

Abbildung 6. Orbitalenergie und Anteil des Clusterkerns an der Mulliken-Population $n_i(\text{Ag}_{12})$ der 20 höchstliegenden Molekülorbitale für **A** (oben) und **B** (unten). Den Daten liegt die HF-Wellenfunktion in der DFT-Gleichgewichtsgeometrie zugrunde.

braunem Niederschlag abgetrennt. Nach Lagern der resultierenden gelben Lösung bei -40°C bilden sich im Verlauf von vier Wochen gelbe, verwachsene Kristalle von **1** in 35 % Ausbeute. Die C,H,N-Analyse von **1** entspricht der angegebenen Formel.

Eingegangen am 15. Mai 2000 [Z15121]

- [1] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664–665.
- [2] C. Linke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 618–619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 653–654.
- [3] C. Linke, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2614–2616.
- [4] H. G. von Schnerring, K. G. Häusler, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, *13*, 71–81.
- [5] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098–1111.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **1**: STOE-IPDS (Mo_{Kα}-Strahlung). Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93). Monoklin, Raumgruppe *P2₁* (Nr. 4), $Z = 2$, Gitterkonstanten (190 K): $a = 1539.5(4)$, $b = 3180.0(6)$, $c = 1553.7(4)$ pm, $\beta = 105.23(2)^\circ$, $V = 7339(3) \times 10^6$ pm³; $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 24.55$ cm⁻¹; $2\Theta_{\max} = 50.2^\circ$; 26208 Reflexe, davon 20871 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.104$), 14349 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1637 Parameter; max./min. Restelektronendichte 1.46/–1.13 $\times 10^{-6}$ e pm⁻³; $R_1 = 0.061$; $wR_2 = 0.157$. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet, die Koordinaten aller anderen Atome mit Ausnahme der zweifach fehlgeordneten Fluoratome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-44150“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union

Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] a) H. M. Mauer, A. Weiss, *Z. Kristallogr.* **1977**, *146*, 227–240; b) A. Pajunen, S. Pajunen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1884–1885; c) E. Bang, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1978**, *32*, 555–557; d) P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4263–4266; e) W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 415–420; f) J. F. Modder, J.-M. Ernsting, K. Vrieze, M. de Wit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1208–1214.
- [8] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839–842.
- [9] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933–1934.
- [10] V. G. Albano, L. Großi, G. Longoni, M. Monari, S. Mullay, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5708–5713.
- [11] B. K. Teo, H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 611–636.
- [12] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [13] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [15] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Sect. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [16] Die TURBOMOLE-(Auxiliar-)Basissätze sind im Internet zu finden unter <http://www.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/TheoChem/turbomole/index.html>, wie spezifiziert in a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; c) K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; d) K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acc.* **1997**, *97*, 119–124; e) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [17] D. Andrae, U. Häußermann, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [18] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [19] Es wurde die HF-Wellenfunktion verwendet, da diese die Referenz für die MP2-Rechnungen darstellt.

Herstellung, Struktur und Bindungsverhältnisse in den gemischtvalenten Clustern

[Cu₃₂As₁₀(dppm)₈] und [Cu₂₆Te₁₂(PEt₂Ph)₁₂]**

Reinhart Ahlrichs, Jörn Besinger, Andreas Eichhöfer, Dieter Fenske* und Axel Gbureck

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine Möglichkeit zur Herstellung hauptgruppenelement-verbrückter Übergangsmetallcluster ist die Umsetzung eines

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Besinger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661-921
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Dr. A. Eichhöfer, Dr. A. Gbureck
Institut für Nanotechnologie (INT)
Forschungszentrum Karlsruhe
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan.

Übergangsmetallsalzes MX_n (M = Metall; X = Halogen, Acetat) mit silylierten Derivaten von Hauptgruppenelementen der 5. und 6. Hauptgruppe.^[1] Nach diesem Prinzip gelang nicht nur die Synthese einiger metallreicher chalcogenverbrückter Cluster der Münzmetalle wie $[Cu_{146}Se_{73}(PPh_3)_{30}]^{[2]}$ oder $[Ag_{172}Se_{40}(SenBu)_9(dppp)_4]^{[3]}$ ($dppp = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphanyl)propan}$), sondern auch phosphorverbrückte Cluster von Kupfer und Silber wie $[Cu_{96}P_{30}[P(SiMe_3)_2]_6(PEt_3)_{18}]$ und $[Ag_{50}(PPh_2)_{20}Cl_7P(PnPr_3)_{13}]$ konnten auf diese Weise hergestellt werden.^[4, 5] Arsiniden-verbrückte Cluster der Münzmetalle sind bisher nur von Silber und Gold bekannt, wie $[Ag_{14}(AsPh)_6Cl_2(PEt_3)_8]$ und $[Au_{10}(AsPh)_4(PhAsSiMe_3)_2(PnPr_3)_6]$.^[6] Dagegen kennt man keine mehrkernigen Komplexe dieser Metalle mit Arsen als Brückenliganden. Kürzlich ist es uns nun durch Umsetzungen von CuX ($X = SCN, Cl, OAc$) mit tertiären Phosphanen und $AsR(SiMe_3)_2$ ($R = Ph, SiMe_3$) gelungen, die ersten mehrkernigen Kupferkomplexe mit Arsiniden-Brückenliganden herzustellen. Beispiele hierfür sind $[Cu_8(AsSiMe_3)_4(PtBu_3)_4]$, $[Cu_{10}(AsPh)_4Cl_2(PMe_3)_8]$, $[Cu_{12}(AsPh)_6(PPh_3)_6]$ und $[Cu_{14}(AsPh)_6Cl_2(PEt_3)_8]$.^[7] Im Folgenden berichten wir nun über die Synthese, die röntgenographische Charakterisierung und die elektronische Struktur von $[Cu_{32}As_{10}(dppm)_8]$ **1**.

Bei der Reaktion von Kupfer(I)-chlorid mit Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) und $LiAs(SiMe_3)_2$ in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bildet sich bei $-20^\circ C$ eine leuchtend rote Lösung, deren Farbe sich mit steigender Temperatur intensiviert, bis die Lösung schließlich bei Raumtemperatur schwarz erscheint [Gl. (1)]. Nach Einengen der Reaktionslösung erhält man nach einigen Tagen schwarze Nadeln des arsenverbrückten Kupferclusters $[Cu_{32}As_{10}(dppm)_8]$ **1**.



1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und zwanzig Molekülen DME in der Elementarzelle.^[8] Abbildung 1 gibt die Molekülstruktur von **1** im Kristall wieder. Das Moleköl selbst weist keinerlei Symmetrie auf. Auffälligstes Strukturmerkmal von **1** ist ein nahezu reguläres Cu_6 -Oktaeder, das von den Cu-Atomen Cu27 bis Cu32 gebildet wird und sich im Zentrum des Clusters befindet. Dieses Cu_6 -Oktaeder wird von einem komplex aufgebauten Netz aus 26 Kupfer- und zehn Arsenatomen umgeben. Nach außen wird der Cluster durch acht Moleküle des zweizähnigen Phosphanliganden dppm vollständig abgeschirmt.

Die schalenartige Struktur von **1** kann man auch auf folgendem Weg beschreiben: Das Zentrum besteht aus einem Cu_6 -Oktaeder, das von acht weiteren Kupferatomen (Cu18 bis Cu25) umhüllt wird, die in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas angeordnet sind. Die Kantenlängen des Oktaeders betragen $251.8(3)$ – $267.5(3)$ pm, die des quadratischen Antiprismas $347.4(3)$ – $489.5(3)$ pm. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Kupferatomen der ersten und der zweiten Schale beträgt $239.9(3)$ pm und ist damit beträchtlich kürzer als im Kupfermetall (256 pm).^[9] Die übrigen 18 Kupferatome (Cu1 bis Cu17, Cu26) bilden die dritte Schale von **1**, ihr Aufbau lässt sich jedoch nicht durch ein regelmäßiges Polyeder beschreiben. Cu1, Cu9, Cu11 sowie Cu14

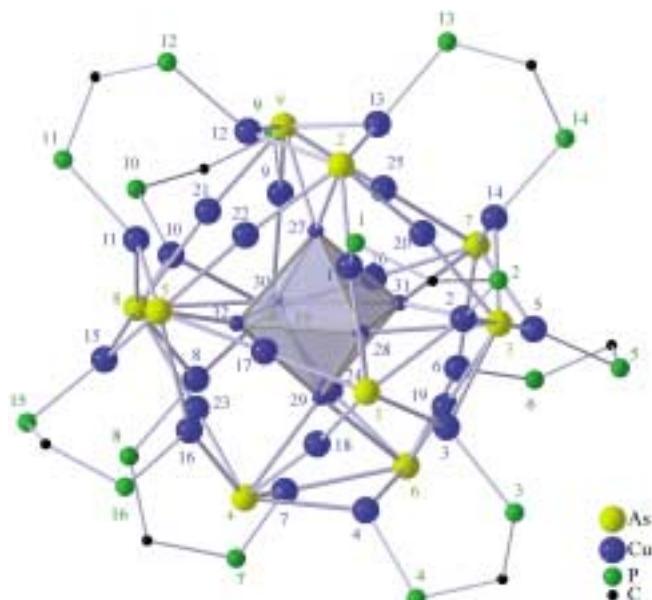


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (ohne Phenylgruppen). Die Cu-, As- und P-Atome sind mit blauen, gelben bzw. grünen Zahlen gekennzeichnet.

und Cu3, Cu6, Cu8 sowie Cu16 liegen etwa in der gleichen Ebene wie die Basisflächen des quadratischen Antiprismas und überbrücken jeweils die Kanten. Cu4 sowie Cu7 und Cu12 sowie Cu13 befinden sich oberhalb bzw. unterhalb der Basisflächen und überbrücken ebenfalls je eine Kante. Die restlichen sechs Kupferatome (Cu2, Cu5, Cu10, Cu15, Cu17 und Cu26) bilden einen Sechsrings in Wannenkonformation und besetzen etwa sechs der acht Kanten zwischen den beiden Basisflächen des quadratischen Antiprismas. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Kupferatomen der zweiten und der dritten Schale beträgt $246.9(3)$ pm.

Die Arsenatome in **1** sind in die dritte Schale des Clusters eingebettet. Je zwei Arsenatome (As2 und As9 sowie As6 und As4) befinden sich oberhalb und unterhalb der Basisflächen des quadratischen Antiprismas der zweiten Schale über den noch freien Kanten (Cu20-Cu22, Cu21-Cu25, Cu18-Cu19, Cu23-Cu24). Die übrigen sechs Arsenatome (As1, As3, As5, As7, As8, As10) sind in Form eines Sechsrings in Wannenkonformaton zwischen den beiden quadratischen Flächen um das Antiprisma verteilt. Alle Arsenatome zusammen bilden in verzerrter Form ein Polyeder ähnlich dem der Boratome im *closo*-Boran $B_{10}H_{10}^{2-}$.^[10] Die Cu-As-Abstände variieren von $234.8(1)$ bis $265.3(3)$ pm für die Kupferatome der zweiten und dritten Schale. In **1** liegen drei unterschiedlich koordinierte Kupferatome vor. Cu1 bis Cu16 sind verzerrt trigonal-planar von zwei Arsenatomen und dem Phosphoratom eines dppm-Liganden umgeben; Cu17 bis Cu26 werden dagegen nahezu linear von zwei Arsenatomen koordiniert und die das Oktaeder bildenden Atome Cu27 bis Cu32 weisen nur schwache Wechselwirkung zu den Arsen-Liganden auf ($260.6(1)$ – $292.8(2)$ pm).

In einer alternativen Beschreibungsweise ist die äußere Clusterhülle aus sechs Cu_2As_2 -Vierringen aufgebaut, die über linear von Arsen koordinierte Kupferatome (Cu17 bis Cu26) miteinander verbunden sind. Innerhalb der Cu_2As_2 -Ringe sind die an Phosphor gebundenen Kupferatome Cu1 bis Cu16

lokalisiert. Die Zentren der Cu₂As₂-Ringe weisen dabei auf die Kupferatome des zentralen Cu₆-Oktaeders.

Geht man davon aus, das in **1** die zehn μ_5 -As-Liganden die formale Ladung 3⁻ tragen, erhält der Cu₃₂-Cluster die Ladung 30⁺. Dementsprechend muss eine gemischtkovalente Verbindung vorliegen, die aus 30 Cu¹⁺- und zwei Cu⁰-Zentren bestehen könnte. Eine Zuordnung dieser Ladungsverteilung ist jedoch auf Grund der Struktur nicht möglich. Bemerkenswert ist aber, das offensichtlich bereits in **1** eine Tendenz zur nichtstöchiometrischen Zusammensetzung auftritt, wie sie auch in β -Cu₃As beobachtet wurde, das eine beträchtliche Phasenbreite aufweist.^[11]

Eine ähnliche Situation haben wir auch schon bei PR₃-stabilisierten Kupferchalcogenidclustern gefunden. Auffällig ist dabei, dass im Falle von Cu₂S- und Cu₂Se-Clustern eine eindeutige Ladungzuweisung möglich ist. Beispiele dafür sind [Cu₂₈S₁₄(PtBu₂Me)₁₂] und [Cu₇₂Se₃₆(PPh₃)₂₀].^[12] In beiden Fällen liegen Cu¹⁺- und S²⁻ bzw. Se²⁻-Zentren vor. In dazu ähnlichen Cu₂Te-Clustern findet man dagegen eine deutliche Tendenz zur nichtstöchiometrischen Zusammensetzung. Hierzu gehören Verbindungen, in denen formal den Kupferatomen die Ladungen 1⁺ und 2⁺ zugeordnet werden können. Beispiele dafür sind [Cu₄₄Te₂₃(PPh₃)₁₅] und [Cu₁₆Te₉(PPh₃)₈].^[13] In diesen Fällen beobachtet man immer Charge-Transfer-Banden geringer Intensität zwischen 600 und 2000 nm.

Seltener sind dagegen Fälle, in denen Kupfer in den formalen Oxidationsstufen 0 und 1⁺ nebeneinander vorkommt. In diesen Verbindungen fehlen im UV/Vis-Spektrum die erwähnten Charge-Transfer-Übergänge. Ein Beispiel dafür ist das kürzlich hergestellte und beschriebene [Cu₂₆Te₁₂(PEt₂Ph)₁₂] **2**. In **2** liegen formal 24 Cu¹⁺- und zwei Cu⁰-Zentren vor.^[13] Auf eine detaillierte Beschreibung der Struktur von **2** soll hier verzichtet werden.^[13] Ebenso wie in **1** findet man ein zentrales Cu₆-Oktaeder (Abbildung 2), das von Cu1 und Cu2 gebildet wird. Im Unterschied zu **1** wird es von einer Schale umgeben, die aus 12 Te²⁻- und 20 Cu-Zentren besteht.

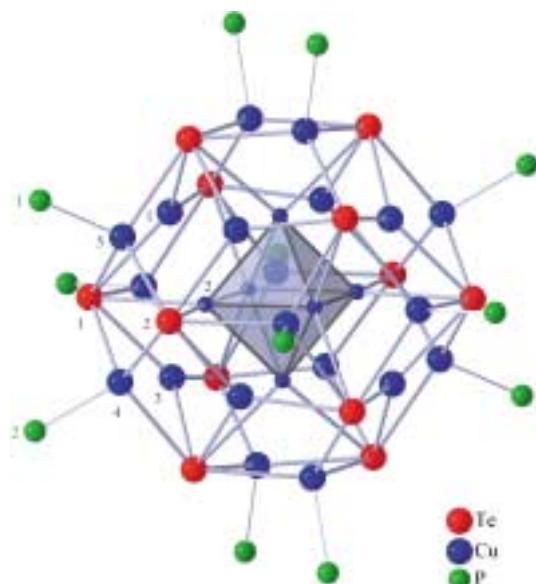


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** (ohne organische Gruppen). Die Cu-, Te- und P-Atome sind mit blauen, roten bzw. grünen Zahlen gekennzeichnet.

Von den Te-Atomen wird ein verzerrtes Ikosaeder gebildet (Te \cdots Te 431.1–459.3(3) pm). 12 Cu-Atome (Cu4, Cu5 und symmetriäquivalente Lagen) besetzen dabei 12 Te₃-Dreiecksflächen. Sie sind zugleich verzerrt tetraedrisch jeweils an ein Phosphoratom der PEt₂Ph-Liganden gebunden (Cu-Te 266.1–271(1), Cu-P 223.0–225.6(2) pm). Die verbleibenden acht Te₃-Flächen des Te₁₂-Ikosaeders werden von Cu1 und Cu3 (und symmetriäquivalenten Lagen) μ_3 -überbrückt (Cu-Te 259.5–265.2(1) pm). Diese Cu-Atome liegen unterhalb der Te₃-Flächen. Im erwähnten Cu₆-Oktaeder sind die Abstände zwischen den Cu-Zentren relativ kurz (259.2–260.7(2) pm). Damit ähnelt diese Situation den topologischen Verhältnissen in **1**. Dies gilt auch für die Orientierung der Cu-Zentren des Cu₆-Oktaeders auf ebenfalls sechs Cu₂Te₂-Viererringe der Clusterperipherie.

In einer formalen Ladungsaufteilung könnte man den Oktaedern **1** und **2** die Ladung 4⁺ zuweisen. Dies würde der Situation im von uns erst kürzlich hergestellten [Ag₁₂(CF₃CO₂)₁₄]⁶⁻-Clusteranion entsprechen, in dem zwei Ag⁴⁺-Cluster miteinander verbunden sind.^[14] Ähnliche Verhältnisse liegen aber auch in Ag₃O, Ag₅SiO₄ und Ag₅GeO₄ vor. In diesen Verbindungen werden d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen zwischen den Silberzentren^[15] diskutiert. Im Falle des Ag₁₂-Clusters wurde allerdings mit Ab-initio-Rechnungen gezeigt, dass d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen nicht von entscheidender Bedeutung sind.^[14]

Zur Aufklärung der elektronischen Strukturen der gemischtkovalenten Verbindungen **1** und **2** wurden Ab-initio-Rechnungen an verschiedenen Modellverbindungen durchgeführt.^[16] Zudem erlauben die Rechnungen eine Überprüfung der geometrischen Strukturen von **1** und **2**. Hierfür wurden jeweils die Substituenten der Phosphanliganden durch Methylgruppen ersetzt; aus **1** resultiert dann die Verbindung [Cu₃₂As₁₀[P(CH₃)₂CH₂P(CH₃)₂]₈] **1a**, aus **2** die Verbindung [Cu₂₆Te₁₂[P(CH₃)₃]₁₂] **2a**. Eine noch stärkere Vereinfachung (Wasserstoffatome statt Methylgruppen) führt zu [Cu₃₂As₁₀(PH₂CH₂PH₂)₈] **1b** und [Cu₂₆Te₁₂(PH₃)₁₂] **2b**.

Die sowohl für die Modellverbindung **1a** als auch die stärker vereinfachte Verbindung **1b** berechneten Strukturparameter ähneln sehr den experimentell bestimmten (Tabelle 1). Die Cu-Cu-Abstände innerhalb des schwach gestauchten Cu₆-Oktaeders werden mit Abweichungen vom Experiment deutlich unter 4 pm berechnet. Auch die Abstände zwischen den Atomen des Oktaeders im Kern und den restlichen Kupferatomen geben die experimentellen Werte mit nur geringen Abweichungen sehr gut wieder. Lediglich die im Experiment erstaunlich kurze Cu-Cu-Bindung

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände von **1** und **1a**.

Abstand ^[a]	1 (exp.)	1a (DFT)
Cu-Cu (innerhalb des Oktaeders)	252.0–264.3	249.7–263.7
Cu-Cu (innerhalb des Oktaeders, nichtbindend)	350.9, 370.4, 372.0	351.5, 370.1, 370.2
Cu-Cu (vom Oktaeder zu den restlichen Cu)	239.9–263.4	244.0–264.5
Cu-Cu (verbrückt durch dppm)	256.1–259.1	251.5–252.1
Cu(P)-As	239.0–265.5	241.7–269.4
Cu(Rest)-As	233.6–247.5	238.8–255.5
Cu-P	221.3–230.5	225.6–231.8

[a] Cu(P): an Phosphor gebundene Kupferatome; Cu(Rest): äußere Kupferatome, die nicht direkt an Phosphor gebunden sind.

(239.9 pm, **1**) ist bei den Rechnungen zu **1a** um 4.1 pm länger. Der Einfluss der gegenüber dem Experiment wesentlich kleiner gewählten Liganden auf die Geometrie ist in den Abständen zwischen zwei vom Chelatliganden dppm überbrückten Kupferatomen zu sehen. Hier findet man bei **1a** um 4–7 pm kürzere Abstände als im Experiment, in **1b** sind diese berechneten Abstände sogar noch kürzer. Die Cu-As-Bindungslängen sind in einem relativ breiten Bereich zu finden. Sie reichen bei **1a** von 238.8 bis 296.5 pm gegenüber 233.6–293.0 pm bei **1**, wobei die jeweiligen Bereichsgrenzen in Experiment und Theorie einander entsprechen. Insgesamt bestätigen also die Rechnungen an den Modellverbindungen **1a** und **1b** die ungewöhnliche Struktur der Verbindung **1**.

In der Kristallstruktur von **2** findet man ein Inversionszentrum im Inneren des Clusters sowie eine dreizählig Drehachse durch zwei Oktaederatome. Der nackte Cluster ohne Phosphanliganden weist mit T_h eine höhere Symmetrie im Molekül auf.^[17] In **2a** und **2b** werden die Modellliganden entsprechend der Symmetrie angepasst. Durch diese hohe Symmetrie des Clusters war es möglich, zum Vergleich eine komplette Geometrieeoptimierung für **2b** auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau durchzuführen. Die im Folgenden diskutierten experimentell bestimmten Abstände wurden zum besseren Vergleich mit den berechneten Werten auf T_h -Symmetrie gemittelt. Die Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Gleichgewichtsgeometrien von **2a** und **2b** geben die wesentlichen Strukturparameter für **2** sehr gut wieder; beispielsweise liegen die Abweichungen der Cu-Cu-Abstände im Clusterkern deutlich unter 1%. Lediglich die μ_3 -verbrückenden Kupferatome sind in der Rechnung etwas von Tellur weg in Richtung der Kupferatome mit Phosphanliganden verschoben, sodass die betreffenden Cu-Cu-Abstände um ca. 10 pm zu klein berechnet werden; dafür sind die Abstände der μ_3 -verbrückenden Kupferatome zu den Telluratomen ca. 10 pm zu lang. Die restlichen Cu-Te-Abstände weichen sowohl für **2a** als auch **2b** maximal um 1% von denen von **2** ab. Die Geometrie auf HF/SV(P)-Niveau ergibt im Unterschied zu den DFT-Rechnungen sehr deutliche Abweichungen vom Experiment. Die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation verlängert insbesondere die Cu-Cu-Abstände um bis zu 45 pm.

Die bereits angesprochenen Untersuchungen am Clusteranion $[\text{Ag}_{12}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{14}]^{6-}$ zeigten eine energetische und räumliche Separation der beiden höchsten besetzten Molekülorbitale, die vorwiegend an zwei Ag_6 -Teilstrukturen zentriert sind und formal einem Modell zweier Ag_6^{4+} -Cluster entsprechen.^[14] Eine Übertragung auf **1** und **2** würde jeweils zu einem oktaedrischen Cu_6^{4+} -Fragment im Zentrum des Clusters führen. Zur Klärung der elektronischen Struktur werden die Orbitalenergien herangezogen. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen werden durch HF-Rechnungen in der DFT-Gleichgewichtsgeometrie ergänzt,^[16] die jedoch auf die stärker vereinfachten Cluster **1b** und **2b** beschränkt wurden. Zudem können Populationsanalysen durchgeführt werden. Die bekannte Basissatzabhängigkeit wird weitestgehend dadurch vermieden, dass lediglich die AOs an den Kupferatomen des zentralen Oktaeders aufsummiert werden. Es ergibt sich dann eine Besetzung $n_i(\text{Okt})$, die beschreibt, wie stark ein MO am Oktaeder lokalisiert ist.^[18] Diese Unabhängigkeit

vom Basissatz wurde durch eine Kontrollrechnung mit einer modifizierten SV(P)-Basis verifiziert.^[16]

Die Ergebnisse an den Modellverbindungen **1b** und **2b** unterscheiden sich jedoch grundlegend von denen des Silberclusters $[\text{Ag}_{12}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{14}]^{6-}$.^[14] Weder in den DFT- noch in den HF-Rechnungen lässt sich eine energetische Separation der Grenzorbitale für **1b** und **2b** feststellen (Abbildungen 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der HF-Rechnungen in der DFT-Gleichgewichtsgeometrie). Das HOMO ist in beiden Fällen eingebettet in die fast bandartige Struktur der restlichen Orbitale. Lediglich das LUMO in **2b** ist um 2.1 eV von den übrigen unbesetzten Orbitalen abgesetzt.

Ferner sind die Grenzorbitale anders als bei $[\text{Ag}_{12}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{14}]^{6-}$ nur zu einem geringen Teil an den Oktaedern in den Clusterkernen lokalisiert: für das HOMO von **1b** ist $n_i(\text{Okt})=0.7$ (Abbildung 5), für das HOMO von **2b** ist $n_i(\text{Okt})=0.08$ (Abbildung 6). Orbitale mit $n_i(\text{Okt})>1$ findet man erst für deutlich tiefer liegende Energien: bei 6.8 eV (**1b**) und bei 8.7 eV (**2b**) unter der Energie des jeweiligen HOMO.

Diese Resultate – wie auch die bereits erwähnte Tendenz, im Unterschied zu Cu_2S - und Cu_2Se -Clustern gemischtsvalente Verbindungen zu bilden – finden eine zwang-

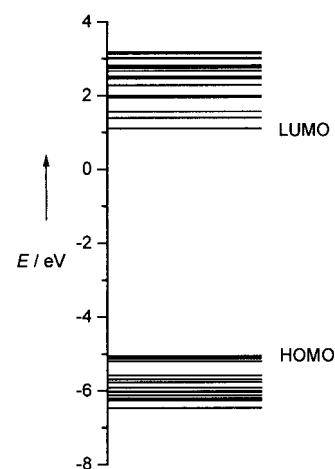


Abbildung 3. HF[SV(P)]-Orbitalenergien E für **1b**.

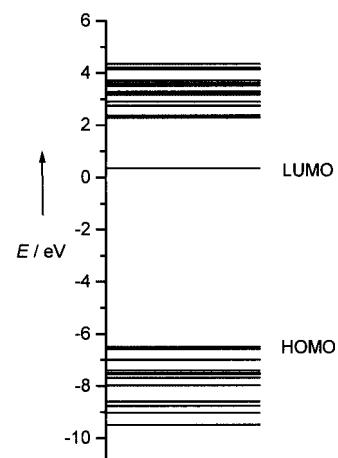


Abbildung 4. HF[SV(P)]-Orbitalenergien E für **2b**.

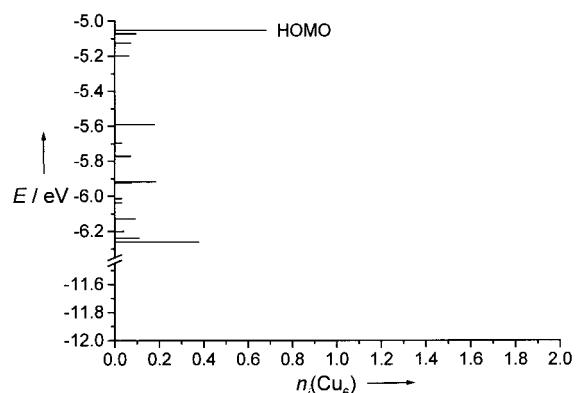


Abbildung 5. Beitrag $n_i(\text{Okt})$ der am zentralen Cu_6 -Oktaeder zentrierten Basisfunktionen zur Population des MO ϕ_i für **1b**; $E = \text{HF[SV(P)]-Orbitalenergie}$.

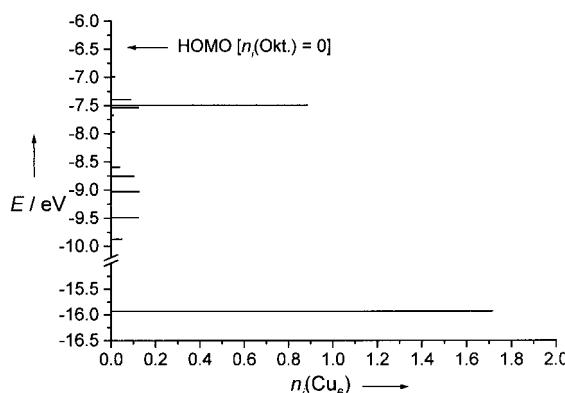


Abbildung 6. Beitrag $n_i(\text{Okt.})$ der am zentralen Cu_6 -Oktaeder zentrierten Basisfunktionen zur Population des MO ϕ_i für **2b**; $E = \text{HF}[\text{SV}(\text{P})]$ Orbitalenergie.

lose Erklärung, wenn man die Unterschiede in den Ionisierungspotentialen (IP), Elektronenaffinitäten (EA) und Elektronegativitäten (EN) betrachtet, die zwischen Kupfer und Arsen bzw. Tellur zu klein sind, um eine diskrete Aufteilung in Cu^{1+} und As^{3-} bzw. Te^{2-} vorzunehmen (IP: 745.4 (Cu), 946.5 (As), 869.2 (Te); EA: 118.5 (Cu), 78.2 (As), 190.2 (Te); EN(Pauling): 1.9 (Cu), 2.0 (As), 2.1 (Te)). Anders ausgedrückt lässt sich das durch die formale Einteilung in Cu^{1+} und As^{3-} bzw. Te^{2-} entstehende „zusätzliche“ Elektronenpaar jeweils durch ein MO beschreiben, das in das Valenzband eingebettet ist, welche aus 4p-Orbitalen von Arsen bzw. 5p-Orbitalen von Tellur sowie 4s-Orbitalen von Kupfer gebildet wird.

Experimentelles

0.2 g (2 mmol) CuCl und 0.5 g (1.3 mmol) dppm werden in 50 mL DME suspendiert und bei -20°C mit 0.77 g (2.4 mmol) LiAs(SiMe₃)₂ · 1.2 THF versetzt. Es entsteht zunächst eine gelbe Lösung. Man lässt die Reaktionslösung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Farbe von Gelb nach leuchtend Rot ändert, bis die Lösung bei Raumtemperatur schließlich nahezu schwarz ist. Engt man die Reaktionslösung auf etwa das halbe Volumen ein, bilden sich innerhalb von zwei Wochen schwarze, stäbchenförmige Kristalle von **1**. Die C,H-Analysen von **1** entsprechen der angegebenen Formel. Ausbeute (bezogen auf CuCl): 0.12 g (30%).

Eingegangen am 21. Juni 2000 [Z15307]

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277–1296.
- [2] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303–1305.
- [3] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2784–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2640–2644.
- [4] D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311–1312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1290–1292.
- [5] D. Fenske, F. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 240–243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 230–233.
- [6] D. Fenske, F. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, *622*, 45–52.
- [7] D. Fenske, J. Besinger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1**: STOE-IPDS (Mo_{Kα}-Strahlung), Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93). Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z=4$, Gitterkonstanten (203 K): $a=3088.0(6)$, $b=2261.0(5)$, $c=3303.0(7)$ pm, $\beta=105.83(3)^\circ$, $V=$

$22187(8) \times 10^6$ pm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=46.43$ cm⁻¹; $2\Theta_{\max}=48^\circ$; 105 964 Reflexe, davon 33 395 unabhängig ($R_{\text{int}}=0.1163$), 24 809 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$, 2443 Parameter; max./min. Restelektronendichte 1.19/–1.12 $\times 10^{-6}$ e pm⁻³; $R_1=0.05$; $wR_2=0.131$. Die Lagen der Wassertstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet, die Koordinaten aller anderen Atome mit Ausnahme derer der Lösungsmittelmoleküle wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-145570“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 1032.
- [10] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1993**, S. 87.
- [11] Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie, Kupfer Teil B, Lieferung 2*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1961**, S. 934.
- [12] S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407–1416; A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2969–2972.
- [13] A. Eichhöfer, J. F. Corrigan, D. Fenske, E. Tröster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 338–348.
- [14] R. Ahlrichs, D. Fenske, T. Langetepe, F. Weigend, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4085–4089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3925–3929.
- [15] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmüller, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664; C. Linke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 618–619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 653–654; C. Linke, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2614–2616; H. G. Schnering, K. G. Häusler, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, *13*, 71; M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098–1110.
- [16] Alle Rechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt.
 - a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169. In den Dichtefunktionalrechnungen wurde das Becke-Perdew-86-Funktional (BP) im Rahmen der RI-Approximation (RI = resolution of the identity) verwendet.
 - b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; e) K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652. Für alle Atome wurden die DFT-Rechnungen einmal mit dem bewährten SV(P)- (split-valence plus polarization für alle Nichtwasserstoffatome) und auch mit dem flexibleren TZVP-Basisatz (triple zeta valence mit einer Polarisationsfunktion) durchgeführt.
 - f) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; g) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835. Bei Tellur wurden die inneren Elektronen durch ein effektives Kernpotential (ECP) beschrieben.
 - h) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431. In den HF-Rechnungen wurde zudem zur Überprüfung der Basissatzabhängigkeit eine modifizierte SV(P)-Basis für Kupfer verwendet, die durch eine Optimierung der Valenz-s-Funktionen für ein kleines Modellsystem (Cu_3Cl_2) entwickelt wurde.
- [17] Bei sehr eng gefassten Symmetriekriterien ergibt sich lediglich eine Untergruppe von T_h , nämlich S_6 . Zur Kontrolle wurde auch eine DFT-Rechnung in S_6 -Symmetrie durchgeführt; die Ergebnisse konvergieren sowohl in Energie als auch in der berechneten Struktur in die T_h -Symmetrie.
- [18] Bei einer Summation über alle Basisfunktionen würde sich für doppelt besetzte MOs $n_i=2$ ergeben. Bei den Werten für n_i wurde jedoch nur über diejenigen Basisfunktionen summiert, die im Clusterkern, d.h. an den Kupferatomen der Oktaeder in **1b** und **2b** zentriert sind. Je näher dieser Wert an 2 liegt, umso mehr ist dieses Orbital im Clusterkern lokalisiert.