

122. *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-3,6-dioxaoc-tan-dithioamid, ein Ionophor mit Cd^{2+} -Selektivität. Röntgenstrukturanalyse des Cd^{2+} -Komplexes

von Hansjürg Sauter¹⁾ und Max Dobler

Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

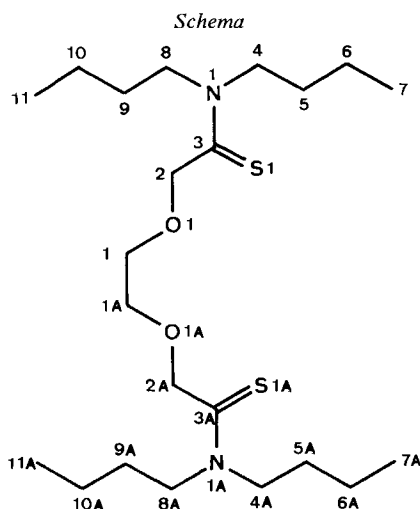
(31.III.82)

N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoc-tan-edithioamide, an Ionophore with Cd^{2+} -Selectivity

Summary

The CdCl_2 -complex of *N,N,N',N'*-tetrabutyl-3,6-dioxaoc-tan-edithioamide crystallizes with the composition $[\text{Ligand} \cdot \text{Cd}_2\text{Cl}_4]$ in space group $P\bar{1}$, $a = 14.140$, $b = 10.025$, $c = 12.173$ Å, $\alpha = 95.59^\circ$, $\beta = 102.06^\circ$, $\gamma = 85.50^\circ$, $Z = 2$. Each ligand coordinates two Cd^{2+} -ions. Adjacent cations are bridged by two Cl^- -ions such that infinite bands along the b -axis are formed.

Einleitung. – Im Rahmen der Arbeiten über die Kristallstrukturen nichtcyclischer Ionophore [1–3] wurde der CdCl_2 -Komplex von *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-3,6-dioxaoc-tan-dithioamid (*Schema*) untersucht. Durch den Ersatz von O-Atomen in



¹⁾ Kantonales Gymnasium Freudenberg, 8002 Zürich.

3,6-Dioxaocctan-diamiden durch S-Atome wurde eine Bevorzugung der Übergangs- und B-Metalle gegenüber A-Metallen erwartet [4]. Während ein Ersatz der Äther-O-Atome in Membranen bestehend aus Buttersäure-(10-hydroxydecyl)ester und PVC keine potentiometrisch messbaren Selektivitätsänderungen erzeugte, ergab das Dithioamid eine Bevorzugung von Cd^{2+} gegenüber andern Kationen um einen Faktor von mindestens 10^3 . Die gemessene Elektrodenfunktion liess auf einen CdCl^+ -Komplex als transportierte Einheit schliessen. NMR.-Untersuchungen ergaben eine Beteiligung sowohl der Äther- wie der Thioamidfunktionen an der Komplexierung des Kations [4].

Diskussion. – Die Kristalle des zur Verfügung stehenden Cd^{2+} -Komplexes haben die Zusammensetzung $[\text{Ligand} \cdot \text{Cd}_2\text{Cl}_4]_n$. Ligandmolekeln, Kationen und Anionen sind zu einer bandförmigen Struktur entlang der kristallographischen *b*-Achse verknüpft (Fig. 1 und 2). Die beiden kristallographisch unabhängigen

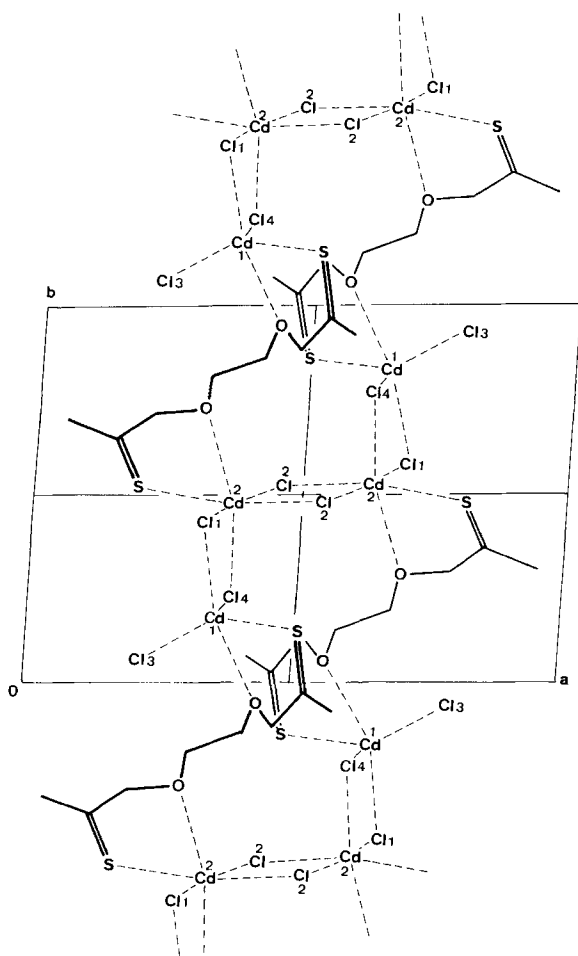


Fig. 1. Schematische Darstellung der Verknüpfung von Ligandmolekeln, Cd^{2+} -Kationen und Cl^- -Anionen in der kristallographischen Einheitszelle zu einer bandförmigen Struktur

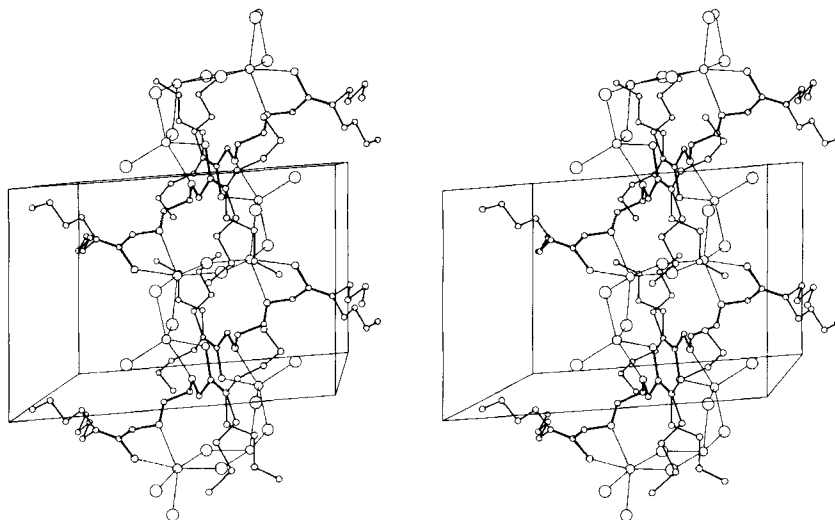


Fig. 2. Packung des Cd^{2+} -Komplexes von N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctan-dithioamid im Kristall (Die Orientierung entspricht derjenigen von Figur 1: *a*-Achse von links nach rechts, *b*-Achse von unten nach oben)

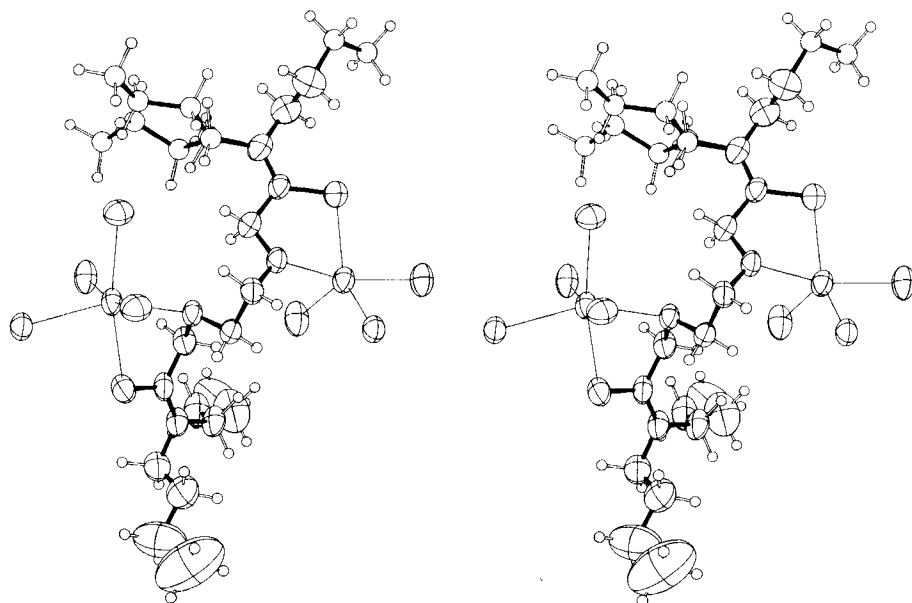


Fig. 3. Cd^{2+} -Komplex von N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctan-dithioamid

Kationen sind sowohl an Thioamid-S-Atome wie an Äther-O-Atome koordinativ gebunden. Cd(1) ist zudem von drei Cl⁻-Anionen umgeben, deren zwei Brücken zum Cd(2) bilden. Das resultierende Koordinationspolyeder ist eine verzerrte trigonale Bipyramide. Cd(2) bildet mit vier Cl⁻-Anionen ein verzerrtes Oktaeder. Alle vier Anionen sind über Brücken an weitere Kationen gebunden. Die Ligandmolekel (Fig. 3) weist eine unregelmässige, gestreckte Konformation auf. In früher untersuchten Komplexen von Erdalkali-Kationen mit verwandten

Tabelle 1. *Kristallkoordinaten* (Standardabweichungen $\times 10^4$ in Klammern) *und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren* $U(\text{äquiv.}) = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j U_{ij} (\text{Å}^2)$ ($U(\text{iso})$ für die Atome C(6A) bis C(11B) = 0,159 Å²)

	x	y	z	U(äquiv.)
Cd(1)	0,3493 (0)	1,1690 (0)	0,1584 (0)	0,057
Cd(2)	0,3682 (0)	0,4733 (0)	0,0230 (0)	0,054
Cl(1)	0,3192 (1)	0,4212 (2)	0,2104 (2)	0,074
Cl(2)	0,4560 (1)	0,5141 (2)	-0,1372 (1)	0,068
Cl(3)	0,2117 (1)	1,0630 (2)	0,1950 (2)	0,085
Cl(4)	0,3400 (1)	1,2127 (1)	-0,0426 (1)	0,058
S(1)	0,1912 (1)	0,5138 (2)	-0,0887 (2)	0,078
O(1)	0,3086 (3)	0,7179 (4)	0,0677 (4)	0,057
C(1)	0,3127 (5)	0,8148 (6)	-0,0161 (6)	0,062
C(2)	0,2136 (4)	0,7107 (6)	0,0876 (7)	0,070
C(3)	0,1463 (4)	0,6448 (6)	-0,0154 (7)	0,066
N(1)	0,0555 (4)	0,6931 (5)	-0,0420 (6)	0,069
C(4)	0,0147 (5)	0,8160 (7)	0,0165 (7)	0,078
C(5)	-0,0222 (6)	0,7856 (8)	0,1160 (8)	0,095
C(6)	-0,0659 (9)	0,9082 (12)	0,1718 (12)	0,148
C(7)	-0,1073 (13)	0,8910 (20)	0,2636 (14)	0,225
C(8)	-0,0130 (5)	0,6305 (8)	-0,1362 (8)	0,082
C(9)	-0,0092 (7)	0,6914 (10)	-0,2454 (9)	0,104
C(10)	-0,0761 (10)	0,6182 (17)	-0,3479 (12)	0,166
C(11)	-0,0668 (19)	0,6891 (26)	-0,4501 (18)	0,282
S(1A)	0,5081 (1)	1,1404 (2)	0,2980 (2)	0,070
O(1A)	0,4343 (3)	0,9479 (4)	0,1109 (3)	0,054
C(1A)	0,4119 (4)	0,8629 (6)	0,0071 (5)	0,055
C(2A)	0,4738 (5)	0,8790 (6)	0,2075 (6)	0,061
C(3A)	0,5271 (4)	0,9712 (6)	0,2986 (5)	0,054
N(1A)	0,5894 (4)	0,9197 (5)	0,3807 (5)	0,075
C(4A)	0,6406 (6)	1,0037 (8)	0,4814 (7)	0,090
C(5A)	0,7273 (7)	1,0503 (9)	0,4540 (9)	0,118
C(6A)	0,7936 (9)	1,1288 (12)	0,5465 (11)	
C(7A)	0,7411 (11)	1,2468 (12)	0,5904 (11)	
C(8A) ¹⁾	0,5970 (13)	0,7756 (13)	0,4189 (32)	
C(9A)	0,6888 (15)	0,7038 (13)	0,3891 (27)	
C(10A)	0,6916 (18)	0,5562 (19)	0,4160 (24)	
C(11A)	0,7735 (20)	0,4760 (20)	0,3759 (24)	
C(8B) ²⁾	0,6225 (16)	0,7687 (13)	0,3599 (29)	
C(9B)	0,5619 (15)	0,6917 (13)	0,4173 (24)	
C(10B)	0,6173 (15)	0,5590 (16)	0,4552 (23)	
C(11B)	0,5440 (17)	0,4749 (19)	0,4859 (24)	

1) Besetzungszahl für Kette C(8A) bis C(11A): 0,47.

2) Besetzungszahl für Kette C(8B) bis C(11B): 0,53.

3,6-Dioxaocctan-diamiden [1] ist die Sequenz C(1)–O(1)–C(2)–C(3)–O(2) jeweils mehr oder weniger planar. Hier zeigen die entsprechenden Torsionswinkel (s. *Tab. 5*) keinerlei Regelmässigkeit. *Figur 3* und *Tabelle 1* zeigen, dass die Butylketten grosse Temperaturfaktoren aufweisen, ein Befund, der bei praktisch allen Komplexen mit solchen nichtcyclischen Ionophoren festgestellt wurde. Die Flexibilität der Butylketten wird auch dadurch unterstrichen, dass die Kette C(8A)...C(11A) zwei alternative Lagen einnehmen kann, die etwa im Verhältnis 1:1 besetzt sind.

Die Frage nach der Natur der in Membranen transportierten Einheiten lässt sich anhand der vorliegenden Strukturanalyse nicht beantworten. Immerhin fällt auf, dass Cl(3) nur an Cd(1) gebunden ist, während alle andern Anionen Brücken zwischen Kationen bilden. Mit 2,43 Å weist Cl(3) zudem den weitaus kürzesten Abstand zu Cd²⁺ auf (Mittel der andern Abstände 2,6 Å). Dies ist ein Indiz für das aufgrund anderer Beobachtungen [4] angenommene Vorliegen von CdCl⁺-Einheiten in Membranen.

Experimenteller Teil. – *Kristalldaten.* CdCl₂-Komplex von *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-3,6-dioxaocctan-dithioamid, (C₂₂H₄₄N₂O₂S₂) · Cd₂Cl₄, Mol.-Gew. = 799,3. Triklin, *a* = 14,140(11), *b* = 10,025(3), *c* = 12,173(3) Å, $\alpha = 95,59(2)^\circ$, $\beta = 102,06(5)^\circ$, $\gamma = 85,50(5)^\circ$, *V* = 1676,4 Å³, *Z* = 2. Raumgruppe *P*1̄ (*C*₁¹), *D*_x = 1,59 g/cm³.

Die Messung der Zellkonstanten und der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *Nonius CAD4*-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung. Gemessen wurden 5474 Reflexe bis $\theta = 24^\circ$, von denen 4237 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ für die Strukturanalyse verwendet wurden. Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht.

Die Lagen der beiden Cd²⁺-Kationen wurden aus der *Patterson*-Funktion bestimmt. Die mit diesen Phasen berechnete *Fourier*-Synthese erlaubte die Lokalisierung der weiteren Atomlagen mit Ausnahme der Butylketten. Im Laufe der Verfeinerung [5] mit Differenzsynthesen und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zeigte sich, dass die Seitenketten extrem grosse Temperaturfaktoren aufwiesen. Die Atome C(6A) und C(7A) waren sehr schlecht definiert und die Kette C(8A) bis C(11A) besetzte zwei alternative Stellungen. Für die Beschreibung dieser ungeordneten Bereiche wurden zwei verschiedene Modelle angewendet. Ausgehend von stereochemisch sinnvoll in die beobachtete Elektronendichte eingepassten Fragmenten C(6A), C(7A), sowie C(8A) bis C(11A) und C(8B) bis C(11B) wurden diese, a) mit erlaubter Drehung um die Bindungen aber festen Bindungslängen und Bindungswinkeln, und b) als feste Einheiten mit erlaubter Bewegung um C(5A) bzw. N(1A) als Angelpunkt verfeinert. In beiden Fällen erhielten alle betroffenen Atome der Seitenketten einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, während die restlichen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Für die Ketten C(8A)...C(11A) bzw. C(8B)...C(11B), wurde auch die Besetzungszahl verfeinert. Beide Modelle führten zu ähnlichen Resultaten. Die Unterschiede in den Atomlagen und Temperaturfaktoren der normal behandelten Atome waren durchwegs kleiner als die entsprechenden Standardabweichungen. Für die Atome in den ungeordneten Bereichen betrug die mittlere Abweichung 0,10 Å bei einem Maximalwert von 0,21 Å, mit praktisch gleichen Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen. H-Atome wurden an berechneten Lagen (C–H 1,08 Å, H–C–H 109,5°) eingegeben. Für H(1) bis H(5A) wurde ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor als Parameter verfeinert (*U*(iso) = 0,145 Å²); die H-Atome H(6A) bis H(11B) erhielten den isotropen Temperaturfaktor der entsprechenden C-Atome. Für die Methylgruppen wurde die Rotation um die C, C-Bindung als Parameter verfeinert, wobei alle innerhalb enger Grenzen gestaffelte Konformationen einnahmen. Am Ende der Verfeinerung war für a) *R* = 0,046 (*R*_w = 0,053), für b) *R* = 0,047 (*R*_w = 0,055). Als Gewichtssystem wurde $w = 1/\sigma^2(F)$ verwendet. Alle Angaben in den *Tabellen* beziehen sich auf die nach a) erhaltenen Resultate.

Die Kristallkoordinaten sind in *Tabelle 1* zusammengefasst, Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in *Tabellen 2, 3* und *4* aufgeführt).

²⁾ Listen mit Strukturparametern, anisotropen Vibrationsparametern und berechneten Lagen von H-Atomen stehen auf Verlangen zur Verfügung.

Tabelle 2. Bindungslängen (in Å) mit Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte angegebene Stelle (Erste Kolonne: Werte für die Atome C(1) bis C(11), zweite Kolonne: Werte für die Atome C(1A) bis C(11A), dritte Kolonne: Werte für die Atome C(8B) bis C(11B))

	1	2	3
C(1)–C(1A)	1,481 (9)		
C(1)–O(1)	1,488 (9)	1,445 (7)	
O(1)–C(2)	1,422 (8)	1,412 (8)	
C(2)–C(3)	1,534 (9)	1,487 (8)	
C(3)–S(1)	1,674 (7)	1,697 (6)	
C(3)–N(1)	1,322 (8)	1,305 (8)	
N(1)–C(4)	1,499 (9)	1,503 (9)	
C(4)–C(5)	1,48 (1)	1,46 (1)	
C(5)–C(6)	1,50 (1)	1,51 (1)	
C(6)–C(7)	1,40 (2)	1,46 (2)	
N(1)–C(8)	1,462 (9)	1,55 (2)	1,56 (1)
C(8)–C(9)	1,53 (1)	1,53 (3)	1,51 (4)
C(9)–C(10)	1,56 (2)	1,54 (3)	1,55 (2)
C(10)–C(11)	1,53 (3)	1,50 (4)	1,51 (3)

X	Cd(1)...X	X...Cd(1)...Y		O(1A)	S(1A)
		Cl(3)	Cl(4)		
Cl(1)	2,570 (2)	105,5	90,3	161,0	96,2
Cl(3)	2,428 (2)		115,6	92,9	116,7
Cl(4)	2,503 (2)			85,9	123,1
O(1A)	2,513 (4)				70,7
S(1A)	2,532 (2)				

X	Cd(2)...X	X...Cd(2)...Y			O(1)	S(1)
		Cl(2)	Cl(2)'	Cl(4)		
Cl(1)	2,627 (2)	167,2	87,2	85,0	86,8	95,6
Cl(2)	2,600 (2)		80,3	95,8	97,8	97,2
Cl(2)'	2,588 (2)			107,0	98,3	168,6
Cl(4)	2,691 (1)				153,0	84,4
O(1)	2,574 (4)					70,9
S(1)	2,608 (2)					

Tabelle 3. Bindungswinkel (Grad) mit Standardabweichungen in Klammern (Erste Kolonne: Werte für die Atome C(1) bis C(11), zweite Kolonne: Werte für die Atome C(1A) bis C(11A), dritte Kolonne: Werte für die Atome C(8B) bis C(11B))

	1	2	3
C(1A)–C(1)–O(1)	108,2 (0,5)	113,3 (0,6)	
C(1)–O(1)–C(2)	112,7 (0,5)	114,8 (0,4)	
O(1)–C(2)–C(3)	111,5 (0,6)	110,6 (0,5)	
C(2)–C(3)–S(1)	118,3 (0,4)	121,5 (0,4)	
C(2)–C(3)–N(1)	118,8 (0,6)	118,7 (0,5)	
S(1)–C(3)–N(1)	122,9 (0,5)	119,8 (0,5)	
C(3)–N(1)–C(4)	124,3 (0,5)	122,7 (0,6)	
N(1)–C(4)–C(5)	112,5 (0,6)	108,3 (0,7)	
C(4)–C(5)–C(6)	112,3 (0,8)	117,2 (1,0)	
C(5)–C(6)–C(7)	117 (1)	111 (1)	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	1	2	3
C(3)–N(1)–C(8)	121,1 (0,6)	128,4 (1,0)	116,2 (1,0)
C(4)–N(1)–C(8)	114,5 (0,5)	105 (1)	120 (1)
N(1)–C(8)–C(9)	110,2 (0,7)	108 (2)	106 (2)
C(8)–C(9)–C(10)	110,7 (0,9)	108 (2)	110 (2)
C(9)–C(10)–C(11)	105,4 (1,4)	111 (2)	107 (2)

Tabelle 4. *Torsionswinkel (Grad) für die Ligandmolekel* (Erste Kolonne: Werte für die Atome C(1) bis C(11), zweite Kolonne: Werte für die Atome C(1A) bis C(11A), dritte Kolonne: Werte für die Atome C(8B) bis C(11B))

	1	2	3
O(1A)–C(1A)–C(1)–O(1)	– 69		
C(1A)–C(1)–O(1)–C(2)	154	89	
C(1)–O(1)–C(2)–C(3)	69	159	
O(1)–C(2)–C(3)–S(1)	39	19	
O(1)–C(2)–C(3)–N(1)	– 141	– 162	
C(2)–C(3)–N(1)–C(4)	5	– 175	
C(2)–C(3)–N(1)–C(8)	– 177	– 20	16
C(3)–N(1)–C(4)–C(5)	– 88	– 87	
N(1)–C(4)–C(5)–C(6)	– 178	– 176	
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	177	– 57	
C(3)–N(1)–C(8)–C(9)	– 89	110	– 98
N(1)–C(8)–C(9)–C(10)	176	– 175	– 152
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	179	173	– 167

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. Neupert-Laves & M. Dobler*, *Helv. Chim. Acta* 60, 1861 (1977).
 [2] *K. Neupert-Laves & M. Dobler*, *J. Cryst. Spec. Res.* 12, 263 (1982).
 [3] *K. Neupert-Laves & M. Dobler*, *J. Cryst. Spec. Res.* 12, 279 (1982).
 [4] *J. K. Schneider, P. Hofstetter, E. Pretsch, D. Ammann & W. Simon*, *Helv. Chim. Acta* 63, 217 (1980).
 [5] *G. M. Sheldrick*, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976.