

Kristallstrukturen zweier Kupfer(II)-Cyclam-Komplexe: [[CuCl(C₁₀N₄H₂₄)]₂][CdCl₄] und [Cu(C₁₀N₄H₂₄)] [CdCl₃(H₂O)₂]Cl

Crystal Structures of Two Copper(II) Cyclam Complexes:

[[CuCl(C₁₀N₄H₂₄)]₂][CdCl₄] and [Cu(C₁₀N₄H₂₄)] [CdCl₃(H₂O)₂]Cl

Joachim Pickardt*, Isabella Hoffmeister

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

Z. Naturforsch. **50b**, 828–832 (1995); eingegangen am 4. Oktober 1994

1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane Complexes, Crystal Structure

Crystals of both complexes were obtained by evaporation of the ethanol solvent. The crystals of [[CuCl(C₁₀N₄H₂₄)]₂][CdCl₄] are tetragonal, space group I $\bar{4}$ 2d, $Z = 4$, $a = b = 1784.1(11)$, $c = 1101.1(8)$ pm. Each copper atom is bonded to one cyclam ligand and two chlorine atoms which are acting as bridging ligands and connect the copper atoms to chains of distorted tetrahedra. Distorted tetrahedra of CdCl₄ are situated in cavities between these chains. The crystals of [Cu(C₁₀N₄H₂₄)] [CdCl₃(H₂O)₂]Cl are monoclinic (b), space group C2/c, $Z = 4$, $a = 1581.9(8)$, $b = 1323.3(7)$, $c = 924.0(5)$ pm, $\beta = 94.31(5)^\circ$. Cadmium is coordinated to four chlorine atoms and two water molecules, while all of the chlorine atoms act as bridging ligands connecting every cadmium atom to two adjacent cadmium atoms and to two copper atoms which lie in plane with the N atoms.

Makrocyclische Amine besitzen große Bedeutung, da sie zum Teil sowohl thermodynamisch als auch kinetisch sehr stabile Metallkomplexe bilden können. Der populärste Repräsentant der gesättigten cyclischen Polyamine ist 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam).

Bisher erstreckten sich die Strukturuntersuchungen an Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit makrocyclischen Liganden vor allem auf einkernige Komplexe [1,2]. Eine Ausnahme bildet der zweikernige Komplex [Cu(cyclam)]₂[CuCl₄] [3]. Er besitzt eine Kettenstruktur, in der sich durch Chloratome verbrückte Kupferatome mit den Koordinationszahlen vier und sechs abwechseln. Die Struktur der [Cu(cyclam)]²⁺-Einheit unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der im einkernigen [Cu(cyclam)(ClO₄)₂] [2], das Koordinationsoktaeder ist jedoch stärker deformiert. So ist z. B. die in einkernigen, verzerrt oktaedrischen Strukturen gewöhnlich lineare Anordnung Cl–Cu–Cl hier leicht gewinkelt.

Wir haben nun versucht, durch Komplexierung von Cu^{II} mit Cyclam und Chloridionen weitere polymere Strukturen zu erhalten.

Experimentelles

[[CuCl(C₁₀N₄H₂₄)]₂][CdCl₄] (1)

1,5 ml einer 0,073-molaren Lösung von CuCl₂ wurden mit 1,5 ml einer ebenfalls 0,073-molaren Lösung von CdCl₂ und 3 ml einer 0,11-molaren Lösung von 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan in Ethanol versetzt. Durch Eindunsten war nach 22 d eine große Menge brüchiger, rotvioletter Kristalle entstanden. Sie wurden aus Wasser umkristallisiert.

[[CuCl(C₁₀N₄H₂₄)]₂][CdCl₄] (554,13 g/mol)
Ber. C 26,4 H 5,3 N 12,3%,
Gef. C 27,5 H 4,7 N 12,3%.

[Cu(C₁₀N₄H₂₄)] [CdCl₃(H₂O)₂]Cl (2)

2 ml einer 0,11-molaren Lösung von CuCl₂ wurden mit 2 ml einer ebenfalls 0,11-molaren Lösung von CdCl₂ versetzt. Zu der farblosen Lösung wurden 1,5 ml der 0,11-molaren Lösung von 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan in Ethanol getropft. Nach 13 d waren nach Eindunsten rotviolette, brüchige Kristalle entstanden, die aus Wasser umkristallisiert wurden.

[Cu(C₁₀N₄H₂₄)] [CdCl₃(H₂O)₂]Cl (852,89 g/mol)
Ber. C 21,7 H 5,1 N 10,1%,
Gef. C 21,8 H 4,9 N 10,1%.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. J. Pickardt.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

	1	2
Formel	$[\{\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{24})\}_2][\text{CdCl}_4]$	$[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{24})][\text{CdCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$
Molmasse [g/mol]	852,89	554,13
Kristallgröße [mm ³]	0,4×0,3×0,15	0,5×0,5×0,1
Kristallsystem	tetragonal	monoklin (b)
Raumgruppe	$I\bar{4} 2d$ (Nr. 122)	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten	$a = b = 1784,1(11)$ [pm] $c = 1101,1(8)$ [pm]	$a = 1581,9(8)$ [pm] $b = 1323,3(7)$ [pm] $c = 924,0(5)$ [pm] $\beta = 94,31(5)$ [°] $1928,9(18) \cdot 10^{-30}$
Zellvolumen [m ³]	$3504,8(38) \cdot 10^{-30}$	$Z = 4$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,616	1,894
linearer Absorptionskoeffizient (μ) [cm ⁻¹]	22,85	27,67
F(000) [e]	1728	1092
Meßgerät (Vierkreisdiffraktometer)		Syntex P2 ₁
Strahlung (mit Graphitmonochromator) [pm]		MoK $_{\alpha}$ $\lambda = 71,069$
Meßtemperatur [K]		293(2)
Meßbereich		$0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
Abtastmodus		ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	2264	2552
Zahl der unabhängigen Reflexe	1100	2170
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	851	1992
Zahl der verfeinerten Parameter	86	105
Differenzelektronendichte [e/Å ³]	max. 0,89; min. -0,41	max. 0,95; min. -0,99
R1 (alle Daten)	0,0580	0,0475
wR2 (alle Daten)	0,0927	0,1159
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0572 P)^2]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0841 P)^2 + 4,4567 P]$

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum (F_o^2)]^{1/2}}{1}$$

$$P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$$

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Alle Messungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ durchgeführt. Es wurde MoK $_{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) verwendet. Die Schweratome konnten mit Patterson-Synthesen (SHELXS-86 [4]) lokalisiert werden. Anschließend Differenz-Fourier-Synthesen führten zu den Positionen der Nichtwasserstoffatome. Diese Atome wurden zunächst mit SHELX-76 [5] mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [6] wurde mit SHELXL-93 [7] mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Berechnung der Wasserstoffpositionen erfolgte mit konstanten C–H- bzw. N–H-Abständen von 97 bzw. 91 pm, die Temperaturfaktoren wurden gekoppelt isotrop zu $U_{11} = 0,077(8) \cdot 10^4$ pm² für (1) bzw. $U_{11} = 0,035(4) \cdot 10^4$ pm² für (2) verfeinert. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung sowie die Kristalldaten sind Tab. I zu entnehmen.*

Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt in beiden Fällen die typische verzerrt oktaedrische (4+2)-Koordination des Kupfers, das von den vier Donoratomen des Cyclams planar koordiniert wird. Wie in den bisher bekannten einkernigen Cyclam-Komplexen des Kupfers, z. B. $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2]$ [2], liegt der cyclische Ligand in seiner stabilsten Konfiguration vor, bei der die Sechsringe Sessel- und die Fünfringe gauche-Konformation einnehmen. Es werden jeweils zwei längere, axiale Bindungen zu verbrückenden Chloratomen gebildet, so daß

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401612 für (1) bzw. CSD 401613 für (2), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von (**1**):

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq} [pm ²]
Cd	0,0000	0,5000	0,7500	300(2)
Cl2	-0,07919(9)	0,41672(9)	0,6234(2)	427(4)
Cu	0,7500	0,24846(8)	0,3750	288(3)
Cl1	0,7541(2)	0,2500	0,1250	400(6)
N1	0,6743(3)	0,1657(3)	0,3620(6)	360(13)
N2	0,6735(4)	0,3322(3)	0,3582(6)	403(14)
C1	0,7115(5)	0,0955(4)	0,3997(9)	500(20)
C2	0,6015(4)	0,1771(5)	0,4194(8)	470(20)
C3	0,5636(4)	0,2464(6)	0,3739(8)	620(30)
C4	0,5989(6)	0,3191(6)	0,4145(9)	650(30)
C5	0,7102(5)	0,4001(4)	0,3987(9)	600(30)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

polymere Strukturen entstehen. Weiterhin ist in beiden Strukturen eine für Cu-Cyclam-Komplexe typische Abweichung der Cl–Cu–Cl-Achse von der Senkrechten zu beobachten. Sie wird vermutlich durch eine Wechselwirkung der apicalen Liganden mit axialen Wasserstoffatomen des makrocyclischen Amins bewirkt.

$[[CuCl(C_{10}N_4H_{24})]_2][CdCl_4]$ (**1**)

In dieser Struktur verbrücken die axialen Chloratome je zwei Kupferatome, so daß unendliche Ketten entstehen, entlang der die cyclischen Li-

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von (**1**).

Cd–Cl2	246,7(2)	Cl2–Cd–Cl2 ⁱⁱⁱ	112,42(10)
Cu–Cl1	275,4(2)	Cl2–Cd–Cl2 ^{iv}	108,02(5)
Cu–N1	200,6(6)	Cl1–Cu–Cl1 ⁱ	178,86(6)
Cu–N2	203,2(6)	N1–Cu–Cl1	87,3(2)
N1–C1	147,6(9)	N2–Cu–Cl1	85,4(2)
N1–C2	146,0(10)	N1–Cu–N1 ⁱ	85,2(3)
N2–C4	148,7(13)	N1–Cu–N2	94,8(2)
N2–C5	144,7(9)	N1–Cu–N2 ⁱ	178,9(3)
C1–C1 ⁱ	148(2)	N2–Cu–N2 ⁱ	85,3(4)
C2–C3	149,7(12)	Cu–Cl1–Cu ⁱⁱ	176,97(14)
C3–C4	150,9(13)	C2–N1–C1	113,3(7)
C5–C5 ⁱ	151(2)	C5–N2–C4	114,1(7)
		N1–C1–C1 ⁱ	108,3(6)
		N1–C2–C3	111,9(7)
		C2–C3–C4	115,0(6)

Symmetriecode: ⁱ: $x, -y+1/2, -z+1/4$; ⁱⁱ: $-x+1/2, y, -z+3/4$; ⁱⁱⁱ: $y+1/2, x, z+3/4$; ^{iv}: $-x, y+1/2, -z+1/4$.

ganden gestapelt sind (s. Abbn. 1 und 2). Die Bindungslängen am Kupfer betragen 200,6 bzw. 203,2 pm zum Stickstoff und 275 pm zum Chlor, die Verzerrung des Oktaeders ist also sehr stark.

Ein interessanter Aspekt dieser Struktur ist die Tatsache, daß das Koordinationsoktaeder des Kupfers neben der charakteristischen tetragonalen Verzerrung und der typischen Abweichung seiner längsten Achse von der Senkrechten um 2,3° bzw. 4,8° noch eine zusätzliche Verformung zeigt: die Cl–Cu–Cl-Achse ist am Metallatom um 3° ge-

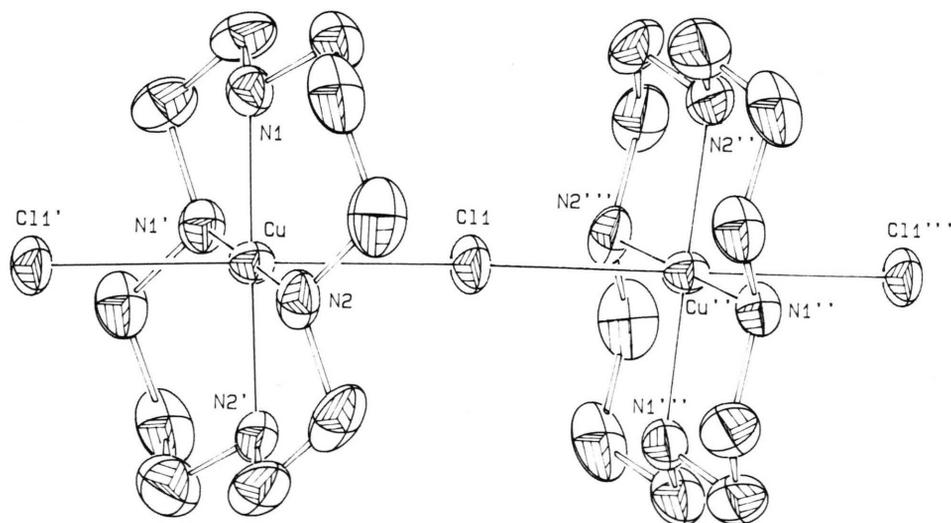
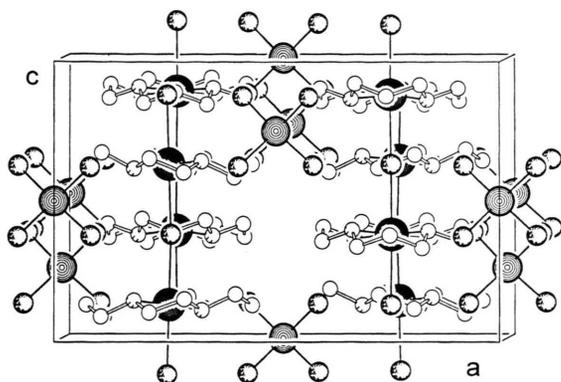


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [8] der $[[CuCl(C_{10}N_4H_{24})]_2]$ -Kette von (**1**) mit Atombezeichnungen. Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.)

Abb. 2. PLUTON-Darstellung [9] der Elementarzelle von (1) (Blick entlang der *y*-Achse).

Tab. IV. Atompositionen mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von (2).

Atom	Wyckoff-symbol	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} [pm ²]
Cd	4a	0,0000	0,0000	0,0000	237(2)
Cl1	4e	0,0000	0,10437(10)	0,7500	274(3)
Cl2	8f	0,14126(6)	0,08616(8)	0,08709(11)	310(2)
O	8f	-0,0774(2)	0,1278(2)	0,1013(3)	353(7)
Cu	4c	0,2500	0,2500	0,0000	223(2)
N1	8f	0,3228(2)	0,2483(2)	0,1880(4)	258(7)
N2	8f	0,1762(2)	0,3463(2)	0,1001(3)	251(6)
C1	8f	0,3600(3)	0,1503(3)	0,2355(4)	327(9)
C2	8f	0,2737(3)	0,2934(3)	0,3010(4)	331(9)
C3	8f	0,2259(3)	0,3817(3)	0,2333(5)	330(9)
C4	8f	0,1398(3)	0,4308(3)	0,0150(5)	316(8)
C5	8f	0,0880(3)	0,3962(4)	-0,1220(5)	350(9)
Cl3	4e	0,0000	0,32448(13)	0,2500	526(5)

*U*_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors.

knickt. Bei monomeren Strukturen ist diese Achse im allgemeinen gestreckt, oft besetzt das Kupferatom ein Inversionszentrum. Die Kettenstruktur des [Cu(cyclam)][CuCl₄] weist dagegen einen ähnlichen Knick um 2,7° auf [3]. Durch diesen Knick kann die Spannung am verbrückenden Chloratom, dem eine ungünstige, relativ gestreckte Koordination aufgezwungen wurde, teilweise kompensiert werden. Auch die sehr unterschiedlichen Cu–N-Bindungen sowie die starke Abweichung der beiden N–Cu–N-Winkel (85,2° und 94,8°) vom rechten Winkel und der C–N–C-Winkel (113° bzw. 114°) vom Tetraederwinkel zeigen die Spannung, unter der der Komplex steht.

In den Hohlräumen zwischen den Ketten befinden sich CdCl₄²⁻-Einheiten, die als Gegenanionen fungieren. Sie stellen jedoch keine völlig regelmä-

Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von (2).

Cd–Cl1	269,14(14)	Cl1–Cd–Cl1 ⁱ	180,0
Cd–Cl2	258,29(15)	Cl2–Cd–Cl2 ⁱ	180,0
Cd–O	232,6(3)	O–Cd–O ⁱ	180,0
Cu–Cl2	291,83	Cl1–Cd–Cl2	89,15(5)
Cu–N1	201,1(3)	O–Cd–Cl1	89,63(9)
Cu–N2	200,1(3)	O–Cd–Cl2	88,68(9)
N1–C1	147,7(5)	Cd–Cl1–Cd ⁱⁱ	118,25(6)
N1–C2	147,3(5)	N1–Cu–N1 ⁱ	180,0
N2–C3	148,5(5)	N2–Cu–N2 ⁱ	180,0
N2–C4	146,0(5)	N1–Cu–N2	85,62(14)
C1–C5 ⁱ	151,1(6)	C1–N1–C2	111,4(3)
C2–C3	150,2(6)	C3–N2–C4	111,6(3)
C4–C5	152,5(6)	N1–C1–C5 ⁱ	112,2(3)
		N1–C2–C3	107,2(3)
		N2–C3–C2	108,5(3)
		N2–C4–C5	112,5(3)
		C1 ⁱ –C5–C4	114,3(4)

Symmetriecode: ⁱ: –*x*, –*y*, –*z*; ⁱⁱ: –*x*+1/2, *y*, –*z*+3/4.

ßigen Tetraeder dar, sondern sind entlang der vierzähligen Drehinversionsachse leicht gestreckt. Die Winkel am Cadmium betragen 108,0° bzw. 112,4°. Die Chloratome weisen zwar in die Richtung von Wasserstoffatomen der Aminogruppen, der Abstand zwischen Chlor und Stickstoff ist jedoch mit 343 bzw. 345 pm zu groß für eine signifikante Wechselwirkung.

[Cu(C₁₀N₄H₂₄)] [CdCl₃(H₂O)₂]Cl (2)

In (2) nimmt das Kupferatom eine spezielle Lage 1/2, 1/2,0 auf einem Inversionszentrum ein. Die Cu–N-Abstände sind mit 200,1 bzw. 201,1 pm für einen Cu-Cyclam-Komplex relativ kurz, die N–Cu–N-Winkel von 94° bzw. 86° zeugen jedoch von einem verhältnismäßig spannungsfreien Zustand (s. Abb. 3 und 4).

Das Cadmiumatom besetzt den Ursprung der Zelle und damit ebenfalls ein Inversionszentrum, vier Chloridionen und zwei Wassermoleküle erzeugen eine verzerrt oktaedrische Koordination mit drei unterschiedlich langen Bindungsabständen: Cd–Cl1 269, Cd–Cl2 258 und Cd–O 233 pm. Die Winkel zwischen diesen Bindungen liegen alle in der Nähe des rechten Winkels: Cl1–Cd–Cl2 89,2°, Cl1–Cd–O 89,6°, Cl2–Cd–O 88,7°.

Jeder dieser drei Liganden wirkt verbrückend, wobei beide Chloridionen Teil eines Netzwerkes sind, das den Kristall durchzieht (s. Abb. 4). Über Cl1 werden die Cadmiumatome zu Ketten verknüpft, wobei der Bindungswinkel am Chlor 118°

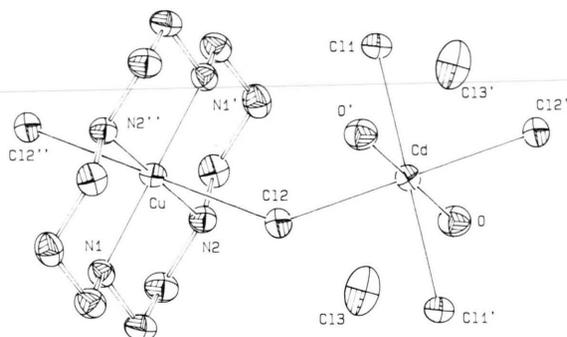


Abb. 3. ORTEP-Plot [8] eines Moleküls von (2). Die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.)

beträgt. Je zwei Cl2-Atome koordinieren zusätzlich ein Kupferatom im Cyclamring und bilden so die Spitzen eines stark gestreckten Oktaeders, der Abstand zwischen Cu und Cl2 beträgt 292 pm. Die Winkel zwischen der langen und den beiden kurzen Achsen betragen $93,7^\circ$ für N1–Cu–Cl2 bzw. $91,7^\circ$ für N2–Cu–Cl2, die Auslenkung der langen Achse aus der Senkrechten ist also auch hier zu beobachten.

Ein drittes Chloratom ist nur an Wasserstoffbindungen beteiligt. Eine dieser Bindungen besteht vermutlich zwischen Cl3 und dem koordinierten Wasser mit einem Cl3–O-Abstand von 315 pm, eine zweite zwischen Cl3 und einem der Stickstoffatome des Cyclams, N2, über eine Distanz von 322 pm.

Beide Strukturen verdeutlichen die hohe Selektivität des 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecans für

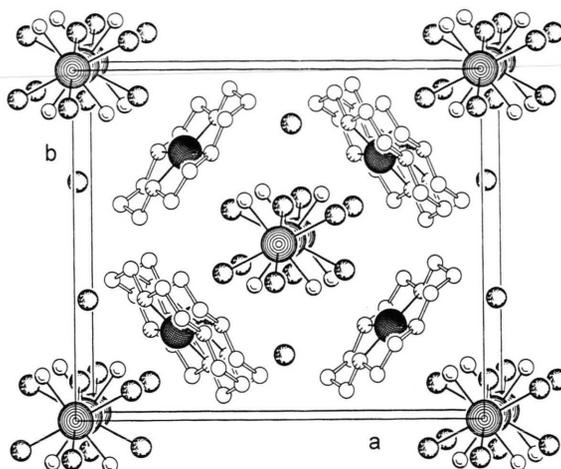


Abb. 4. PLUTON-Darstellung [9] der Elementarzelle von (2) (Blick entlang der *b*-Achse). (Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.)

Cu^{2+} in Gegenwart von Cd^{2+} . Nur Kupfer wurde durch den makrocyclischen Liganden koordiniert, obwohl der Ligand zu einer Lösung gegeben wurde, die beide Ionen, und zwar bei beiden Verbindungen im gleichen Mischungsverhältnis, enthielt. Der einzige Unterschied in der Darstellung beider Komplexe bestand in der Menge des zugefügten Liganden, die dann auch den Kupferanteil der Verbindung beeinflusste.

Dank

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

- [1] B. Bosnich, R. Mason, P. J. Pauling, G. B. Robertson, M. L. Tobe, *Chem. Commun.* **6**, 97 (1965).
- [2] P. A. Tasker, L. Sklar, *J. Cryst. Mol. Struct.* **5**, 329 (1975).
- [3] M. Studer, A. Riesen, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **72**, 1253 (1989).
- [4] G. M. Sheldrick; SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1986).
- [5] G. M. Sheldrick; SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- [6] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [7] G. M. Sheldrick; SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1993).
- [8] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Labor, Tennessee, USA (1976).
- [9] A. L. Spek, PLUTON-92, University of Utrecht, Holland (1992).