(Dichloro)- μ -(1,3,5-trithian)kupfer(II), $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3]_n$ und (Dichloro)-(1,4,7-trithiacyclononan)kupfer(II), $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3]$

(Dichloro)- μ -(1,3,5-trithiane)copper(II), $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3]_n$, and
(Dichloro)-(1,4,7-trithiacyclononane)copper(II), $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3]$

Jing Shen und Joachim Pickardt*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-W-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **47b**, 1736–1740 (1992); eingegangen am 20. Juli 1992

Macrocyclic Thioethers, Copper(II) Complexes, Crystal Structure

Reactions of CuCl_2 with 1,3,5-trithiane and 1,4,7-trithiacyclononane yield crystals of $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$, and $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$, resp. According to X-ray structure analyses, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ forms infinite chains, whereas $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ consists of discrete molecules. In $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ the thioether molecules act as bridging ligands. Each Cu is coordinated to two S atoms belonging to two adjacent ligands, and to two Cl atoms; thus a distorted square planar coordination results. In $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ the Cu is penta-coordinated to the three S atoms of the ligand and to two Cl atoms. One Cu–S bond is significantly longer than the two others; the coordination polyhedron may be regarded as a distorted tetragonal pyramid.

Einleitung

An Kupferkomplexen mit Thia- und Azathiaronanden als Liganden sind in letzter Zeit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, da sie z. Tl. als Modellsustanzen für Kupferenzyme betrachtet werden [1]. Es wurden u. a. die Substitutionskinetik [2], Komplexstabilität [3], elektrochemische [4] und spektroskopische Eigenschaften [5] und deren Abhängigkeit von der Ringgröße [5] untersucht. Dabei waren hauptsächlich Komplexe von Thioethern mit größeren, 12- bis 16-gliedrigen Ringen, so z. B. Tetrathiacyclododecan, -tri-, -tetra- und -hexadecan Gegenstand der Untersuchungen.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über polycyclische Schwefelverbindungen wie z. B. Thiaadamantanen [7] haben wir uns nun für die Komplexbildungseigenschaften von kleineren cyclischen Thioethern interessiert und daher Komplexe mit Kupfer(II)chlorid und den 6- bzw. 9-gliedrigen cyclischen Trithiaethern 1,3,5-Trithian (6S3) und 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3) synthetisiert und deren Kristallstrukturen ermittelt. Die beiden Liganden weisen sehr verschiedene Ringgrößen auf, was zur Ausbildung völlig unterschiedlicher Strukturen mit verschiedener Koordi-

nation der Kupferionen führt. Mit 6S3 wird eine polymere Kettenverbindung $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3]_n$ erhalten, während mit 9S3 monomere Komplexeinheiten $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3]$ entstehen. Sowohl die Koordinationszahl des Metallatoms als auch die Bindungslängen zwischen Kupfer(II)- und Donatoratomen der Liganden weisen unterschiedliche Werte auf.

Experimentelles

$[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3]_n$ (1)

Eine gesättigte Lösung von 6S3 in CHCl_3 wurde mit einer alkoholischen CuCl_2 -Lösung der Konzentration 0,4 mol/l in einem Reagenzglas überschichtet. Nach einem Tag hatten sich an der Grenzfläche plättchenförmige, dunkelgrüne Kristalle gebildet.

$\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ (272,71 g/mol)
Ber. C 13,25 H 2,22%,
Gef. C 12,92 H 2,08%.

$[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3]$ (2)

Ein stöchiometrisches Gemisch von Kupfer(II)chlorid und 9S3 wurde in Ethanol gelöst und unter Erwärmen bei ca. 50 °C 30 min gerührt. Dabei bildete sich ein gelbgrüner Niederschlag von 2, der aus Wasser umkristallisiert wurde, wobei quaderförmige, dunkelgrüne Kristalle entstanden.

$\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ (314,79 g/mol)
Ber. C 22,9 H 3,84%,
Gef. C 22,08 H 3,89%.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

	1	2
Formel	$\text{CuC}_3\text{H}_6\text{S}_3\text{Cl}_2$	$\text{CuC}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{Cl}_2$
M_r	272,71	314,79
Kristallgröße [mm ³]	$0,31 \times 0,22 \times 0,12$	$0,32 \times 0,38 \times 0,2$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
a [pm]	416,1(6)	744,4(5)
b [pm]	1405,6(5)	1089,2(7)
c [pm]	689,8(3)	1350,9(1)
β [°]	97,24(6)	90
V [m ³]	$400,28 \cdot 10^{-30}$	$1095,45 \cdot 10^{-30}$
Z	2	4
D_{ber} [g/cm ³]	2,185	1,842
$\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	39,17	28,69
$F(000)$ [e]	270	636
Scan	ω -Scan	ω -Scan
Meßbereich	$2\theta \leq 55^\circ$	$2\theta \leq 55^\circ$
hkl -Bereich	+10, +20, ± 10	+15, +20, +20
Reflexe (gem./unabh.)	1100/902	1496/1386
R_{int}	0,0186	
Reflexe beob. [$I \geq 3\sigma(I)$]	689	978
Korrekturen	Lorentz-, Polarisationsfaktor, Absorption empirisch (DIFABS)	
min./max. Abs.-Korrekturfaktor	0,732/1,541	0,817/1,368
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max./min.) [e/Å ³]	0,58/−1,37	0,77/−0,58
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$	
Anzahl der verfeinerten Parameter	60	109
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,038	0,047
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	0,035	0,038
Wichtung	$1/\sigma^2(F_o)$	$1/\sigma^2(F_o)$

Tab. I. Kristallstrukturdaten von **1** und **2**.

Geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden in Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ untersucht (MoK α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, Raumtemperatur). Die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 sorgfältig zentrierten, hochindizierten Reflexen bestimmt. Die integrierten Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations-, sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [8]) unterworfen.

Beide Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst (SHELXS-86 [9]). Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX-76 [10]), die Positionen der Wasserstoffatome unter Annahme von sp³-Hybridisierung an den Kohlenstoffatomen berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von $8,0 \times 10^4$ pm² dem Strukturmodell hinzugefügt. Tab. II und III enthalten die Atomkoordinaten, Tab. IV und V wichtige Abstände und Winkel. Die Strukturen der Verbindungen sind in Abb. 1 und 2 dargestellt*.

Tab. II. Atomkoordinaten von **1** und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å²].

Atom	x	y	z	B_{eq}^*
Cu	0	0,5	0,5	1,74
S1	0,1931(3)	0,6454(1)	0,6420(2)	1,40
S2	0,2538(5)	0,75	1,0244(3)	1,62
Cl	−0,3678(4)	0,5645(1)	0,2769(2)	2,40
C1	−0,0116(23)	0,75	0,5334(10)	1,44
C2	0,0674(15)	0,6517(4)	0,8839(7)	1,63

$$* B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

* 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 56579, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Elementarzone von **1**. Symmetriecode: i = $x, 1,5-y,z$; ii = $-x, 1-y, 1-z$.

Abb. 2. Molekülstruktur von **2**. Ellipsoide der thermischen Schwingungen mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome nicht eingezeichnet.

Tab. III. Atomkoordinaten von **2** und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$].

Atom	x	y	z	B _{eq}
Cu	0,5677(1)	0,0973(1)	0,7572(1)	2,03
S1	0,3302(4)	0,0290(2)	0,8560(2)	2,37
S2	0,3767(3)	0,3056(2)	0,7465(3)	2,36
S3	0,4035(4)	0,0327(2)	0,6198(2)	2,33
Cl1	0,7338(4)	0,1203(2)	0,8958(2)	3,34
Cl2	0,7866(4)	0,1554(3)	0,6499(2)	3,86
C1	0,2508(15)	0,1696(9)	0,9128(8)	3,01
C2	0,2119(15)	0,2759(9)	0,8421(9)	3,33
C3	0,1488(12)	-0,0046(9)	0,7718(10)	3,79
C4	0,2032(13)	-0,0389(10)	0,6679(8)	3,55
C5	0,2591(18)	0,2721(11)	0,6333(9)	4,84
C6	0,3345(17)	0,1767(9)	0,5682(8)	3,43

Tab. IV. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in **1**.

Cu–S1	236,4(1)	Cl–Cu–S1	95,9(0)
Cu–Cl	222,3(1)	Cu–S1–C1	114,4(2)
S1–C1	181,3(5)	Cu–S1–C2	107,5(2)
S1–C2	181,2(5)	C1–S1–C2	99,5(3)
S2–C2	180,6(5)	C2–S2–C2'	99,8(4)
		S1–C1–S1'	108,3(4)
		S1–C2–S2	112,2(3)

Cu–S1	233,6(3)	S2–Cu–S1	84,2(1)	C2–S2–Cu	99,8(3)
Cu–S2	268,2(2)	S3–Cu–S1	87,8(1)	C5–S2–Cu	97,6(4)
Cu–S3	233,1(3)	S3–Cu–S2	86,2(1)	C5–S2–C2	103,9(5)
Cu–Cl1	225,7(3)	Cl1–Cu–S1	88,6(1)	C4–S3–Cu	106,1(4)
Cu–Cl2	227,1(3)	Cl1–Cu–S2	104,0(1)	C6–S3–Cu	101,3(4)
S1–C1	181,2(9)	Cl1–Cu–S3	168,8(1)	C6–S3–C4	106,4(6)
S1–C3	180(1)	Cl1–Cu–S1	175,0(1)	C2–C1–S1	115,9(8)
S2–C2	181(1)	Cl2–Cu–S2	96,3(1)	C1–C2–S2	116,9(7)
S2–C5	180(1)	Cl2–Cu–S3	87,3(1)	C4–C3–S1	115,9(7)
S3–C4	180(1)	Cl2–Cu–Cl1	96,0(1)	C3–C4–S3	116,8(7)
S3–C6	179(1)	C1–S1–Cu	102,7(3)	C6–C5–S2	117,7(9)
C1–C2	153(1)	C3–S1–Cu	105,7(4)	C5–C6–S3	119,7(8)
C3–C4	151(2)	C3–S1–C1	101,2(5)		
C5–C6	147(2)				

Tab. V. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in **2**.

Diskussion

Die Kristallstrukturanalyse von **1** zeigt erwartungsgemäß, daß die Ringgröße von 6S3 nicht ausreichend ist, um das Kupfer(II)-Ion in den verfügbaren Ligandenhohlraum einzulagern. Es tritt auch keine Bindung der Kupferionen an alle drei Schwefelatome des Liganden ein, wie es bei größeren Ringen der Fall ist; statt dessen wird eine polymere Kettenstruktur ausgebildet. Die Ketten ziehen sich in Richtung der *b*-Achse bei $y = 0,25$ und $y = 0,75$ durch den Kristall. Die CuCl_2 -Einheiten sind über Trithian-Liganden so verbrückt, daß die Cu-Atome mit jeweils zwei Schwefelatomen zweier 6S3-Moleküle koordiniert sind, was zu einer zickzackförmigen Anordnung führt. Zwischen benachbarten Ketten bestehen offenbar nur schwache van der Waals-Bindungen, den kürzesten Abstand findet man zwischen Cu- und Cl-Atomen paralleler Ketten, er beträgt 333(2) pm.

Das Kupferatom besetzt eine spezielle Lage auf einem Inversionszentrum. Die Atome S2 und C1 besetzen ebenfalls spezielle Lagen ($x, 1/4, z$ bzw. $x, 3/4, z$) auf Spiegelebenen.

Der Kupfer-Schwefel-Abstand beträgt 236,4(1) pm. Er ist vergleichbar (wenn auch geringfügig größer) mit den Cu–S-Abständen von im Mittel 233 pm, die in Kupferperchloratkomplexen mit 12- bis 15-gliedrigen Tetrathiaethern gefunden wurden [6]. Die Kupfer-Chlor-Bindungslänge beträgt 222,3(1) pm. Die Kupferatome sind vierfach, annähernd planar-quadratisch, koordiniert, der Bindungswinkel Cl–Cu–S1 beträgt 95,9(1)°. Daß das Kupferatom nicht an zwei oder gar drei Schwefelatome eines 6S3-Liganden gebunden ist, liegt vermutlich an der geringen Flexibilität des $(\text{CS})_3$ -Sechsrings; bei dem schon wesentlich flexibleren 9S3-Molekül ist dies möglich (s. u.). Wir haben in diesem Zusammenhang auch einen CuCl_2 -Komplex mit dem Liganden 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathiaadamantan hergestellt; dieser Ligand weist formal vier Kohlenstoff-Schwefel-Sechsringe auf, die, im Vergleich zu 6S3, eine wesentlich starrere Geometrie besitzen. In diesem Komplex ist das Kupferatom an zwei Schwefelatome eines Thiaadamantanmoleküls gebunden, die

Cu–S-Bindungslänge beträgt 227 pm [11]; aus sterischen Gründen können hier offenbar keine Ketten gebildet werden, sondern es liegen diskrete Komplexeinheiten vor.

Das 6S3-Molekül liegt im Komplex in der Sesselform vor, es tritt als zweizähniger Ligand auf. Die S–C-Abstände entsprechen mit 181,2(5) pm den Erwartungswerten.

Im Vergleich zu **1** finden sich im Kristall des 9S3-Komplexes **2** isolierte Komplexeinheiten, in denen das Kupferatom an alle drei Schwefelatome des Liganden gebunden ist. Die Ringgröße ist jedoch noch nicht ausreichend, um das Kupferion, zum mindesten partiell, in den Ligandenhohlraum einzulagern. Nach Pett *et al.* [6] ist dies erst bei Ringen mit 14 und mehr Atomen der Fall. Das Kupferion ist fünffach an drei Schwefelatome des Liganden und die beiden Gegenionen Cl^- gebunden; es sitzt 149 pm oberhalb der von den drei Schwefelatomen gebildeten Ebene.

Die Cu–S-Abstände im Komplex **2** sind nicht gleich. Während die Bindungen Cu–S1 und Cu–S3 mit 233,6(3) bzw. 233,1(3) pm vergleichbare Längen wie in den oben erwähnten Kupfer(II)-Komplexen aufweisen, ist die Bindung Cu–S2 mit 268,2(2) pm erheblich länger. Die Kupfer-Chlor-Bindungsabstände betragen Cu–Cl1 225,7(3) und Cu–Cl2 227,1(3) pm. Das Kupfer ist also nicht trigonal-bipyramidal koordiniert, sondern die Koordination ist eher als tetragonal-pyramidal aufzufassen, was im Einklang mit dem Jahn-Teller-Effekt beim Kupfer(II)-Ion steht.

Durch die Komplexbildung wird die Geometrie des 9S3-Moleküls kaum geändert. Die S–C-Bindungslänge im gebundenen Liganden beträgt 181,2(1) pm; die C–C-Bindungslänge ist 151,0(2) pm und die Bindungswinkel sind C1–S1–C3 103,8(5), S1–C3–C4 115,9(7) und C3–C4–S3 116,8(7)°, während an freiem 9S3 ein mittlerer Abstand S–C von 182,0(5) pm, C–C von 151,0(6) pm und Bindungswinkel für C1–S–C2 102,8(3), S–C1–C2 113,0(4) und C1–C2–S 117,0(4)° gefunden wurden [12].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] L. Ryden und J.-O. Lundgren, *Nature* **261**, 344 (1976).
- [2] L. L. Diaddario, L. L. Zimmer, T. E. Jones, L. S. W. L. Sokol, R. B. Cruz, E. L. Yee, L. A. Ochrymowycz und D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3511 (1979).
- [3] L. S. W. L. Sokol, L. A. Ochrymowycz und D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **20**, 3189 (1981).
- [4] E. R. Dockal, T. E. Jones, W. F. Sokol, R. J. Engerer, D. B. Rorabacher und L. A. Ochrymowycz, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4322 (1976).
- [5] N. S. Ferris, W. H. Woodruff, D. B. Rorabacher, T. E. Jones und L. A. Ochrymowycz, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5939 (1978).
- [6] V. B. Pett, L. L. Diaddario, E. R. Dockal und P. W. Corfield, C. Ceccarelli, M. D. Glick, L. A. Ochrymowycz und D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **22**, 3661 (1983).
- [7] J. Pickardt und N. Rautenberg, *Z. Naturforsch.* **41b**, 409 (1986).
- [8] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for crystal structure solution, Univ. Göttingen (1986).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
- [11] C. Kobs, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1992).
- [12] R. S. Glass, G. S. Wilson und W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5068 (1980).