

NOTIZEN

**Die Kristallstruktur von
[Cu^ICu₂^{II}(CN)₄(N₂S')₂]SCN
(N₂S' = 1-Thia-4,7-diazacyclononan)**

Crystal Structure of
[Cu^ICu₂^{II}(CN)₄(N₂S')₂]SCN
(N₂S' = 1-Thia-4,7-diazacyclononane)

Klaus Wasielewski und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der
Westfälischen Wilhelms-Universität,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-W-4400 Münster

Z. Naturforsch. **47b**, 1795–1797 (1992);
eingegangen am 28. Juli 1992

Copper Complexes, Macrocyclic Ligands,
Crystal Structure

The polynuclear complex
[Cu^ICu₂^{II}(CN)₄(N₂S')₂]SCN was obtained by gel
diffusion of the sodium salt of 4,7-Bis(dithio-
carboxylato)-1-thia-4,7-diazacyclononane and
K₃Cu(CN)₄. Its structure consists of an infinite
band of edge-sharing Cu^I(Cu^{II})₄ tetrahedra, where
the Cu^I and Cu^{II} ions are connected *via* CN⁻
bridges. Cu^{II} is additionally coordinated by the
N₂S' macrocycle 1-thia-4,7-diazacyclononane.
Crystal data: monoclinic, space group C2/c, *a* =
1936.6(4), *b* = 1287(3), *c* = 1337(2) pm, β =
133.07(2)°, *Z* = 4, 2336 reflections, 203 param-
eter, *R* (*R*_w) = 0.027 (0.031).

1. Einleitung

Zwei- und mehrkernige Metallkomplexe finden gegenwärtig wegen ihrer potentiellen Bedeutung als Modelle für Elektronenübertragungsreaktionen in Metalloproteinen große Aufmerksamkeit [1]. Wir versuchten durch Funktionalisierung des makrocyclischen Liganden 1-Thia-4,7-diazacyclononan (N₂S') polyfunktionale Liganden zu gewinnen, die zur Bildung mehrkerniger Homo- und Heterometallkomplexe fähig sein könnten. In diesem Zusammenhang haben wir den Liganden 4,7-Bis(dithiocarboxylato)-1-thia-4,7-diazacyclononan dargestellt. Versuche, von ihm Komplexe zu erhalten, führten allerdings meist zu wenig definierten, unlöslichen Niederschlägen. Mit der Methode der Geldiffusion erhielten wir aber aus einer

Lösung des Liganden und einer Lösung von K₃Cu(CN)₄ gut ausgebildete Kristalle. Die Analysendaten ließen keine Rückschlüsse auf die Struktur der neuen Verbindung zu. Das IR-Spektrum enthielt Banden bei 3240 und 3169 cm⁻¹, die NH- bzw. NH₂-Gruppen zugeordnet werden können, sowie zwei intensive Banden im ν (C≡N)-Bereich (bei 2090 und 2040 cm⁻¹). Zusammen mit einer Absorptionsbande bei 865 cm⁻¹ zeigte dies die Anwesenheit von CN⁻ und SCN⁻ an. Zur weiteren Charakterisierung haben wir daher eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, über deren Ergebnis wir hier berichten.

2. Experimentelles

Synthese

Der Ligand 4,7-Bis(dithiocarboxylato)-1-thia-4,7-diazacyclononan wurde wie von uns beschrieben dargestellt [2]. Die Darstellung des Kupfer(I,II)-Komplexes geschah wie folgt: Der untere Teil eines U-Rohrs wurde mit Silikagel abgesperrt, das man durch Mischen gleicher Volumina einer 0,68 M NaSiO₃-Lösung und 0,68 M HCl erhält. In die Schenkel wurde jeweils eine Lösung von 45 mg K₃Cu(CN)₄ und 0,17 g des Liganden (als Na₂-Salz) in 5 ml H₂O gegeben. Nach *ca.* einer Woche entstanden quaderförmige, dunkelbraune Kristalle.

Analyse: C₁₇H₂₈N₉S₃Cu₃ (646,3)

Ber. C 31,8 H 4,4 N 19,6%,

Gef. C 30,93 H 4,29 N 19,23%.

Strukturuntersuchung

C₁₇H₂₈N₉S₃Cu₃, *M* = 646,3, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit *a* = 1936,6(4), *b* = 1287(3), *c* = 1337(2) pm; β = 133,07(2)°; *V* = 2,435(1) nm³; *Z* = 4; Dichte_{ber} = 1,75 g/cm³; μ = 32 cm⁻¹. Mittels eines CAD4-Diffraktometers wurden an einem Kristall der Größe 0,4 × 0,4 × 0,7 mm die Intensitäten von 2857 Reflexen (4 ≤ 2 θ ≤ 54°) gemessen; davon waren 2336 unabhängig und genügten dem Kriterium *F*_o ≥

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56697, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. R. Mattes.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/1200-1795/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

4,0 σ (F_o). Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle H-Atome in Differenzsynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Mit 203 Parametern und dem Gewichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,0004 \cdot F_o^2$ wurden die *R*-Werte 0,027 bzw. (*R*_w) 0,031 erreicht⁺.

3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Verbindung enthält Cu^I und Cu^{II} im Verhältnis 1:2. Aus der Ladungsbilanz und der Besetzung der Punktlagen der Raumgruppe ergibt sich eine eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufen. Die Struktur stellt einen neuartigen Typ eines polynuklearen Komplexes dar. Cu^I, auf einer zweizähligen Drehachse liegend, ist verzerrt tetraedrisch von vier Cyanid-Ionen umgeben (s. Abb. 1). Die Cu–C-Winkel liegen zwischen 101,7(1) und 114,0(1)°. Die Cyanid-Ionen sind Brücken zu vier verschiedenen Cu^{II}-Ionen, an welche sie über die N-Atome koordiniert sind. Auf diese Weise entsteht ein unendliches Band aus quasi kantenverknüpften Cu^I(Cu^{II})₄-Tetraedern. Die Cu^I...Cu^{II}-Abstände betragen 507,7 und 503,2 pm. Die Ligandenbrücken sind nicht völlig linear. Die Bindungswinkel an den C- bzw. N-Atomen der CN⁻-Ionen betragen 166,4–172,4°. Die CN⁻-Ionen liegen daher außerhalb der Verbindungslinie Cu^I...Cu^{II}.

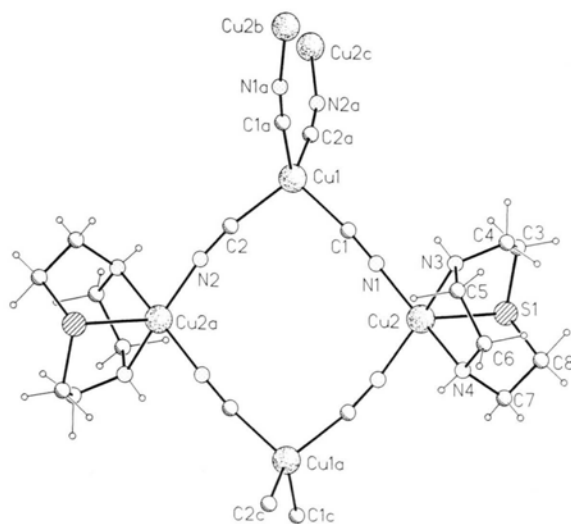


Abb. 1. Ausschnitt aus der polymeren Struktur des [Cu^ICu₂^{II}(CN)₄(N₂S)₂]⁺-Ions. (Cu^I und Cu^{Ia} liegen auf einer zweizähligen Achse.)

Tab. I. Wichtige Abstände (in pm) und Winkel (in Grad).

Cu(1)–C(1)	199,8(2)	C(1)–Cu(1)–C(2)	101,7(1)
Cu(1)–C(2)	198,8(3)	C(1)–Cu(1)–C(1a)	111,5(1)
C(1)–N(1)	114,6(3)	C(2)–Cu(1)–C(1a)	114,0(1)
N(1)–Cu(2)	195,9(2)	C(2)–Cu(1)–C(2a)	114,3(2)
C(2)–N(2)	114,4(4)	N(1)–Cu(2)–N(2b)	95,1(1)
N(2)–Cu(2a)	197,2(3)	N(1)–Cu(2)–S(1)	102,1(1)
Cu(2)–S(1)	255,6(2)	N(1)–Cu(2)–N(3)	90,8(1)
Cu(2)–N(3)	204,2(2)	S(1)–Cu(2)–N(3)	86,7(1)
Cu(2)–N(4)	203,5(2)	N(1)–Cu(2)–N(4)	169,2(1)
		S(1)–Cu(2)–N(4)	85,6(1)
Anion:		N(3)–Cu(2)–N(4)	82,0(1)
S(2)–C(9)	164,8(6)	S(1)–Cu(2)–N(2b)	107,9(1)
C(9)–N(5)	116,4(7)	N(3)–Cu(2)–N(2b)	162,7(1)
		N(4)–Cu(2)–N(2b)	89,7(1)

Das Cu^{II}-Ion ist, abgesehen von den N-Atomen der beiden CN⁻-Ionen, von den drei Donorzentren des makrocyclischen Liganden 1-Thia-4,7-diazacyclononan (N₂S) koordiniert. Die fünf Donor-Atome liegen vom Zentralatom aus gesehen an den Ecken einer quadratischen Pyramide, deren Spitze von der Thioethergruppe des Makrocyclus gebildet wird. Cu^{II} ist 21 pm aus der Basisfläche in Richtung dieser Gruppe herausgerückt. Der Cu–S-Abstand beträgt 244,6(2) pm. Er ist damit der kürzeste bisher beobachtete axiale Cu–S-Abstand in fünffach koordinierten Komplexen [2–5]. Die Cu–N-Abstände betragen 195,9(2) und 197,2(2) pm (Cyanid) bzw. 203,5(2) und 204,2(2) pm (Amin). In anderen Cu^{II}-Komplexen von 1-Thia-4,7-diazacyclononan, [Cu(N₂S)₂](NO₃)₂ und [Cu(N₂S)Br₂] liegen die Cu–N(Amin)-Abstände im Bereich von 202 bis 207 pm [6, 7]. Die Cu–S-Abstände betragen in den genannten Verbindungen 274,5(1) bzw. 256,7(3) pm und sind damit deutlich länger als im vorliegenden Fall. Ein weiterer Unterschied betrifft die Konformation des koordinierten Makrocyclus. In den erwähnten Verbindungen nimmt der Ligand die energie-reichere [234]-Konformation, während er im vorliegenden Fall [333]-Konformation besitzt. Dies ist auf den sehr kurzen Cu–S-Abstand zurückzuführen.

Bei der Bildung des Komplexes aus den Ausgangsstoffen wurde offenbar ein Teil der eingesetzten Cu^I-Ionen durch Luftsauerstoff zu Cu^{II} oxidiert. Ferner zersetzte sich der eingesetzte Ligand unter Abspaltung der Dithiocarboxylatgruppen und Freisetzung von Schwefel. Letzterer findet sich zum Teil im SCN⁻-Ion wieder, das in der Struktur isoliert vorliegt und als Gegenion fungiert.

- [1] Eine neuere Literaturzusammenstellung enthält E. Asato, S. Hashimoto, N. Matsumoto und S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1741.
- [2] K. Wasielewski, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1992).
- [3] K. Wasielewski und R. Mattes, *Acta Crystallogr. C* **40**, 1826 (1990).
- [4] J. R. Hartmann und S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1202 (1986).
- [5] D. G. Fortier und A. McAuley, *Inorg. Chem.* **28**, 655 (1989).
- [6] J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson und R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **24**, 3073 (1985).
- [7] R. D. Hancock, S. M. Dobson und J. C. A. Boeyens, *Inorg. Chim. Acta* **133**, 221 (1987).