

Clusterverbindungen

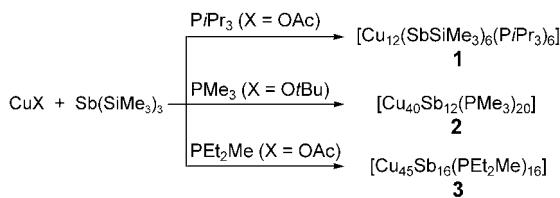
Phosphanstabilisierte Cu-Sb-Cluster: Synthesen, Strukturen und theoretische Untersuchungen von $[Cu_{12}(SbSiMe_3)_6(PiPr_3)_6]$, $[Cu_{40}Sb_{12}(PMMe_3)_{20}]$ und $[Cu_{45}Sb_{16}(PEt_2Me)_{16}]^{**}$

Reinhart Ahlrichs, Dieter Fenske,* Mary McPartlin, Alexander Rothenberger, Claudia Schrödt und Stephan Wieber

Professor Herbert W. Roesky zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit geraumer Zeit gilt unser Interesse der Synthese und Strukturanalyse von Kupferkomplexen, die schwere Elemente der 15. Gruppe enthalten.^[1] Obwohl viele solche Übergangsmetallkomplexe untersucht worden sind, weiß man noch sehr wenig über Kupferkomplexe, die Antimon oder Bismut enthalten.^[2] Bei den meisten bekannten Komplexen handelt es sich um Addukte von Kupfer(I)-Salzen mit tertiären Stibananen oder Bismutanen ER_3 ($E = Sb, Bi$; $R = \text{Aryl}$ oder Alkyl) als terminalen Liganden.^[3] Beispielsweise wurde $[Cu(SbMes_2)(PMMe_3)_2]$ ($Mes = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$) durch die Metathesereaktion von Mes_2SbLi mit $CuCl$ hergestellt.^[4] Die in dieser Arbeit beschriebenen Cu-Sb-Cluster $[Cu_{10}(Sb_3)_2(SbSiMe_3)_2(dppm)_6]$, $[Cu_{17}Sb_8(dppm)_7]$ und $[Cu_{20}Sb_{10}(PCy_3)_8]$ ($dppm = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphanyl)methan}$, $Cy = \text{Cyclohexyl}$) wurden durch Umsetzung von $Sb(SiMe_3)_3$ mit Kupfer(I)-Salzen in Gegenwart tertiärer Phosphanen erhalten (Schema 1).^[1]

Das unterschiedliche Cu/Sb-Verhältnis in **2** und **3** deutet zunächst auf das Vorliegen von Cu-Atomen in den Oxidationsstufen **0**, **+I** oder **+II** hin. UV/Vis-Spektren und Untersuchungen zum magnetischen Verhalten liefern jedoch keine Anhaltspunkte für gemischvalente Verbindungen und deuten stattdessen darauf hin, dass die Verbindungen als phosphanstabilisierte, molekulare Ausschnitte aus Cu-Sb-



Schema 1. Synthese der Cu-Sb-Cluster **1–3**.

Legierungen beschrieben werden können. Auf dem Weg zur selektiven Synthese und Korrelation der Eigenschaften „molekularer Legierungen“ mit den Eigenschaften von Cu-Sb-Phasen ähnlicher Zusammensetzung berichten wir hier über die Synthese eines als Intermediat anzusehenden Cu-Sb-Clusters und die zwei bisher größten molekularen Cu-Sb-Legierungen.^[5] Die Strukturen der Komplexe wurden durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt und mit berechneten Strukturen verglichen.

Die Reaktion von $CuOAc$ mit $Sb(SiMe_3)_3$ und $PiPr_3$ ergab $[Cu_{12}(SbSiMe_3)_6(PiPr_3)_6]$ (**1**).^[19] Die Struktur von **1** im Festkörper besteht aus einer zentrosymmetrischen oktaedrischen Anordnung von sechs $\{SbSiMe_3\}$ -Einheiten (Abbildung 1a). Cu(2,3,6) und die symmetriäquivalenten Cu-Atome sind jeweils an P-Atome von $PiPr_3$ -Liganden und an zwei Sb-Atome gebunden, die sich auf der Kante eines verzerrten Sb_6 -Oktaeders befinden ($Cu-P$ 2.227(2)–2.253(3), nichtbindende Abstände $Sb \cdots Sb$ ca. 4.0–4.8 Å).

Die verbleibenden Cu-Atome Cu(1,4,5) befinden sich über den Flächen des Sb_6 -Oktaeders und sind jeweils an drei Sb-Atome gebunden. Alle Cu-Atome sind trigonal-planar von Liganden umgeben. Bemerkenswert an **1** ist, dass trotz des Verhältnisses der Reaktanten ($CuOAc/Sb(SiMe_3)_3 = 3:1$) nicht alle Trimethylsilyl-Gruppen während der Reaktion entfernt wurden. Dies könnte auf die sperrigen $PiPr_3$ -Liganden zurückgeführt werden, die die Reaktion von **1** mit weiterem $CuOAc$ unterbinden. Bei **1** handelt es sich um einen „klassischen“ Cu-Sb-Komplex, in dem eine formale Ladungsaufteilung zwölf Cu^+ -Zentren und sechs $[SbSiMe_3]^{2-}$ -Liganden liefert. Ähnlich kurze Cu-Cu-Abstände wie in **1** (ca. 2.4 Å) wurden in einer Reihe weiterer Kupfer(I)-Komplexe beobachtet;^[6] Cu-Sb-Bindungslängen von ca. 2.5 Å sind ebenfalls nicht ungewöhnlich für Cu-Sb-Komplexe.^[1]

Die Strukturvielfalt bekannter Kupfer(I)-Komplexe mit Liganden der 16. Gruppe bewog uns, die Reaktionsbedingungen zu modifizieren, um auf diese Weise große Cu-Sb-Cluster als molekulare Vertreter der vielen strukturell charakterisierten intermetallischen Cu-Sb-Phasen zu erhalten.^[5] Aus einer Reaktion von $PMMe_3$ mit einem Äquivalent $CuOtBu$ und $Sb(SiMe_3)_3$ wurden schwarze Kristalle des Cu-Sb-Clusters $[Cu_{40}Sb_{12}(PMMe_3)_{20}]$ (**2**; Abbildung 1b) und einer Verbindung mit der ungefähren Zusammensetzung $[Cu_{40}Sb_{21}(PMMe_3)_{16}]$ (**2a**) isoliert. Die Kristalle von **2** und **2a** konnten von Hand unter Perfluoretheröl getrennt werden, bei verminderter Druck zerfielen sie unter Lösungsmittelverlust. Aus diesem Grund war die eindeutige Charakterisierung von **2** nur durch eine Kristallstrukturanalyse möglich.^[19]

Die Struktur von **2** besteht aus einem verzerrten Sb_{12} -Ikosaeder (nichtbindende Abstände $Sb \cdots Sb$ ca. 5 Å). Alle 20

[*] Prof. D. Fenske, Dr. A. Rothenberger, Dipl.-Chem. S. Wieber
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. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe
Fritz-Haber-Weg 4, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Prof. M. McPartlin
School of Applied Chemistry
University of North London
Holloway Road, London N7 8DB (Großbritannien)
Dipl.-Chem. C. Schrödt
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (Zentrum für funktionelle Nanostrukturen), dem Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe (A.R., S.W.) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

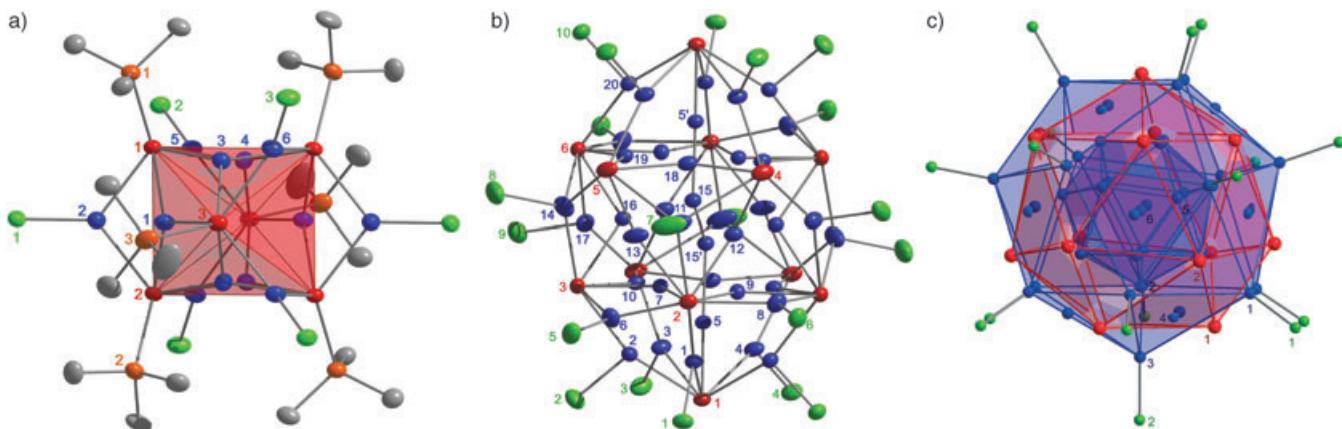


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von $[Cu_{12}(SbSiMe_3)_6(PiPr_3)_6]$ (**1**) (ohne iPr -Gruppen; Schwingungsellipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Cu-Sb 2.600(1) (Sb1-Cu2) bis 2.778(1) (Sb3-Cu1), Sb-Si 2.537(2) (Sb3-Si3) bis 2.547(2) (Sb2-Si2), kurze Cu-Cu-Abstände 2.381(2) (Cu1-Cu4a) bis 2.541(2) (Cu1-Cu2), Cu-P 2.228(2) (Cu5-P2) bis 2.253(2) (Cu6-P3). b) Molekülstruktur von $[Cu_{40}Sb_{12}(PMe_3)_{20}]$ (**2**) (ohne Methylgruppen; Schwingungsellipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Cu-Sb 2.454(1) (Sb1-Cu5) bis 3.162(2) (Sb4-Cu11), kurze Cu-Cu-Abstände 2.316(2) (Cu15-Cu15') bis 2.923(2) (Cu3-Cu4), Cu-P 2.220(2) (Cu11-P7) bis 2.265(2) (Cu3-P3). c) Polyederdarstellung der Struktur von $[Cu_{45}Sb_{16}(PEt_2Me)_{16}]$ (**3**) (ohne C- und H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Cu-Sb 2.5798(8) (Sb1-Cu4') bis 2.922(1) (Sb1-Cu2), Cu-Cu 2.442(2) bis 2.923(2), Cu-P 2.186(4) (Cu1-P1) und 2.188(8) (Cu3-P2). Farbcodes: Cu blau, P grün, Sb rot, Si orange.

Cu-Atome auf der Clusteroberfläche sind an P-Atome der $PM\text{e}_3$ -Liganden gebunden und liegen oberhalb von Kanten oder Flächen des ikosaedrischen Sb_{12} -Gerüsts. Die nicht an $PM\text{e}_3$ -Liganden koordinierten Cu-Atome befinden sich im Innern der Clusterverbindung. Cu5, Cu15 und ihre Symmetriekomplexe bilden eine Cu₄-Kette im Innern des Clusters. Der Abstand zwischen Cu15 und Cu15' ist mit 2.316(2) Å unseres Wissens der kürzeste bisher beobachtete Cu-Cu-Abstand in einem molekularen Komplex ($Cu_2(g)$) 2.2 Å.^[7] Die Cu-Sb-Bindungslängen in **2** (2.453(1)–3.162(2) Å) sind charakteristisch für Cu-Sb-Komplexe und in derselben Größenordnung wie Abstände in der Legierung Cu₂Sb.^[8]

Nicht abtrennbare Nebenprodukte verhinderten weitere Experimente zur Aufklärung der elektronischen Struktur von **2**, insbesondere die Bestimmung des Oxidationszustands der Cu-Atome. Die Auswirkungen der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung von **2** mit einem formalen Überschuss von vier Elektronen auf die elektronische Struktur wurde daher mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht.^[9,10] Die Ergebnisse sind charakteristisch für Halbleiter: Die Bandlücke zwischen Valenzband und leerem Leitungsband beträgt 1.5 eV, und die Orbitalenergien innerhalb der Bänder unterscheiden sich typischerweise um 0.1 eV.^[11] Ähnliche Verhältnisse wurden in den Clustern $[Cu_{26}Te_{12}(PEt_2Ph)_{12}]$ und $[Cu_{32}As_{10-}(dppm)_8]$ beobachtet.^[12] Im Einklang mit der ähnlichen Elektronegativität von Cu und Sb (Pauling-Skala: Cu 1.6, Sb 1.9) wird das Valenzband, in dem sich die vier zusätzlichen Elektronen befinden, aus 5p(Sb)- und 4s(Cu)-Orbitalen gebildet. Ein ionisches Modell zur Beschreibung von **2**, bestehend aus Cu⁺- und Sb³⁻-Ionen sowie ungeladenen Cu⁰-Zentren, gibt die Verhältnisse dagegen ungenügend wieder. Die Struktur von **2a** wurde in der Raumgruppe $F\bar{2}3$ gelöst und nach einer Überprüfung mit Ergebnissen aus DFT-Rechnungen verworfen. Die DFT-Methoden ergänzten in diesem Zusammenhang die kristallographischen Methoden, da diese alleine bei der Strukturanalyse hoch symmetrischer

Cu-Sb-Cluster nicht immer zu eindeutigen Ergebnissen führen. Dieses intrinsische Problem ergibt sich daraus, dass eine Kristallstrukturanalyse eine gemittelte Anordnung der Atome in einer Vielzahl von Molekülen widerspiegelt. In großen Metalclustern, mit 60 oder mehr Metallatomen, können aber die gleichen Atompositionen in verschiedenen Molekülen mit Cu- oder Sb-Atomen besetzt sein. Diese Problematik wurde anhand weiterer Reaktionen von CuOAc mit Sb(SiMe₃)₃ in Gegenwart von Phosphanen untersucht und mit PEt₂Me konnte schließlich ein Cu-Sb-Cluster mit der gleichen Anzahl an Metallatomen wie **2a** erhalten werden. Neben einem amorphen Niederschlag entstanden bei der Reaktion schwarze Kristalle. Eine Röntgenstrukturanalyse (kubische Raumgruppe $F\bar{4}3m$)^[19] zeigte, dass es sich hierbei um einen Cluster der Zusammensetzung $[Cu_{45}Sb_{16-}(PEt_2Me)_{16}]$ (**3**) mit zwei Metallschalen handelt (Abbildung 1c).

Im Zentrum von **3** befindet sich Cu6, umgeben von einer Schale aus 16 Cu-Atomen, die die Ecken eines schwach verzerrten Frank-Kasper-Polyeders bilden (Cu6-Cu 2.629(2) und 2.771(1) Å). 16 Cu-Atome der äußeren Schale sind jeweils tetraedrisch vom P-Atom eines PEt₂Me-Liganden und drei Sb-Atomen umgeben. Die äußeren Cu- und Sb-Atome befinden sich auf den Ecken eines weiteren Frank-Kasper-Polyeders (nichtbindende Abstände Cu···Cu 4.1–4.9 Å; Sb···Sb 3.5 und 4.5 Å). Die verbleibenden 12 Cu-Atome befinden sich an der Clusteroberfläche, wo sie trigonal-planar koordiniert die Zentren von Sb₃-Flächen der Sb₁₆-Schale besetzen. Diese äußeren dreifach koordinierten Cu-Atome liegen auch in den Zentren der Dreiecksflächen des durch die {Cu(PEt₂Me)}-Einheiten aufgespannten Polyeders. Die organischen Substituenten der Phosphanliganden schirmen die äußeren dreifach koordinierten Cu-Atome ab und verhindern eine zusätzliche Koordination von Phosphanliganden.^[13] Aufgrund der Kristallstrukturdaten von **3** allein konnten wir das Zentralatom des Clusters (hier verfeinert als Cu6) nicht

bestimmen. Andere Analysemethoden wie Elementaranalyse oder Massenspektrometrie ergaben keine eindeutigen Ergebnisse. Daher wurden DFT-Rechnungen an den isomorphen Clusterkernen $[Cu_{40}Sb_{21}]$ (**2a**), $[Cu_{41}Sb_{20}]$, $[Cu_{44}Sb_{17}]$ und $[Cu_{45}Sb_{16}]$ (mit PM_{3} -Liganden) mit T-Molekülsymmetrie durchgeführt.^[14] In Abbildung 2 sind die Abweichungen von gemessenen und berechneten Bindungslängen in **3** dargestellt.

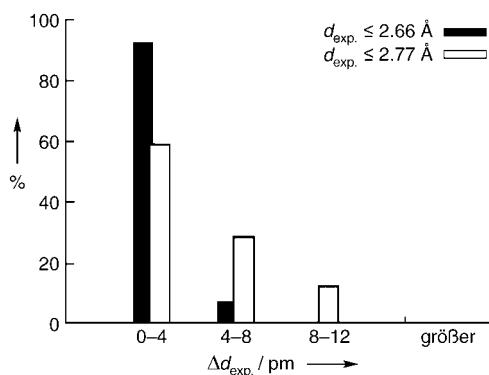


Abbildung 2. Abweichungen ausgewählter berechneter Metall-Metall-Abstände in **3** von experimentell bestimmten Werten d_{exp} .

Diese Fehlerdarstellung ist für kurze und starke Bindungen sinnvoll, die von der Theorie am präzisesten beschrieben werden. Bei dieser Betrachtung ergibt sich für $[Cu_{45}Sb_{16}L_{16}]$ ($L = PM_{3}$) die beste Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Bindungslängen: Bei kurzen Bindungen (< 2.66 Å) ist die Abweichung kleiner als 0.08 Å, und in 90% der Fälle ist die Abweichung kleiner als 0.04 Å. Bindungen mit einer Länge bis zu 2.77 Å schließen schon relativ schwache Wechselwirkungen mit ein, doch selbst hier ist der Unterschied zwischen theoretisch und experimentell bestimmten Abständen höchstens 0.12 Å. Alle berechneten phosphanstabilisierten Clusterkerne mit 61 Metallatomen und $Cu/Sb \neq 45:16$ zeigen große Abweichungen von der experimentell bestimmten Struktur und können ausgeschlossen werden.^[15]

Die elektronische Struktur von **3** ist bemerkenswert. Die ungerade Anzahl von Elektronen führt zu einer offenschaligen Struktur mit einem einfach besetzten t-HOMO in der T-Molekülsymmetrie. Dies führt zu einem ²T-Zustand, der eine leichte Jahn-Teller-Verzerrung eingehen sollte. Das energiereiche HOMO ($\epsilon_{\text{HOMO}} = -1.902$ eV) und eine Bandlücke von 0.85 eV zwischen HOMO und HOMO-1 deuten an, dass es sich bei **3** um ein starkes Reduktionsmittel handelt.^[16]

Mit der Synthese der „molekularen Cu-Sb-Legierungen“ **2** und **3** wurden nichtklassische Verbindungen beschrieben, in denen eine klare Ladungszuordnung unmöglich ist. Ferner wurde gezeigt, dass die Kombination von DFT-Rechnungen und Kristallstrukturanalyse bei der Strukturbestimmung in Clustern von Nutzen ist. Es kann angenommen werden, dass die Bildung von noch größeren molekularen Legierungen nicht nur über die Eliminierung von flüchtigen Trimethylsilyl-Abgangsgruppen abläuft, sondern auch über Aggregate wie **3**, die als Reduktionsmittel mit weiteren Metallkationen in Lösung reagieren.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden in einer Atmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt. THF wurde über Kalium getrocknet und vor Benutzung frisch destilliert. Hexan und Diethylether wurden über LiAlH₄ getrocknet. PM_{3} , $Sb(SiMe_3)_3$, $CuOrBu$ und $CuOAc$ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.^[17]

1: Zu einer Lösung von $CuOAc$ (0.27 g, 2.20 mmol) in 9 mL Et₂O wurde $PiPr_3$ (0.83 mL, 4.04 mmol) zugegeben. Die gelbe Lösung wurde bei -78°C mit $Sb(SiMe_3)_3$ (2.4 mL, 0.31 M in Hexan, 0.73 mmol) versetzt und 12 h bei -78°C gelagert. Anschließend wurde die Mischung auf -40°C erwärmt und eine Woche gelagert. Dunkelbraune Kristalle von **1** wurden isoliert (0.15 g, 31 %), die bei Raumtemperatur zerfielen.

2: Zu einer Lösung von $CuOrBu$ (0.27 g, 2.00 mmol) in 5 mL THF wurde PM_{3} (0.36 mL, 4.00 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung wurde kurz zum Sieden erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei -78°C wurde $Sb(SiMe_3)_3$ (3.9 mL, 0.17 M in Hexan, 0.66 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde zwei Wochen bei -40°C und weitere zwei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei sich schwarze Kristalle von **2** bildeten (ca. 0.10 g, 33 %); die Kristalle von **2** enthalten acht THF-Moleküle pro Formeleinheit und zerfielen bei Raumtemperatur.

3: Zu einer Lösung von $CuOAc$ (0.25 g, 2.00 mmol) in 8 mL THF und PEt_2Me (0.52 mL, 4.00 mmol) wurde bei -78°C $Sb(SiMe_3)_3$ (2.0 mL, 1 M in Hexan, 2.00 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei -78°C gelagert und anschließend zwei Wochen bei -40°C aufbewahrt. Dabei bildeten sich schwarze Kristalle von **3** (ca. 0.08 g, 28 %), die bei Raumtemperatur zerfielen.

Kristallstrukturanalyse: Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-IPDS-II-Image-Plate-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (alle Daten).^[18,19] Wasserstoffatomepositionen wurden berechnet; Schweratome wurden mit anisotropen Atomformfaktoren verfeinert. Atome von Lösungsmittelmolekülen wurden mit isotropen Atomformfaktoren verfeinert. Elementarzellen von Kristallen aus verschiedenen Ansätzen wurden bestimmt, um mögliche Nebenprodukte zu identifizieren, es wurden jedoch ausschließlich die Elementarzellen von **1-3** gefunden. CCDC-263819–263821 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 17. Februar 2005
Online veröffentlicht am 18. Mai 2005

Stichwörter: Antimon · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Kupfer · Molekulare Legierungen

- [1] a) J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 512–515; b) D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 929–930; c) R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933–2936.
- [2] a) J. L. Stark, B. Harms, I. Guzman-Jimenez, K. H. Whitmire, R. Gautier, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4409–4418; b) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6844–6845; c) H. G. Ang, C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. J. Whitton, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, C5–C11; d) L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1361–1365.
- [3] a) W. Levason, M. L. Matthews, G. Reid, M. Webster, *Dalton Trans.* **2004**, 554–561; b) G. A. Bowmaker, R. D. Hart, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 621–626.

- [4] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1089–1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1018–1019.
- [5] ASM Speciality Handbook, *Copper and Copper Alloys* (Hrsg.: J. R. Davis), Davis & Associates, ASM International, **2001**.
- [6] Eine CSD-Suche nach Cu-Cu-Abständen $\leq 2.4 \text{ \AA}$ ergab 24 Treffer, z. B.: a) J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409–410; b) A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1729–1731.
- [7] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [8] Die Cu-Sb-Abstände in Cu₂Sb betragen 2.701(1)–2.834(1) Å, Cu-Cu 2.602(1), a) W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, Pergamon, New York, **1967**; b) J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1152–1157, zit. Lit.
- [9] Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE durchgeführt.
a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354. Es wurden das Becke-Perdew-(BP86)-Austauschkorrelationsfunktional und die effiziente MARIJ-Näherung benutzt; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; d) S. J. 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*, 652–660; g) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148. Es wurde auch das Becke-Lee-Yang-Parr-Austauschkorrelationsfunktional (B3LYP) benutzt; h) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; i) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. Für Antimon wurde das relativistische effektive Rumpfpotential (relativistic effective core potential, RECP) verwendet; j) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [10] Bei den DFT-Rechnungen wurden TZVP-Basisätze eingesetzt – für Wasserstoffatome wurden die kleineren, aber ausreichenden SV(P)-Basisätze (Teil der Standard-TURBOMOLE-Basisätze) verwendet. 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. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124; d) ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/.
- [11] Bandlücken von 0.6 eV (BP86; dieses Funktional liefert gewöhnlich zu kleine Werte) und 1.6 eV (B3LYP) wurden erhalten.
- [12] R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4089–4093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3929–3933.
- [13] A. Eichhöfer, J. F. Corrigan, D. Fenske, E. Tröster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 338–348.
- [14] Zusätzlich zu den in Lit. [9] und [10] angegebenen Basissätzen und RECPs wurde RECP-28 benutzt; B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569. Der entsprechende TZVP-Basisatz wurde kürzlich optimiert und in TURBOMOLE integriert.
- [15] Als Grenzen wurden Lücken in der experimentell bestimmten Abstandsstatistik festgelegt. Die Ergebnisse wurden überprüft und auch unter leicht veränderten Bedingungen bestätigt (Variation der Basissätze und Liganden, z. B. PH₃ oder PMe₃).
- [16] Das LUMO ist ebenfalls t-symmetrisch und nur 0.05 eV energiereicher als das HOMO; demnach sollte eine ganze Reihe elektronischer Zustände mit fast gleicher (Unterschied: 0.1 eV), niedriger Energie existieren.
- [17] a) M. L. Luetkens, A. P. Sattelberger, H. H. Murray, J. D. Basil, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 7–12; b) G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 15–27; c) T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3142; d) D. A. Edwards, R. J. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2463–2468.
- [18] SHELLXTL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] Kristalldaten: **1:** C₇₅H₁₈₀Cu₁₂P₆Sb₆Si₆; $M_r = 2893.50$; monoklin, Raumgruppe P_2_1/n , $Z = 2$; $a = 15.5505(8)$, $b = 18.2888(17)$, $c = 19.385(4)$ Å, $\beta = 90.524(6)$ °; $V = 5512.8(13)$ Å³; $T = 130(2)$ K; $F(000) = 2880$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.743 \text{ g cm}^{-3}$. Von 23193 gemessenen Reflexen waren 10011 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0612$). 460 Parameter; $wR_2 = 0.0896$ (alle Daten); $R_1 = 0.0419$ ($I > 2\sigma(I)$); max./min. Restelektronendichte 0.998/–1.301 e Å^{–3}. **2·THF:** C₉₂H₂₄₄Cu₄₀O₈P₂₀Sb₁₂; $M_r = 6100.87$; monoklin, Raumgruppe P_2_1/n , $Z = 2$; $a = 18.283(4)$, $b = 22.227(4)$, $c = 21.510(4)$ Å, $\beta = 91.75(3)$ °; $V = 8737(3)$ Å³; $T = 100(2)$ K; $F(000) = 5864$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.319 \text{ g cm}^{-3}$. Von 64873 gemessenen Reflexen waren 21361 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0821$). 767 Parameter; $wR_2 = 0.1504$ (alle Daten); $R_1 = 0.0515$ ($I > 2\sigma(I)$); max./min. Restelektronendichte 3.200/–1.834 e Å^{–3}. **3:** C₈₀H₂₀₈Cu₄₅P₁₆Sb₁₆; $M_r = 6473.28$; kubisch, Raumgruppe $F\bar{4}3m$, $Z = 4$; $a = 27.200(3)$ Å; $V = 20124(4)$ Å³; $T = 100(2)$ K; $F(000) = 12196$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.137 \text{ g cm}^{-3}$. Von 30390 gemessenen Reflexen waren 2408 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0502$). 62 Parameter; $wR_2 = 0.1419$ (alle Daten); $R_1 = 0.0455$ ($I > 2\sigma(I)$); max./min. Restelektronendichte 1.022/–0.969 e Å^{–3}; Die α-C-Atome der PEt₂Me-Liganden wurden in idealisierten Positionen mit isotropen Atomformfaktoren verfeinert. Die Methylgruppen der Ethylsubstituenten von PEt₂Me wurden nicht gefunden.