

Schwefelverbrückte Kupferkomplexe mit Farbstoffliganden

Olaf Fuhr^{a,*} und Dieter Fenske^{a,b}

Karlsruhe, ^a Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie und ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 2004.

Inhaltsübersicht. In einer dreistufigen Synthese wird der Farbstoff $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SSiMe}_3$ (**1**) (azo-SSiMe₃) hergestellt, der mit Kupfer(I)chlorid unter Me_3SiCl -Abspaltung zu verschiedenen schwefelverbrückten Komplexen reagiert. In Abhängigkeit von der Anwesenheit unterschiedlicher Phosphanliganden werden die Verbindungen $[\text{Cu}_2(\text{S}-\text{azo})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**2**), $[\text{Cu}_2(\text{S}-\text{azo})_2(\text{PnPr}_3)_3]$ (**3**) und $[\text{Cu}_3(\text{S}-\text{azo})_3(\text{PPh}_3)_4]$ (**4**) erhalten. Diese sowie auch der silylierte Farbstoff **1** konnten in einkristalliner Form isoliert und charakterisiert werden (**1**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 769,2(2)$ pm, $b = 943,0(2)$ pm, $c = 1419,4(3)$ pm, $\alpha = 89,09(3)^\circ$, $\beta = 76,40(3)^\circ$, $\gamma =$

$87,40(3)^\circ$, $Z = 2$; **2**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1142,3(2)$ pm, $b = 2233,7(5)$ pm, $c = 2391,8(5)$ pm, $\beta = 102,84(3)^\circ$, $Z = 4$; **3**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1076,0(2)$ pm, $b = 1858,4(4)$ pm, $c = 3284,1(7)$ pm, $\beta = 95,10(3)^\circ$, $Z = 4$; **4**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1353,9(3)$ pm, $b = 1615,8(3)$ pm, $c = 29966,6(3)$ pm, $\alpha = 92,24(3)^\circ$, $\beta = 97,48(3)^\circ$, $\gamma = 98,83(3)^\circ$, $Z = 2$). Die UV-VIS-Spektren von **1–4** werden dominiert von der starken Absorption durch die Diethylamino-azobenzol-Gruppe. Im Vergleich zu **1** zeigen **2** und **3** eine starke, **4** eine etwas schwächere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums.

Sulfur Bridged Copper Complexes with dye Ligands

Abstract. By a three step synthesis the dye $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SSiMe}_3$ (**1**) (azo-SSiMe₃) can be prepared, which reacts with copper(I) chloride under the cleavage of Me_3SiCl forming different sulphur bridged complexes. Depending on the presence of different phosphine ligands the compounds $[\text{Cu}_2(\text{S}-\text{azo})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**2**), $[\text{Cu}_2(\text{S}-\text{azo})_2(\text{PnPr}_3)_3]$ (**3**) and $[\text{Cu}_3(\text{S}-\text{azo})_3(\text{PPh}_3)_4]$ (**4**) can be obtained. These as well as the silylated dye **1** could be isolated and characterised as single crystals (**1**: space group $P\bar{1}$, $a = 769,2(2)$ pm, $b = 943,0(2)$ pm, $c = 1419,4(3)$ pm, $\alpha = 89,09(3)^\circ$, $\beta = 76,40(3)^\circ$, $\gamma = 87,40(3)^\circ$, $Z = 2$; **2**: space group $P2_1/c$, $a = 1142,3(2)$ pm, $b = 2233,7(5)$ pm, $c =$

$2391,8(5)$ pm, $\beta = 102,84(3)^\circ$, $Z = 4$; **3**: space group $P2_1/c$, $a = 1076,0(2)$ pm, $b = 1858,4(4)$ pm, $c = 3284,1(7)$ pm, $\beta = 95,10(3)^\circ$, $Z = 4$; **4**: space group $P\bar{1}$, $a = 1353,9(3)$ pm, $b = 1615,8(3)$ pm, $c = 29966,6(3)$ pm, $\alpha = 92,24(3)^\circ$, $\beta = 97,48(3)^\circ$, $\gamma = 98,83(3)^\circ$, $Z = 2$). The UV-VIS spectra of **1–4** are dominated by a strong absorption of the diethylamino azobenzene group. Compared to **1** compounds **2** and **3** show a strong bathochromic shift of the absorption maximum, **4** shows a weaker shift.

Keywords: Copper sulfur complexes; Azo compounds; Crystal structures

1 Einleitung

Auf dem Gebiet der chalcogenverbrückten Kupfercluster wurde in den letzten Jahren eine enorme Anzahl verschiedener Verbindungen synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert [1]. Der größte in dieser Substanzklasse beschriebene Cluster vereinigt 146 Metall- und 73 Selenatome in einem Molekül, wobei der Kupfer-Selen-Kern eine Größe von ca. 2,8 nm aufweist [2]. Die Ligandenhülle dieses Clusters, die verhindert, dass die Bildungsreaktion bis zur Entstehung der binären Phase fortschreitet, besteht ausschließlich aus Triphenylphosphan-Molekülen. Sowohl aus dem Bereich der Kupfer- als auch beispielsweise der Cadmiumchalcogenid-Cluster sind aber auch Verbindungen bekannt, in denen die Ligandenhülle zusätzlich zu Phosphanen aus organischen Gruppen gebildet wird, die kovalent an Chalcogenatome des Clusterkerns gebunden sind [3].

In Arbeitsgruppen, die sich mit der Erforschung von Nanopartikeln befassen, werden in jüngster Zeit verschiedenartige Versuche unternommen, in deren Hülle unterschiedlich funktionalisierte Liganden einzuführen. Beispielsweise können diese Partikel durch Zugabe polarer Liganden wasserlöslich [4], über passende DNA-Sequenzen agglomeriert [5] oder deren optische und elektronische Eigenschaften durch Farbstoffmoleküle variiert werden [6].

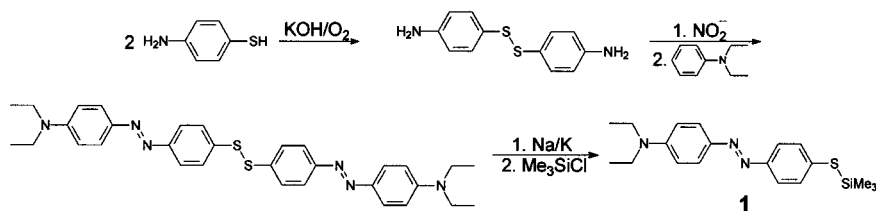
In einem kürzlich erschienenen Beitrag berichteten wir über die Einführung schwefelfunktionalisierter Phosphane in die Ligandenhülle verschiedener Kupferselenid-Cluster [7]. Im vorliegenden Artikel ist die Synthese mehrkerniger Kupferkomplexe, die Farbstoffmoleküle in der Ligandenhülle aufweisen, beschrieben. Weiterhin werden die Absorptionsspektren der neuen Verbindungen diskutiert.

2 Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend Schema 1 lässt sich der schwefelfunktionalisierte, silylierte Azofarbstoff $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SSiMe}_3$ (**1**) (azo-SSiMe₃) in einer dreistufigen Synthese darstellen.

* Dr. O. Fuhr

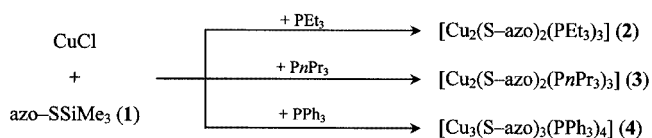
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie
Postfach 36 40, D-76021 Karlsruhe
FAX: +49-(0)7247-826368
E-Mail: olaf.fuhr@int.fzk.de



Scheme 1

Im ersten Schritt wird 4-Aminothiophenol durch Luft-sauerstoff zum Disulfid oxidiert. Dieses wird an beiden Aminogruppen diazotiert und mit N,N-Diethylanilin gekuppelt. Die Dischwefelbrücke des erhaltenen Farbstoffdimers lässt sich mit Natrium-Kalium-Legierung spalten, und anschließend kann durch Zugabe von Trimethylchorsilan das Schwefelatom silyliert werden.

Reaktionen von azo-SSiMe₃ (**1**) mit Kupfer(I)chlorid führen entsprechend Schema 2 unter Me₃SiCl-Abspaltung je nach Verwendung unterschiedlicher Phosphane zu den Komplexen **2–4**, die alle in einkristalliner Form direkt aus den Reaktionslösungen erhalten werden können.



Scheme 2

Kristallstrukturen von **1–4**

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten¹⁾ von **1–4**.

Der silylierte Azofarbstoff **1** (Abbildung 1) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. An das Schwefelatom S1 sind eine Trimethylsilylgruppe (S1-Si1 216,3(1) pm) und eine 4'-Diethylamino-azobenzol-Einheit (S1-C1 178,9(2) pm) gebunden. Der Bindungswinkel am Schwefelatom beträgt 98,46(6)° (in PhSSiPh₃ werden für die Bindungen S-Si 215,6 pm, S-C 177,9 pm und den Winkel Si-S-C 99,5° gefunden [8]). Die Bindungslängen innerhalb der Azobenzoleinheit und auch die planare Koordination von N3 entsprechen dem, was auch in ähnlichen Farbstoffmolekülen gefunden wird, wohingegen die auffällig starke Verdrehung der beiden Phenylringe ungewöhnlich ist [9]. Die Torsionswinkel C5-C4-N1-N2 und C8-C7-N2-N1 betragen 23,3(2)° bzw. 15,1(2)°. Derartige Abweichungen von der Planarität und damit Störung der Delokalisation des π -Systems werden in der Regel dann beobachtet, wenn einer der Phenylringe in 2-Position einen sperrigen Substituenten trägt [10]. In **1** können allerdings nur intermolekulare Packungseffekte für die Abweichung von der Planarität verantwortlich sein.

Bei Verbindung **2**, deren Molekülstruktur im oberen Teil von Abbildung 2 wiedergegeben ist, handelt es sich um einen zweikernigen Kupferkomplex, der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die beiden Kupferatome werden durch die Schwefelatome der Farbstoffliganden zu einem viergliedrigen, gefalteten Ring verbrückt (Faltungswinkel 142,9°, bezogen auf die Cu-Cu-Achse). Die Cu-S-Abstände liegen zwischen 226,3(2) und 256,5(2) pm, und die beiden Farbstoffliganden sind bezogen auf den Cu₂S₂-Ring *cis*-ständig; ihre Bindungslängen entsprechen den in **1** gefundenen. Allerdings sind in **2** die Azobenzoleinheiten praktisch planar. An das Kupferatom Cu1 koordiniert desweiteren ein Phosphanligand (Cu1-P1 218,3(2) pm), an Cu2 zwei (Cu2-P2 228,1(2), Cu2-P3 223,0(2) pm), so dass ersteres eine trigonal planare, letzteres eine verzerrt tetraedrische Koordination hat. Ein derartiges Koordinationsmuster wird auch in den Verbindungen [Cu₂(SC₁₀H₇)₂(PPh₃)₃] [11] und [Cu₂Cl₂(PPh₃)₃] gefunden [12]. Die Cu-P-Abstände in diesen Verbindungen stimmen gut mit denen in **2** überein; allerdings ist der zentrale Vierring in beiden Beispielen planar. Ein ebener Vierring findet sich auch in der Verbindung [Cu₂(SPh)₂(PPh₃)₄], die statt drei vier Phosphanliganden aufweist [13].

Der zweikernige Komplex **3** (Abb. 2 unten) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie in **2** bilden die beiden Kupfer- und die beiden Schwefelatome einen viergliedrigen Ring (Cu-S: 230,1(1)–248,2(1) pm), der allerdings in diesem Falle planar ist. Ein weiterer Unterschied zu **2** besteht darin, dass die Farbstoffliganden in **3** *trans*-ständig angeordnet sind, wobei sich auch hier die Bindungslängen nicht vom freien Farbstoff **1** unterscheiden. Die Phenylringe der an S1 gebundene Azobenzoleinheit sind wie in **1** etwas gegeneinander verdreht, wohingegen die an S2 gebundene Gruppe nahezu planar ist. Die Kupferatome sind auch hier durch einen bzw. zwei Phosphanliganden koordiniert.

Die trotz annähernd gleicher Zusammensetzung – Austausch von PEt₃ gegen PnPr₃ – doch deutlichen Unter-

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der CCDC-Hinterlegungsnummern 244997 – 245000 und der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1 Kristallographische Daten von **1–4**. Die Datensammlung wurde mit einem Flächendetektor STOE IPDS 2 durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELX-97^{a)}; Molekülbilder wurden mit dem Programm Diamond 2.1 und anschließender Überarbeitung mit PAINT SHOP PRO erstellt^{b)}.

Verbindung	1	2 · 1/2 C ₆ H ₆	3	4 · 2 THF · 1/2 C ₇ H ₁₆
Zusammensetzung	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ SSi	C ₅₃ H ₈₄ Cu ₂ N ₆ P ₃ S ₂	C ₅₉ H ₉₉ Cu ₂ N ₆ P ₃ S ₂	C _{131,5} H ₁₃₈ Cu ₃ N ₉ O ₂ P ₄ S ₃
Molmasse/g/mol	357,59	1089,37	1176,55	2287,19
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P1
Zahl der Formeleinheiten	2	4	4	2
Meßtemperatur/K	200	200	200	200
Gitterkonstanten/pm °	a	1142,3(2)	1076,0(2)	1353,9(3)
	b	943,0(2)	1858,4(4)	1615,8(3)
	c	1419,4(3)	2391,8(5)	2966,6(6)
	α	89,09(3)		92,24(3)
	β	76,40(3)	102,84(3)	97,48(3)
	γ	87,22(3)		98,83(3)
Zellvolumen/Å ³	999,5(3)	5950(2)	6540(2)	6347(2)
Röntgenographische Dichte/g/cm ³	1,188	1,216	1,195	1,197
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	0,227	0,903	0,826	0,650
Meßbereich 2θ/°	1,48–28,27	1,26–26,55	1,25–26,01	1,28–25,11
F(000)	384	2316	2520	2402
Zahl der gemessenen Reflexe	8832	23458	22911	41000
Zahl der unabhängigen Reflexe	4512 [R _{int} = 0,0506]	11281 [R _{int} = 0,1161]	10547 [R _{int} = 0,0440]	20907 [R _{int} = 0,0832]
Unabh. Reflexe mit F ₀ > 4σ(F ₀)	3913	5818	6192	8822
Verfeinerte Parameter	325	596	697	1336
GooF	1,043	1,271	0,887	0,834
R1-Wert (beobachtete Reflexe)	0,0441	0,0733	0,0427	0,0652
wR2-Wert (alle Reflexe)	0,1289	0,2466	0,1120	0,1988
Max./min. Restelektronendichte/e Å ⁻³	0,278/–0,445	0,860/–1,577	0,401/–0,373	0,738/–0,790

^{a)} G. Sheldrick et al., "Program for Crystal Structure Determination", University of Cambridge, England, 1997.

^{b)} K. Brandenburg, DIAMOND 2.1d, Visual Crystal Structure Information System, Bonn, 2000; PAINT SHOP PRO 7AE, Jasc Software Inc., 2000.

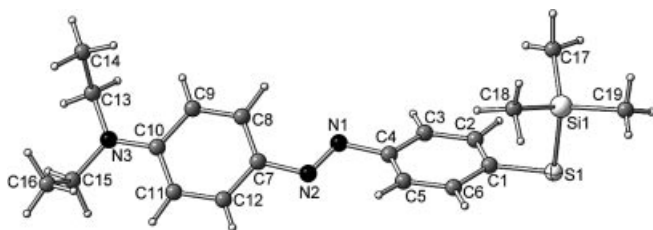


Abb. 1 Molekülstruktur von **1** im Kristall, ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/°.

1: Si1-Si1 216,28(9), Si1-C1 178,9(2), N1-C4 142,3(2), N1-N2 126,4(2), N2-C7 141,3(2), N3-C10 137,3(2), N3-C13 146,9(2), N3-C15 145,7(2), Si1-S1-C1 98,46(6), N2-N1-C4 113,7(1), N1-N2-C7 113,8(1), C10-N3-C13 121,1(1), C10-N3-C15 121,2(1), C13-N3-C15 117,6(1).

schiede in der Festkörperstruktur von **2** und **3** lassen sich nur durch Packungseffekte erklären. Man erkennt daran, welchen großen Einfluss Phosphanliganden auf die Struktur chalcogenverbrückter Kupfer(I)komplexe haben können.

Im Falle des Triphenylphosphans wird die dreikernige Verbindung **4** gebildet, die in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Formeleinheiten und vier THF- und einem *n*-Heptan-Molekül pro Elementarzelle kristallisiert. Die Kupfer- und Schwefelatome bilden einen sechsgliedrigen Ring, der Twist-Konformation aufweist. Die Cu-S-Bindungslängen liegen in einem engen Bereich zwischen 226,5(2) und 240,1(2) pm, während die Cu-S-Cu-Winkel stark variieren: an S1 91,91(7)°, S2 112,48 (7)°, S3 128,22(8)°. Die beiden

an S1 und S3 gebundenen Farbstoffeinheiten befinden sich *cis*-ständig auf der einen, die dritte zu diesen *trans*-ständig auf der anderen Ringseite. Eine von Dance et al. beschriebene Verbindung, [Cu₃(SPh)₃(PPh₃)₄], weist in Konformation und Bindungsparametern eine sehr gute Übereinstimmung mit **4** auf [14]. Zwei der Azobenzoleinheiten in **4** sind wiederum etwas in sich verdreht, während die dritte (an S3) nahezu planar ist. Für die Kupferatome ergibt sich durch Bindung an ein oder zwei Phosphanliganden abermals entweder trigonal planare (Cu1, Cu2) oder verzerrt tetraedrische Koordination (Cu3).

UV-VIS-Spektren von **1–4**

Abbildung 4 zeigt die Absorptionsspektren von Dichlormethanolösungen der zuvor kristallin isolierten Verbindungen **1–4**.

Bei dem silylierten Farbstoff **1** handelt es sich um eine orangefarbene Verbindung mit einer starken Absorptionsbande bei 432 nm; weiterhin beobachtet man im Spektrum zwei schwache Banden bei 316 und 262 nm.

2 und **3** sind wesentlich intensiver gefärbt als der Ausgangsstoff **1**. Die Farbe von **2** als Feststoff ist ein kräftiges Rot, **3** ist tief dunkelrot. Auch die Lösungsspektren von **2** und **3** sind praktisch gleich, mit einem Absorptionsmaximum bei 476 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 44 nm im Vergleich zu **1** entspricht und womit sich die deutlich veränderte Farbe erklären lässt. Weiterhin zeigen die beiden Spektren eine schwache Bande bei 325 nm und

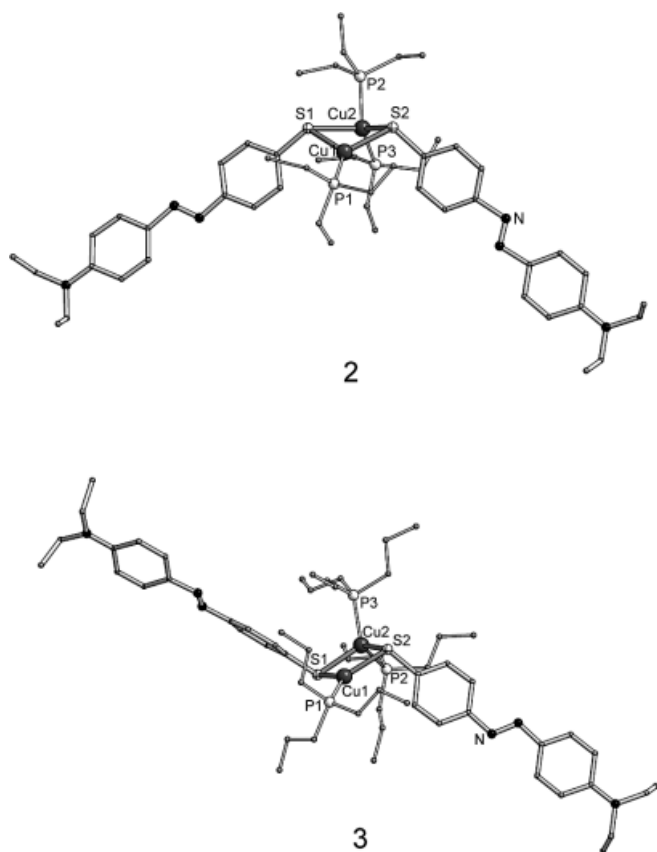


Abb. 2 Molekülstrukturen von **2** (oben) und **3** (unten) im Kristall, ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/°.

2: Cu1-S1 226,3(2), Cu1-S2 234,8(2), Cu1-P1 218,3(2), Cu2-S1 256,5(2), Cu2-S2 236,1(2), Cu2-P2 228,1(2), Cu2-P3 223,0(2), S1-Cu1-S2 107,00(7), S1-Cu1-P1 124,96(9), S2-Cu1-P1 126,66(8), S1-Cu2-S2 97,55(7), S1-Cu2-P2 93,70(8), S1-Cu2-P3 121,26(9), S2-Cu2-P2 101,41(7), S2-Cu2-P3 116,6(1) P2-Cu2-P3 121,39(9), Cu1-S1-Cu2 68,37(6), Cu1-S1-C1 111,2(2), Cu2-S1-C1 124,5(2), Cu1-S2-Cu2 70,68(6), Cu1-S2-Cu17 109,7(3), Cu2-S2-Cu17 114,3(2).

3: Cu1-S1 231,8(1), Cu1-S2 230,1(1), Cu1-P1 223,6(1), Cu2-S1 239,4(1), Cu2-S2 248,2(1), Cu2-P2 225,6(1), Cu2-P3 225,3(1), S1-Cu1-S2 109,88(4), S1-Cu1-P1 124,36(5), S2-Cu1-P1 125,74(5), S1-Cu2-S2 101,65(4), S1-Cu2-P2 104,93(4), S1-Cu2-P3 115,36(4), S2-Cu2-P2 111,24(5), S2-Cu2-P3 98,93(4), P2-Cu2-P3 122,71(4), Cu1-S1-Cu2 74,91(4), Cu1-S1-C1 108,5(1), Cu2-S1-C1 113,3(1), Cu1-S2-Cu2 73,54(4), Cu1-S2-C17 107,5(1), Cu2-S2-C17 117,4(1).

eine Schulter im Bereich von 265 nm. Vermutlich ist die stärkere Absorption von **2** und **3** verglichen mit **1** im kurzwelligen Bereich auf den Cu₂S₂-Kern der Komplexe zurückzuführen.

Verbindung **4** ist als Reinsubstanz orangefarben; das Absorptionsmaximum liegt bei 458 nm, 24 nm bathochrom verschoben im Vergleich zu **1**. Außerdem erkennt man eine Schulter bei ca. 320 nm und eine weitere intensive Bande bei 265 nm. Die starke Absorption im kurzwelligen Spektralbereich lässt sich sowohl auf den Cu₃S₃-Komplektern als auch die Phenylgruppen der PPh₃-Liganden zurückführen. Auffällig ist, dass in **4** ein geringerer bathochromer Effekt beobachtet wird als in **2** und **3**.

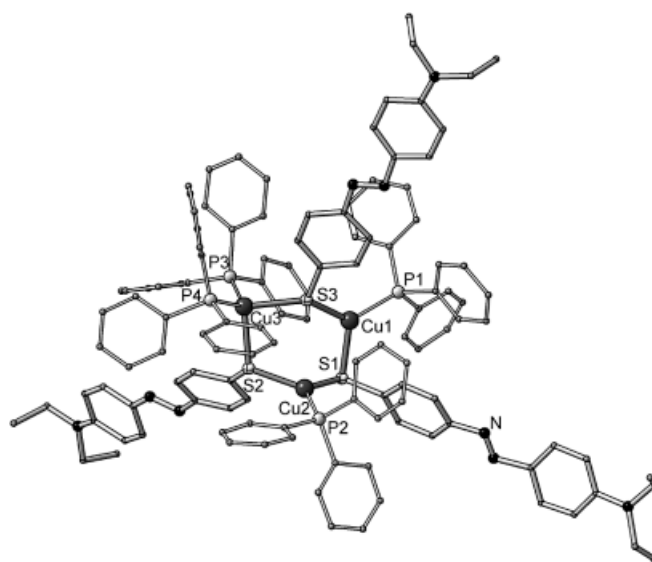


Abb. 3 Molekülstruktur von **4** im Kristall, ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/°.

4: Cu1-S1 231,6(2), Cu1-S3 226,5(2), Cu2-S1 225,5(2), Cu2-S2 227,9(2), Cu3-S2 238,9(2), Cu3-S3 240,1(2), Cu1-P1 225,8(2), Cu2-P2 223,7(2), Cu3-P3 229,0(2), Cu3-P4 228,5(2), S1-Cu1-S3 113,52(7), S1-Cu1-P1 118,35(8), S3-Cu1-P1 128,13(8), S1-Cu2-S2 115,68(7), S1-Cu2-P2 123,06(8), S2-Cu2-P2 121,15(8), S2-Cu3-S3 92,60(7), S2-Cu3-P3 113,94(7), S2-Cu3-P4 104,65(8), S3-Cu3-P3 106,02(8), S3-Cu3-P4 116,50(7), P3-Cu3-P4 119,97(8), Cu1-S1-Cu2 91,91(7), Cu1-S1-C1 100,2(2), Cu2-S1-C1 109,2(2), Cu2-S2-Cu3 112,48(7), Cu2-S2-C17 114,6(3), Cu3-S2-C17 109,8(3), Cu3-S3-Cu1 128,22(8), Cu1-S3-C33 112,2(2), Cu3-S3-C33 117,2(2).

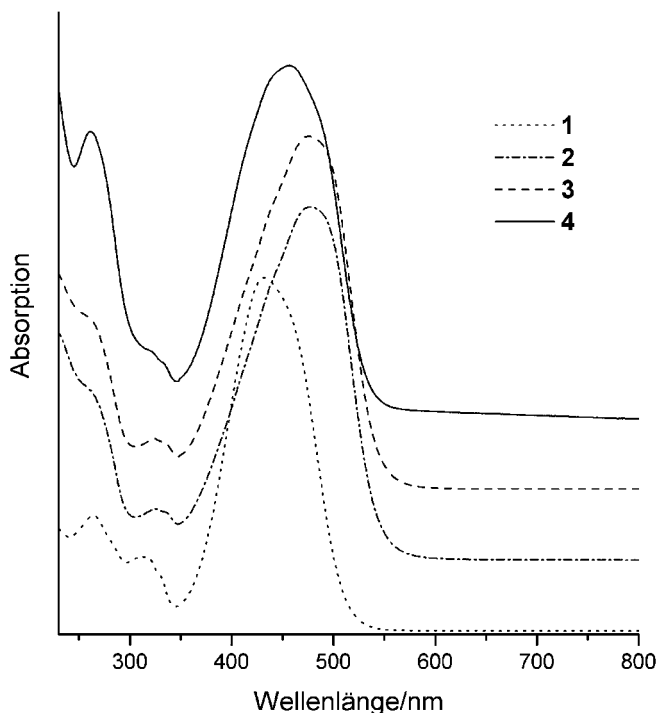


Abb. 4 Absorptionsspektren der Verbindungen **1–4** (aufgenommen in Dichlormethan).

3 Experimenteller Teil

Soweit nicht anders angegeben, erfolgten alle Reaktionen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit N₂ als Schutzgas. THF, DME, Benzol und Toluol wurden über Natrium mit Benzophenon, *n*-Pentan und *n*-Heptan über LiAlH₄ und Dichlormethan über P₄O₁₀ getrocknet. PPh₃, 4-Aminothiophenol, N,N-Diethylanilin, Kuper(I)chlorid und Trimethylchlorosilan wurden von kommerziellen Quellen (SIGMA-ALDRICH) bezogen, wobei CuCl durch Waschen mit konz. Salzsäure gereinigt und Me₃SiCl vor Verwendung destilliert wurden. PEt₃ und PnPr₃ wurden nach gängigen Verfahren mittels Grignard-Reaktionen [15] hergestellt. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurden mit einem DPX ADVANCE 300 Spektrometer der Firma BRUKER, IR-Spektren als KBr-Pressling mit einem FT-IR-Spektrometer SPECTRUM GX von PERKIN ELMER aufgenommen.

Darstellung von Et₂N–C₆H₄–NN–C₆H₄–SSiMe₃ (1)

22,5 g (0,18 mol) 4-Aminothiophenol werden unter Zugabe von 11,2 g (0,2 mol) KOH in 100 ml Wasser gelöst und einen Tag an der Luft gerührt. Das gebildete Dimer wird abfiltriert und aus MeOH umkristallisiert; Ausbeute 20 g (90 %).

5,74 g (23 mmol) des Dimers werden in 25 ml halbkonzentrierter Salzsäure suspendiert und bei ca. 3 °C mit einer Lösung von 3,19 g (46 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung lässt man unter heftigem Rühren bei ca. 8 °C in eine Lösung von 7,3 ml (46 mmol) N,N-Diethylanilin in ca. 100 ml verd. Salzsäure fließen. Durch Zugabe von Na₂CO₃ wird das Farbstoffdimer (azo–SS–azo) zunächst gefällt, dann in Methylchlorid aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet und durch Entfernen der Lösungsmittels als roter Feststoff erhalten. Ausbeute 10,3 g (78 %).

Im letzten Syntheseschritt, der unter Luftausschluss durchgeführt wird, werden 7,4 g (13 mmol) des Farbstoffdimers in 100 ml DME mit 1 ml (28,5 mmol) Natrium-Kalium-Legierung²⁾ versetzt und die erhaltene tiefrote Lösung 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Bei 0 °C werden langsam 3,8 ml (30 mmol) Me₃SiCl zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung aufhellt. Nach weiterem 3-stündigen Erhitzen auf 60 °C wird von ausgefallenem NaCl/KCl abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der erhaltene ölige Feststoff aus *n*-Pentan unter Zugabe von möglichst wenig Toluol umkristallisiert. Der silylierte Azofarbstoff azo–SSiMe₃ (1) wird in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Ausbeute 8,8 g (95 %).

C₁₉H₂₇N₃SSi, 357,59 g/mol; C 62,17 (ber. 63,82), H 7,16 (7,61), N 11,11 (11,75), S 8,03 (8,97) %.

¹H-NMR-Spektrum/ppm: 0,32 (9H, s), 1,25 (6H, t), 3,47 (4H, q), 6,74 (2H, d), 7,51 (2H, d), 7,74 (2H, d), 7,86 (2H, d);

IR-Spektrum/cm⁻¹: 2971 (m), 1600 (vs), 1560 (w), 1516 (s), 1481 (w), 1445 (w), 1404 (m), 1391 (m), 1355 (m), 1312 (w), 1271 (m), 1250 (w), 1195 (w), 1155 (m), 1139 (vs), 1095 (w), 1078 (w), 1009 (w), 832 (m), 729 (w), 538 (w).

Darstellung von [Cu₂(S–azo)₂(PEt₃)₃] (2)

71 mg (0,71 mmol) Kupfer(I)chlorid werden durch Zugabe von 0,15 ml (1,06 mmol) Triethylphosphan in einer Mischung aus 20 ml *n*-Heptan und 1 ml Benzol gelöst. Zugabe von 253 mg (0,71 mmol)

azo–SSiMe₃ (1) führt zunächst zur Bildung eines öligen Niederschlags, der durch gelindes Erwärmen vollständig in Lösung gebracht werden kann. Innerhalb von 12 Stunden kristallisiert das Produkt als 2 · 1/2 C₆H₆ in Form roter Rauten aus. Ausbeute: 0,19 g (49 %).

C₅₃H₈₄Cu₂N₆P₃S₂, 1089,37 g/mol; C 57,61 (ber. 58,43), H 7,78 (7,77), N 7,64 (7,71), S 5,63 (5,89) %.

IR-Spektrum/cm⁻¹: 2964 (m), 2930 (m), 2873 (m), 1600 (vs), 1577 (s), 1551 (m), 1514 (s), 1471 (m), 1401 (m), 1377 (m), 1351 (s), 1270 (m), 1247 (m), 1196 (m), 1151 (s), 1079 (s), 1035 (w), 1008 (m), 832 (s), 766 (w), 726 (w), 536 (w).

Darstellung von [Cu₂(S–azo)₂(PnPr₃)₃] (3)

100 mg (1 mmol) Kupfer(I)chlorid werden in 20 ml *n*-Heptan suspendiert und durch Versetzen mit 0,3 ml (1,5 mmol) Tri-*n*-propylphosphan in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 357 mg (1 mmol) azo–SSiMe₃ kristallisiert Verbindung 3 innerhalb von 12 Stunden in Form dunkelroter Plättchen aus. Ausbeute: 0,32 g (54 %).

C₅₉H₉₉Cu₂N₆P₃S₂, 1176,55 g/mol; C 60,12 (ber. 60,23), H 8,47 (8,48), N 6,82 (7,14), S 5,31 (5,45) %.

IR-Spektrum/cm⁻¹: 2957 (m), 2929 (m), 2869 (m), 1600 (vs), 1576 (s), 1550 (w), 1514 (m), 1468 (w), 1402 (m), 1376 (w), 1350 (m), 1268 (m), 1246 (w), 1197 (w), 1151 (s), 1078 (s), 824 (w), 728 (w), 539 (w).

Darstellung von [Cu₃(S–azo)₃(PPh₃)₄] (4)

Eine Lösung von 127 mg (1,27 mmol) Kupfer(I)chlorid, 670 mg (2,55 mmol) Triphenylphosphan und 456 mg (1,27 mmol) azo–SSiMe₃ in 20 ml THF wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 30 ml *n*-Heptan versetzt. Bei –30 °C kristallisiert das Produkt innerhalb von 2 Tagen in Form orangefarbener Kristalle als 4 · 2 THF · 1/2 C₇H₁₆. Ausbeute: 0,58 g (60 %).

C_{131,5}H₁₃₈Cu₃N₉O₂P₄S₃, 2287,19 g/mol; C 68,92 (ber. 69,05), H 5,55 (6,08), N 5,63 (5,51), S 4,30 (4,21) %.

IR-Spektrum/cm⁻¹: 3049 (w), 2969 (w), 1599 (vs), 1577 (m), 1552 (w), 1513 (m), 1473 (w), 1433 (m), 1402 (w), 1375 (w), 1354 (m), 1311 (w), 1269 (m), 1244 (w), 1195 (w), 1151 (m), 1137 (s), 1093 (w), 1077 (m), 1008 (w), 834 (w), 819 (w), 741 (m), 693 (s), 520 (m), 504 (w), 489 (w).

Literatur

- [1] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2, 279–317.
- [2] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1364–1367, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303–1305.
- [3] a) M. Bettenhausen, A. Eichhöfer, D. Fenske, M. Semmelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 593–601; b) S. Behrens, M. Bettenhausen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2874–2876, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2797–2799.
- [4] G. Schmid, M. Bäumle, N. Beyer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 187–189, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 181–183.
- [5] D. Zanchet, C. M. Micheel, W. J. Parak, D. Gerion, S. C. Williams, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **2002**, B106, 11758–11763.
- [6] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Vegge, D. N. Reinhoudt, M. Möller, D. I. Gittins, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 203002.

²⁾ Die verwendete Legierung besteht aus 54,8 mol% Natrium und 45,2 mol% Kalium und besitzt damit eine durchschnittliche Molmasse von 30,3 g/mol und eine Dichte von 0,86 g/ml.

- [7] O. Fuhr, A. Meredith, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4091–4094.
- [8] C. R. Lucas, M. J. Newlands, E. J. Gable, F. L. Lee, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 898–902.
- [9] a) A. Whitaker, *J. Cryst. Spec. Res.* **1992**, *22*, 151–155; b) W. H. Ojala, E. A. Sudbeck, L. K. Lu, T. I. Richardson, R. E. Lovrien, W. B. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2131–2142; c) A. R. Kennedy, M. P. Hughes, M. L. Monaghan, E. Staunton, S. J. Teat, W. E. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2199–2205; d) A. Ružanžička, A. Lyčka, R. Jambor, P. Novák, L. Čišarová, M. Holčapek, M. Erben, J. Holeček, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 168–174.
- [10] D.-C. Zhang, Z.-H. Fei, T.-Z. Zhang, Y.-Q. Zhang, K.-B. Yu, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1647–1648.
- [11] K. L. Tang, X. L. Jin, Y. Lu, Y. L. Long, P. Cui, Y. Q. Tang, *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 866–870.
- [12] D. F. Lewis, S. J. Lippard, P. S. Welcker, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3805–3807.
- [13] I. G. Dance, P. J. Guernsey, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2883–2887.
- [14] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, M. L. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 546–548.
- [15] H. Krautscheid, Dissertation, Univ. Karlsruhe, 1991.