Synthese, IR-, EPR- und Elektronenspektren der Dischwefel-dinitrid-Komplexe $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ und $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$

Synthesis, IR, EPR, and Electronic Spectra of the Disulfur Dinitride Complexes $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ and $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$

Somluck Ruangsuttinarupap, Claus Friebe und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **42b**, 337–340 (1987); eingegangen am 24. November 1986

Disulfur Dinitride Complexes of Copper(II), EPR Spectra, Electronic Spectra, Synthesis, IR Spectra

$[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ is prepared by the reaction of trithiazyl chloride with CuCl in acetonitrile solution. Thermolysis at 120 °C yields $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$. The complexes are characterized by their IR, EPR, and electronic spectra.

1. Einleitung

Das im freien Zustand explosive und präparativ schwierig zugängliche S_2N_2 [1] erfährt in komplexierter Form als Ligand in Donor-Akzeptorkomplexen mit Haupt- und Nebengruppenelementen eine beträchtliche Stabilisierung. In den meisten Fällen fungiert es als Brückenligand, wobei stets eine die Stabilisierung offenbar begünstigende Wechselwirkung von Halogenliganden X (X = Cl, Br) mit den S-Atomen des S_2N_2 beobachtet wird [2]:

Dies ist auch der Fall in der von Thewalt *et al.* kristallographisch charakterisierten Verbindung $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$, in der die Kupferatome verzerrt pyramidal mit zwei Stickstoff- und drei Chloroliganden koordiniert sind [3]. Die Autoren erhielten Einkristalle dieser Verbindung neben anderen Produkten bei der Einwirkung von S_4N_4 auf Lösungen von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril [3]. Wir fanden nun einen präparativ einheitlichen Zugang zu diesem Komplex, so daß auch eine spektroskopische Charakterisierung möglich ist.

2. Synthesen und IR-Spektren von $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ und $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$

Der Acetonitrilkomplex entsteht in vollständiger Stoffausbeute bei der Umsetzung einer Lösung von Kupfer(I)chlorid in Acetonitril mit Trithiazylchlorid:

Die Reaktion vollzieht sich nahezu augenblicklich; das Präparat fällt als leuchtend grünes, mikrokristallines in Acetonitril nur sehr wenig lösliches Pulver aus. Verwendet man anstelle von Acetonitril die stärkere Base Pyridin, so isoliert man nur das Di-Pyridin-Addukt des Kupfer(II)chlorids neben Tetraschwefeltetranitrid [4]:

Die Vakuumthermolyse von $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ bei 120 °C führt zu der Acetonitril-freien Verbindung $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$, die ein braunes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver darstellt.

In den IR-Spektren (Tab. I) beobachten wir die charakteristischen Ringschwingungen des S_2N_2 -Liganden bei 870 und 447 cm^{-1} im Acetonitriladdukt sowie bei 854 und 450 cm^{-1} im solvatreien Komplex. Dies ist im Einklang mit dem Erhalt der lokalen Symmetrie D_{2h} , wie sie für S_2N_2 als Brückenligand zu erwarten ist [2]. Ähnliche Frequenzlagen werden auch für freies S_2N_2 angegeben (795 und 474 cm^{-1} [5]). Im Bereich der CuCl-Valenzschwingungen beobachten wir für $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ Banden bei

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

$[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ cm^{-1} Int.*		$[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ cm^{-1} Int.		Zuordnung
2309	m			νCN (Fermi-Resonanz mit $\delta\text{CH}_3 + \rho\text{CH}_3$)
2292	m			
1367	m			
1030	s			
945	m			ρCH_3
870	sst	854	sst	νCC
447	st	450	st	$\nu\text{S}_2\text{N}_2$
405	Sch			$\delta\text{S}_2\text{N}_2$
398	s			δCCN
310	sst	325	st	νCuCl
278	Sch	300	Sch	
		290	Sch	
255	m-s	275	st	

Tab. I. IR-Spektren.

* sst = sehr stark, st = stark,
m = mittel, s = schwach,
Sch = Schulter.

310 und 278 cm^{-1} , die gut zu den beiden Cu–Cl-Abständen von 227 und 231 pm [3] passen, während eine dritte Valenzschwingung bei 255 cm^{-1} mit dem längeren Cu–Cl-Brückenabstand von 267 pm [3] korrelierbar ist. Für diese Zuordnung spricht auch der Vergleich mit dem IR-Spektrum von CuCl_2 , das Banden bei 330 und 278 cm^{-1} aufweist. Die Cu–Cl-Abstände betragen hier 230 pm entlang der $\text{CuCl}_2\text{CuCl}_2$ -Kette des in einem CdI_2 -ähnlichen Gitter kristallisierenden Kupfer(II)chlorids [6]. Im $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ ist die längstwellige CuCl-Valenzschwingung bei 275 cm^{-1} , die kürzestwellige bei 325 cm^{-1} , mithin ganz ähnlich wie im CuCl_2 . Wir vermuten daher ein ähnliches Verknüpfungsprinzip wie im CuCl_2 , wobei die $\text{CuCl}_2\text{CuCl}_2$ -Stränge über S_2N_2 -Brücken zu Schichten verbunden werden (Abb. 1).

Die damit verbundene lokale Symmetrierniedrigung an den Kupferatomen macht sich durch eine

deutliche Konturierung der CuCl-Valenzschwingungsbanden bemerkbar (Tab. I).

3. EPR- und Elektronenspektren

Von dem Acetonitrilkomplex $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ erhielten wir ein eindeutig interpretierbares EPR-Pulverspektrum mit den drei Komponenten

$$g_1 = 2,217; \quad g_2 = 2,091; \quad g_3 = 2,066$$

eines orthorhombischen g-Tensors. Aus den bekannten Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel} &= g_0 + 8 k_{\parallel}^2 \lambda_0 / \Delta_{\parallel} \\ g_{\perp} &= g_0 + 2 k_{\perp}^2 \lambda_0 / \Delta_{\perp} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$[g_0 = 2,002; \lambda_0(\text{Cu}^{2+}) = 830\text{ cm}^{-1}; k_{\parallel, \perp} = \text{Spin-Bahn-Reduktionsfaktoren}; \Delta_{\parallel, \perp} = \text{Ligandenfeldenergien } E(d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}) \text{ bzw. } E(d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xz, yz})]$ resultiert mit

Abb. 1. Übergang von der polymeren Kettenstruktur des $[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ zur vorgeschlagenen Schichtstruktur des $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot (\mu\text{-S}_2\text{N}_2)$ durch Verknüpfung der Ketten über die terminalen Liganden Cl' . Die Ortsparameter der Atome sind [3] entnommen.

$k_{\parallel} \approx k_{\perp}$ wegen $\Delta_{\parallel} = \bar{\Delta} - 2\delta_2 < \Delta_{\perp} = \bar{\Delta} + \delta_2$ ein Quotient

$$G = (g_{\parallel} - g_0)/(g_{\perp} - g_0) > 4,0. \quad (4)$$

Die Ermittlung dieses Quotienten unter der Annahme eines molekularen g-Tensors entsprechend $g_1 \approx g_{\parallel}$ und $(g_2 + g_3)/2 \approx g_{\perp}$ führt hier indessen zu einem Zahlenwert von nur 2,8. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei den beobachteten EPR-Parametern um die Komponenten eines Kristall-g-Tensors handelt, der sich aus einer Kopplung der molekularen g-Tensoren von Cu^{2+} -Ionen in kristallographisch nichtäquivalenten Positionen ergibt. Die Kenntnis der Kristallstruktur [3] ermöglicht die Berechnung der molekularen g-Komponenten. Unter Berücksichtigung von drei Verkantungswinkeln, die bezüglich der (010)-Ebene $2\gamma_z = 126,2^\circ$ zwischen den Basisflächen der verzerrt quadratischen CuN_2Cl_3 -Pyramiden benachbarter Ketten (kürzeste $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Distanz = 528 pm) sowie $2\gamma_x = 108,8^\circ$ und $2\gamma_y = 42,1^\circ$ zwischen den entsprechenden ClCl- bzw. NN-Diagonalen dieser Basisflächen betragen, erhält man

$$g_z = 2,261; \quad g_y = 2,071; \quad g_x = 2,043,$$

wobei g_y mit den ClCl- und g_x mit den NN-Diagonalen parallel läuft. Eine Abweichung um $0,5^\circ$ vom rechten Winkel zwischen diesen Diagonalen ist dabei unerheblich. Für den in Gl. (4) definierten Quotienten G ergibt sich nun mit $g_{\parallel} \approx g_z$ und $g_{\perp} \approx (g_y + g_x)/2$ ein Wert von 4,7, der für die Zuverlässigkeit der Analyse des EPR-Spektrums spricht.

Die Elektronenspektren der beiden Kupfer(II)-Komplexe weisen eine leicht asymmetrische Ligandenfeldbande auf, deren Maximum im Falle des Acetonitrilkomplexes bei 13700 cm^{-1} liegt. Mit dieser Bandenlage und dem mittleren g-Wert $\bar{g} = (g_1 + g_2 + g_3)/3 = (g_z + g_y + g_x)/3 = 2,125$ erhält man aufgrund der Beziehung

$$\bar{g} \approx g_0 + 4k^2\lambda_0/(\bar{\Delta} - \delta_2) \quad (5)$$

mit einer üblichen T_2 -Termaufspaltung $3\delta_2$ zwischen 2000 und 3000 cm^{-1} einen Kovalenzparameter $k \approx 0,7$. Dies ist ein für die vorliegenden Cu-Ligand-Bindungen vernünftiger Zahlenwert, der die Konsistenz der spektroskopischen Daten mit dem Strukturbefund verdeutlicht.

Bei der thermischen Abspaltung der Acetonitrilliganden werden – wie in Abb. 1 dargestellt – die freien Koordinationsstellen aller Wahrscheinlichkeit nach durch ein Zusammenrücken der polymeren

Ketten von terminalen Chloroliganden der Nachbarketten besetzt, so daß durch zwei zusätzliche Chlorobrücken die in Abb. 1 vorgeschlagene Schichtenstruktur entsteht. Im Einklang mit diesem Strukturvorschlag stehen sowohl eine Rotverschiebung des Ligandenfeldspektrums um etwa 1000 cm^{-1} als Folge einer Schwächung des Ligandenfelds wie auch eine langwellige Verschiebung des Charge-Transfer-Anstiegs im blauen Bereich des sichtbaren Lichts. Die Kombination beider Effekte führt zu einer teilweisen Auffüllung und zu einer Verschiebung des Minimums der Lichtabsorption von 18700 nach 17000 cm^{-1} , woraus die Farbänderung von giftgrün nach braun resultiert.

Deutliche Veränderungen zeigt auch das EPR-Spektrum. Hier ist offenbar als Folge des Übergangs von $[\text{Cl}'\text{N}_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl}_2)\text{CuN}_2\text{Cl}']$ -Dimeren ($\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 361 \text{ pm}$) zu polymeren $[\text{CuCl}_2]_{\infty}$ -Strängen mit zusätzlichen kurzen $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abständen von etwa 330 bis 340 pm eine beträchtliche Signalverbreiterung festzustellen, so daß eine zuverlässige Angabe der g-Parameter trotz der EPR-Untersuchung im Q-Bandbereich nicht möglich ist. Wohl aber erstreckt sich das betreffende anisotrope EPR-Pulverspektrum über den gleichen Magnetfeldbereich, woraus auf einen vergleichbaren $\bar{g}$ -Wert von etwa $2,12$ zu schließen ist. Kombiniert mit dem ligandenfeldspektroskopischen Befund steht dieses Resultat mit dem Vorliegen fünffach koordinierter Cu^{2+} -Ionen in kantenverknüpften Pyramiden mit einer verzerrt tetragonalen Basis aus einem N- und drei Cl-Liganden und einem apikalen Cl-Atom im Einklang.

4. Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril wurde über P_4O_{10} destilliert. CuCl haben wir nach [7] aus $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Na_2SO_3 hergestellt, Trithiazylchlorid nach [8] aus NH_4Cl , SCl_2 und Chlor. Für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-Gerät 577 zur Verfügung, CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen. Die EPR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 35 GHz (Q-Band) bei 295 und 130 K mit einem Varian-E15-Spektrometer registriert. Die Elektronenspektren wurden im Bereich zwischen 4000 und 30000 cm^{-1} mit einem Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 in Remission gemessen. Als Vergleichsstandard diente $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ im IR-Bereich bzw. MgO im übrigen Spektralgebiet.

$[CuCl_2(CH_3CN)]_2 \cdot (\mu-S_2N_2)$

6,8 g CuCl (68,7 mmol) werden in 80 ml Acetonitril gelöst und mit 10,98 g (NSCl)₃ (44,9 mmol) versetzt. Augenblicklich erfolgt ein Farbumschlag von rot-braun nach grün, wobei aus der gerührten Mischung nach einer Min. ein giftgrüner Niederschlag ausfällt. Man rührt einen Tag bei R.T., isoliert den Niederschlag durch Filtration, wäscht mit CH₂Cl₂ und trocknet i. Vak. Ausbeute praktisch vollständig.

 $CuCl_2C_2H_3N_2S$ (221,7)

Gef. N 13,01 Cl 31,05 Cu 28,31,
Ber. N 12,64 Cl 31,98 Cu 28,66.

 $[CuCl_2]_2 \cdot (\mu-S_2N_2)$

Eine Probe $[CuCl_2(CH_3CN)]_2 \cdot (\mu-S_2N_2)$ wird bei 120 °C bei 10⁻³ Torr mehrere h erhitzt. In vollständi-

ger Reaktion bildet sich unter Abspaltung von Acetonitril braunes $[CuCl_2]_2 \cdot (\mu-S_2N_2)$.

Man kann die Verbindung auch durch Einwirkung von (NSCl)₃ auf CuCl in CH₂Cl₂-Suspension während einiger Tage erhalten oder auch in einer Langzeitreaktion durch Reaktion einer Lösung von CuCl₂ in Tetrahydrofuran mit Trithiazylchlorid.

 $CuCl_2NS$ (180,4)

Gef. N 8,24 S 18,22,
Ber. N 7,76 S 17,73.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachmittel. Die eine von uns (S. R.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

- [1] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1985.
- [2] K. Dehnicke und U. Müller, Transition Met. Chem. **10**, 361 (1985).
- [3] U. Thewalt und B. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **462**, 214 (1980).
- [4] S. Ruangsuttinarupap, Dissertation Universität Marburg 1986.

- [5] J. R. W. Warn und D. Chapman, Spectrochim. Acta **22**, 1371 (1966).
- [6] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984.
- [7] W. M. Latimer und J. H. Hildebrand, Ref. Book of Inorg. Chem. 3rd Ed., Macmillan, New York 1951.
- [8] W. L. Jolly und K. D. Maguire, Inorg. Synth. **9**, 98 (1967).