

Lumineszierende Cu(I)-, Ag(I)- und Tl(I)- Komplexe mit N-Butyl-N'-benzolsulfonyl- thioharnstoff- Tetra- und hexamere (ML)_x-Cluster

C. Holzner^{1,*}, K.-H. König² und H. Goesmann³

¹ Morgengraben 8, D-51061 Köln, Bundesrepublik Deutschland

² Kirchhainer Str. 13, D-60433 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

³ Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe, D-76131 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung. Das Säureanion von N-Butyl-N'-benzolsulfonylthioharnstoff (*BuBsT*) bildet mit Cu(I) einen lumineszierenden hexameren und einen nicht lumineszierenden tetrameren Cluster (Cu(*BuBsT*))_x; x = 6, 4. Röntgenstrukturanalysen belegen für x = 6 eine verzerrt oktaedrische und für x = 4 eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Cu-Atome. Die Liganden beider Cluster sind über den Thioharnstoff-Schwefel und den Sulfonamid-Stickstoff mit den Cu-Atomen verknüpft (S,N-Koordination). Jeweils ein Sulfonyl-Sauerstoffatom pro Ligand bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu der NHC₄H₉-Gruppe der gleichen Ligandeneinheit aus. Ag(*BuBsT*) tritt in Form von drei lumineszierenden Modifikationen auf, von denen eine (Ag(*BuBsT*)-II) hexamer ist (isotyp mit (Cu(*BuBsT*))₆). Tl(*BuBsT*) liegt in CHCl₃-Lösung überwiegend als Dimer vor.

Luminescent Cu(I)-, Ag(I)- and Tl(I)-Complexes with N-Butyl-N'-benzenesulfonylthiourea-Tetramer and Hexamer (ML)_x-Clusters

Summary. The acid anion of N-butyl-N'-benzenesulfonylthiourea (*BuBsT*) forms numerous 1/1 complexes with the univalent ions Cu(I), Ag(I) and Tl(I). The crystal structures of two different copper(I) clusters (Cu(*BuBsT*))_x, (x = 6, 4) are discussed. The hexamer containing a distorted Cu₆ octahedron is luminescent, while the analogous tetramer containing a distorted Cu₄ tetrahedron is not. The copper atoms of both clusters form coordinate linkages with the sulfonamide nitrogen and the thiourea sulphur of the ligands (S,N-coordination). One sulfonyl oxygen per ligand is bound to the NHC₄H₉ group of the same ligand through a hydrogen bond. Ag(*BuBsT*) forms three different luminescent modifications. One of them (Ag(*BuBsT*)-II) is isotype to (Cu(*BuBsT*))₆ and therefore hexamer, too. Tl(*BuBsT*) mainly forms dimers in CHCl₃ solution.

Keywords. Copper clusters; Silver clusters; Crystal structures; Thallium complexes; N-Butyl-N'-phenylsulfonylthiourea; Luminescence.

Einleitung

N-Monosubstituierte N'-Sulfonylthioharnstoffe sind als Breitbandkomplexbildner bekannt, die mit etwa 20 verschiedenen Metallionen stabile, aus wäßriger Lösung extrahierbare Neutralkomplexe bilden [1–5]. Die Koordination des Liganden mit dem Metallion kann – nach Deprotonierung der SO₂NHCS-Einheit – sowohl über die Donoratome S,N als auch über die Atome S,O erfolgen. IR- [2], NMR- [6], ESR- und ESCA-Untersuchungen [4] sprechen für eine Bevorzugung der S,N- gegenüber der S,O-Koordination. Es fehlten bisher jedoch Röntgenstrukturanalysen, die Klarheit über die Koordinationsstellen sowie weitere Aussagen über die Struktur dieser Komplexe liefern würden.

Wir haben die Komplexe des N-Butyl-N'-benzolsulfonylthioharnstoff-Anions (C₆H₅-SO₂-N-CS-NH-C₄H₉⁻, (*BuBsT*)) mit den einwertigen Metallionen Cu(I), Ag(I) und Tl(I) näher untersucht [6]. Diese Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung (ML)_x sind luftstabil und lassen sich für M = Cu(I) und Ag(I) unzersetzt über Kieselgel chromatographieren. Jeder Metallkomplex tritt in mindestens zwei verschiedenen Modifikationen auf, von denen jeweils eine (Cu(*BuBsT*), Tl(*BuBsT*)) oder mehrere Modifikationen (Ag(*BuBsT*)) lumineszieren. Der Ligand selbst, sein Na-Salz sowie seine Komplexe mit zwei- oder dreiwertigen Metallionen zeigen dagegen keine Lumineszenz.

Die von uns durchgeführten Kristallstrukturanalysen der Kupfer(I)-Komplexe von *BuBsT* ergaben, daß es sich bei den genannten Verbindungen um Metallcluster unterschiedlicher Größe handelt. Hierüber wird im folgenden berichtet. Anschließend werden einige Struktureigenschaften der Ag(I)- und Tl(I)-Komplexe diskutiert und – soweit möglich – mit den vollständig bekannten Cu(I)-Clustern verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

1) Cu(*BuBsT*)

Strukturen in Lösung

Cu(*BuBsT*) bildet eine nicht lumineszierende tetramere Form (CuL)₄ und eine rot lumineszierende hexamere Form (CuL)₆. In DMF oder DMSO liegt fast ausschließlich die tetramere Form vor. Dies folgt aus dem Protonenresonanzspektrum einer Lösung von Cu(*BuBsT*) in DMSO-d₆, das nur auf eine einzige Verbindung hinweist (Tabelle 1). Weiterhin läßt sich aus DMSO oder DMF die nicht lumineszierende tetramere Form auskristallisieren.

In CHCl₃ liegt dagegen bei 50 °C ein Gemisch von 82 Mol% (CuL)₄ und 18 Mol% (CuL)₆ vor. Dies folgt aus NMR-Messungen, kombiniert mit einer dampfdruckosmometrischen Molmassenbestimmung: so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von Cu(*BuBsT*) in CDCl₃ zwei verschiedene Verbindungen mit dem Intensitätsverhältnis von 75:25, woraus hervorgeht, daß 75% des Liganden in der einen Verbindung und 25% des Liganden in der anderen Komponente gebunden sind. Berücksichtigt man die Tatsache, daß ein (CuL)₆-Cluster 1.5 mal so viel Ligand bindet wie ein (CuL)₄-Cluster, so läßt sich aus diesem Intensitätsverhältnis das Molverhältnis der beiden Cluster berechnen (s.o.). Daraus erhält man eine mittlere Molmasse von 1462 g/mol. Diese aus NMR-Daten berechnete Größe stimmt mit

Tabelle 1. Chemische Verschiebung (δ) der NH-Protonen von *BuBsT* und seinen Cu-, Ag- und Tl-Komplexen

| Verbindung | NH | δ^1 (CDCl ₃) | δ^1 (DMSO-d ₆) |
|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>BuBsT</i> | H _a ² | 8.86 | 11.48 |
| <i>BuBsT</i> | H _b ³ | 8.16 | 8.48 |
| (Cu(<i>BuBsT</i>)) ₄ | H _b ³ | 8.34 | 8.58 |
| (Cu(<i>BuBsT</i>)) ₆ | H _b | 8.30 | – |
| (Ag(<i>BuBsT</i>)) ₆ | H _b | 8.38 | 8.1 |
| Tl(<i>BuBsT</i>) | H _b | 6.12 | 6.94 |
| Tl(<i>BuBsT</i>) ₂ | H _b | 8.23 | 7.75 |

¹ ppm, bezogen auf internes TMS, $c = 0.1 \text{ mol/l}$; ² –SO₂–NH_a–;

³ –NH_b–C₄H₉

der experimentell bestimmten Molmasse von 1420 g/mol gut überein (dampfdruckosmometrisch, CHCl₃, 50 °C).

Hexamere und tetramere Form des Cu(*BuBsT*) lassen sich durch geeignete Wahl des Lösungsmittels beliebig ineinander umwandeln. Löst man einige Kristalle von nicht lumineszierendem (Cu(*BuBsT*))₄ in CHCl₃, so tritt sehr rasch die rote Lumineszenz der hexameren Form auf. Läßt man die Substanz aus dieser Lösung wieder auskristallisieren, so erhält man bei langsamer Kristallisation (1 Woche) die reine, rot lumineszierende hexamere Form. Diese läßt sich mit Hilfe von DMF oder DMSO wieder in die ursprüngliche tetramere Form zurückführen.

Wichtig für die Gewinnung der Reinkomponenten ist eine langsame Kristallisation, da das Lösungsgleichgewicht durch die Abscheidung einer Komponente gestört wird und sich wieder neu einstellen muß. Bei raschem Auskristallisieren erhält man immer ein Gemisch aus beiden Komponenten.

Strukturen im kristallinen Zustand

Beide Formen von Cu(*BuBsT*) lassen sich als Einkristalle darstellen. Tetrameres Cu(*BuBsT*) erhält man aus DMF/Ethanol-, die hexamere Form dagegen aus CHCl₃/Ethanol-Lösungen. An beiden Modifikationen wurden röntgenographische Strukturanalysen durchgeführt (Tabellen 2–4).

Im Zentrum des (CuL)₄-Clusters (C₂-Symmetrie) befindet sich ein verzerrtes Tetraeder aus 4 Cu-Atomen (Abb. 1). Die 4 Dreiecksflächen des Tetraeders sind mit je einem Liganden besetzt. Dabei liegt der Thioharnstoff-Schwefel über der Mitte einer Kante und das Sulfonamid-Stickstoffatom desselben Liganden auf der gegenüberliegenden Eckposition des Polyeders. Das Stickstoffatom koordiniert mit je einem, der Thioharnstoffschwefel als μ_2 -Brückenatom mit je zwei Kupferatomen. Jedes Cu-Atom des Cu₄-Tetraeders ist von zwei N-Atomen und einem S-Atom in trigonal planarer Anordnung umgeben, wobei die Abweichung der Kupferatome aus dem jeweiligen N,S,S-Koordinationsdreieck nur sehr gering ist. Sie beträgt bei Cu(1) –0.7 pm (nach außen) und bei Cu(2) +7.2 pm (nach innen, d.h. in Richtung des Clusterzentrums).

Tabelle 2. Daten zur Strukturanalyse von $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$ und $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$

| Substanz | $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$ | $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6 \cdot \text{CHCl}_3$ |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formel | $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$ | $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Cu}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12} \cdot \text{CHCl}_3$ |
| Molmasse | 1339.68 g/mol | 2128.89 g/mol |
| Raumgruppe | $C2/c$ | P1 |
| Anzahl Formeleinheiten | 4 | 1 |
| Zelldimensionen | $a = 1715(3)$ pm $b = 2109(2)$ pm $c = 1683(2)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.7(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 5767 \cdot 10^6$ pm ³ | $a = 1180.6(5)$ pm $b = 1410.0(7)$ pm $c = 1560.2(6)$ pm $\alpha = 106.63(3)^\circ$ $\beta = 110.18(3)^\circ$ $\gamma = 96.88(4)^\circ$ $V = 2266 \cdot 10^6$ pm ³ |
| Dichte (berechnet) | 1.54 g/cm ³ | 1.56 g/cm ³ |
| Diffraktometertyp | Siemens AED 2 | |
| Röhrenspannung, -strom | 45 kV, 39 mA | 45 kV, 35 mA |
| λ , Monochromator | 71.069 pm, Graphit | |
| Scan-Technik | $2\theta - \omega$ | |
| 2θ -Bereich | 3–54° | 3–52° |
| Bereich der Indices | h: 0–22 k: 0–27 l: –21–+21 | h: 0–15 k: –17–+17 l: –19–+19 |
| Meßtemperatur | 290 K | 213 K |
| gemessene Reflexe | 6030 | 9427 |
| unabhängige Reflexe | 5659 | 8898 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 4345 | 6966 |
| Absorptionskoeffizient | 17.59 cm ⁻¹ | 18.47 cm ⁻¹ |
| R-, R_w -Wert | 0.041, 0.047 | 0.048, 0.059 |

Das zentrale Cu_4 -Tetraeder weist eine Verzerrung auf, die unter anderem daher rührt, daß 4 Kanten des Tetraeders von einem μ_2 -Schwefelatom, 2 Kanten dagegen von einer NCS-Einheit überbrückt sind. Wie der spätere Vergleich mit dem oktaedrischen $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$ zeigt, entscheidet jedoch nicht die Art der Brücke (S oder NCS) darüber, ob eine Verkürzung oder eine Verlängerung des zugrundeliegenden Cu–Cu-Abstands eintritt. Im Falle des tetraedrischen Clusters sind die S-überbrückten Cu–Cu-Abstände (Cu(1)–Cu(2) 259.5(1) pm, Cu(1)–Cu(2') 265.9(1) pm) kürzer als die beiden NCS-überbrückten Kanten (Cu(2)–Cu(2') 272.2(1) pm, Cu(1)–Cu(1') 293.2(1) pm).

Die unterschiedlich langen Cu–Cu-Abstände können in Anlehnung an eine von *Hesse* eingeführte Klassifizierung [9] je nach ihrer Orientierung zur Drehachse als polar (senkrecht zu C_2) oder äquatorial bezeichnet werden (annähernd parallel zu C_2). Die längeren Kanten Cu(1)–Cu(1') und Cu(2)–Cu(2') verlaufen senkrecht zur Drehachse und werden als polare Abstände eingestuft. Die kürzeren Cu–Cu-Abstände orientieren sich eher parallel zur C_2 -Achse und umlaufen die Drehachse kronenförmig. Sie werden als äquatorial gekennzeichnet. Diese Nomenklatur wurde von *Hesse* zunächst nur für oktaedrische Cluster der Dithiocarbamate eingeführt [9]. Ihre Erweiterung auf alle oktaedrischen und tetraedrischen Cluster mit vergleichbaren Thionoliganden ist zweckmäßig, da sie den folgenden Vergleich zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Strukturen vereinfacht.

Tabelle 3. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_i von $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_i (10^{-4} pm^2) |
|-------|------------|------------|-----------|-------------------------------------|
| Cu(1) | 0.0902 | 0.0340 | 0.7769 | 0.038(1) |
| Cu(2) | 0.0011 | 0.1167 | 0.6695 | 0.037(1) |
| S(1) | 0.1363(1) | 0.1300(1) | 0.7373(1) | 0.037(1) |
| S(2) | 0.0585(1) | 0.0255(1) | 0.8960(1) | 0.036(1) |
| S(3) | -0.0846(1) | 0.2326(1) | 0.5680(1) | 0.037(1) |
| S(4) | 0.1627(1) | -0.0760(1) | 0.7056(1) | 0.048(1) |
| C(1) | -0.168(1) | -0.2354(8) | 0.6169(8) | 0.159(12) |
| C(2) | -0.1082(6) | -0.2000(5) | 0.5827(6) | 0.128(8) |
| C(3) | -0.1413(5) | -0.1354(4) | 0.5445(5) | 0.088(5) |
| C(4) | -0.0831(4) | -0.0993(3) | 0.5100(3) | 0.055(3) |
| N(1) | -0.0043(3) | -0.0868(2) | 0.5743(2) | 0.045(2) |
| C(5) | 0.0135(3) | -0.0367(2) | 0.6243(2) | 0.038(2) |
| N(2) | 0.0840(2) | -0.0290(2) | 0.6879(2) | 0.040(2) |
| O(1) | 0.2135(2) | -0.0606(2) | 0.7889(2) | 0.061(2) |
| O(2) | 0.1387(3) | -0.1410(2) | 0.6867(3) | 0.066(2) |
| C(6) | 0.2156(3) | -0.0506(3) | 0.6365(3) | 0.053(3) |
| C(7) | 0.2145(4) | -0.0893(4) | 0.5686(3) | 0.067(4) |
| C(8) | 0.2529(5) | -0.0688(6) | 0.5137(4) | 0.090(5) |
| C(9) | 0.2924(6) | -0.0126(6) | 0.5252(6) | 0.114(8) |
| C(10) | 0.2955(6) | 0.0260(5) | 0.5927(8) | 0.110(7) |
| C(11) | 0.2561(4) | 0.0070(3) | 0.6498(5) | 0.084(5) |
| C(12) | -0.477(1) | 0.100(1) | 0.638(1) | 0.204(19) |
| C(13) | -0.4195(6) | 0.1529(6) | 0.6728(8) | 0.120(8) |
| C(14) | -0.3444(4) | 0.1541(3) | 0.6453(4) | 0.065(4) |
| C(15) | -0.2875(3) | 0.2092(2) | 0.6834(3) | 0.054(3) |
| N(3) | -0.2177(2) | 0.2144(2) | 0.6506(3) | 0.046(2) |
| C(16) | -0.1482(2) | 0.1823(2) | 0.6781(2) | 0.033(2) |
| N(4) | -0.0864(2) | 0.1861(1) | 0.6448(2) | 0.036(2) |
| O(3) | -0.1637(2) | 0.2592(2) | 0.5255(2) | 0.053(2) |
| O(4) | -0.0453(2) | 0.1970(2) | 0.5182(2) | 0.059(2) |
| C(17) | -0.0179(3) | 0.2961(2) | 0.6126(3) | 0.042(2) |
| C(18) | 0.0651(3) | 0.2879(3) | 0.6344(4) | 0.059(3) |
| C(19) | 0.1168(4) | 0.3394(3) | 0.6630(5) | 0.077(4) |
| C(20) | 0.0850(6) | 0.3976(3) | 0.6688(6) | 0.096(6) |
| C(21) | 0.0016(6) | 0.4057(3) | 0.6473(8) | 0.099(6) |
| C(22) | -0.0506(4) | 0.3542(3) | 0.6207(5) | 0.070(4) |
| H(1) | 0.040(3) | -0.117(2) | 0.581(3) | 0.058(15) |
| H(3) | -0.228(3) | 0.235(2) | 0.602(3) | 0.051(14) |

Im Zentrum des $(\text{CuL})_6$ -Clusters (C_1 -Symmetrie) befindet sich ein verzerrtes Oktaeder aus 6 Cu-Atomen. Nur sechs der insgesamt acht Dreiecksflächen des Oktaeders sind mit einem Liganden besetzt. Die Verknüpfung des Liganden mit einem Cu_3 -Dreieck erfolgt in der gleichen Weise wie beim tetrameren $\text{Cu}(\text{BuBsT})$: das verbrückende Schwefelatom kommt über einer Kante zu liegen, das Stickstoffatom desselben Liganden auf der gegenüberliegenden Eckposition (Abb. 2). Ebenso wie beim tetrameren $\text{Cu}(\text{BuBsT})$ koordiniert jedes Cu-Atom mit 3 Donoratomen. Die Metall-Ligand-Koordination ist hier jedoch nicht trigonal planar, da das Metallatom von der N,S,S-Koordinationsebene in Richtung des Clusterzentrums abweicht. Der Abstand der Cu-Atome von dem Koordinationsdreieck beträgt für Cu(1) 30.2 pm, Cu(2) 23.3 pm und für Cu(3) 30.7 pm (Abweichung jeweils nach innen).

Abbildung 2 verdeutlicht den Aufbau des „Koordinationspolyeders“, bestehend aus je sechs Cu, S, C und N-Atomen. Diese zentrale Struktureinheit ist charakteristisch für alle oktaedrischen Cu(I)- und Ag(I)-Cluster mit vergleichbaren schwefelhaltigen Chelatbildnern [9–14]. Bei Monothio- [12, 13] bzw. Dithiocarbamaten [9, 10] muß lediglich das N-Atom gegen ein Sauerstoff- bzw. ein Schwefelatom ausgetauscht werden. Die zentrale Koordinationseinheit in Abb. 2 hat die angenäherte Symmetrie C_{3i} . Ähnlich wie bei $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$ lassen sich die Cu–Cu-Abstände des idealisierten

Tabelle 4. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_i von $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_i (10^{-4} pm^2) |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| Cu(1) | 0.0554(1) | 0.3632(1) | 0.4435(1) | 0.028(1) |
| Cu(2) | -0.1841(1) | 0.3841(1) | 0.4256(1) | 0.031(1) |
| Cu(3) | -0.0730(1) | 0.5381(1) | 0.3716(1) | 0.028(1) |
| S(1) | 0.2456(2) | 0.4714(1) | 0.5226(1) | 0.025(1) |
| C(1) | 0.3154(11) | 0.4554(5) | 0.6344(5) | 0.025(5) |
| N(1) | 0.4373(9) | 0.4747(4) | 0.6738(4) | 0.037(5) |
| C(2) | 0.5261(10) | 0.5108(6) | 0.6340(5) | 0.020(5) |
| C(3) | 0.6617(10) | 0.5360(6) | 0.7063(5) | 0.033(6) |
| C(4) | 0.7016(13) | 0.4419(8) | 0.7279(8) | 0.063(8) |
| C(5) | 0.8328(12) | 0.4695(8) | 0.7989(6) | 0.066(8) |
| N(2) | -0.2394(8) | 0.5759(4) | 0.3274(4) | 0.030(4) |
| S(2) | 0.2854(3) | 0.3860(1) | 0.7647(1) | 0.035(1) |
| O(1) | -0.1861(6) | 0.6966(4) | 0.2541(3) | 0.035(4) |
| O(2) | -0.4063(6) | 0.6340(4) | 0.2147(4) | 0.056(4) |
| C(20) | -0.2910(12) | 0.5119(5) | 0.1334(4) | 0.030(5) |
| C(21) | -0.4071(11) | 0.4415(6) | 0.0753(5) | 0.048(6) |
| C(22) | -0.4106(15) | 0.3643(6) | -0.0063(8) | 0.060(8) |
| C(23) | -0.3079(20) | 0.3613(8) | -0.0298(8) | 0.070(9) |
| C(24) | -0.1964(13) | 0.4306(8) | 0.0326(6) | 0.085(9) |
| C(25) | -0.1817(6) | 0.5104(6) | 0.1160(6) | 0.053(7) |
| S(3) | -0.1060(2) | 0.3378(1) | 0.5557(1) | 0.026(1) |
| C(6) | -0.0505(9) | 0.2272(4) | 0.5171(4) | 0.020(4) |
| N(3) | -0.0620(6) | 0.1562(3) | 0.5551(4) | 0.031(4) |
| C(7) | -0.1049(10) | 0.1631(5) | 0.6349(5) | 0.034(3) |
| C(8) | -0.2370(11) | 0.1133(6) | 0.6002(6) | 0.049(6) |
| C(9) | -0.2762(13) | 0.1226(9) | 0.6890(6) | 0.066(9) |
| C(10) | -0.4063(16) | 0.0658(11) | 0.6611(11) | 0.089(13) |
| N(4) | -0.0054(6) | 0.2253(4) | 0.4509(4) | 0.023(4) |
| S(4) | 0.0330(3) | 0.1273(1) | 0.3921(1) | 0.033(1) |
| O(3) | -0.0272(6) | 0.1076(4) | 0.2906(3) | 0.046(4) |
| O(4) | 0.0150(6) | 0.0421(3) | 0.4239(4) | 0.050(4) |
| C(30) | 0.1941(11) | 0.1723(5) | 0.4280(6) | 0.038(6) |
| C(31) | 0.2763(15) | 0.1925(6) | 0.5236(6) | 0.038(7) |
| C(32) | 0.3996(22) | 0.2259(8) | 0.5426(11) | 0.064(11) |
| C(33) | 0.4462(19) | 0.2391(8) | 0.4732(18) | 0.104(14) |
| C(34) | 0.3604(20) | 0.2168(9) | 0.3795(13) | 0.068(13) |
| C(35) | 0.2355(17) | 0.1844(6) | 0.3573(6) | 0.064(8) |
| S(5) | -0.0302(2) | 0.3909(1) | 0.3023(1) | 0.026(1) |
| C(11) | -0.1723(10) | 0.2993(4) | 0.2382(5) | 0.030(5) |
| N(5) | -0.1935(8) | 0.2335(4) | 0.1509(4) | 0.029(4) |
| C(12) | -0.0949(11) | 0.2188(6) | 0.1118(6) | 0.050(3) |
| C(13) | -0.1241(11) | 0.1098(6) | 0.0423(5) | 0.051(6) |
| C(14) | -0.2390(13) | 0.0830(6) | -0.0498(6) | 0.067(8) |
| C(15) | -0.2571(13) | -0.0280(6) | -0.1169(6) | 0.075(8) |
| N(6) | -0.2545(8) | 0.3033(4) | 0.2799(4) | 0.019(4) |
| S(6) | -0.3923(3) | 0.2255(1) | 0.2250(1) | 0.033(1) |
| O(5) | -0.4562(8) | 0.2615(4) | 0.2858(5) | 0.053(5) |
| O(6) | -0.4484(6) | 0.2147(4) | 0.1237(4) | 0.039(4) |
| C(40) | -0.3729(9) | 0.1046(5) | 0.2284(5) | 0.029(5) |
| C(41) | -0.4007(10) | 0.0254(6) | 0.1426(6) | 0.044(6) |
| C(42) | -0.3854(12) | -0.0699(6) | 0.1447(6) | 0.056(7) |
| C(43) | -0.3399(12) | -0.0852(6) | 0.2309(6) | 0.059(7) |
| C(44) | -0.3084(11) | -0.0057(6) | 0.3174(6) | 0.051(6) |
| C(45) | -0.3275(10) | 0.0892(5) | 0.3164(5) | 0.039(5) |
| H(1) | 0.471 (7) | 0.453 (4) | 0.721 (4) | 0.029(17) |
| H(3) | -0.026 (7) | 0.092 (4) | 0.537 (4) | 0.029(17) |
| H(5) | -0.314 (9) | 0.198 (6) | 0.110 (6) | 0.07 (3) |
| H _L | -0.159 (14) | -0.251 (9) | 0.128 (9) | 0.12 (5) |
| C _L | 0.1342(12) | 0.2395(6) | 0.9124(6) | 0.055(6) |
| Cl(1) | 0.0795(3) | 0.1074(1) | 0.8609(2) | 0.058(1) |
| Cl(2) | 0.0201(3) | 0.2965(2) | 0.9383(2) | 0.085(2) |
| Cl(3) | 0.2733(3) | 0.2742(2) | 1.0161(2) | 0.078(2) |

Cu_6 -Oktaeders in 2 Gruppen aufspalten: die polaren Cu–Cu-Abstände, z. B. Cu(1)–Cu(3), verlaufen senkrecht zur Pseudo- C_3 -Achse, die äquatorialen Cu–Cu-Abstände, z. B. Cu(1)–Cu(2), umlaufen die Drehachse kronenförmig. Im Gegensatz zum tetrameren Cluster sind im oktaedrischen $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$ die polaren Kanten

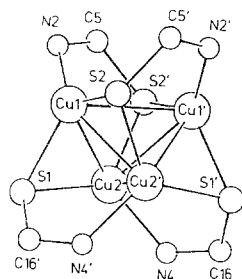


Abb. 1. $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$: verzerrtes Cu_4 -Tetraeder und Koordinationssphäre der Cu-Atome

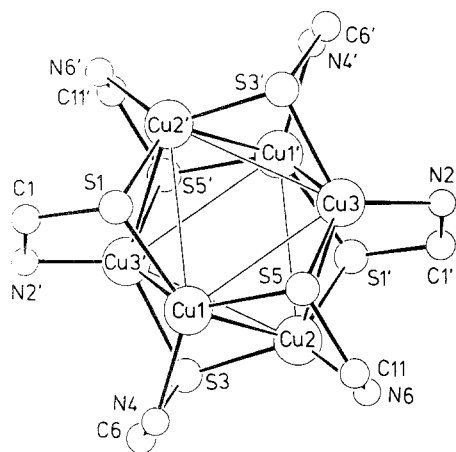


Abb. 2. $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$: verzerrtes Cu_6 -Oktaeder und Koordinationssphäre der Cu-Atome

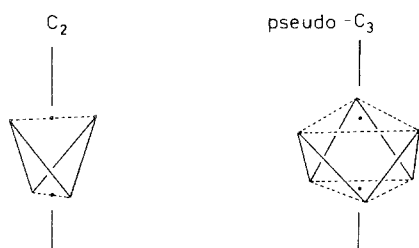


Abb. 3. Analoge Verzerrung tetraedrischer und oktaedrischer Cu(I)-Cluster. Die Metallpolyeder sind in Richtung ihrer Drehachsen komprimiert (--- = lange polare Kanten, — = kurze äquatoriale Kanten)

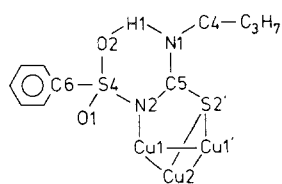


Abb. 4. Konstitution und Bezifferung des ersten symmetrieunabhängigen Liganden von $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$

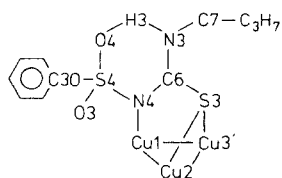


Abb. 5. Konstitution und Bezifferung des ersten symmetrieunabhängigen Liganden von $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$

S-verbrückt und die äquatorialen Kanten NCS-verbrückt. Gegenüber dem tetrameren Cluster hat sich die Verbrückung der Kanten umgekehrt. Trotz der umgekehrten Verbrückung sind auch beim oktaedrischen Cluster die polaren Kanten (Cu(1)–Cu(3) 330.8(1) pm, Cu(1)–Cu(2') 340.2(1) pm, Cu(3)–Cu(2') 331.9(1) pm) länger als die äquatorialen Kanten (Cu(1)–Cu(2) 280.5(1) pm, Cu(1)–Cu(3') 274.4(1) pm, Cu(2)–Cu(3) 287.7(1) pm), was sich in einer Kompression beider Polyeder in Richtung ihrer Drehachse äußert (Abb. 3). Diese charakteristische Kompression in Richtung der Drehachse deutet auf Cu–Cu-Wechselwirkungen entlang der äquatorialen Kanten hin.

Die Ligandperipherie von $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$ (Abb. 4) und $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$ (Abb. 5) weist anders als das zentrale Koordinationspolyeder mehr Gemeinsamkeiten als Unterschiede auf. Alle Liganden bilden je eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen einem Sauerstoffatom der SO_2 -Gruppe und dem Wasserstoffatom der NH-Gruppe aus. Somit koordinieren die Sulfonylgruppen nicht mit den Cu-Atomen, sondern mit den NHC_4H_9 -Gruppen der gleichen Ligandeneinheit. Dadurch entsteht ein intramolekularer Sechsring, in dem die Atome N,H,O gewinkelt angeordnet sind ($\angle \text{N–H}\cdots\text{O}$ 133(4)° (Tetramer), 132(5)° (Hexamer)). Der $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand ist mit 205(7) pm (Tetramer) bzw. 196(8) pm (Hexamer) wesentlich kleiner als die Summe der *van der Waals*-Radien von Wasserstoff und Sauerstoff (260 pm). Auch in Lösung lassen sich intramolekulare Wasserstoffbrücken mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisen [6] (vergl. die auffallend geringe Änderung der chemischen Verschiebung des NH_b -Signals beim Übergang von CDCl_3 - auf DMSO-d_6 -Lösung, Tabelle 1).

2) $\text{Ag}(\text{BuBsT})$

Struktur in Lösung

$\text{Ag}(\text{BuBsT})$ ist in CHCl_3 -Lösung hexamer. Die dampfdruckosmometrisch bestimmte Molmasse entspricht mit 2240 g/mol (CHCl_3 , 50 °C) ziemlich genau der berechneten Molmasse eines hexameren Clusters (2275 g/mol).

Im Protonenresonanzspektrum von $\text{Ag}(\text{BuBsT})$ (CDCl_3) zeigen sich die Signale einer einzigen Verbindung. Auch bei –58 °C ist keine zusätzliche Aufspaltung der Signale erkennbar. $\text{Ag}(\text{BuBsT})$ bevorzugt somit im Gegensatz zur Kupferverbindung eindeutig hexamere Strukturen. Dieser Unterschied tritt auch in den Dithiocarbamaten von Cu(I) und Ag(I) auf [9, 10].

Strukturen im kristallinen Zustand

Aus Lösungen von $\text{Ag}(\text{BuBsT})$ in Chloroform lassen sich 3 kristalline Modifikationen (M-I–M-III) isolieren. Von entscheidendem Einfluß auf den Kristallisationsprozeß ist dabei die Temperatur und – in geringerem Maße – auch die Konzentration der Lösung.

M-I kristallisiert bei 25 °C, M-II bei 5–18 °C und M-III bei –20 °C aus. Durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen lassen sich die 3 Formen beliebig ineinander umwandeln.

Äußerlich unterscheiden sich die Modifikationen in der Kristallgestalt: M-I bildet lange, tetragonale Stäbchen, M-II und M-III treten als trikline Tafeln auf. Ihr

Tabelle 5. Zellkonstanten der drei Modifikationen von $\text{Ag}(\text{BuBsT})$

| Zellkonstanten | $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-I}$ [16] | $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-II}$ | $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-III}$ |
|------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| a (pm) | 3967(2) | 1167.9(5) | 1419.7(18) |
| b (pm) | 3966(8) | 1449.1(6) | 1714(6) |
| c (pm) | 1159(3) | 1574.9(6) | 2412(4) |
| α ($^\circ$) | 90.0 | 107.09(3) | 91.3(2) |
| β ($^\circ$) | 90.0 | 108.12(3) | 103.7(1) |
| γ ($^\circ$) | 90.0 | 97.81(4) | 97.9(2) |
| V (pm ³) | $18243 \cdot 10^6$ | $2344 \cdot 10^6$ | $5639 \cdot 10^6$ |
| Meßtemp. | Raumtemp. | -60 °C | -60 °C |

Verhalten an der Luft zeigt eine stetige Änderung von M-I nach M-III. Ist M-I noch über unbegrenzte Zeit stabil (Raumtemperatur), so verlieren M-II im Verlauf von Minuten und M-III im Verlauf von Sekunden ihr eingeschlossenes Lösungsmittel und damit ihre optische Transparenz.

Die von M-I nach M-III absinkende Kristallisationstemperatur sowie die in der gleichen Reihenfolge abnehmende Stabilität gegenüber dem Verlust von Lösungsmittel lassen vermuten, daß die Modifikationen einen in der Richtung I bis III ansteigenden Lösungsmittelanteil einschließen.

Alle drei Festkörpermodifikationen zeigen intensive Lumineszenz. Die Farbe des emittierten Lichts ist bei M-I und M-II orange, bei M-III dagegen grüngelb. Die orange lumineszierende Modifikation II wechselt jedoch beim Verlust des Kristall-Lösungsmittels ihre Lumineszenzfarbe von orange nach grüngelb. Bei M-I und M-III hat das Trocknen an der Luft keinen sichtbaren Einfluß auf die Lumineszenz, so daß von diesen beiden Modifikationen Lumineszenzspektren aufgenommen werden können (Emissionsmaxima λ_{EM} : experimenteller Teil). Im Gegensatz zu $\text{Cu}(\text{BuBsT})$ luminesziert $\text{Ag}(\text{BuBsT})$ in Lösung nicht.

Alle drei Modifikationen lassen sich als Einkristalle darstellen. Ihre Gitterkonstanten wurden mit dem Ziel bestimmt, Informationen über den Agglomerationsgrad x der Verbindungen $(\text{AgL})_x$ zu gewinnen. Tabelle 5 zeigt die Zellkonstanten der 3 Modifikationen im Überblick. Ein Vergleich mit den Gitterkonstanten des hexameren Cu-Clusters (Tabelle 2) führt zu dem Ergebnis, daß $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-II}$ und $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6 \cdot \text{CHCl}_3$ isotyp sind. Die beiden Verbindungen haben somit die gleiche Formeleinheit $(\text{ML})_6 \cdot \text{CHCl}_3$, den gleichen Agglomerationsgrad $x = 6$ und eine analoge Molekülgestalt. Isotypie wird auch zwischen den Ag_6 - und Cu_6 -Clustern des Dipropylmonothiocarbamats [12, 13] beobachtet. Die anderen Modifikationen ($\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-I}$ und $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-III}$) sind weder mit dem tetrameren noch mit dem hexameren $\text{Cu}(\text{BuBsT})$ isotyp. Ihre Gitterkonstanten lassen somit keine Rückschlüsse auf den Agglomerationsgrad zu.

Möglicherweise ist aber auch die Modifikation $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-I}$ hexamer, weil sie sich in ihrer Lumineszenzfarbe (orange) nicht von der bekannten Modifikation II unterscheidet. Auch in Bezug auf die Lumineszenzmaxima der lösungsmittelfreien Modifikationen zeigt $\text{Ag}(\text{BuBsT})\text{-I}$ ($\lambda_{\text{EM}} = 542$ nm) von allen lumineszierenden Metallkomplexen des BuBsT die größte Übereinstimmung mit dem hexameren Kupferkomplex $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$ ($\lambda_{\text{EM}} = 581$ nm).

3) Tl (*BuBsT*)

Strukturen in Lösung

Tl(*BuBsT*) liegt in CHCl₃ und DMSO als Gemisch zweier Verbindungen vor. In den Protonenresonanzspektren zeigen die Signale der beiden Komponenten unterschiedliche chemische Verschiebungen (Tabelle 1). Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale läßt sich ableiten, daß 23% des Liganden in der ersten (Tl(*BuBsT*)-I) und 77% des Liganden in der zweiten Verbindung vorliegen (Tl(*BuBsT*)-II).

Eine dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmung ergibt im gleichen Lösungsmittel (CHCl₃) und bei derselben Temperatur (50 °C) eine mittlere Molmasse von $M = 720$ g/mol bzw. einen mittleren Agglomerationsgrad von $x = 1.51$.

Aus dem ¹H-NMR-Signalverhältnis von 23:77 lassen sich verschiedene theoretische M - oder x -Werte berechnen, je nachdem, welchen speziellen Agglomerationsgrad x_1 und x_2 man den beiden Tl-Verbindungen zuordnet. Nur eine einzige sinnvolle x_1, x_2 -Kombination führt zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem osmometrisch ermittelten Agglomerationsgrad: Tl(*BuBsT*)-I, in dem 23% des Liganden gebunden sind, ist monomer ($x_1 = 1$), und Tl(*BuBsT*)-II mit der Signalintensität von 77% ist dimer ($x_2 = 2$). Daraus folgt, daß in Chloroform ein Gemisch aus 63 Mol% (Tl(*BuBsT*))₂ und 37 Mol% Tl(*BuBsT*) vorliegt. Die aus den NMR-Daten berechnete mittlere Molmasse von 774 g/mol stimmt gut mit dem osmometrisch ermittelten Wert von 720 g/mol überein.

Die chemische Verschiebung des NH_b-Signals für das dimere Tl(*BuBsT*) liegt mit 8.23 ppm im selben Bereich wie die NH_b-Signale von Ag- oder Cu(*BuBsT*) (vergl. Tabelle 1). Weitergehende ¹H-NMR-Untersuchungen [6] lassen auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke und somit indirekt auf S,N-Koordination des Liganden schließen. (Tl(*BuBsT*))₂ hat somit vermutlich eine analoge Struktur wie die dimeren Tl(I)-Dithiocarbamate [15].

Das NH_b-Signal des monomeren Tl(*BuBsT*) ist mit 6.12 ppm gegenüber den üblichen NH_b-Werten deutlich hochfeldverschoben. Hier liegt der Ligand vermutlich in einer abweichenden Konformation ohne intramolekulare Wasserstoffbrücke vor, wodurch eine S,O-Koordination nicht mehr ausgeschlossen ist.

Modifikationen im kristallinen Zustand

Tl(*BuBsT*) bildet im Festzustand – ähnlich wie Cu(*BuBsT*) – eine lumineszierende und eine nicht lumineszierende Modifikation. Im Gegensatz zu Cu(*BuBsT*) und in Übereinstimmung mit Ag(*BuBsT*) ist die Lumineszenz auf den Festzustand beschränkt. Beide Modifikationen, die sich wechselseitig ineinander umwandeln lassen, entstehen durch Kristallisation von Tl(*BuBsT*) aus Chloroformlösungen. Entscheidend ist dabei die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Läßt man eine warmgesättigte Lösung des Komplexes rasch abkühlen, erhält man die nicht lumineszierende Modifikation Tl(*BuBsT*)-*n* in Form watteartig verfilzter Nadeln. Läßt man eine leicht übersättigte Lösung dagegen 3–4 Tage bei Raumtemperatur stehen, so kristallisiert die gelb lumineszierende Modifikation Tl(*BuBsT*)-*l* in Form sechseckiger Tafeln aus. Ein eventuell vorher vorhandener Bodensatz von Tl(*BuBsT*)-*n* wandelt sich im Lauf dieser Zeitspanne ebenfalls in die lumineszierende Form um. Offenbar ist Tl(*BuBsT*)-*l* schwerer löslich in CHCl₃ als Tl(*BuBsT*)-*n*.

Experimentelles

Meßmethoden und -geräte

Die Kristallstrukturen wurden mit Pattersonsynthesen, direkten Methoden und anschließenden Fouriersynthesen gelöst. Die Atomparameter wurden über Blockmatrix-LSQ-Verfeinerungen und Differenzfouriersynthesen optimiert. Die Lagen der H-Atome wurden isotrop, die der übrigen Atome anisotrop verfeinert. Es wurden die Programmsysteme SHELX-76 [7] bzw. SHELXS-86 [8] verwendet. Die Kristalldaten und die wichtigsten Meßparameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Elementaranalysenwerte (C, H, N) der Metallkomplexe stimmen gut mit den berechneten Werten überein [6].

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktsautomat Büchi 520; C,H,N-Analysen: CHN-Rapid, Heraeus; Molmassenbestimmung: Knauer Dampfdruckosmometer, Typ 11.00 (Digital); NMR-Spektren: 270 MHz-Spektrometer WH 270, Bruker; Festkörper-Lumineszenzspektren (unkorrigiert): Shimadzu Spectrofluorophotometer RF 540.

Darstellung der Metallkomplexe

Cu(*BuBsT*)

a) *Fällung aus wäßriger CuSO₄-Lösung:* 3.0 mmol (749 mg) CuSO₄·5H₂O werden in 100 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 6.6 mmol (1.80 g) *BuBsT* [1] in 40 ml Ethanol versetzt. Der dunkelbraune Niederschlag wird abgesaugt und durch Waschen mit Ethanol vom überschüssigen Liganden befreit. Vereinigt man das Filtrat mit der Waschflüssigkeit, so tritt ev. eine Nachfällung von Cu(*BuBsT*) auf. Das Rohprodukt zeigt wegen der Verunreinigung durch tief gefärbte Oxidationsprodukte des Liganden keine sichtbare Lumineszenz. Zur weiteren Reinigung löst man es unter Erwärmen auf max. 70 °C in 25 ml DMF. Dabei hellt sich die Lösung von dunkelbraun nach grün auf. Gleichzeitig läßt sich bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm rote Lumineszenz beobachten. Nach dem Erkalten wird Cu(*BuBsT*) durch Zugabe von 25 ml MeOH zur Kristallisation gebracht. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Methanol nach und kristallisiert noch zweimal aus je 15 ml DMF/15 ml MeOH um. Man erhält ein farbloses, schwach lumineszierendes Kristallpulver. Ausb. (bezogen auf Cu²⁺) 79.6% (800 mg), Schmp. 175 °C (Zers.).

b) *Darstellung aus CuCl in Acetonitril:* 10 mmol (2.72 g) *BuBsT* werden in 5 ml Acetonitril suspendiert und durch Zugabe von 10 mmol (1.39 ml) Triethylamin in Lösung gebracht. In einem Mörser werden 10 mmol (0.99 g) CuCl in 25 ml Acetonitril verrieben und auf diese Weise möglichst rasch und vollständig gelöst (Lösungen von CuCl in CH₃CN sind luftempfindlich). Die beiden Lösungen werden sofort vereinigt und nach dem Einsetzen der Kristallisation portionsweise mit 30 ml MeOH versetzt, wodurch die Ausfällung von Cu(*BuBsT*) vervollständigt wird. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit MeOH gewaschen und in 40 ml CHCl₃ gelöst. Durch portionsweise Zugabe von 60 ml MeOH wird Cu(*BuBsT*) zur Kristallisation gebracht. Nach weiterem Umkristallisieren aus CHCl₃/MeOH erhält man ein blaßgelbes, intensiv lumineszierendes Pulver. Ausb. 86.6% (2.90 g), Schmp. 181 °C (Zers.).

Ag(*BuBsT*)

a) *Fällung aus wäßriger Lösung:* Man löst 10 mmol (1.70 g) AgNO₃ in 275 ml verd. HNO₃ (*c* = 0.1 mol/l) sowie 10 mmol (2.72 g) *BuBsT* in 60 ml Ethanol. Beide Lösungen werden in einem 500 ml-Scheidetrichter vereinigt. Der auftretende Niederschlag von Ag(*BuBsT*) wird zweimal mit je 50 ml CHCl₃ extrahiert. Die gelbe Chloroformphase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und portionsweise mit 140 ml Methanol versetzt. Man saugt das ausgefallene Ag(*BuBsT*) ab und kristallisiert aus Chloroform/Methanol um (s. Fällung aus Acetonitril). Ausb. 65.0% (2.47 g), Schmp. 153 °C (Zers.).

b) *Fällung aus Acetonitril*: 10 mmol (2.72 g) *BuBsT* werden in 5 ml Acetonitril suspendiert und durch Zugabe von 10 mmol (1.4 ml) Triethylamin vollständig gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 10 mmol (1.70 g) AgNO_3 , gelöst in 5 ml Acetonitril. Es entsteht ein feinkristalliner Niederschlag, der durch portionsweise Zugabe von 10 ml Methanol vollständig ausgefällt wird. Man saugt die Fällung ab, wäscht mit Methanol und löst in 30 ml CHCl_3 . Die gelbe Lösung wird filtriert und anschließend schrittweise (zwecks Bildung eines grobkörnigen Niederschlags) mit 40 ml MeOH versetzt. Die Fällung wird ein zweites Mal aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ umkristallisiert. Ausb. 84.4% (3.20 g), Schmp. 153 °C (Zers.).

Tl(BuBsT)

Aus 3 mmol (1.41 g) Tl_2CO_3 , verdünnter HNO_3 und 15 ml H_2O wird eine *pH*-neutrale TlNO_3 -Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung gibt man 6 mmol (1.63 g) *BuBsT*, gelöst in 80 ml Ethanol. Danach läßt man unter Rühren 5.9–6 ml wäßrige Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$) zutropfen. Durch ausfallendes Tl(BuBsT) entsteht mit der Zeit eine dicke Suspension. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht 2–3 mal mit kaltem Ethanol nach. Zum Umkristallisieren wird der Rückstand in 100 ml siedendem CHCl_3 gelöst und nach dem Erkalten durch schrittweise Zugabe von 150 ml Methanol wieder ausgefällt. Nach wiederholtem Umkristallisieren erhält man ein farbloses Produkt, das aus einer lumineszierenden und einer nicht lumineszierenden Komponente besteht. Ausb. 56.6% (1.62 g), Schmp. 178 °C (Zers.).

Darstellung der Modifikationen von Cu-, Ag- und Tl(BuBsT)

Sämtliche Modifikationen von Cu- und Ag(BuBsT) lassen sich in Form von Einkristallen darstellen. Im Falle des Tl(BuBsT) wird die Darstellung polykristalliner Präparate beschrieben. Die angegebenen Daten (Schmelzpunkt, Summenformel, Molmasse und Lumineszenzmaximum) beziehen sich auf die getrockneten, lösungsmittelfreien Präparate.

$(\text{Cu(BuBsT)})_6$ (rot lumineszierend, triklin): Man löst ca. 100 mg Cu(BuBsT) in 4 ml CHCl_3 , filtriert von ev. ungelösten Rückständen ab und gibt die Lösung in ein 25-ml-Becherglas (Durchmesser 2.5–3 cm). Die Lösung wird in ein größeres, geschlossenes Gefäß gestellt, dessen Boden mit einem Gemisch aus 15 ml Ethanol und 15 ml Chloroform bedeckt ist. Im Verlauf einiger Tage verringert sich das Volumen der Cu(BuBsT) -Lösung, weil die $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ -Mischung den niedrigeren CHCl_3 -Dampfdruck besitzt. Es scheiden sich gelbliche, trikline Tafeln von $(\text{Cu(BuBsT)})_6 \cdot \text{CHCl}_3$ ab, die in Lösung unter Lichtausschluß aufbewahrt werden. Schmp. 181 °C (Zers.), $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Cu}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}$ (2009.52), $\lambda_{\text{EM}} = 581 \text{ nm}$.

$(\text{Cu(BuBsT)})_4$ (nicht lumineszierend, monoklin): Man löst ca. 85 mg Cu(BuBsT) in 2 ml *DMF*, filtriert von ev. ungelösten Rückständen ab und gibt die Lösung in ein Reagenzglas mit einem Durchmesser von ca. 12 mm. Das Reagenzglas wird schräg in ein größeres, geschlossenes Gefäß gestellt, dessen Boden mit Ethanol bedeckt ist. Im Verlauf einiger Tage diffundiert das Ethanol in die $\text{Cu(BuBsT)}/\text{DMF}$ -Lösung hinein, was sich durch eine deutliche Volumenzunahme bemerkbar macht. Wegen der Schwerlöslichkeit des Kupferkomplexes in Ethanol scheiden sich farblose, monokline Prismen von $(\text{Cu(BuBsT)})_4$ ab. Schmp. 175 °C (Zers.), $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$ (1339.68).

Ag(BuBsT)-I (orange lumineszierend, tetragonal): 130–140 mg Ag(BuBsT) werden in 3 ml CHCl_3 gelöst und mit 1 ml Ethanol versetzt. Man filtriert rasch durch ein Faltenfilter und füllt die Lösung in ein kleines, zylindrisches Gefäß (Durchmesser ca. 1.5 cm). Die Lösung stellt man in ein größeres, geschlossenes Gefäß, dessen Boden mit einer Mischung aus je 15 ml Ethanol und Chloroform bedeckt ist. Man hält die Lösungen mehrere Tage in einem Thermostaten bei 25 °C unter Lichtausschluß. In den ersten 2 Tagen kristallisiert pulverförmiges Ag(BuBsT)-I aus, nach 3–4 Tagen entstehen auch

größere, millimeterlange Stäbchen von Ag(*BuBsT*)-I. Daneben bilden sich auch wenige Kristalle der Modifikation II, die leicht an der Kristallform (trikline Tafeln) erkannt werden können. Schmp. 154 °C (Zers.), $(C_{11}H_{15}AgN_2O_2S_2)_x$ ($x \cdot 379.24$), $\lambda_{EM} = 542$ nm.

Ag(*BuBsT*)-II (orange lumineszierend, triklin): 270 mg Ag(*BuBsT*) werden in 4 ml $CHCl_3$ gelöst. Nach dem Abfiltrieren ev. ungelöster Bestandteile wird die Lösung in ein 25 ml-Becherglas mit einem Durchmesser von 2.5–3 cm gegeben und – wie bereits für $(Cu(BuBsT))_6$ beschrieben – über einer Mischung aus $CHCl_3$ /Ethanol (1:1) aufbewahrt (Temperatur: 18 °C, Lichtausschluß). Nach 3–4 Tagen bilden sich große, triklin Tafeln von $(Ag(BuBsT))_6 \cdot CHCl_3$, die in Lösung unter Lichtausschluß aufbewahrt werden. Beim Trocknen an der Luft verlieren die Kristalle ihr eingeschlossenes Lösungsmittel und ändern dabei ihre Lumineszenzfarbe von orange nach gelbgrün (vgl. Ag(*BuBsT*)-III). Ag(*BuBsT*)-II ist daher nur als Solvat beständig. $C_{66}H_{90}Ag_6N_{12}O_{12}S_{12} \cdot CHCl_3$ (2394.82).

Ag(*BuBsT*)-III (gelbgrün lumineszierend, triklin): 130–140 mg Ag(*BuBsT*) werden in 4 ml $CHCl_3$ gelöst. Nach dem Abfiltrieren ev. ungelöster Rückstände wird die Lösung in ein zylindrisches Gefäß mit einem Durchmesser von 1.5 cm gegeben und – wie bereits für $(Cu(BuBsT))_6$ beschrieben – über einer Mischung aus $CHCl_3$ /Ethanol stengelassen (Temperatur: –18 bis –20 °C). Nach 4–5 Tagen bilden sich gelbliche, triklin Tafeln. Die Kristalle lassen sich in der Lösung nur bei –18 °C aufbewahren. Bei höheren Temperaturen (oberhalb von 4 °C) ist Ag(*BuBsT*)-III besser löslich als die beiden anderen Modifikationen, so daß die gelbgrün lumineszierenden Kristalle im Kontakt mit der Lösung bald in die orange lumineszierenden Modifikationen übergehen. Schmp. 152 °C (Zers.), $(C_{11}H_{15}AgN_2O_2S_2)_x$ ($x \cdot 379.24$), $\lambda_{EM} = 501$ nm.

Tl(*BuBsT*)-n (nicht lumineszierend): 400 mg Tl(*BuBsT*) werden in 18 ml siedendem Chloroform gelöst. Man filtriert in der Wärme von ungelösten Rückständen ab und läßt das Filtrat abkühlen. Dabei kristallisieren rasch watteartig verfilzte Nadeln aus. Die Substanz zeigt keine Lumineszenz. Schmp. 177 °C (Zers.), $(C_{11}H_{15}N_2O_2S_2Tl)_x$ ($x \cdot 475.74$).

Tl(*BuBsT*)-l (lumineszierend): Läßt man obige Suspension etwa 4 Tage lang stehen, bildet sich ein gelb lumineszierendes Kristallpulver zusammen mit großen, sechseckigen Tafeln, die ebenfalls gelbe Lumineszenz zeigen. Schmp. 181 °C (Zers.), $(C_{11}H_{15}N_2O_2S_2Tl)_x$ ($x \cdot 475.74$), $\lambda_{EM} = 475$ nm.

Dank

Der *Hermann-Schlosser*-Stiftung sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- [1] König K.-H., Holzner C., Boßlet J. (1988) Chem. Ber. **121**: 1771
- [2] Holzner C. (1987) Diplomarbeit, Universität Frankfurt/Main
- [3] Döring M., Heppner A., Uhlig E., Undeutsch B., Gloe K., Mühl P. (1988) Z. Anorg. Allg. Chem. **556**: 204
- [4] Döring M., Uhlig E., Nefedov V. I., Salyn I. V. (1988) Z. Anorg. Allg. Chem. **556**: 213
- [5] König K.-H., Boßlet J., Holzner C. (1989) Chem. Ber. **122**: 59
- [6] Holzner C. (1990) Dissertation, Universität Frankfurt/Main
- [7] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination. Universität Cambridge, England
- [8] Sheldrick G. M. (1985) In: Sheldrick G. M., Krüger C., Goddard P. (eds.) Crystallographic Computing 3. Oxford University Press, pp. 175–189
- [9] Hesse R., Nilson L. (1969) Acta Chem. Scand. **23**: 825

- [10] Hesse R. (1963) Ark. Kemi **20**: 481
- [11] Willemse J., Bosman W. P., Noordik J. H., Cras J. A. (1981) Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **100**: 240
- [12] Hesse R., Aava U. (1970) Acta Chem. Scand. **24**: 1355
- [13] Jennische P., Hesse R. (1971) Acta Chem. Scand. **25**: 423
- [14] Holzner C. (1994) Monatsh. Chem. **125** (this volume)
- [15] Pritzkow H., Jennische P. (1975) Acta Chem. Scand. A **29**: 60
- [16] Bartl H. (1989) Privatmitteilung, Universität Frankfurt/Main
- [17] Schomaker V., Stevenson D. P. (1941) J. Am. Chem. Soc. **63**: 37

Received December 6, 1993. Accepted March 7, 1994