Metallkomplexe mit 1,4,7-Trithiacyclononan: Kristallstrukturen von $[CdI_2 \cdot C_6H_{12}S_3]_2$ und $[Hg(C_6H_{12}S_3)_2](HgI_3)_2$

Metal Complexes with 1,4,7-Trithiacyclononane:

Crystal Structures of $[CdI_2 \cdot C_6H_{12}S_3]_2$ and $[Hg(C_6H_{12}S_3)_2](HgI_3)_2$

Joachim Pickardt* und Jing Shen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. 48b, 969-972 (1993); eingegangen am 8. Februar 1993

Macrocyclic Thioethers, 1,4,7-Trithiacyclononane, Cadmium Iodide Complex, Mercuric Iodide Complex

Crystals of the complexes $[CdI_2 \cdot C_6H_{12}S_3]_2$ (1) and $[Hg(C_6H_{12}S_3)_2](HgI_3)_2$ (2) were obtained by diffusion of 1,4,7-trithiacyclononane (9S3) in ethanol into aqueous solutions of cadmium iodide and mercuric iodide/potassium iodide, resp. Both compounds crystallize monoclinically, 1: space group $P2_1/n$, Z=4, a=1207.1(5), b=909.9(2), c=1240.3(7) pm, $\beta=92.59(9)^\circ$; 2: $P2_1/c$, Z=2, a=804.7(6), b=934.0(6), c=2167.9(4) pm, $\beta=94.34(7)^\circ$. 1 is dimeric, consisting of two $[CdI_2 \cdot 9S3]$ units, connected *via* iodine bridges. Crystals of 2 contain sandwich-like cations $[Hg(9S3)_7]^{2+}$ and $[HgI_3]^-$ anions, forming chains $via Hg \cdots S$ and $Hg \cdots I$ bridges.

Cyclische Thioether bilden mit zahlreichen Metallkationen stabile Komplexe, sie können daher als selektive Extraktionsmittel für "weiche" Metallkationen, z. B. Cadmium(II) und Quecksilber(II) fungieren [1–4]. Auch ihre Verwendung bei der Behandlung von Schwermetallvergiftungen ist diskutiert worden [5–8]. Der Wirkungsgrad der makrocyclischen Polythioether hängt dabei von der Ring- bzw. Chelatringgröße, Ligandenkonformation [3] und Metallkoordinationsgeometrie ab [4].

Um weitere Kenntnisse über die Strukturen und Koordinationsverhältnisse bei derartigen Thioetherkomplexen zu gewinnen, haben wir Komplexe von Cadmium- und Quecksilber(II)-iodid mit 1,4,7-Trithiacyclononan, $C_6H_{12}S_3$ (9S3), hergestellt und ihre Kristall- und Molekülstrukturen untersucht. 9S3 bildet mit CdI₂ einen dimeren Komplex [CdI₂·9S3]₂ und mit HgI₂ einen stabilen sandwichartigen Komplex [Hg(9S3)₂](HgI₃)₂.

Experimentelles

 $[CdI_2 \cdot 9S3]_2$ (1)

In einem Reagenzglas wurde eine wäßrige Lösung von Cadmiumiodid mit einer Lösung von

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen 0932-0776/93/0700-0969/\$ 01.00/0 9S3 in Ethanol (beide 0,08 mol/l) überschichtet. Nach drei Tagen hatten sich an der Grenzfläche farblose Kristalle gebildet. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte IR-spektroskopisch und durch CH-Analyse. Die Zusammensetzung ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse.

CdI₂C₆H₁₂S₃ (546,48 g/mol) Ber. C 13,19 H 2,20%, Gef. C 14,85 H 2,33%.

 $[Hg(9S3),](HgI_3),$ (2)

Die Herstellung der Verbindung erfolgte durch Diffusion äquimolarer Lösungen (0,08 mol/l) von 9S3 in Ethanol bzw. HgI_2 in KI/Wasser. Nach etwa sechs Stunden hatten sich in der Diffusionszone gelbe Kristalle gebildet. Die Verbindung wurde ebenfalls IR-spektroskopisch sowie durch CH-Analyse charakterisiert.

[Hg(C₆H₁₂S₃)₂](HgI₃)₂ (1723,722 g/mol) Ber. C 8,36 H 1,39%, Gef. C 8,21 H 1,22%.

Für die Röntgenuntersuchungen wurde ein Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$ (MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71,069$ pm) verwendet und Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [17]) vorgenommen. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode gelöst (SHELXS-86 [18]). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (SHELX-76 [19]). Die Positionen der H-Atome wurden unter Annahme von sp³-Hybridisierung

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. J. Pickardt.

Tab. I. Kristallstrukturdaten von $[CdI_2 \cdot C_6H_{12}S_3]$ (1) und $[Hg(C_6H_{12}S_3)_2](HgI_3)_2$ (2).

		1	2
Summenformel		$CdI_2C_6H_{12}S_3$	$Hg_{3}I_{6}C_{12}H_{24}S_{6}$
M_r		474,58	1723,72
Kristallsystem		monoklin	monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_{1}/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	а	1207,1(5)	804,7(6) pm
	b	909,9(2)	934,0(6) pm
	C	1240,3(7)	2167,9(4) pm
	β	92,59(9)	94,34(7)°
	V	$1360,92 \cdot 10^{-30}$	$1624,82 \cdot 10^{-30} \mathrm{m}^3$
Z		4	2
Dichte (berechnet)		2,24	$3,52 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße [mm]		$0,32 \times 0,25 \times 0,21$	$0.30 \times 0.38 \times 0.20$
Linearer Absorptions-			
koeffizient		61,2	193,7 cm ⁻¹
F(000)		1000	1500
Meßgerät		Vierkreisdiffraktometer	
Strahlung		$MoK\alpha$, $\lambda = 71,069 \text{ pm}$ (C	Graphitmonochromator)
Meßtemperatur [K]		298 K	
Meßbereich		$0 \le 2\theta \le 55^{\circ}$	
Meßmodus		ω -Scan	
Zahl der gemessenen			
Reflexe		3470	4260
Zahl der unabhängigen			
Reflexe		$2934 R_{\rm int} = 0.0220$	$3053 R_{\text{int}} = 0.0585$
Zahl der beobachteten			
Reflexe		$2194 I \ge 3 \sigma(I)$	$1307 I \ge 3 \sigma(I)$
			ionskorrektur (DIFABS)
	ekt		1,220/0,834 1,810/0,751
Restelektronendichte		0,86/-0,98	$2,35/-2,42 \text{ eÅ}^{-3}$
Anzahl der verfeinerten			
Parameter		109	124
R		0,036	0,079
R_w		0,030	0,060
Wichtung		$1/\sigma^2(F)$	

der Kohlenstoffatome berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von 8.0×10^2 pm² dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Kristall- und Meßdaten sind in Tab. I zusammengestellt. Tab. II und III enthalten die Atomparameter, Tab . IV und V die Bindungsabstände und -winkel*.

Tab. II. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $[\mathring{A}^2]$ für 1.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}^*
Cd	0,5078(0)	0,0524(1)	-0,3401(0)	2,22
I 1	0.3218(0)	-0.0175(1)	-0.4932(0)	2,59
I 2	0,5312(0)	-0.2006(1)	-0.2116(0)	3,01
S 1	0,6496(2)	0,2038(2)	-0.1992(2)	2,41
S2	0,3592(2)	0,1851(2)	-0.2051(2)	2,80
S 3	0,4955(2)	0,3330(2)	-0.4227(1)	2,45
C1	0,5614(7)	0,2162(9)	-0.0839(6)	3,37
C2	0,4450(6)	0,2792(10)	-0.1040(6)	3,45
C3	0,3059(6)	0,3323(8)	-0.2929(7)	3,23
C4	0,3952(7)	0,4291(8)	-0.3456(7)	3,36
C 5	0,6257(6)	0,4085(8)	-0.3693(6)	3,01
C 6	0,6533(7)	0,3898(8)	-0,2484(6)	2,82

^{*} $B_{eq} = (8 \pi^2/3) \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57136, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $[\mathring{A}^2]$ für **2.**

Atom	x/a	y/b	z/c	\mathbf{B}_{eq}
Hg1	0,3710(2)	0,1996(2)	0,17373(9)	3,77
Hg2	0	0,5	0	3,49
I 1	0,4745(4)	0,3775(3)	0,2677(2)	5,13
12	0,5413(3)	0,1647(3)	0.0727(2)	4,28
13	0,0486(3)	0,1095(3)	0,1717(2)	3,70
S 1	0,1830(10)	0,4747(11)	0,1060(5)	3,21
S 2	-0,2405(10)	0,5814(11)	0,0765(5)	3,16
S3	0,0845(11)	0,7792(11)	0,0136(6)	3,62
C1	-0,1564(36)	0,4890(44)	0,1435(20)	5,43
C2	0,0405(29)	0,5240(35)	0,1629(16)	2,23
C3	-0,1213(35)	0,8417(36)	0,0394(19)	3,70
C4	-0.2013(37)	0,7633(34)	0,0866(19)	3,28
C 5	0,3042(37)	0,6395(37)	0,0937(20)	4,49
C6	0,2214(36)	0,7760(36)	0,0827(18)	3,38

Tab. IV. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in 1.

I1-Cd	299,9(1)	Cd-I1-Cd'	86,6(1)
I1'-Cd*	294,4(1)	I1-Cd-I1'	93,4(1)
I2-Cd	280,7(1)	I1-Cd-I2	104,1(1)
S1-Cd	275,8(2)	I1-Cd-S1	161,8(1)
S2-Cd	278,4(2)	I1-Cd-S2	89,3(1)
S3-Cd	275,2(2)	I1-Cd-S3	86,2(1)
Cd···Cd	407,5(1)	12-Cd-S1	90,4(1)
		I2-Cd-S2	93,7(1)
		S1-Cd-S2	78,5(1)
		S1-Cd-S3	78,1(1)
		S2-Cd-S3	78,2(1)

^{*} Symmetrie operation 1-x, -y, 1-z.

Tab. V. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in 2.

1-Hg1-I2 122,7(1) 1-Hg1-I3 116,1(1) 2-Hg1-I3 119,5(1) 1-Hg1-S1 87,8(2) 2-Hg1-S1 88,7(2) 3-Hg1-S1 80,1(2) 1-Hg2-S2 82,6(3) 1-Hg2-S3 82,7(3) 2-Hg2-S3 81,4(3) 4g1-S1-Hg2 131,9(4)

Kristallstruktur von [CdI₂·C₆H₁₂S₃]₂

Die Struktur von [CdI₂·C₆H₁₂S₃]₂ ist in Abb. 1 dargestellt. Das Cd²⁺-Ion ist von den Atomen S1, S2, S3, I1, I2 und I1' sechsfach, verzerrt oktaedrisch, koordiniert. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum, das im Zentrum der von den Atomen Cd, Cd', I1 und I1' gebildeten Fläche

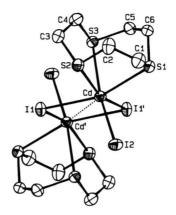


Abb. 1. Molekülstruktur von 1. Ellipsoide der thermischen Schwingungen mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome nicht eingezeichnet.

liegt. Die beiden Cd2+-Ionen werden durch Iodidbrücken über das Atom II verknüpft, so daß ein dimerer Komplex entsteht. Die Cadmium-Iod-Abstände Cd-I1 und Cd-I1' (I1' ist das durch die Symmetrie operation 1-x, -y, 1-z erzeugte symmetrieäquivalente Atom) unterscheiden sich geringfügig: 294,4(1) bzw. 299,9(1) pm. Sie sind länger als der im Komplex [3CdI₂·2C₆H₁₂N₄·4H₂O] gefundene Cd-I-Abstand von 284,2 pm [20], der größere Abstand entspricht dagegen gut dem Cd-I-Abstand von 299 pm in CdI₂ [21]. Der Bindungsabstand Cd-I2 zwischen dem Cadmiumatom und dem terminalen Iodatom ist mit 280,7(1) pm wesentlich kürzer. Der Abstand Cd-Cd' beträgt 407,5(1) pm, er ist zu groß für eine Metall-Metall-Wechselwirkung und entspricht größenordnungsmäßig dem Cd-Cd-Abstand von 425 pm in CdI₂.

Der Mittelwert der Cd-S-Bindungslängen beträgt 276,4(6) pm und entspricht damit dem mittleren Cd-S-Abstand in [(15S5)Cd](ClO₄)₂·H₂O von 276 pm [22]. Die Bindungswinkel betragen S1-Cd-S2 78,5(1)°, S1-Cd-S3 78,1(1)° und S2-Cd-S3 78,2(1)°. Die Geometrie des Liganden wird durch die Komplexbildung kaum verändert, die Bindungsabstände C-S entsprechen mit Mittelwerten von 181,2 bzw. 154 pm den Abständen im freien Liganden [23].

Kristallstruktur von [Hg(9S3)₂](HgI₃)₂

Obwohl für die Synthese eine Lösung von HgI₂ in KI eingesetzt wurde, in der verschiedene Iodo-

mercurat-Anionen vorliegen, werden Hg²⁺-Ionen daraus durch den 9S3-Liganden komplex unter Bildung von [Hg(9S3)₂]²⁺-Kationen gebunden. Die Elementarzelle enthält zwei dieser Kationen. Abb. 2 zeigt eine Formeleinheit des Komplexes. Als Gegenionen treten [HgI₃]-Anionen auf. In den [Hg(9S3)₂]²⁺-Kationen ist ein Hg(II)-Ion sandwichartig an zwei Liganden gebunden, die Kationen besitzen die Symmetrie C_i, ihre Quecksilberionen, Hg2, besetzen dementsprechend spezielle Lagen auf Inversionszentren in der Elementarzelle und sind von sechs Schwefelatomen zweier Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Hg-S-Bindungslängen sind unterschiedlich, sie liegen im

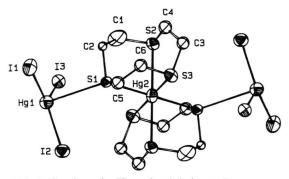


Abb. 2. Struktur der Komplexeinheit von 2.

Bereich 265–275 pm und sind damit deutlich länger als der Hg–S-Abstand von 257 pm im Thioxan-HgCl₂-Komplex [24] oder von 261 pm im Trithian-HgCl₂-Komplex [25]; in diesen Komplexen ist Hg allerdings tetraedrisch koordiniert.

Die Hg-Ionen, Hg1, sowie die Iodidionen der vier [HgI₃]-Anionen besetzen allgemeine Lagen, der mittlere Hg-I-Bindungsabstand beträgt 270,8 pm. Dies entspricht gut dem mittleren Bindungsabstand von 271 pm in [(CH₂)₂S][HgI₃] [26] und auch den kürzesten Bindungsabständen für die terminalen Hg-I-Bindungen in K[HgI₃] (270,5 pm) [27]. Während das [HgI₃-Ion in [(CH₃)₃S][HgI₃] jedoch planar ist, liegt hier das Quecksilberatom um 20 pm oberhalb der von den drei Iodatomen gebildeten Ebene. Dies liegt offenbar daran, daß noch eine längere Bindung (327,3 pm) zum Schwefelatom S1 des Kations ausgebildet wird (vgl. Abb. 2). Ferner existiert eine schwache Bindung zum Iodatom I1 eines benachbarten [HgI₃]-Ions (345,9 pm, dies entspricht den Kontaktabständen von 351 pm im gelben HgI2), so daß im Kristall Ketten von über Iodidbrücken verbundenen Formeleinheiten des Komplexes vorliegen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] D. S. L. Fekete und H. Meider, J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 885 (1980).
- [2] D. Sevdic und H. Meider, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 153 (1981).
- [3] E. Sèkido, H. Kawahara und K. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 1587 (1988).
- [4] H. Takeshita, A. Mori und S. Hirayama, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 564.
- [5] M. M. Jones, A. J. Banks und C. H. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 761 (1975).
- [6] W. G. Mitchell und M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1957 (1978).
- [7] R. D. Bach, S. J. Rajar, H. B. Vardhan, T. J. Lang und N. G. Albrecht, J. Am. Chem. Soc. 103, 7727 (1981).
- [8] R. D. Bach und H. B. Vardhan, J. Org. Chem. **51**, 1609 (1986).
- [9] W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson und R. S. Glass, Inorg. Chem. 22, 266 (1983).
- [10] R. E. DeSimone und M. D. Glick, J. Am. Chem. Soc. 98, 762 (1976).
- [11] R. E. Wolf, J. R. Hartmann, J. M. E. Storey, B. M. Foxmann und S. R. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 109, 4328 (1987).
- [12] W. N. Setzer, Q. Guo, E. J. Meehan und G. J. Grant, J. Heteroatom Chem. 1, 425 (1990).

- [13] S. R. Cooper, Acc. Chem. Res. 21, 141 (1988).
- [14] M. Schroder, Pure Appl. Chem. **60**, 517 (1988).
- [15] A. J. Blake und M. Schroder, Adv. Inorg. Chem. **35**, 1 (1990).
- [16] S. R. Cooper und S. C. Rawle, Struct. Bonding 72, 1 (1990).
- [17] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. A39, 158 (1983).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for crystal structure solution, Univ. Göttingen (1986).
- [19] G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
- [20] J. Pickardt, Z. Naturforsch. 36b, 1225 (1982).
- [21] R. S. Mitchell, Z. Kristallogr. 108, 296 (1956).
- [22] W. N. Setzer, Y. Tang, G. J. Grant und D. G. Van Derveer, Inorg. Chem. **31**, 1116 (1992).
- [23] R. S. Glass, G. S. Wilson und W. N. Setzer, J. Am. Chem. Soc. 102, 5068 (1980).
- [24] R. S. McEwen und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1967, 271.
- [25] W. R. Costello, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1966, 1190.
- [26] R. H. Fenn, Acta Crystallogr. 20, 20 (1966).
- [27] L. Nyqvist und G. Johansson, Acta Chem. Scand. **25**, 1615 (1971).