

trans-N₂S₂-Makrocyclische Liganden mit koordinierenden Seitenketten

Synthese von 6,7,8,9,15,16,17,18-Octahydrodibenzo[*f,m*][1,8,4,11]-dithiadiazacyclotetradecin-8,17-diessigsäure (H₂L¹); Strukturen entsprechender Kupfer-Komplexe

Dieter Funkemeier und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Eingegangen am 7. Dezember 1990

Key Words: Copper complexes / Macrocyclic ligands, *N*-functionalized

trans-N₂S₂-Macrocyclic Ligands with Pendant Carboxylic Groups. – Synthesis of 6,7,8,9,15,16,17,18-Octahydrodibenzo[*f,m*][1,8,4,11]dithiadiazacyclotetradecine-8,17-diacetic Acid (H₂L¹); Structures of Corresponding Copper Complexes

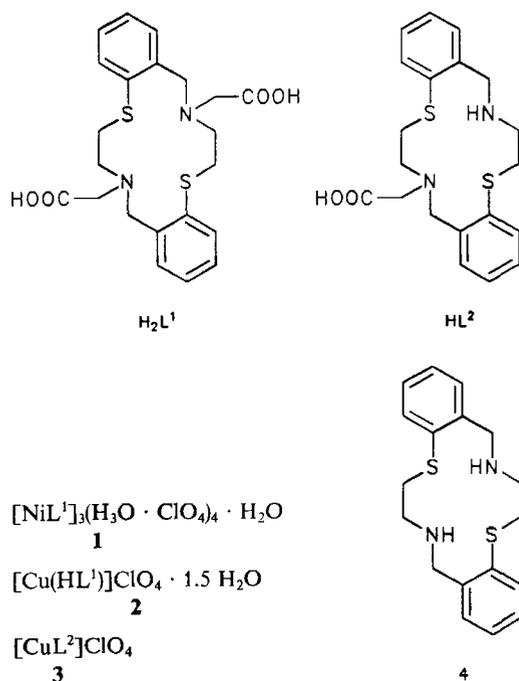
The macrocyclic ligand with pendant carboxylic groups 6,7,8,9,15,16,17,18-octahydrodibenzo[*f,m*][1,8,4,11]dithiadiazacyclotetradecine-8,17-diacetic acid (H₂L¹) and its Ni(II) and Cu(II) complexes, [NiL¹]₃(H₂O · ClO₄)₄ · H₂O (**1**) and [Cu(HL¹)]ClO₄ · 1.5 H₂O (**2**), have been prepared. The coordination properties of H₂L¹ towards Ni(II) and Cu(II) in aqueous solutions are independent on the pH according to UV/Vis-spectral measurements. The structures of **2** and of [CuL²]₃ClO₄ (**3**) with HL² = 6,7,8,9,15,16,17,18-octahydrodibenzo[*f,m*][1,8,4,11]dithiadiazacyclotetradecine-8-acetic acid have been determined by X-ray crystallography. In **2**, all six donor atoms of the ligand are coordinated, forming an octahedron. Due to their size the metal atoms are not incorporated in the ligand cavity. The ligand is folded in such a way, that the N-donor atoms are in *trans*, and the S-(and O-)donor atoms in *cis* positions. In **3**, the five donor atoms form a rather regular bipyramid with the N atoms in the axial positions. The stereochemistry of the ligands in the complexes **2** and **3** is discussed.

Das komplexchemische Verhalten makrocyclischer Liganden, die Seitenketten mit weiteren Donoratomen tragen, wird gegenwärtig intensiv untersucht¹⁾. Komplexe dieser Liganden können als Modellverbindungen für Metalloenzyme und -proteine dienen. Die zusätzliche Koordination der Arme beeinflusst in der Regel die thermodynamischen, kinetischen und strukturellen Eigenschaften ihrer Komplexe stark. Liganden mit protonierbaren Seitenketten besitzen darüber hinaus zum Teil ein interessantes pH-abhängiges Verhalten^{2,3)}. Besonders gut untersucht unter diesen Aspekten sind *N*-substituierte Tri- und Tetraaza-Makrocyclen¹⁾. Kürzlich wurde auch über die Synthese funktionalisierter Derivate des 1-Thia-4,7-diazacyclononans berichtet^{4–6)}. Funktionalisierte Derivate makrocyclischer Liganden mittlerer Ringgröße mit gemischten N₂S₂-Donoratomen sind aber bisher unbekannt. Die Kombination unterschiedlicher Donoratome sollte stereochemische Konsequenzen haben, sowie die Selektivität der Liganden und die Stabilität der Komplexe steigern, was auch im Hinblick auf Anwendungen in Radiopharmaka oder bei der Entgiftung von Interesse ist^{7,8)}.

Wir berichten hier über die Synthese von 6,7,8,9,15,16,17,18-Octahydrodibenzo[*f,m*][1,8,4,11]dithiadiazacyclotetradecin-8,17-diessigsäure (H₂L¹), eines potentiell sechszähligen Liganden mit N₂O₂S₂-Donorset, und über die Charakterisierung eines Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexes **1** bzw. **2** dieses Liganden. Ferner haben wir die Struktur von **3** aufgeklärt, eines Komplexes des Liganden 6,7,8,9,15,16,17,18-Octahydrodibenzo[*b,i*][1,8,4,11]dithiadiazacyclotetradecin-8-essigsäure (HL²).

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung des makrocyclischen Liganden **4** mit der stöchiometrischen Menge α -Bromessigsäure in alkalischer, wäßrig/ethanolischer Lösung erhält man den *N,N'*-disubstituierten, sechszähligen Liganden H₂L¹. Er wird bei pH = 4–4.5 als elektroneutrale Verbindung isoliert. Die Komplexe **1** und **2** entstehen bei der Reaktion von H₂L¹ mit Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-perchlorat in Methanol. Die am Farbumschlag von Grün nach Violett zu be-



obachtende Bildung von **1** erfolgt erst im Verlauf von Tagen. Nach kinetischen Messungen von Kaden et al. an Cyclam-Komplexen erfolgt aus elektrostatischen Gründen ein Einbau des Metall-Ions in den Makrocyclus nur sehr langsam, wenn die Donorzentren teilweise protoniert sind^{9,10}. Im vorliegenden Fall liegt der Ligand H_2L^1 , wie die IR-Spektren beweisen, in neutraler Lösung als Zwitter-Ion vor. Beide N-Donorzentren sind protoniert und somit ist eine langsame Komplexbildung zu erwarten. Andererseits können Donorzentren in Seitenarmen die Komplexbildung beschleunigen. Bei ihrer Koordination treten zunächst keine starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Metall-Ion und den Protonen im Makrocyclus auf; die weitere Koordination, die Inkorporation in den Makrocyclus, wird dann zu einem intramolekularen Prozeß, der rasch ablaufen kann. Offensichtlich läuft dieser rasche Prozeß bei der Bildung von **2**, nicht aber von **1** ab.

Nach dem IR-Spektrum von **1** [$\nu_{as}(CO_2^-)$ bei $\tilde{\nu} = 1600 - 1645 \text{ cm}^{-1}$] sind beide Seitenarme des Liganden deprotoniert. Es liegen somit im festen Zustand neutrale $[NiL^1]$ Komplexmoleküle vor. **1** kristallisiert zusammen mit Hydronium-perchlorat im Verhältnis $NiL^1 : H_3O^+ ClO_4^- = 3:4$. Im Spektrum von **2** treten Banden bei $\tilde{\nu} = 1720$ und $1590 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ auf, was anzeigt, daß zumindest ein Seitenarm noch ein Proton trägt. Die Strukturbestimmung bestätigt dies (s. u.). Komplex **3** entstand zufällig in Form weniger, gut geformter Kristalle bei der Darstellung von **2**. Offenbar enthielt der eingesetzte Ligand H_2L^1 einen geringen Anteil des Liganden HL^2 . Monosubstituierte Makrocyclus sind üblicherweise nur schwer darzustellen¹¹.

Skorpiat-Liganden, bei denen die Seitenketten protonierbar sind, besitzen, wie u. a. Kaden¹¹, Xu¹² und Fabrizzi³ zeigten, ein pH-abhängiges Koordinationsverhalten. Wir haben daher die UV-Spektren von **1** und **2** in wäßriger Lösung im pH-Bereich 1–12 gemessen, um eventuell pH-abhängige strukturelle Umlagerungen zu finden.

Das Absorptionsspektrum von **1** zeigt im Bereich von pH = 1.7 bis 12.2 keine Änderung. Es enthält d-d-Banden bei $\lambda = 360$ (Schulter), 540 und 865 nm. Im kurzwelligen Bereich dominiert eine „charge-transfer“-Bande bei $\lambda = 210$ nm mit Schultern bei $\lambda = 256$ und 290 nm. Der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ -Übergang bei $\lambda = 540$ nm zeigt ein nur mäßig starkes Ligandenfeld an⁴. Im untersuchten pH-Bereich findet zwar sehr wahrscheinlich eine Änderung hinsichtlich der Protonierung der Carboxyl-Gruppen entsprechend einem Gleichgewicht $[NiH_2L^1]^{2\oplus} \rightleftharpoons [NiHL^1]^\oplus + H^\oplus \rightleftharpoons [NiL^1] + 2H^\oplus$ statt. Dies führt aber nicht zu einer Änderung des Koordinationsverhaltens des Liganden. Erst bei pH = 1.5 zersetzt sich der Komplex langsam. Bei $\lambda = 400$ und 700 nm erscheinen nach 1–2 Stunden die Banden von $[Ni(H_2O)_6]^{2\oplus}$.

Auch im Spektrum von **2** tritt im Bereich pH = 2.0–12.3 keine Änderung ein. Die Absorptionsmaxima liegen bei $\lambda = 330$, 400 und 630 nm. *trans*- N_2S_2 -Chromophore enthalten üblicherweise zwei Banden, die als N→Cu- und S→Cu-„charge-transfer“-Banden bezeichnet werden, sowie eine Bande, die dem d-d-Übergang zugeordnet wird¹³. Erst unterhalb pH = 1 zersetzt sich **2** rasch. Zusammenfassend läßt

sich feststellen, daß die Protonierung bzw. Deprotonierung der Seitenketten von H_2L^2 bei **1** und **2** zu keiner Änderung der Koordinationsverhältnisse in Lösung führt.

Beschreibung der Strukturen

Struktur von **2**

Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige, geladene Komplex-Ionen der Formel $[Cu(HL^1)]^\oplus$. Eine der beiden Carboxyl-Seitenketten des Liganden ist (zumindest in festem Zustand) protoniert. Cu(II) ist Jahn-Teller-verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 1). Die äquatoriale Ebene bildet eine *trans*- N_2OS -Donorgruppe. Als weiter entfernte, axiale Donoratome fungieren Sauerstoff und Schwefel. Die beiden kristallographisch unabhängigen Komplex-Ionen unterscheiden sich in ihren Dimensionen nicht signifikant, sieht man von Unterschieden in den axialen Metall–Ligand-Abständen von ca. 10 pm ab (Tab. 1).

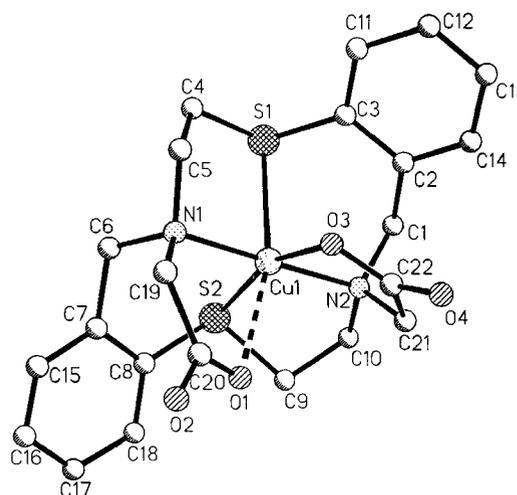


Abb. 1. Struktur von $[Cu(HL^1)]^\oplus$ im Kristall von **2**

Mit $2.004(6) - 2.008(3) \text{ \AA}$ sind die Cu–N-Abstände in **2** um 2–5 pm kürzer als in makrocyclischen Kupfer(II)-Komplexen mit N_4 -Donorgruppen^{24,14}. Auch die äquatorialen Cu–O-Abstände sind mit $195.2(7) \text{ pm}$ (Cu–O7) bzw. $196.7(6) \text{ pm}$ (Cu–O3) relativ kurz⁹, die axialen Cu–O-Abstände Cu–O1 bzw. Cu–O5 mit $252.0(5) \text{ bzw. } 242.8(4) \text{ pm}$ dagegen sehr lang¹⁴. Die äquatorialen Cu–S- und Cu–N-Abstände stimmen weitgehend mit den Abständen in $[Cu_2N_3S_2]^{2\oplus}$ überein. („ N_3S_2 “ = „1,12,15-triaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dithiacycloheptadecan“¹⁵). Die Zentralatome sind um 17 (Cu1) bzw. 10 (Cu2) pm aus der mittleren Ebene durch die äquatorialen Donoratome gegen die axial koordinierten Schwefel-Atome S1 und S3 herausgerückt, was einen Schritt von oktaedrischer zu tetragonal-pyramidaler Koordination bedeutet. Er ist an Cu1, wie die Abstände Cu–O1 bzw. Cu–S1 zeigen, mehr ausgeprägt als an Cu2.

Die an Cu(II) koordinierten Sauerstoff-Atome O3 und O7 gehören zu Carboxylat-Gruppen, O1 und O5 zu Carboxyl-Gruppen. Die C–O-Abstände innerhalb der Carboxylat-Gruppen sind zueinander sehr ähnlich, während die Carb-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in [Cu(HL¹)][⊕] von **2**; Bindungswinkel sind nur für die Umgebung von Cu1 angegeben

Cu1-S1	2.592(2)	Cu2-S3	2.719(2)
Cu1-S2	2.356(3)	Cu2-S4	2.337(3)
Cu1-N1	2.008(3)	Cu2-N3	2.002(6)
Cu1-N2	2.004(6)	Cu2-N4	2.014(6)
Cu1-O3	1.967(6)	Cu2-O7	1.952(7)
Cu1-O1	2.520(4)	Cu2-O5	2.428(4)
O1-C20	1.211(9)	O5-C50	1.204(11)
O2-C20	1.326(8)	O6-C50	1.311(9)
O3-C22	1.254(8)	O7-C52	1.291(11)
O4-C22	1.260(10)	O8-C52	1.243(13)
S1-Cu1-S2	95.5(1)	O3-Cu1-N1	91.8(2)
S1-Cu1-O3	102.5(1)	O3-Cu1-N2	84.0(2)
S1-Cu1-N1	86.8(1)	O3-Cu1-O1	77.9(3)
S1-Cu1-N2	94.4(1)	N1-Cu1-N2	175.8(3)
S1-Cu1-O1	163.4(1)	N1-Cu1-O1	76.7(2)
S2-Cu1-O3	160.1(1)	N2-Cu1-O1	102.4(2)
S2-Cu1-N1	97.5(2)	S2-Cu1-O1	87.2(2)
S2-Cu1-N2	86.5(2)		

oxyl-Gruppen mit 120–121 bzw. 131–133 pm deutlich unterschiedliche C–O-Bindungen besitzen, wobei die kürzeren zu den an Cu(II) koordinierten O-Atomen gehören. Ähnliche Dimensionen in koordinierten Carboxylat- und Carboxyl-Gruppen fanden kürzlich auch Kaden et al. in [2-(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecylmethyl)benzoato]kupfer(II)- bzw. [2-(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecylmethyl)benzoesäure]kupfer(II)-Komplexen²⁾. Die O–H-Funktionen der Carboxyl-Gruppen in **2** sind an kurzen Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligt. Die Abstände betragen 255.3 bzw. 254.3 pm.

Struktur von **3**

Cu(II) ist fast regelmäßig trigonal-bipyramidal von allen fünf Donorzentren des deprotonierten Liganden HL¹ koordiniert (Abb. 2). Das Koordinationspolyeder ist trotz der unterschiedlichen Donorzentren sehr regelmäßig. Alle Metall–Ligand-Bindungen sind relativ kurz (Tab. 2). Die axialen Bindungen Cu–N1 und Cu–N2 bilden zueinander einen Winkel von 174.3(4)°; die Bindungsabstände betragen 202.8(8) und 200.1(9) pm. Die Bindungen Cu–S1 und Cu–S2 sind mit 238.3(4) und 240.7(4) pm nahezu gleich lang und schließen einen Winkel von 131.0(1)° ein. Die Winkelsumme der äquatorialen Bindungen beträgt 360°. Das Cu(II)-Ion paßt erwartungsgemäß nicht in die Ebene des N₂S₂-Rings. Cu(II) liegt 45 pm oberhalb der mittleren Ebene durch die Donoratome des Rings. Wie bei **2** ist der Ligand um die N...N-Achse gefaltet, allerdings in einem wesentlich geringeren Ausmaß. Die beiden Phenyl-Ringe und der Chelat-Ring des Seitenarms sind dann nach derselben Seite des Komplexes gerichtet. Kurze intermolekulare Kontakte lie-

gen in der Struktur von **3**, das wasserfrei kristallisiert, nicht vor. Die übrigen Abstände zeigen keine Besonderheiten.

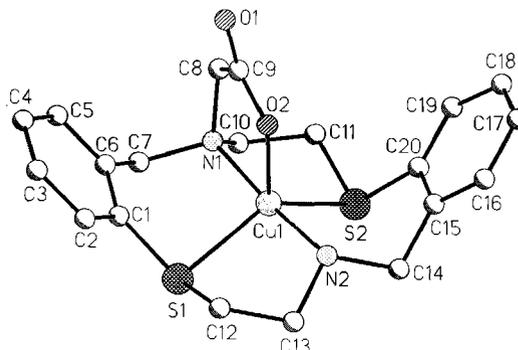


Abb. 2. Struktur von [CuL²][⊕] im Kristall von **3**

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [CuL²][⊕] von **3**

Cu-S1	2.383(4)	Cu-N2	2.001(9)
Cu-S2	2.407(4)	C9-O1	1.220(14)
Cu-O2	2.008(8)	C9-O2	1.287(14)
Cu-N1	2.028(8)		
S1-Cu-S2	131.0(1)	S2-Cu-O2	118.4(3)
S1-Cu-O2	110.6(3)	S2-Cu-N1	88.2(3)
S1-Cu-N1	95.0(3)	S2-Cu-N2	93.3(3)
S1-Cu-N2	88.1(3)	O2-Cu-N1	84.3(3)
N1-Cu-N2	174.3(4)	O2-Cu-N2	90.1(3)

Konformation und Stereochemie der Liganden

In den Verbindungen **2** und **3** ist, wie schon bemerkt, das makrocyclische Gerüst der Liganden L¹ bzw. L² um die N...N-Achse in unterschiedlichem Ausmaß gefaltet. Eine vorläufige Strukturbestimmung¹⁶⁾ an **1** zeigt, daß die Konformationen des Liganden L¹ im Nickel- und Kupfer-Komplex identisch sind. Überträgt man die Nomenklatur von Dale¹⁷⁾, Boeyens und Dobson¹⁸⁾, die zur Beschreibung gesättigter Ringsysteme entwickelt wurde, auf die vorliegenden Liganden, so liegt der Ring von L¹ in **2** zwischen einer [13343]- und einer [133133]-Konformation. Die makrocyclische [133133]-Konformation wird vor allem bei Komplexen des 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecans (α -teta) mit *cis*-oktaedrischer Struktur beobachtet¹⁸⁾. Im Ni(II)-Komplex des 5,5,7,12,12,14-Hexamethylcyclams mit zwei *trans*-ständigen Acetat-Armen, einem zu L¹ ähnlichen Liganden, liegt eine [12434]-Konformation vor¹⁹⁾. L² besitzt in **3** eine [3434]-Konformation, wie sie bei Komplexen des Cyclams und vieler seiner Derivate häufig auftritt. Die chemisch äquivalenten aliphatischen Segmente

C6–C11 bzw. C12–C15 sind bei einem mittleren Torsionswinkel von 176° näherungsweise *all-trans*-konfiguriert. Die sterische bzw. konformative Spannung innerhalb dieser komplexgebundenen Liganden ist somit gering. Beim stärker gefalteten L^1 unterscheiden sich die chemisch äquivalenten Hälften in ihrer Konformation dagegen völlig. Die relative absolute Konfiguration der chiralen Donorzentren ist in **2** ($R^*R^*R^*R^*$) und in **3** ($R^*R^*R^*S^*$). Diese Konfiguration liegt auch in $Ni(4)^{2\oplus}$ vor²⁰⁾.

Tab. 3. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von **2** und **3**

Verbindung	2	3
Formel	$[CuC_{22}H_{25}N_2S_2O_4]ClO_4 \cdot 1.5 H_2O$	$[CuC_{20}H_{23}N_2S_2O_2]ClO_4$
Molmasse	635.6	550.5
Kristallgröße [mm]	$0.12 \times 0.18 \times 0.27$	$0.16 \times 0.22 \times 0.35$
Farbe	blau-grün	grün
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Meßtemperatur [K]	293	293
Raumgruppe	P-1	Pcab
a [Å]	13.545(6)	15.522(6)
b [Å]	14.517(7)	8.823(4)
c [Å]	16.203(5)	32.203(17)
α [°]	103.14(3)	
β [°]	93.53(3)	
γ [°]	116.59(3)	
V [Å ³]	2726(2)	4410(3)
D _{ber.} [g/cm ³]	1.559	1.66
D _{gem.} [g/cm ³]	1.562	-
Z	4	8
μ [cm ⁻¹]	11.00	13.50
F(000) [e]	1312	2504
Scan	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Gerät	Siemens P3/V	Siemens R3m/V
Röntgenstrahlung	Mo Ka	Mo Ka
(Graphit-Monochr.)		
Rechenprogramm ²²⁾	SHELXTL-Plus	SHELXTL-Plus
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
$2\theta_{max}$ [°]	54	54
hkl-Bereich	+18, +/−19, +/−21	+19, +11, +40
gem. Reflexe	12497	5530
unabh. Reflexe	7975	1887
	$I > 1.960 \sigma(I)$	$I > 1.960 \sigma(I)$
R _{int.}	0.0329	-
Abs.-Korr.	empirisch	empirisch
H-Atome	fixiert	fixiert
Restelektr.dichte (max/min) [e/Å ³]	1.08/−0.96	0.79/−0.66
Anz.d.Parameter	685	189
R	0.081	0.086
R _w (g ^{a)})	0.084	0.072
	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

^{a)} Gewichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + g \cdot F_o^2$

Experimenteller Teil

MS: Varian CH5. — IR: PE 683 der Firma Perkin-Elmer. — ¹H-NMR: WM 300 (300 MHz) der Firma Bruker; als innerer Standard dient TMS. Elementar-Analysen: Dia CHN 240 der Firma Perkin-Elmer. — DC: Alufolien, Kieselgel 60 F 254. — 6,7,8,9,15,16,17,18-Octahydrodibenzo[*f,m*][1,8,4,11]dithiadiazacyclotetradecin (**4**) wurde nach Literaturangaben²¹⁾ dargestellt.

H_2L^1 : Zu einer auf $-5^\circ C$ gekühlten Lösung von 3.3 g (0.024 mol) α -Bromessigsäure in 10 ml Wasser tropft man eine kalte Lösung von 2.1 g (0.053 mol) NaOH in 15 ml H₂O. Diese Lösung wird mit 50 ml einer ethanolischen Lösung von 3.0 g (0.009 mol) **4** versetzt. Die vereinigten Lösungen werden 2–3 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der auf $10^\circ C$ abgekühlten Lösung gibt man 50 ml Wasser. Ein Niederschlag von nicht umgesetztem **4** wird abfiltriert und das Filtrat mit konz. HCl auf pH = 4–4.5 gebracht, woraus H₂L¹ auskristallisiert. Zur Reinigung wird das Produkt bei pH = 12 gelöst und mit HCl wieder ausgefällt. Weiteres Produkt läßt sich durch Einengen der Mutterlauge gewinnen; Ausb. 1.5 g (37%), Schmp. 222–225 °C (Zers.) — DC (Ethanol als Laufmittel): $R_f = 0.20$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2800–2300 \text{ cm}^{-1}$ (N–H...O), 1635 vs [$\nu_{as}(\text{CO}_2^{\ominus})$], 1470, 1430 m [$\delta(\text{CH}_2)$], 1350, 1379 s [$\nu_s(\text{CO}_2^{\ominus})$]. — ¹H-NMR (NaOD/D₂O): $\delta = 2.6$ (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH₂N), 3.0 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH₂S), 3.2 (s, 4H, CH₂CO₂), 3.65 (s, 4H, CH₂Ph), 7.0–7.3 (m, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 446 (8)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter U_{eq} des Cu(II)-Komplexes **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	1561(1)	8327(1)	5251(1)	42(1)*
Cu(2)	3606(1)	6367(1)	8802(1)	51(1)*
Cl(1)	5811(2)	13541(2)	7221(1)	79(1)*
Cl(2)	1286(3)	16(4)	1853(2)	139(3)*
S(1)	3233(2)	10226(1)	5976(1)	55(1)*
S(2)	754(2)	8853(1)	4241(1)	57(1)*
S(3)	2038(2)	4304(2)	8620(1)	67(1)*
S(4)	5033(2)	5942(2)	8467(1)	68(1)*
N(1)	791(4)	8633(4)	6217(3)	46(2)*
N(2)	2347(4)	7948(4)	4329(3)	42(2)*
N(3)	3831(5)	6465(5)	10058(3)	53(3)*
N(4)	3277(5)	6235(5)	7539(3)	51(3)*
O(1)	−296(4)	6630(3)	4912(3)	50(2)*
O(2)	−1402(4)	5849(4)	5791(3)	63(2)*
O(3)	1949(3)	7412(3)	5782(3)	41(2)*
O(4)	2126(4)	5941(4)	5378(3)	57(2)*
O(5)	5083(4)	8206(4)	9425(4)	67(3)*
O(6)	5781(6)	9305(5)	10757(4)	103(4)*
O(7)	2645(4)	7049(4)	8939(3)	56(2)*
O(8)	2072(5)	7958(5)	8262(4)	79(3)*
O(101)	4367(6)	6536(7)	3668(4)	111(5)*
O(102)	5207(6)	6813(9)	2480(5)	145(6)*
O(103)	3451(7)	5420(8)	2257(6)	146(6)*
O(104)	3653(9)	7104(9)	2654(5)	151(8)*
O(201)	662(17)	10548(21)	1786(14)	337(25)*
O(202)	2175(11)	10725(22)	2285(16)	450(24)*
O(203)	614(22)	9368(15)	2221(11)	340(24)*
O(204)	1299(17)	9797(15)	1058(10)	314(18)*
O(10)	2864(10)	9401(7)	−42(8)	226(8)*
O(20)	814(13)	7123(10)	107(10)	249(12)*
O(30)	4067(19)	4488(17)	4080(12)	164(16)*
O(40)	−49(32)	2091(30)	1284(20)	294(37)*
C(1)	3604(5)	8718(5)	4539(4)	50(3)*

Tab. 4 Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(2)	4174 (5)	8914 (5)	5445 (4)	45 (3) *
C(3)	4094 (5)	9636 (5)	6172 (5)	51 (3) *
C(4)	2606 (6)	10356 (5)	6926 (5)	60 (3) *
C(5)	1697 (6)	9317 (5)	7016 (4)	51 (3) *
C(6)	158 (6)	9213 (6)	6032 (5)	60 (4) *
C(7)	-847 (7)	8544 (6)	5291 (5)	61 (4) *
C(8)	-649 (6)	8341 (5)	4439 (6)	60 (4) *
C(9)	717 (6)	7783 (6)	3384 (5)	57 (4) *
C(10)	1903 (6)	7955 (6)	3451 (4)	60 (4) *
C(11)	4705 (6)	9888 (6)	6972 (5)	59 (4) *
C(12)	5424 (6)	9470 (7)	7073 (6)	71 (4) *
C(13)	5538 (6)	8778 (6)	6381 (6)	64 (4) *
C(14)	4894 (6)	8505 (6)	5581 (5)	59 (4) *
C(15)	-1889 (7)	8169 (7)	5414 (7)	79 (5) *
C(16)	-2787 (8)	7571 (9)	4776 (8)	93 (6) *
C(17)	-2637 (8)	7369 (8)	3941 (9)	98 (6) *
C(18)	-1547 (7)	7745 (6)	3738 (6)	79 (5) *
C(19)	7 (6)	7616 (5)	6408 (4)	49 (3) *
C(20)	-570 (5)	6663 (5)	5612 (5)	49 (3) *
C(21)	2113 (5)	6847 (5)	4324 (4)	44 (3) *
C(22)	2069 (5)	6731 (5)	5226 (4)	40 (3) *
C(31)	2218 (6)	5216 (5)	7088 (4)	56 (3) *
C(32)	1225 (6)	5058 (5)	7496 (4)	55 (3) *
C(33)	1049 (6)	4673 (6)	8220 (5)	60 (3) *
C(34)	2113 (7)	4599 (7)	9767 (5)	73 (4) *
C(35)	2695 (6)	5801 (7)	10254 (5)	67 (4) *
C(36)	4610 (6)	6065 (6)	10289 (5)	62 (4) *
C(37)	5808 (6)	6739 (6)	10194 (5)	63 (4) *
C(38)	6112 (6)	6770 (6)	9412 (5)	62 (4) *
C(39)	5308 (7)	6729 (8)	7696 (6)	79 (5) *
C(40)	4189 (7)	6243 (7)	7067 (5)	65 (4) *
C(41)	110 (7)	4547 (8)	8580 (6)	82 (5) *
C(42)	-641 (7)	4840 (9)	8243 (6)	91 (5) *
C(43)	-471 (7)	5234 (7)	7548 (5)	76 (4) *
C(44)	458 (7)	5329 (6)	7158 (5)	66 (4) *
C(45)	6638 (7)	7324 (7)	10915 (6)	77 (5) *
C(46)	7733 (8)	7962 (8)	10845 (7)	93 (5) *
C(47)	8011 (8)	8029 (9)	10076 (8)	96 (6) *
C(48)	7205 (7)	7420 (8)	9329 (7)	84 (5) *
C(49)	4243 (6)	7576 (6)	10576 (5)	65 (4) *
C(50)	5083 (7)	8390 (6)	10188 (6)	69 (4) *
C(51)	3110 (6)	7183 (5)	7564 (5)	56 (3) *
C(52)	2557 (6)	7411 (6)	8296 (5)	59 (4) *

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

[M⁺]; Isotopenverteilung: 446 (ber. 69.1%, gef. 65.2%), 447 (19.0, 21.7), 448 (9.2, 10.9), 449 (2.0, 2.2).

C₂₂H₂₆N₂O₄S₂ · ½ H₂O (455.6) Ber. C 57.99 H 5.98 N 6.15
Gef. C 57.86 H 5.94 N 6.13
Molmasse 446 (MS)

[NiL¹]₃(H₃O · ClO₄)₄ · H₂O (1): Zu einer Suspension von 0.223 g (0.5 mol) H₂L¹ in 8 ml Methanol gibt man eine Lösung von 0.183 g (0.5 mmol) Ni(ClO₄)₂ · 6 H₂O in der gleichen Menge Methanol. Es entsteht eine klare, grüne Lösung. Im Laufe von 1–2 d verändert sich die Farbe nach Violett, nach 2–3 d bilden sich plättchenförmige, violette Kristalle von 1, die an der Luft zerfallen; Ausb. 0.21 g (64%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460 br. [ν(H₂O[⊕])], 1645 sh, br., 1600 s [ν_{as}(COO[⊖])], 1100 vs [ν(ClO₄[⊖])], 760 s [δ(CH)], 625 s [δ(ClO₄[⊖])].

C₆₆H₈₄Cl₄N₆Ni₃O₃₂S₆ · H₂O (2001.8)
Ber. C 39.60 H 4.34 N 4.20
Gef. C 39.43 H 4.30 N 4.20

[Cu(HL¹)]ClO₄ · 1.5 H₂O (2): Die Darstellung erfolgt analog zu 1. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man 2 als grüne Nadeln; Ausb. 0.14 g (43%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 s [ν(COOH)], 1660–1590 s, br. [ν_{as}(COO[⊖])], 1090 vs [ν(ClO₄[⊖])], 760 s [δ(CH)], 625 s [δ(ClO₄[⊖])].

C₂₂H₂₈ClCuN₂O_{9.5}S₂ (635.6)
Ber. C 41.57 H 4.44 N 4.41 Cu 10.0
Gef. C 41.57 H 4.41 N 4.40 Cu 8.6

[Cu(L²)]ClO₄ (3): Der Kristall, der zur Strukturbestimmung von 2 ausgesucht wurde, erwies sich als der Cu(II)-Komplex des Liganden HL², des Monoacetato-substituierten Makrocyclus 4. Offenbar entstand bei der Synthese von H₂L¹ ein kleiner Anteil dieses potentiell fünfzähligen Liganden.

Strukturbestimmungen²²): Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturklärung sind in Tab. 3 zusammengestellt. In Tab. 4 und 5 sind die abschließenden Parameter von 2 und 3 wiedergegeben.

UV/Vis-Spektren: UV/Vis-Spektren der Komplexe wurden mit einem Shimadzu-Model-3100-Spektrophotometer bei Raumtemp. aufgenommen. Gemessen wurde in einem Bereich von λ = 190 bis 1100 nm mit einer 10⁻³ M Komplexlösung, die durch Mischen äquivalenter Mengen Cu(ClO₄)₂ · 6 H₂O bzw. Ni(ClO₄)₂ · 6 H₂O und Ligand als wäßrige Lösung hergestellt wurde. Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurden die Komplexlösungen mit 6 M NaOH

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10⁴) und thermische Parameter *U*_{eq} des Cu(II)-Komplexes 3

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu(1)	626 (1)	2131 (2)	1306 (1)	33 (1) *
S(1)	547 (2)	2734 (4)	585 (1)	42 (1) *
S(2)	-227 (2)	2983 (4)	1884 (1)	47 (1) *
O(1)	1766 (5)	-1881 (9)	1448 (3)	68 (4) *
O(2)	1557 (5)	596 (8)	1410 (3)	50 (3) *
N(1)	-155 (5)	293 (10)	1267 (3)	29 (3) *
N(2)	1483 (6)	3807 (9)	1368 (3)	35 (3) *
Cl(1)	6400 (3)	268 (5)	961 (2)	66 (2) *
O(11)	5581 (7)	636 (12)	1123 (3)	94 (5) *
O(12)	6388 (11)	542 (23)	539 (5)	202 (10) *
O(13)	7013 (10)	1063 (27)	1117 (6)	247 (13) *
O(14)	6502 (11)	-1193 (19)	1005 (8)	257 (14) *
C(1)	838 (7)	896 (13)	408 (4)	38 (3)
C(2)	1508 (8)	647 (14)	129 (4)	44 (3)
C(3)	1664 (8)	-781 (15)	-14 (4)	54 (4)
C(4)	1171 (8)	-1942 (16)	115 (4)	54 (4)
C(5)	499 (8)	-1734 (14)	398 (4)	53 (4)
C(6)	319 (8)	-284 (13)	546 (4)	41 (3)
C(7)	-429 (7)	-31 (13)	829 (3)	43 (3)
C(8)	319 (7)	-1054 (13)	1448 (3)	36 (3)
C(9)	1291 (8)	-783 (14)	1436 (3)	36 (3)
C(10)	-966 (7)	553 (13)	1502 (4)	45 (3)
C(11)	-782 (8)	1152 (13)	1933 (4)	52 (4)
C(12)	1554 (8)	3780 (13)	609 (4)	45 (4)
C(13)	1514 (8)	4778 (14)	988 (4)	46 (4)
C(14)	1366 (8)	4787 (13)	1742 (4)	45 (3)
C(15)	1354 (8)	3842 (13)	2131 (4)	40 (3)
C(16)	2063 (8)	3873 (15)	2398 (4)	54 (4)
C(17)	2042 (10)	3019 (17)	2758 (4)	72 (4)
C(18)	1385 (9)	2119 (17)	2853 (4)	73 (4)
C(19)	665 (9)	2051 (15)	2598 (4)	60 (4)
C(20)	663 (8)	2921 (14)	2234 (3)	42 (3)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

bzw. 6 M HCl tropfenweise versetzt und der pH-Wert bei Raumtemp. mit einem Radiometer PHM 70 gemessen.

CAS-Registry-Nummern

1: 132832-65-6 / 2: 132832-44-1 / 3: 132802-77-8 / 4: 96740-36-2 /
H₂L¹: 132802-75-6 / α -Bromessigsäure: 79-08-3

- ¹⁾ Eine umfangreiche Literaturübersicht geben G. de Martino Norante, M. Di Vaira, F. Mani, St. Mazzi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2822.
- ²⁾ M. Studer, A. Riesen, Th. A. Kaden, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 741 und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ P. S. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, L. Fabrizzi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5139.
- ⁴⁾ D. G. Fortier, A. McAuley, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 655.
- ⁵⁾ A. Craig, D. Parker, G. Ferguson, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **45** (1989) 1498.
- ⁶⁾ K. Wasielewski, R. Mattes, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 1826.
- ⁷⁾ A. Riesen, Th. A. Kaden, W. Ritter, H. R. Mäkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 460.
- ⁸⁾ Xu Jide, Ni Shisheng, Cui Keshun, Xu Zhiqian, *Inorg. Chim. Acta* **171** (1990) 239.
- ⁹⁾ A. P. Leugger, L. Hertli, Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2296.
- ¹⁰⁾ Y. Wu, Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1868.
- ¹¹⁾ M. Studer, Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 2081.
- ¹²⁾ Xu Jide, Ni Shisheng, Lin Yujuan, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4651.
- ¹³⁾ L. Siegfried, Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 29 und dort zitierte Literatur.
- ¹⁴⁾ I. M. Helps, D. Parker, J. Chapman, G. Ferguson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1094.
- ¹⁵⁾ U. Kallert, R. Mattes, *Inorg. Chim. Acta* **180** (1991) 263.
- ¹⁶⁾ Die Struktur von **1** wurde mit Daten eines verzwillingten Kristalls (Meßtemperatur 140 K) bis zu $R = 0.16$ verfeinert.
- ¹⁷⁾ J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 1115 und *Tetrahedron* **30** (1974) 1683.
- ¹⁸⁾ J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Bd. 2 (Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles; I. Bernal, Hrsg.), Kap. 1, Elsevier, Amsterdam 1987.
- ¹⁹⁾ Xu Jide, Ni Shisheng, *Inorg. Chim. Acta* **111** (1986) 61.
- ²⁰⁾ P. A. Duckworth, F. S. Stephens, K. P. Wainwright, K. D. V. Weerasuria, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4531.
- ²¹⁾ J. W. L. Martin, G. J. Organ, K. P. Wainwright, K. D. V. Weerasuria, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2963.
- ²²⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55294, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus for Siemens Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1989.

[407/90]