

Kristall- und Molekülstruktur von Di- μ -iodo-tetrakis[tris(phenylethynyl)phosphin]dikupfer

Axel Hengefeld, Jürgen Kopf und Reinhard Nast*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 3. Dezember 1976

Darstellung und Eigenschaften der Titelverbindung werden beschrieben. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die trikline Elementarzelle des Komplexes zwei dimere Moleküle $\{[(C_6H_5-C\equiv C)_3P]_2CuI\}_2$ enthält. Darin sind die beiden Cu^I-Atome annähernd tetraedrisch koordiniert und durch zwei Iodbrücken verknüpft. Die Bindungslängen und -winkel sowie die $\nu C\equiv C$ - und $\delta^{31}P$ -NMR-Werte werden mit denen des unkoordinierten $P(C\equiv C-C_6H_5)_3$ verglichen, das erstmals als Ligand verwendet wurde.

Crystal and Molecular Structure of Di- μ -iodo-tetrakis[tris(phenylethynyl)phosphine]dicopper

The preparation and the properties of the title compound are described. The X-ray analysis has shown that the triclinic unit cell of the complex contains two dimeric molecules $\{[(C_6H_5-C\equiv C)_3P]_2CuI\}_2$. Therein both Cu^I atoms are coordinated approximately tetrahedrally and linked by two iodine bridges. The bond lengths and angles as well as the $\nu C\equiv C$ and $\delta^{31}P$ NMR values are compared with those of uncoordinated $P(C\equiv C-C_6H_5)_3$, used firstly as ligand.

Die Kristall- und Molekülstrukturen einer Reihe von Komplexen der Kupfer(I)-halogenide CuX ($X = Cl, Br, I$) mit koordinativ einzähligen tertiären Phosphinen R_3P ($R =$ Alkyl und/oder Aryl) sind in den vergangenen 10 Jahren Gegenstand eingehender röntgenographischer Untersuchungen gewesen¹⁾. Da von den Addukten des Typs $CuX \cdot 2PR_3$ zu Beginn unserer Arbeiten lediglich eine Strukturanalyse des einkernigen, trigonal ebenen $[(C_6H_5)_3P]_2CuBr \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ ²⁾ vorlag, wurde die Darstellung und Strukturuntersuchung weiterer Verbindungen dieser Stöchiometrie versucht. Aus sterischen Gründen wurde erstmals als Ligand Tris(phenylethynyl)phosphin gewählt, zumal dessen Festkörperstruktur bereits bekannt war³⁾.

1. Darstellung und Eigenschaften von $\{[(C_6H_5-C\equiv C)_3P]_2CuI\}_2$

Der Komplex wird durch Umsetzung von festem CuI mit einer siedenden Lösung von $P(C\equiv C-C_6H_5)_3$ in Ethanol dargestellt und nach Umkristallisieren aus Acetonitril in Form farbloser, luftbeständiger, diamagnetischer Kristalle erhalten. Die im festen

¹⁾ J. T. Gill, J. J. Maierle, P. S. Welcker, D. F. Lewis, D. A. Ucko, D. J. Bartens, D. Stowens und S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **15**, 1155 (1976), und die dort zit. Lit.

²⁾ P. H. Davies, R. L. Bedford und J. C. Paul, *Inorg. Chem.* **12**, 213 (1973).

³⁾ D. Mootz und G. Sassmannshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **335**, 200 (1967).

Zustand zweikernige Verbindung ist in Tetrahydrofuran (THF) und CH_2Cl_2 nach Leitfähigkeitsmessungen und Molmassebestimmungen als monomerer Nichtelektrolyt löslich.

Sowohl der Komplex als auch der freie Ligand zeigen im festen und gelösten Zustand nur je eine IR- und ramanaktive intensive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz der Rasse A_1 (Tab. 1). Die zweite, bei einer lokalen Symmetrie C_{3v} für den freien und koordinierten Liganden zu erwartende IR- und ramanaktive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung der Rasse E ist nicht identifizierbar.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des in Lösung monomeren Komplexes zeigt nur ein durch Kopplung mit ^{63}Cu und ^{65}Cu stark verbreitertes Signal, dessen Lage wenig verschieden von dem des freien Liganden ist (Tab. 1). Somit wird durch die Koordination die elektronische Abschirmung der ^{31}P -Kerne kaum verändert.

Tab. 1. IR- und ramanaktive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen [cm^{-1}] und chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] des Komplexes und des freien Liganden

	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$		$\delta^{31}\text{P}$
	IR	Ra	
Komplex	2174 ^{a)}	2176 ^{a)}	-86.7 ^{d)}
	2170 ^{c)}	2174 ^{b)}	
	2165 ^{a)}	2171 ^{c)}	
$\text{P}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2165 ^{a)}	2168 ^{a)}	-88.4 ^{d)}
	2165 ^{c)}	2168 ^{b)}	

^{a)} In KBr bzw. kapillar (Ra).

^{b)} In THF.

^{c)} In CH_2Cl_2 .

^{d)} In CD_2Cl_2 ; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure.

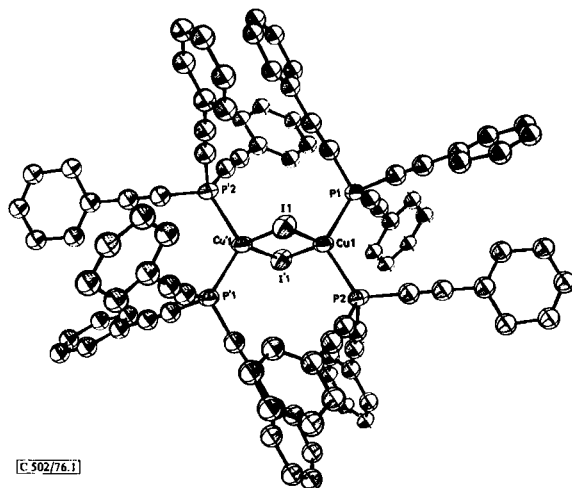
2. Diskussion der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Komplexes ergab, daß dieser in einer triklinen Elementarzelle zwei kristallographisch nicht äquivalente dimere Einheiten $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{P}]_2\text{CuI}\}_2$ (A und B) enthält. Das Symmetriezentrum von A befindet sich in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, das von B in (0,0,0). Die dimeren Moleküle enthalten über Iodbrücken verknüpfte Cu^{I} -Atome mit pseudotetraedrischer Anordnung der je 4 Liganden (Abb. 1 und 2) und besitzen somit eine Struktur, die der von $[(\text{As}-\text{N})\text{CuI}]_2$, $\text{As}-\text{N} = o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]-[\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ ⁴⁾, sowie des kürzlich beschriebenen $\{[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{CuCl}\}_2$ ¹⁾ ähnelt.

Ein Vergleich der Durchschnittswerte der in Tab. 2 aufgeführten Bindungslängen und -winkel mit denen des unkoordinierten Liganden³⁾ zeigt Folgendes: In Übereinstimmung mit einer geringfügigen Verschiebung der $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz des Komplexes um ca. 9 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen (Tab. 1) scheinen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen im Komplex (118.7(9) pm) ein wenig kürzer als im freien Liganden (119.7(14) pm) zu sein. Das Gleiche gilt für die $\text{P}-\text{C}$ -Abstände, die im Komplex 174.4(7) pm und im unkoordinierten Phosphin 176.5(10) pm betragen. Die Aufweitung der Winkel $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ der

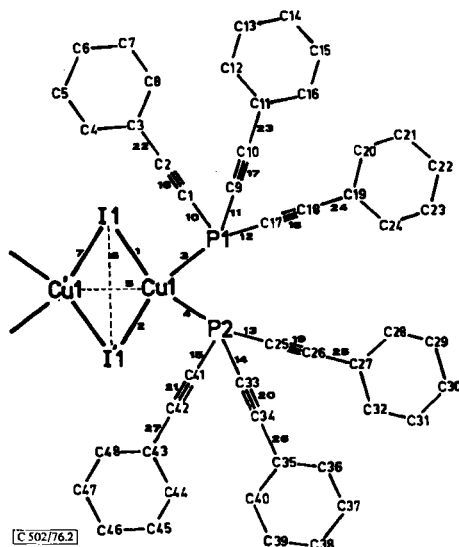
⁴⁾ R. Graziani, G. Bombieri und E. Forsellini, J. Chem. Soc. A 1971, 2331.

freien Liganden ($100.7(5)^\circ$) auf $102.2(12)^\circ$ im Komplex liegt innerhalb der Standardabweichungen und kann daher nicht als Hinweis auf einen verstärkten sp^3 -Charakter der koordinierten P-Atome gewertet werden.



[C 502/76.1]

Abb. 1. Perspektivische ORTEP-Darstellung⁵⁾ des Moleküls B



[C 502/76.2]

Abb. 2. Atomnumerierungsschema und Bindungsbezeichnungen im Molekül B. Die Atomnumerierung von Molekül A erhält man durch Addition mit 50

⁵⁾ C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

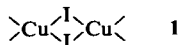
Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] der Molekülhälften von A und B

Bindung	A	B	Bindung	A	B
1	262.2(1)	263.3(1)	10	174.6(8)	174.3(10)
2	264.6(1)	261.1(1)	11	173.6(10)	173.4(10)
3	225.5(3)	226.3(2)	12	174.5(9)	174.8(7)
4	226.2(3)	226.1(3)	13	175.9(7)	173.8(8)
5	287.2(3)	274.7(2)	14	174.2(9)	174.6(8)
6	441.6(1)	446.7(1)	15	174.4(10)	174.8(8)
16	119.7(12)	117.7(15)	22	143.4(10)	143.0(14)
17	117.1(14)	118.4(14)	23	142.3(13)	142.3(13)
18	118.8(12)	120.2(11)	24	142.5(11)	143.6(9)
19	119.1(10)	118.1(10)	25	143.0(9)	142.7(9)
20	118.7(13)	119.5(11)	26	142.8(11)	142.9(10)
21	117.7(14)	119.7(10)	27	143.0(13)	142.9(10)

Winkel	A	B	Winkel	A	B
1,2	113.9(2)	116.8(2)	3,10	117.4(4)	115.2(3)
1,3	109.2(1)	107.0(1)	3,11	112.0(3)	113.6(3)
1,4	107.9(1)	103.1(1)	3,12	119.6(3)	118.4(3)
2,3	103.7(2)	108.6(2)	10,11	102.7(5)	103.1(4)
2,4	105.7(2)	110.3(2)	10,12	100.3(4)	100.4(4)
3,4	116.6(1)	110.9(1)	11,12	102.4(5)	104.2(5)
1,7	66.1(2)	63.2(2)	10,16	174.8(9)	173.0(9)
4,13	116.1(3)	110.1(3)	16,22	176.1(11)	179.0(10)
4,14	119.2(3)	119.2(3)	11,17	170.9(10)	168.5(8)
4,15	113.3(3)	118.1(3)	17,23	175.8(11)	178.4(10)
13,14	100.7(4)	101.9(4)	12,18	177.3(10)	173.5(9)
13,15	103.5(4)	102.2(4)	18,24	176.5(10)	179.5(9)
14,15	101.8(4)	103.0(4)	20,26	176.7(10)	176.4(9)
13,19	172.1(8)	171.8(9)	15,21	170.0(8)	174.0(9)
19,25	178.3(9)	177.7(9)	21,27	177.9(8)	177.7(10)
14,20	178.6(8)	177.8(8)			

C 502/76.Tab.2

Für den zentralen Bereich des Komplexes ergaben sich die Bindungswinkel Cu–I–Cu von 66.1(2)° in A bzw. 63.2(2)° in B sowie die Abstände Cu–Cu von 287.2(3) bzw. 274.7(2) pm und I–I von 441.6(1) bzw. 446.7(1) pm, Werte, die den im [(As–N)CuI]₂ gefundenen (63.9°, 273 pm, 437 pm)⁴⁾ sehr ähnlich sind. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in beiden Fällen die I–I-Abstände praktisch der Summe zweier van der Waalsscher Iodradien (215 ± 5 pm) entsprechen. Somit ist der zentrale Molekülbezirk 1 beider Komplexe so dimensioniert, daß London-Kräfte zwischen den Brückenatomen wirksam werden können. Ob dies auch für andere Di- μ -iodo-Komplexe von Cu^I zutrifft, ist noch zu überprüfen.



Dem *Verband der Chemischen Industrie* („Fonds der Chemischen Industrie“) danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines Einkristalldiffraktometers.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325. – Raman-Spektren: Laser-Ramangerät Cary 82, Krypton Laser (514.527 nm), Modell 165 der Fa. Spectra Physics. – ^{31}P -NMR-Spektren: 90 MHz – WH 90 – NMR-Spektrometer der Bruker Physik AG (Meßfrequenz 36.44 MHz).

Di- μ -iodo-tetrakis[tris(phenylethynyl)phosphin]dikupfer: Die Suspension von 380 mg (2.0 mmol) wasserfreiem CuI in der Lösung von 1470 mg (4.4 mmol) $\text{P}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 50 ml absol. Ethanol wird ca. 80 h im Sieden gehalten. Der gebildete farblose Festkörper wird noch heiß abfiltriert und 3 mal mit je 5 ml Ethanol (40°C) gewaschen. Aus der Lösung dieses Rohproduktes in ca. 150 ml siedendem Acetonitril fällt beim langsamen Abkühlen der reine Komplex in gut ausgebildeten Einkristallen aus und wird nach Filtrieren 3 h i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 1.5 g (87.5%). $\bar{\chi}_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -798$.

$\text{C}_{96}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_4$ (1718.3) Ber. C 67.10 H 3.52 Cu 7.40 I 14.77 P 7.21

Gef. C 67.17 H 3.48 Cu 7.4 I 14.7 P 7.3

Molmasse 806 (dampfdruckosmometr. in CH_2Cl_2 bei 45°C; ber. für den monomeren Komplex 859)

Kristalldaten und Intensitätsmessung: Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen zeigen, daß die Kristalle dem triklinen Kristallsystem angehören. Die unter Verwendung von monochromatisierter (Graphitmonochromator) Mo- K_α -Strahlung aus 22 Reflexen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Hilger und Watts (Y 290) ermittelten Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in der folgenden Übersicht angegeben:

Molmasse: 1718.3 g · mol $^{-1}$ (Summenformel $\text{C}_{96}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_4$)

Gitterkonstanten: $a = 1298.5$ (34), $b = 1564.2$ (41), $c = 2137.5$ (58) pm

$\alpha = 106.11$ (9), $\beta = 86.54$ (11), $\gamma = 93.48$ (9)°

Zellvolumen: $V = 4159.0 \cdot 10^6$ pm 3

Kristallsystem: triklin

Raumgruppe: $P\bar{1}$; $Z = 2$

Dichte: $\rho_{\text{ber.}} = 1.37$ g · cm $^{-3}$

$\rho_{\text{gef.}} = 1.35$ g · cm $^{-3}$ (Schwebemethode in $\text{CCl}_4/\text{n-Octan}$)

$\lambda(\text{Mo-}K_{\alpha 1}) = 70.926$ pm, $|F(000)| = 1720$, $\mu = 14.04$ cm $^{-1}$ (Mo- K_α)

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein Kristall der Größe $0.25 \times 0.2 \times 0.7$ mm 3 auf dem genannten Diffraktometer bis zum maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 20^\circ$ ($\sin \Theta/\lambda = 0.48222 \cdot 10^{-2}$ pm $^{-1}$) nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik vermessen. Insgesamt wurden so die Intensitäten von 15875 Reflexen erhalten. Die Umwandlung und Reduzierung der integrierten Intensitäten in symmetrieunabhängige Strukturamplituden geschah mit Hilfe des Programms ALDASO⁶⁾. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines ideal perfekten Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen $\mu \cdot R$ von 0.14 verzichtet. Insgesamt wurden die Strukturamplituden von 6669 symmetrieunabhängigen Reflexen erhalten.

⁶⁾ K. Hoffmann, Dissertation, Univ. Hamburg 1976.

Strukturbestimmung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst⁷⁾ und mit dem Programmsystem SHELX⁸⁾ verfeinert. Dabei wurde bei den schweren Atomen I, Cu und P mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet, während die restlichen 96 C-Atome aus Gründen der Rechenzeiterparnis nur mit isotropen Temperaturfaktoren versehen waren. Der abschließende endgültige R-Faktor [$R = \sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|) / \sum_{hkl} |F_o|$] beträgt 0.063 für alle 6669 Reflexe. Sämtliche kristallographischen

Rechnungen wurden an der Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt. Die endgültigen Atomkoordinaten gibt Tab. 3 an.

Tab. 3. Fraktionelle Koordinaten ($\times 10^4$): geschätzte Standardabweichung in Klammern

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
I(1)	1075(1)	477(0)	799(0)	I(51)	3840(0)	6027(0)	5424(0)
Cu(1)	465(1)	647(1)	-306(1)	Cu(51)	5605(1)	5606(1)	4767(0)
P(1)	-195(2)	1998(2)	-133(1)	P(51)	6845(2)	6547(2)	5317(1)
P(2)	1798(2)	323(2)	-1051(1)	P(52)	5364(2)	5881(1)	3804(1)
C(1)	-1121(7)	2314(6)	505(4)	C(51)	7494(7)	7233(6)	4889(4)
C(2)	-1705(7)	2507(7)	972(4)	C(52)	7832(8)	7709(6)	4579(5)
C(3)	-2427(5)	2786(5)	1516(3)	C(53)	8228(7)	8283(5)	4196(4)
C(4)	-3276(5)	3104(5)	1431(3)	C(54)	9204(7)	8698(5)	4323(4)
C(5)	-4051(5)	3420(5)	1968(3)	C(55)	9630(7)	9239(5)	3944(4)
C(6)	-3778(5)	3419(5)	2589(3)	C(56)	9079(7)	9365(5)	3439(4)
C(7)	-2829(5)	3102(5)	2673(3)	C(57)	8103(7)	8951(5)	3312(4)
C(8)	-2154(5)	2785(5)	2137(3)	C(58)	7677(7)	8410(5)	3691(4)
C(9)	-834(8)	2087(7)	-801(4)	C(59)	7837(6)	6009(6)	5535(5)
C(10)	-1219(8)	2033(8)	-1292(4)	C(60)	8403(7)	5512(6)	5650(5)
C(11)	-1623(8)	1936(8)	-1914(4)	C(61)	9075(6)	4922(5)	5806(4)
C(12)	-1934(8)	2667(8)	-2095(4)	C(62)	8693(6)	4074(5)	5819(4)
C(13)	-2285(8)	2554(8)	-2719(4)	C(63)	9318(6)	3506(5)	6011(4)
C(14)	-2324(8)	1709(8)	-3160(4)	C(64)	10235(6)	3786(5)	6190(4)
C(15)	-2013(8)	977(8)	-2979(4)	C(65)	10707(6)	4634(5)	6176(4)
C(16)	-1662(8)	1091(8)	-2355(4)	C(66)	10082(6)	5202(5)	5984(4)
C(17)	629(7)	2949(5)	31(5)	C(67)	6483(7)	7339(5)	6038(4)
C(18)	1220(7)	3576(6)	148(5)	C(68)	6155(7)	7899(6)	6501(4)
C(19)	1979(6)	4292(5)	288(4)	C(69)	5771(5)	8575(4)	7054(3)
C(20)	1835(6)	5072(5)	115(4)	C(70)	4717(5)	8727(4)	7134(3)
C(21)	2610(6)	5746(5)	212(4)	C(71)	4345(5)	9394(4)	7664(3)
C(22)	3530(6)	5641(5)	482(4)	C(72)	5026(5)	9909(4)	8115(3)
C(23)	3674(6)	4861(5)	655(4)	C(73)	6079(5)	9756(4)	8036(3)
C(24)	2898(6)	4186(5)	558(4)	C(74)	6452(5)	9089(4)	7506(3)
C(25)	1493(7)	-370(5)	-1824(3)	C(75)	4943(6)	6953(4)	3935(4)
C(26)	1167(7)	-814(6)	-2326(4)	C(76)	4657(7)	7688(5)	4105(4)
C(27)	804(5)	-1358(4)	-2934(3)	C(77)	4270(6)	8562(4)	4310(4)
C(28)	1481(5)	-1652(4)	-3473(3)	C(78)	3478(6)	8769(4)	4791(4)
C(29)	1102(5)	-2162(4)	-4065(3)	C(79)	3079(6)	9615(4)	4967(4)
C(30)	47(5)	-2379(4)	-4117(3)	C(80)	3473(6)	10255(4)	4662(4)
C(31)	-630(5)	-2086(4)	-3578(3)	C(81)	4265(6)	10048(4)	4182(4)
C(32)	-251(5)	-1575(4)	-2986(3)	C(82)	4663(6)	9202(4)	4006(4)
C(33)	2504(7)	1188(5)	-1269(5)	C(83)	6420(5)	5873(6)	3256(4)
C(34)	2966(7)	1786(5)	-1416(5)	C(84)	7162(6)	5861(6)	2895(4)
C(35)	3576(5)	2484(4)	-1588(4)	C(85)	8007(4)	5849(4)	2433(3)
C(36)	3369(5)	3372(4)	-1283(4)	C(86)	8417(4)	6654(4)	2344(3)
C(37)	3961(5)	4054(4)	-1454(4)	C(87)	9200(4)	6656(4)	1867(3)
C(38)	4760(5)	3848(4)	-1930(4)	C(88)	9572(4)	5852(4)	1480(3)
C(39)	4967(5)	2960(4)	-2235(4)	C(89)	9161(4)	5047(4)	1569(3)
C(40)	4375(5)	2278(4)	-2064(4)	C(90)	8379(4)	5046(4)	2045(3)
C(41)	2767(6)	-231(6)	-815(4)	C(91)	4420(6)	5236(5)	3309(4)
C(42)	3327(6)	-599(6)	-574(4)	C(92)	3752(6)	4756(5)	3016(4)
C(43)	3992(5)	-1078(5)	-295(3)	C(93)	2954(5)	4207(4)	2649(3)
C(44)	4989(5)	-1269(5)	-559(3)	C(94)	2029(5)	4567(4)	2571(3)
C(45)	5603(5)	-1779(5)	-303(3)	C(95)	1261(5)	4025(4)	2206(3)
C(46)	5220(5)	-2098(5)	218(3)	C(96)	1419(5)	3124(4)	1918(3)
C(47)	4224(5)	-1907(5)	482(3)	C(97)	2344(5)	2764(4)	1996(3)
C(48)	3610(5)	-1397(5)	225(3)	C(98)	3112(5)	3306(4)	2361(3)

C.502/76.Tab.3

⁷⁾ J. Kopf, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

⁸⁾ G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.