

Lumineszierende Cu(I)- und Ag(I)-Cluster mit Thionoliganden

C. Holzner

Morgengraben 8, D-51061 Köln, Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung. Cu(I) bildet mit zahlreichen nicht lumineszierenden Thionoliganden (N-mono-substituierten N'-Sulfonylthioharnstoffen, N,N-Dialkyl-N'-phenylthioharnstoffen und N,N-Dialkyl-monothiocarbamaten) rot lumineszierende oktaedrische Cluster (CuL)₆. Die Lumineszenz tritt sowohl im Festzustand als auch in Lösungen auf. Abklingzeiten von 10⁻⁵ s deuten auf kurzlebige Phosphoreszenz hin. Der Einfluß verschiedener Strukturelemente auf die Lage der Emissionsmaxima wird diskutiert. Dabei bewirken Veränderungen in der Metall-Ligand-Koordination die stärkste Verschiebung der Lumineszenzbanden. Tetraedrische (CuL)₄-Cluster mit den obigen Thionoliganden zeigen keine Lumineszenz. Generelle Unterschiede in der Struktur oktaedrischer und tetraedrischer Cluster werden diskutiert.

Ag(I) bildet nur mit N-Alkyl-N'-sulfonylthioharnstoffen lumineszierende Cluster (AgL)₆. Die Lumineszenz ist im Gegensatz zu den Cu-Clustern auf den Festzustand beschränkt.

Luminescent Cu(I) and Ag(I) Clusters with Thiono Ligands

Summary. Octahedral (CuL)₆ clusters with several non luminescent thiono ligands (N-monosubstituted N'-sulfonylthioureas, N,N-dialkyl-N'-phenylthioureas and N,N-dialkylmonothiocarbamates) show red luminescence in the solid state and in solution. The luminescence lifetimes of 10⁻⁵ s are typical of short lived phosphorescence. The emission bands are affected by structural variation of the ligand. Changes of the coordination bonds cause the strongest shifts of the luminescence maxima. Tetrahedral (CuL)₄ clusters with the same thiono ligands are not luminescent. General structural differences between octahedral and tetrahedral clusters are discussed.

(AgL)₆ clusters are only luminescent in the solid state and if the ligand is a N-monosubstituted N'-sulfonylthiourea.

Keywords. Copper clusters; Silver clusters; Luminescence; N-monosubstituted N'-sulfonylthioureas; N,N-dialkylmonothiocarbamates; N,N-dialkyl-N'-phenylthioureas.

Einleitung

N-Butyl-N'-benzolsulfonylthioharnstoff [1] bildet in Form seines Säureanions (BuBsT) mit den einwertigen Metallionen Cu(I), Ag(I) und Tl(I) charakteristisch lumineszierende Komplexe. Nach Röntgenstrukturanalysen handelt es sich bei den Cu- und Ag-Spezies um hexamere Cluster der Zusammensetzung (M(BuBsT))₆ [2]. Von dieser Beobachtung ausgehend, wurden verschiedene Cu- und Ag-Cluster

mit ähnlicher Struktur systematisch auf ihre Lumineszenz hin untersucht. Es stellte sich heraus, daß viele dieser Verbindungen ebenfalls lumineszieren [3]. Die Lumineszenzeigenschaften werden in der vorliegenden Arbeit erstmals beschrieben und ihr Zusammenhang mit der Struktur der Komplexe diskutiert.

Ergebnisse und Diskussion

1) Lumineszenzfähige Metall-Ligand-Kombinationen

Tabelle 1 zeigt im Überblick, welche nicht lumineszierenden Chelatliganden der Formel $(X-CS-Z)^-$ mit Cu(I) und Ag(I) lumineszierende Komplexe bilden. Neben dem Auftreten von Festkörperlumineszenz (+) wird der Agglomerationsgrad der Cluster (/4 bzw. /6) angegeben. Die Angaben zur Struktur einiger Komplexe in Tabelle 1 (Positionen 5a [4], 7a [5], [6], 8a [7] und 8b [8]) wurden der Literatur entnommen. Die Lumineszenz dieser Spezies war dagegen bisher unbekannt.

Tabelle 1. Lumineszierende und nicht lumineszierende Cu(I)- und Ag(I)-Cluster mit einfach negativ geladenen Chelatliganden des Typs $(X-CS-Z)^-$

Donorsubstituent $(X)^-$	inertes Substituent Z	Cluster ^a	
		Cu-	Ag-
1 Arylsulfonamido-	Arylamino-		
1a C ₆ H ₅ -SO ₂ -N-	-NH-C ₆ H ₅	+	
2 Arylsulfonamido-	Alkylamino-		
2a C ₆ H ₅ -SO ₂ -N-	-NH-C ₂ H ₅	+	+
2b "	-NH-(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	+/6	+/6
2c "	-NH-(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	-/4	
2d CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -N-	-NH-C ₂ H ₅	+	+
2e "	-NH-(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	+	+
2f CH ₃ O-C ₆ H ₄ -SO ₂ -N-	-NH-(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	+	+
3 Alkylsulfonamido-	Alkylamino-		
3a CH ₃ -SO ₂ -N-	-NH-(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	+	+
4 Arylsulfonamido-	Dialkylamino-		
4a C ₆ H ₅ -SO ₂ -N-	-N(C ₂ H ₅) ₂	-	-
5 Arylamino-	Dialkylamino-		
5a C ₆ H ₅ -N-	-N(C ₂ H ₄) ₂ O	+/6	-
5b "	-N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂	+	
6 Arylamino-	Alkyl-		
6a C ₆ H ₅ -N-	-CH ₃	+	-
7 Hydroxy-	Dialkylamino-		
7a O-	-N(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂	+/6	-/6
8 Mercapto-	Dialkylamino-		
8a S-	-N(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂		-/6
8b "	-N(C ₂ H ₅) ₂	-/4	

^a +: Lumineszenz im Festzustand; -: Keine Lumineszenz; /4 bzw. /6: tetra- bzw. hexamerer Cluster wurde durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen; Lit. siehe Tabelle 5

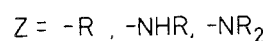
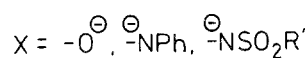
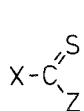


Abb. 1. Strukturelle Voraussetzungen der Liganden zur Bildung lumineszierender $(\text{CuL})_6$ -Cluster (zu den möglichen Kombinationen von X und Z vgl. Tabelle 1)

Tabelle 1 verdeutlicht, daß Lumineszenz nur bei hexameren, nicht aber bei tetrameren Spezies auftritt. Die entscheidende Bedeutung des Agglomerationsgrades führt zu der Frage, ob das zentrale M_6 -Oktaeder alleine für die Lumineszenz verantwortlich ist. Es zeigt sich jedoch, daß Lumineszenz nur in Kombination mit Thionoliganden auftritt. Wird der Thiocarbonylschwefel durch einen Phosphinliganden ersetzt – wie im oktaedrischen $(\text{CuH}(\text{PPh}_3))_6 \cdot \text{DMF}$ (Darstellung nach [9]) –, läßt sich keine Lumineszenz mehr beobachten.

Cu(I) und Ag(I) stellen unterschiedlich hohe Anforderungen an die Struktur des Liganden. So ist die Lumineszenz der Cu(I)-Cluster in erstaunlichem Maße unempfindlich gegenüber Veränderungen des Ligandgerüsts: Arylsubstituenten, Sulfonylgruppe und beide Stickstoffatome der Thioharnstoffeinheit von N-Phenyl-N'-benzolsulfonylthioharnstoff (Tabelle 1, Position 1a) lassen sich aussparen oder ersetzen, ohne daß die Lumineszenz gelöscht wird. Die Anforderungen an die Struktur des Liganden sind somit relativ gering: der Komplexbildner sollte eine Thiocarbonylgruppe und in unmittelbarer Nachbarschaft eine zweite Donorgruppe ($-\text{NR}^-$ oder $-\text{O}^-$) aufweisen. Die Minimalforderungen an die Struktur des (1,3)-Chelatbildners sind in Abb. 1 dargestellt.

Demnach sollten alle organischen Liganden mit dem Strukturelement $-\text{NH}-\text{CS}-$ rot lumineszierende Cu(I)-Cluster bilden, vorausgesetzt:

- ihre Acidität ist genügend hoch (zur Deprotonierung reicht bereits der -I-Effekt einer benachbarten Phenylgruppe aus);
- die Alkyl- oder Arylsubstituenten sind nicht zu raumerfüllend, so daß die Clusterbildung nicht durch sterische Wechselwirkungen behindert wird;
- es wird ein hexamerer Cluster gebildet.

Im Gegensatz zur Lumineszenz der Cu-Spezies ist die der Ag-Spezies wesentlich empfindlicher gegenüber einer Variation des Ligandgerüsts: nur die N-monosubstituierten N'-Sulfonylthioharnstoffe bilden lumineszierende $(\text{AgL})_6$ -Cluster. Somit gehört die Sulfonylgruppe – anders als bei den Cu-Verbindungen – zu den notwendigen Strukturmerkmalen eines lumineszierenden $(\text{AgL})_6$ -Clusters. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Metallen besteht darin, daß die Cu-Spezies auch in Lösung, die Ag-Spezies jedoch nur im Festzustand lumineszieren.

Ag(I) bildet auch mit Sulfonylharnstoffen beständige Komplexe. Vergleicht man das lumineszierende Thioharnstoffderivat $\text{Ag}(\text{BuBsT})$ (Tabelle 1, Position 2b) mit dem nicht lumineszierenden Harnstoffkomplex $\text{Ag}(\text{BuBsH})$ (siehe experimenteller Teil), so zeigt sich, daß auch bei den Ag-Clustern die Anwesenheit der C=S-Gruppe notwendig ist für das Auftreten von Lumineszenz.

N,N-Disubstituierte N'-Sulfonylthioharnstoffe (Tabelle 1, Position 4a) bilden weder mit Cu(I) noch mit Ag(I) lumineszierende Komplexe [3], obwohl sie den monosubstituierten Sulfonylthioharnstoffen (Tabelle 1, Positionen 1–3) strukturell sehr ähnlich sind. Allerdings ist die Sulfonylgruppe der disubstituierten Liganden nicht in eine intramolekulare Wasserstoffbrücke eingebunden. Vermutlich tritt die

SO₂-Gruppe dafür in Wechselwirkung mit den Metallatomen. Die daraus resultierende S,O-Koordination wäre – zusammen mit der Bildung völlig anderer Strukturen – eine mögliche Erklärung für das abweichende Verhalten dieser Liganden.

2) Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften in Lösung

Lumineszenz wird in Lösung nur bei (CuL)₆-Clustern beobachtet, während die entsprechenden Ag-Cluster und der Tl-Komplex Tl(BuBsT) [2, 3] ausschließlich im Festzustand lumineszieren. Lösungsspektren werden deshalb anhand der ausgewählten Cu-Cluster Cu(BuBsT) = (Cu·C₆H₅SO₂N–CS–NH(n-C₄H₉)) und Cu(DPrMTC) = (Cu·OSCN(n-C₃H₇)₂) besprochen.

Cu(BuBsT) bildet in Chloroformlösung ein Gleichgewicht zwischen einem tetrameren und einem hexameren Cluster [2, 3]. Im Absorptionsspektrum überlagern sich die Spektren beider Spezies. Dagegen ist das Lumineszenzspektrum vermutlich nur auf die hexamere Form zurückzuführen, da die tetramere Form im Festzustand selbst nicht luminesziert. Auch die übrigen Cu-Sulfonylthioharnstoffcluster bilden in CHCl₃ sowohl hexamere als auch tetramere Spezies. Wegen der Anwesenheit einer nicht lumineszierenden Komponente mit unbekanntem Absorptionsspektrum ist eine genaue Bestimmung der Quantenausbeuten nicht möglich.

Im Gegensatz zu den Cu-Clustern der Sulfonylthioharnstoffe liegt das Cu-Monothiocarbamat Cu(DPrMTC) in CHCl₃ ausschließlich hexamer vor. Dies geht aus einer Molmassenbestimmung [10] und dem ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung eindeutig hervor.

Die UV-Spektren der beiden Verbindungen weisen keine ausgeprägten Absorptionsmaxima auf. Vielmehr setzt die Absorption im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichts ein und steigt im UV-Bereich mit abnehmender Wellenlänge deutlich an. Während das orangefarbene Cu(DPrMTC) bereits unterhalb von 550 nm absorbiert, tritt der vergleichbare Effekt beim blaßgelben Cu(BuBsT) erst unterhalb von 450 nm auf. Tabelle 2 zeigt die Extinktionskoeffizienten der beiden Cu-Verbindungen bei drei willkürlich ausgewählten Wellenlängen. Wegen des unterschiedlichen Agglomerationsgrads der Cluster sind die ε-Werte auf die Molmasse der monomeren Verbindung bezogen.

Tabelle 2. Extinktionskoeffizienten ε und Emissionsmaxima λ_{Em} von Cu(BuBsT) und Cu(DPrMTC) in CH₂Cl₂

Verbindung	Molmasse (g/mol)	ε ^a (cm ² /mmol)	λ _{Em} ^b (nm)	C ^c (mol/l)
Cu(BuBsT)	334.9	– (500 nm)	664	3·10 ⁻³
		30 (400 nm)		
		6200 (300 nm)		
Cu(DPrMTC)	223.8	40 (500 nm)	715	1·10 ⁻³
		500 (400 nm)		
		1500 (300 nm)		

^a bezogen auf die Molmasse der monomeren Verbindung; ^b unkorrigiert, Anregung bei 400 nm; ^c Konz. bei Lumineszenzmessung

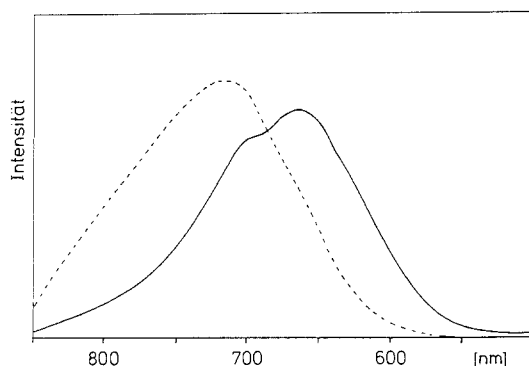


Abb. 2. Lumineszenzspektren von Cu(*NuBsT*) (—) und Cu(*DPrMTC*) (---) in CH₂Cl₂ (unkorrigiert, Anregung bei 400 nm. Konzentration gemäß Tabelle 2)

Emissions- und Absorptionsspektren der beiden Cu-Verbindungen überschneiden einander praktisch nicht. Im Falle von Cu(*DPrMTC*) setzt die Lumineszenz erst oberhalb von 550 nm ein, bei Cu(*BuBsT*) oberhalb von 500 nm. Entsprechend wird das Lumineszenzmaximum von Cu(*DPrMTC*) zu Cu(*BuBsT*) hin um 51 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben (siehe Tabelle 2). Abbildung 2 zeigt die Lumineszenzspektren der beiden Cu-Cluster in CH₂Cl₂.

Die Lumineszenzabklingzeiten τ_{Decay} beider Cu-Verbindungen wurden bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ bestimmt [11]. Für Cu(*BuBsT*) ergibt sich ein τ_{Decay} von $11 \pm 6 \mu\text{s}$, für Cu(*DPrMTC*) beträgt τ_{Decay} $17 \pm 5 \mu\text{s}$ (vergl. experimenteller Teil). Abklingzeiten in der Größenordnung von 10^{-5} s sind charakteristisch für sehr kurzlebige Phosphoreszenzen. Zur Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz lassen sich häufig weitere Kriterien heranziehen. So ist die Tatsache, daß keine Überschneidung zwischen Absorptions- und Emissionsbanden der Cu-Cluster auftritt, als zusätzlicher Hinweis für Phosphoreszenz zu verstehen. Die niedrige Lumineszenzintensität der Cu-Cluster in Lösung, sowie die Beschränkung der Lumineszenz analoger Silber- und Thalliumverbindungen auf den Festzustand deuten ebenfalls auf Phosphoreszenz hin. Offensichtlich handelt es sich bei den Cu-Clustern um eines der seltenen Beispiele, bei denen kurzlebige Phosphoreszenz auch in Lösung beobachtet wird.

Im Falle der (AgL)₆-Cluster, die nur im Festzustand lumineszieren, scheint die strahlungslose Desaktivierung in Lösung zur vollständigen Lumineszenzlöschung zu führen. Als Ursache kommen eine längere Strahlungslebensdauer τ oder eine höheren Beweglichkeit der Liganden an der Peripherie des Ag₆-Clusters in Frage. Letztere Möglichkeit vergrößert die Schwingungsamplituden und somit auch die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Desaktivierung. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß nur solche Liganden lumineszierende Ag-Cluster bilden, die zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken fähig sind (siehe Tabelle 1). Intramolekulare H-Brücken setzen die Beweglichkeit des Ligandengerüsts herab.

3) Lumineszenzspektren im Festzustand

Im Festzustand lumineszieren sowohl die Cu(I)-Cluster als auch einige Ag(I)- und Tl(I)-Komplexe der Thionoliganden (X-CS-Z)⁻. Somit sind vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Ligand und Metall auf die Lumineszenz der festen Metallkomplexe möglich.

Tabelle 3. Lumineszenzmaxima λ_{Em} der festen $(CuL)_6$ -Cluster mit $L=(X-CS-Z)^-$ (unkorrigiert)

Ligand	Donorsubstituent (X) ⁻	inertes Substituent Z	λ_{Em} (nm)
(<i>PhBsT</i>)	$C_6H_5-SO_2-N-$	$-NHC_6H_5$	581
(<i>EtBsT</i>)	"	$-NHC_2H_5$	577
(<i>BuBsT</i>)	"	$-NH(n-C_4H_9)$	581
(<i>EtTsT</i>)	$4-CH_3-C_6H_4-SO_2-N-$	$-NHC_2H_5$	599
(<i>BuMeOBsT</i>)	$4-CH_3O-C_6H_4-SO_2-N-$	$-NH(n-C_4H_9)$	596
(<i>BuMsT</i>)	CH_3-SO_2-N-	$-NH(n-C_4H_9)$	598
(<i>MPhT</i>)	C_6H_5-N-	$-N(C_2H_4)_2O$	619
"	"	"	643
(<i>DBuPhT</i>)	C_6H_5-N-	$-N(n-C_4H_9)_2$	615
(<i>DPrMTC</i>)	O-	$-N(n-C_3H_7)_2$	614

Tabelle 3 verdeutlicht den Einfluß des Liganden auf die Emissionsmaxima verschiedener Cu-Cluster. Die Alkyl/Aryl-Gruppe des inerten Substituenten Z zeigt den geringsten Einfluß auf die Lage der Emissionsbande. Von Cu(*EtBsT*) über Cu(*BuBsT*) zu Cu(*PhBsT*) variieren die Emissionsmaxima lediglich um 4 nm. Die Ursache für den geringen Einfluß des inerten Substituenten Z scheint mit seiner Nichtbeteiligung an der Metall-Ligand-Koordination zusammenzuhängen. Variiert man dagegen die Alkyl/Aryl-Gruppe des Donorsubstituenten X^- auf ganz ähnliche Weise, so verschieben sich die Emissionswellenlängen in der Reihe Cu(*BuBsT*) → Cu(*BuMeOBsT*) → Cu(*BuMsT*) bereits um 17 nm.

Einen stärkeren Einfluß auf die Lumineszenz hat die Sulfonylgruppe: Cu(*BuBsT*) emittiert 34 nm im kürzerwelligen Bereich als der vergleichbare Komplex ohne Sulfonylgruppe Cu(*DBuPhT*). Generell emittieren die Sulfonylthioharnstoff-Cluster bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda_{Em} < 600$ nm) als die Verbindungen ohne SO_2 -Gruppe ($\lambda_{Em} > 600$ nm). Weiterhin ist die Lumineszenzintensität der Sulfonylderivate gegenüber den anderen Verbindungen deutlich erhöht. Die SO_2 -Gruppe verschiebt somit die Emission in den kürzerwelligen Bereich (hypsochromer Effekt) und erhöht gleichzeitig die Intensität der Strahlung (hyperchromer Effekt).

Den größten Einfluß auf die Lage der Emissionsbanden hat das Metall. *BuBsT* bildet mit den d^{10} -Ionen Cu(I) und Ag(I) und dem $d^{10}s^2$ -Ion Tl(I) lumineszierende Komplexe, deren Darstellung und Eigenschaften bereits beschrieben wurden [2, 3]. Die Emissionsmaxima dieser Komplexe liegen bei 581 nm für $(Cu(BuBsT))_6$, 542 nm für Ag(*BuBsT*) (Modifikation I), 501 nm für Ag(*BuBsT*) (Modifikation III) und bei 475 nm für Tl(*BuBsT*)-I. Der Ersatz von Cu-Atomen durch Ag-Atome verschiebt die Emission je nach Modifikation des Ag(*BuBsT*) um 39 nm bzw. 80 nm in den kürzerwelligen Bereich. Der Tl-Komplex setzt diese Tendenz in der gleichen Richtung fort. Die Energie der emittierten Strahlung nimmt daher mit steigender Ordnungszahl des Metalls zu.

Es ist offensichtlich, daß die Lumineszenzmaxima um so stärker verschoben werden, je weiter sich das variierte Strukturelement der Koordinationssphäre annähert. Steigenden Einfluß auf die Bandenlage beobachtet man in der Reihenfolge:

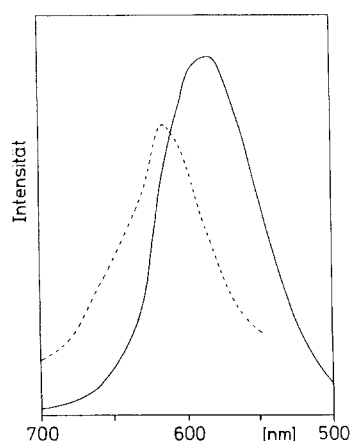


Abb. 3. Festkörperlumineszenzspektren von Cu(*BuBsT*) (—, $\lambda_{\text{Ex}} = 400 \text{ nm}$) und Cu(*DPrMTC*) (---, $\lambda_{\text{Ex}} = 468 \text{ nm}$)

Tabelle 4. Günstigste Anregungswellenlängen λ_{Ex} der festen Metallkomplexe (unkorrigiert)

Metall	Ligand (protonierte Form)	Farbe	λ_{Ex} (nm)
Cu	R'SO ₂ NH-CS-NHR	blaßgelb	400
Cu	C ₆ H ₅ NH-CS-NR ₂	orange	> 500
Cu	HO-CS-NR ₂	orange	> 500
Ag	<i>BuBsT</i> (M-I) ^a	blaßgelb	399
Ag	<i>BuBsT</i> (M-III) ^a	farblos	341
Tl	<i>BuBsT</i>	farblos	363

^a Zu den Modifikationen M-I und M-III von Ag(*BuBsT*) vergl. Lit. [1, 2]

Alkyl/Aryl-Gruppe des inerten Substituenten Z, Alkyl/Aryl-Gruppe des Donorsubstituenten X⁻, Sulfonylgruppe des Donorsubstituenten X⁻ und letzten Endes bei einer Veränderung des einwertigen Metallions. Versucht man, die C=S-Gruppe des Thionoliganden durch ein anderes Donoratom zu ersetzen, wird die Lumineszenz vollkommen gelöscht.

Abbildung 3 zeigt die Festkörperlumineszenzspektren von Cu(*BuBsT*) und Cu(*DPrMTC*). Die Emissionsspektren der festen Substanzen unterscheiden sich von den entsprechenden Lösungsspektren in CH₂Cl₂ durch eine geringere Halbwertsbreite der Banden (Cu(*BuBsT*)_{fest}: 80 nm, in CH₂Cl₂: 125 nm) und durch eine allgemeine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen. Die günstigsten Anregungswellenlängen der festen Metallkomplexe in Tabelle 4 (Anregungsmaxima) kennzeichnen auf Grund der starken Absorptionseffekte im Festkörper den langwelligen Beginn der Absorption.

4) Vergleich zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Strukturen

Die Thionoliganden aus Tabelle 1 bilden nur in Verbindung mit oktaedrischen Cu- und Ag-Clustern lumineszierende Spezies. Bei tetraedrischen Cu-Clustern wird dagegen keine Lumineszenz beobachtet. Dies steht im Gegensatz zu den bekannten

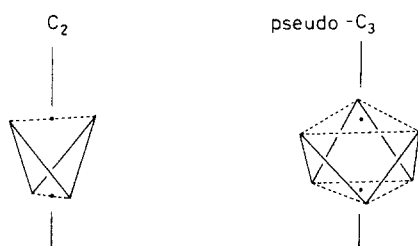


Abb. 4. Lange polare (---) und kurze äquatoriale (—) Kanten der M_4 - und M_6 -Polyeder

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungsparameter von $(CuL)_4^-$, $(CuL)_6^-$ und $(AgL)_6^-$ -Clustern mit einfach negativ geladenen Thionoliganden; gemittelte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$)

Substanz	Lit.	$M-M$ polar	$M-M$ äquat.	$M-S-M$	$\Delta(XSS)-M^a$
$(Cu(BuBsT))_4^b$	[1], [2]	282.8	262.8	70.6	3.3
$(Cu(SSCNET_2))_4$	[8]	275.7	265.8	71.5	14
$(Cu(BuBsT))_6^b$	[1], [2]	334.3	280.9	95.6	28.1
$(Cu(MPhT))_6^c$	[4]	323.2	284.4	92.2	
$(Cu(OSCNPr_2))_6$	[5]	297.2	279.1	83.8	40.3
$(Ag(OSCNPr_2))_6$	[6]	317.3	304.0	80.2	40.3
$(Ag(SSCNPr_2))_6$	[7]	376.9	302.3	97.4	34

^a $\Delta(XSS)-M$: Abstand des Metallatoms M von der Ebene der 3 Donoratome X,S,S ; ^b $(BuBsT)$: $(C_6H_5SO_2-N-CS-NH(n-C_4H_9))^-$; ^c $(MPhT)$: $(C_6H_5-N-CS-N(C_2H_4)_2O)^-$

tetraedrischen Addukten der Kupfer(I)halogenide mit Stickstoffbasen [12, 13], z. B. $(CuI(NC_5H_5))_4$, deren Lumineszenz ausführlich untersucht wurde [14, 15]. In diesen Verbindungen koordiniert jedes Cu-Atom mit 4 Ligandatomen (3 Halogenatome, 1 Stickstoffatom). Die tetra- und hexameren Cluster der hier diskutierten Thionoliganden weisen dagegen 3-fache Metall-Ligand-Koordination auf. Da die Geometrie der Koordinationssphäre wesentlich mitentscheidend ist für das Auftreten von Lumineszenz, beschränkt sich der folgende Vergleich zwischen tetra- und hexameren Strukturen auf die Cluster der in Tabelle 1 genannten Komplexbildner.

Die Metallpolyeder weisen zwei Sätze unterschiedlich langer Metall-Metall-Abstände auf: die langen polaren [2, 7] $M-M$ -Abstände verlaufen senkrecht zur Drehachse des Moleküls, die kurzen äquatorialen $M-M$ -Abstände verlaufen eher parallel zur Drehachse und umgeben sie in kronenförmiger Anordnung (Abb. 4).

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen $M-M$ -Abstände in tetra- und oktaedrischen Cu- und Ag-Clustern. Es zeigt sich, daß die äquatorialen Abstände verschiedener Verbindungen prozentual weit weniger voneinander abweichen als die polaren $M-M$ -Abstände. Die kurzen Abstände sind somit unempfindlicher gegenüber einer Strukturänderung des Liganden als die langen $M-M$ -Abstände, was als deutlicher Hinweis auf Metall-Metall-Bindungen zu verstehen ist.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Metall-Nachbaratome erreicht das Metallatom in den oktaedrischen Clustern die Koordinationszahl sieben, in den tetraedrischen Clustern die Koordinationszahl sechs (Tabellen 1 und 5). Die $M-M$ -Abstände

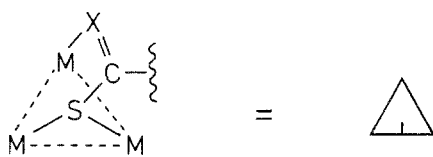


Abb. 5. Konstitution einer M_3L -Koordinationsinheit ($M = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}$; zu Bedeutung von X vgl. Tabelle 1)

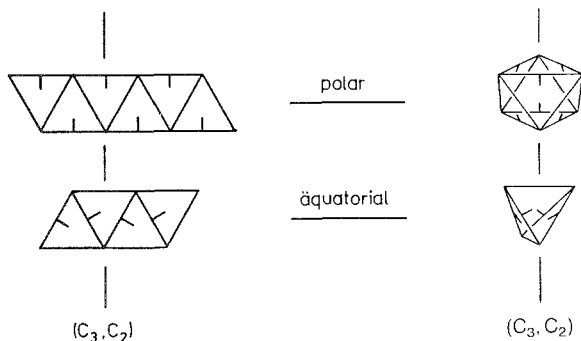


Abb. 6. Konfiguration oktaedrischer und tetraedrischer $(\text{CuL})_x$ -Cluster

sind in den oktaedrischen Spezies generell höher als in den tetraedrischen Spezies. So liegen die polaren Cu–Cu-Abstände in $(\text{CuL})_6$ -Clustern bei 297–334 pm, in $(\text{CuL})_4$ -Clustern bei 276–283 pm.

Die Metall–Ligand-Koordination ist bezüglich ihrer Konstitution in allen Verbindungen gleich. Die Thionoliganden koordinieren mit den Dreiecksflächen des M_x -Polyeders dergestalt, daß das verbrückende Schwefelatom des Liganden über einer Seite und das zweite Donoratom (N, O oder S) auf der gegenüberliegenden Eckposition eines M_3 -Dreiecks zu liegen kommt. Abbildung 5 zeigt eine verkürzte Schreibweise für die Verknüpfung des Liganden mit einer M_3 -Polyederfläche.

Die Art und Weise, in der diese unsymmetrischen Einheiten miteinander kombiniert werden, ist jedoch für tetra- und oktaedrische Cluster verschieden. Abbildung 6 verdeutlicht die unterschiedliche Konfiguration der Cu_4 - und Cu_6 -Cluster anhand einer zweidimensionalen Darstellung. Werden die dargestellten äquatorialen Dreiecke um die Drehachse herum gefaltet, entstehen daraus das Tetraeder bzw. Oktaeder. Im oktaedrischen Cluster sind die Liganden antiparallel angeordnet. Hier sind die polaren Cu–Cu-Kanten schwefelüberbrückt (polare Konfiguration). Im tetraedrischen Cluster sind dagegen die äquatorialen Cu–Cu-Kanten schwefelüberbrückt (äquatoriale Konfiguration).

Der Cu–S–Cu-Winkel paßt sich der unterschiedlichen Länge der zugrundeliegenden Cu–Cu-Kanten an. Daher haben die oktaedrischen Cluster (polare Konfiguration) allgemein größere Cu–S–Cu-Winkel ($84\text{--}96^\circ$) als die tetraedrischen Cluster (äquatoriale Konfiguration, $\sphericalangle(\text{Cu–S–Cu}) = 71^\circ$). Dieser Unterschied im Cu–S–Cu-Winkel läßt sich als Folge der unterschiedlichen Konfiguration in Verbindung mit Metall–Metall-Wechselwirkungen deuten.

Ein weiterer Unterschied zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Clustern besteht in der Abweichung des Metalls aus der Ebene der 3 Donoratome X,S,S. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, koordiniert jeder Ligand mit 3 Metallatomen. Umgekehrt ist jedes Metallatom in trigonaler Anordnung von 3 Donoratomen X,S,S umgeben, die von jeweils 3 unterschiedlichen Liganden stammen. In den vorliegenden Cu- und Ag-Clustern sind die Metallatome aus dem X,S,S-Koordinationsdreieck heraus in

Richtung Clusterzentrum verschoben. Dadurch wird das Metallatom gegen den Angriff weiterer Liganden besser geschützt. Die Abweichung der Metallatome aus der X,S,S -Ebene ist in Tabelle 5 unter der Bezeichnung $\Delta(XSS)-M$ angegeben. Daraus geht hervor, daß die Metall-Ligand-Koordination im tetrameren $Cu(BuBsT)$ nahezu trigonal-planar ist ($\Delta(XSS)-M = 3.25$ pm), im hexameren $Cu(BuBsT)$ dagegen schon als trigonal-pyramidal bezeichnet werden kann ($\Delta(XSS)-M = 28.1$ pm). Auch in den $Cu(I)$ - bzw. $Ag(I)$ -Clustern der Dithiocarbamate zeigt sich die gleiche Tendenz: die Cu -Atome des tetraedrischen $(Cu(SSCNEt_2))_4$ weichen nur 14 pm von der S,S,S -Ebene ab; im oktaedrischen $(Ag(SSCPr_2))_6$ (34 pm) geht die Metall-Ligand-Koordination bereits in eine trigonal-pyramidale Anordnung über.

Zusammenfassend und unter Beibehaltung der soeben verwendeten Reihenfolge stellen sich die Unterschiede zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Spezies folgendermaßen dar:

- a) höhere Koordinationszahl des Metallatoms in den oktaedrischen Clustern (unter Berücksichtigung von Metall-Metall-Wechselwirkungen);
- b) höhere $M-M$ -Abstände in den oktaedrischen Clustern;
- c) unterschiedliche Konfiguration tetra- und oktaedrischer Spezies (die Liganden nehmen bezüglich der Drehachse des Moleküls eine andere Orientierung ein);
- d) größere Schwefel-Brückenwinkel $M-S-M$ in den oktaedrischen Clustern;
- e) unterschiedlich starke Abweichung der Metallatome von der trigonal-planaren Metall-Ligand-Koordination (im Oktaeder trigonal-pyramidal, im Tetraeder annähernd trigonal-planar).

Diese allgemeinen Unterschiede zwischen tetra- und hexameren Strukturen betreffen sowohl die Metall-Metall- (a, b) als auch die Metall-Ligand-Koordination (c-e).

In Übereinstimmung mit den lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen weist der Strukturvergleich auf die entscheidende Bedeutung der Metall-Ligand- und insbesondere der Metall-Schwefel-Koordination für die Lumineszenz hin. Dabei spielt die polare Konfiguration der oktaedrischen Cluster vermutlich eine wichtige Rolle, weil sie zu einer speziellen Anordnung der $M-S$ -Bindungen führt, die sich von der Anordnung in tetraedrischen Clustern (äquatoriale Konfiguration) grundlegend unterscheidet.

Experimentelles

Meßmethoden und -geräte

Die Emissionsmaxima der festen Cu -Cluster (Tabelle 3) wurden aus Messungen an Hexamer-Tetramer-Gemischen der jeweiligen Verbindung erhalten. Am Beispiel von $Cu(BuBsT)$ wurden sowohl die reine hexamere Modifikation als auch das feste Hexamer-Tetramer-Gemisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Beimengung der nicht lumineszierenden tetrameren Komponente keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage des Emissionsmaximums hat. Ag - und Tl -Komplexe wurden ausschließlich als reine Modifikationen eingesetzt. Alle Verbindungen wurden vor der Messung aus $CHCl_3$ umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalysenwerte (C,H,N) der Metallkomplexe stimmen in befriedigender Weise mit den berechneten Werten überein [3].

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktsautomat Büchi 520; C,H,N-Analysen: CHN-Rapid, Heraeus; Lumineszenzspektren in Lösung: Perkin-Elmer Fluoreszenzspektrometer 650-40, im Festzustand: Shimadzu Spectrofluorophotometer RF 540; Lumineszenzabklingzeiten (in CH_2Cl_2 ,

$\lambda_{\text{Ex}} = 337 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 675 \text{ nm}$): Laserimpulsfluorimeter LIF 200 (Adw der DDR), N_2 -Laser-Anregung, Registrierung mit Photodiode/Boxcarintegrator/optischem Vielkanalintegrator.

Darstellung und Eigenschaften der Metallkomplexe

Die Kupfer(I)-Komplexe lassen sich sowohl aus wäßriger CuSO_4 -Lösung (mit N-Alkyl-N'-sulfonylthioharnstoffen) als auch aus CuCl in Acetonitril darstellen (mit N-Alkyl-N'-sulfonylthioharnstoffen, N,N-Dialkyl-phenylthioharnstoffen und Thioacetanilid (*PhTAc*)).

a) *Fällung aus wäßriger CuSO_4 -Lösung*: 3 mmol (749 mg) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 6.6 mmol des Sulfonylthioharnstoffs in 40 ml Ethanol versetzt. Der ausfallende, dunkelbraune Niederschlag wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Zur weiteren Reinigung löst man den Niederschlag bei max. 70°C in 20 ml *DMF*. Dabei hellt sich die Lösung von dunkelbraun nach grün auf. Nach dem Abkühlen werden die Cu(I)-Komplexe durch Zugabe des 1–1.5-fachen Volumens an Methanol ausgefällt. Der gelbliche, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit MeOH gewaschen und danach noch 1–2 mal aus *DMF*/MeOH umkristallisiert. (*Cu(BuTsT)* ist in *DMF* schwerlöslich und wird deshalb aus CHCl_3 /MeOH umkristallisiert). Anschließend löst man die Substanz in 50–60 ml CHCl_3 und läßt sie durch portionsweise Zugabe des 1–1.5-fachen Volumens an Methanol wieder auskristallisieren.

b) *Darstellung aus CuCl in CH_3CN* : 2.5 mmol des Thionoliganden werden in ca. 2 ml Acetonitril unter Zusatz von 2.5 mmol (0.35 ml) Triethylamin gelöst. Man gibt eine frisch bereitete Lösung von 2.5 mmol (248 mg) CuCl in 7 ml Acetonitril hinzu. Nach kurzer Zeit tritt ein Niederschlag auf, der abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen wird. *Cu(BuMsT)* muß durch Zugabe von 10 ml Methanol zur Kristallisation gebracht werden. Nach dem Absaugen wird die Substanz mit Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Chloroform/Methanol umkristallisiert (vgl. Vorschrift a).

Eigenschaften der Cu(I)-Sulfonylthioureate

Je nach Gehalt an farblosem Cu_4 - bzw. gelblichem Cu_6 -Cluster ist das umkristallisierte Produkt farblos bis schwach gelb gefärbt. In der Regel erhöht sich der Anteil der gelblichen hexameren Komponente, wenn die Substanz aus CHCl_3 /MeOH umkristallisiert wird. Dadurch ändert sich auch der Schmelzpunkt des Gemischs ($(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_6$ schmilzt um 6°C höher als $(\text{Cu}(\text{BuBsT}))_4$). Die in der folgenden Aufstellung angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf Substanzen, die erst aus *DMF*/MeOH und anschließend aus CHCl_3 /MeOH umkristallisiert wurden. Summenformeln und Molmassen sind für die monomeren Formeleinheiten angegeben. Zu den Abkürzungen der Liganden siehe Tabelle 3.

Cu(PhBsT): Schmp. 165°C (Zers.), $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (354.91)

Cu(EtBsT): Schmp. 181°C (Zers.), $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (306.87)

Cu(EtTsT): Schmp. 181°C (Zers.), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (320.89)

Cu(BuTsT): Schmp. 189°C (Zers.), $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (348.95)

Cu(BuMeOBsT): Schmp. 182°C (Zers.), $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (364.95)

Cu(BuMsT): Schmp. 187°C (Zers.), $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (272.85).

Eigenschaften von Cu(*PhTAc*)

Der Kupferkomplex von Thioacetanilid, *Cu(PhTAc)*, tritt in einer roten, schwach lumineszierenden und in einer farblosen, nicht lumineszierenden Modifikation auf. Zum Umkristallisieren wird die Substanz in siedendem CHCl_3 gelöst (50 ml CHCl_3 auf 350 mg *Cu(PhTAc)*) und mit dem 6-fachen Volumen Methanol wieder ausgefällt. Fügt man das MeOH zu der heißen CHCl_3 -Lösung, entsteht die rote Modifikation. Setzt man MeOH erst nach dem Abkühlen zu, erhält man die farblose Modifikation. Beide Verbindungen schmelzen bei 169 – 170°C (Zers.); $\text{C}_8\text{H}_8\text{CuNS}$ (213.76).

Silber(I)-Komplexe der N-Alkyl-N'-sulfonylthioharnstoffe sowie des N-Morpholino-N'-phenylthioharnstoffs (MPhT)

2.5 mmol Ligand werden in ca. 3 ml Acetonitril suspendiert und durch Zugabe von 2.5 mmol (0.35 ml) Triethylamin vollständig gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 2.5 mmol (424 mg) AgNO₃, gelöst in 2.5 ml Acetonitril. Der auftretende Niederschlag wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Zum Umkristallisieren wird die Substanz in siedendem Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen unter Zugabe des 4- bis 8-fachen Volumens Methanol wieder ausgefällt.

Ag(*BuMsT*): Schmp. 134 °C (Zers.), C₆H₁₃AgN₂O₂S₂ (317.17)

Ag(*MPhT*): Schmp. 172 °C (Zers.), C₁₁H₁₃AgN₂OS (329.17).

Darstellung von Ag(BuBsH)

1 mmol (170 mg) AgNO₃ werden in 5 ml H₂O gelöst und mit einer Lösung von 1 mmol (256 mg) N-Butyl-N'-benzolsulfonylthioharnstoff (*BuBsH*) in 5 ml Ethanol versetzt. Man tropft langsam und unter Rühren 9.5–10 ml Kalilauge (*c* = 0.1 mol/l) zu, bis ein *pH*-Wert von 5.5 erreicht ist. Der anfangs gebildete, kristalline Niederschlag (*BuBsH*) wird während der Zugabe von KOH feinkörnig und beigefarben (Ag(*BuBsH*)). Man saugt ab und wäscht den Niederschlag mit H₂O und anschließend mit Methanol. Ag(*BuBsH*) darf wegen seiner leichten Zersetzlichkeit in Lösung beim Umkristallisieren nicht erhitzt werden. Man löst das Rohprodukt in 1.5 ml kaltem Acetonitril, verdünnt mit 3 ml Methanol und filtriert im Dunkeln ab. Das Filtrat wird auf 0 °C abgekühlt und zuerst mit 9 ml H₂O, einige Zeit später mit weiteren 5 ml H₂O versetzt. Ag(*BuBsH*) kristallisiert in Form watteartiger, farbloser Nadeln aus. Ausbeute: 41.9% (152 mg), Schmp. 173 °C (Zers.), C₁₁H₁₅AgN₂O₂S₂ (363.18).

Dank

Mein Dank gilt Herrn Dr. A. Kiss und Herrn R. Jantke (Degussa AG, Hanau) für die Unterstützung bei der Aufnahme von Lumineszenzspektren sowie Herrn Prof. Dr. K.-H. König (Universität Frankfurt) für die Unterstützung zur selbständigen Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] König K.-H., Holzner C., Boßlet J. (1988) Chem. Ber. **121**: 1771
- [2] Holzner C., König K.-H., Goesmann H. (1994) Monatsh. Chem. **125** (this volume)
- [3] Holzner C. (1990) Dissertation, Universität Frankfurt/Main
- [4] Willemse J., Bosman W. P., Noordik J. H., Cras J. A. (1981) Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **100**: 240
- [5] Hesse R., Aava U. (1970) Acta Chem. Scand. **24**: 1355
- [6] Jennische P., Hesse R. (1971) Acta Chem. Scand. **25**: 423
- [7] Hesse R., Nilson L. (1969) Acta Chem. Scand. **23**: 825
- [8] Hesse R. (1963) Ark. Kemi **20**: 481
- [9] Churchill M. R., Bezman S. A., Osborn J. A., Wormald J. (1972) Inorg. Chem. **11**: 1818
- [10] Åkerström S. (1965) Ark. Kemi. **24**: 479
- [11] Bendich J. (1989) Privatmitteilung, Universität Berlin
- [12] Raston C. L., White A. H. (1976) J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2153
- [13] Schramm V., Fischer K. F. (1974) Naturwissenschaften **61**: 500
- [14] Vogler A., Kunkely H. (1986) J. Am. Chem. Soc. **108**: 7211
- [15] Eitel E., Oelkrug D., Hiller W., Strähle J. (1980) Z. Naturforsch. **35b**: 1247

Received December 6, 1993. Accepted March 7, 1994