

Vierzählige Benzamidin-Liganden in ein- und mehrkernigen Kupfer(II)-Komplexen

Quadridentate Benzamidine Ligands in Mono- and Oligonuclear Copper(II) Complexes

F. Leßmann, L. Beyer, K.-H. Hallmeier, R. Richter, J. Sieler, P. Strauch und A. Voigt

Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Anorganische Chemie, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Beyer. Fax: +49 (0) 341-9736199.

E-mail: beyinorg@organik.chemie.uni-leipzig.de

Z. Naturforsch. **55 b**, 253–261 (2000); eingegangen am 26. November 1999

Benzamidines, Copper Chelates, EPR, ESCA

Bridged N-thiocarbamoyl substituted bis-benzamidines $(C_2H_5)_2N-C(S)-N=C(Ph)-NH-R-NH-C(Ph)=N-C(S)-N(C_2H_5)_2$ with different moieties R (**H₂L¹**: R = diphenylmethane-2,2'-diyl, **H₂L²**: R = diphenylmethane-3,3'-diyl, and **H₂L³**: R = diphenylmethane-4,4'-diyl) were synthesized by the reaction of N-(thiocarbamoyl)benzimidoyl chlorides with diamines. These quadridentate ligands form neutral mononuclear (**CuL¹**), dinuclear (**Cu₂L²**) and trinuclear (**Cu₃L³**) copper(II) chelates in dependence of the different bridging unit in the ligands. The compounds were characterized by NMR, IR, EPR and XPS spectroscopy and FAB mass spectrometry. The molecular structures of the ligand **H₂L³** and the complex **CuL¹** have been determined by X-ray methods.

Einleitung

N-(Thiocarbamoyl)benzamidine, die bei der Reaktion von N-(Thiocarbamoyl)-benzimidoylchloriden mit Aminen entstehen, wurden von Beyer *et al.* umfassend beschrieben [1]. In Gegenwart der Übergangsmetallionen Nickel(II), Kupfer(II), Cobalt(III), Palladium(II) [2 - 4] und Technetium(V) [5] werden die N'-mono- bzw. N'-unsubstituierten Vertreter unter Bildung von Innerchelaten deprotoniert. Gleiches wurde von Abram *et al.* für Rhenium(I)-Gemischtligandenkomplexe gefunden [6]. In Silber(I)- und Gold(I)-Komplexen wird dagegen S-einzähliges Verhalten der Neutralliganden beobachtet [7, 8]. Die Verknüpfung zweier Thiocarbamoylreste wurde von Köhler über eine o-Phenylensowie über eine Ethylenbrücke realisiert [9]. Die resultierenden doppelt zweizähligen Liganden bilden mit Nickel(II) tricyclische Einkernkomplexe [10]. Entsprechende Kupfer(II)-Chelate sind bisher nicht bekannt.

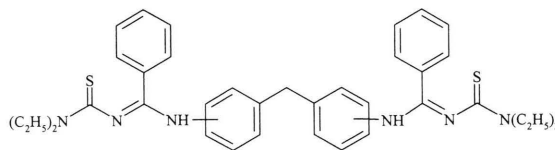
Als neue Vertreter N-thiocarbamoylsubstituierter, vierzähliger Bis-benzamidine werden die Verbindungen **H₂L¹**, **H₂L²** und **H₂L³** vorgestellt. Im Mittelpunkt steht die Charakterisierung der daraus zugänglichen ein-, zwei- und dreikernigen Kupfer(II)-Komplexe **CuL¹**, **Cu₂L²** und **Cu₃L³**, vor-

nehmlich mittels EPR-Spektroskopie und röntgenographischer Methoden.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften der Liganden

Die Liganden **H₂L¹**, **H₂L²** und **H₂L³** wurden durch Umsetzung von N-(N',N'-Diethylthiocarbamoyl)benzimidoylchlorid [11] mit 2,2'-Diaminodiphenylmethan [12], 3,3'-Diaminodiphenylmethan bzw. 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Aceton unter Zusatz der Hilfsbase Triethylamin als luftstabile Verbindungen erhalten.



H₂L¹: 2,2'-substituiert
H₂L²: 3,3'-substituiert
H₂L³: 4,4'-substituiert

Wie die ¹H NMR-Untersuchungen zeigen, liegen die Liganden in Lösung als Enamino-Thioke-tone vor, die aciden Protonen bleiben an den Stickstoffatomen des eingesetzten Amins lokalisiert. Die

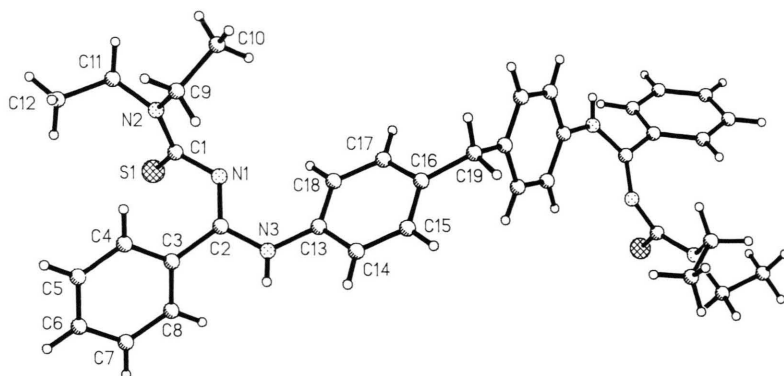


Abb. 1. Molekülstruktur von 4,4'-Bis{[N-(diethylaminothiocarbonyl)]benzamidino-N'-yl}diphenylmethan, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$.

chemischen Verschiebungen der NH-Resonanzen ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ und $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$: $\delta = 11.66$; $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$: $\delta = 11.93$ ppm) liegen im Bereich der im Spektrum der ^{15}N -markierten Modellschubstanz *N*-(Diethylaminothiocarbonyl)- ^{15}N -phenylbenzamidin ^{15}N -HDPB gefundene NH-Resonanzlage ($\delta = 11.56$ ppm) [13], für die die Enaminothioketon-Struktur anhand der ^{15}N - ^1H -Kopplung ($J = 87.6$ Hz [14]) nachgewiesen werden konnte. Die Rotation um die $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-CS}$ -Bindung ist wie bei den strukturverwandten *N*-Benzoylthioharnstoffen [15] gehindert, ersichtlich an unterschiedlichen Verschiebungen für die chemisch gleichwertigen Protonen NCH_2 bzw. NCH_2CH_3 (vgl. experimenteller Teil).

Das ESCA-Spektrum des ausgewählten Liganden $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$ wird im Zusammenhang mit seinem Kupfer(II)-Komplex $\text{Cu}_2\mathbf{L}^3_2$ interpretiert.

Strukturbestimmung von 4,4'-Bis{[N-(diethylaminothiocarbonyl)]benzamidino-N'-yl}diphenylmethan, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$

Geeignete Kristalle für eine röntgenographische Strukturbestimmung von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$ wurden aus Ethanol erhalten. In die Kristallstruktur von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$ sind zwei Moleküle Ethanol je Bisbenzamidineinheit eingebaut. Diese verknüpfen über intermolekulare $\text{NH}\cdots\text{O}$ - ($\text{N3}\cdots\text{O1}$ 2.978 Å, $\text{H3}\cdots\text{O1}$ 2.22 Å, N3H3O1 155.6°) und $\text{OH}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken ($\text{O1}\cdots\text{S1}$ 3.308 Å, $\text{H1}\cdots\text{S1}$ 2.38 Å, O1H1S1 159.6°) die Benzamidinmoleküle in der Weise, daß Ketten aus Molekülpaares gebildet werden. Die Molekülstruktur des Liganden $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$ ist in Abb. 1 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Moleküle von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3$ besitzen eine zweizählige Drehachse als Symmetrieelement, die durch das tetraedrische Brücken-

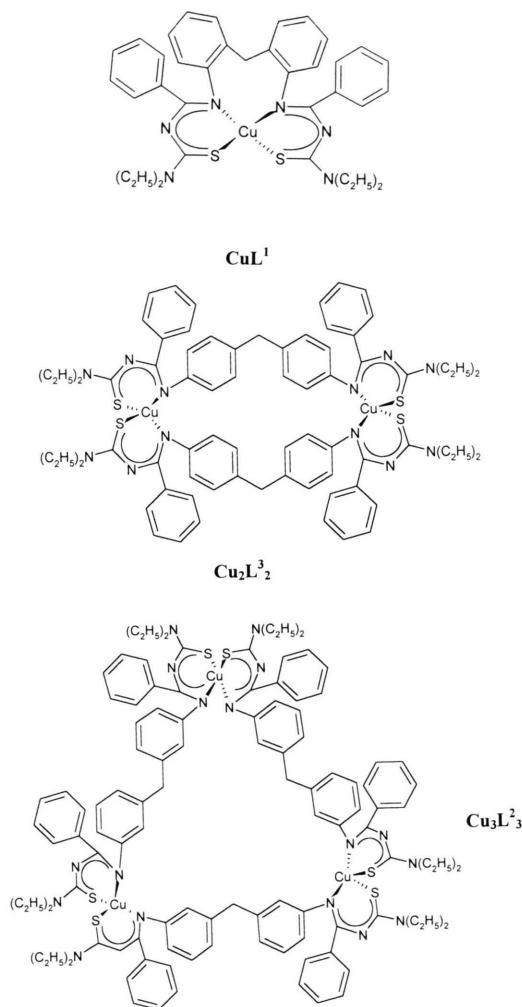
Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^3 \cdot 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

S1-C1	1.689(4)	C1-N1-C2	122.9(3)
N1-C1	1.376(4)	C1-N2-C9	123.1(3)
N1-C2	1.290(4)	C1-N2-C11	121.5(4)
N2-C1	1.336(5)	C9-N2-C11	115.4(3)
N2-C9	1.471(5)	C2-N3-C13	127.4(3)
N2-C11	1.463(5)	S1-C1-N1	121.6(3)
N3-C2	1.355(4)	S1-C1-N2	123.1(3)
N3-C13	1.420(4)	N1-C1-N2	115.1(4)
C2-C3	1.491(5)	N1-C2-N3	120.7(3)
C9-C10	1.506(7)	N1-C2-C3	124.6(3)
C11-C12	1.502(7)	N2-C9-C10	112.6(4)
C16-C19	1.504(4)	N2-C11-C12	112.0(4)
		N3-C2-C3	114.6(3)

atom C19 verläuft und den Winkel C16-C19-C16' halbiert. Der Ligand liegt im einkristallinen Festkörper und in Lösung als Enamino-Thioketotautomer vor. Die bei der Chelatbildung durch das Metallion substituierbaren Protonen H3 und H3' sind im Liganden an die Stickstoffatome N3 und N3' gebunden. Die Konfiguration der Fragmente S-C-N-C-NH liegt analog zu *N*-(Diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-phenylbenzamidin HDPB [16] der Z,E'-Anordnung am nächsten ($\text{S1-C1-N1-C2} -60.1(5)^\circ$, $\text{C1-N1-C2-N3} 167.9(3)^\circ$). Die räumliche Trennung der beiden potentiellen 1,3-N,S-Donorsätze, verbunden mit der eingeschränkten Flexibilität des Brückenfragmentes, legt die bevorzugte Bildung von Mehrkernkomplexen ($n \geq 2$) nahe.

Kupfer(II)-Chelate

Durch die Reaktion der in Methylenchlorid gelösten Liganden mit methanolischer Kupfer(II)-acetat-Lösung konnten die Neutralchelate CuL^1 , $\text{Cu}_3\mathbf{L}^2_3$ und $\text{Cu}_2\mathbf{L}^3_2$ erhalten werden.



Tab. 2. Elektronenbindungsenergien (in eV) ausgewählter Atomorbitale von **H₂L³** und **Cu₂L₃²** (Halbwertsbreiten der Komponenten nach Kurvenfit in Klammern, nachgestellte Zahlen entsprechen den relativen Anteilen).

	S _{2p(3/2)}	N _{1s}	Cu _{2p(3/2)}
H₂L³	162.4 (1.8)	399.8 (2.0) 0.38 401.4 (1.8) 0.62	
Cu₂L₃²	162.9 (2.0)	399.1 (2.0) 0.67 400.5 (1.8) 0.33	931.5 (3.2)

ESCA-Untersuchungen

Die Ergebnisse der exemplarisch am Ligand-Komplex-Paar **H₂L³**-**Cu₂L₃²** durchgeführten ESCA-Untersuchungen bestätigen die N,S-Koordination der Liganden an Kupfer(II). Im N_{1s}-

Spektrum des Liganden **H₂L³** gibt es zwei Komponenten (Tab. 2). Die niederenergetische entspricht =N- (E_bN_{1s} 399.8 eV), die höherenergetische >N- (E_bN_{1s} 401.4 eV). Das Intensitätsverhältnis beider beträgt 1:2. Nach der Komplexbildung kehrt sich das Verhältnis in 2:1 um. Das bedeutet, daß die niederenergetische Komponente sowohl =N- als auch dem koordinativ gebundenen, vormals protonierten Stickstoffatom entspricht. Die Ligandfunktion des Schwefels wird durch die Verschiebung des S_{2p}-Signals von 162.4 eV in **H₂L³** nach höheren Energien im Komplex **Cu₂L₃²** (E_bS_{2p} 162.9 eV) angezeigt [17].

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die FAB Massenspektren der Komplexe bestätigen durch die Molpeaks und die Fragmentierung die Einkernstruktur für **CuL¹** bzw. die Zweikernstruktur für **Cu₂L₃²**. Die dafür maßgeblichen Details sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die dampfdruckosmetrisch ermittelten Molmassen (Tab. 3) stützen die Befunde. Im FAB-Spektrum des dreikernigen Neutralchelats **Cu₃L₃³** konnte das Molekülion [Cu₃L₃]⁺ (*m/z* = 2089) nicht detektiert werden. Der gefundene Fragmenten-Peak [Cu₃L₂]₂⁺ (*m/z* = 1458, 6% rel. Intensität) ist jedoch zusammen mit der dampfdruckosmetrisch ermittelten Molmasse ein starkes Indiz für das Vorliegen einer dreikernigen, cyclischen Struktur.

Tab. 3. Ausgewählte FAB-MS-Daten und dampfdruckosmetrisch ermittelte Molmassen (in CHCl₃) der Komplexe **CuL¹**, **Cu₃L₃³** und **Cu₂L₃²**.

	<i>m/z</i> (rel. Intensität)	Zuordnung	dampfdruckosmetrisch ermittelte Molmasse
CuL¹	697 (30 %)	[CuL]H ⁺	664
Cu₃L₃³	1458 (6 %)	[Cu ₃ L ₂] ₂ ⁺	2103
	698 (100 %)	[CuL] ₂ ⁺	
Cu₂L₃²	1396 (6 %)	[Cu ₂ L ₂] ₃ ⁺	1339
	698 (90 %)	[CuL] ₂ ⁺	

Strukturbestimmung von {2,2'-Bis{[N-(diethylamino)thiocarbonyl]benzamidinato-N'-yl}diphenylmethan}kupfer(II), **CuL¹**

Die Molekülstruktur von **CuL¹** ist in Abb. 2 dargestellt. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 enthalten. **CuL¹** kristallisiert in diskreten monomeren Einheiten. Die Elementarzelle

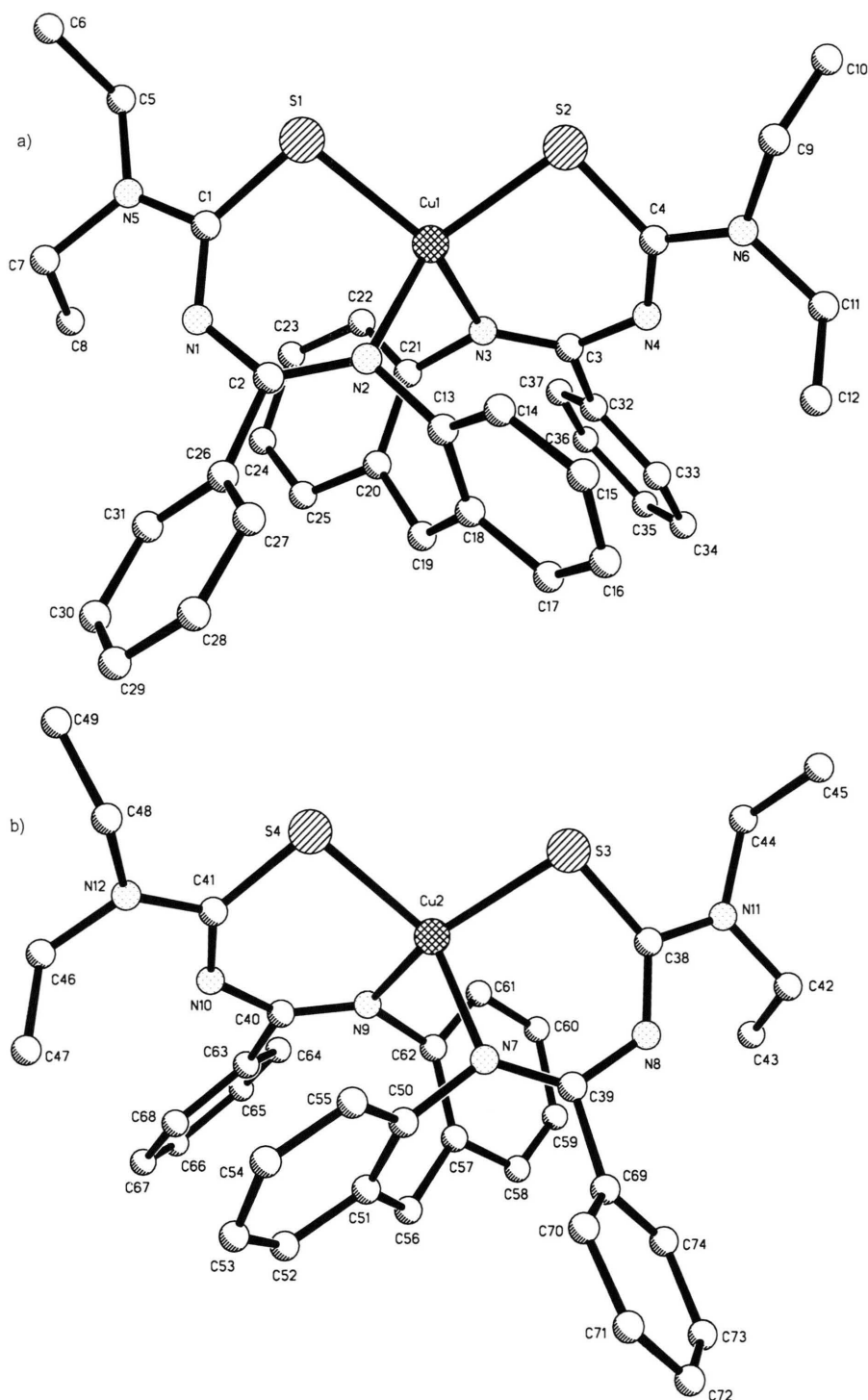


Abb. 2. Molekülstruktur von $\{2,2'\text{-Bis}\{[N(\text{diethylaminothiocarbonyl})\text{benzamidinato-}N''\text{-yl}\}\text{diphenylmethan}\}\text{-kupfer(II)}, \text{CuL}^1$:
a) Molekül 1;
b) Molekül 2.

enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle M1 und M2, deren Strukturen sich nicht nennenswert voneinander unterscheiden. Die Struktur-

bestimmung bestätigt die Neutralchelatabildung unter N,S-Koordination *beider* Ligandarme an *einem* Kupfer(II)-Ion, wobei die Ligatoratome

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **CuL¹**.

Molekül 1		Molekül 2	
Cu1-S2	2.245(3)	Cu2-S4	2.247(2)
Cu1-S1	2.241(2)	Cu2-S3	2.267(2)
Cu1-N2	1.946(4)	Cu2-N7	1.966(4)
Cu1-N3	1.955(4)	Cu2-N9	1.966(4)
C1-S1	1.749(5)	C38-S3	1.757(5)
C4-S2	1.755(6)	C41-S4	1.762(5)
C1-N5	1.349(7)	N11-C38	1.351(6)
C4-N6	1.342(7)	N12-C41	1.343(6)
C1-N1	1.326(7)	N8-C38	1.329(6)
C4-N4	1.328(7)	N10-C41	1.333(6)
C2-N1	1.336(7)	N8-C39	1.353(6)
C3-N4	1.342(7)	N10-C40	1.356(6)
C2-N2	1.313(7)	C39-N7	1.276(7)
C3-N3	1.300(7)	C40-N9	1.299(7)
S1-Cu1-S2	105.7(1)	S3-Cu2-S4	105.9(1)
N2-Cu1-N3	90.2(2)	N7-Cu2-N9	90.3(2)
S1-Cu1-N2	94.2(2)	S3-Cu2-N7	94.0(2)
S2-Cu1-N3	93.8(2)	S4-Cu2-N9	94.8(2)
Cu1-S1-C1	99.2(2)	Cu2-S3-C38	98.6(2)
Cu1-S2-C4	99.3(2)	Cu2-S4-C41	99.5(2)
Cu1-N2-C2	127.8(3)	Cu2-N7-C39	128.5(3)
Cu1-N3-C3	128.5(3)	Cu2-N9-C40	127.9(3)
S1-C1-N1	127.2(4)	S3-C38-N8	127.6(4)
S2-C4-N4	126.9(4)	S4-C41-N10	127.9(4)
C2-N1-C1	127.6(5)	C38-N8-C39	127.4(5)
C3-N4-C4	127.0(5)	C40-N10-C41	127.6(5)
N1-C2-N2	125.8(5)	N7-C39-N8	126.0(4)
N4-C3-N3	126.6(5)	N9-C40-N10	125.8(5)

in *cis*-Anordnung vorliegen. Die Koordinationssphäre des Kupfer(II)-Ions ist in Übereinstimmung mit dem vergleichbaren Chelat ohne CH₂-Verbrückung Bis[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)-*N'*-phenyl-benzamidinato]kupfer(II) **Cu(DPB)₂** [4b] verzerrt tetraedrisch (**CuL¹**: Cu1N2S1 / Cu1N3S2 = 52.1° für M1 bzw. Cu2N7S3 / Cu2N9S4 = 53.4° für M2). Allerdings sind diese Winkel in **CuL¹** gegenüber dem entsprechenden Diederwinkel in **Cu(DPB)₂**, [4b] um etwa 5° aufgeweitet. Dies äußert sich auch darin, daß die S-Cu-S-Winkel ($\Delta = 15^\circ$) und somit zugleich die S-S-Interligandabstände (S1-S2 3.577 Å für M1, S3-S4 3.602 Å für M2; $\Delta = 0.4$ Å) größere Werte besitzen. Im Vergleich zu **Cu(DPB)₂** ist eine Verringerung der N-Cu-N-Winkel ($\Delta = 8^\circ$) und damit eine Verkleinerung der N-N-Interligandabstände (N2-N3 2.763 Å für M1, N7-N9 2.790 Å für M2; $\Delta = 0.2$ Å) zu verzeichnen. Die Konfiguration der chelatbildenden Einheiten (S-C-N-C-N) liegt in beiden Verbindungen der *Z,Z'*-Anordnung am nächsten.

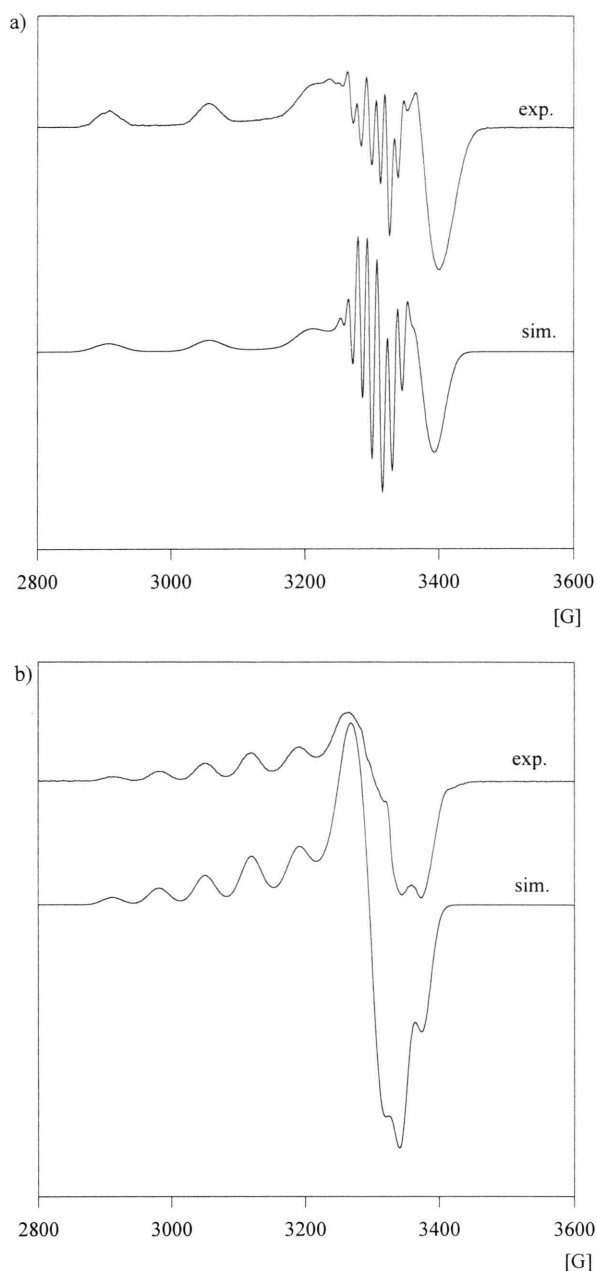


Abb. 3. a) Experimentelles (exp.) und simuliertes (sim.) EPR-Spektrum von **CuL¹** (X-Band, CHCl₃, 130 K). b) Experimentelles (exp.) und simuliertes (sim.) EPR-Spektrum von **Cu₂L₃₂** (X-Band, CHCl₃, 130 K).

EPR-Untersuchungen

Das EPR-Spektrum einer Lösung von **CuL¹** in Chloroform belegt eindeutig das Vorliegen einkerniger Komplexeinheiten. Aufgrund der Wechsel-

Tab. 5. EPR-Daten der Kupfer(II)-Komplexe in CHCl_3 (exp. Fehler: $g_i = \pm 0.002$, $A_i^{\text{Cu}} = \pm 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

	130 K (gefrorene Lösung)				293 K	
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}^{\text{Cu d}}$	$A_{\parallel}^{\text{Cu d}}$	g_0	$a_0^{\text{Cu d}}$
CuL^I ^a	2.151	2.035	-13	-150	2.073	-65
Cu(DPB)₂ ^b	2.168	2.037	-16	-149	2.081	-63
Cu₃L₃² ^c	$g \approx 2.055$	–	–	–	2.068	–
Cu₂L₃²	2.162	2.041	-12	-70	2.082	-30

^a $a^{\text{N}} = 11 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; ^b Bis[N-(diethylaminothiocarbonyl)-N'-phenyl-benzamidinato]kupfer(II), $a^{\text{N}} = 12 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, eigene Messungen in CHCl_3 , vgl. [17]; ^c Parallel- und Senkrechteil können nicht voneinander separiert werden; ^d $[10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$.

wirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin eines Cu-Kerns (Cu^{2+} : $S = 1/2$, $I = 3/2$) zeigt sich im isotropen Lösungsspektrum das typische Hyperfeinstruktur(=hfs)-Linienquartett ($g_0 = 2.073$; $a_0^{\text{Cu}} = 65,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Die aufgrund der beiden Stickstoff-Donoratome im Komplex zu erwartende Stickstoff-Hyperfeinstrukturaufspaltung ($I^{\text{N}} = 1$) ist infolge der Linienverbreiterung nur bei der Hochfeldlinie aufgelöst. Der g_0 -Wert liegt in dem für tetraedrisch verzerrte CuN_2S_2 -Komplexe charakteristischen Bereich. Im axialsymmetrischen Tieftemperaturspektrum (Abb. 3a) überlappen Parallel- und Senkrechteil. Während im Parallelteil aufgrund der Linienbreite lediglich das typische Cu-hfs-Linienquartett zu erkennen ist, zeigt sich im Senkrechteil auch die Stickstoffhyperfeinstruktur ($A^{\text{N}} = 11,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), wenn auch durch partielle Überlagerung nicht alle hfs-Linien eindeutig separiert sind (Tab. 5).

Das Raumtemperaturspektrum des zweikernigen Komplexes **Cu₂L₃²** in Chloroform zeigt ein Linienseptett, welches nur durch die Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit dem Kernspin von zwei magnetisch äquivalenten Cu-Kernen erklärt werden kann. Infolge der großen Linienbreite sind weder die Stickstoff-hfs-Linien noch die $^{63/65}\text{Cu}$ -Isotopenaufspaltung aufgelöst. Versuche zur Verbesserung der Auflösung durch Temperaturerhöhung scheiterten an der thermischen Instabilität des Komplexes. Die Größe der isotropen Kopplungskonstante a_0^{Cu} ist ein weiteres Indiz für die zweikernige Struktur von **Cu₂L₃²**. Mit $30,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ entspricht die Kopplungskonstante im zweikernigen Komplex etwa der Hälfte der Kopplungskonstante des einkernigen Komplexes **CuL^I** [18]. Das

Tieftemperaturspektrum bei $T = 130 \text{ K}$ (Abb. 3b) entspricht der eines axialsymmetrischen $S = 1/2$ Spinsystems mit Parallel- und Senkrechteil von $^{63/65}\text{Cu}$ -hfs-Liniensätzen. Jeder dieser Sätze besteht infolge der Spinaustauschwechselwirkungen mit den zwei Kupferkernen jeweils aus Linienseptetts. Die Hyperfeinstrukturkomponenten sind nur im Parallelteil aufgelöst. Aufgrund der teilweisen Überlagerung beider Signalsätze ist nur der Niedrigfeldbereich des Parallelteils exakt auswertbar, was aber zur Bestimmung des zugehörigen Parametersatzes ausreicht. Für den Senkrechteil läßt sich die Größe der Kopplungskonstante mit Hilfe der Spektrensimulation lediglich abschätzen ($A_{\perp}^{\text{Cu}} < 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Stickstoff-Hyperfeinstruktur-Aufspaltungen sind aufgrund der Linienbreiten nicht zu beobachten. Das auch hier beobachtete Verhältnis der einander entsprechenden Kopplungskonstanten im Vergleich zum Spektrum des einkernigen Komplexes spricht erneut für die zweikernige Struktur. Intermolekulare Metall-Metall-Wechselwirkungen als alternative Ursache der beobachteten Wechselwirkungsphänomene (vgl. [19]) können weitestgehend ausgeschlossen werden, da auch die Variation der Meßbedingungen – stark verdünnte Lösungen; Messung in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln (DMF, Acetonitril) – zu keiner prinzipiellen Änderung der Spektren führte.

Die EPR-Spektren des Kupferkomplexes **Cu₃L₃²** sind aufgrund der nicht aufgelösten Hyperfeinstruktur wenig aussagekräftig. Das Lösungsspektrum zeigt ein breites, kaum strukturiertes Signal ($g_0 \approx 2.068$). Einzig im Hochfeldteil des Spektrums ist eine Aufspaltung des breiten Signals angedeutet. Die Bestimmung der Kopplungskonstante ist nicht möglich. Auch im Tieftemperaturspektrum ist nur ein unstrukturiertes Signal bei $g \approx 2.055$ zu sehen. Variation der Meßbedingungen ergaben keine Änderung der Spektrenauflösung.

EHT-Berechnungen

EHT-Berechnungen zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse im einkernigen Komplex **CuL^I** wurden auf der Basis des kompletten Atomkoordinatensatzes der Röntgenkristallstrukturanalyse, einschließlich der Wasserstoffatome, durchgeführt. In Abb. 4 ist ein Ausschnitt des Molekülorbitals (SOMO), in dem sich das ungepaarte Elektron aufhält, dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit

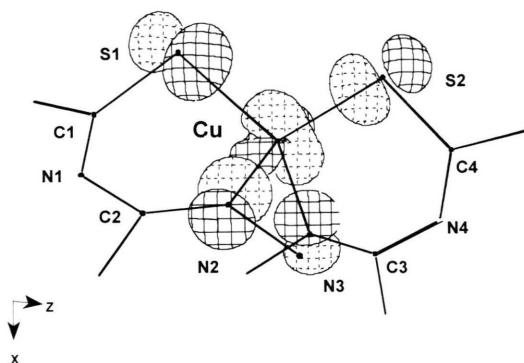


Abb. 4. Ausschnitt des Molekülorbitals des ungepaarten Elektrons (SOMO) im einkernigen Kupfer(II)-Komplex **CuL¹** (C_1 -Symmetrie).

keit ist dieser Ausschnitt auf den unmittelbaren Bereich der Koordinationssphäre beschränkt. Aus der Berechnung ergibt sich eine Beteiligung der Cu_{3d} - und Cu_{4p} -Orbitale am SOMO zu etwa 38%. Die aus den experimentellen EPR-Daten ermittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Kupfer unter Anwendung des Formalismus von Morton und Preston [19] beträgt 40%. Der Beitrag des Cu_{4s} -Orbitals ist vernachlässigbar, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund steht ($c_s^2 \approx 3\%$). Die Korrelation der berechneten Werte mit den experimentellen Ergebnissen ist unter Berücksichtigung der gemachten Näherungen im EHT-Verfahren überraschend gut.

Experimenteller Teil

Synthese der Liganden

1.5 mmol (297 mg) des entsprechenden Diamins werden in 100 ml trockenem Aceton gelöst und 3 mmol (764 mg) *N*-(*N'*,*N'*-Diethylthiocarbamoyl)benzimidoylchlorid [11] zugegeben. Anschließend tropft man 3 mmol (303 mg) Triethylamin – gelöst in 40 ml Aceton – zu, rührt eine Stunde und saugt den Niederschlag ab. Man wäscht den Filtrückstand mit Wasser, trocknet ihn und kristallisiert um (**H₂L²**; EtOH) oder man erhält das Produkt aus dem Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und nachfolgende säulenchromatographische Reinigung des zurückbleibenden Öls (**H₂L¹**, **H₂L³**; Kieselgel 60, Elutionsmittel: $CHCl_3$:Ethylacetat = 15:1).

2,2'-Bis{[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)]benzamidino-*N'*-yl}diphenylmethan

$C_{37}H_{42}N_6S_2$, **H₂L¹** ($M = 634.9$): Ber. C 70.00, H 6.67, N 13.24, S 10.10. Gef. C 69.36, H 6.62, N 12.69, S 11.32%.

Eingesetzt wird 2,2'-Diaminodiphenylmethan [12]. Ausbeute: 49%, gelbe, glitzernde Plättchen, Schmp.: 70 - 72 °C, R_f : 0.9. MS-FAB: $m/z = 635$ (M^+ , 11%), 562 ($M^+-(HNEt_2)$, 13%), 402 ($M^+-(NC(Ph)NC(S)NEt_2)$, 40%), 370 ($M^+-(S)-(NC(Ph)NC(S)NEt_2)$, 40%), 284 ($M^+-(C(SH)NEt_2)-(NC(Ph)NC(S)NEt_2)$, 45%), 116 ($C(S)NEt_2^+$, 100%) 104 ($PhCNH_2^+$, 23%). – IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 1612s $\nu(CN)$, 1592s, 1572s, 1490s, 1420s, 1273s, 1233s. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.29$ (t, $J = 7.0$ Hz, 12H, NCH_2CH_3), 3.88 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2), 3.95 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2), 4.40 (s, 2H, CH_2), 6.64 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, C_6H_4), 6.91 - 7.01 (m, 4H, C_6H_4), 7.15 - 7.34 (m, 12H, C_6H_4 und C_6H_5), 11.93 (s, 2H, NH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.6$ (NCH_2CH_3), 14.2 (NCH_2CH_3), 35.4 (CH_2), 45.4 (NCH_2), 46.3 (NCH_2), 125.8, 126.2, 127.5, 128.6, 129.9, 131.0, 131.2, 132.6, 135.9, 138.8 (C_6H_4 und C_6H_5), 159.8 (CN), 186.0 (CS).

3,3'-Bis{[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)]benzamidino-*N'*-yl}diphenylmethan

$C_{37}H_{42}N_6S_2$, **H₂L²** ($M = 634.9$): Ber. C 70.00, H 6.67, N 13.24, S 10.10. Gef. C 69.20, H 6.71, N 12.99, S 11.07%.

Eingesetzt wird 3,3'-Diaminodiphenylmethan. Ausbeute: 68%, ockerfarbenes Pulver, Schmp.: 133 - 135 °C. MS-FAB: $m/z = 635$ (M^+ , 12%), 561 ($M^+-(H_2NEt_2)$, 7%), 503 ($M^+-(H_2NC(S)NEt_2)$, 44%), 430 ($M^+-(HNEt_2)-(H_2NC(S)NEt_2)$, 28%), 388 ($MH^+-(NC(S)NEt_2)-(C(S)NEt_2)$, 10%), 116 ($C(S)NEt_2^+$, 100%), 104 ($PhCNH_2^+$, 24%). – IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 1590s $\nu(CN)$, 1573s, 1541s, 1488s, 1421s, 1239s, 1137s, 1083s. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 3.62 (s, 2H, CH_2), 3.85 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2), 3.96 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H, NCH_2), 6.53 (s, 2H, C_6H_4), 6.63 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, C_6H_4), 6.73 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.23 - 7.46 (m, 10H, C_6H_5), 11.66 (s, 2H, NH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.5$ (NCH_2CH_3), 14.1 (NCH_2CH_3), 41.8 (CH_2), 45.4 (NCH_2), 46.3 (NCH_2), 121.0, 123.8, 125.4, 128.7, 129.5, 129.8, 131.1, 135.8, 139.7, 141.9 (C_6H_4 und C_6H_5), 159.1 (CN), 186.2 (CS).

4,4'-Bis{[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)]benzamidino-*N'*-yl}diphenylmethan

$C_{37}H_{42}N_6S_2$, **H₂L³** ($M = 634.9$): Ber. C 70.00, H 6.67, N 13.24, S 10.10. Gef. C 70.87, H 6.52, N 13.34, S 10.24%.

Eingesetzt wird 4,4'-Diaminodiphenylmethan. Ausbeute: 68%, ockerfarbene Plättchen, Schmp.: 76 - 78 °C, R_f : 0.5. MS-FAB: $m/z = 635$ (M^+ , 5%), 563 ($M^+-(NEt_2)$, 8%), 503 ($M^+-(H_2NC(S)NEt_2)$, 9%), 430 ($M^+-(HNEt_2)-(H_2NC(S)NEt_2)$, 26%), 388 ($MH^+-(NC(S)NEt_2)-(C(S)NEt_2)$, 10%).

	$\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CuL^1
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{CuN}_6\text{S}_2$
Formelmasse	727.04	696.41
Temperatur [K]	223(2)	223(2)
Kristallgröße [mm]	$0.50 \times 0.27 \times 0.19$	$0.30 \times 0.25 \times 0.20$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	Pc
a [Å]	25.329(2)	13.090(3)
b [Å]	8.528(1)	10.450(2)
c [Å]	20.643(2)	25.260(5)
β [°]	115.565(1)	99.20(3)
V [Å ³]	4022.5(7)	3410.9(12)
Z	4	4
Dichte _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.201	1.356
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.174	0.799
Meßgerät	— Siemens SMART CCD —	
Absorptionskorrektur	— SADABS [27] —	
Meßbereich 2θ [°]	3.5 - 54.2	3.2 - 55.9
Unabhängige Reflexe	3745	13723
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2530	11352
Verfeinerte Parameter	242	1150
Lösungsverfahren	direkte Methoden	direkte Methoden
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0755	0.0461
wR_2 (unabhängige Reflexe)	0.1785	0.137
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.04/-0.36	0.39/-0.62

Tab. 6. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CuL^1 .

NEt_2), 12%), 116 (C(S)NEt₂⁺, 100%), 104 (PhCNH₂⁺, 29%). – IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3305m ν (NH), 1596s ν (CN), 1571s, 1488s, 1420s, 1228s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH₃), 1.29 (t, J = 7.0 Hz, 6H, NCH₂CH₃), 3.78 (s, 2H, CH₂), 3.86 (q, J = 7.1 Hz, 4H, NCH₂), 3.96 (q, J = 7.1 Hz, 4H, NCH₂), 6.80 (d, J = 8.4 Hz, 4H, C₆H₄), 6.91 (d, J = 8.5 Hz, 4H, C₆H₄), 7.24 - 7.42 (m, 6H, C₆H₅), 7.46 - 7.49 (m, 4H, C₆H₅), 11.66 (s, 2H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.6 (NCH₂CH₃), 14.2 (NCH₂CH₃), 41.0 (CH₂), 45.5 (NCH₂), 46.4 (NCH₂), 123.4, 128.6, 129.7, 129.8, 131.0, 135.8, 137.6, 137.7 (C₆H₄ und C₆H₅), 159.2 (CN), 186.0 (CS).

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse aus Ethanol erhaltenen Einkristalle haben die Zusammensetzung $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Synthese der Kupfer(II)-Komplexe

Man löst 0.15 mmol (95 mg) des entsprechenden Liganden in wenig Methylenchlorid und 0.15 mmol (30 mg) Cu(OAc)₂ · H₂O in 10 ml Methanol. Beide Lösungen werden im Tiefkühlschrank auf -20 °C temperiert. Man überschichtet die Methylenchloridlösung mit der methanolischen Metallsalzlösung und läßt über Nacht im Tiefkühlschrank stehen. Die Komplexe werden abgesaugt und mit Wasser sowie wenig kaltem Methanol gewaschen.

$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{CuN}_6\text{S}_2$, CuL^1 (M = 696.4): Ber. C 63.81, H 5.79, Cu 9.12, N 12.07, S 9.21. Gef. C 63.44, H 5.63, Cu 9.02, N 11.97, S 9.61%.

Ausbeute: 71%, dunkelgrüne Prismen, Schmp.: 195 °C. MS-FAB: m/z = 697 (MH⁺, 30 %), 116 (C(S)NEt₂⁺, 100 %). – IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1532m, 1483s, 1452s, 1420s, 1355, 1250s.

$\text{C}_{111}\text{H}_{120}\text{Cu}_3\text{N}_{18}\text{S}_6$, Cu_3L^2_3 (M = 2089.3): Ber. C 63.81, H 5.79, Cu 9.12, N 12.07, S 9.21. Gef. C 63.09, H 6.11, Cu 8.89, N 11.79, S 8.89%.

Ausbeute: 54 %, dunkelgrüne Prismen, Schmp.: 180 - 182 °C. MS (FAB): m/z = 1458 (MH₂⁺-(L), 6%), 698 (MH₂⁺-2(CuL), 100%), 430 (L⁺-(NEt₂)-(HNC(S)NEt₂), 24%), 269 (L⁺-(NC(Ph)NC(S)NEt₂)-(NC(S)NEt₂), 32 %), 104 (PhCNH⁺, 50%). – IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1581w, 1479s, 1420s, 1356s, 1250s.

$\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{S}_4$, Cu_2L^3_2 (M = 1392.9): Ber. C 63.81, H 5.79, Cu 9.12, N 12.07, S 9.21. Gef. C 61.97, H 5.95, Cu 8.40, N 11.56, S 9.29%.

Ausbeute: 63%, dunkelgrüne Prismen, Schmp.: 185 - 187 °C. MS-FAB: m/z = 1396 (MH₃⁺, 6%), 698 (MH₂⁺-(CuL), 90%), 430 (L-(NEt₂)-(HNC(S)NEt₂), 30%), 269 (L⁺-(NC(Ph)NC(S)NEt₂)-(NC(S)NEt₂), 95%), 105 (PhCNH₂⁺, 100%). – IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1481s, 1420s, 1360s, 1245s.

Meßbedingungen

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden auf einem Schmelztisch nach Boëtius ermittelt. Die NMR-Spektren wurden an einem Gerät Varian GEMINI

200 (^1H -NMR: 199.98 MHz, ^{13}C -NMR: 50.29 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf internes TMS. Alle Proben wurden IR-spektroskopisch als KBr-Presslinge an einem FT-IR Spektrometer "Spectrum 2000" der Firma Perkin-Elmer vermessen. Zur FAB-massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindungen wurde ein Gerät "VG ZAB HSQ" genutzt, die ESCA-Spektren an einem "VG ESCALAB 220iXL" aufgenommen. Die EPR-Messungen erfolgten mit einem EPR-Spektrometer vom Typ "ESP 300 E" der Firma Bruker, die Spektrensimulation mit dem Programm "Simfonia" [20]. Die EHT-Berechnungen wurden mit dem EHC-Programm in Verbindung mit dem Programmpaket CACAO [21] vorgenommen.

Kristallstrukturanalysen

Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Ethanol (H_2L^3) bzw. direkt aus der Reaktionslösung (CuL^1) erhalten. Die Kristalldaten und einige Details der Strukturbestimmungen sind in Tab. 6 zusammengefaßt [22]. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgten mit den Programmsystemen SHELXS-86 [23], SHELXL-93 [24] und SHELX-97 [25].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung durch Personal- und Sachmittel im Projekt Be 1436/5.

- [1] L. Beyer, J. Hartung, R. Widera, *Tetrahedron* **40** (1984) 405.
- [2] R. Richter, Dissertation B, Universität Leipzig (1987).
- [3] J. Hartung, G. Weber, L. Beyer, R. Szargan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **523**, 153 (1985).
- [4] a) J. Sieler, R. Richter, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 41 (1984); b) R. Richter, L. Beyer, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513**, 123 (1984).
- [5] a) U. Abram, R. Münze, J. Hartung, L. Beyer, R. Kirmse, K. Köhler, J. Stach, H. Behm, R. T. Beursken, *Inorg. Chem.* **28**, 834 (1989); b) U. Abram, J. Hartung, L. Beyer, J. Stach, R. Kirmse, *Z. Chem.* **30**, 180 (1990); c) U. Abram, J. Hartung, L. Beyer, R. Kirmse, K. Köhler, *Z. Chem.* **27**, 101 (1987).
- [6] a) U. Abram, S. Ritter, *Inorg. Chim. Acta* **110**, 99 (1993); b) S. Ritter, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **215**, 159 (1994); c) U. Abram, S. Ritter, *Inorg. Chim. Acta* **216**, 31 (1994); d) U. Abram, S. Abram, R. Alberto, R. Schibli, *Inorg. Chim. Acta* **248**, 193 (1996); e) U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 231.
- [7] U. Braun, J. Sieler, R. Richter, B. Hettich, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **557**, 134 (1988).
- [8] R. Richter, U. Schröder, M. Kampf, J. Hartung, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1021 (1997).
- [9] R. Köhler, Dissertation, Universität Leipzig (1989).
- [10] R. Richter, J. Sieler, L. Beyer, A.I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570**, 84 (1989).
- [11] L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1881 (1982).
- [12] D. M. McKinnon, K. A. Duncan, J. Heterocycl. Chem. **25**, 1095 (1988).
- [13] F. Leßmann, Dissertation, Universität Leipzig (1999).
- [14] S. Berger, S. Brown, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 2, ^{15}N -NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York (1992 - 1994).
- [15] E. Kleinpeter, L. Beyer, *J. Prakt. Chem.* **317**, 938 (1975).
- [16] U. Braun, J. Sieler, R. Richter, I. Leban, L. Golic, *Cryst. Res. Technol.* **23**, 35 (1988).
- [17] a) R. A. Walton, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 183 (1980); b) L. Beyer, F. Dietze, P. Scheibler, R. Szargan, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 16 (1977); c) Y. V. Salyn, E. K. Zumadilov, V. I. Nefedov, R. Scheibe, G. Leonhardt, L. Beyer, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 275 (1977).
- [18] T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 173 (1974).
- [19] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **30**, 577 (1978).
- [20] EPR-Spektrensimulationsprogramm "Simfonia", Bruker (1997).
- [21] C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **67**, 399 (1990).
- [22] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-140163 (für H_2L^3) und CCDC-140681 (für CuL^1) angefordert werden.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. Göttingen (1986).
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93. Program for Crystal Structure Refinement. Univ. Göttingen (1993).
- [25] G. M. Sheldrick, SHELX-97, A Program System for the Solution and Refinement of X-Ray Crystal Structures, Univ. of Göttingen (1997).
- [26] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, Univ. of Göttingen (1997).