

Dioxotetradecakis(trimethylsiloxo)octadecakupfer(I), $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$, ein silikon-analoges Oligomeres mit Kupfer als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst

Thomas Greiser^{*)}, Otto Jarchow^{**)}, Karl-Heinz Klaska^{**)} und Erwin Weiss^{*)}*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6^{*)}, D-2000 Hamburg 13, und Mineralogisches und Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Grindelallee 48^{**)}, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 12. Januar 1978

Die Titelverbindung entsteht aus Kupfer(I)-trimethylsiloxid durch thermische Abspaltung von Hexamethyldisiloxan. Ihre Struktur wurde röntgenographisch bestimmt (Raumgruppe $C2/m$, $Z = 2$) und bis $R = 0.079$ verfeinert. Die Verbindung stellt ein voluminöses, kugelförmiges Molekül dar, das im inneren Teil achtzehn über Sauerstoff verbrückte Cu-Atome enthält. An der Oberfläche des Moleküls befinden sich vierzehn Trimethylsilylgruppen.

Dioxotetradecakis(trimethylsiloxo)octadecacopper(I), $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$, a Silicon Analogous Oligomer with Copper as a Heteroatom in the Silicatic Skeleton

The title compound is formed by thermal decomposition of copper(I) trimethylsiloxide with elimination of hexamethyldisiloxane. Its structure has been determined by X-ray analysis (space group $C2/m$, $Z = 2$) and refined to $R = 0.079$. The compound forms a large spherical molecule containing in its inner part eighteen Cu atoms connected by oxygen atoms. Its surface consists of fourteen trimethylsilyl groups.

Nach bisherigen Untersuchungen liegen in den kristallisierten *tert*-Butoxiden¹⁾ und Trimethylsiloxiden²⁾ von K, Rb und Cs tetramere Assoziate mit kubanartigen Strukturen vor. Das gleichfalls tetramere Kupfer(I)-*tert*-butoxid, $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$, bildet jedoch einen planaren Ring³⁾ wegen der bei Cu^I ausgeprägten Tendenz zur sp -Hybridisierung. Eine analoge Struktur ist für Kupfer(I)-trimethylsiloxid zu erwarten. Tatsächlich liegt diese Verbindung in Benzol als Tetrameres vor⁴⁾.

Kupfer(I)-trimethylsiloxid ist jedoch thermisch wenig beständig und zersetzt sich ab ca. 100°C. Auch bei der Sublimation wird stets Zersetzung zu Cu_2O und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ beobachtet. Dies und die Tatsache, daß Kupfer nur selten als Bestandteil silikatischer Mineralien auftritt⁵⁾, belegt die geringe Bildungstendenz von Strukturen mit $\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}$ -

¹⁾ ^{1a)} E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühn und H.-F. Grützmaier, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968). —

^{1b)} E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühn, Angew. Chem. **79**, 816 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 801 (1967).

²⁾ E. Weiss, K. Hoffmann und H.-F. Grützmaier, Chem. Ber. **103**, 1190 (1970).

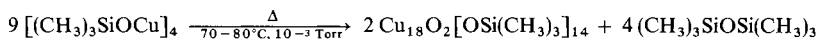
³⁾ Th. Greiser und E. Weiss, Chem. Ber. **109**, 3142 (1976).

⁴⁾ H. Schmidbauer, J. Adlkofer und A. Shiotani, Chem. Ber. **105**, 3389 (1972).

⁵⁾ Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 60, Teil B/2 (1961); Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

Bindungen. Bei allen Versuchen zur Darstellung einheitlich zusammengesetzter silikonanaloger Verbindungen mit Cu als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst sind reine Siloxan-Strukturen (Si–O–Si) gegenüber Heterosiloxan-Einheiten bevorzugt.

Somit ist die bereits bei niedrigen Temperaturen beobachtete Zersetzung von Kupfer(I)-trimethylsiloxid entsprechend folgender Reaktionsgleichung verständlich:



Die Bildung von $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$ wird durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

Röntgenstrukturuntersuchung

Dioxotetradecakis(trimethylsiloxo)octadecakupfer(I) kristallisiert aus Hexan bei -15°C innerhalb von vier Wochen in monoklinen Prismen. Vermessen wurde ein Einkristall von $0.4 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer. Die Verbindung zersetzt sich durch Röntgenstrahlung innerhalb von wenigen Tagen unter Rotfärbung (Cu_2O). Aus diesem Grund wurde die Meßzeit pro Reflex auf 45 s verkürzt.

Tab. 1. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$ (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \cdot 10^{-5}$)

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu(1)	0.4595(1)	0.5000(0)	0.3347(1)	432(6)	368(6)	925(14)	0(0)	412(6)	0(0)
Cu(2)	0.4608(1)	0.6539(1)	0.3336(1)	518(5)	412(5)	1449(14)	53(4)	530(8)	204(7)
Cu(3)	0.5757(1)	0.5765(1)	0.5495(1)	325(3)	292(3)	1071(10)	28(3)	341(5)	16(5)
Cu(4)	0.6943(1)	0.5000(0)	0.7649(2)	353(6)	500(7)	1106(16)	0(0)	273(9)	0(0)
Cu(5)	0.6998(1)	0.5000(0)	0.5761(2)	601(9)	830(13)	1829(26)	0(0)	674(15)	0(0)
Cu(6)	0.5798(1)	0.5788(1)	0.3550(2)	919(9)	725(8)	2453(24)	140(8)	1169(14)	321(12)
O(1)	0.7572(5)	0.5000(0)	0.7363(8)	332(32)	488(38)	1388(99)	0(0)	331(48)	0(0)
O(2)	0.5584(5)	0.5000(0)	0.4632(7)	473(35)	400(31)	1218(85)	0(0)	579(50)	0(0)
O(3)	0.7518(8)	0.5000(0)	0.4079(13)	1036(78)	834(67)	3074(213)	0(0)	1599(122)	0(0)
O(4)	0.6372(6)	0.5000(0)	0.8045(8)	521(42)	687(50)	967(86)	0(0)	393(53)	0(0)
O(5)	0.6002(4)	0.6574(4)	0.6356(6)	623(31)	364(23)	1808(82)	147(22)	747(46)	248(36)
O(6)	0.5184(5)	0.6594(5)	0.2954(8)	758(39)	678(39)	2172(106)	115(33)	934(59)	483(54)
Si(1)	0.8488(2)	0.5000(0)	0.8400(5)	319(15)	591(21)	1682(55)	0(0)	303(24)	0(0)
Si(2)	0.5138(3)	0.7218(3)	0.2196(5)	982(25)	739(22)	2543(65)	58(18)	1119(36)	616(31)
Si(3)	0.6600(2)	0.7164(2)	0.6739(4)	505(13)	337(10)	2308(48)	121(10)	616(22)	162(18)
Si(4)	0.3304(3)	0.5000(0)	0.0643(4)	745(27)	797(29)	896(40)	0(0)	379(28)	0(0)
Si(5)	0.7033(6)	0.5000(0)	0.3763(9)	1431(58)	1336(57)	3984(158)	0(0)	2195(92)	0(0)
C(11)	0.8794(12)	0.4242(19)	0.9080(34)	581(91)	1843(219)	7722(727)	43(113)	10(201)	2508(343)
C(12)	0.8890(16)	0.5000(0)	0.7809(29)	707(132)	3020(489)	2908(454)	0(0)	793(213)	0(0)
C(21)	0.4629(38)	0.7921(16)	0.2061(47)	7930(853)	1086(161)	9616(935)	1507(308)	9211(921)	2492(402)
C(22)	0.4429(14)	0.7004(19)	0.0618(19)	1222(136)	2345(252)	2702(294)	88(150)	838(174)	1319(231)
C(23)	0.5973(15)	0.7305(22)	0.2507(31)	1241(150)	2845(337)	6442(645)	131(172)	1621(280)	2753(391)
C(31)	0.2928(8)	0.6941(8)	0.3782(16)	844(74)	599(59)	3629(268)	96(55)	1388(132)	124(104)
C(32)	0.3899(12)	0.8014(8)	0.3922(23)	1395(125)	376(50)	6342(484)	183(66)	2364(228)	443(131)
C(33)	0.7307(9)	0.7232(12)	0.8318(15)	743(76)	1070(106)	2345(211)	304(77)	345(105)	693(125)
C(41)	0.4207(13)	0.5000(0)	0.0839(18)	962(122)	1720(203)	1753(235)	0(0)	1082(158)	0(0)
C(42)	0.2737(10)	0.4185(11)	0.9873(15)	963(94)	953(95)	2240(198)	166(77)	628(114)	729(118)
C(51)	0.7627(14)	0.5834(17)	0.4454(24)	1595(162)	1844(188)	5754(519)	62(144)	2693(277)	542(263)
C(52)	0.6380(25)	0.5000(0)	0.2175(37)	2071(323)	3237(485)	4617(706)	0(0)	2875(463)	0(0)

C 11/78, Tab. 1

Die Zellparameter und ihre Standardabweichungen betragen:

$a = 2415.2(5) \text{ pm}$, $b = 1903.3(3) \text{ pm}$, $c = 1560.4(2) \text{ pm}$, $\beta = 132.371(46)^\circ$, $V = 5.2993 \times 10^9 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{röntg.}} = 1.52 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $C2/m$.

Zur Strukturaufklärung wurden 3093 symmetrieunabhängige Intensitätsdaten ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik; Mo- K_α -Strahlung) herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde trotz des großen $\mu_r = 0.96$ verzichtet.

Die Struktur wurde unter Zuhilfenahme von Direktmethoden⁶⁾ gelöst. Schwierigkeiten bei der Interpretation der von Multan gelieferten Lösungsvorschläge resultierten aus der Verteilung der Cu-Atome auf einem Untergitter. Dies führte zu mehrdeutigen Lösungsvorschlägen, aus denen mittels kristallchemischer Überlegungen und unter Verwendung von dreidimensionalen Fourier-Synthesen⁷⁾ ein Modell hergeleitet wurde, das (mit Ausnahme der H-Atome) alle Atomlagen enthält. LSQ-Verfeinerungsrechnungen (ORXFLS 3⁸⁾) ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren (Cu anisotrop) einen *R*-Wert von 0.18 ($R = \Sigma w || F_o | - | F_c || / \Sigma | F_o |$). Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte einen ungewichteten *R*-Wert ($w = 1$) von 0.079 (bezogen auf 3093 *F*-Werte).

Die Atomparameter, ihre thermischen Schwingungsparameter sowie die Atomabstände und -winkel sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Tab. 2. Abstände in $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
Cu(1) - Cu(2)	293,0(5)	Cu(6) - Cu(6')	299,8(5)
Cu(1) - Cu(3)	292,4(4)	Cu(6) - O(2)	255,7(7)
Cu(1) - Cu(6)	309,0(6)	Cu(6) - O(6)	188,8(9)
Cu(1) - Cu(2')	293,0(5)	Cu(6) - O(3)	200,5(13)
Cu(1) - Cu(3'')	292,4(4)	O(1) - Si(1)	163,9(9)
Cu(1) - Cu(6')	309,0(6)	O(2) - Cu(3'')	183,1(8)
Cu(1) - Cu(3')	286,1(2)	O(2) - Cu(6')	255,7(7)
Cu(1) - Cu(3''')	286,1(2)	O(2) - O(3)	290,8(14)
Cu(1) - O(2)	180,9(8)	O(3) - Cu(6')	200,5(13)
Cu(1) - O(4)	182,7(8)	O(3) - Si(5)	161,7(15)
Cu(2) - Cu(3)	293,6(4)	O(4) - Si(4)	162,7(14)
Cu(2) - Cu(6)	302,0(6)	O(5) - Si(3)	159,4(9)
Cu(2) - Cu(3')	290,6(2)	O(6) - Si(2)	162,6(14)
Cu(2) - O(6)	184,9(7)	Si(1) - C(11)	174,3(37)
Cu(2) - O(5)	183,4(7)	Si(1) - C(12)	173,2(11)
Cu(3) - Cu(4)	294,1(4)	Si(1) - C(11')	174,3(37)
Cu(3) - Cu(5)	309,7(7)	Si(2) - C(21)	173,1(68)
Cu(3) - Cu(6)	310,2(6)	Si(2) - C(22)	186,5(23)
Cu(3) - Cu(1')	286,1(2)	Si(2) - C(23)	173,3(44)
Cu(3) - Cu(3')	291,4(5)	Si(3) - C(31)	184,2(8)
Cu(3) - Cu(2)	290,6(2)	Si(3) - C(32)	186,0(17)
Cu(3) - O(2)	183,1(8)	Si(3) - C(33)	182,6(18)
Cu(3) - O(5')	185,8(8)	Si(4) - C(41)	198,8(37)
Cu(4) - Cu(5')	301,3(4)	Si(4) - C(42)	187,3(19)
Cu(4) - Cu(3')	294,1(4)	Si(4) - C(42')	187,3(19)
Cu(4) - O(1')	184,9(9)	Si(5) - C(51)	191,2(30)
Cu(4) - O(4)	185,2(8)	Si(5) - C(52)	183,2(47)
Cu(5) - Cu(6)	301,3(4)	Si(5) - C(51')	191,2(30)
Cu(5) - Cu(6')	301,3(4)		
Cu(5) - Cu(3'')	309,7(7)		
Cu(5) - O(2)	258,0(9)		
Cu(5) - O(1)	187,0(12)		
Cu(5) - O(3)	203,3(21)		

C11/78. Tab. 2

⁶⁾ MULTAN 74. Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971), von P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger, Univ. of York, England, und G. Germain, J.-P. Declercq, Univ. de Louvain, Belgien.

⁷⁾ ACFOUPAT. Unveröffentlichtes Programm, J. Kopf, Univ. Hamburg 1976.

⁸⁾ ORXFLS 3 – Rechenprogramm nach W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, J. A. Ibers, R. D. Ellison, C. K. Johnson, W. A. Thiessen und W. C. Hamilton, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

Tab. 3. Winkel in $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$

Atome	Winkel(°)	Atome	Winkel(°)	Atome	Winkel(°)	Atome	Winkel(°)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	60,2(1)	Cu(2)-Cu(3)-Cu(1')	121,8(1)	Cu(5)-Cu(6)-Cu(6')	60,2(1)	O(1)-Si(1)-O(11)	110,9(19)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(6)	60,2(1)	Cu(2)-Cu(3)-Cu(2')	90,8(1)	O(3)-Cu(6)-O(6)	170,6(7)	O(1)-Si(1)-O(12)	110,0(16)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(2')	178,2(1)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(5')	60,3(1)	Cu(5)-O(1)-Cu(4')	109,5(7)	O(1)-Si(1)-O(11')	110,9(19)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3')	60,2(1)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(6)	118,5(1)	Cu(4)-O(1)-Si(1)	122,9(8)	O(11)-Si(1)-O(12)	100,1(24)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3'')	120,0(1)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(3')	60,3(1)	Cu(5)-O(1)-Si(1)	127,7(8)	C(11)-Si(1)-O(11')	122,9(26)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3''')	121,5(1)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(1)	60,1(1)	Cu(1)-O(2)-Cu(3)	107,0(6)	C(12)-Si(1)-O(11')	100,1(24)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(6)	62,0(1)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	90,4(1)	Cu(1)-O(2)-Cu(3')	107,0(6)	O(6)-Si(2)-O(21)	110,3(31)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(2')	120,0(1)	Cu(5)-Cu(3)-Cu(6)	58,2(1)	Cu(1)-O(2)-Cu(6)	88,4(5)	O(6)-Si(2)-O(22)	110,6(12)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(3')	59,8(1)	Cu(5)-Cu(3)-Cu(3'')	61,9(1)	Cu(1)-O(2)-Cu(6')	88,4(5)	O(6)-Si(2)-O(23)	111,7(17)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(6')	90,8(1)	Cu(6)-Cu(3)-Cu(3'')	90,8(1)	Cu(1)-O(2)-Cu(5)	155,3(7)	C(21)-Si(2)-O(22)	103,6(32)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(3''')	89,7(1)	O(2)-Cu(3)-Cu(5')	174,1(5)	Cu(3)-O(2)-Cu(5)	87,5(5)	C(21)-Si(2)-O(23)	123,8(24)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(3'')	59,1(1)	Cu(3)-Cu(4)-Cu(5')	62,4(1)	Cu(5)-O(2)-Cu(3)	87,5(5)	O(22)-Si(2)-O(23)	104,6(20)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(2')	118,2(1)	Cu(3)-Cu(4)-Cu(3')	59,4(1)	Cu(5)-O(2)-Cu(6)	71,8(5)	O(5)-Si(3)-O(31)	110,2(9)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(3'')	90,8(1)	Cu(5)-Cu(4)-Cu(3')	62,4(1)	Cu(5)-O(2)-Cu(6')	71,8(5)	O(5)-Si(3)-O(32)	108,7(12)
Cu(6)-Cu(1)-Cu(6')	58,1(1)	O(4)-Cu(4)-O(1')	176,0(6)	Cu(3)-O(2)-Cu(6)	88,4(5)	O(5)-Si(3)-O(33)	110,1(9)
O(2)-Cu(1)-O(4)	173,5(6)	Cu(3)-Cu(5)-Cu(4)	57,3(1)	Cu(3)-O(2)-Cu(3')	105,5(6)	C(31)-Si(3)-O(32)	108,6(14)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	59,8(1)	Cu(3)-Cu(5)-Cu(6)	61,0(1)	Cu(3)-O(2)-Cu(6')	154,8(6)	O(31)-Si(3)-O(33)	108,6(11)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(6)	62,6(1)	Cu(3)-Cu(5)-Cu(3''')	56,1(1)	Cu(6)-O(2)-Cu(3')	154,8(6)	C(32)-Si(3)-O(33)	110,7(14)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3')	58,7(1)	Cu(3)-Cu(5)-Cu(6')	89,0(1)	Cu(6)-O(2)-Cu(6')	71,8(3)	O(4)-Si(4)-O(41)	105,1(11)
Cu(3)-Cu(2)-Cu(3')	58,5(1)	Cu(4)-Cu(5)-Cu(6')	118,3(1)	Cu(6)-O(2)-Cu(3'')	88,4(5)	O(4)-Si(4)-O(42)	109,3(10)
Cu(3)-Cu(2)-Cu(6)	62,7(1)	Cu(4)-Cu(5)-Cu(6)	118,3(1)	Cu(5)-O(3)-Cu(6)	96,5(9)	O(4)-Si(4)-O(42')	109,3(10)
O(5)-Cu(2)-O(6)	174,1(5)	Cu(4)-Cu(5)-Cu(3''')	57,3(1)	Cu(5)-O(3)-Cu(6')	96,5(9)	C(41)-Si(4)-O(42)	110,6(12)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(2)	60,0(1)	Cu(6)-Cu(5)-Cu(6')	59,7(1)	Cu(5)-O(3)-Si(5)	120,5(13)	O(41)-Si(4)-O(42')	110,6(12)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(4')	120,4(1)	O(1)-Cu(5)-O(3)	171,7(7)	Cu(6)-O(3)-Si(5)	120,4(13)	O(3)-Si(5)-O(51)	105,5(16)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(5)	90,8(1)	Cu(1)-Cu(6)-Cu(2)	57,3(1)	Cu(6)-O(3)-Si(5)	120,4(13)	O(3)-Si(5)-O(52)	106,0(22)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(6)	61,6(1)	Cu(1)-Cu(6)-Cu(3)	56,4(1)	Cu(4)-O(4)-Cu(1)	104,3(7)	O(3)-Si(5)-O(51')	105,5(16)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(3')	60,1(1)	Cu(1)-Cu(6)-Cu(5)	89,3(1)	Cu(4)-O(4)-Si(4)	125,9(9)	C(51)-Si(5)-O(52)	113,5(23)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(1')	90,3(1)	Cu(1)-Cu(6)-Cu(6')	61,0(1)	Cu(1)-O(4)-Si(4)	129,8(9)	O(51)-Si(5)-O(51')	112,2(18)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(2')	120,6(1)	Cu(2)-Cu(6)-Cu(3)	57,3(1)	Cu(3)-O(5)-Cu(2'')	103,9(5)	C(52)-Si(5)-O(51')	113,5(23)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(2)	90,3(1)	Cu(2)-Cu(6)-Cu(5)	118,2(1)	Cu(3)-O(5)-Si(3')	128,4(6)		
Cu(2)-Cu(3)-Cu(4')	178,2(1)	Cu(2)-Cu(6)-Cu(6')	118,3(1)	Cu(2'')-O(5)-Si(3')	127,8(6)		
Cu(2)-Cu(3)-Cu(5)	118,1(1)	Cu(3)-Cu(6)-Cu(5)	60,9(1)	Cu(2)-O(6)-Cu(6)	107,9(6)		
Cu(2)-Cu(3)-Cu(6)	60,0(1)	Cu(3)-Cu(6)-Cu(6')	89,2(1)	Cu(2)-O(6)-Si(2)	125,4(7)		
Cu(2)-Cu(3)-Cu(3')	120,1(1)			Cu(6)-O(6)-Si(2)	126,7(7)		

C 11/78, Tab. 3

Diskussion der Struktur

$\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$ bildet ein sehr voluminöses, nahezu kugelförmiges Molekül mit der Eigensymmetrie $2/m$ (Abb. 1). 45% aller Atome der asymmetrischen Einheit liegen auf speziellen Lagen; es sind dies die in Abb. 2 auf der Spiegelebene m befindlichen Atome. Diese hohe Molekülsymmetrie äußert sich auch im $N(Z)$ -Test.

Der innere Teil des Moleküls besteht aus einem Cu-O-Gerüst. In ihm bilden die Cu-Atome über Kanten verknüpfte Cu-Tetraeder (Abb. 3). Die Cu-Cu-Abstände betragen 286,1–310,2 pm; es liegen also keine Metall-Metall-Bindungen vor. Alle Cu-Atome sind miteinander über O-Atome verbunden. Die O-Cu-O-Bindungswinkel von 170,6–176,0° betragen nahezu 180°, was einer sp -Hybridisierung der Cu-Atome entspricht.

Aus den Cu-O-Abständen von 180,9–203,3 pm ergibt sich ein überwiegend kovalenter Bindungscharakter. Bei Annahme ionischer Bindungsverhältnisse wäre ein wesentlich größerer Abstand zu erwarten (236 pm bei Annahme von Cu^+ und O^{2-} unter Benutzung von Ionenradien nach *Pauling*).

Die äußere Hülle des Moleküls besteht aus vierzehn $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppen, von denen zwölf über den Kanten und zwei ($\text{Si}(5)$ und $\text{Si}(5')$) über Flächen der Cu-Tetraeder stehen. Die Cu-O-Cu-Winkel betragen 96,5–109,5° und die Cu-O-Si-Winkel 120,4–129,8°

Im Inneren befinden sich auf der Spiegelebene des Moleküls noch zwei O-Atome, die in besonderer Weise von Cu-Atomen umgeben sind. Es sind dies die durch thermische Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCu}$ entstandenen Oxo-Brücken (O(2) und O(2')).

Diese (vgl. Abb. 3) sind jeweils von sechs Cu-Atomen umgeben (z. B. O(2) von Cu(1), Cu(3), Cu(3''), Cu(5), Cu(6) und Cu(6')). Die Koordination entspricht einem stark verzerrten Oktaeder. Nur drei Cu-Atome (Cu(1), Cu(3) und Cu(3'')) sind entsprechend ihrem kurzem Abstand (Mittel 182.4 pm) kovalent gebunden. Die verbleibenden drei Cu-Atome (Cu(5), Cu(6) und Cu(6')) sind deutlich weiter entfernt (Mittelwert 256.5 pm), so daß hier weder kovalente Bindungen noch Ionenkontakte vorliegen. Allenfalls können elektrostatische Wechselwirkungen diskutiert werden.

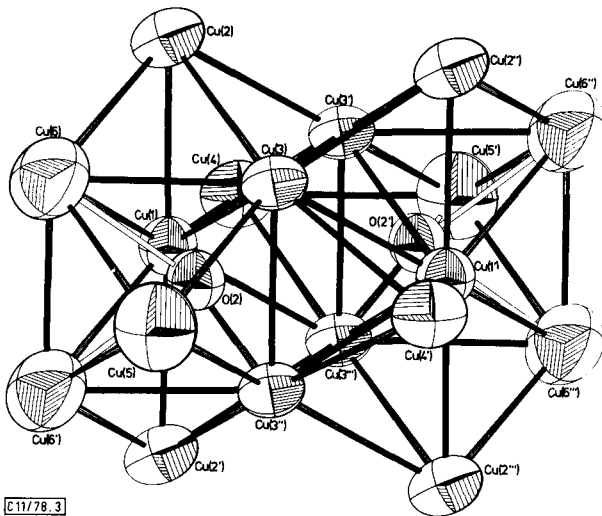


Abb. 3. Anordnung von Cu-Atomen in $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$
(ORTEP-Zeichnung, Blickrichtung zur Spiegelebene um 15° geneigt)

Mit dieser Arbeit gelang erstmalig die Strukturaufklärung einer silikon-analogen Verbindung mit Cu als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst. Vergleichbare Strukturen sind bisher unbekannt; allenfalls kann auf Alkoxo-Verbindungen wie $\text{Nb}_8\text{O}_{10}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{20}$ ⁹⁾ und $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_{20}$ ¹⁰⁾ mit ähnlich voluminösen Strukturen verwiesen werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das zur Verfügung gestellte Einkristalldiffraktometer, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel und Herrn Dr. *J. Kopf* für die Vermessung des Einkristalls.

⁹⁾ D. C. Bradley, M. B. Hursthouse und P. F. Rodesiler, Chem. Commun. **1968**, 1112.

¹⁰⁾ K. Watenpugh und C. N. Caughlan, Chem. Commun. **1967**, 76.

¹¹⁾ Th. Greiser und E. Weiss, Chem. Ber. **110**, 3388 (1977).

Experimenteller Teil

Darstellung: Zu einer Suspension von 2 g (20.2 mmol) wasserfreiem CuCl in 100 ml THF (über K/Na getrocknet) wird bei Raumtemp. unter Rühren eine äquimolare Menge (2.264 g) durch Sublimation gereinigtes $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}^{11)}$, gelöst in 20 ml Ether, getropft. Anschließend wird 36 h bei 30°C gerührt, NaCl von der dunkelbraunen Lösung mittels einer G3-Fritte abgetrennt und das Filtrat bei 40°C (Wasserbad) i. Vak. bei 10^{-1} Torr bis zur Trockene eingedunstet. Um Ausbeuteverluste durch Zersetzung zu vermeiden, wird der gelbbraune Rückstand nicht sublimiert, sondern in 200 ml Hexan gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Auf diese Weise wird die Lösung vollständig von NaCl befreit. Einengen des Filtrats bis zur Trockene (40°C, 10^{-1} Torr) liefert praktisch quantitativ gelb- bis ockerfarbenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCu}$. Hieraus entstehen durch vorsichtiges Tempern (40°C, 10^{-3} Torr, 90–120 min) 1.98 g (0.82 mmol) $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$; 73%, bez. auf CuCl. Gelbe Kristalle (Schmp. 125°C) aus Hexan, löslich in wasserfreien Lösungsmitteln wie THF, Ether, Benzol, Hexan. – IR: $\nu(\text{Si}-\text{O})$ 920 und 952 cm^{-1} (Nujol).

$\text{C}_{42}\text{H}_{126}\text{Cu}_{18}\text{O}_{16}\text{Si}_{14}$ (2424.2) Ber. C 20.8 H 5.24 Cu 47.2 Gef. C 21.0 H 5.36 Cu 47.4

Tab. 4. Bereinigtes 70eV-Massenspektrum von $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$
(Einlaßtemp. 90°C; Quellentemp. 220°C; Basispeak bei $m/e = 75$)

m/e	Intensität (%)	Fragment-Ion ⁺
608	1.1	$[\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$
519	1.3	$\text{Cu}_4[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$
373	3.3	$\text{Cu}_4\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$
293	1.1	$\text{Cu}_3\text{O}_3\text{Si}_2$
289	1.0	$\text{Cu}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3][\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]$
265	3.1	$\text{Cu}_3\text{O}_3\text{Si}$
249	1.6	$\text{Cu}_3\text{O}_2\text{Si}$
221	68.0	Cu_3O_2
215	1.1	$\text{Cu}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$
205	5.4	Cu_3O
189	3.6	Cu_3
147	83.7	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$
137	1.3	$\text{Cu}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]$
132	2.0	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$
117	4.2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)$
102	1.1	$(\text{CH}_3)\text{SiOSi}(\text{CH}_3)$
90	2.1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$
87	2.4	$(\text{CH}_3)\text{SiOSi}$
75	100.0	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$
74	11.1	$(\text{CH}_2)_2\text{SiO}$
73	75.4	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$
60	4.5	$(\text{CH}_3)\text{SiOH}$
59	16.0	$(\text{CH}_3)\text{SiO}$
58	1.6	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
45	55.7	SiOH
43	2.7	CH_3Si
28	50.0	Si

Im Massenspektrum (Tab. 4) ließ sich kein Molpeak der Titelverbindung feststellen. Das schwerste Fragment-Ion⁺ ist $[\text{CuOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$.

[11/78]