

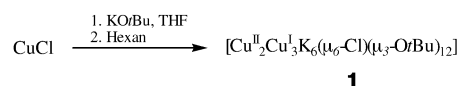
Gemischtvalentes Cu^I/Cu^{II}-Alkoxid

Templatsynthese von [Cu^{II}₂Cu^I₃K₆(μ₆-Cl)-(μ₃-OrBu)₁₂] und theoretische Untersuchung des ersten gemischtvalenten Kupferalkoxids**

Reinhart Ahlrichs, Christopher E. Anson,
Dieter Fenske,* Oliver Hampe, Alexander Rothenberger
und Marek Sierka

In den letzten Jahren haben wir uns mit Synthese, Struktur und Eigenschaften von Kupfer-Chalkogen-Clustern beschäftigt.^[1] Bei diesen Synthesen wurden Kupferhalogenide oder -carboxylate mit tertiären Phosphanen und anschließend mit Trimethylsilylchalkogeniden umgesetzt. Kürzlich haben wir damit begonnen, die Reaktivität von Kupferalkoxiden gegenüber Trimethylsilylchalkogeniden zu untersuchen. Cu^I-Alkoxide sind in organischen Lösungsmitteln in Abwesenheit tertiärer Phosphane besser löslich als die Cu^I-Halogenide. Diese veränderten Reaktionsbedingungen könnten zur Bildung neuartiger Kupfer-Chalkogen-Cluster führen.

Im Zuge dieser Untersuchungen haben wir versucht, CuOrBu auf eine andere Art herzustellen als Weiss et al. und Saegusa et al.^[2] Bei der Reaktion von KOtBu mit CuCl in THF bei Raumtemperatur erhielten wir eine dunkelgrüne Reaktionslösung mit rotem Niederschlag. Der Niederschlag ist laut Pulverdiffraktogramm eine Mischung aus CuCl und Cu. Von CuOrBu wurde die Elementarzelle bestimmt. KCl und einige nicht näher charakterisierbare Kupferalkoxide wurden durch ESI-Massenspektrometrie in Lösung nachgewiesen. Filtration der Reaktionsmischung und Einengen im Vakuum lieferte einen grünen Feststoff. Aus dem Hexan-Extrakt dieses Feststoffs wurden Einkristalle von [Cu^{II}₂Cu^I₃K₆(μ₆-Cl)(μ₃-OrBu)₁₂]·THF (**1a**) und [Cu^{II}₂Cu^I₃K₆(μ₆-Cl)(μ₃-OrBu)₁₂]·Hexan (**1b**) in ca. 4% Ausbeute erhalten (siehe Schema 1 und Experimentelles). Die Charakterisierung von **1** wird durch die geringe Löslichkeit des Komplexes erschwert. Wegen der grünen Farbe des Produktes und der Abscheidung von Kupfer im Verlauf der Reaktion nahmen wir zunächst an, dass durch Disproportionierung Cu(OrBu)₂^[2]



Schema 1. Synthese des Cu^I/Cu^{II}-Alkoxido-Komplexes **1**. (**1a** = 1·THF, **1b** = 1·Hexan).

oder eine Mischung von Cu^I- und Cu^{II}-Alkoxiden entstanden wäre.

Die Zusammensetzung der Verbindung konnte erst durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei geklärt werden.^[13] Da **1a** und **1b** fast identische Strukturparameter zeigen, beschränken wir uns bei der Diskussion auf die Strukturdaten von **1a** (Abbildung 1). **1a** kristallisiert in der Raumgruppe

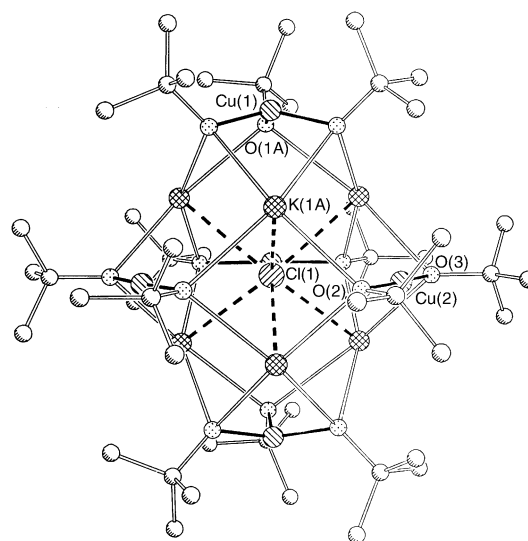


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; nur die Hauptkomponenten der fehlgeordneten Atomlagen sind abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cl(1)–K(1A) 3.1202(8), K(1A)–O(2) 2.743(2), K(1A)–O(3) 2.732(3), Cu(1)–O(1A) 1.752(9), Cu(2)–O(2) 1.837(3), Cu(2)–O(3) 1.838(3); O(1A)–Cu(1)–O(1AA) 115.90(17), K(1)–Cl(1)–K(1) 131.458(11).

P6₃/m mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Im Zentrum des Käfigkomplexes **1a** befindet sich eine trigonal-prismatische K₆Cl-Einheit. Die beiden trigonalen Flächen des Prismas werden von [Cu^{II}(OrBu)₃][–]-Einheiten, die drei tetragonalen Flächen von [Cu^I(OrBu)₂][–]-Einheiten überdacht; das Ergebnis ist ein gemischtvalenter Cu^I/Cu^{II}-Alkoxido-Komplex.^[3] Das zentrale Chloridion Cl(1) in **1a** wurde ferner durch die Isotopenverteilung im ESI-Massenspektrum identifiziert. Es dient als Templat bei der Bildung des Clusters. Im Unterschied zur oktaedrischen Koordination in KCl (NaCl-Struktur) ist Cl(1) in **1a** trigonal-prismatisch von sechs Kaliumionen umgeben (K(1A)–Cl(1) 3.1202(8) Å). Dadurch wird die elektrostatische Anziehung zwischen der zentralen K₆Cl-Einheit und den überdachenden [Cu^I(OrBu)₂][–]- und [Cu^{II}(OrBu)₃][–]-Einheiten optimiert. Alle Sauerstoffatome der μ₃-OrBu-Liganden koordinieren an ein Kupfer- und zwei Kaliumionen. Die K–O-Abstände in **1a** (2.641(5)–

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. C. E. Anson, Dr. A. Rothenberger
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-8440
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dr. M. Sierka
Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe
Fritz-Haber-Weg 4, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Dr. O. Hampe
Institut für Nanotechnologie (INT)
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Unser Dank gilt der DFG (Zentrum für funktionelle Nanostrukturen) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Wir bedanken uns bei Dr. A. Eichhöfer für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme.

3.074(5) Å) sind vergleichbar mit entsprechenden Abständen in Kaliumalkoxido-Komplexen.^[4] Die Cu^I-Zentren in **1a** sind leicht verzerrt linear koordiniert (Cu-O 1.837(3) und 1.838(3) Å; O-Cu-O 174.40(14)°, wie es für Cu^I-Alkoxide typisch ist.^[5] In den [Cu^{II}(OtBu)₃]⁻-Einheiten sind die OtBu-Liganden als Folge der Jahn-Teller-Verzerrung an Cu(1) über zwei Positionen fehlgeordnet. Die O-Cu^{II}-O-Winkel in **1a** (O-Cu-O 102.2(6), 115.90(17) und 135.1(6)°) unterscheiden sich von denen in [KCu(μ₂-OtBu)₃]⁻·THF (O-Cu-O = 91.9(2), 133.7(1)°) infolge unterschiedlicher Koordination der [Cu(μ₃-OtBu)₃]⁻-Einheiten.^[6]

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften zeigte eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen der [Cu^{II}(OtBu)₃]⁻-Einheiten in **1a**. Temperaturabhängigen SQUID-Messungen (2–300 K) zufolge haben 85 % der Moleküle einen Spin von 1/2; Anzeichen für antiferromagnetische Kopplung werden nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet (*T* ≤ 10 K). Vermutlich sind die Wechselwirkungen zwischen den [Cu^{II}(OtBu)₃]⁻-Einheiten so gering, dass die einzelnen Einheiten größtenteils unabhängig voneinander detektiert werden. UV/Vis-Messungen an Lösungen von **1a** zeigen schwache d-d-Übergänge bei λ = 683 nm für die Cu^{II}-Zentren.^[7]

An der Modellverbindung [Cu^{II}₂Cu^I₃K₆(μ₆-Cl)(μ₃-OMe)₁₂] (**A**) wurden quantenchemische Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen durchgeführt.^[8] Testrechnungen mit den Modellverbindungen [KCu^I(OMe)₂] (**2**) und [KCu^{II}(OMe)₃] (**3**; Abbildung 2, links) und ihren OtBu-

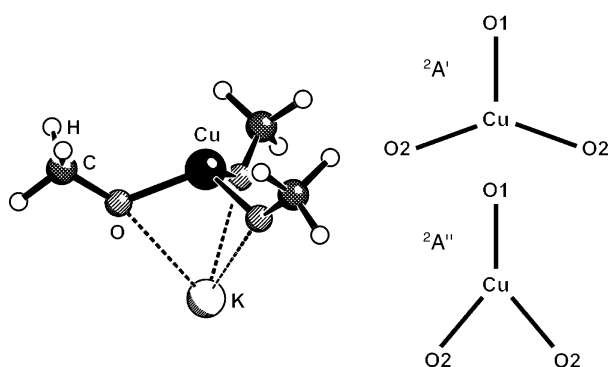


Abbildung 2. Links: berechnete Struktur der Modellverbindung KCu^{II}(OMe)₃ (**3**) in C_{3v}-Symmetrie. Cu-O 1.91 Å; O-Cu-O 109°. Rechts: Geometrie möglicher Jahn-Teller-Verzerrungen der CuO₃-Einheit. ²A'-Zustand (D1-Verzerrung): Cu-O(1) 1.96, Cu-O(2) 1.86 Å; O(2)-Cu-O(2) 135, O(1)-Cu-O(2) 102°. ²A''-Zustand (D2-Verzerrung): Cu-O 1.9 Å; O(2)-Cu-O(2) 104; O(1)-Cu-O(2) 114°.

Analoga zeigten, dass diese Vereinfachung der Alkoxido-Liganden nur geringen Einfluss auf die Strukturparameter hat.^[9] Die Anwendbarkeit der DFT-Methode wurde mithilfe von MP2-Vergleichsrechnungen überprüft;^[10] Cu-O-Bindungslängen aus DFT-Rechnungen sind im Vergleich bis zu 0.07 Å zu lang.

Die elektronische Struktur von **A** wird hauptsächlich von der schwachen Wechselwirkung der beiden [Cu^{II}(OtBu)₃]⁻-Einheiten bestimmt. Rechnungen an **3** mit festgelegter C_{3v}-Symmetrie ergeben einen ²E-Grundzustand mit einem

Cu(3d_{x²-y²}, 3d_{xy})³-Zentrum und schwacher Delokalisierung über die 2p-Orbitale der Sauerstoffatome. Die Mulliken-Populationsanalyse ergibt Spinpopulationen von 0.4 am Cu^{II}-Zentrum und 0.18 an den Sauerstoffatomen. Aufgrund des teilweise besetzten entarteten e-Orbitals sollte in **3** ein Jahn-Teller-Effekt 1. Ordnung auftreten. Nach Aufhebung der Symmetriebeschränkung führten Rechnungen in C_s-Symmetrie tatsächlich zu zwei verzerrten Strukturen mit dreifach koordinierten Cu^{II}-Zentren, die 24 kJ mol⁻¹ energieärmer sind als der ²E-Zustand.^[11] Diese Strukturverzerrungen haben wir als D1 und D2 klassifiziert (Abbildung 2).

Die Jahn-Teller-Verzerrung in **A** wurde mithilfe von DFT-Rechnungen mit unterschiedlichen Symmetriestrektionen (D_{3h}, C_{2v}, C_s und C₁) untersucht. In D_{3h}-Symmetrie sind die Cu-O-Bindungslängen der drei [Cu^I(OMe)₂]⁻ und zwei [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten von **A** identisch mit denjenigen in **2** in C_{2v}-Symmetrie bzw. **3** in C_{3v}-Symmetrie.^[12] Die lokale elektronische Struktur dieser Einheiten bleibt in **A** demnach bestehen. Während die [Cu^I(OMe)₂]⁻-Einheiten ein Closed-Shell-Untersystem bilden, befinden sich die beiden ungepaarten d-Elektronen der [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten in den Orbitalen e' und e'', Kombinationen aus zwei zweifach entarteten e-Orbitalen von [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten mit lokaler C_{3v}-Symmetrie. Rechnungen ergaben zwei ³A'₂-Zustände: (e'')² ist um 4.7 kJ mol⁻¹ energieärmer als (e')². Die Mulliken-Populationsanalyse zeigt signifikante Spindichte nur innerhalb der [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten (0.4 an den Kupferzentren und 0.14–0.15 an den Sauerstoffatomen). Der elektronische Zustand in **A** wird demnach von den beiden nur schwach miteinander wechselwirkenden d⁹-Zentren der [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten bestimmt.

Die Jahn-Teller-Verzerrungen innerhalb der beiden [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten in **A** können als D1 und D2 bezeichnet werden. In C_{2v}-Symmetrie fanden wir zwei verzerrte Strukturen, die energetisch um 23.7 bzw. 22.9 kJ mol⁻¹ günstiger sind als die stabilste D_{3h}-Struktur. In der ersten Struktur zeigen beide [Cu^{II}(OMe)₃]⁻-Einheiten D1-, in der zweiten Struktur D2-Verzerrung. Die dazugehörigen Konfigurationen der ungepaarten Elektronen sind (a₁)¹(b₂)¹ und (a₂)¹(b₁)¹. Beide Strukturen haben einen ³B₂-Grundzustand. In C_s-Symmetrie wurde eine dritte Struktur gefunden, in der die Umgebungen der beiden Cu^{II}-Zentren eines Komplexes unterschiedlich verzerrt sind (D1 und D2). Ihr ³A''-Grundzustand ist um 25 kJ mol⁻¹ stabiler als die stabilste D_{3h}-Struktur. Ein weiterer ¹A''-Grundzustand mit antiparalleler Kopplung der Elektronen der beiden d⁹-Cu^{II}-Zentren ist nur 0.7 kJ mol⁻¹ energiereicher. Die Struktur dieses Zustandes ist nahezu identisch mit derjenigen des ³A''-Zustandes. Schließlich ergab eine Symmetrierniedrigung zu C₁ zwei nahezu entartete ³A- und ¹A-Zustände mit fast identischer Struktur. Sie sind 38 kJ mol⁻¹ energieärmer als die stabilste D_{3h}-Struktur und zeigen zwei gegeneinander verdrehte D1-Verzerrungen.

In Tabelle 1 werden ausgewählte berechnete Strukturparameter für die Modellverbindung **A** mit den experimentell ermittelten Werten für **1a** verglichen. Abgesehen von den Cu(1)-O(1A)-Abständen stimmen alle Bindungslängen innerhalb von 0.05 Å überein. Auch für **2** und **3** waren mit der DFT-Methode größere Cu^{II}-O-Abstände beobachtet

Tabelle 1: Vergleich von ausgewählten berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen [Å] (Abbildungen 1 und 2).

	A (DFT-Rechnung)	1a (experimentell)
Cu(1)-O(1A)	1.86–1.88	1.752(9)
Cu(1)-O(1B)	1.91–1.93	1.915(13)
Cu(2)-O(2)	1.85–1.86	1.837(3)
Cu(2)-O(3)		1.838(3)
K(1A)-O(2)	2.72–2.82	2.743(2)
K(1A)-O(3)		2.732(3)
K(1A)-Cl(1)	3.15–3.27	3.1202(8)

worden als in MP2-Rechnungen; dies erklärt die Abweichungen bei den Cu(1)-O(1A)-Bindungslängen.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen belegen, dass die flexiblen $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OrBu})_3]^-$ -Einheiten in **1a** durch Verzerrung eine Koordinationsumgebung stabilisieren können, die für Cu^{II} -Alkoxido-Komplexe ungewöhnlich ist. In der einfachen Reaktion von Cu^{I} -Halogeniden mit Alkalimetallalkoxiden entstehen durch Disproportionierung gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Alkoxide, die ein Halogenidion als Templat enthalten. Wir haben kürzlich durch die Synthese des Bromid-Analogons von **1** nachgewiesen, dass die beschriebene Syntheseroute auch mit anderen Alkalimetallhalogenid-Templaten durchführbar ist.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon durchgeführt. THF wurde über Kalium getrocknet und vor Verwendung frisch destilliert. Hexan wurde über LiAlH_4 getrocknet. KOtBu (Aldrich) wurde ohne Reinigung eingesetzt. CuCl wurde in verdünnter Salzsäure suspendiert, filtriert und mit entgastem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen.

1: Zu einer Suspension von 4.90 g (50.0 mmol) CuCl in THF (80 mL) gibt man eine Lösung von 5.60 g (50 mmol) KOtBu in THF (80 mL) und rührt 8 h bei Raumtemperatur. Die dunkelgrüne Lösung wird vom roten Niederschlag abdekantiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand (ca. 4.8 g) mit Hexan (200 mL) extrahiert. Lagerung der grünen Lösung bei -40°C ergab nach einer Woche grüne, ellipsoidale Kristalle (**1a**) und grüne Blöcke (**1b**), die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren. Ausbeute: 0.65 g (4%) Einkristalle; 2.7 g (18%) Feststoff nach Entfernen des Lösungsmittels. Schmp. 190°C (Zers.); ESI-MS (Hexan, THF): m/z : 209 $[\text{Cu}(\text{OrBu})_2]^+$; für $m/z < 843$ wurden weitere Signale mit Abständen $\Delta m/z = 56$ beobachtet (vermutlich zersetzen sich höhere Kupferalkoxide zu Kupferoxid und Isobuten); im ESI-Massenspektrum mit Detektion positiver Ionen wurde bei $m/z = 466.6$ ein Signal mit Chlor-Isotopenmuster beobachtet; UV/Vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 689 (ca. 1729), 750 nm (ca. 1453); IR (CsI oder Nujol) $\tilde{\nu}$ = 974 (C–O), 478, 428, 351 cm^{-1} (O–CMe); C,H-Analyse (%): ber. für **1a** ($\text{C}_{52}\text{H}_{116}\text{ClCu}_5\text{K}_6\text{O}_{13}$): C 40.6, H 7.6; gef. C 40.6, H 7.9.

Eingegangen am 13. März 2003,
veränderte Fassung am 2. Juni 2003 [Z51395]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Gemischtvalente Verbindungen · Kupfer · Röntgenbeugung · Templatsynthesen

[1] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317, zit. Lit.

- [2] a) T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 658–659; b) T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3142–3146.
- [3] Beispiele für gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe: D. D. LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6814–6826, zit. Lit.
- [4] siehe z.B.: a) W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1999**, 1569–1570; b) P. C. Andrews, G. D. Fallon, M. Maguire, A. C. Peatt, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4690–4692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4516–4518.
- [5] a) A. P. Purdy, C. F. George, *Polyhedron* **1995**, 14, 761–769; b) A. P. Purdy, C. F. George, J. H. Callahan, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 5013–5015; c) B. Borup, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5058–5063.
- [6] R. Becker, J. Weiß, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 253–262.
- [7] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 554.
- [8] Für alle Rechnungen wurde das TURBOMOLE-Programmpaket verwendet: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354. Becke-Perdew(BP86)-Austausch-Korrelations-Funktional und „Resolution-of-the-Identity“-Näherung (RI): c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; d) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211; e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406; f) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652. Bei den DFT-Rechnungen wurden TZVP-Basisätze verwendet: g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; h) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835; i) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [9] Die Struktur von **2** wurde in C_{2v} -Symmetrie, diejenige von **3** in C_{3v} -Symmetrie berechnet. Unterschiede der Cu–O-Bindungslängen $< 0.01\text{ Å}$, der O–Cu–O-Winkel $< 2^\circ$.
- [10] MP2-Rechnungen mit „Frozen-Core“-Näherung wurden für alle Atome nach der RI-MP2-Methode mit TZVPP-Basisätzen durchgeführt. a) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331–340; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285–4291.
- [11] Außerdem wurden zwei stabilere Strukturen mit annähernd planaren CuO_3 -Einheiten und zweifach koordinierten Kaliumionen gefunden. Die berechneten Strukturen mit dreifach koordinierten Kaliumionen entsprechen jedoch eher den $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OME})_3]^-$ -Einheiten in **A**.
- [12] Nur die O–Cu–O-Winkel ändern sich durch die unterschiedliche Koordination der Kaliumionen: Die O–Cu^I–O-Winkel weiten sich von 138° auf 174° auf, die O–Cu^{II}–O-Winkel von 109° auf 117° .
- [13] Kristallstrukturanalyse: Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-IPDS-II-Image-Plate-Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (alle Daten).^[14] Wasserstoffatompositionen wurden berechnet; Schweratome wurden mit anisotropen Atomformfaktoren verfeinert. **1a**: $\text{C}_{52}\text{H}_{116}\text{ClCu}_5\text{K}_6\text{O}_{13}$; $M_r = 1537.20$; hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$; $Z = 2$; $a = 14.764(2)$, $c = 19.966(4)\text{ Å}$; $V = 3769.3(11)\text{ Å}^3$; $T = 100(2)\text{ K}$; $F(000) = 1616$; $\rho_{\text{ver}} = 1.354\text{ g cm}^{-3}$; 15 547 gemessene Reflexe, davon 3150 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0572$); 213 Parameter; $wR_2 = 0.1468$, $S = 1.146$ (alle Daten); $R_1 = 0.0495$ (3035 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$); min./max. Restelektronendichte = $0.62/-0.70\text{ e Å}^{-3}$. Die an Cu(1) koordinierende *tert*-Butoxygruppe sowie K(1) sind über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzung 2:1); die Fehlorderungen sind korreliert. Versuche,

eine geordnete Struktur in $P2_1/m$ („Drilling“) zu lösen, scheiterten. Das THF-Molekül liegt auf einer C_3 -Achse und ist stark fehlgeordnet. **1b**: $C_{54}H_{122}ClCu_3K_6O_{12}$; $M_r = 1551.27$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $a = 14.4730(6)$, $b = 15.1819(7)$, $c = 18.0926(10)$ Å; $\alpha = 93.411(4)$, $\beta = 91.313(4)$, $\gamma = 91.833(3)^\circ$; $V = 3965.1(3)$ Å³; $T = 100(2)$ K; $F(000) = 1636$; $\rho_{\text{ber}} = 1.299$ g cm⁻³; 17 628 gemessene Reflexe, davon 13 965 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0349$); 936 Parameter; $wR_2 = 0.1695$, $S = 1.026$ (alle Daten); $R_1 = 0.0586$ (12 280 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$); min./max. Restelektronendichte = $0.84/-0.88$ e Å⁻³. Die Methylgruppen von elf *tert*-Butoxygruppen sind jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet (alle Liganden an Cu^{II}-Zentren und drei der Liganden an Cu^I-Zentren; Besetzung ca. 7:3). Berücksichtigt man die intramolekularen sterischen Wechselwirkungen zwischen *tert*-Butylgruppen, so könnten die Fehlordnungen miteinander korrelieren. CCDC 205464 (**1a**) und CCDC 205465 (**1b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[14] G. M. Sheldrick, SHELXTL-97, Universität Göttingen, 1997.