

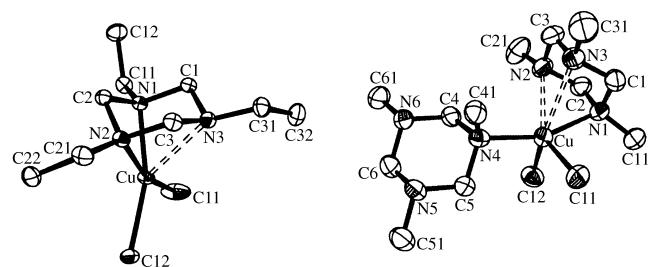


Reaktionen von Triazacyclohexanen mit CuCl₂: ein Dimer aus zwei [CuCl₂]⁻-Ionen mit Cu-Cu-Wechselwirkung**

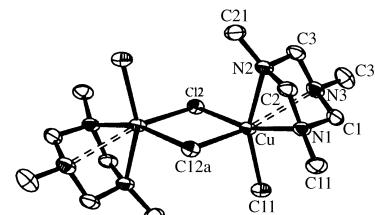
Randolf D. Köhn,* Guido Seifert, Zhida Pan,
Mary F. Mahon und Gabriele Kociok-Köhn

Kupfer-Komplexe, die Cu in den Oxidationsstufen I und II enthalten, haben wegen der großen Vielfalt ihrer Koordinationszahlen und Strukturen große Aufmerksamkeit erregt – die Redox-Eigenschaften dieser Komplexe lassen sich durch die Koordinationsumgebung steuern, was vor allem in biologischen Enzymen perfektioniert wurde.^[1] Andere aktuelle Untersuchungen zur Koordinationschemie des Kupfers betreffen mögliche starke Closed-Shell-Wechselwirkungen zwischen zwei Cu^I-Atomen, deren Ursprung, Stärke und sogar Existenz zurzeit kontrovers diskutiert wird („Cuprophilie“ analog zur weniger kontroversen „Aurophilie“).^[2] Kristallographische Belege in Form von kurzen Cu-Cu-Abständen sind oft uneindeutig wegen verbrückenden Liganden oder elektrostatischen Wechselwirkungen.^[3] Ein eindeutiger experimenteller Nachweis für cuprophile Anziehung wäre die Isolierung eines Dimers aus zwei gleich geladenen Ionen, die nur über eine Cu-Cu-Wechselwirkung verbunden sind. Hier beschreiben wir, dass das einfache System **1a**/CuCl₂ zu einer Koordination führt, die Cu^{II} gegenüber Cu^I destabilisiert. Das Produkt liefert erstmals Hinweise auf cuprophile Wechselwirkungen zwischen zwei [CuCl₂]⁻-Ionen (Schema 1).

In den zurückliegenden Jahren waren wir an der Entwicklung der Koordinationschemie der leicht zugänglichen N-substituierten Triazacyclohexane **1** mit Übergangsmetallen beteiligt.^[4] Anders als bei den größeren Triazacyclonanen wird hier eine ungewöhnliche Koordination mit spitzen N-Metall-N-Winkeln von etwa 60° und fehlgerichteten freien Stickstoffelektronenpaaren in κ^3 -Komplexen erzwungen. CuCl₂ reagiert mit **1** zu einem zweikernigen Komplex **3a** (R = Me) oder zum einkernigen Komplex **2c** (R = iPr).^[5] Inzwischen konnten wir nachweisen, dass **3a** auch in anderer Kristallumgebung dimer vorliegt^[6] und dass schon der geringfügig größere Ethyl-Substituent zur monomeren Struktur **2b**^[6] ähnlich der von **2c** führt (Abbildung 1). UV/Vis-Spektren von „**3a**“ in CH₂Cl₂ sind aber etwas konzentrationsabhängig und können als Gleichgewicht zwischen **2a** und **3a** interpretiert werden, wobei hauptsächlich **2a** in etwa 10⁻³ M Lösung vorliegt. Lösungen von **2a** und **2b** reagieren mit einem Überschuss an **1a,b** zu den Bis(triazacyclohexan)-Komplexen **4a,b**. Das Gleichgewicht zwischen grünem **2** und gelbem **4** bei verschiedenen [Cu]/[1]-Verhältnissen wurde durch UV/Vis-Spektroskopie in CH₂Cl₂ ermittelt und kann durch $K = [4]/([2][1])$ ($K = 850 \text{ M}^{-1}$ (R = Me) und 30 M^{-1} (R = Et)) beschrieben werden. **4a** konnte aus **3a** in reinem **1a** isoliert werden, während der weniger stabile und löslichere Komplex **4b** nicht isoliert werden konnte.



2b



4a

3a

Abbildung 1. Strukturen von **3a**, **2b** und **4a** im Kristall.^[6] Ausgewählte Bindungsängen [\AA] für **3a** [**2b**] [**4a**]: Cu-N1 2.065(16) [2.0706(12)] {2.017(4)}, Cu-N2 2.1303(16) [2.0952(13)] {2.509(4)}, Cu-N3 2.6073(18) [2.5218(13)] {2.618(4)}, Cu-Cl1 2.2428(5) [2.2122(5)] {2.3193(13)}, Cu-Cl2 2.2646(5) [2.2166(4)] {2.3342(13)}, Cu-Cl2a 2.7083(5), Cu-N4 {2.027(4)}. (Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

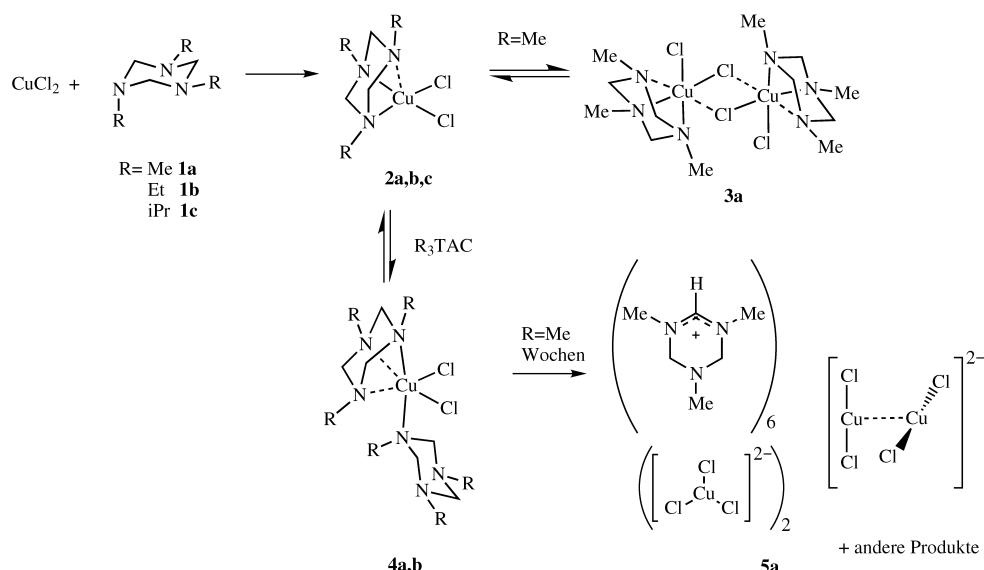
In kristallinem **4a** ist Cu^{II} oktaedrisch koordiniert, wobei zwei Cu-N-Bindungen mit 2.51 und 2.62 Å in *cis*-Orientierung recht lang sind.^[6] Die anderen Cu-N-Bindungen (2.02 und 2.03 Å) sind signifikant kürzer, die Cu-Cl-Bindungen (2.32 und 2.33 Å) signifikant länger als die entsprechenden Bindungen in **3a** und **2b**. Die vier kurzen Bindungen sind eher tetraedrisch als quadratisch-planar angeordnet, wie man aus dem mittleren Winkel θ der beiden größten Bindungswinkel^[7] (ideales Tetraeder 109.5°, **4a** 136.7°, **3a** 158.9°, **2b** 161.5°, ideales Quadrat 180°) oder aus dem Torsionswinkel Δ zwischen den beiden N-Cu-N- und Cl-Cu-Cl-Ebenen^[8] erkennt (ideales Tetraeder 90°, **4a** 89.0°, **3a** 15.4°, **2b** 12.9°, ideales Quadrat 0°). Daher sollte **4a** leichter zu Cu^I reduzierbar sein.^[1]

In der Tat wird eine Lösung von hauptsächlich **4a** in reinem **1a** in Argonatmosphäre vollständig innerhalb von einigen Wochen in einem dicht verschlossenen Kolben entfärbt; es bilden sich schließlich farblose Kristalle. Die kristallographische Analyse von **5a** ergab, dass **1a** zum

[*] Dr. R. D. Köhn, Dr. G. Seifert, Dr. Z. Pan, Dr. M. F. Mahon, Dr. G. Kociok-Köhn
Department of Chemistry, University of Bath
Bath BA2 7AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 1225-386231
E-mail: r.d.kohn@bath.ac.uk

[**] Die Chemie der 1,3,5-Triazacyclohexan-Komplexe, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (G.S.) und EPSRC (UK) (Z.P.) unterstützt. Wir danken Prof. H. Schumann (TU Berlin) für Unterstützung und Prof. A. C. Filipiou (HU Berlin) für Diffraktometerzeit. – 10. Mitteilung: Lit. [4d].

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Synthese der Komplexe (siehe Hintergrundinformationen für Details).

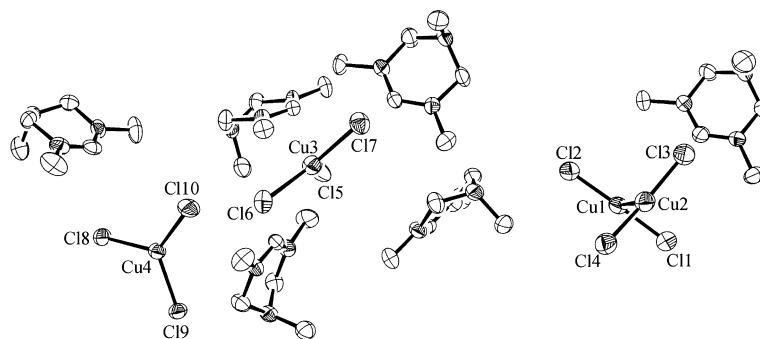


Abbildung 2. Struktur von **5a**.^[6] (Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

Amidinium-Ion oxidiert worden war – wahrscheinlich durch Cu^{II}, das danach als Cu^I in Form der Cu^I-Anionen [CuCl₃]²⁻ und ([CuCl₂]⁻)₂ vorliegt (Abbildung 2). Die Oxidation von Triazacyclohexanen zu Amidinium-Ionen und einem Äquivalent protoniertem Triazacyclohexan, z. B. durch I₂, wurde schon früher beschrieben.^[9] Während das trigonal-planare Anion [CuCl₃]²⁻ bekannt ist,^[10] wurde das Anion [CuCl₂]⁻ bisher nur als monomere Einheit^[11] oder als Chlorid-verbrücktes Dimer ([ClCu(μ-Cl)₂CuCl]²⁻)^[12] beschrieben. In kristallinem **5a**^[6] liegt aber [CuCl₂]⁻ als Dimer mit einem Cu-Cu-Abstand von 2.92 Å ohne verbrückende Cl⁻-Ionen vor.

Daher muss die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden [CuCl₂]⁻-Ionen durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Cu-Atomen und durch das Kristallfeld kompensiert werden. Im Kristall ist dieses Dianion von einer Schale aus mehreren Kationen mit nur schwachen Cl⁻–H_{Amidinium}-Wechselwirkungen (3–4 Å) umgeben, aber ohne offensichtliche verbrückende Einheiten. In der Tat gibt es kleinere Cl⁻–H-Abstände zu CH₂- und CH₃-Gruppen ohne formale Ladung. Das Dimer mit den vier nächsten Kationen

(mit Cl⁻–H-Abständen bis zu 2.8 Å) ist in Abbildung 3 dargestellt. Die nächsten Anionen sind mehr als 7 Å entfernt und liegen nicht entlang der Cu-Cu-Achse, wo sie durch elektrostatische Abstoßung die [CuCl₂]⁻-Einheiten zusammenzudrücken könnten. Gleichzeitig sind die nahezu linearen Anionen so verzerrt, dass die Kupferatome zueinander rücken, sodass Cl-Cu-Cl-Winkel von 165 und 172° gebildet werden.

Der bis heute beste Beleg für eine cuprophile Wechselwirkung kann aus den Strukturen der Cuprate [tBuCu(CN)Li(OEt₂)₂]^[13] und [{(Me₃SiCH₂)₂CuLi}₂(Et₂O)₃]^[14] abgeleitet werden. Ähnlich wie in **5a** bilden hier zwei nahezu lineare [R-

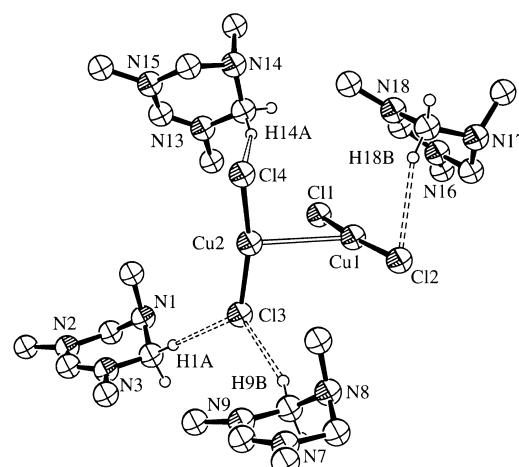


Abbildung 3. Struktur des Dimers ($[\text{CuCl}_2]^-$)₂ in **5a** mit den nächsten Kationen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Cu1-Cu2 2.9217(17), Cu1-Cl2 2.110 bis 2.116(3); Cl1-Cu1-Cl2 171.46(11), Cl3-Cu2-Cl4 164.98(11), Cl1-Cu1-Cu2 78.62(8), Cl2-Cu1-Cu2 109.91(8), Cl3-Cu2-Cu1 95.46(9), Cl4-Cu2-Cu1 98.44(9); Abstände zu den H-Atomen: Cl2-H18B 2.79, Cl3-H1A 2.68, Cl3-H9B 2.76, Cl4-H14A 2.67.

Cu-R]-Anionen annähernd orthogonale Dimere mit Cu-Cu-Abständen von 2.71 und 2.83 Å sowie mit R-Cu-R-Winkeln von 170 und 172°. Anders als in **5a** sind die Lithium-Kationen eng mit den Anionen assoziiert, sodass insgesamt neutrale Dimere resultieren. Die Bindungssituation in diesen Dimeren wurde kürzlich theoretisch für [RCuX]₂ (R = Me, H, Cl; X = verschiedene neutrale Liganden)^[15] untersucht. Es wurde eine schwach bindende Wechselwirkung von etwa 4 kcal mol⁻¹ zwischen den Kupfer-Atomen mit einem sehr flachen Potential für Bindungslängen von 2.5 bis 3.2 Å gefunden. Experimentell wurden Cu-Cu-Abstände zwischen 2.35^[16] und 3.45 Å^[17] bestimmt. Daher liegt der experimentell bestimmte Cu-Cu-Abstand in **5a** im Bereich cuprophiler Wechselwirkungen – nach unserem Wissen ist **5a** das erste isolierte Dimer mit zwei anionischen Kupfereinheiten.

Die Stöchiometrie der Umsetzung von **4a** zu **5a** verlangt, dass es noch andere Produkte geben muss. Wir waren aber bisher nicht in der Lage, diese zu identifizieren, da die lufempfindliche Lösung sofort die grünliche Farbe von **3a** annimmt, sobald der Kolben selbst unter Argon geöffnet wird. NMR-Spektren der resultierenden paramagnetischen Lösung konnten nicht mehr interpretiert und die Umsetzung in keinem anderen Lösungsmittel außer **1a** wiederholt werden. Die Lösung im wiederverschlossenen Kolben entfärbte sich aber erneut nach einigen Wochen, und die wiederholte Oxidation durch Spuren von Luft und langsame Reduktion lieferte schließlich erneut Kristalle, die identisch zu denen von **5a** waren. Der Kupfer-Komplex scheint also die langsame Oxidation von **1a** zum Amidinium-Ion durch Sauerstoff zu katalysieren. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass das stöchiometrische Oxidationsmittel PhCOOEtBu **1a** katalytisch zum Amidinium-Ion in **5a** oxidieren kann. Diese Reaktion wird gerade weiter untersucht.

Die Reaktion von **1** mit CuCl₂ lieferte also den Komplex **4a**, der im Kristall als Oktaeder mit unbesetzten *cis*-Positionen vorliegt. Bei der Umsetzung wurde durch eine interne Reduktion Cu^{II} in Cu^I überführt. In kristallinem **5a** wurden erstmals isolierte Dimere aus zwei [CuCl₂]⁻-Einheiten nachgewiesen, die nur über eine Cu-Cu-Wechselwirkungen verbunden sind.

Eingegangen am 18. September 2002 [Z50187]

- [1] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 217–245; R. K. Szilagyi, E. I. Solomon, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 250–258, zit. Lit.
- [2] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [3] Ein ähnlicher Fall wie **5a**, [CuL₂]⁺[CuCl₂]⁻ (U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Chem. Commun.* **1997**, 1723–1764) wurde später als hauptsächlich elektrostatische Anziehung beschrieben: J.-M. Poblet, M. Bénard, *Chem. Commun.* **1998**, 1179–1180.
- [4] a) R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1958–1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1877–1879; b) R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927–1928; c) R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4519–4521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4337–4339; d) R. D. Köhn, Z. Pan, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2344–2347, zit. Lit.
- [5] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327–1333.
- [6] Die Kristalldaten für **3a**·(CH₂Cl₂)_{1/3} und **2b** können in den Hintergrundinformationen gefunden werden. Kristalldaten für **4a**·(Toluol)_{0.5}: Kristallabmessungen 0.15 × 0.15 × 0.08 mm, monoklin, *P2₁/c* (Nr. 14), *Z* = 4, *a* = 8.7484(10), *b* = 13.3152(16), *c* = 18.634(2) Å, β = 95.538(10)°, *V* = 2160.5(4) Å³, *M* = 434.90, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.337 g cm⁻³, *F*(000) = 912, *T* = 210(2) K, Stoe-IPDS-Flächendetektor, 2.20° ≤ θ ≤ 24.46°, (λ (MoK_α) = 0.71073 Å, μ = 1.247 mm⁻¹), 14033 gemessene Reflexe, davon 3518 unabhängige (*R*_{int} = 0.0422), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Verfeinerung der 236 Parameter durch Kleinst-Quadrat-Optimierung gegen *F*² (SHELXL-97), *R*₁(*I* > 2σ(*I*)) = 0.0524, *wR*₂ = 0.1212, GOF = 0.924, max./min. Restelektronendichte 0.46/−0.73 e Å⁻³, χ = 0.0073(9) für sekundäre Extinktion. Kristalldaten für **5a**: Kristallabmessungen 0.38 × 0.11 × 0.08 mm, orthorhombisch, *Pna2*₁ (Nr. 33), *Z* = 4, *a* = 43.680(10), *b* = 16.730(4), *c* = 8.335(3) Å, *V* = 6091(3) Å³, *M* = 1377.91, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.503 Mg m⁻³, *F*(000) = 2848, *T* = 170 K, Stoe-IPDS-Flächendetektor, 2.23° ≤ θ ≤ 26.13°, (λ (MoK_α) = 0.71073 Å, μ = 1.829 mm⁻¹), 71501 gemessene Reflexe, davon 12039 unabhängig, (*R*_{int} = 0.1584), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Verfeinerung der 613 Parameter durch Kleinst-Quadrat-Optimierung gegen *F*² (SHELXL-97), *R*₁(*I* > 2σ(*I*)) = 0.069, *wR*₂ = 0.1503, GOF = 1.027, max./min. Restelektronendichte −0.545/−0.583 e Å⁻³. Flack-Parameter −0.02(2). CCDC-193015 (**3a**), CCDC-193014 (**2b**), CCDC-193012 (**4a**) und CCDC-193013 (**5a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] R. L. Harlow, W. J. Wells, G. W. Watt, S. H. Siminsen, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1768–1773; R. D. Willett, J. A. Haugen, J. Lebsack, J. Morrey, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2510–2513.
- [8] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 148–152; A. M. W. Cargill Thompson, I. Blandford, H. Redfearn, J. C. Jeffrey, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2661–2665.
- [9] H. Stegemann, A. Oprea, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 871–876; H. Stegemann, A. Oprea, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *623*, 89–103.
- [10] C. Clegg, J. R. Nicholson, D. Collison, C. D. Garner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 453–461.
- [11] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilson, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **1983**, *37*, 57–62.
- [12] L. Escriche, N. Lucena, J. Casabó, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Polyhedron* **1995**, *14*, 649–654; J. G. Haasnoot, T. L. F. Favre, W. Hinrichs, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 884–885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 856–858.
- [13] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1779–1781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1684–1686.
- [14] M. John, C. Aurel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Bosold, R. M. Geschwind, P. R. Rajamohanan, G. Boche, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3060–3068.
- [15] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5333–5342; L. Magnko, M. Schweizer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, H. J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006–1013.
- [16] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409–410.
- [17] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5772–5773.