Synthese und Struktur von trimerem

1,5-Bis(*p*-ethoxyphenyl)pentaazadienidokupfer(I) – ein Komplex mit kurzen Cu–Cu-Kontakten in einer linearen Cu₃³⁺-Einheit

Synthesis and Structure of Trimeric 1,5-Bis(*p*-ethoxyphenyl)pentaazadienido-copper(I) – A Complex with Short Cu–Cu Contacts in a Linear Cu₃³⁺ Unit

Raimund Schmid und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **44b**, 105–109 (1989); eingegangen am 21. September 1988

Tris[1,5-bis(*p*-ethoxyphenyl)pentaazadienido-copper(I)], Synthesis, Structure, d¹⁰–d¹⁰ Interactions

From a saturated solution of EtOC₆H₄N₂NHN₂C₆H₄OEt in aqueous ammonia and Cu(NH₃)₄²⁺ dark brown Cu(EtOC₆H₄N₅C₆H₄OEt)₂ (**1**) is obtained as an explosive precipitate. Upon heating in pyridine **1** is reduced to trimeric 1,5-bis(*p*-ethoxyphenyl)pentaazadienido copper(I) (**2**). **2** forms air-stable red crystals with the rhombohedral space group R $\bar{3}$ and the lattice constants $a = 1371.2(4)$ pm, $\alpha = 86.88(3)^\circ$ and $Z = 2$. In **2** a linear Cu₃³⁺ chain is coordinated by the atoms N1, N3 and N5 of three pentaazadienido ligands, such that each Cu atom obtains a trigonal planar coordination by three N atoms.

As **2** is located on the threefold axis of the space group R $\bar{3}$, it has the symmetry C₃. The distances Cu2–N3 = 192.7 pm to the more basic central atoms N3 are shorter than the distances Cu1–N1 = 205.7 and Cu3–N5 = 201.5 pm to the outer N atoms of the N₅ chains. The pentaazadienido ligand forms a planar N₅ zig-zag chain with distances in the range of 127.8 to 135.4 pm. The very short Cu–Cu distances of 234.8 and 236.1 pm can be explained by bonding interactions between the d¹⁰ centers.

Seit der Synthese der ersten Pentaazadienidokomplexe [1] hat sich das Pentaazadienidion RN₅R[–] als sehr vielseitiger Ligand erwiesen. Bisher sind sechs verschiedene Koordinationstypen gefunden worden, bei denen die planare N₅-Zickzack-Kette mit ihren Atomen N1, N3 und N5 als ein- oder zweizähliger Ligand für ein, zwei oder drei Metallatome fungiert [2]. Wegen des kurzen Abstands der koordinierenden N-Atome begünstigt das Pentaazadienidion als Brückenligand Bindungen zwischen den koordinierten Metallatomen. Dies ist besonders interessant bei Metallzentren mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration. So beobachteten wir im trimeren 1,5-Bis-*p*-tolylpentaazadienidokupfer(I) sehr kurze Cu–Cu-Abstände von 235,2 pm [1], die nach Extended Hückel-Rechnungen von K. Merz und R. Hoffmann [3] mit bindenden Wechselwirkungen interpretiert werden können. Die Bindung kommt dabei durch eine Mischung der Orbitale 4s, 4p_z und 3d_{z²} zustande. Möglicherweise wird die Metall–Metall-Bindung außerdem durch einen charge-transfer antibindender Elektro-

nen der Metalle in leere π^* -Orbitale der Liganden verstärkt. In diesem Fall sollte sich eine Änderung der Substituenten R am Pentaazadienidion RN₅R[–] auf die Metall–Metall-Bindung auswirken.

Wir haben daher zusätzlich zum bekannten 1,5-Bis-tolylpentaazadienido-kupfer(I) [1] ebenfalls trimeres 1,5-Bis(*p*-ethoxyphenyl)pentaazadienido-kupfer(I) dargestellt und seine Kristallstruktur aufgeklärt. Wir berichten im folgenden hierüber. Weitere Versuche mit Bis-*p*-methoxy-, Bis-*para*-F- und Bis-*para*-Cl-phenylpentaazadienidionen als Liganden führten zu zweikernigen Komplexen [Cu(RN₅R)(py)]₂ mit (N1)- η^1 –(N3)- η^1 -Koordination der Liganden und längeren Cu–Cu-Abständen im Bereich von 255,2 bis 258,0 pm [4].

Experimenteller Teil

Synthese von EtOC₆H₄N₂NHN₂C₆H₄OEt

Das Pentaazadien EtOC₆H₄N₂NHN₂C₆H₄OEt wird nach einer Vorschrift von H. v. Pechmann und L. Frobenius [5] aus EtOC₆H₄N₂⁺ und NH₃ gewonnen und wegen seines explosiven Charakters in kleinen Portionen im feuchten Zustand im Kühlschrank aufbewahrt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

Synthese von $\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})_2$ (1)

Eine in der Hitze gesättigte Lösung von 0,5 g (1,6 mmol) $\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NHN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$ in konz. wässrigem Ammoniak wird mit einer ammoniakalischen Lösung eines Überschusses von 0,5 g (3,2 mmol) CuSO_4 versetzt und 1 h gerührt. Der gebildete dunkelbraune Niederschlag von **1** wird abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute 50%). Die trockene Substanz muß wegen ihres explosiven Charakters mit Vorsicht gehandhabt werden. Beim Trocknen wird das Substanzrohr mit einem Stahlmantel umgeben.

Analyse für $\text{CuC}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_{10}$ (687,50)

Ber. C 55,85 H 5,23 N 20,36,

Gef. C 53,88 H 5,09 N 18,00.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]_3$ (2)

0,5 g (0,7 mmol) **1** werden unter Schutzgas in 30 ml trockenem Pyridin gelöst und kurz zum Sieden erhitzt. Die entstandene klare, rote Lösung wird nach dem Erkalten vorsichtig mit Methanol überschichtet. Innerhalb einiger Tage bilden sich Büschel nadelförmiger Kristalle von **2** in etwa 10-proz. Ausbeute. Weiteres **2** kann durch Abziehen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Analyse für $\text{Cu}_3\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{N}_{15}$ (1127,67)

Ber. C 51,08 H 4,78 N 18,62,

Gef. C 49,55 H 4,61 N 18,00.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 2

Von den bei der Synthese entstandenen Kristallbüscheln von **2** wurde ein einkristallines Teilstück mit der ungefähren Größe $1,0 \times 0,2 \times 0,1$ mm abgetrennt und für alle Röntgenbeugungsuntersuchungen verwendet. Die Gitterkonstanten (Tab. I) wurden anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt, die auf dem Einkristalldiffraktometer [6] mit CuK_α -Strahlung genau vermessen wurden. Die Raumgruppe ergab sich im Verlauf der Strukturverfeinerung zu $R\bar{3}$. Zur Strukturanalyse wurden im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 65° 10615 Reflexintensitäten gemessen, von denen 5047 eine Intensität $I \geq 3 \cdot \sigma(I)$ aufwiesen. Nach der Mittelung in der Raumgruppe $R\bar{3}$ verblieben davon 2546 unabhängige Intensitätswerte.

Die Lagen der Cu-Atome wurden unter Zugrundelegung des bekannten Cu_3^{3+} -Fragments [1] und der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Programm PATSEE [7] in einer Pattersonsynthese lokalisiert. Die Atome der Liganden ergaben sich dann aus einer Differenzfouriersynthese. Nun wurde die höhersymmetrische Raumgruppe $R\bar{3}$ eingeführt und mit isotropen Temperaturparametern bis zu $R = 0,118$ verfeinert [8]. Eine empirische Absorptionskorrektur [9] und Mittelung über die symmetrieverknüpften Reflexintensitäten verbesserte R auf 0,097. Durch die Verfeinerung anisotroper Temperaturparameter wurde $R =$

Formel	$\text{Cu}_3\text{O}_6\text{N}_{15}\text{C}_{48}\text{H}_{54}$
Molmasse	1127,67
Gitterkonstanten	$a = 1371,2(4)$ pm $\alpha = 86,88(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 2567,1 \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$\rho_{\text{ber}} = 1,459$ g·cm ⁻³
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Strahlung	CuK_α
Meßtemperatur	18 °C
Meßmethode	ω/θ -scan
Beugungswinkelbereich	$\theta = 3$ bis 65°
Kristallgröße in mm	$1,0 \times 0,2 \times 0,1$
Anzahl gemessener Reflexe	10615
Anzahl unabh. Reflexe mit $I \geq 3 \cdot \sigma(I)$	2546
Verfeinerte Parameter	218
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 19,193$ cm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	$7,895 \cdot 10^{-7}$
R-Werte	$R = 0,072$ $R_w = 0,072$

Tab. I. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **2**.

0,082 und bei zusätzlicher Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten und Berücksichtigung der berechneten Lagen der H-Atome in der Strukturfaktorrechnung wurde $R = 0,072$ erreicht. In Tab. II sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome von **2** angegeben*.

Tab. II. Ortsparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter B_{eq} der Atome in **2**. $B_{\text{eq}} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ab(\cos\gamma)B_{12} + ac(\cos\beta)B_{13} + bc(\cos\alpha)B_{23})$. B ist in Einheiten von $[\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}]$ angegeben. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cu1	0,35521(6)	0,35521(6)	0,35521(6)	5,016(9)
Cu2	0,26134(6)	0,26134(6)	0,26134(6)	4,500(8)
Cu3	0,16694(6)	0,16694(6)	0,16694(6)	4,493(8)
N1	0,2782(3)	0,2919(4)	0,4727(4)	4,2(1)
N2	0,2029(4)	0,2383(4)	0,4685(4)	4,4(1)
N3	0,1859(3)	0,2197(4)	0,3773(3)	4,1(1)
N4	0,1050(4)	0,1671(4)	0,3781(4)	4,5(1)
N5	0,0856(3)	0,1448(3)	0,2923(3)	4,0(1)
O1	0,3580(4)	0,3524(5)	0,8603(5)	9,0(2)
O2	−0,2647(4)	−0,0435(4)	0,2919(4)	6,6(1)
C11	0,2978(4)	0,3096(4)	0,5707(4)	4,3(1)
C12	0,2281(5)	0,3053(5)	0,6481(5)	5,5(2)
C13	0,2528(5)	0,3215(6)	0,7418(5)	6,1(2)
C14	0,3463(5)	0,3415(5)	0,7596(5)	5,4(2)
C15	0,4167(5)	0,3469(5)	0,6852(5)	5,7(2)
C16	0,3917(5)	0,3319(5)	0,5896(5)	5,0(1)
C17	0,4453(8)	0,3647(8)	0,8842(9)	10,8(3)
C18	0,4371(8)	0,3616(7)	1,0030(6)	9,3(3)
C51	−0,0026(4)	0,0930(4)	0,2920(4)	4,1(1)
C52	−0,0461(5)	0,0877(5)	0,2051(4)	4,5(1)
C53	−0,1345(5)	0,0414(5)	0,2016(5)	4,9(1)
C54	−0,1766(5)	−0,0000(5)	0,2862(5)	4,8(1)
C55	−0,1319(5)	0,0012(5)	0,3727(5)	5,4(2)
C56	−0,0460(5)	0,0481(5)	0,3762(5)	5,2(2)
C57	−0,3159(6)	−0,0503(6)	0,2067(6)	7,3(2)
C58	−0,4162(6)	−0,0803(7)	0,2366(8)	8,9(3)

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})_2$ (**1**) und $[\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]_3$ (**2**)

1,5-Bis-*p*-ethoxyphenylpentaazadien, das nach v. Pechmann und Frobenius [5] aus dem entsprechenden Diazoniumsalz und NH_3 erhalten werden

kann, reagiert in wässrigem Ammoniak mit $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ zu unlöslichem, dunkelbraunem Kupfer(II)pentaazadienid (**1**), das in trockenem Zustand explosiv ist. Bisher gelang es nicht, Einkristalle von **1** zu erhalten. Man kann jedoch annehmen, daß es eine analoge Struktur aufweist, wie 1,5-Bis-*p*-tolylpentaazadienido-kupfer(II) [2], das dimer vorliegt und die Symmetrie D_2 aufweist. Die beiden Cu-Atome sind von vier Pentaazadienidoliganden in einer $(\text{N}1)-\eta^1-(\text{N}3)-\eta^1$ -Koordination [2] überbrückt. Es resultiert ein Komplex der mit $[\text{Cu}(\text{PhN}_3\text{Ph})_2]_2$ [10] und Cu(II)-carboxylatokomplexen [11] vergleichbar ist.

1 ist thermolabil. Beim Erhitzen in organischen Solventien zersetzt es sich unter Reduktion des Kupfers und Bildung von **2**. Wir haben für die Zersetzungsreaktion Pyridin als Lösungsmittel gewählt, da sich **1** gut darin löst. Interessant ist, daß im Falle von Bis-*p*-F-phenyl-, Bis-*p*-Cl-phenyl- und Bis-*p*-methoxyphenylpentaazadienidionen als Liganden die Cu(I)-Atome zusätzlich Pyridin koordinieren und als dimere Komplexe $[\text{Cu}(\text{RN}_5\text{R})(\text{Pyridin})]_2$ mit $(\text{N}1)-\eta^1-(\text{N}3)-\eta^1$ -Koordination der Pentaazadienidionen auskristallisieren [4], während **2** keine Tendenz zur Reaktion mit Pyridin aufweist. **2** ist leicht löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln und in Toluol. Es bildet intensiv rote, an Luft stabile Kristalle, die beim Erhitzen verpuffen.

Diskussion der Struktur von $[\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]_3$ (**2**)

2 bildet trimere Komplexe mit einer linearen Cu_3^{3+} -Einheit. Die drei Pentaazadienidoliganden sind mit ihrer Längsachse parallel zur Cu_3 -Kette angeordnet und überbrücken die drei Cu-Atome in einer $(\text{N}1)-\eta^1-(\text{N}3)-\eta^1-(\text{N}5)-\eta^1$ -Koordination. Jedes Cu-Atom erreicht dadurch eine trigonal-planare Koordination durch drei N-Atome (Abb. 1). Das zentrale Atom Cu2 befindet sich genau in der Ebene der drei koordinierenden Atome N3, N3' und N3''. Die äußeren Atome Cu1 und Cu3 sind hingegen um 18 pm aus der jeweiligen Koordinationsebene herausgerückt, so daß der Cu–Cu-Abstand um diesen Betrag länger ist als der Abstand zwischen den Brückenatomen N1 und N3 bzw. N3 und N5.

In der Kristallstruktur von **2** sind die trimeren Komplexe mit ihrer linearen Cu_3^{3+} -Einheit auf der dreizähligen Symmetrieachse der Raumgruppe $R\bar{3}$ angeordnet, so daß die Komplexe die Symmetrie C_3

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53405, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Struktur von $[\text{Cu}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]_3$ (**2**).Tab. III. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in **2** und Vergleich mit den Mittelwerten der entsprechenden Werte im trimeren 1,5-Bis-*p*-tolylpentaazadienidokupfer(I) [**1**].

Abstände in pm		
	2	$[\text{Cu}(\text{tolN}_5\text{tol})]_3$ [1]
Cu1–Cu2	234,77(8)	234,8(2)
Cu2–Cu3	236,10(7)	235,8(2)
Cu1–N1	205,7(5)	203,4(5)
Cu2–N3	192,7(5)	194,5(6)
Cu3–N5	201,5(4)	203,8(5)
C11–N1	142,0(8)	142,0(7)
N1–N2	130,5(8)	127,0(6)
N2–N3	132,6(7)	134,2(7)
N3–N4	135,4(8)	133,1(7)
N4–N5	127,8(7)	128,2(7)
N5–C51	143,6(8)	141,2(8)
Winkel in °		
	2	$[\text{Cu}(\text{tolN}_5\text{tol})]_3$ [1]
Cu1–Cu2–Cu3	180,0	180,00(1)
N1–Cu1–N1'	119,2(2)	119,2(2)
N3–Cu2–N3'	120,0(2)	120,0(2)
N5–Cu3–N5'	119,2(2)	119,2(2)
N2–N1–C11	111,8(5)	114,4(6)
N1–N2–N3	112,0(4)	112,8(5)
N2–N3–N4	108,7(4)	110,0(6)
N3–N4–N5	112,0(4)	112,4(6)
N4–N5–C51	112,3(4)	113,4(6)

aufweisen. Die Elementarzelle enthält zwei Komplexe von **2**, die über das Zentrum $\bar{3}$ symmetrieverknüpft sind. Durch die Besetzung der C_3 -Achse sind alle Komplexe im Kristall mit ihren Cu_3^{3+} -Achsen parallel ausgerichtet und wie in einer dichtesten Stabpackung [12] angeordnet.

2 entspricht in seiner Molekülstruktur dem 1,5-Bis-*p*-tolylpentaazadienidokomplex $[\text{Cu}(\text{tolN}_5\text{tol})]_3$ [**1**], der jedoch aufgrund einer unregelmäßigen Verdrehung der Tolyreste nicht die volle Symmetrie C_3

zeigt. In Tab. III sind die Abstände und Winkel von **2** den entsprechenden Werten von $[\text{Cu}(\text{tolN}_5\text{tol})]_3$ gegenübergestellt. Interessanter Aspekt ist dabei ein Vergleich der Cu–Cu–Abstände, die im $[\text{Cu}(\text{tolN}_5\text{tol})]_3$ 234,8 und 235,8 pm und in **2** 234,8 und 236,1 pm betragen. Die Mittelwerte beider Verbindungen sind mit 235,3 und 235,4 pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich, so daß kein Einfluß durch die unterschiedlichen Substituenten an den Pentaazadienidoliganden festgestellt werden kann. Die Cu–Cu–Abstände entsprechen der Summe der Einfachbindungsradien nach Pauling [13]. Sie können daher trotz der $3d^{10}$ -Elektronenkonfiguration der Cu^+ -Kationen mit Bindungen interpretiert werden.

Nach Extended Hückel MO-Rechnungen von K. Merz (Jr.) und R. Hoffmann [3] kehren sich die anti-bindenden Wechselwirkungen, die bei ausschließlicher Berücksichtigung der vollen 3d-Orbitale resultieren, in Bindungen um, wenn in die Rechnung auch die 4s- und 4p-Orbitale mit einbezogen werden. Bei einer vereinfachten Betrachtung kann man für die Cu-Atome eine trigonal-bipyramidale dsp^3 -Hybridisierung annehmen, wobei drei der Orbitale für die Bindungen zu den Liganden und ein bzw. zwei einfach besetzte Hybridorbitale für kovalente Cu–Cu-Bindungen verfügbar sind.

Die Cu–N-Abstände (Tab. III) zu den stärker basischen zentralen Atomen N3 der Liganden sind mit Cu2–N3 = 192,7 pm deutlich kürzer als die beiden äußeren Abstände Cu1–N1 = 205,7 pm und Cu3–N5 = 201,5 pm. Der mittlere Cu–N-Abstand entspricht der Erwartung für eine Cu–N-Einfachbindung.

Im Einklang mit der Beobachtung einer stärkeren Basizität des zentralen Atoms N3 der N_5 -Kette sind

auch die N–N-Abstände wie in praktisch allen bisher bekannten Pentaazadienidokomplexen [2] nicht völlig ausgeglichen. Die äußeren Abstände N1–N2 und N4–N5 sind mit 130,5 und 127,8 pm einer N=N-Doppelbindung zuzuordnen. Während die inneren Abstände N2–N3 und N3–N4 mit 132,6 und 135,4 pm einen geringeren π -Bindungsanteil aufweisen. Die N₅-Kette liegt in der *all-trans*-Konfiguration

vor und ist innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die an N1 und N5 gebundenen Ringe sind gegenüber der Ebene der N₅-Kette um 24,4 bzw. 17,3° verdreht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.* **97**, 419 (1985).
[2] J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.* **100**, 927 (1988).
[3] K. M. Merz (Jr.) und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **27**, 2120 (1988).
[4] R. Schmid und J. Strähle, unveröffentlicht.
[5] H. v. Pechmann und L. Frobenius, *Chem. Ber.* **27**, 899 (1894).
[6] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft.
[7] Programm PATSEE, E. Egert und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A41**, 262 (1985).
[8] B. A. Frenz und Fa. Enraf-Nonius (1978). The Enraf-Nonius CAD4-SDP, a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination. In *Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld, and G. C. Bassi: Delft University Press. SDP-PLUS Version 1.1 (1984).
[9] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
[10] M. Corbett, B. F. Hoskins, N. J. McLeod und B. P. O'Day, *Austr. J. Chem.* **28**, 2377 (1975).
[11] J. Catterick und P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **20**, 291 (1977).
[12] S. Andersson und M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **A33**, 914 (1977).
[13] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968).