Synthese von Kupfer- und Silberkomplexen mit fünfzähnigen N,Sund sechszähnigen N,O-Chelatliganden – Charakterisierung und Kristallstrukturen von $\{Cu_2[C_6H_4(SO_2)NC(O)]_2(C_5H_5N)_4\},$ $\{Cu_2[C_5H_3N(CHNC_6H_4SCH_3)_2]_2\}(PF_6)_2$ und $\{Ag[C_5H_3N(CHNC_6H_4SCH_3)_2]\}PO_2F_2$

Th. U. Fessler, R. Hübener und J. Strähle*

Tübingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1997.

Inhaltsübersicht. Bei der Umsetzung von Kupfer(II)-acetatmonohydrat mit 2,2'-Bisbenzo[d][1,3]thiazolidyl in Methanol wird das im Gleichgewicht vorliegende N,N'-Bis-(2-thiophenyl)ethandiimin zu N,N'-Bis-(2-benzensulfonyl)-ethandisäurediamid H₄BBSED oxidiert, das in seiner deprotonierten Form zwei Cu²⁺-Ionen koordiniert. Aus Pyridin/n-Hexan werden Kristalle von [Cu₂(BBSED)(py)₄] · MeOH erhalten, die in der triklinen Raumgruppe P1 mit a = 995,5(2) pm, b = 1076,1(3) pm, c = 1120,7(2) pm, $\alpha = 104,17(1)^{\circ}$, $\beta =$ $105,28(1)^{\circ}$, $\gamma = 113,10(1)^{\circ}$ und Z = 1 kristallisieren. Im zentrosymmetrischen Zweikernkomplex sind die Kupferionen quadratisch-pyramidal von drei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Bindung zum axialen Stickstoffatom ist durch die Jahn-Teller-Verzerrung um ca. 30 pm aufgeweitet.

Die Reaktionen des fünfzähnigen Liganden 2,6-Bis-[(2methylthiophenyl)-2-azaethenyl]pyridin BMTEP mit Kupfer(I)-, Kupfer(II)- und Silber(I)-Salzen ergeben die Komplexe [Cu₂(BMTEP)₂](PF₆)₂, [Cu(BMTEP)]X₂ (X = BF₄⁻, ClO₄⁻) und [Ag(BMTEP)]X (X = PO₂F₂⁻, ClO₄⁻). [Cu₂(BMTEP)₂](PF₆)₂ kristallisiert aus Aceton/Diisopropylether in Form monokliner Kristalle mit der Raumgruppe C2/cund den Gitterparametern a = 1833,2(3) pm, $b = 2267,30(14) \text{ pm}, c = 1323,5(2) \text{ pm}, \beta = 118,286(5)^{\circ} \text{ und}$ Z = 4. Im zweikernigen Kupfer(I)-Komplexion mit der Symmetrie C2 werden die Cu⁺-Ionen von zwei verbrückenden BMTEP-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Cu-Cu-Abstand von 278,3 pm kann mit schwachen Cu-Cu-Wechselwirkungen interpretiert werden, die sich auch in eitemperaturunabhängigen Paramagnetismus nem von 0,45 B.M. äußern.

Der einkernige Silberkomplex $[Ag(BMTEP)]PO_2F_2$ kristallisiert aus Aceton/THF triklin in der Raumgruppe *P*1 mit a = 768,7(3) pm, b = 1074,0(5) pm, c = 1356,8(5) pm, $\alpha = 99,52(2)^\circ$, $\beta = 96,83(2)^\circ$, $\gamma = 99,83(2)^\circ$ und Z = 2. Das Silberion ist von drei Stickstoff- und einem Schwefelatom des Liganden in einer halbkreisförmigen, planaren Anordnung koordiniert. Die Bindungslängen sind mit Ag-N = 240,4-261,7 und Ag-S = 257,2 pm gegenüber Einfachbindungen deutlich aufgeweitet.

Synthesis of Copper and Silver Complexes with Pentadentate N,S and Hexadentate N,O Chelate Ligands – Characterization and Crystal Structures of ${Cu_2[C_6H_4(SO_2)NC(O)]_2(C_5H_5N)_4}$, ${Cu_2[C_5H_3N(CHNC_6H_4SCH_3)_2]_2}(PF_6)_2$, and ${Ag[C_5H_3N(CHNC_6H_4SCH_3)_2]}PO_2F_2$

Abstract. In the course of the reaction of copper(II)-acetate monohydrate with 2,2'-bisbenzo[d][1,3]thiazolidyl in methanol the organic component is transformed to N,N'-bis-(2-

Prof. Dr. J. Strähle Institut für Anorganische Chemie der Universität Auf der Morgenstelle 18 D-72076 Tübingen thiophenyl)ethanediimine and subsequently oxidized to the N,N'-bis-(2-benzenesulfonyl)ethanediaciddiamide H₄BBSED, which coordinates in its deprotonated form two Cu²⁺ ions. Crystallisation from pyridine/n-hexane yields [Cu₂(BBSED)(py)₄] · MeOH. It forms triclinic crystals with the space group P1 and a = 995.5(2) pm, b = 1076.1(3) pm, c = 1120.7(2) pm, $\alpha = 104.17(1)^\circ$, $\beta = 105.28(1)^\circ$, $\gamma = 113.10(1)^\circ$ and Z = 1. In the centrosymmetrical dinuclear complex the copper ions are coordinated in a square-pyramidal arrangement by three nitrogen and two oxygen atoms. The Jahn-

^{*} Korrespondenzadresse:

Teller effect causes an elongation of the axial bond by approximately 30 pm.

The reactions of the pentadentate ligand 2,6-Bis-[(2-methylthiophenyl)-2-azaethenyl]pyridine BMTEP with salts of copper(I), copper(II) and silver(I) yield the complexes $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$, $[Cu(BMTEP)]X_2$ (X = BF₄⁻, ClO₄⁻) and [Ag(BMTEP)]X (X = PO_2F_2⁻, ClO_4⁻).

 $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ crystallizes from acetone/diisopropylether in form of monoclinic crystals with the space group C2/c, and a = 1833.2(3) pm, b = 2267.30(14) pm, c =1323.5(2) pm, $\beta = 118.286(5)^\circ$, and Z = 4. In the dinuclear complex cation with the symmetry C₂ the copper ions are tetrahedrally coordinated by two bridging BMTEP ligands. The Cu-Cu distance of 278.3 pm can be interpreted with

Einleitung

Kupferkomplexe mit mehrzähnigen Stickstoff- und Schwefeldonorfunktionen sind bereits häufig untersucht worden. Sie finden Interesse, da sie als Modellverbindungen für Kupferproteine angesehen werden können [1, 2, 3]. Wir interessieren uns für die Struktur und Redoxeigenschaften derartiger Metallkomplexe mit mehrzähnigen Chelatliganden und berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung von Kupfer- und Silberkomplexen mit dem sechszähnigen Liganden N,N'-Bis-(2-benzensulfonyl)ethandisäurediamid (H₄BBSED) und dem fünfzähnigen Liganden 2,6-Bis-[(2-methylthiophenyl)-2-azaethenyl]pyridin (BMTEP). den Komplexen Von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH, [Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ und [Ag(BMTEP)]PO₂F₂ wurden die Kristallstrukturen bestimmt.

Der Chelatligand BBSED⁴⁻ entsteht durch Oxidation von N,N'-Bis(2-thiophenyl)ethandiimin, das bereits von *Bayer* et al. [4, 5] zur Komplexierung und Anreicherung von Au³⁺ eingesetzt wurde. Über die Synthese, elektrochemischen Eigenschaften und das ESR-Spektrum des Kupfer(II)-Komplexes [Cu(BMTEP)](ClO₄)₂ berichteten schon Addison et al. [6].

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH$, $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ und $[Ag(BMTEP)]PO_2F_2$

Nach *Bayer* et al. [4, 5] zeigen Komplexbildner vom Typ des N,N'-Bis-(2-thiophenyl)ethandiimin (H₂BTED) eine ausgeprägte Selektivität für Kationen von Metallen der ersten und zweiten Nebengruppe. Als unkoordiniertes Molekül liegt H₂BTED im Gleichgewicht mit drei heterocyclischen Isomeren vor [4], von denen 2,2'-Bisbenzo[d][1,3]thiazolidyl (BBT) als ein Beispiel in Schema 1 dargestellt ist. weak Cu–Cu interactions which also manifest itself in a temperature independent paramagnetism of 0.45 B.M..

The monomeric silver complex [Ag(BMTEP)]PO₂F₂ crystallizes from acetone/thf in the triclinic space group P1 with a = 768.7(3) pm, b = 1074.0(5) pm, c = 1356.8(5) pm, $\alpha =$ 99.52(2)°, $\beta = 96.83(2)°$, $\gamma = 99.83(2)°$ and Z = 2. The central silver ion is coordinated by one sulfur and three nitrogen atoms of the ligand in a planar, semicircular arrangement. The bond lengths Ag–N = 240.4–261.7 and Ag–S = 257.2 pm are significantly elongated in comparison with single bonds.

Keywords: Copper(I) complexes, copper(II) complexes, silver(I) complexes, polydentate N,O- and N,S-donor ligands, X-ray crystal structures, magnetic properties



Schema 1 Reaktionsschema zur Bildung der zweikernigen Komplexe [Cu₂(BBSED)] und [Cu₂(BBSED)(py)₄]

Wir haben N,N'-Bis-(2-thiopheversucht, nyl)ethandiimin in Methanol mit Kupfer(II)-acetat zum bisher unbekannten Kupfer(II)-Komplex [Cu(BTED)] umzusetzen. Dabei wurde der Ligand jedoch zu N,N'-Bis-(2-benzensulfonyl)ethandisäurediamid (H₄BBSED) oxidiert und es bildete sich der Komplex [Cu₂(BBSED)] (Schema 1). Die Sulfidfunktion des Liganden BTÉD²⁻ wird dabei zur Sulfinatofunktion oxidiert, was bei Thiolaten häufig beobachtet wird [7]. Ungewöhnlich ist allerdings die Oxidation der Imin- zur Amidfunktion. Beim Umkristallisieren des Komplexes aus Pyridin/n-Hexan werden von jedem der beiden Kupfer(II)-Ionen noch zwei Moleküle Pyridin koordiniert. Man erhält grüne luftstabile Kristalle von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH.$

Die stöchiometrische Umsetzung von 2,6-Bis-[(2methylthiophenyl)-2-azaethenyl]pyridin BMTEP mit Salzen der Elemente der ersten Nebengruppe führt zu verschiedenen Produkten (Schema 2).

Bei der Reaktion von BMTEP mit Kupfer(II)-Salzen entstehen einkernige Komplexe. Setzt man dagegen BMTEP mit Cu^I-Verbindungen um, so bildet sich ein zweikerniger Komplex, bei dem zwei Cu⁺-Ionen jeweils Bindungen zu zwei Donoratomen verschiedener BMTEP-Moleküle knüpfen, so daß eine verzerrt tetraedrische Koordination resultiert. Umsetzungen mit Ag^{I} -Verbindungen führen dagegen wieder zu einkernigen Chelatkomplexen, in denen das Zentralatom mit den Donoratomen des Liganden eine weitgehend planare Anordnung bildet. Das unterschiedliche Koordinationsverhalten von Cu⁺- und Ag⁺-Ionen ist vermutlich auf die geringe Flexibilität des Liganden zurückzuführen, die eine Anpassung an die verschieden großen Metallkationen in einkernigen Komplexen nicht erlaubt.



Schema 2 Reaktionsschema für die Umsetzungen des Liganden BMTEP mit Salzen der Elemente der 1. Nebengruppe

Das FAB⁺-Massenspektrum von

 $[Cu_2(BBSED)(py)_4]$ zeigt als Peak höchster Masse bei m/z = 649 das Fragment $[Cu_2(BBSED)(py)_2H]^+$. Dabei sind die beiden axial gebundenen Pyridinmoleküle, welche wegen der Jahn-Teller-Verzerrung schwächer gebunden sind, abgespalten worden. Die Anlagerungen von Protonen aus der Matrix wird häufig beobachtet [8]. Das Fragmentierungsmuster zeigt dann die Abspaltung eines weiteren Pyridinmoleküls vom Fragment $[Cu_2(BBSED)(py)_2H]^+$, bevor in weiteren Schritten zwei Moleküle SO₂ vom Liganden BBSED abgetrennt werden.

In den FAB⁺-Massenspektren der BMTEP-Komplexe findet man bei allen hier untersuchten Verbindungen die Signale der vollständigen Komplexkationen. treten Außerdem bei den Kupferkomplexen $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ und $[Cu(BMTEP)]X_2$ (X = BF₄⁻, ClO₄⁻) die Signale der Kationen mit jeweils einem gebundenem Anion auf. Beim zweikernigen Kupfer(I)-Komplex $[Cu_2(BMTEP)_2]_2^+$ (m/z = 880) wird als Fragmentierungsmuster nur die Spaltung in monomere Einheiten $[Cu(BMTEP)]^+$ (m/z = 440) beobachtet. Eine Fragmentierung des Liganden erfolgt nur bei den einkernigen Kupfer(II)-Komplexen. Dabei werden ausgehend von der Methylthioether-Funktion sukzessive zwei Moleküle CH₄ abgespalten.

Die Suszeptibilitätsmessung von $[Cu_2(BBSED)]$ ergibt paramagnetisches Verhalten mit einem magnetischen Moment von 1,77 B.M. bei 310 K, entsprechend der Erwartung für ein d⁹-System. Eine Kopplung der magnetischen Momente der beiden Kupfer(II)-Ionen, die 529,7 pm auseinander liegen, kann daher ausgeschlossen werden.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften des zweikernigen Kupfer(I)-Komplexes

[Cu₂(BMTEP)₂](PF₆)₂ ergibt zwischen 100 und 300 K einen temperaturunabhängigen Verlauf der Suszeptibilität entsprechend einem van Vleck'schen Paramagnetismus, wie er für Verbindungen mit d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen häufig beobachtet wird [9]. Die molare Suszeptibilität von $\chi_{mol,korr} = 85.9 \cdot 10^{-6}$ emu/ mol bei 300 K, entsprechend einem magnetischen Moment von 0,45 B.M., liegt im Bereich der für Kupfer(I)-Komplexe mit Cu^I-Cu^I-Wechselwirkungen gefundenen Werte. Dieses Ergebnis wird durch den gemessenen Cu-Cu-Abstand von 278,3 pm unterstützt, der für schwache Cu-Cu-Wechselwirkungen spricht. Jedoch findet man einen schwachen Paramagnetismus mit einem magnetischen Moment von 0,5 bis 0,7 B.M. auch bei einkernigen makrocyclischen Kupfer(I)-Komplexen, bei denen keine Cu-Cu-Wechselwirkungen vorliegen [10].

Die Kupfer(II)-Komplexe [Cu(BMTEP)](BF₄)₂ und [Cu(BMTEP)](ClO₄)₂ sind paramagnetisch. Die magnetischen Momente liegen mit 1,73 B.M. bzw. 1,81 B.M. nahe beim theoretischen Wert für ein ungepaartes Elektron, entsprechend den Werten, die auch in Kupfer(II)-Komplexen mit makrocyclischen, fünfzähnigen N₃S₂-Liganden gefunden werden [10, 11].

Diskussion der Struktur von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH$

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH$ wurden durch Überschichten einer Lösung von $[Cu_2(BBSED)] \cdot x CH_3OH$ in Pyridin mit n-Hexan erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit den in Tab. 4 angegebenen Gitterkonstanten. In Abbildung 1 ist der Komplex $[Cu_2(BBSED)(py)_4]$ dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Struktur ist aus zentrosymmetrischen Zweikernkomplexen aufgebaut. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte der Bindung C1–C1'. Die Struktur enthält zusätzlich ein fehlgeordnetes Molekül Methanol in der Elementarzelle.

Die beiden Cu²⁺-Ionen sind quadratisch-pyramidal von je drei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Dabei befindet sich das Stickstoffatom eines Pyridinmoleküls in äquatorialer Position. Das zweite Pyridinmolekül komplexiert das Zentralion in axialer Stellung. Das Cu-Atom ist um 18,8 pm aus der durch



Abb. 1 Struktur des Komplexes [Cu₂(BBSED)(py)₄]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH$. (Standardabweichung in Klammern).

Cu1-O1	197.8(3	3)	Cu1-N3	231.1(4)	N1-C	1 129.2(6)
Cu1-011	195.1(4	4)	Cu1-Cu1'	529.7(8)	01–C	1 127.2(5)
Cu1-N1	199.0(4	4)	S1-011	153.1(4)		
Cu1–N2	204.1(4	4)	S1O12	146.4(5)		
01-Cu1-(O11 1	68.3	(2)	N1-Cu1-	N2	167.9(2)
01-Cu1-1	N1	82.5	(1)	N1-Cu1-	N3	95.1(2)
01-Cu1-1	N2	90.5	(2)	N2-Cu1-	N3	95.3(2)
O1-Cu1-I	N3	95.1	(2)	O11-S1-	012	109.9(3)
O11-Cu1-	-N1	93.7	(2)	O11-S1-	C11	101.5(2)
O11-Cu1-	-N2	91.2	(2)	O12-S1-	C11	104.6(3)
O11-Cu1-	-N3	96.2	(2)	O1-C1-N	V 1	129.1(4)

die Atome O1, O11, N1 und N2 aufgespannten Ebene herausgehoben. Dadurch werden die Winkel zwischen dem axial koordinierenden Stickstoffatom N3 und den vier äquatorial angeordneten Atomen auf 95,1° bis 96,2° aufgeweitet (Tab. 1). Der kleine Bindungswinkel O1-Cu1-N1 von 82,5° in der Pyramidenbasis wird durch die Chelatfunktion verursacht.

Die Bindungslängen vom Cu-Atom zu den Donoratomen in der Pyramidenbasis liegen zwischen 195,1 und 204,1 pm (Tab. 1). Der Abstand zum axialen Pyridinstickstoffatom ist aufgrund des Jahn-Teller-Effekts mit Cu1-N3 = 231,1 pm deutlich verlängert.

Die Sulfinatogruppe ist durch die Koordination von O11 am Cu1 nicht mehr symmetrisch. Und zwar ist der Abstand S1–O11 etwa 7 pm länger als der Abstand S1–O12, der mit 146,4 pm einer Doppelbindung zugeordnet werden kann.

Diskussion der Struktur von $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$

Durch Überschichten einer Lösung von $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ in Aceton mit Diisopropyl-

ether werden dunkelblaue, monokline Einkristalle erhalten, die in der Raumgruppe C2/c kristallisieren (Tab. 4). Die Struktur des Komplexkations ist in Abb. 2 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 2 angegeben.



Abb. 2 Struktur des Komplexkations $[Cu_2(BMTEP)_2]^{2+}$

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$. (Standardabweichungen in Klammern).

Cu1-N1	202.4(10)	\$1-C1	178(8)	N2-0	$(22 \ 139(2))$
Cu1–N2	214.5(10)	S1-C1 S2-C2	174(3)	N1-	C311 129(2)
Cu1-N3	205.0(20)	S1-C11	180.1(12)	N2-4	C351 128(2)
Cu1-S1	229.1(2)	S2-C21	174.3(12)		
Cu1-Cu1'	278.3(3)	N1-C12	143.1(13)		
N1-Cu1-I	N2 110.5	5(5)	N3-Cu1-S	51	111.6(3)
N1-Cu1-l	N3 150.0)(4)	N1-Cu1-0	Cu1′	75.7(3)
N1-Cu1-S	S 1 87.1	7(2)	N2-Cu1-0	Cu1′	111.2(2)
N2-Cu1-l	N3 81.1	1(5)	N3Cu10	Cu1′	74.2(2)
N2-Cu1-S	S1 118.	7(2)	S1Cu1C	Cu1′	130.07(9)

Das zweikernige Komplexkation besetzt eine zweizählige Symmetrieachse und weist somit die Punktsymmetrie C₂ auf. Im Unterschied zum Einkernkomplex [Ag(BMTEP)]⁺ (Abb. 3), in dem die Donoratome des Liganden in einer planaren, halbkreisförmigen Anordnung nur ein Zentralatom koordinieren, sind die beiden BMTEP-Liganden im Zweikernkomplex $[Cu_2(BMTEP)_2]_2^+$ durch Drehung um die Bindung C31-C311 in eine offenere Anordnung überführt, die die Koordination an zwei benachbarte Cu⁺-Ionen erlaubt (siehe Schema 2 und Abb. 2). Die Liganden sind dabei wechselseitig über ein S-Atom und ein Imin-N-Atom an ein Cu⁺-Ion und über ein Imin-N-Atom und das N-Atom des Pyridinrings an das zweite Metallion gebunden. Das zweite Schwefelatom der Liganden ist an der Koordination nicht

beteiligt. Sein Abstand zum benachbarten Kupferzentrum beträgt 339.3 pm. Die beiden Cu⁺-Ionen erhalten dadurch eine verzerrt tetraedrische Koordination durch drei Stickstoffatome und ein Schwefelatom. Ähnliche Koordinationsverhältnisse werden auch bei Kupfer(I)-Komplexen mit vierzähnigen makrocyclischen Liganden beobachtet [12].

Die Abstände Cu-N liegen zwischen 202,4 pm für ein Iminstickstoffatom und 214,5 pm für die Pyridinfunktion. Der Abstand Cu-S beträgt 229,1 pm (Tab. 2). Die starke Verzerrung der tetraedrischen Koordination zeigt sich in der Bandbreite der Winkel am Cu⁺-Ion, die zwischen 81,1° und 150,0° liegen (Tab. 2). Der kurze Cu1-Cu1'-Abstand von 278,3 pm innerhalb des Zweikernkomplexes deutet auf schwache Cu^I-Cu^I-Wechselwirkung hin. Der kürzeste Cu-Cu-Abstand zwischen zwei benachbarten Zweikernkomplexen beträgt 577,1 pm.

Diskussion der Struktur von $[Ag(BMTEP)][PO_2F_2]$

 $[Ag(BMTEP)][PO_2F_2]$ bildet beim Überschichten einer Lösung des Komplexes in Aceton mit THF gelbe Kristalle, die der Kristallstrukturanalyse zugrunde gelegt wurden. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$ (Tab. 4). In Abb. 3 ist die Struktur des Komplexes wiedergegeben. Tab. 3 enthält ausgewählte Abstände und Winkel.

Im Komplexkation wird das Ag^+ -Ion von drei Stickstoffatomen und einem Schwefelatom des Liganden BMTEP in einer weitgehend planaren Anordnung koordiniert. Das zweite S-Atom des potentiell fünfzähnigen Liganden übt mit einem deutlich längeren Abstand (Ag1–S1 = 292,0(1) pm, Tab. 3) nur eine schwache Wechselwirkung aus. Der lange Abstand Ag1–S1 wird dabei durch eine Drehung der 2-Methylthiophenyl-Gruppe aus der Koordinationsebene erreicht. Der zugehörige Diederwinkel beträgt 45,2(2)°. Ein ähnliches Koordinationsverhalten wurde auch schon bei anderen potentiell fünfzähnigen Liganden beobachtet [13].



Abb. 3 Struktur der Verbindung [Ag(BMTEP)][PO₂F₂]

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[Ag(BMTEP)][PO_2F_2]$. (Standardabweichungen in Klammern).

Ag1–S1	292.0(1)	S1-C1	180.7(5)	N2-C22	140.3(6)
Ag1–S2	257.2(1)	S1-C11	176.6(4)	N2-C311	127.4(6)
Ag1–N1	245.2(4)	S2-C2	180.7(5)	P1-F1	155.6(4)
Ag1–N2	261.7(4)	S2-C21	177.8(3)	P1-F2	154.4(3)
Ag1–N3	240.4(3)	N1-C12	141.0(5)	P1-01	145.6(4)
Ag1–O1	267.4(3)	N1-C351	126.9(6)	P1-O2	146.2(3)
S1-Ag1-S	5 2 10.	3.83(4)	O1–Ag1–3	S2 82	.25(8)
S1-Ag1-N	N1 6.	3.72(9)	O1-Ag1-	N1 79	.9(2)
S1-Ag1-N	N2 142	2.82(8)	O1–Ag1–	N2 118	.3(2)
S1-Ag1-N	N3 11'	7.87(9)	O1–Ag1–	N3 110	.2(2)
S2-Ag1-N	N1 15	5.73(8)	F1-P1-F2	. 97	.1(2)
S2-Ag1-N	N2 6	9.64(8)	F1-P1-O1	l 107	.5(2)
S2-Ag1-N	N3 13.	3.95(8)	F1–P1–O2	2 107	.7(3)
N1-Ag1-	N2 132	2.6(1)	F2-P1-O	l 108	.9(2)
N1-Ag1-	N3 6'	7.1(2)	F2P1O2	2 108	5(3)
N2-Ag1-	N3 6:	5.5(1)	01–P1–O	2 123	.9(2)
01-Ag1-	S1 9	6.06(8)			

Silber(I)-Ion Das liegt im Komplexkation [Ag(BMTEP)]⁺ 15,3 pm unter der durch die vier Donoratome aufgespannten Ebene. Der Winkel N1-Ag1-S2 ist mit 156,7° sehr groß, während die Winkel N1-Ag1-N3, N2-Ag1-N3 und N2-Ag1-S2 in den Chelatringen zwischen 65,5° und 69,6° liegen. Die Abstände Silber-Stickstoff liegen zwischen 240,4 pm und 261,7 pm. Sie sind deutlich länger als die Erfahrungswerte für Ag-N-Einfachbindungen [14]. Vor allem der Abstand Ag1-N2 = 261,7 pm ist stark aufgeweitet. Vermutlich ist hierfür das starre Ligandgerüst verantwortlich. Ähnliche lange Ag-N-Abstände findet man in Komplexen von Ag^I mit fünfzähnigen makrocyclischen Liganden, die über drei N- und zwei S-Donoratome verfügen [10]. Auch hier verhindert das starre Ligandgerüst die Ausbildung kürzerer Abstände.

Das $PO_2F_2^-$ -Anion übt über sein Atom O1 eine schwache Wechselwirkung zum Silberzentrum aus. Der zugehörige Abstand beträgt 267,4 pm. Die Struktur des $PO_2F_2^-$ -Anions ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschrieben Daten [15, 16]. Dabei sind die P-O-Abstände wegen der höheren π -Bindungsanteile um ca. 10 pm kürzer als die P-F-Abstände. Erwartungsgemäß ist auch der Bindungswinkel O1-P1-O2 mit 123,9° größer als der Winkel F1-P1-F₂ mit 97,1°.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen. Die Darstellung von $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ erfolgte nach einer Vorschrift von Kubas [17]. 2,2'-Bisbenzo[d][1,3]thiazolidyl und (2-Aminophenyl)methylsulfid wurden nach Vorschriften von Bayer und Breitmaier [4] dargestellt. 2,6-Pyridindicarbaldehyd wurde nach einer Vorschrift von Alcock et al. [18, 19] synthetisiert. Alle anderen Metallsalze und sonstigen Ausgangsverbindungen für die Synthesen der Liganden wurden käuflich erwor-

ben (Merck, Fluka, Aldrich). $AgPO_2F_2$ war als Nebenbestandteil in $AgPF_6$ enthalten. Wegen der guten Kristallisationsfähigkeit von [Ag(BMTEP)]PO_2F_2 wurde das Silbersalz als Edukt beibehalten.

2,6-Bis[(2-methylthiophenyl)2-azaethenyl]pyridin. 4,05 g 2,6-Pyridindicarbaldehyd (30 mmol) werden in 240 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 8,34 g (60 mmol) (2-Aminophenyl)methylsulfid in 30 ml Methanol versetzt. Nach 3,5stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und 5mal mit 50 ml Petrolether 60/90 gewaschen. Die gelben Kristalle werden im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 9,66 g (85,3%). C₂₁H₁₉N₃S₂ (377,5): ber. C: 66,81, H: 5,07, N: 11,13, S: 16,98; gef. C: 66,81, H: 5,13, N: 11,04, S: 16,90% - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) [ppm]: $\delta = 8,62$ (s, 2 H), 8,41 (d, J = 7,74 Hz, 2 H), 7,94 (t, J = 7,78 Hz, 1 H), 7,32-7,10 (m, 1)8H), 2,48 (s, 6H) – 13 C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃) [ppm]: $\delta = 159,5, 154,5, 147,6, 137,2, 134,8, 127,3, 125,2, 124,5, 123,3,$ 117,3, 14,7 – **MS** (EI, 70 eV, 200 °C): m/z (%) = 377,1(80) [M]⁺, 362,2(22) [M–CH₃]⁺, 330,2(41) [M–SCH₃]⁺, 149,7(100), 136,0(96), 107,0(88).

 $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH.$ 542 mg 2,2'-Bisbenzo[d][1,3]thiazolidyl (2 mmol) werden in 250 ml Methanol gelöst und am Rückfluß erhitzt. Dann werden tropfenweise 399 mg (2 mmol) Kupfer(II)-acetatmonohydrat (Aldrich, >98%) in 80 ml Methanol zugegeben. Die Reaktionslösung wird 0,5 h am Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Überschüssiger Ligand wird mit Diethylether extrahiert. Ausbeute: 300 mg $[Cu_2(BBSED)] \cdot x CH_3OH.$ Umkristallisation aus Pyridin/n-Hexan ergibt grüne durchscheinende Kristalle von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH.$

Analyse für $[Cu_2(BBSED)(py)_4]$: $C_{34}H_{28}N_6O_6S_2Cu_2$ (807,9): ber. C: 50,55, H: 3,49, N: 10,40; gef. C: 51,85, H: 3,82, N: 10,69% - **MS** (FAB⁺, NBA, 50 °C): m/z (%) = 649,3(100) [M - 2 py + H]⁺, 570,2(45) [M - 3 py + H]⁺, 522,0(53), 506,2(71) [M - 3 py - SO₂ + H]⁺, 442,2(73) [M - 3 py - 2 SO₂ + H]⁺.

Darstellung der BMTEP-Komplexe von Kupfer(I), Kupfer(II) und Silber(I)

Zu den fest vorgelegten Metallsalzen (1 mmol) werden bei Raumtemperatur 377,5 mg BMTEP (1 mmol) gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach Beendung der Zugabe wird noch 4 h gerührt. Für die Darstellung der Silberkomplexe wird die Reaktionslösung 2,5 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Liganden einer Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan unterzogen (12 h). Trocknen am Vakuum.

[Cu₂(BMTEP)₂](PF₆)₂. Ansatz: 372,7 mg [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (1 mmol), Ausbeute: 481,7 mg (82,2%), schwarzblaue Kristalle (aus Aceton/Diisopropylether). C₄₂H₃₈N₆S₄Cu₂P₂F₁₂ (1172,0): ber. C: 43,04, H: 3,27, N: 7,17; gef. C: 42,39, H: 3,41, N: 7,29% - ¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆) [ppm]: δ = 9,08 (s, 2 H), 8,18 (t, J = 7,73 Hz, 1 H), 7,94 (d, J = 7,71 Hz, 2 H), 7,58-7,15 (m, 8 H), 2,23 (s, 6 H) - ¹³C-NMR (62,9 MHz, Aceton-d₆) [ppm]: δ = 160,6, 150,7, 146,3, 140,5, 133,9, 132,6, 130,5, 130,3, 129,1, 121,6, 18,9 - MS (FD, Aceton, 1,37 V, 35 °C): m/z (%) = 1025,0(20) [Cu₂(BMTEP)₂]PF₆⁺, 880,0(1) [Cu₂(BMTEP)₂]⁺, 585,1(100) [Cu(BMTEP)]PF₆⁺, 440,1(99) [Cu(BMTEP)]⁺. [Cu(BMTEP)](BF₄)₂. Ansatz: 314,0 mg Cu(BF₄)₂ · x H₂O (1 mmol) (Aldrich, 20% Cu-Gehalt), Ausbeute: 412,0 mg (67,0%), schwarzes Pulver. C₂₁H₁₉N₃S₂CuB₂F₈ (614,7): ber. C: 41,03, H: 3,12, N: 6,84; gef. C: 40,39, H: 3,66, N: 6,79 – MS (FAB⁺, NBA, 50 °C): m/z (%) = 439,9(100) [Cu(BMTEP)]⁺, 423,8(11) [Cu(BMTEP)–CH₄]⁺.

[Cu(BMTEP)](ClO₄)₂. Ansatz: 370,6 mg

 $[Ag(BMTEP)][PO_2F_2].$ Ansatz: 208,8 mg AgPO₂F₂ (1 mmol), Ausbeute: 89,7%, gelbe Kristalle (aus Aceton/ THF). C₂₁H₁₉N₃S₂AgPO₂F₂ (586,4): ber. C: 43,02, H: 3,27, N: 7,17, S: 10,92; gef. C: 39,18, H: 3,24, N: 6,49, S: 12,60% -(KBr) $[cm^{-1}]$: $\tilde{v} = 1310 \text{ vs}(v_{as(P-O)}), 1155 \text{ s}(v_{s(P-O)}),$ IR 853 vs($\nu_{as(P-F)}$), 545 w($\delta_{(P-F)}$) – ¹H-NMR (250 MHz, DMSO d_6 [ppm]: $\delta = 9,15$ (s, 2 H), 8,41 (t, J = 7,59 Hz, 1 H), 8,21 (d, $J = 7,61 \text{ Hz}, 2 \text{ H}), 7,69-7,41 \text{ (m, 8 H)}, 2,72 \text{ (s, 6 H)} - {}^{13}\text{C-}^{13}$ **NMR** (62,9 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: $\delta = 156,6, 148,9, 144,1,$ 140,9, 133,0, 130,3, 128,8, 128,2, 127,4, 118,8, 18,0 - MS (FD, Aceton, 0,7 V, 35 °C): m/z (%) = 483,6(85) $[Ag(BMTEP)]^+$ -**MS** (FAB⁻, NBA, 30 °C): m/z (%) = 101,1(100) [PO₂F₂]⁻.

[Ag(BMTEP)][ClO₄]. Ansatz: 207,3 mg AgClO₄ (1 mmol) (Aldrich, 99%), Ausbeute: 73,5%, gelbes Pulver, $C_{21}H_{19}N_3S_2AgClO_4$ (584,8): ber. C: 43,13, H: 3,27, N: 7,19, S: 10,96, Cl: 6,06; gef. C: 43,01, H: 3,35, N: 7,23, S: 11,00, Cl: 6,08% – ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 9,13 (s, 2 H), 8,43 (t, J = 7,65 Hz, 1 H), 8,19 (d, J = 7,64 Hz, 2 H), 7,70–7,42 (m, 8 H), 2,72 (s, 6 H) – ¹³C-NMR (62,9 MHz, DMSO-d₆) [ppm]: δ = 156,6, 149,0, 144,1, 140,9, 133,1, 130,2, 128,8, 128,1, 127,4, 118,7, 17,9 – MS (FD, Aceton, 0,6 V, 35 °C): m/z (%) = 483,9(89) [Ag(BMTEP)]⁺.

Strukturbestimmungen. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Einkristalldiffraktometer CAD4 [20] anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt (Tab. 4). Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode (SHELXS86 [21]) und anschließenden Differenzfouriersynthesen. Bei den Verbindungen $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH$ und $[Ag(BMTEP)][PO_2F_2]$ wurden alle Atome mit Ausnahme der H-Atome anisotrop verfeinert. Im Fall von [Cu₂(BMTEP)₂](PF₆)₂ wurden die Atome C26, C35, N2 und die F-Atome mit isotropen Temperaturparametern verfeinert. In allen Fällen wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [22]) durchgeführt. In der Verbindung $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ ist ein PF_6 -Anion fehlgeordnet. Die Lagen des Phosphoratoms P2 und der Fluoratome F5 bis F9 wurden daher auf Splitlagen verfeinert. Die theoretischen Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. In Tab. 4 sind die Kristalldaten der Verbindungen und weitere Angaben zur Strukturlösung zusammengefaßt¹).

¹) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406593 (Cu₂(BBSED)(py)₄ · MeOH), CSD-406594 (([Cu₂(BMTEP)₂](PF₆)₂) und CSD-406595 ([Ag(BMTEP)]PO₂F₂) angefordert werden.

	[Cu₂(BBSED)(py)₄] · CH₃OH	$[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$	[Ag(BMTEP)][PO ₂ F ₂]
Kristallahmessungen	$(0.25 \times 0.15 \times 0.05) \text{ mm}^3$	$(0.25 \times 0.15 \times 0.10) \text{ mm}^3$	$(0.50 \times 0.20 \times 0.15) \text{ mm}^3$
Summenformel	$C_{25}H_{22}C_{12}N_{5}O_{7}S_{2}$	C42H20NeS4CU2P2F12	Ca1H10NaSaAgPOaFa
Molmasse	839.86	1172.04	585.37
F(000)	430	2368	588
Raumgruppe	triklin, P1, Nr. 2	monoklin, C2/c, Nr. 15	triklin, P1, Nr. 2
Gitterkonstanten	a = 995.5(2) pm	a = 1833.2(3) pm	a = 768.7(3) pm
	b = 1076.1(3) pm	b = 2267.30(14) pm	b = 1074.0(5) pm
	c = 1120.7(2) pm	c = 1323.5(2) pm	c = 1356.8(5) pm
	$\alpha = 104.17(1)^{\circ}$		$\alpha = 99.52(2)^{\circ}$
	$\beta = 105.28(1)^{\circ}$	$\beta = 118.286(5)^{\circ}$	$\beta = 96.83(2)^{\circ}$
	$\gamma = 113.10(1)^{\circ}$, , , ,	$\gamma = 99.83(2)^{\circ}$
Anzahl Formeleinheiten	Z = 1	Z = 4	Z = 2
V(pm ³)	$979.8(4) \cdot 10^{6}$	$4844.0(10) \cdot 10^{6}$	$1076.0(7) \cdot 10^{6}$
Dichte $D_c(gcm^{-3})$	1.423	1.607	1.810
verwendete Strahlung	CuKα	CuKα	ΜοΚα
Scan-Typ	$\omega/2\theta$	ω	ω
Absorptionskoeffizient	$27,77 \text{ cm}^{-1}$	$40,79 \text{ cm}^{-1}$	$12,281 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	DIFABS [22]	DIFABS [22]	DIFABS [22]
T_{min}/T_{max}	0.9143/1.0854	0.066/1.000	0.7955/1.3171
Meßbereich	$0 \rightarrow 11, -12 \rightarrow 11, -13 \rightarrow 11$	$-1 \rightarrow 18, -26 \rightarrow 26, 0 \rightarrow 14$	$-10 \rightarrow 10, -14 \rightarrow 14, -1 \rightarrow 18$
Wichtungsschema	$1/\sigma_{ m F}^2$	$\frac{1}{[\sigma^2 F_o^2 + (0.2104 P)^2 + 17.7899 P]}{P = (F_o^2 + 2F_o^2)/3}$	$1/\sigma_{\rm F}^2$
Gemessene Reflexe	3692	3441	6413
Unabhängige Reflexe; R _{int}	2847 $(I > 3\sigma(I)); 0.021$	1482 $(I > 2\sigma(I)); 0.0357$	4404 ($I > 3\sigma(I)$); 0.0185
Verfeinerte Parameter	234	278	290
Gütefaktoren	$R_1 = 0.065/wR2 = 0.1870$	$R_1 = 0.0942/wR2 = 0.2591$	$R = 0.039/R_{\rm w} = 0.046$
Meßtemperatur	20°C	20°C	-60 °C
Verwendete	SHELXS-86 [21]	SHELXS-86 [21]	SHELXS-86 [21]
Rechenprogramme	SHELXL-93 [24]	SHELXL-93 [24]	SDP [25]

Tabelle 4 Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung von $[Cu_2(BBSED)(py)_4] \cdot CH_3OH$, $[Cu_2(BMTEP)_2](PF_6)_2$ und $[Ag(BMTEP)][PO_2F_2]$.

Magnetische Messungen. Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. QUANTUM DESIGN durchgeführt. Der Diamagnetismus der als Probenhalter verwendeten Gelatinekapseln und der Metallionen [23] wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Der diamagnetische Anteil des Liganden BMTEP wurde experimentell bestimmt ($-184 \cdot 10^{-6}$ emu/mol), der des Liganden H₄BBSED nach der Inkrementmethode von *Pacault* [23] berechnet ($-178,3 \cdot 10^{-6}$ emu/mol).

Literatur

- W. Kaim, B. Schwederski, Bioanorganische Chemie, Teubner Verlag Stuttgart, 2. Aufl., 1995.
- [2] D. H. Busch, N. W. Alcock, Chem. Rev. 1994, 94, 585.
- [3] N. Kitajima, Y. Moro-oka, Chem. Rev. 1994, 94, 737.
- [4] E. Bayer, E. Breitmaier, Chem. Ber. 1968, 101, 1579.
- [5] E. Bayer, H. Fiedler, K.-L. Hock, D. Otterbach, G. Schenk, W. Voelter, Angew. Chem. 1964, 76, 76.
- [6] A. W. Addison, T. N. Rao, E. Sinn, Inorg. Chem. 1984, 23, 1957.
- [7] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E11 Teil 1, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York, 4. Aufl., S. 618.

- [8] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3. Aufl., G. Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1987.
- [9] M. G. Brodbeck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1990.
- [10] M. G. B. Drew, C. Cairns, S. G. McFall, S. M. Nelson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 2020.
- [11] M. G. B. Drew, C. Cairns, S. M. Nelson, J. Nelson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 942.
- [12] J. W. L. Martin, G. J. Organ, K. P. Wainwright,
 K. D. V. Weerasuria, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2963.
- [13] W. Choong, N. C. Stephenson, M. A. Ali, M. A. Malik, D. J. Phillips, Aust. J. Chem. 1979, 32, 199.
- [14] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989, S1.
- [15] K. Dehnicke, A.-F. Shihada, Struct. Bonding (Berlin) 1976, 28, 51.
- [16] R. W. Harrison, R. C. Thompson, J. Trotter, J. Chem. Soc. A 1966, 1775.
- [17] G. J. Kubas, Inorg. Synth. 1979, 19, 90.
- [18] N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 1937.

- [19] M. Newcomb, J. M. Timko, D. M. Walba, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6392.
- [20] Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Fortranprogramm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1986.
- [22] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. 1983, A 39, 158.
- [23] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Grundlagen und Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Fortranprogramm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1993.
- [25] B. A. Frenz, Fa. Enraf-Nonius, Structure determination package, SDP, Fortranprogramm zur Lösung von Kristallstrukturen, Version 3.0, Delft 1986.