

Chimia 43 (1989) 319–320
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Heterometall-Schwefel-Halogeno- komplexe: $[\text{Cu}_4(\text{ReS}_4)\text{X}_6]^{3\ominus}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit einer Boot-Struktur

Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge und Michael Penk

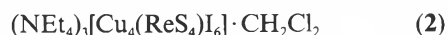
Abstract: Reaction of tetraethylammonium tetrathiorhenate(vii) with copper(i) bromide or iodide in dichloromethane yields $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cu}_4(\text{ReS}_4)\text{Br}_6] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1**) and $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cu}_4(\text{ReS}_4)\text{I}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**), respectively. An X-ray structure analysis shows that the complex anions have a «boat» structure.

Thiometallate wie $\text{MoS}_4^{2\ominus}$ und $\text{WS}_4^{2\ominus}$ zeigen als starke σ -Acceptorliganden^[1] interessante Eigenschaften von bioanorganischer und katalytischer Relevanz^[2]. Ein wesentlicher Aspekt ist, dass sie bei der Synthese von Heterometall-Schwefel-Aggregaten (z. B. Kuben, Kuben mit einer oder zwei fehlenden Ecken oder prismatische Systeme^[3a]) eingesetzt werden können. Erst in letzter Zeit wurden auch einige Komplexe mit dem Liganden ReS_4^\ominus beschrieben^[3b,4].

Wir konnten jetzt die schwarzen isostrukturellen Verbindungen



und



herstellen und durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie^[5] sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren.

Die komplexen Anionen $[\text{Cu}_4(\text{ReS}_4)\text{X}_6]^{3\ominus}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) in **1** und **2** besitzen eine neu-

artige Boot-Struktur (Fig. 1), die aus vier stark verzerrten Cu_2X_2 -«Tetraedern» (Winkel am Cu-Atom 90.8–122.2° (**1**), 93.1–119.7° (**2**); vgl. unten) und einem zentralen, kantenverknüpften ReS_4 -Tetraeder (Winkel am Re-Atom 105.7–110.3° (**1**),

107.2–110.6° (**2**)) zusammengesetzt ist. Die Atomabstände Re-S und Cu-S liegen im Erwartungsbereich. Wie bei Halogenokupfer(i)-Verbindungen öfter beobachtet^[6], zeigen die Cu-Koordinationspolyeder einen Übergang zwischen tetraedrischer und trigonal-planarer Koordination mit einer schwachen vierten Cu–X-Bindung (besonders ausgeprägt in den Cu2-Polyedern – vgl. Fig. 1 – **1**: Cu2–Br3 = 277.3(6) pm, **2**: Cu2–I3 = 304(1) pm), wobei dieser grosse Abstand für eine Cu-Halogen-Brückenbindung nicht ungewöhnlich ist.

Die Bildung der Komplexe **1** und **2** bestätigt, dass koordinativ nicht abgesättigte und in Lösung sonst instabile Moleküle des Typs Cu_xX_y , an Thiometallate angelagert und dadurch stabilisiert werden können. Auf diese Weise ist es möglich, Bimetall-Verbindungen aufzubauen. Bemerkenswerterweise verhält sich ReS_4^\ominus dabei koordinationschemisch anders als $\text{MoS}_4^{2\ominus}$ und $\text{WS}_4^{2\ominus}$.

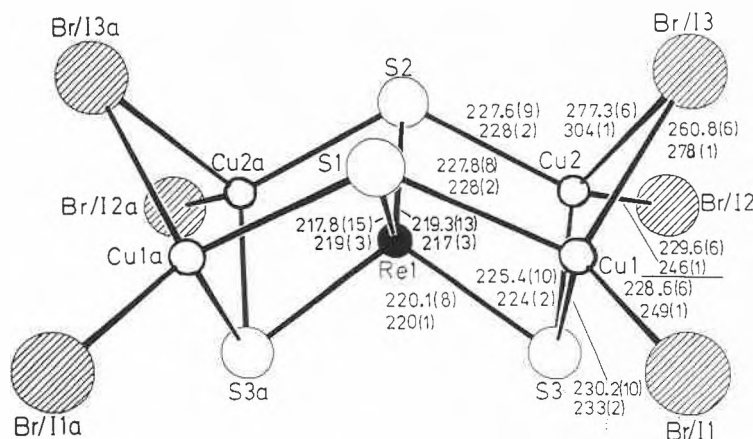


Fig. 1. Struktur des Komplexes $[\text{Cu}_4(\text{ReS}_4)\text{X}_6]^{3\ominus}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) in Kristallen von **1** und **2** mit Bindungslängen (pm; Symmetrioperation $a = x, y, \bar{z}$); der obere Wert gilt jeweils für das Anion in **1**, der untere für das in **2**. Bindungswinkel (Bereiche, °) für das Anion in **1** (erste Angabe) und das in **2** (zweite Angabe): S-Re-S 105.7–110.3/107.2–110.6, S-Cu-S 103.3–105.5/102.8–103.7, S-Cu-X 90.8–122.2/93.1–119.7, X-Cu-X 115.8–118.8/115.8–120.0, Cu-S-Cu 92.9–127.5/92.6–128.2, Cu-S-Re 71.1–72.6/71.8–73.1, Cu-X-Cu 75.7/69.2.

* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller
Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

Experimentelles

Synthese von 1: Eine Mischung aus 0.22 g (0.50 mmol) $(\text{NEt}_4)\text{ReS}_4$ (vgl. [4a]), 0.4 g (3.2 mmol) FeCl_2 (wasserfrei) und 1.0 g (2.7 mmol) $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$ wird in 200 mL Dichlormethan (p.a.) 30 min unter Argon im geschlossenen Gefäß bei 20°C gerührt. Dabei tritt ein Farbwechsel von Rotviolett nach Braun durch Bildung von $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{ReS}_4)\text{FeCl}_2]^{2\ominus}$ auf (vgl. [4a]). Nach Zugabe von 1.0 g (7.0 mmol) CuBr und 1.0 g (4.8 mmol) $(\text{NEt}_4)\text{Br}$ wird weitere 2 h unter Argon im geschlossenen Gefäß bei 20°C gerührt (Farbwechsel nach Olivgrün), dann filtriert und das Filtrat 7 d unter Argon bei 5–7°C zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** werden abfiltriert, nacheinander mit 2-Propanol (p.a.), Wasser, 2-Propanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.25 g (33%).

Synthese von 2: Eine Mischung aus 0.22 g (0.50 mmol) $(\text{NEt}_4)\text{ReS}_4$, 1.0 g (5.3 mmol) CuI und 2.0 g (4.3 mmol) $(\text{PPh}_4)\text{I}$ wird in 200 mL Dichlormethan (p.a.) 2 h im geschlossenen Gefäß unter Argon gerührt. Nach Filtration wird das grünbraune Filtrat mit 200 mL Tetrahydrofuran (p.a.) versetzt und 10–15 d im geschlossenen Gefäß unter Argon bei 20°C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** werden abfiltriert, nacheinander mit 2-Propanol (p.a.), Wasser, 2-Propanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.15 g (17%).

Röntgen-Strukturanalyse: Die Messungen (vgl. Tabelle 1) wurden mit einem Syntex-P2₁-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung) durchgeführt. Im Kristallverband von **1** und **2** konnten wegen der starken Fehlordnung nicht alle C- und Cl-Atome der Kationen und der Lösungsmittelmoleküle lokali-

Tabelle 1. Mess- und Verfeinerungsparameter für **1** und **2**.

Raumgruppe	Pnmm	Pnmm
a [pm]	2226.8(9)	2358.2(5)
b [pm]	1656.7(7)	1678.7(5)
c [pm]	1255.5(5)	1295.6(3)
V [10 ⁶ pm ³]	4631.6	5128.9
Z	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g·cm ⁻³]	2.12	2.34
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm ⁻¹]	98.37	78.82
2 θ -Bereich [°]	4–50	4–50
Zahl der unabhängigen Reflexe	1656 ($F_0 > 4.5\sigma(F_0)$)	1835 ($F_0 > 6.5\sigma(F_0)$)
$R = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	0.092	0.119

siert werden. Diese Fehlordnung führt auch zu zum Teil verfälschten Temperaturparametern für die Atome des Anions. Die aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54205, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 20. September 1989 [FC 173]

[1] R. Jostes, A. Müller, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 164 (1988) 211.

[2] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.*

10 (1981) 455; A. Müller, *Polyhedron* 5 (1986) 323; A. Müller, E. Diemann, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Vol. II, Chap. 16.3, Pergamon Press, Oxford (1987); W. Eltner, M. Breyse, M. Lacroix, C. Leclercq, M. Vrinat, A. Müller, E. Diemann, *Polyhedron* 7 (1988) 2405; H. Topsøe, B. S. Clausen, N.-Y. Topsøe, E. Pedersen, W. Niemann, A. Müller, H. Bögge, B. Lengeler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 2157.

[3] a) A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 76 (1983) L245; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 98 (1986) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 990.

[4] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 554 (1987) 61; b) C. D. Scattergood, C. D. Garner, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* 132 (1987) 161.

[5] IR-Spektrum (Festkörper, CsI-Pressling): **1** $\nu(\text{Re-S}) = 445$ (s) cm^{-1} ; **2**: $\nu(\text{Re-S}) = 446$ (s) cm^{-1} .

[6] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 91.