

Phosphaniminato-Cluster des Kupfers. Synthese und Kristallstrukturen von $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMe}_3)_4]\text{Cl}[\text{Me}_3\text{SiNPM}e_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMe}_3)_4][\text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiNPM}e_3)_2]\text{Cl}_2$

Phosphoraneiminato Clusters of Copper. Syntheses and Crystal Structures of $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]Cl[Me_2SiNPMe_3] \cdot CH_2Cl_2$ and $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_2SiNPMe_3)_2]Cl_2$

Rolf Meyer zu Köcker, Andreas Behrendt, 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

Herrn Prof. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 301–308 (1994); eingegangen am 18. November 1993

Phosphoraneiminato Clusters of Copper. Synthesis, Cyclic Voltammetry, Crystal Structure

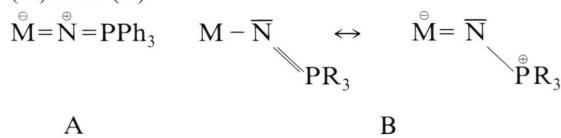
The title compounds have been prepared as black-blue crystals with metallic lustre by the reaction of CuCl_2 and CuCl , respectively, with $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ in CH_2Cl_2 suspensions. The complexes have been characterized by cyclic voltammetry and by crystal structure determinations.

[Cu₆Cl₆(NPMe₃)₄]Cl[Me₃SiNPMe₃]·CH₂Cl₂: Space group P2₁2₁2₁, $Z = 4$, structure solution with 4407 unique observed reflections, $R = 0.057$. Lattice dimensions at -70 °C: $a = 1159.3(8)$, $b = 2027.1(14)$, $c = 2063.3(12)$ pm. The compound consists of cluster ions [Cu₆Cl₆(NPMe₃)₄]⁺, in which the copper atoms form a regular octahedron. Four planes of the octahedra are capped by μ_5 -nitrogen atoms of the (NPMe₃)⁻ groups. Each of the Cu atoms is connected with a terminal chlorine atom. Another chloride ion serves for charge compensation; this ion occupies another Cu₃ plane of the octahedron. Without bonding interaction one Me₃SiNPMe₃ molecule and one CH₂Cl₂ molecule are included in the lattice.

[Cu₆Cl₆(NPMe₃)₄][Cu(Me₃SiNPMe₃)₂]Cl₂: Space group Pna₂₁, $Z = 4$, structure solution with 5676 unique observed reflections, $R = 0.071$. Lattice dimensions at -70 °C: $a = 3117.2(21)$, $b = 1927.4(11)$, $c = 1002.7(8)$ pm. The compound consists of cluster ions [Cu₆Cl₆(NPMe₃)₄]⁺, the complex ion [Cu(Me₃SiNPMe₃)₂]⁺, and chloride ions. In the cation [Cu(Me₃SiNPMe₃)₂]⁺ the copper atom is linearly coordinated by the nitrogen atoms of the phosphaneimine molecules.

1. Einleitung

Phosphaniminatokomplexe mit der Ligandengruppe (NPR_3)⁻ sind von vielen Übergangsmetallen bekannt [1]. In den meisten Fällen ist hierbei R = Phenyl, doch sind auch Beispiele mit R = Methyl beschrieben [1, 2]. Die elektronenarmen Übergangsmetalle, die mit dem Phosphaniminatoliganden MN-Mehrfachbindungen eingehen, sind durchweg η^1 -koordiniert gemäß der Schreibweise (A) oder (B):



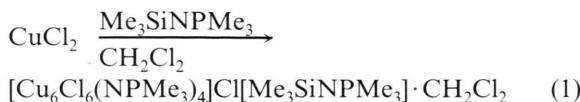
Wir fanden nun, daß der Austausch der Phenylreste am Phosphoratom gegen Alkylreste bei den Elementen Titan und Vanadium zu dreikernigen Clustern führt [3]. Die Tendenz zum Aufbau solcher Cluster sollte sich bei den elektronenreichen Übergangsmetallen verstärken. Wir berichten hier über die ersten Beispiele von Phosphaniminatoclustern mit sechs Kupferatomen, in denen fünf oder sechs Cu-Atome zweiseitig sind.

2. Ergebnisse

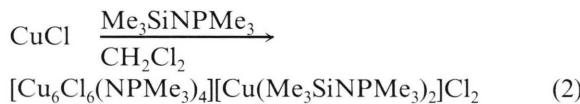
Setzt man wasserfreies Kupfer(II)-chlorid in einer CH_2Cl_2 -Suspension bei R.T. mit etwa der äquimolaren Menge $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ um, so beobachtet man alsbald eine intensive Orangerotfärbung des Ansatzes und vollständige Lösung des Kupferchlorids. Nach dem Einengen der Lösung lassen sich nach einigen Tagen schwarzblaue Einkristalle erhalten, die wir röntgenographisch charakterisiert haben:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung
D-72072 Tübingen
0932-0776/94/0300-0301/\$ 01.00/0



Danach enthält die Verbindung neben dem Cluster mit sechs Kupferatomen, von denen formal einen die Oxidationszahl +I hat, ein Molekül unumgesetztes $\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3$ und ein Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit. Erstaunlicherweise führt die Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid unter denselben Reaktionsbedingungen zu einem zwar von (1) abweichenden, aber in bezug auf die Clustersbildung analogen Ergebnis.



Neben dem Clusterion $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMMe}_3)_4]^+$ enthält die Struktur noch ein von zwei $\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3$ -Molekülen koordiniertes Kupfer(I)ion und zwei Chloridionen pro Formeleinheit. Die Oxidation des CuCl nach Reaktion (2), erkennbar an der Blaufärbung, setzt spontan bereits nach kurzer

Zeit ein, die vollständige Auflösung des Kupfer(I)chlorids benötigt einige Stunden. Als Reduktionsprodukt vermuten wir Hexamethyldisilan. Über die Rolle von $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ als mildes Oxidationsmittel und Bildung von Si_2Me_6 wurde auch gegenüber SnCl_2 berichtet [4].

Trotz der Komplexität der Reaktionen (1) und (2) sind beide Umsetzungen reproduzierbar. Dennoch erreicht das Clusterion $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMMe}_3)_4]^+$ nicht die nach den bekannten Stabilitätsregeln [5, 6] zu erwartende Elektronenbilanz der „magischen Zahl“ von 84, sondern nur 83 Valenzelektronen. Hierbei wurde der Beitrag der Elektronen der Phosphaniminoliganden [$\overline{\text{N}} = \text{PMe}_3^-$] mit vier Valenzelektronen angesetzt. Offenbar vermögen Cluster bereits von dieser Größe an Abweichungen von der optimalen Elektronenbilanz zu tolerieren, wie das auch bei vielen anderen Clusterkomplexen beobachtet wurde [7]. Es sei bemerkt, daß die früher von uns untersuchte Reaktion von CuCl_2 mit dem Phenyllderivat $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ auf der Stufe des Donor-Akzeptorkomplexes $[\text{CuCl}_2(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3)]_2$ [8] stehenbleibt.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	$[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMMe}_3)_4]\text{Cl}[\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMMe}_3)_4][\text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3)_2]\text{Cl}_2$
Gitterkonstanten	$a = 1159,3(8)$; $b = 2027,1(14)$; $c = 2063,3(12)$ pm $V = 4848,8 \cdot 10^6$ pm 3 $Z = 4$	$a = 3117,2(21)$; $b = 1927,4(11)$; $c = 1002,7(8)$ pm $V = 6024,3 \cdot 10^6$ pm 3 $Z = 4$
Zellvolumen		
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,694$ g/cm 3 orthorhombisch, $P2_12_12_1$	$\rho = 1,546$ g/cm 3 orthorhombisch, $Pna\bar{2}_1$
Kristallsystem,		
Raumgruppe		
Meßgerät		Vierkreisdiffraktometer, Stoe Stadi IV
Strahlung		MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70°C	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	21
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta = 3^\circ - 54^\circ$, ω -scan	$2\theta = 3^\circ - 56^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	6060	6846
Zahl der unabhängigen Reflexe	4798	6250
Zahl der beobachteten Reflexe	4407 mit $I > 3\sigma(I)$	5676 mit $I > 3\sigma(I)$
Korrekturen		Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorptionskorrektur, Psi-scan ($\mu\text{MoK}\alpha = 30,6$ cm $^{-1}$)
Strukturaufklärung	$(\mu\text{MoK}\alpha = 33,0$ cm $^{-1}$) H-Atomlagen in berechneten Positionen berücksichtigt	Direkte Methoden Kleinste Fehlerquadratsummen Differenz-Fourier-Synthesen H-Atomlagen in berechneten Positionen. Die SiMe $_3$ -Gruppe an Si(2) ist stark fehlgeordnet, so daß sich das Kohlenstoffatom C(24) nicht lokalisieren ließ
Restriktionen		
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [18], SHELXL-93 [19], SCHAKAL [20]	
Atomformfaktoren, Af' , Af''	[21, 22]	[21, 22]
$R = \sum \mathbf{F}_o - \mathbf{F}_c / \sum \mathbf{F}_o $	0,057	0,071
R_w	0,047	0,066

3. Kristallstrukturanalysen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tabellen II und III die Bindungslängen und -winkel, die Tabellen IV und V die Atomkoordinaten*.

3.1. $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]Cl[Me_3SiNPMe_3] \cdot CH_2Cl_2$

Die Struktur besteht aus Clusterionen $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$, einem Chloridion, das eine Cu₃-Oktaederfläche in lockerer Koordination besetzt, sowie in das Gitter eingelagerten Molekülen Me₃SiNPMe₃ und Dichlormethan ohne bindende Wechselwirkung. Die sechs Cu-Atome des Clusters bilden ein nur wenig verzerrtes Oktaeder mit Cu-Cu-Abständen von 267 bis 276 pm und CuCuCu-Winkeln, die sehr nahe bei 60° bzw. 90° liegen (Abb. 1). Nach der Zusammensetzung ist eines der Kupferatome einwertig, jedoch ergibt die Strukturanalyse keine Hinweise auf eine denkbare Lokalisation. Die Cu-Cu-Abstände sind nur wenig länger als in den dimeren Acetatkomplexen des zweiwertigen Kupfers (265 pm [9]), in denen Cu-Cu-Wechselwirkungen angenommen werden. Jedes Cu-Atom des $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ -Clusters ist mit einem terminalen Chloratom verbunden. Die Cu-Cl-Abstände sind mit 224,1 bis 226,9 pm nur wenig voneinander verschieden, jedoch insgesamt etwas länger als in Molekülkomplexen des Kupfer(II)-chlorids, wie $[CuCl_2(OPy)]_2$ [10] und $[CuCl_2(Me_3SiNPPh_3)]_2$ [8] mit Koordinationszahl vier am Cu-Atom, in denen Cu-Cl-Bindungslängen von etwa 221 pm beobachtet werden.

Vier der Oktaederflächen des $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ -Clusters sind mit den N-Atomen der Phosphaniminatliganden besetzt, die auf diese Weise tetraedrisch zueinander angeordnet sind. Diese realisieren für μ_3 -Brückenzwecken auffällig kurze Cu-N-Abstände, die im Bereich von 189 bis 195 pm liegen. In dem einzigen bisher bekannten Beispiel mit μ_3 -Brückenzwecken des $[NPMe_3]$ -Liganden, in dem Nickelkomplex $[(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-NPMe}_3)(\text{NiCIPMe}_3)_3]$ [11],

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]Cl[Me_3SiNPMe_3] \cdot CH_2Cl_2$.

Cu(1)–Cl(1)	225,3(3)	Cu(2)–N(2)	191,2(8)
Cu(1)–Cl(7)	280,3(3)	Cu(4)–N(2)	189,9(8)
Cu(2)–Cl(2)	224,1(3)	Cu(6)–N(2)	192,6(9)
Cu(3)–Cl(3)	226,1(3)	Cu(3)–N(3)	194,3(9)
Cu(3)–Cl(7)	281,3(3)	Cu(5)–N(3)	194,6(8)
Cu(4)–Cl(4)	225,6(4)	Cu(6)–N(3)	189,8(8)
Cu(5)–Cl(5)	226,9(4)	Cu(1)–N(4)	193,2(8)
Cu(5)–Cl(7)	271,5(3)	Cu(3)–N(4)	194,8(9)
Cu(6)–Cl(6)	225,9(3)	Cu(4)–N(4)	189,3(7)
Cu(1)–N(1)	193,1(9)	P(1)–N(1)	162,5(9)
Cu(2)–N(1)	190,7(8)	P(2)–N(2)	162,6(8)
Cu(5)–N(1)	192,7(9)	P(3)–N(3)	162,0(9)
		P(4)–N(4)	162,4(9)
Si(1)–N(5)	176(1)	Si(1)–C(18)	186(1)
P(5)–N(5)	163(1)	P(5)–C(13)	178(1)
Si(1)–C(16)	183(1)	P(5)–C(14)	180(1)
Si(1)–C(17)	182(1)	P(5)–C(15)	182(1)
Cu(1)–N(1)–Cu(2)	90,0(4)	Cu(1)–N(1)–P(1)	123,4(5)
Cu(1)–N(1)–Cu(5)	89,4(3)	Cu(2)–N(1)–P(1)	124,1(5)
Cu(2)–N(1)–Cu(5)	91,5(4)	Cu(5)–N(1)–P(1)	127,6(6)
Cu(2)–N(2)–Cu(4)	89,6(3)	Cu(2)–N(2)–P(2)	125,3(5)
Cu(2)–N(2)–Cu(6)	88,1(3)	Cu(4)–N(2)–P(2)	127,3(5)
Cu(4)–N(2)–Cu(6)	89,3(3)	Cu(6)–N(2)–P(2)	125,2(5)
Cu(3)–N(3)–Cu(5)	89,0(4)	Cu(3)–N(3)–P(3)	124,1(5)
Cu(3)–N(3)–Cu(6)	90,2(4)	Cu(5)–N(3)–P(3)	126,0(5)
Cu(5)–N(3)–Cu(6)	91,5(4)	Cu(6)–N(3)–P(3)	125,2(5)
Cu(1)–N(4)–Cu(3)	88,5(4)	Cu(1)–N(4)–P(4)	125,1(5)
Cu(1)–N(4)–Cu(4)	90,9(3)	Cu(3)–N(4)–P(4)	124,2(5)
Cu(3)–N(4)–Cu(4)	90,8(4)	Cu(4)–N(4)–P(4)	126,3(5)
Si(1)–N(5)–P(5)	133,9(6)	N(5)–P(5)–C(13)	110,3(6)
N(5)–Si(1)–C(16)	104,1(5)	N(5)–P(5)–C(14)	111,3(7)
N(5)–Si(1)–C(17)	110,5(6)	N(5)–P(5)–C(15)	110,6(6)
N(5)–Si(1)–C(18)	108,6(7)		

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$.

Cu(1)–Cl(1)	229,0(5)	Cu(2)–N(3)	197(1)
Cu(2)–Cl(2)	228,1(6)	Cu(4)–N(3)	194(1)
Cu(3)–Cl(3)	226,6(5)	Cu(5)–N(3)	194(1)
Cu(4)–Cl(4)	233,1(5)	Cu(1)–N(4)	195(1)
Cu(5)–Cl(5)	228,0(5)	Cu(5)–N(4)	190(1)
Cu(6)–Cl(6)	228,6(5)	Cu(6)–N(4)	192(1)
Cu(3)–N(1)	193(1)	P(1)–N(1)	162(1)
Cu(4)–N(1)	190(1)	P(2)–N(2)	163(1)
Cu(6)–N(1)	191(1)	P(3)–N(3)	156(1)
Cu(1)–N(2)	192(1)	P(4)–N(4)	161(1)
Cu(2)–N(2)	190(1)		
Cu(3)–N(2)	192(1)		
Cu(7)–N(5)	187(1)	P(5)–N(5)	162(1)
Cu(7)–N(6)	192(1)	Si(3)–N(6)	166(2)
Si(1)–N(5)	173(2)	P(6)–N(6)	165(2)
Cu(3)–N(1)–Cu(4)	90,5(5)	Cu(3)–N(1)–P(1)	123,9(7)
Cu(3)–N(1)–Cu(6)	89,5(5)	Cu(4)–N(1)–P(1)	127,3(8)
Cu(4)–N(1)–Cu(6)	90,4(5)	Cu(6)–N(1)–P(1)	124,2(7)
Cu(1)–N(2)–Cu(2)	90,4(5)	Cu(1)–N(2)–P(2)	125,6(7)
Cu(1)–N(2)–Cu(3)	89,6(4)	Cu(2)–N(2)–P(2)	126,2(7)
Cu(2)–N(2)–Cu(3)	89,2(5)	Cu(3)–N(2)–P(2)	124,6(7)
Cu(2)–N(3)–Cu(4)	87,5(5)	Cu(2)–N(3)–P(3)	125,7(8)
Cu(2)–N(3)–Cu(5)	87,9(5)	Cu(4)–N(3)–P(3)	127,9(7)
Cu(4)–N(3)–Cu(5)	88,8(5)	Cu(5)–N(3)–P(3)	126,1(7)
Cu(1)–N(4)–Cu(5)	89,2(6)	Cu(1)–N(4)–P(4)	127,1(7)
Cu(1)–N(4)–Cu(6)	89,1(5)	Cu(5)–N(4)–P(4)	126,7(8)
Cu(5)–N(4)–Cu(6)	90,1(5)	Cu(6)–N(4)–P(4)	123,1(8)
N(5)–Cu(7)–N(6)	177(1)	Cu(7)–N(6)–Si(3)	116,4(9)
Cu(7)–N(5)–Si(1)	112,6(9)	Cu(7)–N(6)–P(6)	111,8(9)
Cu(7)–N(5)–P(5)	115,3(8)	Si(3)–N(6)–P(6)	130,8(9)
Si(1)–N(5)–P(5)	128(1)		

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57862, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperatutfaktor bei -70°C für $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMe}_3)_4]\text{Cl}[\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. U_{eq} in \AA^2 , berechnet nach [23], bezogen auf den Temperatutfaktor $\exp[-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu1	0,3160(1)	0,49792(6)	0,09889(6)	0,0213(4)
Cu2	0,3921(1)	0,51330(6)	0,22237(6)	0,0202(4)
Cu3	0,4009(1)	0,37348(6)	0,09795(6)	0,0205(4)
Cu4	0,2524(1)	0,41175(6)	0,19379(6)	0,0202(4)
Cu5	0,5422(1)	0,47708(6)	0,12578(6)	0,0203(4)
Cu6	0,4758(1)	0,39067(6)	0,22181(6)	0,0192(4)
Cl1	0,2040(3)	0,5670(1)	0,0408(1)	0,034(1)
Cl2	0,3997(4)	0,5936(1)	0,2969(1)	0,046(1)
Cl3	0,3949(3)	0,2790(2)	0,0399(2)	0,038(1)
Cl4	0,0830(3)	0,3741(2)	0,2330(1)	0,040(1)
Cl5	0,7228(3)	0,5181(2)	0,1125(1)	0,032(1)
Cl6	0,5792(3)	0,3344(1)	0,2964(1)	0,035(1)
Cl7	0,4719(3)	0,4624(1)	0,0011(1)	0,031(1)
P1	0,4573(3)	0,6267(1)	0,1267(1)	0,029(1)
P2	0,3187(3)	0,4264(2)	0,3417(1)	0,024(1)
P3	0,6597(3)	0,3353(1)	0,1254(1)	0,023(1)
P4	0,1390(3)	0,3871(2)	0,0577(1)	0,024(1)
N1	0,4361(9)	0,5487(4)	0,1404(4)	0,021(3)
N2	0,3489(8)	0,4333(4)	0,2651(4)	0,018(3)
N3	0,5499(8)	0,3823(4)	0,1402(4)	0,017(3)
N4	0,2466(8)	0,4113(4)	0,1021(3)	0,016(3)
C1	0,335(1)	0,6752(5)	0,1450(6)	0,037(5)
C2	0,494(1)	0,6381(6)	0,0434(6)	0,047(5)
C3	0,581(1)	0,6586(5)	0,1735(6)	0,039(5)
C4	0,292(1)	0,3427(5)	0,3638(5)	0,042(5)
C5	0,439(1)	0,4517(6)	0,3909(4)	0,039(5)
C6	0,197(1)	0,4745(6)	0,3628(5)	0,037(4)
C7	0,634(1)	0,2515(5)	0,1444(5)	0,033(4)
C8	0,780(1)	0,3577(6)	0,1722(5)	0,039(5)
C9	0,698(1)	0,3413(6)	0,0418(5)	0,042(5)
C10	0,097(1)	0,3033(5)	0,0752(5)	0,035(4)
C11	0,014(1)	0,4371(5)	0,0718(5)	0,032(4)
C12	0,175(1)	0,3915(5)	-0,0277(4)	0,029(4)
C18	0,0301(8)	0,2239(3)	0,3946(3)	0,171(4)
C19	0,1336(8)	0,1766(3)	0,5123(3)	0,183(5)
C19	0,072(2)	0,1500(9)	0,4382(9)	0,093(6)*
P5	0,1888(3)	0,0004(2)	0,1377(1)	0,032(1)
Si1	0,0492(4)	0,1172(2)	0,1975(2)	0,040(1)
N5	0,091(1)	0,0586(5)	0,1393(4)	0,038(4)
C13	0,274(1)	0,0070(7)	0,0664(5)	0,057(6)
C14	0,124(1)	-0,0799(6)	0,1382(6)	0,062(7)
C15	0,288(1)	0,0091(7)	0,2057(5)	0,051(5)
C16	-0,069(1)	0,1623(6)	0,1585(6)	0,045(5)
C17	0,001(1)	0,0764(7)	0,2714(6)	0,063(6)
C18	0,173(2)	0,1732(7)	0,2137(7)	0,12(1)

* Isotrop verfeinert.

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperatutfaktor bei -70°C für $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPMe}_3)_4][\text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3)_2]\text{Cl}_2$. Definitionen siehe Tab. IV. Die Besetzungs faktoren für die in das Gitter eingelagerten Chloridionen Cl(7–12) betragen 0,33.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu1	0,28054(5)	0,4156(1)	0,7132(3)	0,0228(5)
Cu2	0,31493(5)	0,3555(1)	0,4933(3)	0,0222(5)
Cu3	0,36330(5)	0,37374(8)	0,7116(3)	0,0219(5)
Cu4	0,37822(5)	0,4512(1)	0,4894(3)	0,0216(5)
Cu5	0,29490(5)	0,4924(1)	0,4924(3)	0,0222(5)
Cu6	0,34476(5)	0,51092(8)	0,7103(3)	0,0236(5)
C11	0,2184(1)	0,3960(2)	0,8291(6)	0,038(1)
C12	0,3037(2)	0,2605(2)	0,3623(6)	0,048(2)
C13	0,4052(1)	0,3025(2)	0,8354(5)	0,037(1)
C14	0,4377(1)	0,4691(2)	0,3530(6)	0,035(1)
C15	0,2506(1)	0,5578(2)	0,3622(5)	0,038(1)
C16	0,3655(1)	0,6067(2)	0,8283(6)	0,039(1)
P1	0,4423(1)	0,4743(2)	0,7293(5)	0,025(1)
P2	0,2955(1)	0,2535(2)	0,7317(5)	0,026(1)
P3	0,3274(1)	0,4332(2)	0,2205(6)	0,028(1)
P4	0,2533(1)	0,5749(2)	0,7293(5)	0,026(1)
N1	0,3949(3)	0,4574(6)	0,671(1)	0,027(4)
N2	0,3094(3)	0,3297(5)	0,676(1)	0,019(4)
N3	0,3290(3)	0,4340(7)	0,376(1)	0,024(4)
N4	0,2842(3)	0,5144(7)	0,674(1)	0,029(5)
C1	0,4807(5)	0,4115(8)	0,677(2)	0,0374*
C2	0,4602(5)	0,5569(8)	0,663(2)	0,0364*
C3	0,4446(6)	0,4772(9)	0,904(2)	0,0425*
C4	0,3309(5)	0,1836(8)	0,683(2)	0,0374*
C5	0,2944(5)	0,252(1)	0,910(2)	0,0414*
C6	0,2421(5)	0,2312(8)	0,674(2)	0,0374*
C7	0,3431(5)	0,5144(9)	0,152(2)	0,0384*
C8	0,3641(5)	0,372(1)	0,148(2)	0,0455*
C9	0,2766(5)	0,4110(9)	0,152(2)	0,0394*
C10	0,2528(6)	0,5779(9)	0,902(2)	0,0404*
C11	0,2703(5)	0,6577(8)	0,667(2)	0,0384*
C12	0,1981(5)	0,5639(8)	0,676(2)	0,0364*
C17	0,1489(4)	0,1772(6)	0,863(1)	0,0653*
C18	0,0577(6)	0,1928(9)	0,897(2)	0,0985*
C110	0,1229(7)	0,153(1)	0,937(2)	0,1629*
C111	0,0574(6)	0,212(1)	0,824(2)	0,1106*
C19	0,0138(7)	0,654(1)	0,191(2)	0,1417*
C112	0,0707(7)	0,608(1)	0,374(4)	0,1679*
Cu7	0,54887(6)	0,1485(1)	0,3392(4)	0,0458(8)
P5	0,4785(1)	0,2513(2)	0,3408(7)	0,0432
P6	0,6335(2)	0,1351(3)	0,4704(7)	0,0472
Si1	0,4596(4)	0,1016(7)	0,405(3)	0,111
Si2	0,4532(5)	0,1042(8)	0,284(2)	0,0696
Si3	0,6283(2)	0,1175(3)	0,1731(6)	0,0402
N5	0,4902(4)	0,1694(7)	0,344(3)	0,0738
N6	0,6089(4)	0,1268(7)	0,326(2)	0,0435
C13	0,5207(6)	0,303(1)	0,410(2)	0,0444*
C14	0,4699(6)	0,282(1)	0,172(2)	0,0515*
C15	0,4311(6)	0,273(1)	0,430(2)	0,0505*
C16	0,6562(6)	0,034(1)	0,153(2)	0,0566*
C17	0,6682(7)	0,187(1)	0,133(2)	0,0606*
C18	0,5867(8)	0,121(1)	0,047(3)	0,0767*
C19	0,6898(6)	0,112(1)	0,458(2)	0,0596*
C20	0,6336(9)	0,225(2)	0,533(3)	0,0959*
C21	0,6120(9)	0,086(1)	0,612(3)	0,0868*
C22	0,481(1)	0,025(2)	0,302(4)	0,1311*
C23	0,405(1)	0,100(2)	0,375(4)	0,1111*

* Isotrop verfeinert.

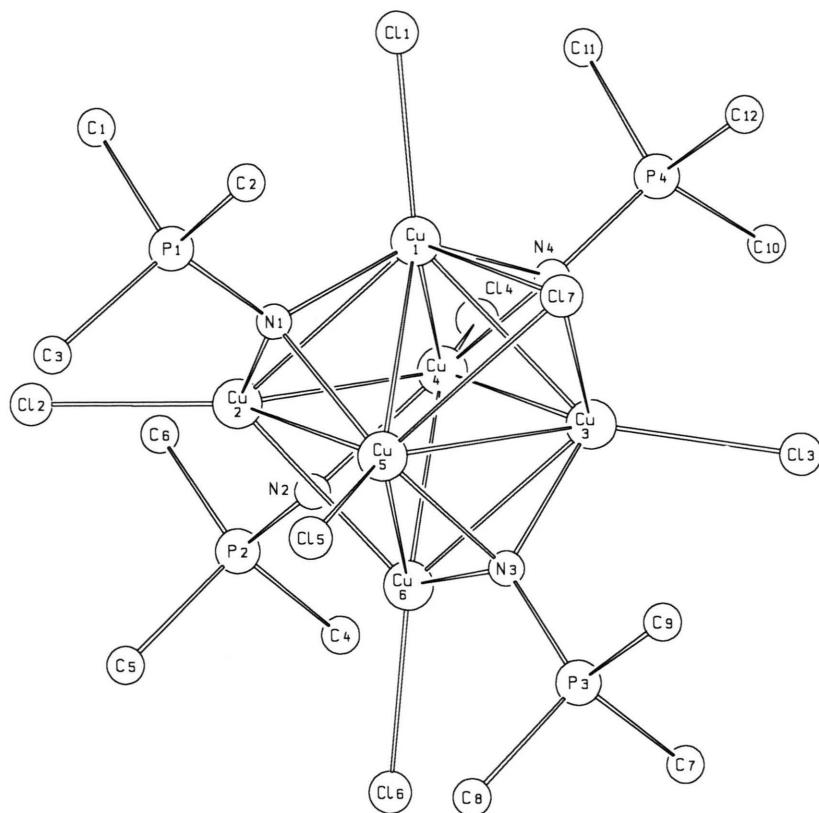


Abb. 1. Ansicht des Clusterions $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ mit dem an einer Cu_3 -Oktaederfläche koordinierten Chloridion $Cl(7)$ in der Struktur von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4] \cdot Cl[Me_3SiNPMe_3] \cdot CH_2Cl_2$.

werden mit Ni–N-Abständen von 194,9 bis 195,8(6) pm ebenfalls recht kurze Metall–Stickstoffbindungen beobachtet. Ähnlich kurze Cu–N-Bindungen wie in $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ wurden auch in Azidokomplexen des zweiwertigen Kupfers gefunden, allerdings mit η^1 -Koordination. Beispiele sind $[L(N_3)(H_2O)Cu(N_3)_2Cu(H_2O)(N_3)L]$ ($L = \alpha$ -Aminopyridin) mit 196 pm [12] und $(PPPh_4)_2[Cu_2(N_3)_6]$ mit Cu–N-Abständen von 192 und 194 pm für die terminal gebundenen Azidogruppen [13]. Für die Cu–N-Bindungen von μ_2 -brückengebundenen Azidogruppen wurden Abstände von 200–202 pm beobachtet [12, 13]. Die PN-Bindungslängen betragen im Mittel 162,2(8) pm. Sie sind damit nur um etwa 2 pm länger als in η^1 -gebundenen Phosphaniminatoliganden vom Typ A bzw. B (s.o.), entsprechen aber recht gut dem Erwartungswert einer PN-Doppelbindung von 164 pm [14].

Im Abstand von 267 bis 276 pm befindet sich über der Oktaederfläche Cu(1,3,5) das Chloratom Cl(7), das damit als allerdings nur schwach gebun-

dener μ_3 -Ligand aufzufassen ist. Die beobachteten Cu–Cl-Abstände sind nochmals deutlich länger als in μ_2 -Brückenfunktion (etwa 232 pm [9]), sie entsprechen aber den interionischen Cu…Cl-Abständen von 273 in $(NMe_2H_2)_2Cu_2Cl_6$, in dem die

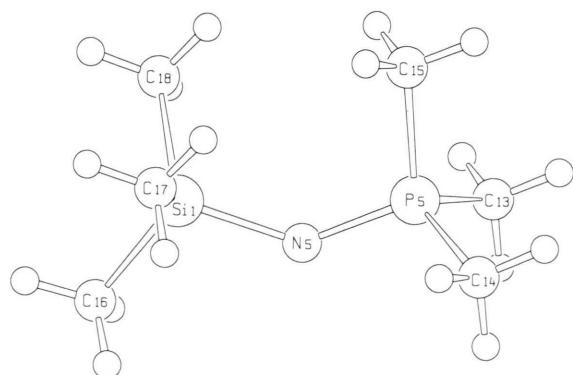
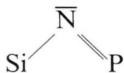


Abb. 2. Ansicht der Struktur des $Me_3SiNPMe_3$ -Moleküls in der Struktur von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4] \cdot Cl[Me_3SiNPMe_3] \cdot CH_2Cl_2$.

Kupferatome auf diese Weise tetragonal-pyramidal koordiniert sind [9]. Trotz der nur schwachen Bindung von Cl(7) reagiert der $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ -Cluster mit einer Verkürzung der Cu–Cu-Abstände der diesem Clusteratom gegenüberliegenden Cu_3 -Oktaederfläche, die mit 267 bis 269 pm die kürzesten der insgesamt im Bereich von 267 bis 276 pm liegenden Cu–Cu-Abstände darstellen.

Das in das Kristallgitter eingelagerte Molekül $Me_3SiNPMe_3$ wurde bisher nur spektroskopisch charakterisiert [15]; seine Kristallstruktur war noch nicht bekannt. In Abb. 2 ist die Struktur des Moleküls wiedergegeben. Die Bindungslänge Si–N entspricht mit 176 pm dem Erwartungswert einer Einfachbindung [9], während der Abstand PN mit 163 pm als Doppelbindung zu beschreiben ist [14]. Der Bindungswinkel SiNP beträgt $133,9^\circ$, was deutlich größer ist als nach der Beschreibung



mit sp^2 -Hybridisierung am N-Atom zu erwarten wäre. Die Packungsverhältnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

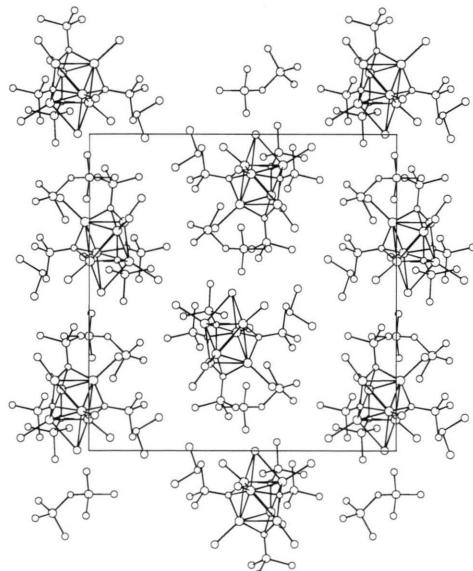


Abb. 3. Wiedergabe der Elementarzelle von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]Cl[Me_3SiNPMe_3] \cdot CH_2Cl_2$ mit Blickrichtung 100.

3.2. $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]/[Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$

Die Struktur besteht aus den Clusterionen $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ (Abb. 4) sowie dem Kupfer(I)-Komplexion $[Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]^+$ (Abb. 5) und Chloridionen. Letztere befinden sich auf statistisch verteilten Positionen; sie ließen sich in zwei Split-Lagen erfassen. Einen Eindruck von den Packungsverhältnissen vermittelt Abb. 6.

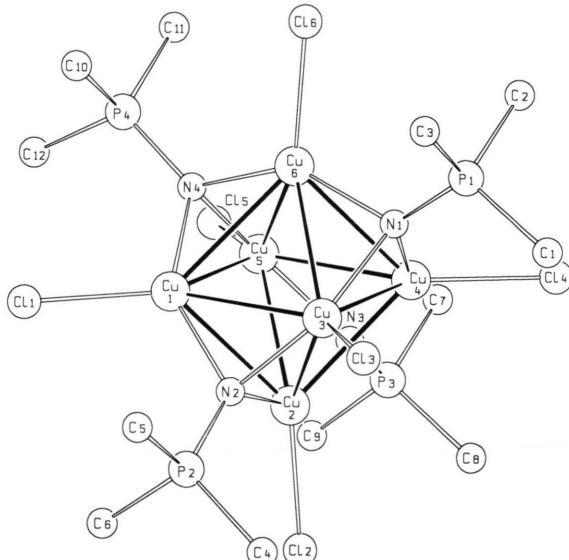


Abb. 4. Ansicht des Clusterions $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ in der Struktur von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$.

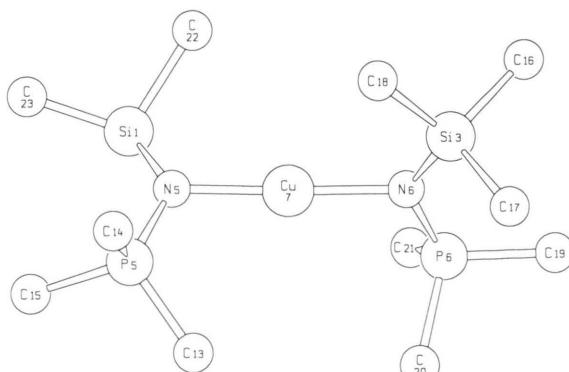


Abb. 5. Ansicht des $[Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]^+$ -Ions in der Struktur von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$. Die Lokalisierung des Kohlenstoffatoms C(24) war wegen Fehlordnung der $SiMe_3$ -Gruppe an Si(1) nicht möglich.

Das Clusterkation $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ hat einen ganz analogen Aufbau wie das der oben beschriebenen Verbindung. Die Kupferatome bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit Cu–Cu-Abständen in den engen Grenzen von 268 bis 272 pm. Etwas größer ist die Streuung der Cu–N-Abstände der μ_3 -gebundenen Phosphaniminoliganden, die zwischen 190 und 197 pm liegen. Vermutlich sind hierfür Packungseffekte die Ursache.

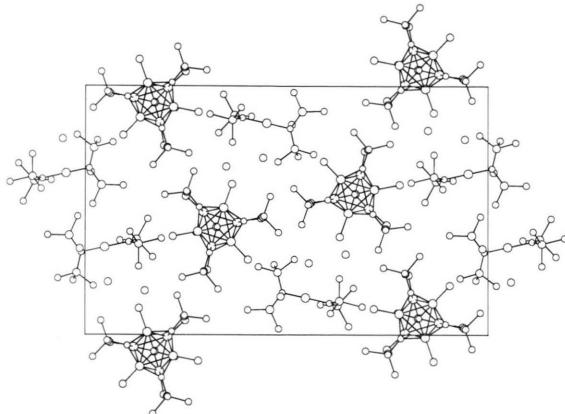


Abb. 6. Wiedergabe der Elementarzelle von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$ mit Blickrichtung 001.

Das Kupferatom des $[Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]^+$ -Ions (Abb. 5) wird nahezu linear von den N-Atomen der beiden Phosphaniminliganden koordiniert (Bindungswinkel N–Cu–N 177°) mit etwas verschiedenen langen Abständen von 187 und 192 pm. Die Genauigkeit der Strukturermittlung dieses Komplexions ist allerdings durch eine starke Fehlordnung der $SiMe_3$ -Gruppe an Si(2) beeinträchtigt, die eine Lokalisierung des Kohlenstoffatoms C(24) nicht erlaubte. Die SiNP-Bindungswinkel der beiden Liganden $Me_3SiNPMe_3$ werden gegenüber dem nichtkoordinierten Molekül ($133,9^\circ$, s.o.) nur wenig auf Werte von 128° bzw. $130,8^\circ$ verengt. Dagegen hatten wir bei den sterisch stärker behinderten Molekülkomplexen $[MCl_2(Me_3SiNPMe_3)_2]$ ($M = Zn, Co$) mit tetraedrischer Umgebung an den Metallatomen eine Verengung des SiNP-Bindungswinkels von $9,5^\circ$ gefunden [16].

4. Cyclische Voltammetrie

Die ungewöhnliche Elektronenbilanz der $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ -Cluster, in denen eines der

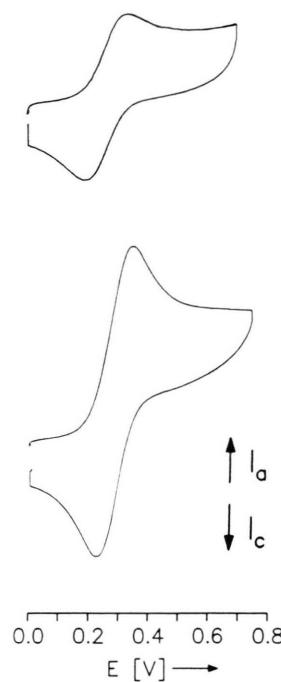


Abb. 7. Cyclovoltammogramme von $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]Cl \cdot Me_3SiNPMe_3 \cdot CH_2Cl_2$ (oben) und $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$ (unten) bei gleicher Konzentration. Messung in CH_2Cl_2 ; 0,1 M Tetrabutylammoniumperchlorat; Elektroden: Glaskohlenstoff/SCE; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s.

Kupferatome einwertig ist, ließ die elektrochemische Oxidation zum $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^{2+}$ -Cluster erwarten. Wir haben deswegen cyclische Voltammetrie-Messungen ausgeführt.

Tatsächlich zeigt sich für $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]Cl \cdot Me_3SiNPMe_3 \cdot CH_2Cl_2$ eine reversible Oxidation bei 275 mV (Abb. 7). Eine irreversibel verlaufende Zweitoxidation wird für diesen Komplex bei 1050 mV, sowie eine irreversible Reduktion bei -410 mV beobachtet.

Für die Verbindung $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$ wird im Potentialbereich zwischen 0 und 0,75 Volt ebenfalls ein reversibler Oxidationsschritt bei 282 mV beobachtet (Abb. 7). Diesen Prozeß führen wir sowohl auf die Oxidation des $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^+$ -Clusters als auch auf die Oxidation des $[Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]^+$ -Ions zurück, das Bestandteil des Komplexes ist. Daß hier tatsächlich ein Mehr-elektronentransfer stattfindet, kann durch den nunmehr deutlich erhöhten Oxidations-Peakstrom

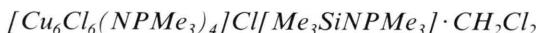
bei gleichen Konzentrationsverhältnissen der beiden Verbindungen verifiziert werden (Abb. 7).

Eine irreversible Reduktion wird auch für $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4][Cu(Me_3SiNPMe_3)_2]Cl_2$ bei -410 mV und eine irreversible Oxidation bei 1050 mV gefunden.

Mit Versuchen zur chemischen Synthese des cyclovoltammetrisch nachgewiesenen $[Cu_6Cl_6(NPMe_3)_4]^{2+}$ -Ions mit sechs zweiwertigen Kupferatomen sind wir befaßt.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan wurde über P_4O_{10} destilliert. Kupfer(I)chlorid erhielten wir durch Reduktion einer wäßrigen $CuCl_2$ -Lösung mit schwefliger Säure [17], Kupfer(II)chlorid durch Entwässern des käuflichen Hydrats (Merck) mittels Thionylchlorids [17]. $Me_3SiNPMe_3$ wurde nach [15] durch Staudinger-Reaktion aus den handelsüblichen Edukten Trimethylsilylazid und Trimethylphosphan (Merck) hergestellt und durch Destillation gereinigt. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, CsI- und Polymethylenscheiben, Nujolverreibungen.



Man suspendiert $0,44\text{ g CuCl}_2$ ($3,0\text{ mmol}$) in $20\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ und tropft unter Rühren mittels einer Injektionsspritze $1,2\text{ ml Me}_3SiNPMe_3$ ($6,0\text{ mmol}$) hinzu. Hierbei löst sich das Kupfer(II)chlorid als-

bald unter Bildung einer tiefrot-orangen Lösung. Man engt auf 10 ml Lösung ein und stellt den Ansatz einige Tage bei $R.T.$ ruhig. Die entstandenen schwarz-blauen Einkristalle ($0,42\text{ g}, 68\%$) werden filtriert, mit wenig kaltem $CH_2\text{Cl}_2$ gewaschen und nur kurze Zeit i. Vak. getrocknet. Längeres Evakuieren führt zum Verlust des eingelagerten Dichlormethans. Durch weiteres Einengen des Filtrats läßt sich die Ausbeute noch etwas steigern.



Ber. C 18,43 H 4,56 N 5,66 Cl 25,77 Cu 30,80%,
Gef. C 18,68 H 4,12 N 6,03 Cl 24,84 Cu 32,40%.



Man suspendiert $0,20\text{ g CuCl}$ ($2,0\text{ mmol}$) in $15\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ und tropft unter Rühren $0,4\text{ ml Me}_3SiNPMe_3$ ($2,0\text{ mmol}$) hinzu. Bereits nach kurzer Zeit entsteht eine tiefblaue Lösung, die man auf 10 ml einengt und mehrere Tage bei 4°C ruhigstellt. Die blauschwarzen Einkristalle ($0,20\text{ g}, 90\%$) werden filtriert, mit wenig kaltem $CH_2\text{Cl}_2$ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Durch Zugabe von Pentan zu dem Filtrat läßt sich die Ausbeute noch erheblich steigern.



Ber. C 20,38 H 5,14 N 5,95 Cl 19,93 Cu 31,44%,
Gef. C 20,75 H 5,66 N 6,75 Cl 19,65 Cu 31,20%.

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

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **8**, 707 (1989).
- [2] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, U. Scholz, R. Herbst, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. 41b*, 1509 (1986).
- [3] T. Rübenstahl, Diplomarbeit Universität Marburg (1992).
- [4] H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1130 (1988).
- [5] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- [6] S. M. Owen, *Polyhedron* **7**, 253 (1988).
- [7] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100**, 1300 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1277 (1988).
- [8] D. Fenske, E. Böhm, K. Dehnicke, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1 (1988).
- [9] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [10] R. S. Sager, R. J. Williams, W. H. Watson, *Inorg. Chem.* **6**, 951 (1967).
- [11] H.-F. Klein, S. Haller, H. König, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M.-J. Menu, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4673 (1991).
- [12] M. A. S. Goher, T. C. W. Mak, *Inorg. Chim. Acta* **85**, 117 (1984).
- [13] D. Fenske, K. Steiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553**, 57 (1987).
- [14] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203.
- [15] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **100**, 1000 (1967).
- [16] R. Meyer zu Köcker, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [17] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke-Verlag, Stuttgart (1978).
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1986).
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen (1993).
- [20] E. Keller, *SCHAKAL*, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [21] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
- [22] D. T. Cromer, J. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [23] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).