



HAL
open science

Kupferchalkogenid-Clusterverbindungen mit Brom-funktionalisierter Ligandenhülle

Robert Langer, Linda Wünsche, Dieter Fenske, Olaf Fuhr

► **To cite this version:**

Robert Langer, Linda Wünsche, Dieter Fenske, Olaf Fuhr. Kupferchalkogenid-Clusterverbindungen mit Brom-funktionalisierter Ligandenhülle. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 10.1002/zaac.200900233 . hal-00512211

HAL Id: hal-00512211

<https://hal.science/hal-00512211>

Submitted on 28 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Kupferchalkogenid-Clusterverbindungen mit Brom- funktionalisierter Ligandenhülle

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900233.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	25-Jun-2009
Complete List of Authors:	Langer, Robert; Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie Wünsche, Linda; Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie Fenske, Dieter; Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie Fuhr, Olaf; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie
Keywords:	Copper, Selenium, Sulphur, Cluster compounds, Crystal structure



ARTICLE

DOI: 10.1002/zaac.200((will be filled in by the editorial staff))

Kupferchalkogenid-Clusterverbindungen mit Brom-funktionalisierter Ligandenhülle

Copper Chalcogenide Cluster Compounds with Bromo-functionalized Ligand Shell

Robert Langer^a, Linda Wünsche^a, Dieter Fenske^{a,b} und Olaf Fuhr^{a,b,*}

Karlsruhe, ^a Institut für Anorganische Chemie sowie DFG-Centrum für funktionelle Nanostrukturen (CFN) der Universität (TH) und ^b Institut für Nanotechnologie (INT) am Forschungszentrum Karlsruhe

Bei der Redaktion eingegangen am

Abstract Five new copper chalcogenide cluster molecules, $[\text{Cu}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_4(\text{PPh}_3)_4]$ (**1**), $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ (**2**), $[\text{Cu}_{28}\text{Se}_6(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_{16}(\text{PPh}_3)_8]$ (**3**), $[\text{Cu}_{47}\text{Se}_{10}(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_{21}(\text{OAc})_6(\text{PPh}_3)_8]$ (**4**) and $[\text{Cu}_8(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_6(\text{S}_2\text{C-NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**5**) have been synthesized and characterized by single crystal X-ray structure analysis. **1–4** were prepared from the reaction of CuOAc , $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-SSiMe}_3$ and $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in the presence of PPh_3 . In a further reaction of **1** with $^i\text{PrMgCl}$ and $(\text{Me}_2\text{N-CS}_2)_2$ cluster **5** was crystallized.

Keywords: Copper; Selenium; Sulphur; Cluster compounds; Crystal structure

1
2
3
4
5
6
7 _____
8 * Dr. O. Fuhr

9 Institut für Nanotechnologie (INT), Forschungszentrum Karlsruhe

10 Postfach 3640

11 D-76021 Karlsruhe (Germany)

12 Tel.: (+49) 07243/82-6441

13 E-mail: olaf.fuhr@int.fzk.de
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Einleitung

In der Literatur gibt es inzwischen eine Vielzahl von Publikationen über die Darstellung und Funktionalisierung von Nanopartikeln.[1] Beispielsweise finden sich darunter Arbeiten, in denen über eine Funktionalisierung von Metallnanopartikeln oder die Dimerisierung von Goldnanopartikeln mittels verbrückender Moleküle berichtet wird.[2] Obwohl es inzwischen schon viele Beispiele für die Synthese großer Cluster-Moleküle gibt,[3–8] wurde der Einfluss von funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle solcher Cluster bislang wenig untersucht. Die meisten bisher publizierten Arbeiten beschäftigen sich mit Ligandenaustauschreaktionen.[9]

In unserer Arbeitsgruppe interessieren wir uns seit geraumer Zeit für die Synthese von Münzmetallchalkogenid-Clustern. Dazu setzen wir Salze des Typs MX (M = Cu, Ag, Au; X = OAc, Cl, OTf oder O₂CPh) mit einfach und zweifach silylierten Chalkogenverbindungen in Gegenwart tertiärer Phosphane um. Neben der Funktionalisierung der daran beteiligten Phosphane [10] bemühen wir uns um die Funktionalisierung der eingesetzten Phenylthiolate. So führte die Variation der funktionellen Gruppen zu veränderten Löslichkeitseigenschaften oder zur Bildung neuartiger Münzmetallchalkogenid-Cluster.[11,12] Auch die optischen Eigenschaften der synthetisierten Cluster ändern sich in Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen.[13]

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese einer Reihe von Brom-funktionalisierten Kupferchalkogenid-Clustern und deren Reaktivität bzw. Stabilität gegenüber Reagenzien, von welchen bekannt ist, dass sie mit Brom-substituierten Aromaten reagieren.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Kupfer(I)-acetat mit *p*-Br-C₆H₄-SSiMe₃ und Se(SiMe₃)₂ in Gegenwart tertiärer Phosphane führt zur Bildung verschiedener Brom-funktionalisierter Kupferchalkogenid-Cluster. Die Bildung des jeweiligen Clusters ist dabei stark von der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte abhängig. Führt man die beschriebenen Reaktionen von CuOAc und PPh₃ mit *p*-Br-C₆H₄-SSiMe₃ (im Verhältnis 1:1:1) ohne Zugabe von Se(SiMe₃)₂ durch, so erhält man Verbindung **1** als Reaktionsprodukt. Wählt man hingegen andere Bedingungen und Mengenverhältnisse und verwendet zusätzlich noch Se(SiMe₃)₂ als Chalkogenidquelle, so erhält man verschiedene Kupferchalkogenid-Cluster mit Selenidkern und einer **Thiolathülle**. Schema 1 fasst die Reaktionen, die zu den Verbindungen **1–4** führen, zusammen.

Da mit zunehmender Größe der Cluster, und damit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen, zu befürchten ist, dass die zu testenden Reaktionen wesentlich uneinheitlicher verlaufen und damit die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erschwert wird, wurden an Verbindung **1** aufgrund der geringsten Anzahl an funktionellen Gruppen pro Molekül zunächst einige Untersuchungen zum Reaktionsverhalten gegenüber organometallischen Reagenzien durchgeführt, wobei eventuell

gebildete reaktive Zwischenstufen durch Abfangen mit verschiedenen Elektrophilen (D_2O , Me_3SiCl , $(Me_2N-CS_2)_2$) nachgewiesen werden sollten. Bei der Umsetzung von Verbindung **1** (gelöst in DME) mit verschiedenen Mengen nBuLi bei $-78^\circ C$ konnte nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur nur die Zersetzung von **1** beobachtet werden. So ergab das Abfangen dieser Reaktionen mit D_2O bei unterschiedlich Temperaturen keine Veränderungen im 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum. Im Falle eines Brom-Lithium-Austausches würde man nach Zugabe von D_2O im 1H -NMR-Spektrum einen veränderten Signalsatz für die aromatischen Protonen, sowie eine zusätzliche Kopplung zum eingeführten Deuterium erwarten. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum müsste in diesem Fall eine Aufspaltung des *para*-ständigen Kohlenstoffatoms zum Triplet beobachtet werden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den Umsetzungen von **1** mit iPrMgCl gemacht. Hier zeigten die NMR-Spektren ebenfalls keine Veränderung nach der Zugabe von D_2O bei verschiedenen Temperaturen. Verwendet man statt D_2O Me_3SiCl als Elektrophil zum Abfangen einer eventuell gebildeten organometallischen Zwischenstufe, so erhält man $[CuCl(PPh_3)_4]$ als Reaktionsprodukt. Bei der Reaktion von **1** mit iPrMgCl und anschließender Zugabe von $(Me_2N-CS_2)_2$, konnte hingegen eine Verbindung der Zusammensetzung $[Cu_8(p-S-C_6H_4-Br)_6(S_2CNMe_2)_2(PPh_3)_4]$ (**5**) isoliert werden. Diese bildet sich aus zwei Molekülen von Verbindung **1**, wobei zweier Thiolatoliganden durch zwei Dimethyldithiocarbamatliganden substituiert und zusätzlich insgesamt vier Phosphanliganden abgespalten werden. Im GC-MS der Mutterlauge konnte weder der Thioether $(Br-C_6H_4)_2S$ noch das Disulfid $(Br-C_6H_4-S)_2$ detektiert werden, was die Vermutung nahe legt, dass das $(Me_2N-CS_2)_2$ durch ein gebildetes Cuprat oder nicht abreagiertes iPrMgCl gespalten wird.

Kristallstrukturen von **1–5**

Die Molekülstrukturen der Verbindungen wurden **1–5** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Kristall- und Verfeinerungsdetails sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weiterhin findet man in der Elementarzelle ein nicht koordiniertes DME-Molekül. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte des aus Cu1, S1 und deren Symmetrieäquivalenten gebildeten Rings. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt.

In der leiterartigen Struktur von **1** sind drei viergliedrige $[Cu_2S_2]$ -Ringe über gemeinsame Cu-S-Kanten verknüpft. Der zentrale viergliedrige Ring (Cu1, S1 und deren Symmetrieäquivalente) ist dabei planar, während die beiden Äußeren (Cu1, Cu2, S1 und S2) in einer gefalteten Konformation vorliegen. In der Literatur sind vergleichbare Verbindungen bereits bekannt, wie z. B. $[Cu_4(SPh)_4(PPh_3)_4]$ [16] oder $[Cu_4(SC(O)Me)_4(PPh_3)_4]$. [17] Cu1 und dessen Symmetrieäquivalent sind von je drei $S-C_6H_4-Br$ - und einem Phosphanliganden koordiniert und weisen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre auf, während Cu2 und dessen Symmetrieäquivalent verzerrt trigonal-planar von zwei $S-C_6H_4-Br$ - und einem Phosphanliganden umgeben sind. Zwei der Thiolatoliganden koordinieren μ_2 - und weitere zwei koordinieren μ_3 -verbrückend die Kupferatome. Die Kupfer-Schwefel-Abstände für die trigonal-planar koordinierten Kupferatome sind mit 228,9 bis 231,3

1
2 pm erwartungsgemäß etwas kürzer, als die der tetraedrisch koordinierten Kupferatome mit Abständen zwischen 231,9 bis
3
4 251,9 pm.

5
6 In vorangegangenen Arbeiten haben wir bereits über eine Serie von „Core-Shell“-Kupferchalkogenid-Cluster
7
8 berichtet.[12,18] Verbindung **2** enthält 22 Kupferatome und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei
9
10 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weiterhin findet man pro Formeleinheit sechs nicht koordinierte
11
12 Lösungsmittelmoleküle (DME). Der Kern von Verbindung **2** ist schalenartig aufgebaut, bestehend aus einem
13
14 Kupferselenidkern der umgeben ist von einer **Kupferthiolathülle**. In Abbildung 2 ist die Molekülstruktur von **2** mit (rechts)
15
16 und ohne Ligandenhülle (links), sowie die Chalkogenteilstruktur dargestellt (unten). Die Anordnung der Selenatome kann
17
18 man als zwei kantenverknüpfte Tetraeder ansehen, während man die ganze Chalkogenteilstruktur als vier kantenverknüpfte
19
20 Tetraeder beschreiben kann, die damit einen Ausschnitt aus einer hexagonal dichtesten Packung bilden. Auf zwei gegenüber
21
22 liegenden Flächen der kantenverknüpften Tetraeder sind zwei Kupferatome (Cu1, Cu1') in einer verzerrt trigonal-planaren
23
24 Koordination von drei Selenatomen umgeben, mit Cu-Se-Bindungsabständen zwischen 215,8 und 271,8 pm. Die beiden
25
26 Kupferatome rücken dabei etwas aus der Dreiecksfläche hinaus in das Innere der Tetraeder. Zwei weitere gegenüber
27
28 liegende Flächen werden von [Cu(PPh₃)]-Einheiten überkappt. Cu2 und Cu2' erhalten dadurch eine verzerrt tetraedrische
29
30 Koordination von drei Selenatomen und einem Phosphoratom. Die Abstände zwischen den Selen- und den Kupferatomen
31
32 reichen dabei von 250,4 bis 283,3 pm. Cu3, Cu5, Cu6 und deren Symmetrieäquivalente überkappten jeweils eine Se-Se-
33
34 Kante und werden zusätzlich noch durch einen **Thiolatoliganden** koordiniert, was zur trigonal-planaren Koordination dieser
35
36 Atome führt. Die Cu-Se-Abstände variieren dabei von 235,2 bis 246,7 pm. Cu4 überkappt ebenfalls eine solche Kante (Cu-
37
38 Se: 248,9–271,1 pm) und ist zusätzlich noch von zwei weiteren **Thiolatoliganden** tetraedrisch koordiniert (Cu-S: 230,0–
39
40 240,8 pm). Auch Cu7, Cu11 und deren Symmetrieäquivalente sind tetraedrisch von drei Chalkogen- und einen
41
42 Phosphoratom umgeben (Cu-Se: 273,1 pm; Cu-S: 231,4–265,3 pm). Die verbleibenden Kupferatome liegen alle in einer
43
44 verzerrt trigonal-planaren Koordination vor und sind entweder von einem Selen-, einem Schwefel- und einem Phosphoratom
45
46 koordiniert (Cu9 und Symmetrieäquivalent; Cu-Se: 244,6 pm; Cu-S: 230,4 pm) oder von zwei Schwefel- und einem
47
48 Selenatom umgeben (Cu8, Cu10 und Symmetrieäquivalente; Cu-Se: 242,8–248,1 pm; Cu-S: 227,6–237,1 pm). Die Kupfer-
49
50 Chalkogen-Abstände sind alle vergleichbar mit denen von ähnlichen Verbindungen, die aus der Literatur bereits bekannt
51
52 sind.[18] Die Koordinationsmoden der Chalkogenatome in **2** variieren von μ_6 -verbrückend für alle Selenatome bis μ_4 -, μ_3 -
53
54 und μ_2 -verbrückend für die Schwefelatome der **Thiolatoliganden**.

55
56 Der Kern von Verbindung **3** ist ebenso wie **2** schalenartig aufgebaut, bestehend aus einem Kupferselenidkern der umgeben
57
58 ist von einer **Kupferthiolathülle**. Verbindung **3** enthält 28 Kupferatome und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc
59
60 mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide
Moleküle haben eine sehr ähnliche Molekülstruktur, sind allerdings aufgrund kleiner Unterschiede besonders in der Stellung

1
2 der Phenylringe in der organischen Clusterhülle nicht deckungsgleich. Jedes der beiden Clustermoleküle ist zwar annähernd
3 C_2 -symmetrisch, wobei allerdings auch diese Symmetrie nicht strikt erfüllt ist. Eine Verfeinerung in der
4 zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ ist daher nicht möglich. Dieser Sachverhalt wird auch durch Anwendung des
5 Programmpaketes PLATON [14, 15] bestätigt, mit dessen Hilfe keine Hinweise für das Vorliegen einer höheren Symmetrie
6 gefunden werden können. Die Qualität der Kristalle, die von **3** erhalten wurden, war durchwegs relativ gering, so dass trotz
7 der röntgenographischen Untersuchung mehrerer Kristalle aus verschiedenen Syntheseansätzen nur Datensätze geringer
8 Güte erhalten werden konnten (siehe Gütefaktoren in Tabelle 1). Dieses Problem ergibt sich allerdings häufig bei der
9 strukturellen Untersuchung von großen Clustermolekülen, besonders dadurch bedingt, dass die entsprechend großen
10 Zwischenräume zwischen den einzelnen annähernd kugelförmigen Clustern durch meist stark fehlgeordnete
11 Lösungsmittelmoleküle ausgefüllt werden. In Abbildung 3 ist die Molekülstruktur eines der Moleküle von **3** mit (unten) und
12 ohne Ligandenhülle (oben) dargestellt. Da sich die beiden kristallographisch unabhängigen Clustermoleküle in ihren
13 Bindungsparametern nur unwesentlich unterscheiden, wird auf eine Darstellung und Diskussion des zweiten Moleküls
14 verzichtet. Die Struktur der zu **3** ähnlichen Verbindung um $[Cu_{28}Se_6(SPh)_{16}(PPh_3)_8]$ wurde bereits in einer früheren Arbeit
15 vorgestellt.[18] Im Gegensatz zu diesem Cluster wurden die verbrückenden SPh-Liganden in **3** durch *p*-S-C₆H₄-Br-Liganden
16 ersetzt. Bezogen auf die Struktur des Clusterkerns sind beide Verbindungen sehr ähnlich aufgebaut. Die Selensubstruktur
17 kann als Anordnung von zwei kantenverknüpften Tetraedern beschrieben werden. Die Thiolathülle bestehend aus 16
18 Schwefelatomen umgibt den Selenkern vollständig und bildet dabei einen Polyeder, der aus Dreiecks- und Sechsecksflächen
19 besteht. Die Kupferatome liegen in verzerrt linearer, verzerrt trigonal-planarer oder in verzerrt tetraedrischer Koordination
20 vor. Die Kupfer-Chalkogen-Bindungsabstände liegen dabei je nach Koordination im erwarteten Bereich (Cu-Se: 226,7–
21 275,1 pm; Cu-S: 214,2–277,6 pm).

22
23 Verbindung **4** enthält 47 Kupferatome und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten
24 pro Elementarzelle. Eine zweizählige Symmetrieachse verläuft durch Cu4 und S11 parallel zur kristallographischen b-Achse.
25 Der Kern von Verbindung **4** ist ebenfalls schalenartig aufgebaut und besteht wie bei **2** und **3** aus einem Kupferselenidkern,
26 der umgeben ist von einer Kupferthiolathülle. In Abbildung 4 ist links der Kern von Verbindung **4**, rechts der Cluster mit
27 Ligandenhülle und unten die Chalkogenteilstruktur dargestellt. Die Anordnung von sechs der zehn Selenatome im
28 Clusterkern kann man als drei flächenverknüpfte Tetraeder beschreiben (Se1, Se3, Se4 und Symmetrieäquivalente).
29 Insgesamt ist die Chalkogenteilstruktur als Anordnung von flächen- und kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut. Cu7,
30 Cu16 und deren Symmetrieäquivalente sind verzerrt linear von jeweils zwei Selenatomen koordiniert, mit erwartungsgemäß
31 kurzen Cu-Se-Abständen zwischen 233,4 und 241,8 pm. Dagegen sind Cu12, Cu13, Cu14 und deren Symmetrieäquivalente
32 verzerrt trigonal-planar von drei Selenatomen umgeben (Cu-Se: 234,3–294,8 pm). Der innere Cu₁₀Se₁₀-Kern ist umgeben
33 von einer Kupfer-Schwefel-Hülle, in der sich neben Selen auch noch Schwefel-, Sauerstoff und Phosphoratome in der
34 Koordinationssphäre der Kupferatome befinden. So sind Cu6, Cu8, Cu18, Cu22 und deren Symmetrieäquivalente verzerrt

1
2 trigonal-planar von zwei Schwefel- und einem Selenatom umgeben (Cu-Se: 236,6–259,9 pm; Cu-S: 220,2–232,6 pm). Cu4,
3
4 Cu9, Cu10, Cu11, Cu20 und deren Symmetrieäquivalente sind verzerrt tetraedrisch von Schwefel- und Selenatomen
5
6 koordiniert (Cu-Se: 249,2–282,1 pm; Cu-S: 226,8–255,5 pm). Die an Phosphanmoleküle gebundenen Kupferatome sind
7
8 entweder verzerrt trigonal-planar von zwei Chalkogenatomen und einem Phosphoratom (Cu5, Cu23 und
9
10 Symmetrieäquivalente; Cu-Se: 244,7 pm; Cu-S: 226,8–228,4 pm) oder verzerrt tetraedrisch von einem Selen-, einem
11
12 Phosphor- und zwei Schwefelatomen (Cu3, Cu24 und Symmetrieäquivalente; Cu-Se: 253,2–270,5 pm; Cu-S: 238,4–242,4
13
14 pm) umgeben. Die verbleibenden 12 Kupferatome sind an die Sauerstoffatome der Acetatliganden gebunden und
15
16 überkappen entweder eine Vierecksfläche (Cu15, Cu17, Cu19, Cu21 und Symmetrieäquivalente) oder jeweils zwei
17
18 Dreiecksflächen des Chalkogenteilgerüsts (Cu1, Cu2 und Symmetrieäquivalente). Cu1, Cu2 und deren
19
20 Symmetrieäquivalente liegen dabei in einer verzerrt tetraedrischen Koordination vor, während die restlichen Kupferatome
21
22 verzerrt trigonal-planar von zwei Chalkogenatomen und einem Sauerstoffatom des Acetatliganden umgeben sind (Cu-Se:
23
24 242,1–277,8 pm; Cu-S: 222,5–257,1 pm).¹ Die Koordinationsmoden der Selenatome in Verbindung **4** reichen von μ_5 -
25
26 verbrückend (Se5, Se5'), über μ_6 -verbrückend (Se1, Se2, Se3 und Symmetrieäquivalente) bis hin zu μ_8 -verbrückend (Se4,
27
28 Se4'). Die Schwefelatome der S-C₆H₄-Br- Gruppen koordinieren entweder μ_3 -verbrückend an die Kupferatome (S1–S5, S7,
29
30 S9 und Symmetrieäquivalente) oder μ_4 -verbrückend (S6, S8, S10, S11 und Symmetrieäquivalente). Die an S11 gebundene
31
32 C₆H₄-Br-Gruppe ist in Übereinstimmung mit der zweizähligen Symmetrieachse, die durch S11 und Cu4 verläuft, über zwei
33
34 Positionen fehlgeordnet.

35
36 Verbindung **5** (Abb. 5) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das
37
38 Schweratomgerüst der inversionssymmetrischen Verbindung besteht aus acht Kupferatomen und zehn Schwefelatomen, die
39
40 sich zu einem Käfig aus viergliedrigen und sechsgliedrigen Ringen anordnen. Alle acht Kupferatome sind von jeweils drei
41
42 Schwefelatomen der Thiolato- und Dithiocarbamatliganden umgeben. Vier der Kupferatome sind zusätzlich noch von einem
43
44 Triphenylphopphanliganden koordiniert, so dass diese in verzerrt tetraedrischer Koordination und die restlichen Kupferatome
45
46 in verzerrt trigonal-planarer Koordination vorliegen. Alle Kupfer-Schwefel-Abstände der trigonal-planar koordinierten
47
48 Kupferatome sind mit 224,0 bis 232,0 pm erwartungsgemäß etwas kürzer, als die der tetraedrisch koordinierten Kupferatome
49
50 mit Abständen zwischen 230,5 und 253,5 pm. Die Schwefelatome der S-C₆H₄-Br-Gruppen koordinieren entweder μ_2 - (S2,
51
52 S2') oder μ_3 -verbrückend (S1, S1', S3 und S3') an die Kupferatome, während die Schwefelatome der
53
54 Dithiocarbamatliganden alle μ_2 -verbrückend koordinieren.

58 Experimenteller Teil

59
60

¹ Aufgrund der hohen Auslenkungsparameter wurden Cu1, Cu2, Cu11 isotrop auf Splitlagen verfeinert.

Alle Reaktionen erfolgten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit N₂ als Inertgas. DME, THF und Diethylether wurden über Natrium mit Benzophenon destilliert. *n*-Hexan wurde über LiAlH₄ getrocknet und anschließend destilliert. CuOAc [19] und Se(SiMe₃)₂ [20] wurden nach den Standardmethoden hergestellt. Tetramethylthiuramdisulfid, PPh₃, MeLi-Lsg. (1,6 M in THF), ¹PrMgCl-Lsg. (2,0 M in THF), Triethylamin, Chlortrimethylsilan und *p*-Br-C₆H₄-SH (Reinheit ca. 95%) wurden von kommerziellen Quellen bezogen. IR-Spektren wurden als KBr-Verreibung mit einem FT-IR-Spektrometer Spectrum GX von Perkin Elmer, die NMR-Spektren mit einem Spektrometer Av400 der Firma Bruker aufgenommen. Die Datensammlung für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfolgte mit einem STOE IPDS II Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Strukturlösung und Verfeinerung gegen F^2 wurden mit dem Programmpaket shelxs/shelxl durchgeführt.[21]

Darstellung von *p*-Br-C₆H₄-SSiMe₃: In einem 250 mL Zweihalskolben mit Hahn werden 24 g (127 mmol) *p*-Br-C₆H₄-SH in 60 mL Diethylether gelöst. Bei Raumtemperatur wird dazu eine Lösung von 12,8 mL (127 mmol) Triethylamin und 16 mL (127 mmol) Chlortrimethylsilan in 40 mL Diethylether getropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert, und der Niederschlag mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats und der Waschlösung werden im Vakuum entfernt und das Produkt als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp. 66°C/ 10⁻¹ Torr); Ausbeute: 30,5 g (117 mmol, 92%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 0,09$ (s, 9H, -SSi(CH₃)₃), 7,08 (s, 4H, Aryl-H) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_{\text{C}} = 1,5$ (s, SSiCH₃), 122,3 (s, Br-C), 132,1 (s, S-C), 132,9 (s, *o*-Br-C), 137,8 (s, *o*-S-C) ppm. ²⁹Si-NMR (79 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_{\text{Si}} = 17,5$ ppm (dz, ² $J_{\text{SiH}} = 6,8$ Hz).

Darstellung von [Cu₄(*p*-S-C₆H₄-Br)₄(PPh₃)₄] (1): Zu einer Lösung von 123 mg (1,00 mmol) CuOAc und 262 mg (1,00 mmol) PPh₃ in 10 mL DME werden 0,260 mL (1,00 mmol) Me₃SiS-C₆H₄-Br gegeben. Die entstandene gelbe Lösung lässt man für weitere 16 Stunden rühren und überschichtet anschließend mit *n*-Hexan. Nach wenigen Tagen erhält man farblose Kristalle der Zusammensetzung 1·DME. Ausbeute: 176 mg (0,16 mmol, 66 % bezogen auf CuOAc). Elem.-Analyse: ber. C, 56,09; H, 3,73; S 6,24. gef. C, 56,21; H 3,92 %; S 6,15.

IR (KBr/cm⁻¹): 3056 (m), 2737 (w), 1955 (w), 1884 (w), 1811 (w), 1770 (w), 1661 (w), 1585 (w), 1572 (w), 1557 (w), 1479 (m), 1467 (s), 1434 (s), 1380 (m), 1327 (w), 1308 (w), 1285 (w), 1262 (w), 1181 (w), 1157 (w), 1082 (s), 1068 (m), 1026 (w), 1006 (s), 917 (w), 847 (w), 807 (s), 741 (s), 693 (s), 618 (w), 521 (s), 483 (s), 442 (w).

Darstellung von [Cu₂₂Se₆(*p*-S-C₆H₄-Br)₁₀(PPh₃)₈] (2): Zu einer Lösung von 318 mg (2,6 mmol) CuOAc und 570 mg (2,16 mmol) PPh₃ in 50 mL DME werden 0,36 mL (1,39 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-Br und 0.10 mL (0,43 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Lösung lässt man bei Raumtemperatur stehen. Nach wenigen Tagen erhält man rote

stäbchenförmige Kristalle von **2**-6DME. Ausbeute: 453 mg ($7,1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 60 % bezogen auf CuOAc). Elem.-Analyse: ber. C 41,71; H 3,09; S 5,46. gef. C 41,96; H 3,35; S 5,34 %.

IR (KBr/cm⁻¹): 3051 (w), 3003 (w), 2963 (w), 2927 (w), 2292 (w), 2226 (w), 1956 (w), 1884 (w), 1626 (w), 1586 (w), 1479 (w), 1466 (s), 1434 (s), 1381 (w), 1309 (w), 1262 (w), 1183 (w), 1158 (w), 1095 (m), 1081 (s), 1027 (w), 1006 (s), 808 (m), 743 (m), 693 (s), 618 (w), 521 (s), 488 (m).

Darstellung von [Cu₂₈Se₆(*p*-S-C₆H₄-Br)₁₆(PPh₃)₈] (3): Zu einer Suspension von 184 mg (1,50 mmol) CuOAc und 131 mg (0,50 mmol) PPh₃ in 25 mL DME werden 0,195 mL (0,75 mmol) Me₃SiS-C₆H₄-Br und 0,065 mL (0,26 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Lösung lässt man bei Raumtemperatur stehen. Nach wenigen Tagen erhält man rote Kristalle von **3**. Ausbeute: 35 mg ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 9 % bezogen auf CuOAc). Elem.-Analyse: ber. C 39,16; H 2,52; S 6,97. gef. C 38,56; H 2,68; S 7,05 %.

IR (KBr/cm⁻¹): 3052 (m), 3003 (w), 2961 (w), 2925 (w), 1957 (w), 1884 (w), 1812 (w), 1585 (w), 560 (m), 1479 (m), 1467 (s), 1435 (s), 1381 (m), 1328 (w), 1309 (w), 1288 (w), 1261 (m), 1181 (w), 1157 (w), 1095 (s), 1081 (s), 1069 (s), 1027 (m), 1006 (s), 873 (w), 846 (w), 808 (s), 743 (s), 722 (w), 693 (s), 665 (w), 618 (w), 522 (s), 485 (s).

Darstellung von [Cu₄₇Se₁₀(*p*-S-C₆H₄-Br)₂₁(OAc)₆(PPh₃)₈] (4): Zu einer Suspension von 184 mg (1,50 mmol) CuOAc und 98 mg (0,38 mmol) PPh₃ in 25 mL DME werden 0,195 mL (0,75 mmol) Me₃SiS-C₆H₄-Br und 0,030 mL (0,12 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Suspension lässt man für weitere 16 Stunden rühren und filtriert diese anschließend. Nach wenigen Tagen erhält man wenige rote Kristalle von **4**. Ausbeute: 13 mg ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mmol, 4 % bezogen auf CuOAc). Elem.-Analyse: ber. C 33,28; H 2,20. gef. C 33,39; H 2,25 %.

IR (KBr/cm⁻¹): 3423 (w), 3052 (w), 2963 (w), 2369 (w), 2346 (w), 1885 (w), 1625 (m), 1560 (m), 1468 (s), 1435 (m), 1381 (m), 1289 (w), 1261 (m), 1177 (w), 1095 (m), 1081 (s), 1069 (m), 1026(m), 1006 (s), 806 (s), 743 (m), 722 (w), 693 (m), 623 (w), 541 (w), 523 (m), 484 (m).

Darstellung von [Cu₈(*p*-S-C₆H₄-Br)₆(S₂C-NMe₂)₂(PPh₃)₄] (5): Zu einer Lösung von 50 mg (0,025 mmol) [Cu₄(*p*-S-C₆H₄-Br)₄(PPh₃)₄] (**1**) in 10 mL DME gibt man bei -70 °C 0,025 mL (0,05 mmol) einer zweimolaren Lösung von ¹PrMgCl in THF und lässt innerhalb von vier Stunden auf 10 °C erwärmen. Zu der entstandenen bräunlichen Suspension gibt man 12 mg (0,050 mmol) Me₂N-C(S)-S-S-C(S)-NMe₂. Die entstandene gelbe Lösung überschichtet man anschließend mit ⁿHexan. Nach wenigen Tagen erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute: 26 mg ($8,9 \cdot 10^{-3}$ mmol, 73 % bezogen auf **1**). Elem.-Analyse: ber. C 46,79; H 3,31; N 0,96; S 10,96. gef. C 46,98; H 3,25; N 1,06; S 11,08 %.

IR (KBr/cm⁻¹): 3048 (m), 2921 (m), 1884 (w), 1633 (w), 1585 (w), 1571 (w), 1497 (s), 1480 (s), 1465 (s), 1434 (s), 1399 (w), 1372 (s), 1244 (m), 1182 (w), 1139 (m), 1094 (m), 1082 (s), 1026 (w), 1006 (m), 962 (s), 874 (w), 810 (m), 743 (s), 693 (s), 563 (w), 520 (s), 505 (m), 494 (m), 441 (w).

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Centrum für funktionelle Nanostrukturen, CFN) gefördert.

-
- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El Sayed, *Chem.Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [2] C. Krüger, A. Seema, A. Greiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2710–2711.
- [3] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210–1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1161–1167.
- [4] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287–4291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121–4125.
- [5] C. E. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevilano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 1346–1351; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1326–1331.
- [6] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317 und darin zitierte Arbeiten.
- [7] S. Schneider, J. A. S. Roberts, M. R. Salata, T. J. Marks, *Angew. Chem* **2006**, *118*, 1765–1768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1733–1736.
- [8] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, *Angew. Chem* **2008**, *120*, 6768–6771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *47*, 6666–6669.
- [9] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schoenauer, *Polyhedron* **1988**, *7*, 605–608.
- [10] O. Fuhr, A. Meredith, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4091–4094.
- [11] S. Chitaz, D. Fenske, O. Fuhr, *Angew. Chem.* 8224–8228;–
- [12] L. Fernández-Recio, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2553–2857.
- [13] L. Fernandez-Recio, *Dissertation* **2006**.
- [14] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [15] J. P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [16] I. G. Dance, M. Scudder, L. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2547–2550.
- [17] T. C. Deivaraj, G. X. Lai, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1028–1034.
- [18] O. Fuhr, L. Fernandez-Recio, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2306–2314
- [19] D. A. Edwards, R. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2463–2468.
- [20] H. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 270–273.

- 1
2 [21] (a) G. M. Sheldrick, SHELXL-97. *Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Goettingen: Germany, **1997**; (b)
3
4 G. M. Sheldrick, SHELXS-97. *Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Goettingen: Germany, **1997**
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

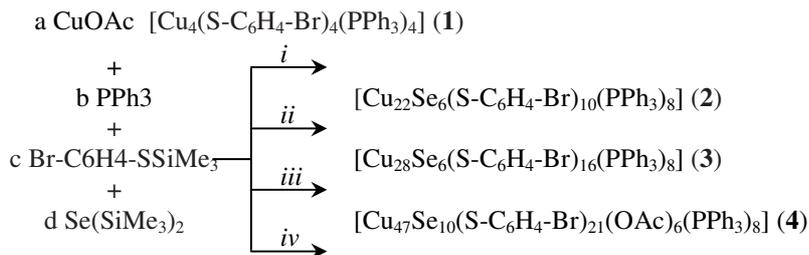
Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

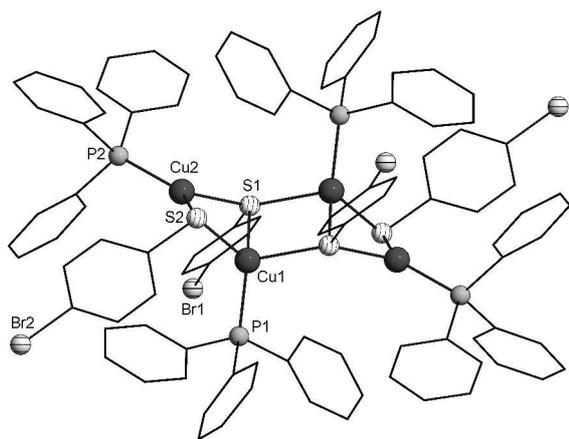
Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung **1-5**

Verbindung	1 ·DME	2 ·6DME	3 ^[a]	4 ^[a]	5 ^[a]
Zusammensetzung	C ₁₀₀ H ₈₆ P ₄ S ₄ Cu ₄ Br ₄ O ₂	C ₂₂₈ H ₂₂₀ O ₁₂ P ₈ S ₁₀ Cu ₂₂ Br ₁₀ Se ₆	C ₂₄₀ H ₁₈₄ P ₈ S ₁₆ Cu ₂₈ Br ₁₆ Se ₆	C ₂₈₂ H ₂₂₂ O ₁₂ P ₈ S ₂₁ Cu ₄₇ Br ₂₁ Se ₁₀	C ₁₁₄ H ₉₆ N ₂ P ₄ S ₁₀ Cu ₈ Br ₆
M/ g mol ⁻¹	2145,61	6391,14	7360,03	10177,71	2936,19
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> <i>c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	1	2	8	4	1
T/K	180	200	180	150	120
a, b, c/pm	1372,1(3); 1382,6(3); 1493,0(3)	1836,5(4); 3827,3(8); 1902,0(4)	4674,3(9); 4310,3(9); 3252,4(7)	3781,7(8); 3320,8(7); 2875,7(6)	1288,1(3); 1521,6(3); 1714,3(3)
$\alpha, \beta, \gamma/^\circ$	102,03(3); 107,62(3); 113,87(3)	90; 116,22(3); 90	90; 109,24(3); 90	90; 90; 90	109,13(3); 93,68(3); 99,08(3)
V/10 ⁶ pm ³	2283,7(8)	11993(4)	61870(21)	36115(13)	3110,4(11)
Dichte/g cm ⁻³	1,560	1,770	1,580	1,872	1,562
μ/mm^{-1}	2,879	4,675	4,841	6,233	3,530
Gemessene Reflexe	11212	58219	158854	81267	14507
Unabhängige Reflexe	6253 [R _{int} = 0,02223]	23527 [R _{int} = 0,0660]	78749 [R _{int} = 0,0874]	25702 [R _{int} = 0,1038]	10204 [R _{int} = 0,0410]
Unabh. Refl. mit I>2 σ (I)	5467	14605	63397	17767	6771
Parameter/Restraints	684/0	1483/0	5381/325	1792/0	649/0
Goof	1.163	0.866	0,991	1,017	1,016
R-Werte (I>2 σ (I))	R1 = 0,0290; wR2 = 0,0778	R1 = 0,0485; wR2 = 0,1125	R1 = 0,0933; wR2 = 0,2426	R1 = 0,0649; wR2 = 0,1641	R1 = 0,0646; wR2 = 0,1641
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0360; wR2 = 0,0801	R1 = 0,0806; wR2 = 0,1249	R1 = 0,1089; wR2 = 0,2587	R1 = 0,0916; wR2 = 0,1773	R1 = 0,0946; wR2 = 0,1784
Restelektronendicht/eÅ ⁻³	0,639/−0,629	1,181/−1,111	2,572/−1,487	3,965/−2,083	0,838/−0,992
Flack-Parameter	-	-	0,261(9)	-	-
CCDC-Nummer	728096	728097	728098	728099	728100

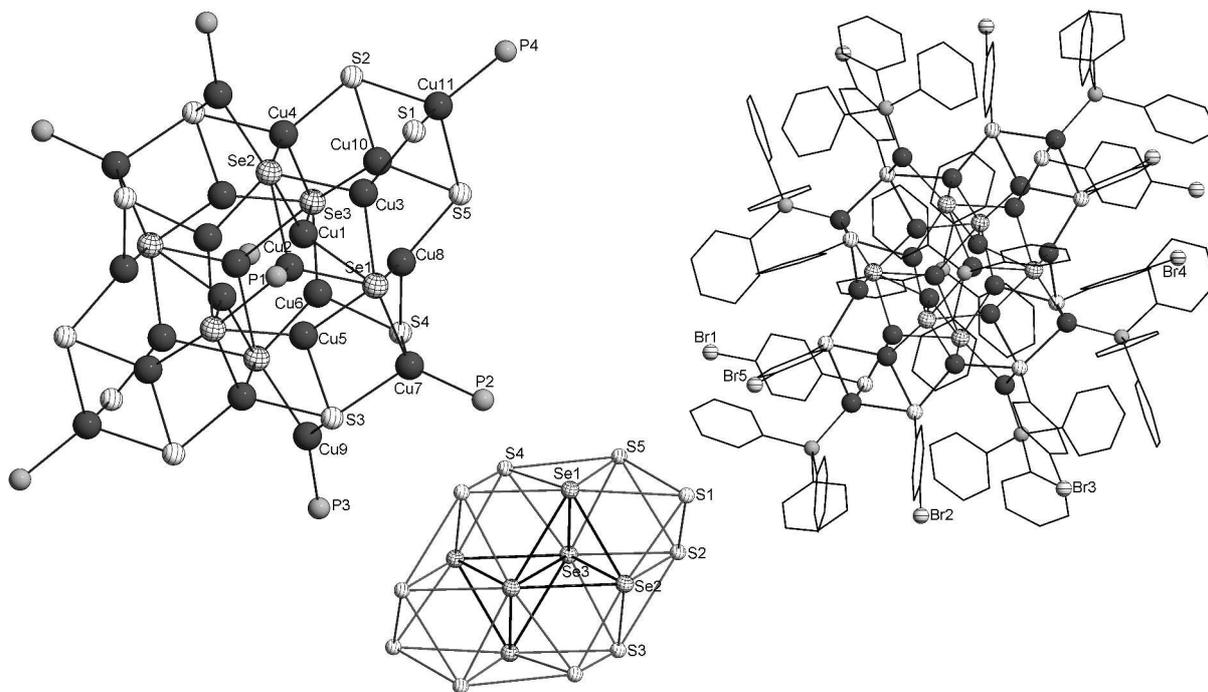
^[a] Die Verfeinerung der mitkristallisierten Lösungsmittelmoleküle (DME) war nur unzureichend möglich. Daher wurde nach der Verfeinerung aller C-Atome der Ligandenhülle und dem Hinzufügen der H-Atome auf idealisierten Lagen mit dem Programm PLATON das freie Volumen innerhalb der Elementarzelle berechnet und mit der SQUEZZE-Funktion die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb der Cluster-moleküle unterdrückt wird.[14,15] Für die Verbindungen **3-5** wurden folgende Hohlraumvolumina pro Elementarzelle berechnet: **3**: 13633·10⁶ pm³; **4**: 3355·10⁶ pm³; **5**: 359·10⁶ pm³. Unter der Annahme, dass ein DME-Molekül etwa ein Volumen von 120·10⁶ pm³ einnimmt, ergeben sich folgende näherungsweise Zusammensetzungen: **3**·14DME; **4**·7DME; **5**·3DME (für die im experimentellen Teil angegebenen Elementaranalysen wurden die Kristalle jeweils mehrere Stunden im Vakuum getrocknet, so dass man davon ausgehen kann, dass das Lösungsmittel vollständig aus den Hohlräumen entfernt wurde); die Orte hoher Restelektronendichte bei **3** und **4** befinden in der Nähe von Kupferatomen mit relativ hohen Auslenkungsparametern und deuten somit auf das Vorliegen einer weitergehenden Fehlordnung hin.



17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 Schema 1. Reaktionen, die zu den Verbindungen **1–4** führen; eingesetzte molare Verhältnisse a:b:c:d i) 1:1:1:0 ii) 30:25:16:5 iii) 6:2:3:1 iv) 12:3:6:1.



33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 Abbildung 1. Molekülstruktur von [Cu₄(*p*-S-C₆H₄-Br)₄(PPh₃)₄] (**1**) (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen; nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind benannt).



33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 Abbildung 2. Die Molekülstruktur des Clusterkerns von [Cu₂₂Se₆(*p*-S-C₆H₄-Br)₁₀(PPh₃)₈] (**2**) (links), das Chalkogenteilgitter (unten) und der Cluster mit Ligandenhülle (rechts). (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen; nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind benannt).

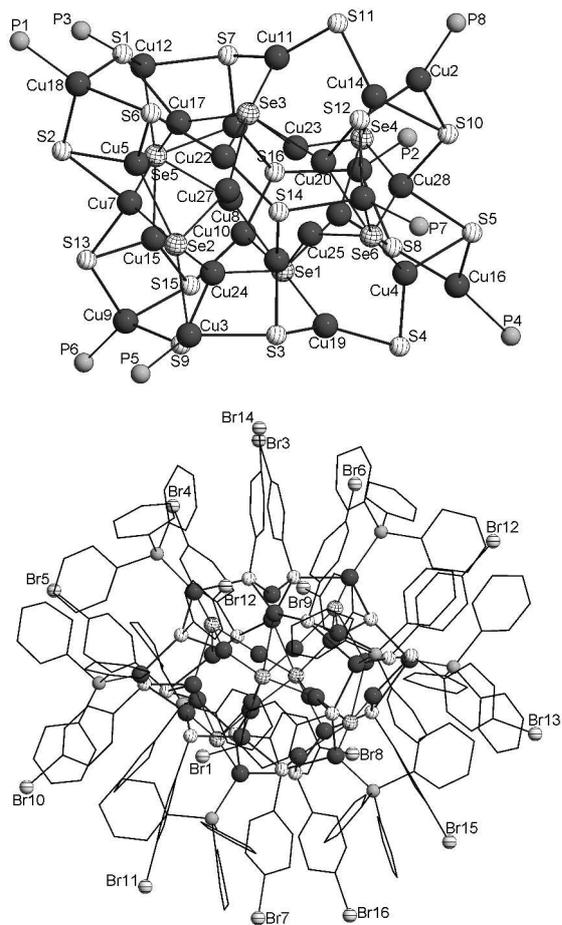


Abbildung 3. Die Molekülstruktur des Clusterkerns von $[\text{Cu}_{28}\text{Se}_6(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_{16}(\text{PPh}_3)_8]$ (**3**) (oben) und der Cluster mit Ligandenhülle (unten). (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.)

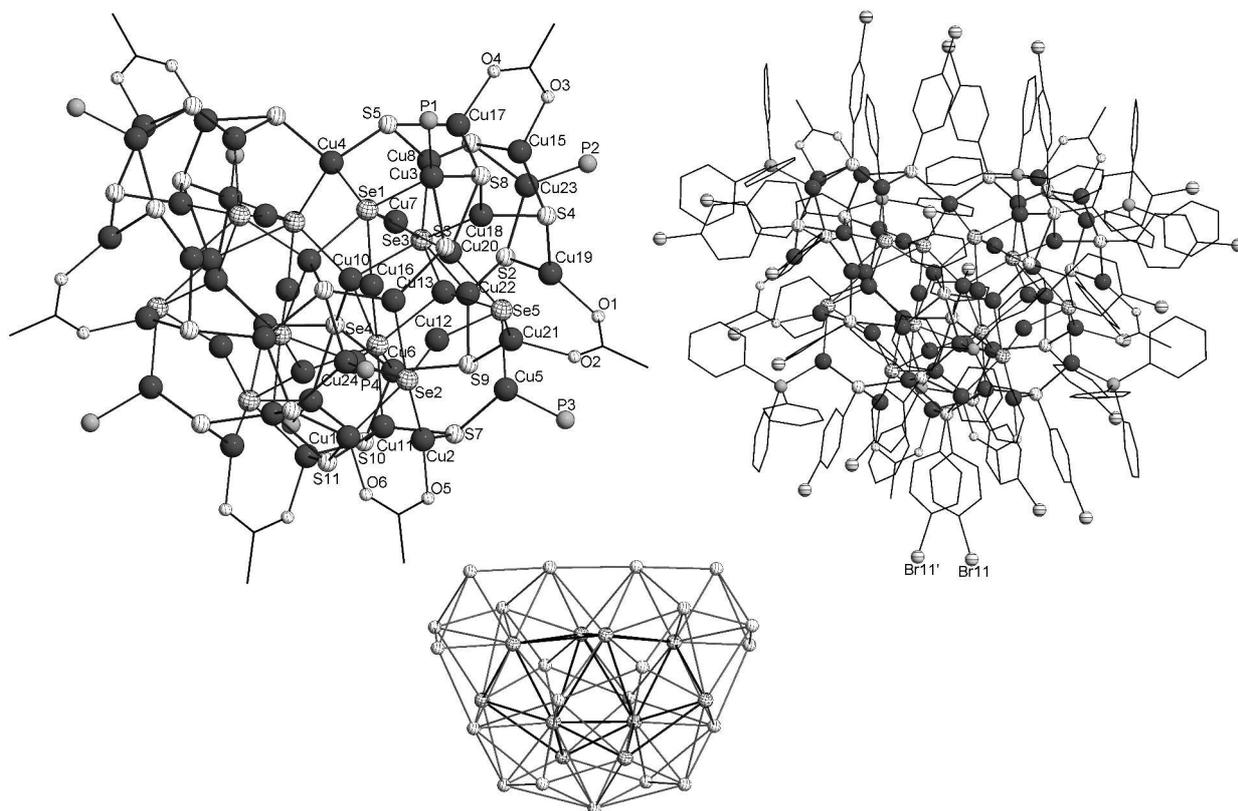


Abbildung 4. Die Molekülstruktur des Clusterkerns von $[\text{Cu}_{47}\text{Se}_{10}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_{21}(\text{OAc})_6(\text{PPh}_3)_8]$ (**4**) (links), das Chalkogenteilgitter (unten) und der Cluster mit Ligandenhülle (rechts). (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

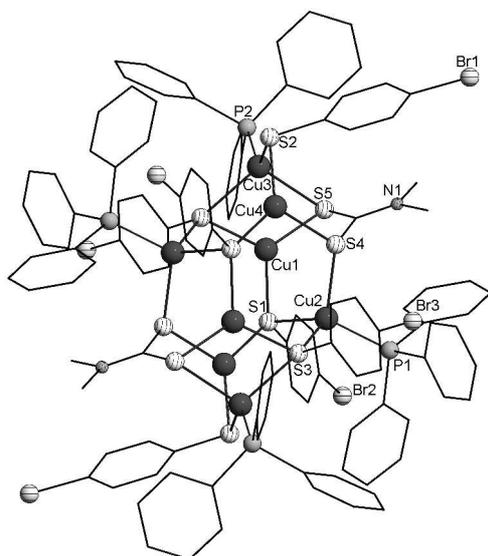


Abbildung 5. Molekülstruktur von $[\text{Cu}_8(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_6(\text{S}_2\text{C-NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**5**). (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.)