(6)	-0.016(5)	0.001(5)	0.014(5)
C6	0.044(6)	0.055(6)	0.026(5)	-0.011(4)	-0.004(4)	0.009(5)
C7	0.035(5)	0.043(5)	0.037(5)	0.002(4)	-0.010(4)	0.003(4)
C8	0.051(7)	0.053(6)	0.038(6)	-0.007(5)	-0.022(5)	0.016(5)
C9	0.028(5)	0.064(7)	0.056(7)	-0.004(6)	-0.001(5)	0.003(5)
C10	0.049(6)	0.018(4)	0.067(7)	0.001(4)	0.006(6)	0.001(4)
C11	0.077(10)	0.044(7)	0.074(9)	-0.018(6)	0.009(8)	-0.006(7)
C12	0.076(9)	0.024(5)	0.10(1)	-0.010(6)	0.009(8)	0.010(6)
C13	0.037(5)	0.041(5)	0.047(6)	0.025(5)	0.006(5)	0.009(4)
C14	0.063(8)	0.065(8)	0.045(6)	0.032(6)	-0.003(6)	0.008(6)

Tabelle 8.22: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

C15	0.057(8)	0.041(6)	0.10(1)	0.038(7)	0.020(7)	0.019(6)
C16	0.016(4)	0.032(4)	0.036(5)	0.016(4)	-0.004(3)	0.002(3)
C17	0.023(4)	0.031(4)	0.039(5)	0.011(4)	-0.007(4)	0.000(4)
C18	0.040(6)	0.051(6)	0.034(5)	0.018(4)	0.008(4)	0.010(5)
Se8	0.0504(6)	0.0303(5)	0.0301(5)	-0.0006(4)	0.0014(4)	0.0057(4)
Se9	0.0349(5)	0.0404(5)	0.0266(5)	0.0066(4)	0.0000(4)	0.0167(4)
Se10	0.0423(5)	0.0266(4)	0.0250(4)	0.0053(3)	0.0034(4)	0.0064(4)
Se11	0.0322(5)	0.0466(5)	0.0270(5)	0.0048(4)	-0.0039(4)	0.0034(4)
Se12	0.0307(5)	0.0413(5)	0.0266(5)	0.0111(4)	-0.0016(4)	0.0061(4)
Se13	0.0401(6)	0.0365(5)	0.0280(5)	0.0101(4)	0.0009(4)	0.0082(4)
Se14	0.0287(6)	0.0247(5)	0.0197(5)	0.0043(4)	-0.0006(5)	0.0063(5)
Zn5	0.046(2)	0.053(2)	0.041(2)	0.008(2)	-0.005(2)	0.004(1)
Cu5	0.023(3)	0.047(4)	0.012(2)	-0.003(3)	-0.008(2)	0.016(2)
Zn6	0.038(2)	0.026(2)	0.024(2)	0.010(2)	-0.001(1)	0.009(2)
Cu6	0.042(3)	0.038(5)	0.040(3)	0.021(3)	-0.005(2)	0.012(4)
Zn7	0.040(2)	0.027(2)	0.023(2)	0.002(2)	-0.001(1)	0.008(2)
Cu7	0.055(4)	0.040(5)	0.033(6)	0.007(4)	-0.010(2)	0.015(3)
Zn8	0.039(2)	0.032(2)	0.030(2)	0.010(2)	0.001(2)	0.008(2)
Cu8	0.038(5)	0.031(3)	0.039(5)	0.018(5)	0.007(5)	0.011(3)
C19	0.092(10)	0.026(5)	0.042(6)	0.003(4)	0.014(6)	-0.006(6)
C20	0.13(2)	0.044(7)	0.10(1)	0.005(7)	0.05(1)	-0.012(9)
C21	0.15(2)	0.046(7)	0.058(9)	0.022(6)	-0.009(9)	-0.005(9)
C22	0.073(9)	0.063(7)	0.054(7)	-0.011(6)	-0.010(6)	0.047(7)
C23	0.11(1)	0.044(7)	0.10(1)	0.005(7)	0.02(1)	0.027(8)
C24	0.19(2)	0.14(2)	0.055(10)	0.00(1)	0.04(1)	0.11(2)
C25	0.064(7)	0.032(5)	0.023(5)	0.006(4)	0.008(4)	-0.001(5)
C26	0.059(7)	0.053(6)	0.041(6)	0.005(5)	0.023(5)	0.000(6)
C27	0.064(8)	0.088(9)	0.025(5)	0.012(6)	-0.008(5)	0.014(7)
C28	0.061(8)	0.053(7)	0.043(6)	-0.003(5)	-0.005(6)	0.001(6)
C29	0.19(2)	0.071(9)	0.028(6)	-0.005(6)	-0.031(9)	0.00(1)
C30	0.11(1)	0.071(9)	0.068(10)	-0.001(8)	-0.008(9)	-0.049(9)
C31	0.031(5)	0.061(7)	0.050(6)	0.013(5)	0.000(5)	0.006(5)
C32	0.039(7)	0.086(10)	0.070(9)	0.021(7)	0.001(6)	-0.004(6)
C33	0.030(6)	0.11(1)	0.10(1)	0.025(10)	0.020(7)	0.022(7)
C34	0.050(7)	0.063(7)	0.043(6)	0.024(5)	-0.010(5)	0.013(6)
C35	0.09(1)	0.062(8)	0.050(7)	-0.001(6)	-0.031(7)	0.010(7)
C36	0.09(1)	0.067(8)	0.041(6)	0.005(6)	-0.011(6)	0.030(7)
N1	0.038(4)	0.028(4)	0.029(4)	0.009(3)	-0.006(3)	0.006(3)
C37	0.048(6)	0.028(4)	0.030(5)	0.003(4)	0.009(4)	0.012(4)
C38	0.065(8)	0.036(5)	0.044(6)	0.012(5)	-0.019(5)	-0.002(5)
C39	0.045(6)	0.041(5)	0.047(6)	0.013(5)	0.001(5)	0.021(5)
C40	0.044(6)	0.029(4)	0.030(5)	0.017(4)	-0.007(4)	-0.002(4)
C41	0.035(5)	0.025(4)	0.026(4)	0.009(3)	-0.003(4)	-0.001(4)
C42	0.046(7)	0.066(8)	0.044(6)	0.012(5)	-0.008(5)	-0.004(6)

Tabelle 8.22: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

C43	0.036(6)	0.10(1)	0.074(9)	0.053(9)	-0.005(6)	-0.016(7)
C44	0.10(1)	0.074(10)	0.055(8)	0.035(7)	-0.040(9)	-0.054(10)
C45	0.11(1)	0.038(6)	0.043(7)	-0.001(5)	-0.021(7)	-0.009(7)
C46	0.065(8)	0.042(6)	0.041(6)	0.010(5)	0.000(5)	-0.004(5)
N2	0.088(8)	0.036(5)	0.058(6)	0.008(5)	0.003(6)	0.016(5)
C47	0.060(7)	0.034(5)	0.038(6)	0.006(4)	0.006(5)	0.012(5)
C48	0.09(1)	0.037(6)	0.068(8)	-0.025(6)	-0.024(7)	0.025(6)
N3	0.17(2)	0.16(2)	0.16(2)	-0.09(2)	-0.10(2)	0.10(2)
C49	0.12(2)	0.041(9)	0.39(5)	0.00(2)	0.14(3)	0.01(1)
C50	0.11(1)	0.067(10)	0.10(1)	-0.038(9)	0.06(1)	-0.04(1)

Tabelle 8.23: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H1A	-0.2988	0.21417	0.01528	0.065(4)
H2A	-0.31895	0.37121	0.00708	0.065(4)
H2B	-0.2254	0.39725	0.05264	0.065(4)
H2C	-0.20114	0.34751	-0.00889	0.065(4)
H3A	-0.42097	0.28051	0.07909	0.065(4)
H3B	-0.36427	0.20267	0.10687	0.065(4)
H3C	-0.32806	0.30653	0.12504	0.065(4)
H4A	-0.06599	0.14132	0.19539	0.065(4)
H5A	-0.20666	0.18191	0.25822	0.065(4)
H5B	-0.24982	0.14226	0.19618	0.065(4)
H5C	-0.25316	0.07944	0.24662	0.065(4)
H6A	-0.02949	0.12573	0.29373	0.065(4)
H6B	-0.07532	0.02306	0.28231	0.065(4)
H6C	0.03142	0.05364	0.25304	0.065(4)
H7A	0.31701	0.03304	0.12993	0.065(4)
H8A	0.3524	0.01494	0.22669	0.065(4)
H8B	0.27014	0.0899	0.24466	0.065(4)
H8C	0.22989	-0.00597	0.21207	0.065(4)
H9A	0.45633	0.133	0.17367	0.065(4)
H9B	0.39631	0.18148	0.12693	0.065(4)
H9C	0.37226	0.20581	0.19287	0.065(4)
H10A	0.1078	0.3185	0.07593	0.065(4)
H11A	0.26235	0.41119	0.0977	0.065(4)
H11B	0.29337	0.31066	0.07615	0.065(4)
H11C	0.29914	0.3868	0.03369	0.065(4)
H12A	0.08927	0.4728	0.05854	0.065(4)

Tabelle 8.23: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$: Parameter der H-Atome

H12B	0.12426	0.44843	-0.00579	0.065(4)
H12C	0.01458	0.40736	0.01513	0.065(4)
H13A	0.01149	0.21915	-0.14872	0.065(4)
H14A	-0.05154	0.23545	-0.24204	0.065(4)
H14B	-0.07865	0.13587	-0.22537	0.065(4)
H14C	-0.16761	0.20782	-0.22246	0.065(4)
H15A	-0.0389	0.3686	-0.16183	0.065(4)
H15B	-0.15482	0.34017	-0.14239	0.065(4)
H15C	-0.05791	0.34514	-0.09838	0.065(4)
H16A	-0.33243	-0.12845	0.07896	0.065(4)
H17A	-0.49367	-0.21135	0.0473	0.065(4)
H17B	-0.51144	-0.13882	0.0038	0.065(4)
H17C	-0.41555	-0.20369	-0.00459	0.065(4)
H18A	-0.48306	-0.08122	0.13277	0.065(4)
H18B	-0.39995	0.00232	0.129	0.065(4)
H18C	-0.50218	-0.01032	0.08839	0.065(4)
H19A	0.59313	0.78696	0.41305	0.065(4)
H20A	0.70884	0.91566	0.42233	0.065(4)
H20B	0.68142	0.93058	0.48835	0.065(4)
H20C	0.73947	0.84263	0.46327	0.065(4)
H21A	0.51387	0.91834	0.39486	0.065(4)
H21B	0.42932	0.85126	0.42046	0.065(4)
H21C	0.48334	0.9354	0.46038	0.065(4)
H22A	0.30073	0.77069	0.58623	0.065(4)
H23A	0.21325	0.89346	0.55312	0.065(4)
H23B	0.26852	0.83822	0.50082	0.065(4)
H23C	0.14541	0.82049	0.51086	0.065(4)
H24A	0.14492	0.80429	0.63558	0.065(4)
H24B	0.08086	0.73409	0.58988	0.065(4)
H24C	0.16545	0.69888	0.63135	0.065(4)
H25A	0.39602	0.49668	0.70718	0.065(4)
H26A	0.27573	0.56225	0.77354	0.065(4)
H26B	0.31166	0.65837	0.75404	0.065(4)
H26C	0.24863	0.58385	0.71057	0.065(4)
H27A	0.46989	0.54063	0.7996	0.065(4)
H27B	0.55944	0.551	0.75356	0.065(4)
H27C	0.50509	0.63851	0.78254	0.065(4)
H28A	0.68394	0.7402	0.64835	0.065(4)
H29A	0.8034	0.75636	0.72747	0.065(4)
H29B	0.75927	0.65338	0.7145	0.065(4)
H29C	0.87529	0.68251	0.69557	0.065(4)
H30A	0.81642	0.85623	0.64265	0.065(4)
H30B	0.88886	0.78147	0.6122	0.065(4)
H30C	0.78681	0.80943	0.57991	0.065(4)
H31A	0.89337	0.56349	0.46929	0.065(4)

Tabelle 8.23: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Parameter der H-Atome

H32A	1.01685	0.68401	0.45929	0.065(4)
H32B	0.94016	0.71895	0.41359	0.065(4)
H32C	0.90584	0.7214	0.47848	0.065(4)
H33A	1.02243	0.52985	0.3986	0.065(4)
H33B	0.91254	0.47667	0.38025	0.065(4)
H33C	0.94781	0.56633	0.35256	0.065(4)
H34A	0.21522	0.60044	0.3731	0.065(4)
H35A	0.15519	0.59051	0.27499	0.065(4)
H35B	0.27151	0.61868	0.25603	0.065(4)
H35C	0.24763	0.52303	0.27912	0.065(4)
H36A	0.14953	0.73288	0.34498	0.065(4)
H36B	0.23947	0.75828	0.39272	0.065(4)
H36C	0.26583	0.76354	0.32727	0.065(4)
H37A	0.3456	0.29762	0.68226	0.065(4)
H37B	0.41904	0.32464	0.73748	0.065(4)
H37C	0.41119	0.2226	0.70768	0.065(4)
H38A	0.14884	0.16473	0.74683	0.065(4)
H38B	0.18146	0.19713	0.68704	0.065(4)
H38C	0.24899	0.12534	0.71452	0.065(4)
H39A	0.15155	0.32659	0.78708	0.065(4)
H39B	0.25633	0.38911	0.78147	0.065(4)
H39C	0.18594	0.35362	0.72623	0.065(4)
H40A	0.34849	0.16944	0.80448	0.065(4)
H40B	0.25318	0.21708	0.83558	0.065(4)
H42A	0.52907	0.24131	0.81275	0.065(4)
H43A	0.64763	0.35352	0.86756	0.065(4)
H44A	0.58055	0.46737	0.93276	0.065(4)
H45A	0.39729	0.48228	0.94287	0.065(4)
H46A	0.27711	0.36762	0.89027	0.065(4)
H48C	0.55576	-0.12438	0.67799	0.065(4)
H48A	0.45871	-0.12025	0.63388	0.065(4)
H48B	0.43865	-0.16055	0.69297	0.065(4)
H50A	1.11463	0.44769	0.82651	0.065(4)
H50B	1.18001	0.53783	0.8545	0.065(4)
H50C	1.07417	0.50306	0.88403	0.065(4)
H52C	0	0	0.5	0.065(4)
H52A	-0.11787	-0.00478	0.52679	0.065(4)
H52B	-0.03469	-0.075	0.5425	0.065(4)

Tabelle 8.24: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$: Abstände [\AA]

Se1 - C1	1.987(9)
Se1 - Zn2	2.38(1)
Se1 - Zn1	2.38(1)
Se1 - Cu2	2.44(2)
Se1 - Cu1	2.45(2)
Se2 - C4	1.963(9)
Se2 - Zn3	2.39(1)
Se2 - Cu2	2.42(2)
Se2 - Zn2	2.42(2)
Se2 - Cu3	2.46(2)
Se3 - C7	1.99(1)
Se3 - Cu4	2.28(2)
Se3 - Cu3	2.31(2)
Se3 - Zn3	2.481(9)
Se3 - Zn4	2.486(8)
Se4 - C10	1.98(1)
Se4 - Zn4	2.40(1)
Se4 - Cu1	2.41(2)
Se4 - Zn1	2.43(1)
Se4 - Cu4	2.45(2)
Se5 - C13	1.996(9)
Se5 - Cu1	2.30(2)
Se5 - Cu3	2.39(2)
Se5 - Zn3	2.42(1)
Se5 - Zn1	2.47(1)
Se6 - C16	1.960(8)
Se6 - Cu2	2.29(2)
Se6 - Zn4	2.40(1)
Se6 - Cu4	2.43(2)
Se6 - Zn2	2.48(1)
Se7 - Zn3	2.618(3)
Se7 - Zn4	2.620(3)
Se7 - Zn2	2.620(3)
Se7 - Zn1	2.622(3)
Se7 - Cu3	2.902(5)
Se7 - Cu4	2.903(5)
Cu1 - Zn3	3.07(2)
Cu2 - Zn4	3.11(2)
C1 - C3	1.48(1)
C1 - C2	1.54(1)
C4 - C5	1.50(1)
C4 - C6	1.53(1)
C7 - C8	1.49(2)
C7 - C9	1.51(2)
C11 - C10	1.50(2)

Tabelle 8.24: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN (5)$: Abstände [\AA]

C12 - C10	1.53(2)
C14 - C13	1.48(2)
C15 - C13	1.50(2)
C17 - C16	1.51(1)
C18 - C16	1.52(1)
Se8 - Cu6	2.37(2)
Se8 - Cu5	2.38(1)
Se8 - Zn6	2.44(1)
Se8 - Zn5	2.45(1)
Se9 - Cu7	2.36(2)
Se9 - Zn6	2.41(1)
Se9 - Cu6	2.43(2)
Se9 - Zn7	2.44(1)
Se10 - C25	1.976(9)
Se10 - Cu7	2.32(2)
Se10 - Zn8	2.41(2)
Se10 - Cu8	2.42(3)
Se10 - Zn7	2.47(1)
Se11 - C28	2.02(1)
Se11 - Cu5	2.39(1)
Se11 - Zn8	2.39(2)
Se11 - Zn5	2.42(1)
Se11 - Cu8	2.45(3)
Se12 - C31	1.99(1)
Se12 - Zn7	2.386(9)
Se12 - Cu5	2.41(1)
Se12 - Zn5	2.424(9)
Se12 - Cu7	2.50(2)
Se13 - C34	1.98(1)
Se13 - Cu8	2.28(2)
Se13 - Cu6	2.37(2)
Se13 - Zn6	2.44(1)
Se13 - Zn8	2.48(1)
Se14 - Zn7	2.619(3)
Se14 - Zn8	2.620(3)
Se14 - Zn6	2.620(3)
Se14 - Zn5	2.622(3)
Se14 - Cu7	2.903(5)
Se14 - Cu6	2.903(5)
Zn5 - Zn7	2.96(1)
Zn5 - Zn8	3.00(1)
Zn5 - Zn6	3.03(1)
Zn6 - Zn8	3.04(1)
Zn6 - Zn7	3.04(1)
Zn6 - Cu8	3.11(2)

Tabelle 8.24: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Abstände [\AA]

Zn7 - Zn8	3.08(2)
C19 - Se8	1.99(1)
C19 - C20	1.44(2)
C19 - C21	1.48(2)
C22 - Se9	1.97(1)
C23 - C22	1.52(2)
C24 - C22	1.44(2)
C26 - C25	1.49(2)
C27 - C25	1.50(2)
C28 - C30	1.51(2)
C29 - C28	1.48(2)
C32 - C31	1.47(2)
C33 - C31	1.50(2)
C35 - C34	1.55(2)
C36 - C34	1.48(2)
Zn1 - Zn2	2.98(2)
Zn1 - Zn3	3.01(1)
Zn1 - Zn4	3.01(1)
C37 - N1	1.49(1)
C38 - N1	1.49(1)
C39 - N1	1.48(1)
C40 - N1	1.52(1)
C41 - C40	1.48(1)
C42 - C41	1.37(2)
C43 - C42	1.39(2)
C44 - C43	1.40(2)
C45 - C44	1.37(2)
C46 - C41	1.39(2)
C46 - C45	1.38(2)
Zn2 - Zn3	3.00(2)
Zn2 - Zn4	3.05(1)
C47 - N2	1.12(1)
C48 - C47	1.44(1)
Zn3 - Zn4	3.10(1)
C49 - N3	1.34(3)
C49 - C50	1.34(4)
C51 - N4	0.86(4)
C52 - C51	1.59(5)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Zn2 - Se1 - C1	103.4(4)
Zn1 - Se1 - C1	102.9(3)
Zn1 - Se1 - Zn2	77.5(2)
Cu2 - Se1 - C1	97.5(5)
Zn2 - Se1 - Cu2	7.5(3)
Zn1 - Se1 - Cu2	83.1(3)
Cu1 - Se1 - C1	97.4(4)
Cu1 - Se1 - Zn2	83.4(2)
Zn1 - Se1 - Cu1	7.2(2)
Cu1 - Se1 - Cu2	88.5(4)
Zn3 - Se2 - C4	101.0(3)
Cu2 - Se2 - C4	98.2(5)
Cu2 - Se2 - Zn3	84.5(2)
Zn2 - Se2 - C4	98.6(4)
Zn2 - Se2 - Zn3	77.0(2)
Zn2 - Se2 - Cu2	7.6(3)
Cu3 - Se2 - C4	95.8(5)
Zn3 - Se2 - Cu3	7.3(2)
Cu2 - Se2 - Cu3	90.3(3)
Zn2 - Se2 - Cu3	82.7(2)
Cu4 - Se3 - C7	97.4(6)
Cu3 - Se3 - C7	95.9(5)
Cu3 - Se3 - Cu4	87.7(4)
Zn3 - Se3 - C7	100.4(4)
Zn3 - Se3 - Cu4	82.7(3)
Zn3 - Se3 - Cu3	6.4(3)
Zn4 - Se3 - C7	100.8(4)
Zn4 - Se3 - Cu4	6.1(2)
Cu3 - Se3 - Zn4	82.4(2)
Zn3 - Se3 - Zn4	77.2(2)
Zn4 - Se4 - C10	101.5(4)
Cu1 - Se4 - C10	99.9(5)
Cu1 - Se4 - Zn4	84.6(2)
Zn1 - Se4 - C10	100.6(4)
Zn1 - Se4 - Zn4	77.2(2)
Zn1 - Se4 - Cu1	7.4(3)
Cu4 - Se4 - C10	95.1(5)
Zn4 - Se4 - Cu4	7.6(3)
Cu1 - Se4 - Cu4	89.7(3)
Zn1 - Se4 - Cu4	82.3(2)
Cu1 - Se5 - C13	97.4(5)
Cu3 - Se5 - C13	99.1(5)
Cu1 - Se5 - Cu3	88.5(3)
Zn3 - Se5 - C13	99.9(4)
Cu1 - Se5 - Zn3	81.0(2)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Zn3 - Se5 - Cu3	7.5(3)
Zn1 - Se5 - C13	101.7(4)
Zn1 - Se5 - Cu1	6.3(3)
Zn1 - Se5 - Cu3	83.3(2)
Zn1 - Se5 - Zn3	75.8(2)
Cu2 - Se6 - C16	99.5(6)
Zn4 - Se6 - C16	99.4(3)
Cu2 - Se6 - Zn4	82.8(3)
Cu4 - Se6 - C16	98.5(5)
Cu2 - Se6 - Cu4	90.6(3)
Zn4 - Se6 - Cu4	7.8(3)
Zn2 - Se6 - C16	103.4(4)
Zn2 - Se6 - Cu2	6.3(3)
Zn2 - Se6 - Zn4	77.4(2)
Zn2 - Se6 - Cu4	85.2(2)
Zn3 - Se7 - Zn3	180
Zn3 - Se7 - Zn4	107.4(3)
Zn3 - Se7 - Zn4	72.6(3)
Zn4 - Se7 - Zn4	180
Zn2 - Se7 - Zn3	110.2(4)
Zn2 - Se7 - Zn3	69.8(4)
Zn2 - Se7 - Zn4	108.7(3)
Zn2 - Se7 - Zn4	71.3(3)
Zn2 - Se7 - Zn2	180
Zn1 - Se7 - Zn3	70.0(3)
Zn1 - Se7 - Zn3	110.0(3)
Zn1 - Se7 - Zn4	70.2(3)
Zn1 - Se7 - Zn4	109.8(3)
Zn1 - Se7 - Zn2	69.4(4)
Zn1 - Se7 - Zn2	110.6(4)
Zn1 - Se7 - Zn1	180
Zn3 - Se7 - Cu3	177.2(6)
Zn3 - Se7 - Cu3	2.8(6)
Cu3 - Se7 - Zn4	69.7(4)
Cu3 - Se7 - Zn4	110.3(4)
Zn2 - Se7 - Cu3	71.3(5)
Zn2 - Se7 - Cu3	108.7(5)
Zn1 - Se7 - Cu3	108.7(4)
Zn1 - Se7 - Cu3	71.3(4)
Cu3 - Se7 - Cu3	180
Zn3 - Se7 - Cu4	110.7(4)
Zn3 - Se7 - Cu4	69.3(4)
Zn4 - Se7 - Cu4	3.4(5)
Zn4 - Se7 - Cu4	176.6(5)
Zn2 - Se7 - Cu4	106.2(5)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Zn2 - Se7 - Cu4	73.8(5)
Zn1 - Se7 - Cu4	71.0(5)
Zn1 - Se7 - Cu4	109.0(5)
Cu3 - Se7 - Cu4	66.5(5)
Cu3 - Se7 - Cu4	113.5(5)
Cu4 - Se7 - Cu4	180
Se4 - Cu1 - Se5	122.2(7)
Se1 - Cu1 - Se5	119.8(7)
Se1 - Cu1 - Se4	115.2(7)
Se5 - Cu1 - Se7	98.3(4)
Se4 - Cu1 - Se7	94.5(4)
Se1 - Cu1 - Se7	93.5(4)
Se5 - Cu1 - Zn3	51.2(3)
Se4 - Cu1 - Zn3	100.9(5)
Se1 - Cu1 - Zn3	132.4(5)
Se7 - Cu1 - Zn3	51.9(2)
Se2 - Cu2 - Se6	121.9(9)
Se1 - Cu2 - Se6	120(1)
Se1 - Cu2 - Se2	115.3(7)
Se6 - Cu2 - Se7	97.1(5)
Se2 - Cu2 - Se7	94.6(5)
Se1 - Cu2 - Se7	93.8(5)
Se6 - Cu2 - Zn4	50.1(3)
Se2 - Cu2 - Zn4	101.1(7)
Se1 - Cu2 - Zn4	132.1(7)
Se7 - Cu2 - Zn4	51.5(2)
Se3 - Cu3 - Se5	122.6(8)
Se2 - Cu3 - Se3	117.5(8)
Se2 - Cu3 - Se5	116.8(7)
Se3 - Cu3 - Se7	97.3(4)
Se5 - Cu3 - Se7	96.4(5)
Se2 - Cu3 - Se7	93.8(4)
Se3 - Cu4 - Se6	122.0(9)
Se3 - Cu4 - Se4	121.9(9)
Se4 - Cu4 - Se6	113.6(7)
Se3 - Cu4 - Se7	98.2(4)
Se6 - Cu4 - Se7	94.0(5)
Se4 - Cu4 - Se7	93.6(4)
C2 - C1 - C3	113.5(8)
Se1 - C1 - C3	110.2(7)
Se1 - C1 - C2	108.2(7)
C5 - C4 - C6	111.8(8)
Se2 - C4 - C5	111.0(7)
Se2 - C4 - C6	109.7(6)
C8 - C7 - C9	111.3(9)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Se3 - C7 - C8	110.0(7)
Se3 - C7 - C9	110.2(7)
C12 - C10 - C11	114(1)
Se4 - C10 - C11	109.8(8)
Se4 - C10 - C12	109.4(9)
C15 - C13 - C14	111(1)
Se5 - C13 - C14	110.1(8)
Se5 - C13 - C15	109.5(7)
C18 - C16 - C17	112.1(8)
Se6 - C16 - C17	109.4(6)
Se6 - C16 - C18	109.7(6)
C19 - Se8 - Cu6	96.1(6)
C19 - Se8 - Cu5	98.8(5)
Cu5 - Se8 - Cu6	88.2(4)
C19 - Se8 - Zn6	100.7(4)
Zn6 - Se8 - Cu6	6.7(2)
Cu5 - Se8 - Zn6	82.8(2)
C19 - Se8 - Zn5	101.9(4)
Zn5 - Se8 - Cu6	82.2(3)
Zn5 - Se8 - Cu5	6.5(2)
Zn5 - Se8 - Zn6	76.6(2)
C22 - Se9 - Cu7	96.2(5)
C22 - Se9 - Zn6	104.2(5)
Zn6 - Se9 - Cu7	82.2(2)
C22 - Se9 - Cu6	100.3(6)
Cu6 - Se9 - Cu7	88.2(4)
Zn6 - Se9 - Cu6	6.8(2)
C22 - Se9 - Zn7	103.1(4)
Zn7 - Se9 - Cu7	7.6(4)
Zn6 - Se9 - Zn7	77.7(2)
Cu6 - Se9 - Zn7	84.0(2)
C25 - Se10- Cu7	100.4(5)
C25 - Se10- Zn8	103.6(4)
Cu7 - Se10- Zn8	85.1(2)
C25 - Se10- Cu8	97.0(6)
Cu7 - Se10- Cu8	89.9(4)
Zn8 - Se10- Cu8	7.6(4)
C25 - Se10- Zn7	101.7(4)
Zn7 - Se10- Cu7	6.9(4)
Zn7 - Se10- Zn8	78.2(2)
Zn7 - Se10- Cu8	83.0(3)
C28 - Se11- Cu5	100.8(4)
C28 - Se11- Zn8	100.3(5)
Cu5 - Se11- Zn8	82.9(2)
C28 - Se11- Zn5	105.0(4)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Zn5 - Se11- Cu5	6.7(2)
Zn5 - Se11- Zn8	77.1(2)
C28 - Se11- Cu8	98.2(6)
Cu5 - Se11- Cu8	90.3(3)
Zn8 - Se11- Cu8	7.5(3)
Zn5 - Se11- Cu8	84.6(2)
C31 - Se12- Zn7	103.7(4)
C31 - Se12- Cu5	98.8(4)
Cu5 - Se12- Zn7	82.5(2)
C31 - Se12- Zn5	102.3(4)
Zn5 - Se12- Zn7	76.1(2)
Zn5 - Se12- Cu5	6.7(2)
C31 - Se12- Cu7	100.6(5)
Zn7 - Se12- Cu7	7.2(2)
Cu5 - Se12- Cu7	89.4(3)
Zn5 - Se12- Cu7	83.1(2)
C34 - Se13- Cu8	98.5(8)
C34 - Se13- Cu6	99.1(6)
Cu6 - Se13- Cu8	88.6(5)
C34 - Se13- Zn6	101.6(4)
Zn6 - Se13- Cu8	82.2(4)
Zn6 - Se13- Cu6	6.7(3)
C34 - Se13- Zn8	101.3(5)
Zn8 - Se13- Cu8	6.2(3)
Cu6 - Se13- Zn8	82.8(3)
Zn6 - Se13- Zn8	76.3(3)
Zn7 - Se14- Zn7	180.000(1)
Zn7 - Se14- Zn8	108.1(5)
Zn7 - Se14- Zn8	71.9(5)
Zn8 - Se14- Zn8	180.000(2)
Zn6 - Se14- Zn7	70.9(4)
Zn6 - Se14- Zn7	109.1(4)
Zn6 - Se14- Zn8	70.8(4)
Zn6 - Se14- Zn8	109.2(4)
Zn6 - Se14- Zn6	180.000(3)
Zn5 - Se14- Zn7	68.9(3)
Zn5 - Se14- Zn7	111.1(3)
Zn5 - Se14- Zn8	69.9(4)
Zn5 - Se14- Zn8	110.1(4)
Zn5 - Se14- Zn6	109.3(4)
Zn5 - Se14- Zn6	70.7(4)
Zn5 - Se14- Zn5	180
Zn7 - Se14- Cu7	176.7(5)
Zn7 - Se14- Cu7	3.3(5)
Cu7 - Se14- Zn8	70.6(5)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Cu7 - Se14- Zn8	109.4(6)
Zn6 - Se14- Cu7	111.1(5)
Zn6 - Se14- Cu7	68.9(5)
Zn5 - Se14- Cu7	107.8(4)
Zn5 - Se14- Cu7	72.2(4)
Cu7 - Se14- Cu7	180.000(2)
Cu6 - Se14- Zn7	72.0(5)
Cu6 - Se14- Zn7	108.0(5)
Cu6 - Se14- Zn8	70.7(5)
Cu6 - Se14- Zn8	109.3(5)
Zn6 - Se14- Cu6	1.2(7)
Zn6 - Se14- Cu6	178.8(7)
Zn5 - Se14- Cu6	110.3(5)
Zn5 - Se14- Cu6	69.7(5)
Cu6 - Se14- Cu7	110.0(6)
Cu6 - Se14- Cu7	70.0(6)
Cu6 - Se14- Cu6	180.000(4)
Se12 - Zn5 - Se11	114.2(4)
Se12 - Zn5 - Se8	116.2(4)
Se11 - Zn5 - Se8	117.1(4)
Se14 - Zn5 - Se12	102.7(3)
Se14 - Zn5 - Se11	101.1(3)
Se14 - Zn5 - Se8	102.0(3)
Se12 - Zn5 - Zn7	51.4(2)
Se11 - Zn5 - Zn7	101.8(4)
Se8 - Zn5 - Zn7	138.9(4)
Se14 - Zn5 - Zn7	55.5(2)
Se12 - Zn5 - Zn8	138.4(4)
Se11 - Zn5 - Zn8	51.0(3)
Se8 - Zn5 - Zn8	103.5(4)
Se14 - Zn5 - Zn8	55.0(2)
Zn7 - Zn5 - Zn8	90.5(3)
Se12 - Zn5 - Zn6	104.6(4)
Se11 - Zn5 - Zn6	138.5(4)
Se8 - Zn5 - Zn6	51.6(2)
Se14 - Zn5 - Zn6	54.6(2)
Zn6 - Zn5 - Zn7	90.7(3)
Zn6 - Zn5 - Zn8	90.0(4)
Se11 - Cu5 - Se8	121.5(5)
Se12 - Cu5 - Se8	119.8(6)
Se12 - Cu5 - Se11	116.2(5)
Se14 - Cu5 - Se8	96.0(3)
Se14 - Cu5 - Se11	94.4(3)
Se14 - Cu5 - Se12	95.4(3)
Se13 - Zn6 - Se9	114.5(5)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Se8 - Zn6 - Se9	117.6(4)
Se13 - Zn6 - Se8	115.1(5)
Se14 - Zn6 - Se9	101.8(4)
Se14 - Zn6 - Se13	102.4(3)
Se14 - Zn6 - Se8	102.1(4)
Se9 - Zn6 - Zn5	139.6(4)
Se13 - Zn6 - Zn5	103.3(4)
Se8 - Zn6 - Zn5	51.7(3)
Se14 - Zn6 - Zn5	54.7(2)
Se9 - Zn6 - Zn8	101.5(5)
Se13 - Zn6 - Zn8	52.4(2)
Se8 - Zn6 - Zn8	138.7(5)
Se14 - Zn6 - Zn8	54.6(2)
Zn5 - Zn6 - Zn8	90.1(3)
Se9 - Zn6 - Zn7	51.6(3)
Se13 - Zn6 - Zn7	137.8(5)
Se8 - Zn6 - Zn7	105.0(4)
Se14 - Zn6 - Zn7	54.5(2)
Zn5 - Zn6 - Zn7	90.8(3)
Zn7 - Zn6 - Zn8	88.5(3)
Se9 - Zn6 - Cu8	102.4(7)
Se13 - Zn6 - Cu8	46.8(3)
Se8 - Zn6 - Cu8	139.3(7)
Se14 - Zn6 - Cu8	60.2(3)
Zn5 - Zn6 - Cu8	93.0(6)
Zn8 - Zn6 - Cu8	5.8(4)
Zn7 - Zn6 - Cu8	93.6(5)
Se13 - Cu6 - Se8	120.9(9)
Se13 - Cu6 - Se9	116.6(9)
Se8 - Cu6 - Se9	119.8(8)
Se14 - Cu6 - Se13	96.4(5)
Se14 - Cu6 - Se8	96.2(5)
Se14 - Cu6 - Se9	93.7(5)
Se12 - Zn7 - Se9	116.2(4)
Se12 - Zn7 - Se10	116.5(5)
Se10 - Zn7 - Se9	115.6(4)
Se14 - Zn7 - Se12	103.8(3)
Se14 - Zn7 - Se9	100.9(3)
Se14 - Zn7 - Se10	99.7(3)
Se12 - Zn7 - Zn5	52.5(2)
Se9 - Zn7 - Zn5	103.4(4)
Se10 - Zn7 - Zn5	137.8(5)
Se14 - Zn7 - Zn5	55.6(2)
Se12 - Zn7 - Zn6	140.0(4)
Se9 - Zn7 - Zn6	50.7(3)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Se10 - Zn7 - Zn6	101.3(4)
Se14 - Zn7 - Zn6	54.5(2)
Zn5 - Zn7 - Zn6	90.8(3)
Se12 - Zn7 - Zn8	105.2(4)
Se9 - Zn7 - Zn8	136.2(4)
Se10 - Zn7 - Zn8	50.0(3)
Se14 - Zn7 - Zn8	54.1(2)
Zn5 - Zn7 - Zn8	90.6(3)
Zn6 - Zn7 - Zn8	88.6(3)
Se10 - Cu7 - Se9	125.1(7)
Se12 - Cu7 - Se10	117.9(8)
Se12 - Cu7 - Se9	114.9(8)
Se14 - Cu7 - Se10	95.7(5)
Se14 - Cu7 - Se9	95.1(5)
Se14 - Cu7 - Se12	93.5(4)
Se11 - Zn8 - Se10	118.2(4)
Se13 - Zn8 - Se11	115.1(6)
Se13 - Zn8 - Se10	114.8(6)
Se14 - Zn8 - Se11	102.0(4)
Se14 - Zn8 - Se10	101.4(4)
Se14 - Zn8 - Se13	101.3(3)
Se11 - Zn8 - Zn5	51.9(3)
Se10 - Zn8 - Zn5	104.0(4)
Se13 - Zn8 - Zn5	138.5(6)
Se14 - Zn8 - Zn5	55.1(2)
Se11 - Zn8 - Zn6	102.3(6)
Se10 - Zn8 - Zn6	137.2(6)
Se13 - Zn8 - Zn6	51.3(3)
Se14 - Zn8 - Zn6	54.6(2)
Zn5 - Zn8 - Zn6	90.1(4)
Se11 - Zn8 - Zn7	140.3(4)
Se10 - Zn8 - Zn7	51.8(3)
Se13 - Zn8 - Zn7	101.6(5)
Se14 - Zn8 - Zn7	54.0(2)
Zn5 - Zn8 - Zn7	90.6(3)
Zn6 - Zn8 - Zn7	88.6(3)
Se13 - Cu8 - Se10	122(1)
Se13 - Cu8 - Se11	120(1)
Se11 - Cu8 - Se10	115.4(9)
Se14 - Cu8 - Se13	98.3(6)
Se14 - Cu8 - Se10	93.5(7)
Se14 - Cu8 - Se11	93.0(6)
Se13 - Cu8 - Zn6	51.1(4)
Se10 - Cu8 - Zn6	132.8(9)
Se11 - Cu8 - Zn6	99.0(9)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Se14 - Cu8 - Zn6	51.6(3)
C21 - C19 - C20	115(1)
C20 - C19 - Se8	110(1)
C21 - C19 - Se8	108.7(9)
C24 - C22 - C23	112(1)
C24 - C22 - Se9	110(1)
C23 - C22 - Se9	108.7(9)
C27 - C25 - C26	112.7(9)
Se10 - C25 - C26	108.5(7)
Se10 - C25 - C27	110.0(8)
C29 - C28 - C30	114(1)
Se11 - C28 - C29	107.3(9)
Se11 - C28 - C30	108.7(9)
C33 - C31 - C32	112(1)
Se12 - C31 - C32	109.3(8)
Se12 - C31 - C33	109.3(9)
C36 - C34 - C35	110.8(9)
Se13 - C34 - C36	111.2(9)
Se13 - C34 - C35	109.9(9)
Se1 - Zn1 - Se4	116.9(4)
Se1 - Zn1 - Se5	115.8(4)
Se4 - Zn1 - Se5	114.5(4)
Se1 - Zn1 - Se7	102.8(3)
Se4 - Zn1 - Se7	101.5(3)
Se5 - Zn1 - Se7	101.9(3)
Se1 - Zn1 - Zn2	51.2(3)
Se4 - Zn1 - Zn2	138.0(4)
Se5 - Zn1 - Zn2	105.2(4)
Se7 - Zn1 - Zn2	55.3(2)
Se1 - Zn1 - Zn3	139.1(4)
Se4 - Zn1 - Zn3	102.0(4)
Se5 - Zn1 - Zn3	51.3(2)
Se7 - Zn1 - Zn3	54.9(2)
Zn2 - Zn1 - Zn3	91.7(3)
Se1 - Zn1 - Zn4	105.4(4)
Se4 - Zn1 - Zn4	50.9(2)
Se5 - Zn1 - Zn4	136.8(4)
Se7 - Zn1 - Zn4	54.9(2)
Zn2 - Zn1 - Zn4	90.5(3)
Zn3 - Zn1 - Zn4	89.1(3)
C39 - N1 - C37	109.6(7)
C39 - N1 - C38	106.8(8)
C38 - N1 - C37	109.3(8)
C39 - N1 - C40	111.3(7)
C37 - N1 - C40	111.1(8)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

C38 - N1 - C40	108.6(7)
C41 - C40 - N1	113.6(7)
C46 - C41 - C42	120(1)
C42 - C41 - C40	121.1(9)
C46 - C41 - C40	119.2(9)
C43 - C42 - C41	119(1)
C44 - C43 - C42	120(1)
C45 - C44 - C43	121(1)
C46 - C45 - C44	118(1)
C45 - C46 - C41	122(1)
Se1 - Zn2 - Se2	117.7(4)
Se1 - Zn2 - Se6	115.5(6)
Se2 - Zn2 - Se6	114.5(5)
Se1 - Zn2 - Se7	103.0(4)
Se2 - Zn2 - Se7	102.3(4)
Se6 - Zn2 - Se7	100.3(3)
Se1 - Zn2 - Zn1	51.3(3)
Se2 - Zn2 - Zn1	139.4(4)
Se6 - Zn2 - Zn1	103.5(5)
Se7 - Zn2 - Zn1	55.3(2)
Se1 - Zn2 - Zn3	107.0(4)
Se2 - Zn2 - Zn3	51.1(3)
Se6 - Zn2 - Zn3	135.1(5)
Se7 - Zn2 - Zn3	55.1(2)
Zn1 - Zn2 - Zn3	91.7(3)
Se1 - Zn2 - Zn4	138.0(6)
Se2 - Zn2 - Zn4	102.6(5)
Se6 - Zn2 - Zn4	50.1(3)
Se7 - Zn2 - Zn4	54.3(2)
Zn1 - Zn2 - Zn4	90.5(3)
Zn3 - Zn2 - Zn4	88.5(3)
C48 - C47 - N2	180(1)
Se2 - Zn3 - Se5	118.0(4)
Se2 - Zn3 - Se3	113.6(4)
Se3 - Zn3 - Se5	114.6(4)
Se2 - Zn3 - Se7	103.0(3)
Se5 - Zn3 - Se7	103.5(3)
Se3 - Zn3 - Se7	101.0(3)
Se2 - Zn3 - Zn2	51.9(3)
Se5 - Zn3 - Zn2	141.6(4)
Se3 - Zn3 - Zn2	101.7(4)
Se7 - Zn3 - Zn2	55.1(2)
Se2 - Zn3 - Zn1	106.5(4)
Se5 - Zn3 - Zn1	52.9(2)
Se3 - Zn3 - Zn1	137.4(4)

Tabelle 8.25: $(BnMe_3N)[Zn_5Cu_3(Se^iPr)_{12}Se] \cdot 2.5 MeCN$ (5): Winkel [°]

Se7 - Zn3 - Zn1	55.0(2)
Zn1 - Zn3 - Zn2	91.8(3)
Se2 - Zn3 - Cu1	105.9(4)
Se5 - Zn3 - Cu1	47.8(3)
Se3 - Zn3 - Cu1	139.6(5)
Se7 - Zn3 - Cu1	60.9(3)
Cu1 - Zn3 - Zn2	95.9(3)
Zn1 - Zn3 - Cu1	5.8(3)
Se2 - Zn3 - Zn4	136.8(4)
Se5 - Zn3 - Zn4	103.7(4)
Se3 - Zn3 - Zn4	51.5(2)
Se7 - Zn3 - Zn4	53.7(1)
Zn2 - Zn3 - Zn4	88.6(3)
Zn1 - Zn3 - Zn4	89.2(3)
Cu1 - Zn3 - Zn4	93.4(4)
C50 - C49 - N3	163
Se4 - Zn4 - Se6	116.9(3)
Se3 - Zn4 - Se4	115.8(4)
Se3 - Zn4 - Se6	114.8(4)
Se4 - Zn4 - Se7	102.6(3)
Se6 - Zn4 - Se7	102.4(3)
Se3 - Zn4 - Se7	100.8(2)
Se4 - Zn4 - Zn1	51.9(2)
Se6 - Zn4 - Zn1	139.9(3)
Se3 - Zn4 - Zn1	102.7(4)
Se7 - Zn4 - Zn1	55.0(2)
Se4 - Zn4 - Zn2	104.8(4)
Se6 - Zn4 - Zn2	52.4(2)
Se3 - Zn4 - Zn2	136.7(4)
Se7 - Zn4 - Zn2	54.4(2)
Zn1 - Zn4 - Zn2	90.5(3)
Se4 - Zn4 - Zn3	138.0(4)
Se6 - Zn4 - Zn3	102.9(4)
Se3 - Zn4 - Zn3	51.3(2)
Se7 - Zn4 - Zn3	53.7(2)
Zn1 - Zn4 - Zn3	89.2(3)
Zn2 - Zn4 - Zn3	88.6(3)
Se4 - Zn4 - Cu2	104.6(5)
Se6 - Zn4 - Cu2	47.1(3)
Se3 - Zn4 - Cu2	138.6(6)
Se7 - Zn4 - Cu2	60.2(2)
Zn1 - Zn4 - Cu2	95.0(4)
Zn2 - Zn4 - Cu2	5.9(3)
Cu2 - Zn4 - Zn3	92.5(4)
C52 - C51 - N4	172

8.1.6 Strukturparameter von $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (6)**Tabelle 8.26:** $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (6): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Mo1	0	0	0.5	0.0326(2)
Mn1	0.0861(1)	-0.15718(8)	0.41504(5)	0.0477(3)
S1	0.1549(1)	-0.1998(1)	0.53113(8)	0.0398(3)
S2	-0.1358(2)	-0.0712(1)	0.46170(9)	0.0455(4)
S3	0.1103(2)	0.0244(1)	0.37511(8)	0.0438(4)
S4	0.1614(2)	-0.2695(2)	0.3369(1)	0.0716(6)
C1	0.3235(6)	-0.2101(5)	0.5173(3)	0.048(1)
C2	0.4067(7)	-0.3063(6)	0.4870(4)	0.066(2)
C3	0.3638(7)	-0.2230(7)	0.5879(4)	0.065(2)
C4	-0.1779(7)	-0.1796(6)	0.5368(4)	0.064(2)
C5	-0.3116(8)	-0.1299(8)	0.5671(5)	0.086(3)
C6	-0.1578(9)	-0.2783(7)	0.5118(6)	0.095(3)
C7	-0.0039(7)	0.1227(6)	0.3094(3)	0.057(2)
C8	0.043(1)	0.2155(8)	0.2664(5)	0.101(3)
C9	-0.0222(9)	0.0657(8)	0.2625(5)	0.089(3)
C10	0.264(1)	-0.4129(8)	0.3815(5)	0.104(4)
C11	0.308(1)	-0.4882(8)	0.3386(6)	0.103(3)
C12	0.218(1)	-0.4596(8)	0.4569(6)	0.104(3)
Mo2	0.5	0.5	0	0.0362(2)
Mn2	0.62197(9)	0.66117(8)	-0.02457(5)	0.0470(3)
S5	0.4322(2)	0.6995(2)	-0.07718(9)	0.0435(4)
S5A	0.400(2)	0.664(1)	0.0502(9)	0.054(4)
S6	0.5385(2)	0.5684(2)	0.09251(9)	0.0421(4)
S6A	0.700(1)	0.467(1)	0.0477(8)	0.042(4)
S7	0.7253(2)	0.4791(1)	-0.05082(9)	0.0400(4)
S7A	0.562(2)	0.629(1)	-0.1140(9)	0.053(4)
S8	0.6923(2)	0.8102(2)	-0.0505(1)	0.0609(5)
C13	0.2940(7)	0.7958(6)	-0.0314(5)	0.064(2)
C14	0.1784(9)	0.8231(8)	-0.0633(7)	0.106(4)
C15	0.3181(8)	0.9005(7)	-0.0411(5)	0.079(2)
C16	0.6750(5)	0.4578(5)	0.1421(3)	0.043(1)
C17	0.7656(7)	0.5105(6)	0.1459(4)	0.062(2)
C18	0.6287(8)	0.4000(7)	0.2142(4)	0.068(2)
C19	0.7482(7)	0.5000(6)	-0.1488(4)	0.059(2)
C20	0.776(2)	0.593(1)	-0.1881(7)	0.23(1)

Tabelle 8.26: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

C21	0.845(2)	0.398(1)	-0.1633(6)	0.31(2)
C22	0.8546(9)	0.754(1)	-0.0252(7)	0.113(4)
C23	0.9424(7)	0.6599(7)	-0.0489(5)	0.077(2)
C24	0.871(1)	0.785(1)	0.0284(9)	0.185(8)
N	0.4223(5)	0.8597(5)	0.1832(3)	0.056(1)
C25	0.5177(7)	0.8896(7)	0.1263(4)	0.067(2)
C26	0.3167(8)	0.8626(7)	0.1500(4)	0.068(2)
C27	0.4814(8)	0.7446(6)	0.2306(4)	0.068(2)
C28	0.3618(6)	0.9477(6)	0.2267(3)	0.052(2)
C29	0.4547(6)	0.9612(6)	0.2611(3)	0.052(2)
C30	0.4949(8)	0.8912(7)	0.3262(4)	0.067(2)
C31	0.5763(9)	0.9070(8)	0.3594(5)	0.083(3)
C32	0.6145(8)	0.9950(9)	0.3276(5)	0.083(3)
C33	0.5720(8)	1.0706(8)	0.2628(5)	0.076(2)
C34	0.4920(7)	1.0527(7)	0.2303(4)	0.062(2)
C35	-0.098(1)	-0.149(1)	0.2129(8)	0.128(5)
C36	-0.154(1)	-0.215(1)	0.2160(9)	0.067(4)
N2	-0.199(1)	-0.272(1)	0.2191(9)	0.101(6)
C36A	-0.018(2)	-0.119(2)	0.151(2)	0.09(1)
N2A	0.046(2)	-0.092(2)	0.107(1)	0.080(7)
C37	0.124(2)	-0.490(2)	0.6492(10)	0.27(1)
C38	0.254(6)	-0.589(4)	0.659(3)	0.45(4)
N3	0.328(3)	-0.534(1)	0.6445(6)	0.23(1)

Tabelle 8.27: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo1	0.0338(4)	0.0288(3)	0.0339(4)	-0.0057(3)	-0.0077(3)	-0.0105(3)
Mn1	0.0524(6)	0.0441(5)	0.0481(6)	-0.0185(4)	-0.0102(4)	-0.0119(4)
S1	0.0408(8)	0.0303(7)	0.0415(8)	-0.0059(6)	-0.0064(6)	-0.0085(6)
S2	0.0452(8)	0.0411(8)	0.0549(9)	-0.0115(7)	-0.0164(7)	-0.0159(7)
S3	0.0412(8)	0.0432(8)	0.0393(8)	-0.0081(6)	-0.0052(6)	-0.0102(7)
S4	0.083(1)	0.064(1)	0.061(1)	-0.0325(10)	-0.020(1)	-0.001(1)
C1	0.035(3)	0.041(3)	0.051(4)	-0.002(3)	-0.011(3)	-0.004(3)
C2	0.050(4)	0.061(5)	0.061(4)	-0.012(4)	-0.005(3)	-0.001(3)
C3	0.052(4)	0.067(5)	0.067(5)	-0.015(4)	-0.024(4)	-0.008(4)
C4	0.064(5)	0.055(4)	0.081(5)	-0.009(4)	-0.015(4)	-0.034(4)
C5	0.072(6)	0.095(7)	0.104(7)	-0.022(6)	0.002(5)	-0.053(5)
C6	0.090(7)	0.064(5)	0.145(9)	-0.020(6)	-0.016(6)	-0.046(5)

Tabelle 8.27: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

C7	0.052(4)	0.060(4)	0.036(3)	-0.002(3)	-0.004(3)	-0.007(3)
C8	0.130(9)	0.072(6)	0.070(6)	0.018(5)	-0.032(6)	-0.027(6)
C9	0.090(6)	0.103(7)	0.060(5)	-0.012(5)	-0.041(5)	-0.015(5)
C10	0.16(1)	0.063(6)	0.078(6)	-0.017(5)	-0.009(7)	-0.035(6)
C11	0.096(7)	0.069(6)	0.117(8)	-0.036(6)	-0.002(6)	-0.001(5)
C12	0.125(9)	0.065(6)	0.118(9)	-0.028(6)	-0.007(7)	-0.033(6)
Mo2	0.0288(3)	0.0449(4)	0.0317(4)	-0.0138(3)	-0.0080(3)	-0.0052(3)
Mn2	0.0458(5)	0.0459(5)	0.0465(5)	-0.0137(4)	-0.0180(4)	-0.0066(4)
S5	0.0384(9)	0.0474(10)	0.0381(9)	-0.0044(7)	-0.0127(7)	-0.0106(7)
S6	0.0344(8)	0.0521(10)	0.0368(8)	-0.0183(7)	-0.0087(7)	-0.0054(7)
S7	0.0313(8)	0.0473(9)	0.0386(8)	-0.0134(7)	-0.0046(6)	-0.0102(7)
S8	0.0439(9)	0.052(1)	0.088(1)	-0.0205(9)	-0.0236(9)	-0.0092(8)
C13	0.051(4)	0.044(4)	0.084(5)	-0.007(4)	-0.020(4)	-0.006(3)
C14	0.060(5)	0.083(7)	0.17(1)	-0.047(7)	-0.035(6)	-0.004(5)
C15	0.073(6)	0.071(5)	0.083(6)	-0.023(5)	-0.015(5)	-0.012(4)
C16	0.036(3)	0.055(4)	0.035(3)	-0.013(3)	-0.014(2)	-0.006(3)
C17	0.055(4)	0.062(4)	0.067(5)	-0.008(4)	-0.026(4)	-0.019(4)
C18	0.070(5)	0.087(6)	0.047(4)	-0.007(4)	-0.012(4)	-0.034(4)
C19	0.053(4)	0.072(5)	0.051(4)	-0.024(4)	0.008(3)	-0.024(4)
C20	0.48(3)	0.25(2)	0.103(10)	-0.11(1)	0.13(1)	-0.29(2)
C21	0.34(3)	0.26(2)	0.051(7)	-0.059(10)	-0.02(1)	0.18(2)
C22	0.057(5)	0.140(9)	0.17(1)	-0.088(9)	-0.056(6)	-0.001(6)
C23	0.051(4)	0.089(6)	0.090(6)	-0.036(5)	-0.019(4)	-0.009(4)
C24	0.062(7)	0.29(2)	0.27(2)	-0.22(2)	-0.037(9)	-0.005(9)
N	0.052(3)	0.057(3)	0.051(3)	-0.020(3)	-0.006(3)	-0.007(3)
C25	0.059(5)	0.082(5)	0.055(4)	-0.026(4)	0.006(3)	-0.023(4)
C26	0.068(5)	0.074(5)	0.065(5)	-0.030(4)	-0.020(4)	-0.016(4)
C27	0.074(5)	0.050(4)	0.068(5)	-0.017(4)	-0.015(4)	-0.008(4)
C28	0.046(4)	0.056(4)	0.044(3)	-0.021(3)	-0.002(3)	-0.005(3)
C29	0.046(4)	0.065(4)	0.038(3)	-0.017(3)	0.001(3)	-0.015(3)
C30	0.078(5)	0.081(5)	0.040(4)	-0.010(4)	-0.013(4)	-0.031(4)
C31	0.100(7)	0.098(7)	0.060(5)	-0.012(5)	-0.033(5)	-0.042(6)
C32	0.070(6)	0.123(8)	0.079(6)	-0.042(6)	-0.014(5)	-0.043(6)
C33	0.074(6)	0.087(6)	0.076(6)	-0.026(5)	0.000(4)	-0.038(5)
C34	0.058(4)	0.072(5)	0.055(4)	-0.020(4)	-0.005(3)	-0.020(4)
C35	0.089(9)	0.11(1)	0.16(1)	-0.055(9)	-0.045(9)	0.016(7)
C36	0.053(8)	0.059(8)	0.09(1)	-0.015(7)	-0.015(7)	-0.018(7)
N2	0.10(1)	0.10(1)	0.12(1)	-0.016(9)	-0.021(9)	-0.050(9)
C36A	0.05(1)	0.09(2)	0.17(3)	-0.09(2)	-0.05(1)	0.02(1)
N2A	0.05(1)	0.09(2)	0.10(2)	-0.03(1)	-0.01(1)	-0.02(1)
C37	0.33(4)	0.20(2)	0.16(2)	0.07(2)	0.02(2)	-0.08(2)
C38	0.62(9)	0.29(5)	0.45(6)	-0.20(4)	-0.20(6)	0.00(5)
N3	0.53(4)	0.096(9)	0.066(6)	0.020(6)	-0.07(1)	-0.14(2)

Tabelle 8.28: $(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN}$ (**6**): Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H1A	0.33	-0.14305	0.4827	0.126(4)
H2A	0.49409	-0.31244	0.4781	0.126(4)
H2B	0.39985	-0.37294	0.52191	0.126(4)
H2C	0.37716	-0.2975	0.44329	0.126(4)
H3A	0.45052	-0.22771	0.58097	0.126(4)
H3B	0.30959	-0.15941	0.60523	0.126(4)
H3C	0.35693	-0.29016	0.62208	0.126(4)
H4A	-0.12283	-0.20529	0.57362	0.126(4)
H5A	-0.33304	-0.18596	0.60637	0.126(4)
H5B	-0.32178	-0.068	0.58364	0.126(4)
H5C	-0.36697	-0.10398	0.53044	0.126(4)
H6A	-0.17983	-0.33436	0.55084	0.126(4)
H6B	-0.21189	-0.25277	0.47458	0.126(4)
H6C	-0.07045	-0.30999	0.49355	0.126(4)
H7A	-0.08507	0.15541	0.33423	0.126(4)
H8A	-0.01305	0.26897	0.23095	0.126(4)
H8B	0.04999	0.25258	0.29765	0.126(4)
H8C	0.12601	0.18222	0.24312	0.126(4)
H9A	-0.08284	0.11693	0.22884	0.126(4)
H9B	0.05876	0.03392	0.23711	0.126(4)
H9C	-0.05143	0.00684	0.29237	0.126(4)
H10A	0.34174	-0.40543	0.38416	0.126(4)
H11A	0.35954	-0.55981	0.36692	0.126(4)
H11B	0.23502	-0.49384	0.32779	0.126(4)
H11C	0.35767	-0.46542	0.29491	0.126(4)
H12A	0.28092	-0.53327	0.47258	0.126(4)
H12B	0.21214	-0.41506	0.4868	0.126(4)
H12C	0.13692	-0.46502	0.45992	0.126(4)
H13A	0.28066	0.75908	0.01852	0.126(4)
H14A	0.10599	0.87071	-0.03987	0.126(4)
H14B	0.19358	0.86424	-0.1119	0.126(4)
H14C	0.16183	0.75937	-0.06284	0.126(4)
H15A	0.24806	0.9492	-0.01714	0.126(4)
H15B	0.39578	0.88301	-0.02221	0.126(4)
H15C	0.32427	0.93727	-0.0914	0.126(4)
H16A	0.72116	0.4036	0.11562	0.126(4)
H17A	0.83894	0.45561	0.16959	0.126(4)
H17B	0.79262	0.54816	0.09862	0.126(4)
H17C	0.71833	0.56418	0.17257	0.126(4)
H18A	0.69854	0.34206	0.2397	0.126(4)
H18B	0.58336	0.4551	0.24012	0.126(4)

Tabelle 8.28: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Parameter der H-Atome

H18C	0.57214	0.36798	0.20944	0.126(4)
H19A	0.67099	0.50726	-0.16356	0.126(4)
H20A	0.78573	0.5961	-0.23778	0.126(4)
H20B	0.70906	0.65979	-0.1799	0.126(4)
H20C	0.85427	0.58599	-0.17506	0.126(4)
H21A	0.85917	0.40628	-0.21382	0.126(4)
H21B	0.92173	0.38654	-0.14613	0.126(4)
H21C	0.81999	0.3345	-0.13913	0.126(4)
H22A	0.88388	0.8085	-0.06149	0.126(4)
H23A	1.02322	0.63834	-0.03202	0.126(4)
H23B	0.91205	0.59912	-0.02906	0.126(4)
H23C	0.95226	0.67763	-0.10014	0.126(4)
H24A	0.95846	0.75132	0.03749	0.126(4)
H24B	0.84265	0.86498	0.01817	0.126(4)
H24C	0.81986	0.75718	0.0697	0.126(4)
H25A	0.5566	0.83529	0.09943	0.126(4)
H25B	0.47618	0.96194	0.09487	0.126(4)
H25C	0.582	0.89269	0.14773	0.126(4)
H26A	0.35154	0.80903	0.12268	0.126(4)
H26B	0.25606	0.84212	0.1879	0.126(4)
H26C	0.27514	0.93577	0.11946	0.126(4)
H27A	0.51965	0.69135	0.20304	0.126(4)
H27B	0.546	0.74539	0.25312	0.126(4)
H27C	0.41869	0.72372	0.26665	0.126(4)
H28A	0.29939	0.92685	0.26297	0.126(4)
H28B	0.31873	1.0195	0.19526	0.126(4)
H30A	0.47144	0.82669	0.34812	0.126(4)
H31A	0.60858	0.85502	0.40343	0.126(4)
H32A	0.66616	1.01013	0.35144	0.126(4)
H33A	0.59328	1.13644	0.24226	0.126(4)
H34A	0.46487	1.10235	0.18465	0.126(4)
H35C	-0.04909	-0.13799	0.16737	0.126(4)
H35A	-0.04424	-0.18364	0.25098	0.126(4)
H35B	-0.15949	-0.07902	0.21961	0.126(4)
H35C	-0.13394	-0.19697	0.20555	0.126(4)
H35A	-0.16551	-0.08385	0.22314	0.126(4)
H35B	-0.04871	-0.18845	0.25303	0.126(4)
H37C	0.09344	-0.41559	0.6178	0.126(4)
H37A	0.0969	-0.48871	0.69813	0.126(4)
H37B	0.0909	-0.53712	0.63947	0.126(4)

Tabelle 8.29: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Abstände [\AA]

Mo1 - S2	2.510(2)
Mo1 - S3	2.512(2)
Mo1 - S1	2.517(2)
Mo1 - Mn1	2.897(1)
S1 - C1	1.862(6)
S2 - C4	1.852(7)
S3 - C7	1.842(7)
S4 - C10	1.85(1)
C1 - C2	1.498(9)
C1 - C3	1.515(9)
C4 - C5	1.49(1)
C4 - C6	1.50(1)
C7 - C9	1.50(1)
C7 - C8	1.50(1)
C11 - C10	1.42(1)
C12 - C10	1.49(1)
Mo2 - S5A	2.49(2)
Mo2 - S7	2.510(2)
Mo2 - S6A	2.51(2)
Mo2 - S5	2.514(2)
Mo2 - S6	2.523(2)
Mo2 - S7A	2.53(2)
S5 - S7A	1.58(2)
S5 - S5A	2.39(2)
S5A - S6	1.77(2)
S6 - S6A	2.04(2)
S6A - S7	1.88(2)
S7 - S7A	2.34(2)
C13 - S5	1.881(8)
C13 - S5A	2.12(2)
C14 - C13	1.47(1)
C15 - C13	1.51(1)
C16 - S6	1.864(6)
C16 - S6A	1.81(2)
C17 - C16	1.521(9)
C18 - C16	1.487(9)
C19 - S7	1.851(7)
C19 - S7A	2.29(2)
C19 - C20	1.36(1)
C19 - C21	1.45(1)
C22 - S8	1.829(8)
C23 - C22	1.42(1)
C24 - C22	1.35(1)
Mn1 - S4	2.333(2)
Mn1 - S1	2.425(2)

Tabelle 8.29: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Abstände [\AA]

Mn1 - S3	2.444(2)
Mn1 - S2	2.452(2)
C25 - N	1.473(9)
C26 - N	1.498(9)
C27 - N	1.491(9)
C28 - N	1.554(8)
C29 - C28	1.498(9)
C29 - C30	1.372(9)
C29 - C34	1.39(1)
C31 - C30	1.38(1)
C32 - C31	1.35(1)
C33 - C32	1.39(1)
C34 - C33	1.38(1)
C36 - C35	1.28(2)
C36 - N2	1.07(2)
Mn2 - S7A	2.28(2)
Mn2 - S8	2.349(2)
Mn2 - S5	2.433(2)
Mn2 - S6A	2.44(2)
Mn2 - S6	2.445(2)
Mn2 - S7	2.452(2)
Mn2 - S5A	2.66(2)
C36A- C35	1.43(4)
C36A- N2A	1.08(4)
C38 - C37	1.55(5)

Tabelle 8.30: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Winkel [$^\circ$]

S2 - Mo1 - S2	180
S2 - Mo1 - S3	87.76(6)
S2 - Mo1 - S3	92.24(6)
S3 - Mo1 - S3	180
S1 - Mo1 - S2	86.64(5)
S1 - Mo1 - S2	93.36(5)
S1 - Mo1 - S3	88.30(5)
S1 - Mo1 - S3	91.70(5)
S1 - Mo1 - S1	180
Mn1 - Mo1 - S2	53.34(4)
Mn1 - Mo1 - S2	126.66(4)
Mn1 - Mo1 - S3	53.13(4)
Mn1 - Mo1 - S3	126.87(4)
Mn1 - Mo1 - S1	52.64(4)
Mn1 - Mo1 - S1	127.36(4)

Tabelle 8.30: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Winkel [°]

Mn1 - Mo1 - Mn1	180
Mn1 - S1 - C1	108.0(2)
Mo1 - S1 - C1	112.6(2)
Mo1 - S1 - Mn1	71.76(5)
Mn1 - S2 - C4	108.1(3)
Mo1 - S2 - C4	110.8(2)
Mo1 - S2 - Mn1	71.44(5)
Mn1 - S3 - C7	109.2(3)
Mo1 - S3 - C7	110.7(2)
Mo1 - S3 - Mn1	71.55(5)
Mn1 - S4 - C10	110.6(3)
C2 - C1 - C3	111.8(5)
S1 - C1 - C2	109.8(5)
S1 - C1 - C3	109.0(5)
C5 - C4 - C6	111.9(7)
S2 - C4 - C5	109.5(6)
S2 - C4 - C6	110.1(6)
C8 - C7 - C9	111.6(7)
S3 - C7 - C9	112.1(5)
S3 - C7 - C8	107.9(6)
C12 - C10 - C11	114.6(9)
S4 - C10 - C11	114.1(8)
S4 - C10 - C12	115.3(8)
S5A - Mo2 - S5A	180.000(1)
S5A - Mo2 - S7	69.9(4)
S5A - Mo2 - S7	110.1(4)
S7 - Mo2 - S7	180
S5A - Mo2 - S6A	94.1(5)
S5A - Mo2 - S6A	85.9(5)
S6A - Mo2 - S7	44.0(3)
S6A - Mo2 - S7	136.0(3)
S6A - Mo2 - S6A	180
S5 - Mo2 - S5A	122.9(4)
S5 - Mo2 - S5A	57.1(4)
S5 - Mo2 - S7	87.75(6)
S5 - Mo2 - S7	92.25(6)
S5 - Mo2 - S6A	105.0(3)
S5 - Mo2 - S6A	75.0(3)
S5 - Mo2 - S5	180
S5A - Mo2 - S6	41.3(4)
S5A - Mo2 - S6	138.7(4)
S6 - Mo2 - S7	94.16(5)
S6 - Mo2 - S7	85.84(5)
S6 - Mo2 - S6A	132.1(3)
S6 - Mo2 - S6A	47.9(3)

Tabelle 8.30: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Winkel [°]

S5 - Mo2 - S6	92.45(6)
S5 - Mo2 - S6	87.55(6)
S6 - Mo2 - S6	180
S5A - Mo2 - S7A	87.5(6)
S5A - Mo2 - S7A	92.5(6)
S7 - Mo2 - S7A	124.6(4)
S7 - Mo2 - S7A	55.4(4)
S6A - Mo2 - S7A	91.2(5)
S6A - Mo2 - S7A	88.8(5)
S5 - Mo2 - S7A	143.4(4)
S5 - Mo2 - S7A	36.6(4)
S6 - Mo2 - S7A	100.7(4)
S6 - Mo2 - S7A	79.3(4)
S7A - Mo2 - S7A	180.000(1)
C13 - S5 - S7A	170.3(7)
S5A - S5 - S7A	120.1(7)
C13 - S5 - S5A	57.9(5)
Mn2 - S5 - S7A	65.2(6)
C13 - S5 - Mn2	106.8(2)
Mn2 - S5 - S5A	66.8(4)
Mo2 - S5 - S7A	72.1(6)
C13 - S5 - Mo2	111.6(2)
Mo2 - S5 - S5A	60.9(4)
Mo2 - S5 - Mn2	72.56(5)
C13 - S5A - S6	156(1)
S5 - S5A - S6	112.9(8)
C13 - S5A - S5	48.8(4)
Mo2 - S5A - S6	70.4(6)
C13 - S5A - Mo2	104.7(7)
Mo2 - S5A - S5	61.9(4)
Mn2 - S5A - S6	63.4(5)
C13 - S5A - Mn2	92.9(7)
Mn2 - S5A - S5	57.3(4)
Mo2 - S5A - Mn2	69.3(4)
C16 - S6 - S5A	174.0(6)
S5A - S6 - S6A	126.7(7)
C16 - S6 - S6A	55.0(4)
Mn2 - S6 - S5A	76.3(6)
C16 - S6 - Mn2	108.8(2)
Mn2 - S6 - S6A	65.1(4)
Mo2 - S6 - S5A	68.4(6)
C16 - S6 - Mo2	109.7(2)
Mo2 - S6 - S6A	65.8(4)
Mo2 - S6 - Mn2	72.22(5)
C16 - S6A - S7	178.7(9)

Tabelle 8.30: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Winkel [°]

C16 - S6A - S6	57.5(5)
S6 - S6A - S7	121.7(7)
C16 - S6A - Mn2	111.0(7)
Mn2 - S6A - S7	67.8(5)
Mn2 - S6A - S6	65.5(4)
C16 - S6A - Mo2	112.1(7)
Mo2 - S6A - S7	67.9(4)
Mo2 - S6A - S6	66.3(4)
Mo2 - S6A - Mn2	72.5(4)
C19 - S7 - S6A	176.7(5)
C19 - S7 - S7A	65.0(5)
S6A - S7 - S7A	112.9(6)
C19 - S7 - Mn2	109.8(2)
Mn2 - S7 - S6A	67.0(4)
Mn2 - S7 - S7A	56.7(4)
C19 - S7 - Mo2	112.1(2)
Mo2 - S7 - S6A	68.1(5)
Mo2 - S7 - S7A	62.7(4)
Mo2 - S7 - Mn2	72.32(5)
Mn2 - S7A - S5	75.7(7)
C19 - S7A - S5	169(1)
C19 - S7A - Mn2	101.5(7)
S5 - S7A - S7	124.0(9)
Mn2 - S7A - S7	64.1(4)
C19 - S7A - S7	47.1(4)
Mo2 - S7A - S5	71.3(6)
Mo2 - S7A - Mn2	74.9(5)
C19 - S7A - Mo2	98.0(6)
Mo2 - S7A - S7	62.0(4)
C22 - S8 - Mn2	108.9(4)
C15 - C13 - C14	110.7(7)
C14 - C13 - S5	108.2(6)
C15 - C13 - S5	109.4(6)
C14 - C13 - S5A	136.3(8)
C15 - C13 - S5A	109.5(7)
S5 - C13 - S5A	73.3(5)
C18 - C16 - C17	112.2(5)
C18 - C16 - S6A	144.8(7)
C17 - C16 - S6A	100.7(7)
C18 - C16 - S6	110.7(5)
C17 - C16 - S6	109.1(5)
S6 - C16 - S6A	67.5(5)
C21 - C19 - C20	112(1)
C20 - C19 - S7	114.6(7)
C21 - C19 - S7	107.9(6)

Tabelle 8.30: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (**6**): Winkel [°]

C20 - C19 - S7A	83(1)
C21 - C19 - S7A	164(1)
S7 - C19 - S7A	67.9(5)
C24 - C22 - C23	124.6(9)
C24 - C22 - S8	116.6(8)
C23 - C22 - S8	116.3(6)
S1 - Mn1 - S4	127.77(7)
S3 - Mn1 - S4	118.67(8)
S1 - Mn1 - S3	92.04(6)
S2 - Mn1 - S4	127.20(8)
S1 - Mn1 - S2	90.04(6)
S2 - Mn1 - S3	90.65(6)
Mo1 - Mn1 - S4	173.98(7)
Mo1 - Mn1 - S1	55.61(4)
Mo1 - Mn1 - S3	55.32(4)
Mo1 - Mn1 - S2	55.22(4)
C27 - N - C25	110.3(6)
C26 - N - C25	109.2(6)
C27 - N - C26	108.8(6)
C28 - N - C25	110.2(6)
C28 - N - C27	111.2(5)
C28 - N - C26	107.0(5)
C29 - C28 - N	114.8(5)
C34 - C29 - C30	118.4(7)
C28 - C29 - C30	121.6(7)
C28 - C29 - C34	119.7(6)
C29 - C30 - C31	121.5(8)
C32 - C31 - C30	119.2(8)
C33 - C32 - C31	121.1(8)
C34 - C33 - C32	118.7(8)
C29 - C34 - C33	120.9(7)
C36A - C35 - C36	121(2)
C35 - C36 - N2	179(2)
S7A - Mn2 - S8	119.7(4)
S5 - Mn2 - S7A	39.1(4)
S5 - Mn2 - S8	117.09(7)
S6A - Mn2 - S7A	96.7(5)
S6A - Mn2 - S8	133.0(3)
S5 - Mn2 - S6A	109.9(3)
S6 - Mn2 - S7A	110.7(4)
S6 - Mn2 - S8	126.57(8)
S5 - Mn2 - S6	91.16(7)
S6 - Mn2 - S6A	49.4(3)
S7 - Mn2 - S7A	59.2(4)
S7 - Mn2 - S8	131.11(8)

Tabelle 8.30: $(BnMe_3N)[Mn_2Mo(S^iPr)_8] \cdot 2MeCN$ (6): Winkel [°]

S5 - Mn2 - S7	90.92(7)
S6A - Mn2 - S7	45.3(3)
S6 - Mn2 - S7	88.83(7)
S5A - Mn2 - S7A	89.0(6)
S5A - Mn2 - S8	122.3(4)
S5 - Mn2 - S5A	55.9(4)
S5A - Mn2 - S6A	83.8(5)
S5A - Mn2 - S6	40.2(4)
S5A - Mn2 - S7	106.5(4)
Mo2 - Mn2 - S7A	56.4(4)
Mo2 - Mn2 - S8	171.78(6)
Mo2 - Mn2 - S5	54.99(5)
Mo2 - Mn2 - S6A	54.9(3)
Mo2 - Mn2 - S6	55.12(5)
Mo2 - Mn2 - S7	54.76(4)
Mo2 - Mn2 - S5A	52.7(4)
C35 - C36A- N2A	175

8.1.7 Strukturparameter von $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7)**Tabelle 8.31:** $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Mn	0.54136(2)	0.18373(4)	0.47634(3)	0.0183(1)
Se	0.47921(2)	0.04642(2)	0.61012(2)	0.0176(1)
C1	0.4218(2)	0.2241(3)	0.4369(2)	0.0234(5)
O1	0.3488(1)	0.2472(2)	0.4123(2)	0.0337(5)
C2	0.6564(2)	0.1235(3)	0.5179(2)	0.0228(5)
O2	0.7271(1)	0.0872(2)	0.5433(2)	0.0344(5)
C3	0.5828(2)	0.2735(3)	0.3735(2)	0.0271(6)
O3	0.6049(2)	0.3331(2)	0.3086(2)	0.0411(5)
C4	0.5550(2)	0.3447(3)	0.5451(2)	0.0266(6)
O4	0.5667(2)	0.4467(2)	0.5881(2)	0.0408(6)
C5	0.3557(2)	0.1240(3)	0.6380(2)	0.0243(5)
C6	0.3681(2)	0.2692(3)	0.6823(2)	0.0397(7)

Tabelle 8.31: $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

C7	0.3083(2)	0.0205(3)	0.7025(2)	0.0343(6)
----	-----------	-----------	-----------	-----------

Tabelle 8.32: $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	0.0185(2)	0.0142(2)	0.0223(2)	0.0015(1)	0.0012(1)	-0.0014(1)
Se	0.0172(2)	0.0177(2)	0.0180(2)	-0.00085(8)	0.0023(1)	0.00061(8)
C1	0.026(1)	0.017(1)	0.028(1)	0.0005(10)	0.003(1)	-0.0002(10)
O1	0.026(1)	0.034(1)	0.041(1)	0.0081(9)	-0.0048(9)	0.0033(8)
C2	0.024(1)	0.019(1)	0.026(1)	0.0004(9)	0.002(1)	-0.0046(9)
O2	0.0242(10)	0.036(1)	0.042(1)	0.0040(9)	-0.0035(9)	-0.0020(9)
C3	0.023(1)	0.026(1)	0.032(1)	0.002(1)	-0.002(1)	-0.004(1)
O3	0.041(1)	0.045(1)	0.037(1)	0.0183(10)	0.0057(10)	-0.0067(10)
C4	0.028(1)	0.019(1)	0.032(1)	0.003(1)	-0.002(1)	-0.004(1)
O4	0.054(1)	0.021(1)	0.046(1)	-0.0042(8)	-0.011(1)	-0.0027(9)
C5	0.019(1)	0.029(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.0044(10)	0.005(1)
C6	0.031(1)	0.039(2)	0.050(2)	-0.019(1)	0.007(1)	0.008(1)
C7	0.026(1)	0.047(2)	0.030(2)	0.004(1)	0.010(1)	0.006(1)

Tabelle 8.33: $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7): Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
H5A	0.31993	0.13369	0.58061	0.042(4)
H6C	0.40796	0.26033	0.73699	0.042(4)
H6A	0.31025	0.3073	0.69986	0.042(4)
H6B	0.39467	0.33388	0.63883	0.042(4)
H7C	0.34498	0.00691	0.75893	0.042(4)
H7A	0.29899	-0.06896	0.67078	0.042(4)
H7B	0.24927	0.05774	0.71706	0.042(4)

Tabelle 8.34: $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7): Abstände [Å]

Mn - C4	1.807(3)
Mn - C3	1.816(3)
Mn - C2	1.850(3)
Mn - C1	1.854(3)
Mn - Se	2.4974(6)
Mn - Se	2.5021(6)
Se - C5	1.999(2)
C1 - O1	1.131(3)
C2 - O2	1.133(3)
C3 - O3	1.139(3)
C4 - O4	1.145(3)
C5 - C6	1.508(4)

Tabelle 8.35: $[Mn_2(CO)_8(Se^iPr)_2]$ (7): Winkel [°]

C3 - Mn - C4	91.1(1)
C2 - Mn - C4	90.0(1)
C2 - Mn - C3	94.2(1)
C1 - Mn - C4	94.5(1)
C1 - Mn - C3	89.9(1)
C1 - Mn - C2	173.8(1)
Se - Mn - C4	176.68(9)
Se - Mn - C3	92.19(9)
Se - Mn - C2	89.19(8)
Se - Mn - C1	86.07(8)
Se - Mn - C4	92.88(9)
Se - Mn - C3	175.80(9)
Se - Mn - C2	87.14(8)
Se - Mn - C1	88.38(8)
Se - Mn - Se	83.86(2)
Mn - Se - C5	108.64(8)
Mn - Se - C5	108.76(8)
Mn - Se - Mn	96.14(2)
Mn - C1 - O1	179.2(2)
Mn - C2 - O2	179.7(2)
Mn - C3 - O3	176.8(3)
Mn - C4 - O4	177.6(3)
C6 - C5 - C7	111.8(2)
Se - C5 - C6	108.5(2)

8.1.8 Strukturparameter von $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8)**Tabelle 8.36:** $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
Mo1	0.90333(1)	0.12612(1)	0.72329(2)	0.01697(6)
Fe1	1.01347(3)	0.10777(3)	0.65886(3)	0.0232(1)
Fe2	0.79054(3)	0.10368(3)	0.78308(3)	0.0228(1)
S1	0.91226(4)	0.17122(4)	0.59526(5)	0.0207(2)
S2	1.02206(5)	0.19138(4)	0.75791(5)	0.0236(2)
S3	0.78533(5)	0.19174(4)	0.68996(5)	0.0239(2)
S4	0.89305(5)	0.16241(4)	0.85362(5)	0.0222(2)
C1	0.8537(2)	0.1276(2)	0.5017(2)	0.0251(7)
C2	0.8898(2)	0.1348(2)	0.4371(2)	0.0323(8)
C3	0.7795(2)	0.1636(2)	0.4768(2)	0.0389(9)
C4	1.0189(2)	0.2862(2)	0.7258(2)	0.0297(8)
C5	1.0892(2)	0.3063(2)	0.7119(2)	0.0385(9)
C6	1.0058(2)	0.3307(2)	0.7931(2)	0.0401(10)
C7	0.7858(2)	0.2841(2)	0.7280(2)	0.0329(8)
C8	0.8058(3)	0.3342(2)	0.6693(3)	0.050(1)
C9	0.7105(3)	0.3011(2)	0.7311(3)	0.051(1)
C10	0.9495(2)	0.1125(2)	0.9438(2)	0.0286(8)
C11	1.0253(2)	0.1447(2)	0.9705(2)	0.047(1)
C12	0.9139(2)	0.1180(2)	1.0092(2)	0.043(1)
C13	1.0606(2)	0.1467(2)	0.5947(2)	0.0307(8)
C14	1.0899(2)	0.0625(2)	0.7280(2)	0.0346(9)
C15	0.9819(2)	0.0267(2)	0.6026(2)	0.0282(8)
C16	0.9647(2)	0.0445(2)	0.7805(2)	0.0258(7)
C17	0.8413(2)	0.0466(2)	0.6620(2)	0.0251(7)
C18	0.8187(2)	0.0196(2)	0.8334(2)	0.0293(8)
C19	0.7135(2)	0.0633(2)	0.7092(2)	0.0320(8)
C20	0.7422(2)	0.1393(2)	0.8475(2)	0.0292(8)
O13	1.0872(2)	0.1711(2)	0.5515(2)	0.0391(6)
O14	1.1388(2)	0.0334(2)	0.7720(2)	0.0511(8)
O15	0.9607(2)	-0.0248(1)	0.5673(2)	0.0393(7)
O16	0.9929(2)	-0.0058(1)	0.8159(2)	0.0363(6)
O17	0.8130(1)	-0.0025(1)	0.6240(2)	0.0364(6)
O18	0.8360(2)	-0.0346(1)	0.8645(2)	0.0458(7)
O19	0.6639(2)	0.0371(2)	0.6636(2)	0.0478(8)
O20	0.7148(1)	0.1611(1)	0.8911(2)	0.0384(6)
Mo2	0.59694(1)	-0.12250(1)	0.28850(1)	0.01574(6)
Fe3	0.48943(3)	-0.10001(2)	0.14370(3)	0.0223(1)
Fe4	0.70659(3)	-0.10312(2)	0.43183(3)	0.0229(1)

Tabelle 8.36: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Koordinaten der Atome und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)

Atom	X	Y	Z	Ueq
S5	0.59032(5)	-0.16440(4)	0.15329(5)	0.0220(2)
S6	0.47802(4)	-0.18638(4)	0.23267(5)	0.0213(2)
S7	0.71433(4)	-0.18952(4)	0.34184(5)	0.0210(2)
S8	0.60474(5)	-0.16473(4)	0.42405(5)	0.0225(2)
C21	0.6525(2)	-0.1215(2)	0.1072(2)	0.0294(8)
C22	0.6190(2)	-0.1251(2)	0.0154(2)	0.0392(9)
C23	0.7248(2)	-0.1609(3)	0.1360(2)	0.044(1)
C24	0.4850(2)	-0.2809(2)	0.2027(2)	0.0254(7)
C25	0.4166(2)	-0.3035(2)	0.1356(2)	0.0329(8)
C26	0.4975(2)	-0.3261(2)	0.2792(2)	0.0319(8)
C27	0.7096(2)	-0.2838(2)	0.3740(2)	0.0262(7)
C28	0.6943(2)	-0.3299(2)	0.2976(2)	0.0363(9)
C29	0.7795(2)	-0.3054(2)	0.4379(2)	0.0335(8)
C30	0.5452(2)	-0.1198(2)	0.4729(2)	0.0315(8)
C31	0.4718(2)	-0.1571(2)	0.4438(3)	0.046(1)
C32	0.5810(3)	-0.1249(2)	0.5649(2)	0.0417(10)
C33	0.4357(2)	-0.1365(2)	0.0462(2)	0.0336(8)
C34	0.4173(2)	-0.0496(2)	0.1598(2)	0.0300(8)
C35	0.5249(2)	-0.0206(2)	0.1123(2)	0.0291(8)
C36	0.5362(2)	-0.0418(2)	0.3056(2)	0.0247(7)
C37	0.6583(2)	-0.0411(2)	0.2749(2)	0.0248(7)
C38	0.6759(2)	-0.0211(2)	0.4647(2)	0.0290(8)
C39	0.7809(2)	-0.0582(2)	0.4132(2)	0.0290(8)
C40	0.7580(2)	-0.1401(2)	0.5293(2)	0.0365(9)
O33	0.4026(2)	-0.1593(2)	-0.0147(2)	0.0507(8)
O34	0.3711(2)	-0.0155(1)	0.1678(2)	0.0426(7)
O35	0.5481(2)	0.0305(1)	0.0938(2)	0.0427(7)
O36	0.5080(1)	0.0072(1)	0.3230(2)	0.0340(6)
O37	0.6859(2)	0.0095(1)	0.2594(2)	0.0406(7)
O38	0.6553(2)	0.0315(1)	0.4830(2)	0.0396(7)
O39	0.8277(2)	-0.0285(1)	0.4009(2)	0.0393(7)
O40	0.7889(2)	-0.1633(2)	0.5908(2)	0.0598(10)

Tabelle 8.37: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo1	0.0177(1)	0.0153(1)	0.0170(1)	-0.0003(1)	0.0043(1)	-0.0003(1)
Fe1	0.0213(3)	0.0236(3)	0.0245(2)	-0.0017(2)	0.0073(2)	0.0031(2)
Fe2	0.0231(3)	0.0222(2)	0.0235(2)	-0.0009(2)	0.0078(2)	-0.0018(2)
S1	0.0211(4)	0.0196(4)	0.0200(4)	0.0008(3)	0.0047(3)	0.0009(3)
S2	0.0220(4)	0.0244(4)	0.0227(4)	0.0001(3)	0.0050(3)	-0.0032(3)
S3	0.0231(4)	0.0238(4)	0.0235(4)	-0.0008(3)	0.0056(3)	0.0022(3)
S4	0.0255(4)	0.0195(4)	0.0202(4)	-0.0014(3)	0.0055(3)	-0.0016(3)
C1	0.031(2)	0.023(2)	0.018(1)	0.001(1)	0.003(1)	-0.002(1)
C2	0.039(2)	0.032(2)	0.022(2)	0.002(1)	0.006(2)	-0.001(2)
C3	0.032(2)	0.048(2)	0.029(2)	-0.002(2)	0.000(2)	0.004(2)
C4	0.033(2)	0.026(2)	0.027(2)	0.000(1)	0.007(2)	-0.006(2)
C5	0.042(2)	0.038(2)	0.040(2)	-0.004(2)	0.019(2)	-0.018(2)
C6	0.053(3)	0.027(2)	0.047(2)	-0.005(2)	0.026(2)	-0.009(2)
C7	0.040(2)	0.023(2)	0.031(2)	-0.003(1)	0.005(2)	0.007(2)
C8	0.050(3)	0.029(2)	0.074(3)	0.008(2)	0.023(2)	0.004(2)
C9	0.071(3)	0.045(3)	0.049(2)	0.008(2)	0.036(2)	0.026(2)
C10	0.034(2)	0.024(2)	0.023(2)	0.000(1)	0.002(1)	-0.001(2)
C11	0.038(2)	0.056(3)	0.033(2)	0.008(2)	-0.007(2)	-0.005(2)
C12	0.056(3)	0.049(2)	0.024(2)	0.005(2)	0.014(2)	0.009(2)
C13	0.025(2)	0.028(2)	0.039(2)	0.001(2)	0.010(2)	0.005(2)
C14	0.030(2)	0.035(2)	0.040(2)	0.004(2)	0.013(2)	0.004(2)
C15	0.027(2)	0.031(2)	0.026(2)	0.004(1)	0.008(1)	0.008(2)
C16	0.026(2)	0.029(2)	0.023(2)	-0.004(1)	0.009(1)	0.000(2)
C17	0.028(2)	0.027(2)	0.021(2)	0.002(1)	0.008(1)	0.001(1)
C18	0.031(2)	0.028(2)	0.030(2)	-0.002(1)	0.011(2)	-0.006(2)
C19	0.037(2)	0.034(2)	0.027(2)	-0.003(2)	0.014(2)	-0.004(2)
C20	0.028(2)	0.028(2)	0.031(2)	-0.001(1)	0.009(2)	-0.003(2)
O13	0.037(2)	0.044(2)	0.043(2)	0.006(1)	0.022(1)	0.002(1)
O14	0.036(2)	0.057(2)	0.052(2)	0.015(1)	0.003(1)	0.017(1)
O15	0.047(2)	0.027(1)	0.043(2)	-0.006(1)	0.014(1)	0.004(1)
O16	0.045(2)	0.027(1)	0.037(1)	0.009(1)	0.014(1)	0.010(1)
O17	0.038(2)	0.035(1)	0.035(1)	-0.014(1)	0.011(1)	-0.012(1)
O18	0.054(2)	0.026(1)	0.056(2)	0.011(1)	0.017(2)	-0.003(1)
O19	0.036(2)	0.063(2)	0.040(2)	-0.015(1)	0.007(1)	-0.016(2)
O20	0.037(2)	0.042(2)	0.043(2)	-0.010(1)	0.022(1)	-0.003(1)
Mo2	0.0180(1)	0.0137(1)	0.0161(1)	-0.0004(1)	0.0063(1)	-0.0003(1)
Fe3	0.0229(3)	0.0212(2)	0.0214(2)	0.0017(2)	0.0055(2)	0.0008(2)
Fe4	0.0260(3)	0.0188(2)	0.0209(2)	-0.0017(2)	0.0034(2)	-0.0009(2)
S5	0.0246(4)	0.0220(4)	0.0209(4)	-0.0021(3)	0.0096(3)	-0.0002(3)
S6	0.0214(4)	0.0193(4)	0.0241(4)	-0.0016(3)	0.0085(3)	-0.0017(3)
S7	0.0207(4)	0.0183(4)	0.0245(4)	0.0006(3)	0.0079(3)	0.0007(3)

Tabelle 8.37: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

S8	0.0285(5)	0.0197(4)	0.0216(4)	0.0015(3)	0.0115(3)	0.0019(3)
C21	0.037(2)	0.029(2)	0.029(2)	-0.002(1)	0.019(2)	-0.005(2)
C22	0.049(3)	0.046(2)	0.029(2)	0.003(2)	0.022(2)	0.002(2)
C23	0.033(2)	0.064(3)	0.043(2)	0.003(2)	0.022(2)	-0.001(2)
C24	0.025(2)	0.022(2)	0.030(2)	-0.008(1)	0.010(1)	-0.002(1)
C25	0.034(2)	0.029(2)	0.033(2)	-0.009(2)	0.008(2)	-0.005(2)
C26	0.032(2)	0.023(2)	0.038(2)	0.001(1)	0.009(2)	-0.002(2)
C27	0.024(2)	0.019(2)	0.038(2)	0.003(1)	0.014(2)	0.002(1)
C28	0.038(2)	0.022(2)	0.048(2)	-0.004(2)	0.011(2)	0.002(2)
C29	0.036(2)	0.026(2)	0.038(2)	0.006(2)	0.010(2)	0.007(2)
C30	0.046(2)	0.023(2)	0.034(2)	0.005(1)	0.026(2)	0.011(2)
C31	0.048(3)	0.059(3)	0.045(2)	0.005(2)	0.032(2)	0.010(2)
C32	0.067(3)	0.035(2)	0.033(2)	-0.001(2)	0.030(2)	0.002(2)
C33	0.036(2)	0.030(2)	0.031(2)	0.006(2)	0.007(2)	-0.001(2)
C34	0.029(2)	0.026(2)	0.033(2)	-0.001(1)	0.008(2)	-0.002(2)
C35	0.031(2)	0.030(2)	0.026(2)	0.003(1)	0.007(2)	0.005(2)
C36	0.029(2)	0.023(2)	0.023(2)	0.000(1)	0.009(1)	-0.003(1)
C37	0.026(2)	0.024(2)	0.024(2)	0.000(1)	0.007(1)	0.001(1)
C38	0.034(2)	0.028(2)	0.023(2)	0.001(1)	0.006(2)	-0.004(2)
C39	0.029(2)	0.022(2)	0.032(2)	-0.005(1)	0.003(2)	0.000(2)
C40	0.044(2)	0.022(2)	0.035(2)	-0.004(2)	0.001(2)	-0.007(2)
O33	0.062(2)	0.047(2)	0.029(1)	-0.004(1)	-0.004(1)	-0.014(2)
O34	0.034(2)	0.033(2)	0.063(2)	-0.001(1)	0.017(1)	0.009(1)
O35	0.052(2)	0.035(2)	0.043(2)	0.011(1)	0.017(1)	-0.004(1)
O36	0.044(2)	0.024(1)	0.035(1)	-0.002(1)	0.014(1)	0.011(1)
O37	0.047(2)	0.030(1)	0.041(2)	0.009(1)	0.010(1)	-0.014(1)
O38	0.055(2)	0.025(1)	0.039(1)	-0.007(1)	0.016(1)	0.004(1)
O39	0.031(2)	0.031(1)	0.057(2)	-0.007(1)	0.017(1)	-0.007(1)
O40	0.082(2)	0.040(2)	0.033(2)	0.005(1)	-0.015(2)	-0.001(2)

Tabelle 8.38: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Parameter der H-Atome

Atom	X	Y	Z	Ueq
H1A	0.84825	0.07751	0.51215	0.048(2)
H2C	0.9351	0.10902	0.45308	0.048(2)
H2A	0.89794	0.185	0.42971	0.048(2)
H2B	0.85799	0.1165	0.3864	0.048(2)
H3C	0.74758	0.14102	0.42875	0.048(2)
H3A	0.78448	0.21376	0.4661	0.048(2)
H3B	0.75885	0.15982	0.51984	0.048(2)

Tabelle 8.38: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Parameter der H-Atome

H4A	0.97917	0.29276	0.67636	0.048(2)
H5C	1.12979	0.29152	0.75746	0.048(2)
H5A	1.0902	0.35751	0.70414	0.048(2)
H5B	1.0909	0.28352	0.66299	0.048(2)
H6C	0.95999	0.31841	0.79946	0.048(2)
H6A	1.00636	0.38085	0.7799	0.048(2)
H6B	1.04448	0.32209	0.84306	0.048(2)
H7A	0.82081	0.28844	0.78135	0.048(2)
H8C	0.84895	0.31668	0.66	0.048(2)
H8A	0.81395	0.38214	0.69097	0.048(2)
H8B	0.76643	0.33574	0.61878	0.048(2)
H9C	0.67691	0.29908	0.67668	0.048(2)
H9A	0.7087	0.34829	0.75288	0.048(2)
H9B	0.69603	0.2664	0.76388	0.048(2)
H10A	0.95205	0.06275	0.92979	0.048(2)
H11C	1.05541	0.12312	1.0202	0.048(2)
H11A	1.02127	0.19572	0.97715	0.048(2)
H11B	1.04587	0.13742	0.92785	0.048(2)
H12C	0.86514	0.09976	0.9884	0.048(2)
H12A	0.91272	0.16746	1.02507	0.048(2)
H12B	0.94073	0.09075	1.05633	0.048(2)
H21A	0.66004	-0.07201	0.12399	0.048(2)
H22C	0.65237	-0.10834	-0.01111	0.048(2)
H22A	0.57548	-0.09658	-0.00066	0.048(2)
H22B	0.60533	-0.17419	0.00056	0.048(2)
H23C	0.75948	-0.1391	0.11455	0.048(2)
H23A	0.71643	-0.21014	0.11865	0.048(2)
H23B	0.74283	-0.16048	0.19435	0.048(2)
H24A	0.52608	-0.28578	0.18394	0.048(2)
H25C	0.41196	-0.27696	0.08683	0.048(2)
H25A	0.37536	-0.29474	0.15324	0.048(2)
H25B	0.4186	-0.35427	0.12608	0.048(2)
H26C	0.54032	-0.31058	0.32163	0.048(2)
H26A	0.50159	-0.3757	0.26562	0.048(2)
H26B	0.45523	-0.32193	0.29601	0.048(2)
H27A	0.67009	-0.2888	0.39543	0.048(2)
H28C	0.73598	-0.32949	0.27953	0.048(2)
H28A	0.65289	-0.31088	0.25581	0.048(2)
H28B	0.68339	-0.37857	0.3086	0.048(2)
H29C	0.78706	-0.27727	0.48631	0.048(2)
H29A	0.81866	-0.2983	0.41641	0.048(2)
H29B	0.77765	-0.35581	0.44942	0.048(2)
H30A	0.53943	-0.07007	0.45705	0.048(2)
H31C	0.43911	-0.13171	0.46543	0.048(2)
H31A	0.4756	-0.20597	0.46286	0.048(2)

Tabelle 8.38: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Parameter der H-Atome

H31B	0.45155	-0.15685	0.38558	0.048(2)
H32C	0.63056	-0.10881	0.58015	0.048(2)
H32A	0.57924	-0.17405	0.58149	0.048(2)
H32B	0.55437	-0.09604	0.59142	0.048(2)

Tabelle 8.39: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Abstände [Å]

Mo1 - C17	1.983(3)
Mo1 - C16	1.984(4)
Mo1 - S4	2.435(1)
Mo1 - S1	2.4374(9)
Mo1 - S3	2.493(1)
Mo1 - S2	2.500(1)
Mo1 - Fe1	2.7403(8)
Mo1 - Fe2	2.7456(8)
Fe1 - C14	1.788(4)
Fe1 - C15	1.791(4)
Fe1 - C13	1.808(4)
Fe1 - S1	2.251(1)
Fe1 - S2	2.284(1)
Fe2 - C18	1.785(4)
Fe2 - C19	1.791(4)
Fe2 - C20	1.804(4)
Fe2 - S4	2.253(1)
Fe2 - S3	2.280(1)
S1 - C1	1.843(3)
S2 - C4	1.840(4)
S3 - C7	1.836(4)
S4 - C10	1.846(3)
C1 - C2	1.513(5)
C1 - C3	1.519(5)
C4 - C5	1.510(5)
C4 - C6	1.519(5)
C7 - C9	1.515(5)
C7 - C8	1.521(5)
C11 - C10	1.516(5)
C12 - C10	1.515(5)
C13 - O13	1.136(4)
C14 - O14	1.144(4)
C15 - O15	1.138(4)
C16 - O16	1.154(4)
C17 - O17	1.155(4)
C18 - O18	1.139(4)

Tabelle 8.39: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Abstände [Å]

C19 - O19	1.140(4)
C20 - O20	1.135(4)
Mo2 - S5	2.441(1)
Mo2 - S8	2.442(1)
Mo2 - S6	2.497(1)
Mo2 - S7	2.498(1)
Mo2 - Fe4	2.7279(8)
Mo2 - Fe3	2.7334(8)
Fe3 - S5	2.255(1)
Fe3 - S6	2.288(1)
Fe4 - S8	2.251(1)
Fe4 - S7	2.279(1)
C21 - S5	1.835(3)
C22 - C21	1.518(5)
C23 - C21	1.516(5)
C24 - S6	1.847(3)
C26 - C24	1.524(5)
C27 - S7	1.849(3)
C28 - C27	1.526(5)
C29 - C27	1.504(5)
C30 - S8	1.842(3)
C31 - C30	1.518(5)
C32 - C30	1.527(5)
C33 - Fe3	1.810(4)
C33 - O33	1.129(4)
C34 - Fe3	1.781(4)
C34 - O34	1.144(4)
C35 - Fe3	1.785(4)
C35 - O35	1.140(4)
C36 - Mo2	1.987(3)
C36 - O36	1.153(4)
C37 - Mo2	1.986(3)
C37 - O37	1.155(4)
C38 - Fe4	1.795(4)
C38 - O38	1.138(4)
C39 - Fe4	1.786(4)
C39 - O39	1.141(4)
C40 - Fe4	1.802(4)

Tabelle 8.40: $[Fe_2Mo(S^iPr)_4(CO)_8]$ (8): Winkel [°]

C17 - Mo1 - C16	82.2(1)
S4 - Mo1 - C17	119.2(1)
S4 - Mo1 - C16	87.81(9)
S1 - Mo1 - C17	88.57(9)
S1 - Mo1 - C16	120.7(1)
S1 - Mo1 - S4	143.87(3)
S3 - Mo1 - C17	83.4(1)
S3 - Mo1 - C16	148.0(1)
S3 - Mo1 - S4	74.60(3)
S1 - Mo1 - S3	87.28(3)
S2 - Mo1 - C17	147.4(1)
S2 - Mo1 - C16	83.7(1)
S2 - Mo1 - S4	89.41(3)
S1 - Mo1 - S2	73.76(3)
S2 - Mo1 - S3	121.81(3)
Fe1 - Mo1 - C17	96.1(1)
Fe1 - Mo1 - C16	71.8(1)
Fe1 - Mo1 - S4	136.56(3)
Fe1 - Mo1 - S1	51.13(2)
Fe1 - Mo1 - S3	138.35(3)
Fe1 - Mo1 - S2	51.42(3)
Fe2 - Mo1 - C17	70.7(1)
Fe2 - Mo1 - C16	96.8(1)
Fe2 - Mo1 - S4	51.14(2)
Fe2 - Mo1 - S1	134.46(3)
Fe2 - Mo1 - S3	51.32(3)
Fe2 - Mo1 - S2	140.35(3)
Fe1 - Mo1 - Fe2	164.05(2)
C15 - Fe1 - C14	92.0(2)
C14 - Fe1 - C13	97.2(2)
C15 - Fe1 - C13	98.6(2)
S1 - Fe1 - C14	168.2(1)
S1 - Fe1 - C15	94.6(1)
S1 - Fe1 - C13	91.4(1)
S2 - Fe1 - C14	88.3(1)
S2 - Fe1 - C15	155.7(1)
S2 - Fe1 - C13	105.5(1)
S1 - Fe1 - S2	81.61(4)
Mo1 - Fe1 - C14	111.8(1)
Mo1 - Fe1 - C15	98.8(1)
Mo1 - Fe1 - C13	145.3(1)
Mo1 - Fe1 - S1	57.46(3)
Mo1 - Fe1 - S2	58.85(3)
C19 - Fe2 - C18	92.2(2)
C18 - Fe2 - C20	98.9(2)

Tabelle 8.40: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Winkel [°]

C19 - Fe2 - C20	96.7(2)
S4 - Fe2 - C18	94.6(1)
S4 - Fe2 - C19	168.2(1)
S4 - Fe2 - C20	91.8(1)
S3 - Fe2 - C18	155.5(1)
S3 - Fe2 - C19	87.5(1)
S3 - Fe2 - C20	105.4(1)
S3 - Fe2 - S4	82.42(4)
Mo1 - Fe2 - C18	99.4(1)
Mo1 - Fe2 - C19	112.1(1)
Mo1 - Fe2 - C20	145.1(1)
Mo1 - Fe2 - S4	57.28(3)
Mo1 - Fe2 - S3	58.61(3)
Fe1 - S1 - C1	113.3(1)
Mo1 - S1 - C1	116.7(1)
Mo1 - S1 - Fe1	71.41(3)
Fe1 - S2 - C4	115.7(1)
Mo1 - S2 - C4	116.9(1)
Mo1 - S2 - Fe1	69.72(3)
Fe2 - S3 - C7	114.8(1)
Mo1 - S3 - C7	118.4(1)
Mo1 - S3 - Fe2	70.08(3)
Fe2 - S4 - C10	113.4(1)
Mo1 - S4 - C10	116.6(1)
Mo1 - S4 - Fe2	71.58(3)
C2 - C1 - C3	112.1(3)
S1 - C1 - C2	108.4(2)
S1 - C1 - C3	108.5(2)
C5 - C4 - C6	112.0(3)
S2 - C4 - C5	110.0(3)
S2 - C4 - C6	106.5(2)
C8 - C7 - C9	111.0(3)
S3 - C7 - C9	108.3(3)
S3 - C7 - C8	107.5(3)
C12 - C10 - C11	112.2(3)
S4 - C10 - C12	108.3(3)
S4 - C10 - C11	108.3(2)
Fe1 - C13 - O13	176.8(3)
Fe1 - C14 - O14	179.8(4)
Fe1 - C15 - O15	178.6(3)
Mo1 - C16 - O16	171.5(3)
Mo1 - C17 - O17	171.2(3)
Fe2 - C18 - O18	179.0(4)
Fe2 - C19 - O19	178.4(3)
Fe2 - C20 - O20	176.7(3)

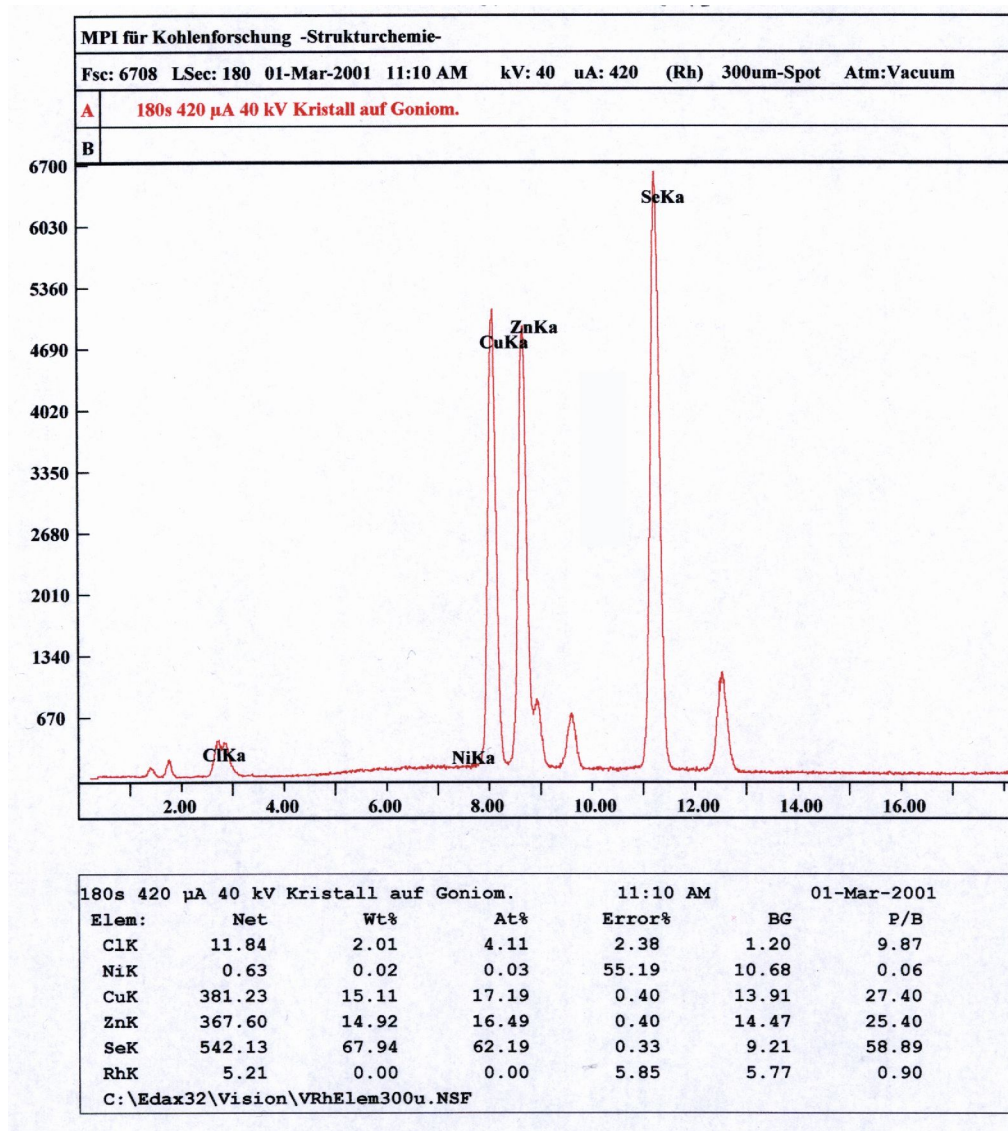
Tabelle 8.40: $[Fe_2Mo(SiPr)_4(CO)_8]$ (8): Winkel [°]

C37 - Mo2 - C36	81.6(1)
C37 - Mo2 - S5	88.5(1)
C36 - Mo2 - S5	122.42(9)
C37 - Mo2 - S8	120.5(1)
C36 - Mo2 - S8	87.18(9)
S5 - Mo2 - S8	142.72(3)
C37 - Mo2 - S6	146.2(1)
C36 - Mo2 - S6	84.1(1)
S5 - Mo2 - S6	73.80(3)
S6 - Mo2 - S8	89.04(3)
C37 - Mo2 - S7	84.9(1)
C36 - Mo2 - S7	146.5(1)
S5 - Mo2 - S7	87.47(3)
S7 - Mo2 - S8	73.64(3)
S6 - Mo2 - S7	121.80(3)
C37 - Mo2 - Fe4	71.8(1)
C36 - Mo2 - Fe4	95.1(1)
Fe4 - Mo2 - S5	134.77(3)
Fe4 - Mo2 - S8	51.26(3)
Fe4 - Mo2 - S6	140.21(2)
Fe4 - Mo2 - S7	51.49(2)
C37 - Mo2 - Fe3	94.8(1)
C36 - Mo2 - Fe3	73.13(9)
Fe3 - Mo2 - S5	51.30(3)
Fe3 - Mo2 - S8	136.75(3)
Fe3 - Mo2 - S6	51.64(2)
Fe3 - Mo2 - S7	138.72(2)
Fe3 - Mo2 - Fe4	163.60(2)
C35 - Fe3 - C34	90.9(2)
C34 - Fe3 - C33	95.7(2)
C35 - Fe3 - C33	100.6(2)
C34 - Fe3 - S5	167.4(1)
C35 - Fe3 - S5	92.7(1)
C33 - Fe3 - S5	95.4(1)
C34 - Fe3 - S6	90.5(1)
C35 - Fe3 - S6	156.4(1)
C33 - Fe3 - S6	102.7(1)
S5 - Fe3 - S6	81.47(4)
C34 - Fe3 - Mo2	109.9(1)
C35 - Fe3 - Mo2	98.8(1)
C33 - Fe3 - Mo2	147.4(1)
Mo2 - Fe3 - S5	57.63(3)
Mo2 - Fe3 - S6	58.83(3)
C39 - Fe4 - C38	91.9(2)
C39 - Fe4 - C40	96.6(2)

Tabelle 8.40: $[Fe_2Mo(S^iPr)_4(CO)_8]$ (8): Winkel [°]

C38 - Fe4 - C40	99.4(2)
C39 - Fe4 - S8	166.6(1)
C38 - Fe4 - S8	94.2(1)
C40 - Fe4 - S8	94.1(1)
C39 - Fe4 - S7	88.1(1)
C38 - Fe4 - S7	156.6(1)
C40 - Fe4 - S7	103.8(1)
S7 - Fe4 - S8	81.62(3)
C39 - Fe4 - Mo2	109.5(1)
C38 - Fe4 - Mo2	99.3(1)
C40 - Fe4 - Mo2	147.2(1)
Mo2 - Fe4 - S8	57.80(3)
Mo2 - Fe4 - S7	59.04(3)
C21 - S5 - Fe3	114.7(1)
C21 - S5 - Mo2	116.5(1)
Mo2 - S5 - Fe3	71.06(3)
C24 - S6 - Fe3	116.2(1)
C24 - S6 - Mo2	114.7(1)
Mo2 - S6 - Fe3	69.52(3)
C27 - S7 - Fe4	115.9(1)
C27 - S7 - Mo2	117.0(1)
Mo2 - S7 - Fe4	69.47(3)
C30 - S8 - Fe4	114.5(1)
C30 - S8 - Mo2	116.7(1)
Mo2 - S8 - Fe4	70.93(3)
C23 - C21 - C22	111.2(3)
C23 - C21 - S5	108.4(2)
C22 - C21 - S5	108.8(3)
C26 - C24 - C25	111.9(3)
C25 - C24 - S6	110.7(2)
C26 - C24 - S6	106.3(2)
C29 - C27 - C28	111.7(3)
C29 - C27 - S7	110.7(2)
C28 - C27 - S7	106.4(2)
C32 - C30 - C31	112.4(3)
C31 - C30 - S8	107.6(3)
C32 - C30 - S8	108.4(3)
Fe3 - C33 - O33	179.6(4)
Fe3 - C34 - O34	177.4(3)
Fe3 - C35 - O35	178.6(3)
Mo2 - C36 - O36	172.1(3)
Mo2 - C37 - O37	171.1(3)
Fe4 - C38 - O38	177.8(3)
Fe4 - C39 - O39	178.9(3)

8.2 Daten zur Röntgenfluoreszenzanalyse

8.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse von
(BnMe₃N)₂[Zn₄Cu₄(SeⁱPr)₁₂Se]

8.2.2

Röntgenfluoreszenzanalyse von
(BnMe₃N)[Zn₅Cu₃(SeⁱPr)₁₂Se]

SEMQuant results. Listed at 10:11:01 on 21.09.00

Operator: Werkstofftechnik

Client: Prof. Henkel

Job: FB6 Chemie

Spectrum label: Prof.Henkel Probe 319

Calibration data: Energy Resn. Area
 Strobe: -7.6 51.13 52944
 Calib. element: 6920.3 124.53 24994
 Gain factor = 50.018
 Livetime = 27.8 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
 Strobe: -7.5 51.06 195421
 Total spectrum counts = 52887
 Livetime = 100.0 seconds

System resolution = 62 eV

Geometry (degrees):
 Tilt = 0.00

ED geometry (degrees):
 Elevation = 35.00
 Azimuth = 0.00
 Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 15.00 kV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

Standards :

C K CaCO3 08/07/93
 O K CaCO3 08/07/93
 Si K Quartz 06/07/93
 S K FeS2 07/07/93
 Cl K Salt 07/07/93
 Fe K Fe 06/07/93
 Cu K Cu 07/07/93
 Zn K Zn 07/07/93
 Se L Se 07/07/93
 Br L KBr 07/07/93

Elmt	Spect. Type	Apparent Conc.	Stat. Sigma	k Ratio	k Ratio Sigma
C K	ED	3.573	0.042	0.29770	0.00350
O K	ED	1.643	0.141	0.03427	0.00294
Si K	ED	0.652	0.020	0.01395	0.00043
S K	ED	0.005*	0.014	0.00009*	0.00026
Cl K	ED	0.078	0.017	0.00128	0.00027
Fe K	ED	0.013*	0.048	0.00013*	0.00048
Cu K	ED	2.636	0.146	0.02636	0.00146
Zn K	ED	5.183	0.235	0.05183	0.00235
Se L	ED	3.636	0.048	0.03636	0.00048
Br L	ED	0.138	0.057	0.00205	0.00085

Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std. Corr.	Element %	Sigma %	Atomic %
C K	ED	0.397	2.11	34.45	0.53	71.35
O K	ED	2.100	1.89	2.99	0.25	4.65
Si K	ED	0.754	1.59	3.30	0.11	2.93
S K	ED	0.918	1.51	0.02*	0.06	0.01*
Cl K	ED	0.963	1.48	0.31	0.07	0.22
Fe K	ED	1.006	1.07	0.05*	0.18	0.02*
Cu K	ED	0.911	0.85	11.06	0.56	4.33
Zn K	ED	0.907	0.76	21.82	0.80	8.31
Se L	ED	0.555	1.75	25.01	0.42	7.88
Br L	ED	0.534	1.73	0.99	0.41	0.31
Total				100.00		100.00

* = <2 Sigma

Persönliche Angaben:

Name: Lackmann
 Vorname: Jörg
 Geburtsdatum und Ort: 4. Juli 1967 in Duisburg
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Familienstand: ledig

Schule:

1974 - 1978	Grundschule Marktstraße	Duisburg
1978 - 1987	Landfermann-Gymnasium; Abschluß: Abitur	Duisburg

Studium:

9/1987- 8/1988	Grundstudium Maschinenbau	Duisburg
10/1988 - 3/1994	Grundstudium Chemie	Duisburg
4/1994 - 3/1997	Hauptstudiums Chemie mündliche Diplomprüfungen	Duisburg
6/1997 - 12/1997	Diplomarbeit (Prof. Dr. G. Henkel) Diplomprüfung Chemie; Note: sehr gut	Duisburg
3/1998 -	Promotion im Fachgebiet Anorganische Chemie / Festkörperchemie an der Universität Duisburg-Essen (Prof. Dr. G. Henkel)	Duisburg

Beschäftigungsverhältnisse

6/1997 - 12/1997	stud. Hilfskraft im Fachgebiet Festkörperchemie an der Gerhard Mercator Universität	Duisburg
3/1997 – 8/2001	wiss. Hilfskraft im Fachgebiet Festkörperchemie an der Gerhard Mercator Universität	Duisburg
8/2001 – 11/2001	Freier Mitarbeiter der Firma artea GmbH	Duisburg
seit 11/2001	Anstellung als Laborleiter bei der Firma artea GmbH	Duisburg

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Personen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen, bedanken:

Herrn Prof. Dr. G. Henkel, und Herrn Dr. C. Lehmann für Intensitätsmessungen am Einkristalldiffraktometer.

Herrn Dr. P. Jablonski für die Durchführung der DTC-Experimente.

Herrn Dipl.-Ing. P. Hinkel für die Durchführung von Röntgenfluoreszenzanalysen.

Herrn Prof. Dr. H. J. Frohn dafür, daß er stets ein offenes Ohr für meine Probleme hatte und mir mit Rat zur Seite stand.

Bei meinen Praktikanten möchte ich mich bedanken, insbesondere Herrn Ralf Siefert danke ich für seinen außergewöhnlich großen Einsatz und sein engagiertes Interesse an meinen Forschungsarbeiten.

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders bei meinen Laborkollegen Herrn Dipl.-Chem. Christian Hartmann und Herrn Dipl.-Chem. Bernd Hammann, sowie bei Herrn Dipl.-Chem. Björn Lippold und Herrn Dr. Thomas Meyer möchte ich mich für das ausgesprochen freundschaftliche und kooperative Arbeitsklima bedanken.

























Frau Katja Michalk danke ich sehr für das Korrigieren von Manuskripten.

Herrn Dr. Ralf Hauptmann danke ich für die hilfreichen Diskussionen und die hilfreichen Beiträge zu den festkörperchemischen Aspekten meiner Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Köckerling möchte ich mich für seine geduldigen Bemühungen bedanken Fragestellungen aus der Röntgenstrukturanalyse zu erläutern, für seine Hilfe beim Auswerten des umfangreichen Datenmaterials und dem entgegengebrachten Interesse an meinen Arbeiten,

Frau Andrea Weißgräber danke ich besonders für die moralische Unterstützung während der nicht enden wollenden Zeit des Zusammenschreibens dieser Arbeit, der umfangreichen Versorgung und nicht zuletzt für das Korrigieren von Manuskripten.

Herrn Dr. Stefan Weißgräber danke ich sehr für seinen unermüdlichen Einsatz beim Korrigieren von Manuskripten. Vor allem aber für die zahlreichen, hilfreichen Diskussionen, die stete freundschaftliche Gesprächsbereitschaft und seine unaufhörlichen Bemühungen meine Motivation aufrecht zu erhalten, ohne die diese Arbeit so nicht hätte entstehen können.

1	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]$		H
2	$(\text{BnMe}_3\text{N})_3[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]_{0.4}$ $[\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_4]_{0.6}[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}$		C
3	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]$		N
4	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_4\text{Cu}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$		O
5	$(\text{BnMe}_3\text{N})_2[\text{Zn}_5\text{Cu}_3(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]$		P
6	$(\text{BnMe}_3\text{N})[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8] \cdot 2\text{MeCN}$		S
7	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{Se}^i\text{Pr})_2]$		Cl
8	$[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\text{S}^i\text{Pr})_4]$		Cl
1a	$[\text{Zn}_2(\text{S}^i\text{Pr})_6]^{2-}$		V
2a	$[\text{Zn}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$		Mn
3a	$[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{S}^i\text{Pr})_{12}\text{S}]^{2-}$		Fe
4a	$[\text{Cu}_4\text{Zn}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^{2-}$		Co
5a	$[\text{Cu}_3\text{Zn}_5(\text{Se}^i\text{Pr})_{12}\text{Se}]^-$		Ni
6a	$[\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{S}^i\text{Pr})_8]^-$		Cu
abs.	absolutiert		Zn
Ar	Aryl-		Se
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-		Mo
Bn	Benzyl-		Ag
DMF	Dimethylformamid		Cd
Et	Ethyl-		In
Me	Methyl-		I
MeCN	Acetonitril		Re
Ph	Phenyl-		Os
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl-		Au
THF	Tetrahydrofuran		

