Cu₆Br₆(NPMe₃)₄, ein gemischt-valenter Kupfercluster

 $Cu_6Br_6(NPMe_3)_4$, a Mixed-Valent Cluster of Copper

Rolf Meyer zu Köcker, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **49 b**, 987–990 (1994); eingegangen am 10. Januar 1994

Phosphane Iminato Cluster of Copper, Synthesis, Crystal Structure

 $Cu_6Br_6(NPMe_3)_4$ has been prepared as a by-product from the reaction of CuBr with $Me_3SiNPMe_3$ in a CH_2Cl_2 suspension. The dark red-violet crystals, which contain three molecules CH_2Cl_2 per unit cell, have been characterized by a crystal structure determination.

Cu₆Br₆(NPMe₃)₄·3 CH₂Cl₂: Space group P1, Z = 2, lattice dimensions at -95 °C: a = 1165.2(4), b = 1168.9(4), c = 1842.9(6) pm, $\alpha = 75.61(3)^\circ$, $\beta = 84.15(3)^\circ$, $\gamma = 61.08(2)^\circ$, 6918 observed unique reflections, R = 0.066. In the cluster molecule Cu₆Br₆(NPMe₃)₄ the copper atoms form a nearly ideal octahedron with Cu-Cu bond lengths of 268.8 pm in average. Each of the Cu atoms is connected with a terminal bromine atom. Four planes of the octahedron are capped by μ_3 -nitrogen atoms of the (NPMe₃)⁻ groups.

Wir berichteten unlängst über die ersten Phosphaniminato-Cluster des Kupfers vom Typ $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$, in denen eines der sechs Cu-Atome einwertig ist, ohne daß dieses sich kristallographisch lokalisieren ließ [1]. Es war daher auf Elektronendelokalisation der Valenzelektronen des Cu₆-Gerüstes zu schließen. Insgesamt erreichen die Clusterionen mit 83 Elektronen die nach den bekannten Stabilitätsregeln [2, 3] zu erwartende Elektronenzahl von 84 nicht ganz. Cyclovoltammetrisch ließ sich auch das Dikation $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^{2+}$ mit 82 Valenzelektronen nachweisen. Wir fanden nun in dem Clustermolekül $[Cu_6Br_6(NPMe_3)_4]$ ein Beispiel, in dem die Wir gelangten zu tiefrot-violetten Einkristallen von $[Cu_6Br_6(NPMe_3)_4] \cdot 3 CH_2Cl_2$ bei der Reaktion von Kupfer(I)bromid mit Trimethylsilyl(trimethylphosphan)imin in Dichlormethan. Das suspendierte CuBr löst sich nach Zugabe eines Überschusses an Me_3SiNPMe_3 mit tiefblauer Farbe, wobei sich nach dem Einengen verschiedene Sorten von Einkristallen bilden, die sich auslesen lassen. Wir konnten deshalb den hier zu beschreibenden Kupfercluster bisher nur röntgenographisch charakterisieren. Seine Bildung läßt sich aber wie bei den oben genannten $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ -Clustern nach Reaktion (1) verstehen:

$$6 \operatorname{CuBr} + 4 \operatorname{Me_3SiNPMe_3} \xrightarrow{\operatorname{CH_2Cl_2}}$$

$$[\operatorname{Cu_6Br_6(NPMe_3)_4}] \cdot 3 \operatorname{CH_2Cl_2} + 2 \operatorname{Me_6Si_2}$$
(1)

Auffällig ist dabei, daß die Umsetzung erst durch Zugabe eines Überschusses an Me₃-SiNPMe₃ über die in Gl. (1) beschriebene Stöchiometrie hinaus einsetzt. Beim Evakuieren wird das eingelagerte Dichlormethan vollständig abgegeben.

Versuche zur Strukturlösung an Einkristallen mit der Anwendung konventioneller Technik eines Vierkreisdiffraktometers mittels MoK α -Strahlung mißlangen wegen der Zersetzlichkeit der Kristalle und des geringen Streuvermögens selbst bei -95 °C. Die Struktur wurde daher mit Hilfe des Flächendetektors STOE-IPDS gelöst.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten.*

Die sechs Kupferatome des $[Cu_6Br_6(NPMe_3)_4]$ -Clusters (Abb. 1) bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit Cu–Cu-Abständen, die im Mittel 268,8 pm betragen und eine nur geringe Streubreite von 265,3 bis 271,1(2) pm aufweisen (Tab. II). Sie sind damit noch etwas kürzer als in dem Clusterion $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ mit 271,5 pm [1], und nur wenig länger als in dimeren Acetatkomplexen des zweiwertigen Kupfers (265 pm [4]), in denen bindende Cu–Cu-Wechselwirkungen angenommen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

0932-0776/94/0700-0987 \$06.00 © 1994 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57963, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Gitterkonstanten	$\begin{array}{l} a = 1165.2(4) \ \mathrm{pm} \alpha = 75.61(3)^{\circ} \\ b = 1168.9(4) \ \mathrm{pm} \beta = 84.15(3)^{\circ} \\ c = 1842.9(6) \ \mathrm{pm} \gamma = 61.08(2)^{\circ} \end{array}$		
Zellvolumen	$V = 2128 A^3$		
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	<i>Z</i> = 2		
Dichte (berechnet)	$\rho = 2.30 \text{ g/cm}^3$		
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P1		
Meßgerät	Diffraktometer STOE IPDS-		
5	Flächendetektor		
Strahlung	MoKa (Graphit-		
B	Monochromator)		
Meßtemperatur	-95 °C		
Zahl der Reflexe zur Gitter-	923		
konstantenberechnung	/ 840		
Meßbereich	$2\theta = 9.5 - 56.3^{\circ}$: $\Delta w = 0.9^{\circ}$.		
Abtastungsmodus	$0 \le m \le 240^{\circ}$		
Zahl der gemessenen	24856		
Reflexe	24030		
Zahl der unabhängigen	9472		
Reflexe	211 <u>2</u>		
Zahl der beobachteten	6918 mit $I > 4 q(I)$		
Reflexe	0)10 mit 12 40(1)		
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor		
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden		
Verfeinerung	H Atomlagen wurden in ideali-		
renerang	sierten Positionen berechnet		
Restriktionen	Die Chloratome Cl(5) und Cl(6)		
Restriktionen	eines CH-Cl-Moleküls sind fehl-		
	geordnet: sie wurden nur isotron		
	berechnet Die H-Atome dieses		
	Molekije blieben unberijeksieb		
	tigt		
Verwandete	SHELVS 86 [0] SHELVI 02 [0]		
Pachanprogramma	SCHAKAL [10]		
$P = \Sigma E E E E $	0.066		
$\mathbf{R} = \mathbf{\Delta} [\mathbf{\Gamma}_0 - \mathbf{\Gamma}_c]/\mathbf{\Delta} \mathbf{\Gamma}_0 $ wP2 (allo Doton)	0.084		
wr 2 (alle Datell)	0,004		

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $Cu_6Br_6(NPMe_3)_4 \cdot 3CH_2Cl_2$.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in $Cu_6Br_6(NPMe_3)_4 \cdot 3 CH_2Cl_2$.

Cu(1)-Br(1)	238,0(2)	Cu(1) - N(1)	192,9(9)
Cu(2) - Br(2)	237,3(2)	Cu(1) - N(4)	192,8(8)
Cu(3) - Br(3)	236,0(2)	Cu(2) - N(1)	190,2(8)
Cu(4) - Br(4)	234,4(2)	Cu(2) - N(2)	191,8(8)
Cu(5) - Br(5)	235,2(2)	Cu(3) - N(1)	191,4(9)
Cu(6) - Br(6)	236,9(2)	Cu(3) - N(3)	191,5(9)
Cu(1) - Cu(2)	269,0(2)	Cu(4) - N(2)	191,1(9)
Cu(1) - Cu(3)	270,5(2)	Cu(4) - N(3)	191,2(8)
Cu(1) - Cu(5)	268,9(2)	Cu(5) - N(3)	192,6(9)
Cu(1) - Cu(6)	270,4(2)	Cu(5) - N(4)	191,7(9)
Cu(2) - Cu(3)	271,1(2)	Cu(6) - N(2)	191,4(9)
Cu(2) - Cu(4)	268,8(2)	Cu(6) - N(4)	192,0(8)
Cu(2) - Cu(6)	269,2(2)		
Cu(3) - Cu(4)	265,3(2)	P(1) - N(1)	162,3(8)
Cu(3) - Cu(5)	266,8(2)	P(2) - N(2)	162,7(9)
Cu(4) - Cu(5)	266,6(2)	P(3) - N(3)	162,1(9)
Cu(4) - Cu(6)	269,5(2)	P(4) - N(4)	161,4(9)
Cu(5)-Cu(6)	268,0(2)		
Cu-Cu-Cu	89,39-90,85(6)	Cu-N-Cu	87,8- 90,5(3)
Cu-Cu-Cu	58,87 - 60,99(5)	Cu-N-P	124,5 - 128,1(6)
Cu-Cu-Br	131,49-137,71(7)	N-P-C	110,0-112,5(5)
N-Cu-Br	106,8 -110,5(3)		

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -95 °C für $[Cu_6Br_6(NPMe_3)_4] \cdot 3 CH_2Cl_2$.

 U_{eq} in \hat{A}^2 , berechnet nach [11], bezogen auf den Temperaturfaktor $exp[-8\pi^2 U_{eq} \sin^2\theta/\lambda^2]$.

Atom	x	У	z	$U_{eq}\!/U_{iso}$
Br1	0,5202(1)	0,0321(1)	0,67661(6)	0,0388(3)
Br2	0,3826(1)	-0,4129(1)	0,73396(6)	0,0399(3)
Br3	-0,0037(1)	0,1452(1)	0,55532(6)	0,0437(3)
Br4	-0,1403(1)	-0.0641(1)	0,85324(8)	0,0527(4)
Br5	0,0127(1)	0,3787(1)	0,80719(7)	0.0457(3)
Br6	0,3709(1)	-0.1699(1)	0.98704(6)	0.0435(3)
Cu1	0,3356(1)	0,0066(1)	0,72751(6)	0,0269(3)
Cu2	0,2702(1)	-0.1912(1)	0,75306(6)	0.0283(3)
Cu3	0,1044(1)	0,0570(1)	0,67336(6)	0,0284(3)
Cu4	0,0415(1)	-0.0339(1)	0,80981(6)	0,0290(3)
Cu 5	0,1076(1)	0.1610(1)	0,78617(6)	0.0280(3)
Cu6	0,2696(1)	-0.0837(1)	0,86655(6)	0,0276(3)
P1	0,3535(2)	-0,1102(3)	0,5878(1)	0.0307(7)
P2	0,2018(3)	-0.3217(3)	0.9127(1)	0.0331(7)
P3	-0,1755(2)	0,2533(3)	0,7273(2)	0.0328(7)
P4	0,3593(2)	0,1343(3)	0.8543(1)	0.0315(7)
N1	0,2838(7)	-0.0720(8)	0,6654(4)	0,029(2)
N2	0.1977(7)	-0.1927(8)	0,8513(4)	0.031(2)
N3	-0.0234(7)	0,1399(8)	0,7436(4)	0.031(2)
N4	0.2879(7)	0.0721(7)	0.8181(4)	0.029(2)
C1	0.339(1)	0.035(1)	0,5227(5)	0.037(3)
C2	0,279(1)	-0.182(1)	0,5451(6)	0.044(4)
C3	0,5224(9)	-0.230(1)	0,6021(6)	0,038(3)
C4	0.118(1)	-0.274(1)	0,9953(6)	0.045(4)
C5	0.128(1)	-0.399(1)	0.8771(7)	0.044(3)
C6	0,366(1)	-0.447(1)	0,9386(6)	0,039(3)
C7	-0.189(1)	0,401(1)	0,6640(6)	0.041(3)
C8	-0,2554(9)	0,299(1)	0.8112(6)	0.041(3)
C9	-0.2676(9)	0.199(1)	0,6860(6)	0.041(3)
C10	0,284(1)	0.184(1)	0,9367(6)	0.042(3)
C11	0.358(1)	0.277(1)	0,7920(6)	0.040(3)
C12	0,526(1)	0,019(1)	0.8772(6)	0,040(3)
Cl1	0,2197(3)	0,3532(3)	0.0806(2)	0.051(1)
C12	0,3915(3)	0,3366(4)	0,1915(2)	0.064(1)
C13	0.264(1)	0,308(1)	0.1752(7)	0.050(4)
C13	0.1407(4)	0.2930(3)	0,3666(2)	0.056(1)
Cl4	-0.0486(3)	0,2315(4)	0,3207(2)	0,066(1)
C14	0,111(1)	0,164(1)	0,3552(7)	0,052(4)
C15	0,207(2)	0,488(2)	0,583(1)	0,102(8)
C15	0,341(2)	0,461(2)	0,541(1)	0,076(4)*
C16	0,145(1)	0,366(1)	0,5731(9)	0,077(3)*
C151	0,388(2)	0,463(2)	0,534(1)	0,075(4)*
C152	0,365(2)	0,432(2)	0,562(1)	0,085(5)*
C161	0,176(2)	0,392(2)	0,548(1)	0,089(5)*
C162	0,177(2)	0,359(2)	0,591(1)	0,093(6)*

* Isotrop verfeinert.

werden. Sie sind aber erheblich kürzer als in tetrameren Kupferkomplexen mit Heterokuban-Struktur. So werden in $[Cu_4I_4(PEt_3)_4]$ mit einwertigem Kupfer Cu-Cu-Abstände von 292,7 pm und in $[Cu_4I_4(AsEt_3)_4]$ von 278,3 pm beobachtet [5], während in Cu(II)-Komplexen des Typs $[Cu_4X_4L_4]$ $(X = Cl, Br, NCO, NCS; L = R_2N-CH_2-CH_2-O^-)$ die kürzesten Cu-Cu-Abstände etwa 290 pm betragen [6].

Jedes Cu-Atom des $[Cu_6Br_6(NPMe_3)_4]$ -Clusters ist mit einem terminalen Bromatom verbunden. Die Cu-Br-Abstände schwanken ebenfalls nur in



Abb. 1. Ansicht des Cluster-Moleküls $[Cu_6Br_6(NPMe_3)_4]$.

sehr engen Grenzen (Tab. II). Vier der Oktaederflächen sind mit den N-Atomen der Phosphaniminato-Liganden besetzt, die auf diese Weise tetraedrisch zueinander angeordnet sind. Die μ_3 -brükkengebundenen Ligandatome bilden recht kurze Cu–N-Abstände aus, die in den engen Grenzen von 190,2 bis 192,9(9) pm liegen. Solche kurze Cu–N-Bindungen werden sonst nur in Azidokomplexen des Cu(II) mit Werten von 192 bis 194 pm für η^1 -gebundene N₃-Gruppen beobachtet [7, 8]. Im übrigen ist die Struktursituation ganz ähnlich der im Clusterion [Cu₆Cl₆(NPMe₃)₄]⁺ [1], so daß sich eine weitergehende Diskussion erübrigt. Es sei jedoch bemerkt, daß es keine Anzeichen für eine Lokalisation der beiden Cu-Atome mit Oxidationszahl +I gibt, so daß die Valenzelektronen des Cu_6 -Clusters delokalisiert sein dürften.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

- [1] R. Meyer zu Köcker, A. Behrendt, K. Dehnicke, D. Fenske, Z. Naturforsch. 49b, 301 (1994).
- [2] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976).
- [3] S. M. Owen, Polyhedron 7, 253 (1988).
 [4] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [5] M. R. Churchill, K. L. Kalra, Inorg. Chem. 13, 1899 (1974).
- [6] R. Mergehenn, W. Haase, Acta Crystallogr. B 33, 1877 (1977); siehe dort weitere Literatur.
- [7] M. A. S. Goher, T. C. W. Mak, Inorg. Chim. Acta 85, 117 (1984).
- [8] D. Fenske, K. Steiner, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 553, 57 (1987).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen (1986, 1993).
- [10] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [11] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 12, 609 (1959).