

Tripodale Metallkomplexe und Makrocyclen
von Triphenylamin-Derivaten
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Stefan Wörl

aus Freiburg

2004

Kurzfassung in deutsch

Die Metallkomplexe tripodaler Liganden spielen in der Bioanorganischen Chemie als synthetische Enzymmodelle eine wichtige Rolle. Die Eigenschaften solcher Komplexe werden von den elektronischen und sterischen Einflüssen der Liganden geprägt. Tripodale Ligandensysteme sind unter anderem deshalb für den Aufbau von Metalloenzym-Mimetika besonders geeignet, da sie in ihrem „Inneren“ ein Metallion binden und durch Einführung geeigneter Substituenten eine hydrophobe Außenhülle aufgebaut werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Koordinationschemie einer neuen Klasse von tripodalen Liganden auf der Basis von Triphenylamin-Derivaten zu untersuchen. Das besondere an diesem Ligandensystem ist das Vorhandensein eines Brückenkopf-Triphenylamin-Stickstoffatoms, das ein schwacher Donor ist und dessen Koordinationsfähigkeit stark von den elektronischen Eigenschaften des Metallions abhängt und entsprechend beeinflussbar ist. Der in dieser Arbeit verwendete tripodale Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) ist ein Triphenylaminderivat mit einem zentralen Brückenkopf-Stickstoffatom, als potentiell axialem Donor und drei Carboxylatgruppen, die äquatorial an Metallionen koordinieren können. Somit kann sich ein relativ stabiler Komplex bilden, der aber noch über 1-3 freie Koordinationsstellen verfügt, was unter anderem für katalytische Anwendungen interessant ist. Ausgehend von Anthranilsäuremethylester und 2-Iodobenzoesäuremethylester wurden die Triphenylaminderivate über Ullmann-Stickstoff-Arylierungen synthetisiert. Diese wurden in *ortho*-Position mit Säurechlorid-, Carbaldehyd und Aminofunktionen funktionalisiert und spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Koordinationschemie der 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1). Durch Reaktion von H_3L^1 mit Cobalt(II)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Ionen in Gegenwart einer Base wurden die 1:1 Komplexe der allgemeinen Form $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ erhalten, in denen das Metallion trigonal-bipyramidal koordiniert ist. Bei Reaktion von H_3L^1 mit Eisen(II)-, Kupfer(II)- und Nickel(II)-Ionen liegen dimere Strukturen $[\text{M}(\text{L}^1)]_2^{2-}$ vor. Bei Umsetzung mit den „härteren“ Eisen(III)-Ionen wurde in Acetonitril ein dimerer Eisenkomplex $[\text{Fe}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ erhalten, in dem die Metallionen fünffach koordiniert und über eine Oxobrücke verbunden sind. Dagegen bildet sich bei Umsetzung von H_3L^1 mit Eisen(III)-Ionen in Wasser ein monomerer, oktaedrischer Komplex $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]$, in dem das Stickstoffatom nicht mehr an das Metallion koordiniert. In den tripodalen Komplexen $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ wird eine unerwartet große Variation der Bindung des Metallions zu dem Brückenkopf-Stickstoffdonor beobachtet (M-N: 2.09 – 3.29 Å), so dass die Koordination je nach Bindungsabstand in „On“, „Off“ und „Intermediate“ eingestuft werden kann. Der erhaltene Eisenkomplex von H_3L^1 ist ein hocheffektiver Redoxkatalysator für die H_2O_2 -Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon. Die röntgenographisch abgeleiteten Strukturen der Komplexe von H_3L^1 konnten auch in

Lösung über UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden. Im weiteren konnte gezeigt werden, wie die M-N-Bindung durch externen „chemischen Input“ wie Coliganden, Lösungsmittel oder Veränderung des pH-Wertes beeinflusst werden kann. Im Falle der Eisenkomplexe ist sogar ein „Schalten“ zwischen „Intermediate“- und „Off“-Zustand möglich. Mit „härteren“ Metallionen wie Calcium(II) und Gadolinium(III) konnten oligomere Carboxylatstrukturen beschrieben werden, in denen entweder Dimere vorlagen oder wie im Fall von Calcium(II) eindimensionale, kettenartige Strukturen ausgebildet werden, eine Koordination des Brückenkopf-Stickstoffatoms wurde nicht beobachtet. Mit Nickel(II)-Ionen wurde neben der dimeren Struktur $[M(L^1)]_2^{2-}$ auch eine hexamere Struktur $[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OH_2)_2]^{2-}$ erhalten, in der vier Liganden und sechs Nickelatome jeweils über Sauerstoffatome von Wasser- bzw. Hydroxidmolekülen verbrückt sind und eine dicubanartige Struktur ausbilden. Magnetische Untersuchungen dieses Nickelclusters zeigen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Nickelatomen. Im weiteren konnte ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid bzw. 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd durch Umsetzung mit Tris(2-aminoethyl)amin (tren) die homotopen Kryptanden L^2 und L^3 erhalten werden. L^2 zeigt eine deutliche Fluoreszenz, zeigt aber kaum Neigung zur Wechselwirkung mit Metallionen. L^3 dagegen lagert in den Hohlraum selektiv Kupfer- und Zinkionen ein, was UV/Vis-spektroskopisch und für Zink kristallographisch belegt werden konnte. Des weiteren wurden größere, ditope Makrocyclen synthetisiert, die bis zu zwei Metallionen komplexieren können. Ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd und verschiedenen Diaminen bzw. 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin und verschiedenen Dialdehyden konnten sechs Makrocyclen L^4 - L^9 hergestellt werden. Durch Variation der Spacer (Dialdehyde und Diamine) können die Größe der Makrocyclen und damit ihre Koordinationseigenschaften gesteuert werden. Die Makrocyclen bilden mit den späten Übergangsmetallionen eine Reihe von stabilen Komplexen, die mittels Electrospray-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnten. Auffällig war dabei das Koordinationsverhalten von L^4 mit Kupferionen: der Makrocyclus bildet mit Kupfer(I)-Ionen einen zweikernigen Komplex und mit Kupfer(II)-Ionen, auch wenn diese im Überschuss eingesetzt werden, einen einkernigen Komplex. Der zweikernige Kupfer(I)-Komplex von L^4 konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden und enthält zwei Kupfer(I)-Ionen mit einem relativ kurzen Metall-Metall-Abstand von 2.59 Å.

Short summary in english

Metal complexes of tripodal ligands play an important role in bioinorganic chemistry. They are applied as models for enzymes and in catalysis. The characteristics of these complexes are based on the electronic and steric properties of the ligands. Tripodal ligands are particularly suitable for the development of enzyme models, they can bind a metal "inside" the cavity and appropriate hydrophobic substituents can be introduced. Objective of this work was to study the coordination chemistry of this new class of tripodal ligands based on triphenylamine derivatives. The tripodal ligand 2,2',2''-nitrilotribenzoic acid (H_3L^1) is a triphenylamine derivative containing a bridgehead nitrogen donor which is a potential axial donor and three carboxylate groups, which can bind equatorial to metal ions. The synthesis of the triphenylamine derivatives was achieved by reaction of methyl anthranilate and methyl-2-iodobenzoate in an ullmann nitrogen arylation. The compounds were functionalised in ortho position to acid chloride-, carbaldehyde- and aminofunctions and characterised by spectroscopic methods and X-ray crystallography. The focus of this study was the coordination chemistry of 2,2',2''-nitrilotribenzoic acid (H_3L^1). By reaction of H_3L with cobalt(II), copper(II) and zinc(II) ions in presence of base, the 1:1 complexes of the general form $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ were obtained, in which the metal ion displays a trigonal-bipyramidal coordination. By reaction of H_3L with iron(II), copper(II) and nickel(II) ions in presence of base, the dimeric complexes $[\text{M}(\text{L}^1)]_2^{2-}$ are formed. By reaction with the "harder" iron(III) ions in acetonitrile a dimeric complex $[\text{Fe}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ was obtained containing two trigonal-bipyramidal coordinated iron(III) ions bridged by an oxo-ligand. In contrast, a monomeric iron(III) complex $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]$ is formed in water which shows no Fe-N interaction. In tripodal complexes $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ an unprecedented variation of bond distance between the metal ion and a bridgehead nitrogen donor atom (M-N: 2.09 – 3.29 Å) is observed, the M-N coordination can be classified into "On", "Off" and "Intermediate". The iron complex of H_3L is an efficient redox catalyst for the H_2O_2 oxidation of hydroquinone to benzoquinone. The structures derived from X-ray crystallography were also confirmed in solution by UV/Vis-spectroscopy. Complexes $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ feature the unique possibility of reversible tuning the coordinative bond distance to a bridgehead nitrogen atom by chemical input such as variation of coligands, solvents or pH-value. In case of the iron(III) complexes a switching between the "Intermediate"- and "Off"-state was shown. With "harder" ions such as calcium(II) and gadolinium(III) ions, oligomeric carboxylate structures were obtained containing dimers or, in case of calcium(II), also onedimensional chainlike structures. A coordinative bond between the nitrogen atom and Ca(II) and Gd(III) was not observed. Nickel(II) ions form beside the dimeric structure $[\text{M}(\text{L}^1)]_2^{2-}$ also a hexameric structure $[\text{Ni}_6(\text{L}^1)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH}_2)_2]^{2-}$, in which four ligands and six nickel(II) atoms are bridged by oxygen atoms (from water and hydroxide molecules) in

a dicubane-like core. Magnetic measurements of the nickel cluster revealed global ferromagnetic exchange between the nickel ions. Furthermore, by reaction of 2,2',2''-nitrilotribenzoic acid chloride and 2,2',2''-nitrilotribenzaldehyde, respectively, and tris(2-aminoethyl)amine (tren), the homotopic cryptands **L**² and **L**³ were obtained. **L**² shows a strong fluorescence but has a poor tendency to interact with metal ions. This is in contrast to **L**³, which selectively binds copper- and zinc ions as confirmed by UV/Vis-spectroscopy and in case of zinc by X-ray crystallography. Moreover, larger ditopic macrocycles were synthesized that can bind up to two metal ions. Starting from 2,2',2''-nitrilotribenzaldehyde and diamines or 2,2',2''-nitrilotriphenylamine and dialdehydes six new macrocycles **L**⁴ - **L**⁹ were obtained and characterized. By variation of the spacer groups (diamines and dialdehydes) the size of the macrocycle can be varied and their coordination properties can be tuned. The macrocycles form a series of complexes with the late transition metal ions, which were identified by electrospray mass spectrometry. Noticable is the coordination behaviour of macrocycle **L**⁴ with copper ions: the macrocycle forms with copper(I) ions a dinuclear complex and with copper(II) ions (even when applied in excess) a mononuclear complex. The dinuclear copper(I) complex was characterised by X-ray crystallography and contains two copper(I) ions, with a short intermetal distance of 2.59 Å.

Tripodale Metallkomplexe und Makrocyclen
von Triphenylamin-Derivaten
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Stefan Wörl

aus Freiburg

2004

Tripodale Metallkomplexe und Makrocyclen
von Triphenylamin-Derivaten
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität

Gutachter: Prof. Dr. Roland Krämer
Prof. Dr. Gerald Linti

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2005

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

(Sir Isaac Newton)

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2002 bis Oktober 2004 im Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Herrn PROF. DR. ROLAND KRÄMER, unter dessen Anleitung diese Arbeit angefertigt wurde, danke ich herzlich für zahlreiche Anregungen, Diskussionen, sein stetes Interesse an meiner Arbeit und die großzügige materielle Unterstützung.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen:

S. Wörl, D. Hellwinkel, H. Pritzkow, R. Krämer, "Redox-triggered on/off coordination of a bridgehead nitrogen donor in a tripodal iron complex"

Chem. Commun. **2003**, 19, 2506.

S. Wörl, D. Hellwinkel, H. Pritzkow, M. Hofmann, R. Krämer, "On, Off and Intermediate coordination of a bridgehead nitrogen triarylamine donor in tripodal complexes: Towards the tuning of coordinative bond distance", *Dalton Trans.* **2004**, 17, 2750.

S. Wörl, H. Pritzkow, I. O. Fritsky, R. Krämer, "Synthesis, structure and magnetism of a new ferromagnetic hexanuclear nickel cluster with a dicubane-like core"

Dalton Trans. (Commun.) **2005**, 1, 27.

S. Wörl, I. O. Fritsky, D. Hellwinkel, H. Pritzkow, R. Krämer, "Mono-, Di- and Polymeric Calcium and Gadolinium Complexes of the Tripodal Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoic Acid"

Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, im Druck.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALT	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
TABELLENVERZEICHNIS	VII
ABKÜRZUNGEN	X
DARGESTELLTE VERBINDUNGEN	XI
1	1
1.1	1
1.2	3
1.3	5
1.4	7
1.5	8
1.6	10
1.7	12
1.8	15
2	17
3	18
3.1	18
3.2	18
3.3	20
3.4	20
3.5	21
3.5.1	21
3.5.1.1	22
3.5.1.2	22
3.6	23
3.6.1	24
3.6.1.1	24
3.6.1.2	25
4	26
4.1	26
4.2	26
4.3	27
4.3.1	27
4.3.2	28
4.4	29
4.4.1	29
4.4.2	29
4.5	31
4.5.1	31
4.5.2	32
4.6	33
4.6.1	33
4.6.2	33

4.7	Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (13)	34
4.7.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	34
4.7.2	Strukturbeschreibung	35
4.8	Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (14)	36
4.8.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	36
4.8.2	Strukturbeschreibung	36
4.9	Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (15)	37
4.9.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	38
4.9.2	Strukturbeschreibung	38
4.10	Kristallstruktur von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (16)	39
4.10.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	40
4.10.2	Strukturbeschreibung	40
4.11	Vergleichende Struktur Betrachtung der Komplexe von H_3L^1	41
4.12	Magnetische Eigenschaften der Komplexe	44
4.13	UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe	44
4.14	Veränderung des M-N-Abstandes in $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ durch "chemischen Input"	47
4.15	DFT-Berechnungen zu $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^-$ und $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$	48
4.16	Katalytische Oxidation von Hydrochinon	49
4.17	Weitere Anwendungen von $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ als Oxygenierungskatalysator	52
5	OLIGOMERE METALLKOMPLEXE VON H_3L^1	53
5.1	Einleitende Bemerkungen	53
5.2	Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_2\text{L}^1)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17)	54
5.2.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	54
5.2.2	Strukturbeschreibung	54
5.3	Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ca}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (18)	55
5.3.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	56
5.3.2	Strukturbeschreibung	56
5.4	Kristallstruktur von $[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (19)	58
5.4.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	58
5.4.2	Strukturbeschreibung	58
5.5	Magnetische Eigenschaften von Komplex 19	60
5.6	Synthese des Nickel-Clusters $[\text{HNEt}_3]_2[\text{Ni}_6(\text{L}^1)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2]$ (20)	61
5.6.2	Strukturbestimmung und -verfeinerung	62
5.6.2	Strukturbeschreibung	62
5.7	Magnetische Eigenschaften des hexameren Nickelclusters 20	64
6	SYNTHESE MONOTOPER MAKROCYCLEN	67
6.1	Einleitende Bemerkungen	67
6.2	Synthese des Kryptanden L^2	69
6.3	Kristallstruktur von L^2	69
6.3.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	70
6.3.2	Strukturbeschreibung	70
6.4	Umsetzung von L^2 mit Metallionen	71
6.5	Fluoreszenz Untersuchungen von L^2	72
6.6	Synthese des Kryptanden L^3	72
6.7	Kristallstruktur von L^3	73
6.7.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	73
6.7.2	Strukturbeschreibung	74
6.8	Umsetzung von L^3 mit Metallionen	75
6.9	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von L^3 mit Metallionen	75
6.10	Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21)	77
6.10.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	77

6.10.2	Strukturbeschreibung	77
7	SYNTHESE DITOPER MAKROCYCLEN	79
7.1	Einleitende Bemerkungen	79
7.2	Synthese der Makrocyclen ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7)	80
7.2.1	Synthese von L^4 , L^5 und L^6	81
7.2.2	Umsetzung von L^4 , L^5 und L^6 mit Metallionen	82
7.3	Kristallstruktur von $[Cu_2(L^4)][PF_6]_2$ (22)	83
7.3.1	Strukturbestimmung und -verfeinerung	84
7.3.2	Strukturbeschreibung	84
7.4	Synthese der Makrocyclen ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (8)	86
7.4.1	Umsetzung von L^7 , L^8 und L^9 mit Metallionen	87
8	ZUSAMMENFASSUNG	88
9	EXPERIMENTELLER TEIL	93
9.1	Spektroskopie und Analytik	93
9.2	Chemikalien	95
9.3	Umgang mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen	95
9.4	Synthese der Liganden und ihrer Vorstufen	95
9.4.1	Darstellung von 2-Iodobenzoesäuremethylester (2)	95
9.4.2	Darstellung von 2,2'-Iminodibenzoesäuredimethylester (3)	96
9.4.3	Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (4)	97
9.4.4	Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1)	98
9.4.5	Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (5)	98
9.4.6	Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6)	99
9.4.7	Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7)	99
9.4.8	Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (8)	100
9.4.9	Darstellung von Pyridin-2,6-dicarbaldehyd (9)	101
9.4.10	Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboxaldehyd (10)	102
9.5	Synthese der Makrocyclen $L^2 - L^9$	102
9.5.1	Darstellung des Makrocyclus L^2	102
9.5.2	Darstellung des Makrocyclus L^3	103
9.5.3	Darstellung des Makrocyclus L^4	103
9.5.4	Darstellung des Makrocyclus L^5	104
9.5.5	Darstellung des Makrocyclus L^6	105
9.5.6	Darstellung des Makrocyclus L^7	105
9.5.7	Darstellung des Makrocyclus L^8	106
9.5.8	Darstellung des Makrocyclus L^9	107
9.6	Synthese der Metallkomplexe	108
9.6.1	Darstellung von $(HNEt_3)_2[Cu(L^1)]_2 \cdot 2CH_3CN$ (9)	108
9.6.2	Darstellung von $[Cu(H_2O)_4]_3[Cu(L^1)(H_2O)]_6 \cdot 25H_2O$ (10)	108
9.6.3	Darstellung von $(HNEt_3)_3[Ni(L^1)]_2(ClO_4) \cdot H_2O$ (11)	109
9.6.4	Darstellung von $[Co(H_2O)_6][Co(L^1)(H_2O)] \cdot 8H_2O$ (12)	109
9.6.5	Darstellung von $[Zn(H_2O)_6][Zn(L^1)(H_2O)]_2 \cdot 8H_2O$ (13)	109
9.6.6	Darstellung von $(HNEt_3)_2[Fe^{II}(L^1)]_2 \cdot 2CH_3CN$ (14)	109
9.6.7	Darstellung von $(HNEt_3)_2[Fe^{III}(L^1)_2(\mu-O)]$ (15)	110
9.6.8	Darstellung von $[Fe^{III}(L^1)(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$ (16)	110
9.6.9	Darstellung von $[Ca(H_2L^1)(H_2O)_4][(H_2L^1)] \cdot 4H_2O$ (17) und $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)]_2 \cdot 7H_2O$ (18)	110
9.6.10	Darstellung von $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2 \cdot 13H_2O$ (19)	111
9.6.11	Darstellung von $[HNEt_3]_2[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH)_2]$ (20)	111
9.6.12	Darstellung von $[Zn(L^3)][ClO_4]_2$ (21)	111

9.6.13	Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2$ (22)	111
9.6.14	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen	112
9.6.15	Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid	112
9.6.16	DFT-Berechnungen	112
10	ANHANG	113
10.1	Strukturparameter von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7) (monoklin)	113
10.2	Strukturparameter von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7a) (triklin)	116
10.3	Strukturparameter von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (8)	119
10.4	Strukturparameter von L^2	126
10.5	Strukturparameter von L^3	129
10.6	Strukturparameter von $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21)	133
10.7	Strukturparameter von $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (22)	140
11	LITERATURVERZEICHNIS	145

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abb. 1.1: Substratspezifität von Enzymen
 Abb. 1.2: Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes
 Abb. 1.3: Beispiele für Molekulare Schalter
 Abb. 1.4: „Fluoreszenz-Schalter“ basierend auf Ni^{II}/Ni^{III}
 Abb. 1.5: Umwandlung von Allogonen
 Abb. 1.6: Struktur von Rubrerythrin (Rbr) (links) und der oxidierten Rbr_{ox}⁻ und der reduzierten Rbr_{red}⁻-Form (rechts)
 Abb. 1.7: Ausgewählte Beispiele für tripodale Ligandensysteme
 Abb. 1.8: Ortho-funktionalisiertes Triphenylamin
 Abb. 1.9: Struktur verschiedener Atrane
 Abb. 1.10: Beispiele für Ullmann und Goldberg Kupplungsreaktionen
 Abb. 1.11: Mögliche Reaktionsmechanismen der Ullmann-Kupplung
 Abb. 1.12: Isomerien in dreifach unterschiedlich substituierten Triphenylaminen
 Abb. 1.13: Flip-Prozesse in Triphenylaminen
 Abb. 2.1: Tripodaler N₃O₃-Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (**H₃L¹**) und Metallkomplex von **H₃L¹**
 Abb. 3.1: Dreistufige Synthese von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (**H₃L¹**)
 Abb. 3.2: Optimierte zweistufige Synthese von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (**H₃L¹**)
 Abb. 3.3: Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**)
 Abb. 3.4: Reduktion des Triesters **4** zu 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (**6**)
 Abb. 3.5: Selektive Oxidation des Trialkohols **6** zu 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**)
 Abb. 3.6: Struktur von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**)
 Abb. 3.7: Synthese von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)
 Abb. 3.8: Struktur von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)
 Abb. 3.9: Elementarzelle von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)
 Abb. 4.1: Berry-Pseudorotation und Definition von A,B,C,D,E,M,α und β
 Abb. 4.2: Umsetzung von **H₃L¹** mit verschiedenen Metallionen (Mⁿ⁺ = Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II})
 Abb. 4.2: Struktur von [Cu(L¹)₂]²⁻
 Abb. 4.3: Ausgewählte Koordinationseinheiten aus der Kristallstruktur von [Cu(H₂O)₄]₃[Cu(L¹)(H₂O)]₆·25H₂O (**10**)
 Abb. 4.4: Kristallstruktur von (HNET₃)₃[Ni(L¹)₂(ClO₄)·H₂O (**11**)
 Abb. 4.5: Struktur von [Co(L¹)(H₂O)]⁻
 Abb. 4.6: Struktur von [Zn(L¹)(H₂O)]⁻
 Abb. 4.7: Kristallstruktur von (HNET₃)₂[Fe^{II}(L¹)₂·2CH₃CN
 Abb. 4.8: Kristallstruktur von (HNET₃)₂[Fe^{III}(L¹)₂(μ-O)] (**15**)
 Abb. 4.9: Struktur von [Fe^{III}(L¹)(H₂O)₃·5H₂O (**16**)
 Abb. 4.10: Strukturen der Komplexe [(L¹)MX] (links) und [(Me₆tren)MBr]⁺ (rechts)
 Abb. 4.11: Darstellung der M-N_{ax}-Abstände in den Komplexen [M(L¹)]⁻ (●), [(Me₆tren)MBr]⁺ (▲) und effektive Ionenradien (○) von sechsfachkoordinierten high-spin Metallionen in [Å]. (Δ) zeigt den M-N_{ax}-Abstand im trigonal-bipyramidalen Eisen(III)-Komplex [Fe^{III}{N(CH₂-o-C₆H₄O)₃}(1-Methylimidazol)].
 Abb. 4.12: Darstellung der drei verschiedenen möglichen Koordinationszustände "On", "Intermediate" und "Off" in Komplexen von (L¹)³⁻
 Abb. 4.13: Spektrophotometrische Titrations von **H₃L¹** mit Lösungen der entsprechenden Metallperchlorate in 0.2 äq. Schritten
 Abb. 4.14: Spektrophotometrische Titration von [Zn(L¹)(H₂O)]⁻
 Abb. 4.15: Energieminimierte Strukturen von [Zn(L¹)(OH₂)]⁻ (links) und [Zn(L¹)(OH)]²⁻ (rechts)
 Abb. 4.16: Kalottenmodell von [Fe^{III}(L¹)] (links) und [Fe^{II}(L¹)]⁻ (rechts)
 Abb. 4.17: Zeitliche Zunahme der Benzochinon-Konzentration in Hydrochinon-Lösungen mit H₂O₂ und verschiedenen Katalysatoren
 Abb. 4.18: Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid

- Abb. 5.1: Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_2\text{L}^1)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**17**)
- Abb. 5.2: Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ca}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**18**)
- Abb. 5.3: Darstellung der eindimensionalen, kettenartigen Struktur von **18**
- Abb. 5.4: Kristallstruktur von $[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**19**)
- Abb. 5.5: Elementarzelle der Verbindung **19**
- Abb. 5.6: Magnetische Suszeptibilität $\chi_{\text{M}}T$ und χ_{M}^{-1} gegen T von Komplex **19**
- Abb. 5.7: Sechskerniger Nickelcluster **20**
- Abb. 5.8: Struktur von $[\text{Ni}_6(\text{L}^1)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2]^{2-}$ (**20**)
- Abb. 5.9: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität von **20** als $\chi_{\text{M}}T$ und χ_{M}^{-1} gegen T
- Abb. 5.10: Mögliches Kopplungsschema der sechs Nickelatome in **20**
- Abb. 5.11: Feldabhängigkeit der Magnetisierung M bei verschiedenen Temperaturen (1.8, 5, 8 K)
- Abb. 6.1: Beispiele für Kryptanden
- Abb. 6.2: Kryptanden L^2 und L^3
- Abb. 6.3: Darstellung des Kryptanden L^2
- Abb. 6.4: Struktur von L^2
- Abb. 6.5: Aufsicht von L^2
- Abb. 6.6: Fluoreszenzspektrum von L^2 vor und nach der Zugabe von Eisen(III)chlorid
- Abb. 6.7: Darstellung des Kryptanden L^3
- Abb. 6.8: Struktur von $[\text{L}^3+\text{H}][\text{ClO}_4]$
- Abb. 6.9: Aufsicht auf L^3
- Abb. 6.10: Spektrophotometrische Titrations von L^3
- Abb. 6.11: Spektrophotometrische Titration von L^3 mit Co(II)perchlorat
- Abb. 6.12: Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{L}^3)]^{2+}$ (**21**)
- Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Bildung eines Kaskadenkomplexes
- Abb. 7.2: Umsetzung von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) mit verschiedenen Diaminen
- Abb. 7.3: Darstellung von L^4
- Abb. 7.4: Makrocyclen L^5 und L^6
- Abb. 7.5: Spektrophotometrische Titration von L^4 mit Cu^{I} - und Cu^{II} -Salzen
- Abb. 7.6: Kristallstruktur von $[(\text{Cu}^{\text{I}})_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**22**)
- Abb. 7.7: Umsetzung von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) mit verschiedenen Dialdehyden
- Abb. 7.8: Makrocyclen L^7 , L^8 und L^9
- Abb. 8.1: Darstellung der monomeren Komplexe $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ (Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ; links) und dimere Komplexe $[\text{M}(\text{L}^1)]_2^{2-}$ (Fe^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} ; rechts)
- Abb. 8.2: Oxoverbrückter Eisen(III)-Komplex (links) und oktaedrischer Eisen(III)-Komplex (rechts)
- Abb. 8.3: Darstellung der drei verschiedenen möglichen Koordinationszustände "On", "Intermediate" und "Off" in Komplexen von $(\text{L}^1)^{3-}$
- Abb. 8.4: Hexamerer Nickelcluster mit dicubanartiger Struktur
- Abb. 8.5: Zinkkomplex von L^3
- Abb. 8.6: Makrocyclen $\text{L}^4 - \text{L}^9$
- Abb. 8.7: Zweikerniger Cu^{I} -Komplex (**22**)
- Abb. 10.1: Struktur der Verbindung **7** mit Atombezeichnungen
- Abb. 10.2: Struktur der Verbindung **7a** mit Atombezeichnungen
- Abb. 10.3: Struktur der Verbindung **8** mit Atombezeichnungen
- Abb. 10.4: Struktur der Verbindung L^2 mit Atombezeichnungen
- Abb. 10.5: Struktur der Verbindung L^3 mit Atombezeichnungen
- Abb. 10.6: Struktur der Verbindung **21** mit Atombezeichnungen
- Abb. 10.7: Struktur der Verbindung **22** mit Atombezeichnungen

TABELLENVERZEICHNIS

- Tab. 3.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **7**
- Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7**
- Tab. 3.3: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **8**
- Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **8**
- Tab. 4.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **9**
- Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9**
- Tab. 4.3: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **10**
- Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **10**
- Tab. 4.5: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **11**
- Tab. 4.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **11**
- Tab. 4.7: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **12**
- Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **12**
- Tab. 4.9: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **13**
- Tab. 4.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13**
- Tab. 4.11: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **14**
- Tab. 4.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **14**
- Tab. 4.13: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **15**
- Tab. 4.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **15**
- Tab. 4.15: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **16**
- Tab. 4.16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16**
- Tab. 4.17: Ausgewählte M-N_{ax} Bindungsabstände in $[M(L^1)]^-$ und $[(Me_6tren)MBr]^+$ in [Å] und gemittelte C-N-C Winkel in $[M(L^1)]^-$ in [°]
- Tab. 5.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **17**
- Tab. 5.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **17**
- Tab. 5.3: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **18**
- Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18**
- Tab. 5.5: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **19**
- Tab. 5.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **19**
- Tab. 5.7: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **20**
- Tab. 5.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **20**
- Tab. 6.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **L²**
- Tab. 6.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **L²**
- Tab. 6.3: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von **L²** in CH₃CN/CH₃OH (10⁻⁴ M)
- Tab. 6.4: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von $[L^3+H][ClO_4]$
- Tab. 6.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **L³**
- Tab. 6.6: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von **L³** in CH₃CN/CH₃OH (10⁻⁴ M)

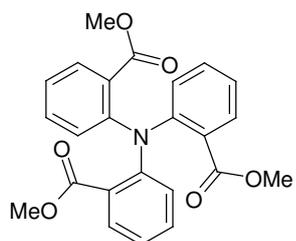
- Tab. 6.7: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **21**
- Tab. 6.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **21**
- Tab. 7.1: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von **L⁴** in CHCl₃/CH₃OH (10⁻⁴ M)
- Tab. 7.2: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **22**
- Tab. 7.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22**
- Tab. 7.4: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von **L⁷**, **L⁸** und **L⁹** in CHCl₃/CH₃CN (10⁻⁴ M)
- Tab. 10.1.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **7**
- Tab. 10.1.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung **7**
- Tab. 10.1.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **7**
- Tab. 10.1.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **7**
- Tab. 10.1.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **7**
- Tab. 10.2.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **7a**
- Tab. 10.2.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **7a**
- Tab. 10.2.3: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung **7a**
- Tab. 10.2.4: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **7a**
- Tab. 10.2.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **7a**
- Tab. 10.2.6: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **7a**
- Tab. 10.3.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **8**
- Tab. 10.3.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung **8**
- Tab. 10.3.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **8**
- Tab. 10.3.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **8**
- Tab. 10.3.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **8**
- Tab. 10.4.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **L²**
- Tab. 10.4.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung **L²**
- Tab. 10.4.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **L²**
- Tab. 10.4.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **L²**
- Tab. 10.4.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **L²**
- Tab. 10.5.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **L³**
- Tab. 10.5.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung **L³**
- Tab. 10.5.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **L³**
- Tab. 10.5.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **L³**
- Tab. 10.5.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **L³**
- Tab. 10.6.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **21**
- Tab. 10.6.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung **21**
- Tab. 10.6.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **21**
- Tab. 10.6.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **21**
- Tab. 10.6.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **21**
- Tab. 10.7.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **22**

- Tab. 10.7.2: Bindungsabstände [\AA] mit Standardabweichung für Verbindung **22**
Tab. 10.7.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für **22**
Tab. 10.7.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **22**
Tab. 10.7.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **22**

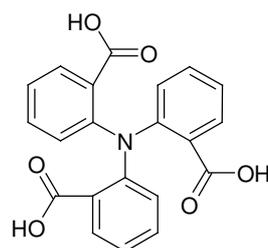
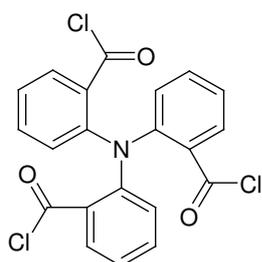
ABKÜRZUNGEN

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<i>E</i>	Extinktion
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)
ESI	Elektrospray-Ionisation (MS)
FAB	Fast atom bombardment (MS)
GC	Gaschromatographie
IR	Infrarot
L	Ligand
Me ₆ tren	Tris(2- <i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl)amin
MOPS	3-(<i>N</i> -Morpholino)propansulfonsäure
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
OLEDs	Organische Licht-emittierende Dioden (<i>organic light emitting diodes</i>)
R _f	ratio of fronts
Rbr	Rubrythrin
s	Singulett (NMR)
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
UV/Vis	Ultraviolett/Visible (-Spektroskopie)

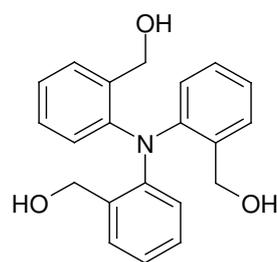
DARGESTELLTE VERBINDUNGEN



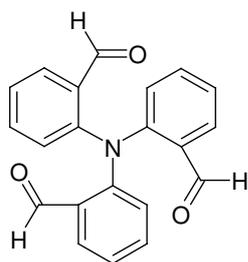
2,2',2''-Nitrilotribenzoessäuretrimethylester (4)

2,2',2''-Nitrilotribenzoessäure (H_3L^1)

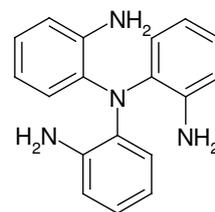
2,2',2''-Nitrilotribenzoessäurechlorid (5)



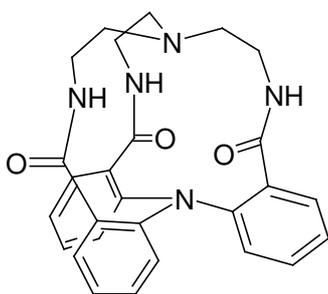
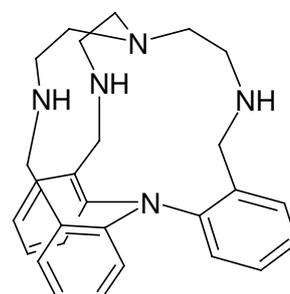
2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6)

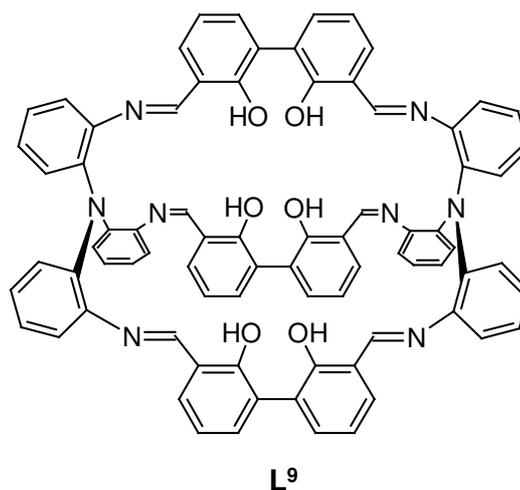
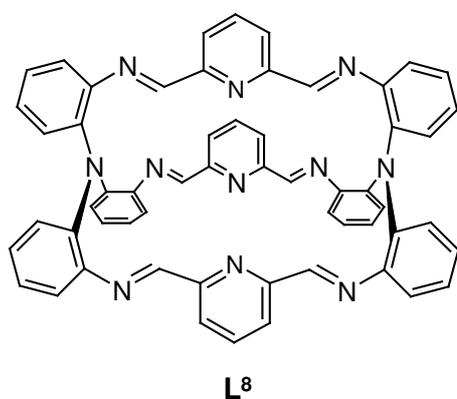
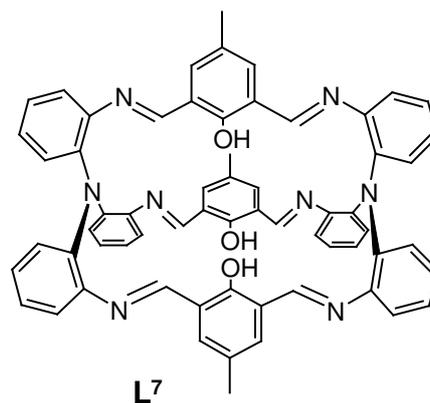
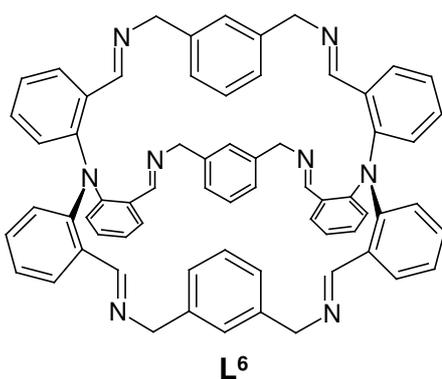
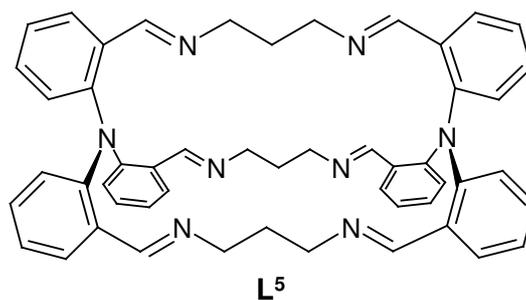
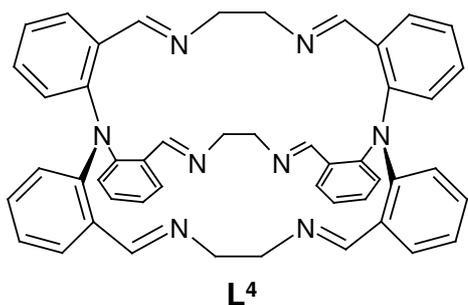


2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7)



2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (8)

 L^2  L^3



METALLKOMPLEXE

- | | | | |
|-----------|---|-----------|--|
| 9 | $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ | 17 | $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_2\text{L}^1)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 10 | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ | 18 | $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ca}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 11 | $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Ni}(\text{L}^1)]_2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 19 | $[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ |
| 12 | $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 20 | $[\text{HNEt}_3]_2[\text{Ni}_6(\text{L}^1)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ |
| 13 | $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 21 | $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ |
| 14 | $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ | 22 | $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ |
| 15 | $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ | | |
| 16 | $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | | |

1. EINLEITUNG

1.1 Die Nachahmung von Enzymen

Die Natur ist mit ihrer Vielfalt und Komplexität schon immer ein Vorbild und Inspiration für die Naturwissenschaften gewesen. Besonders faszinierend sind dabei die Leistungen der von der Natur verwendeten Biokatalysatoren, der Enzyme.^[1] Sie spielen eine wichtige Rolle im Leben eines jeden Organismus. Sie katalysieren Reaktionen unter milden Bedingungen in wässriger Lösung. Die Erforschung ihrer häufig noch unverstandenen Funktionsweisen, ist eines der Ziele der modernen Naturwissenschaften. Die hervorstechendsten Eigenschaften der Enzyme sind ihre katalytische Aktivität und besonders ihre Selektivität für bestimmte Substrate und Reaktionen. Die Entwicklung niedermolekularer Modellverbindungen, die mit ähnlicher Effizienz wie Proteine arbeiten, ist von großem Interesse, da solche Verbindungen leichter zugänglich und weniger empfindlich auf äußere Einflüsse als die meisten Enzyme sind. Die Begriffe der „künstlichen Enzyme“ und der „biomimetischen Katalyse“ prägen dieses große Forschungsgebiet der Bioanorganischen Chemie.^[2,3]

Die Metalloenzyme bilden eine Unterklasse der Metalloproteine mit spezifischen katalytischen Funktionen und bestehen im allgemeinen aus zwei Untereinheiten. Die meisten Proteine entwickeln ihre enzymatische Aktivität erst dann, wenn die Proteinkomponente mit einer Nichtproteinkomponente zusammenwirkt. Der größere Teil besteht aus einem Polypeptid (Apoenzym), dessen Gestalt durch seine Aminosäuresequenz (Primärstruktur), die entsprechende Sekundärstruktur (α -Helix bzw. β -Faltblattstruktur) und Tertiär- und Quartärstruktur bestimmt wird. Die meisten Aminosäurereste kommen nicht mit dem Substrat in Kontakt, sondern dienen z.B. der molekularen Erkennung der Enzyme im Organismus oder dem dreidimensionalen Aufbau des Enzyms selbst. Den restlichen Teil bilden Metallionen (Coenzym), die zusammen mit dem Apoenzym das sogenannte Holoenzym bilden. Die Metallionen erfüllen einerseits strukturelle Aufgaben und geben dem Enzym seinen entsprechenden Aufbau (Faltung), andererseits haben sie aber auch funktionelle Aufgaben. So ermöglichen Metalloenzyme überhaupt erst viele lebensnotwendige Reaktionen unter physiologischen Bedingungen. Die hohe Effektivität, die Enzyme bei der Katalyse verschiedenster chemischer Reaktionen im Organismus erreichen, beruht auf ihrer Fähigkeit, aus einem breiten Spektrum von Molekülen jeweils nur eine Spezies selektiv zu binden. Dabei werden die Substrate an eine spezifische Region, das aktive Zentrum des Enzyms, gebunden. Das aktive Zentrum besteht meist aus einer hohlraum- oder spaltenförmigen dreidimensionalen Einheit. Nur bestimmte Reaktionspartner erreichen das aktive Zentrum, während andere Moleküle aufgrund ihrer abweichenden Größe, Struktur oder Ladung nicht in die Bindungstaschen gelangen. Das aktive Zentrum bindet ein Substrat durch viele nicht-kovalente Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen,

hydrophobe Wechselwirkungen oder koordinative Bindungen). Dabei wird durch eine geeignete Orientierung des Substrats im aktiven Zentrum, relativ zu den reaktiven Gruppen, durch Stabilisierung des Übergangszustandes sowie durch Destabilisierung des Grundzustandes, eine Aktivierung erreicht, die Voraussetzung für das Brechen und Knüpfen chemischer Bindungen ist. Auch die Veränderung der elektronischen Eigenschaften der einzelnen Reaktionspartner, die durch die Koordination an ein Metallion im aktiven Zentrum entsteht, führt zu einer Reaktionsbeschleunigung, da das Metallion als Lewis-Säure unbesetzte Orbitale in der Valenzelektronenschale besitzt und unter Bildung einer Donor-Akzeptor-Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann.

Enzyme können Reaktionen aber nicht nur substratspezifisch, sondern auch ausgesprochen stereospezifisch durchführen. Dies ist nicht nur auf die sterische Hinderung, sondern auch auf die molekulare Erkennung zwischen aktivem Zentrum und Substrat zurückzuführen. Eine Voraussetzung zur Bindung eines Substrates an einen Rezeptor ist die paarweise Komplementarität, welche sowohl im elektronischen als auch im geometrischen Sinn erfüllt sein muss, wie es *Fischer* bereits 1894 in seinem Schlüssel-Schloss-Prinzip formulierte.^[4] Nach dieser Vorstellung liegt das aktive Zentrum als räumlich starre Matrix vor, die nur solche Substrate bindet, die zu ihrer Eigenstruktur wie ein Schlüssel zum Schloss passen (Abb. 1.1, oben).

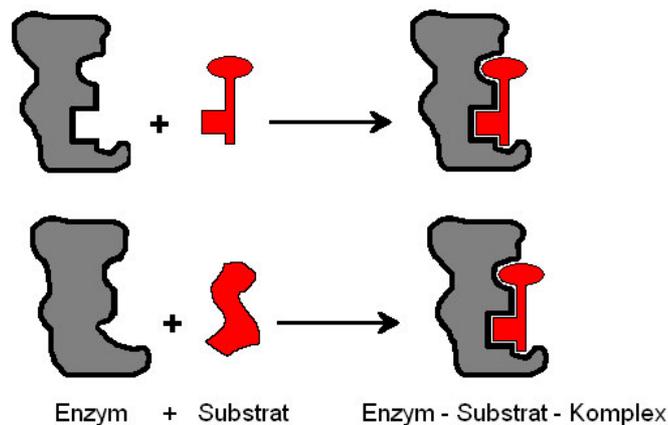


Abb. 1.1: *Substratspezifität von Enzymen;*
oben: Schlüssel-Schloss-Prinzip; unten: Anpassungstheorie

Bei der Bindung eines Substrats an einen Rezeptor ändert sich aber möglicherweise die Konformation des Rezeptors. Man bezeichnet diesen Mechanismus, der 1958 von *Koshland* vorgeschlagen wurde, als induzierte Konformationsänderung (*induced fit theory*) (Abb. 1.1, unten).^[5] Dabei können sich funktionelle Gruppen des Rezeptors oder des Substrats so orientieren, dass bei der Bindung zusätzliche stabilisierende Wechselwirkungen ausgebildet werden. Im weiteren ermöglicht eine konformative Anpassung des Rezeptors die Neuordnung funktioneller Gruppen, um bei einer möglichen Katalyse passend orientiert zu

sein. An das reaktive Zentrum gebundene Substrate können durch die räumliche Nähe zueinander viel schneller reagieren als in der Lösung. Infolgedessen wird die für die Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie gesenkt und es können auch Reaktionen ablaufen, die ansonsten durch die herrschenden Bedingungen kinetisch inert sind. *Pauling* erkannte 1946, dass eine stärkere Bindung des Enzyms zum Übergangszustand als zu den Edukten und Produkten die katalytische Wirkung erklärt.^[6] Die verstärkte Bindung wird hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen erreicht. Diese Eigenschaften und Fähigkeiten der Enzyme führten zu Versuchen, sie zur Synthese einzusetzen, was oft auch erfolgreich gelang.^[7] Allerdings ist der Einsatz in der Regel auf physiologische Bedingungen (Temperatur, pH-Wert und Lösungsmittel) limitiert. Durch die Erforschung der für die Bindung eines Substrats an den Rezeptor wichtigen Wechselwirkungen sollte es möglich sein, künstliche Rezeptormoleküle zu erzeugen, die fest und selektiv Substrate binden. Ein anderer Bereich der Chemie, die Supramolekulare Chemie, beschäftigt sich damit, den Aufbau und die Eigenschaften der Enzyme in einfachen Modellen nachzuahmen.^[8] So hat sich die Supramolekulare Chemie in den letzten Jahren von einem Teilbereich der klassischen Chemiedisziplinen zu einem eigenständigen, interdisziplinären Forschungsgebiet entwickelt.

1.2 Supramolekulare Chemie und Metallorezeptoren

Supramolekulare Chemie kann als Chemie jenseits der kovalenten Bindung oder als Chemie von Assoziaten mit festgelegten Strukturen definiert werden. Sie bezieht sich auf die Bildung von komplexen Einheiten aus mehreren chemischen Spezies, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden.^[9] Die Wechselwirkungen, die hierbei eine Rolle spielen, sind van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen oder koordinative Bindungen zu Metallionen. Meilensteine der Supramolekularen Chemie setzten *Pedersen* und kurze Zeit später *Lehn* mit ihren Publikationen über Kronenether^[10] und Kryptanden,^[11] bzw. *Cram* mit einer Reihe von präorganisierten Liganden,^[12] die 1987 mit der Vergabe des Chemie-Nobelpreises gewürdigt wurden. Die Forschungen auf diesem Gebiet begannen mit der Entwicklung von Liganden für sphärische Substrate. Es handelte sich hierbei um einfache Makrocyclen, die zur selektiven Koordination von Alkalimetallen in der Lage sind. 1979 publizierte *Cram* eine Reihe von präorganisierten Liganden; obwohl die darin enthaltenen Methoxygruppen normalerweise keine guten Donoreigenschaften besitzen, zeigen sie durch die Präorganisation gute Komplexierungseigenschaften. Diese Beispiele verdeutlichen, dass die räumliche Anordnung funktioneller Gruppen im Wirtsmolekül entscheidend zur Stabilität der

Wirt-Gast-Verbindung beiträgt, während die Komplementarität entscheidend für die strukturelle Erkennung des Gastes ist.^[13]

Unter molekularer Erkennung versteht man die selektive Bindung eines Substrats durch einen Rezeptor. Sie entspricht dem größtmöglichen Informationsgehalt eines Rezeptors für ein bestimmtes Substrat und verkörpert das Prinzip der paarweisen Komplementarität. Um eine hohe Erkennung zu erreichen, sollten sich die Wirt- und Gastmoleküle über eine möglichst große Kontaktfläche berühren können. Dies funktioniert am besten, wenn der Wirt den Gast so umhüllen kann, dass zahlreiche nichtkovalente Wechselwirkungen ausgebildet werden und der Gast den Wirt so in seiner Größe, Architektur und Bindungsstellen wahrnehmen kann. So erfüllen Rezeptoren mit intramolekularen Hohlräumen diese Bedingungen am besten (Abb. 1.2).

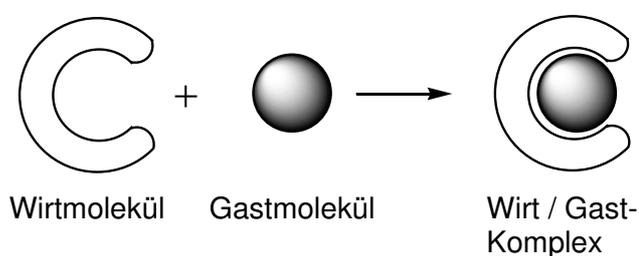


Abb. 1.2: Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes

Vor allem die Chemie der Makrocyclen wurde intensiv untersucht.^[8,14] Dabei wurden neben den Monocyclen auch bi- und tricyclische Systeme aufgebaut und so eine große Variation der einzelnen Hohlräume erhalten. Als Donoren in den Hohlräumen wurden hauptsächlich Sauerstoff- und Stickstoffatome eingesetzt. Mit diesen Verbindungen gelang es gezielt verschiedene Ionen und Gastmoleküle (Alkali- und Ammoniumionen,^[15] Aminosäuren und Carboxylate^[16,17] und Azide^[18]) einzulagern. Im weiteren wurden neben den Makrocyclen konkave Kohlenwasserstoffe aufgebaut und ihre Eigenschaften als Wirtsverbindungen untersucht. Als besonders geeignet haben sich die Cyclodextrine erwiesen.^[19] Durch ihre starre Konformation stellen sie hydrophobe Hohlräume definierter Geometrie und Größe bereit. Ihre Eigenschaften als Wirtsverbindungen für organische, anorganische und Koordinationsverbindungen wurde intensiv untersucht. Die Wechselwirkung zwischen Metallionen und Liganden wurde eingehend dazu genutzt, supramolekulare Verbindungen aufzubauen. Sowohl Metallionen als auch Liganden besitzen intrinsische Informationen, durch die eine gezielte molekulare Erkennung möglich wird. Die Metallionen bevorzugen bestimmte Koordinationszahlen und Geometrien.^[20] Die Liganden dagegen besitzen unveränderliche Bindungseigenschaften, wie die Anzahl und Art funktioneller Gruppen, deren Abstände voneinander und bevorzugte Koordinationseigenschaften und können so die Geometrie der zu bildenden Verbindung steuern.^[21] Mit diesen Prinzipien wurde eine

ganze Reihe von supramolekularen Systemen, wie z.B. molekulare Gitter, Leitersysteme, Helices usw. durch Selbstorganisation hergestellt.^[22] So eröffnet die Koordinationschemie einen variantenreichen Zugang zu Wirt-Gast-Verbindungen, in denen organische Moleküle,^[23-25] Metallkationen oder Anionen als Gäste eingelagert sind.^[26,27] Auch mit makrocyclischen Metallkomplexen wurde die molekulare Erkennung von neutralen und anionischen Molekülen und deren Aktivierung beschrieben.^[28,29] Häufig besteht das Ziel synthetischer Arbeiten im Bereich der Supramolekularen Chemie darin, Wirkungsmuster in komplexen biologischen Systemen zu imitieren, indem einfache Strukturen bestimmte Funktionen auf molekularer Ebene übernehmen.

1.3 Molekulare Schalter und Maschinen

Auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie erhielt die Thematik der molekularen Maschinen^[30,31] und molekularen Schalter^[32,33] in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit. Durch das Zusammenwirken einzelner Komponenten, den definierten, funktionellen Untereinheiten derartiger supramolekularer Systeme, kann das Gesamtmolekül eine komplexe Funktion erfüllen. Catenane oder Rotaxane können als molekulare Maschinen arbeiten, das heißt, sie führen eine mechanische Bewegung auf molekularer Ebene aus, indem die Untereinheiten durch Selbstorganisation ihre Position relativ zueinander verändern.^[34,35] In einfacheren Wirt-Gast-Systemen kann die Veränderung des Koordinationsmodus des Gastes bzw. eines Metallions eine ähnliche Bewegung im supramolekularen System auslösen.^[36-38] Die Durchführung solcher Operationen werden durch Änderung äußerer Parameter wie des pH-Werts, des elektrochemischen Potentials, die Zugabe von Coliganden oder durch Licht ausgelöst. Im Falle der molekularen Schalter reagieren supramolekulare Systeme auf einen externen Input mit Veränderung ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften. Um die Funktion eines binären Schalters erfüllen zu können, muss das entsprechende Molekül in zwei unterschiedlichen, stabilen Formen vorliegen, die reversibel ineinander überführt werden können.

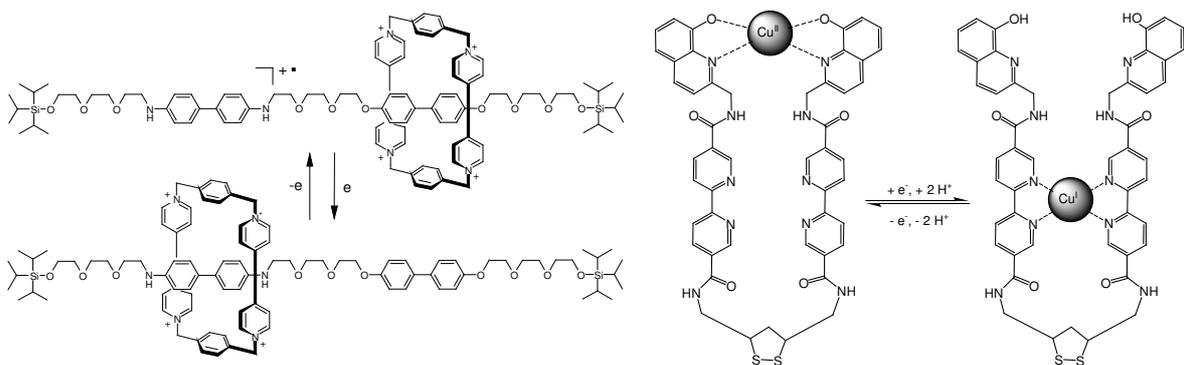


Abb. 1.3: Beispiele für Molekulare Schalter

Ein Beispiel für einen sowohl chemisch als auch elektrochemisch kontrollierbaren molekularen Schalter beschrieb *Stoddard*.^[39] (Abb. 1.3, links). Das schaltbare Rotaxan besteht aus einem Cyclophan, das auf einer linearen Achse mit zwei sperrigen Blockern an den Enden aufgereiht ist. NMR-Untersuchungen ergaben, dass sich bei -44 °C über 80% des aus Bipyridiniumeinheiten (π -Akzeptor) aufgebauten Cyclophans über dem Benzidinfragment aufhalten. Durch elektrochemische Oxidation bzw. Protonierung der Stickstoffatome der Benzidineinheit, kann die Position des tetrakationischen Cyclophans aufgrund repulsiver elektrostatischer Wechselwirkungen über die 4,4'-Dioxybiphenyleinheit verschoben werden, was durch NMR- und UV/Vis-Untersuchungen belegt werden konnte. Ein weiteres Beispiel ist der von *Shanzer*^[40] beschriebene doppelsträngige ditope Ligand, der als molekularer Schalter je nach Redoxzustand eines Kupferions wirkt (Abb. 1.3, rechts). Der Ligand enthält 2,2'-Bipyridineinheiten, an die das „weichere“ Kupfer(I)-Ion bindet. Durch Oxidation verschiebt sich das Kupfer(II)-Ion zu den „härteren“ 8-Hydroxyquinolineinheiten. Ein ähnliches System wurde zuvor mit $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen und einem dreisträngigen heteroditopen Liganden beschrieben, hier enthält der Ligand drei Hydroxamatgruppen an die das „härtere“ Eisen(III)-Ion bindet, sowie drei 2,2'-Bipyridingruppen die eine hohe Affinität zu Eisen(II)-Ionen zeigen. Die Translokation des Eisenions konnte durch zusätzliche Redoxreaktionen gesteuert werden (Reduktion von Fe^{III} mit Ascorbinsäure, Oxidation von Fe^{II} durch Peroxodisulfat) und spektrometrisch verfolgt werden.^[41] Fluorophor-Rezeptor-Systeme mit redoxaktiven Übergangsmetallionen fungieren als molekulare Schalter, indem das Emissionsverhalten auf ähnliche Weise über das komplexierte Kation elektrochemisch an- oder ausgeschaltet werden kann.^[42] Sogenannte „logic gates“ sind fluoreszenzfähige Systeme, die in einer emittierenden und einer nicht-emittierenden Form vorliegen können. Ähnlich wie in biologischen Systemen wird das Signal, in diesem Fall die Fluoreszenz, von einem chemischen Input (z.B. Protonen oder Kationen) an einer separaten Koordinationsstelle gesteuert.^[43,44] Ein Beispiel für einen wasserlöslichen Fluoreszenzschalter auf der Basis von $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ -Ionen wurde von *Fabbrizzi* beschrieben (Abb. 1.4).^[45]

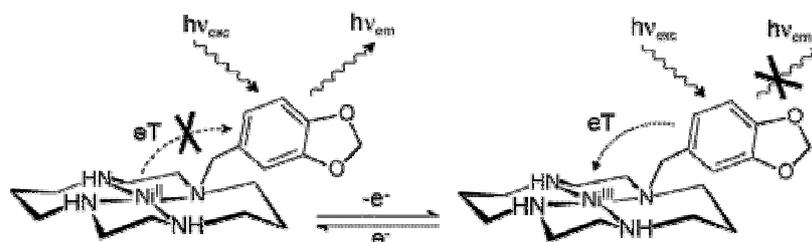


Abb. 1.4: „Fluoreszenz-Schalter“ basierend auf $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$

Der auf ein 1,3-Benzodioxol-funktionalisiertes Cyclamderivat basierende Nickel(II)-Komplex zeigt eine typische Fluoreszenzemission, die sich aus einem Charge-Transfer angeregten Zustand ergibt. Oxidiert man das Nickelatom zu Ni^{III} , wird die Fluoreszenz komplett gequencht, was durch einen Elektronentransferprozess vom angeregten fluorogenen Fragment auf das oxidierte Metallzentrum begründet wird. Diese Fluoreszenz kann reversibel durch Oxidation und Reduktion des Metallzentrums geschaltet werden.

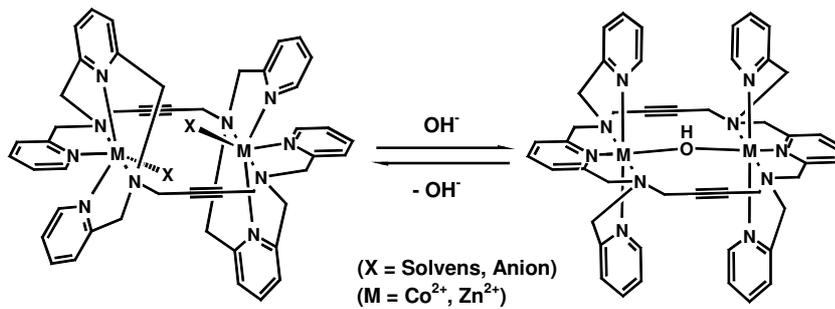


Abb. 1.5: Umwandlung von Allogonen

Ein weiteres Beispiel sind die in der Arbeitsgruppe Krämer beschriebenen Umwandlungen von Allogonen. In den hier auf Makrocyclen basierenden Kupfer- und Zinkkomplexen gelang es, die Koordinationsgeometrie von Metallkomplexen durch Variation des pH-Werts gezielt und reversibel zwischen dem trigonal-prismatischen und dem oktaedrischen Zustand hin- und herzuschalten (Abb. 1.5).^[46]

1.4 Metalloenzyme mit redox-schaltbarer Koordinationssphäre

Auch in biologischen Systemen gibt es Enzyme mit redox-schaltbarer Koordinationssphäre. So wurde z.B. in einer Dieisen-Peroxidase^[47], sowie in einer Sojabohnen-Lipoxygenase^[48] beobachtet, wie eine Histidin-Imidazoleinheit im Katalysecyclus das Reaktionszentrum verändert.

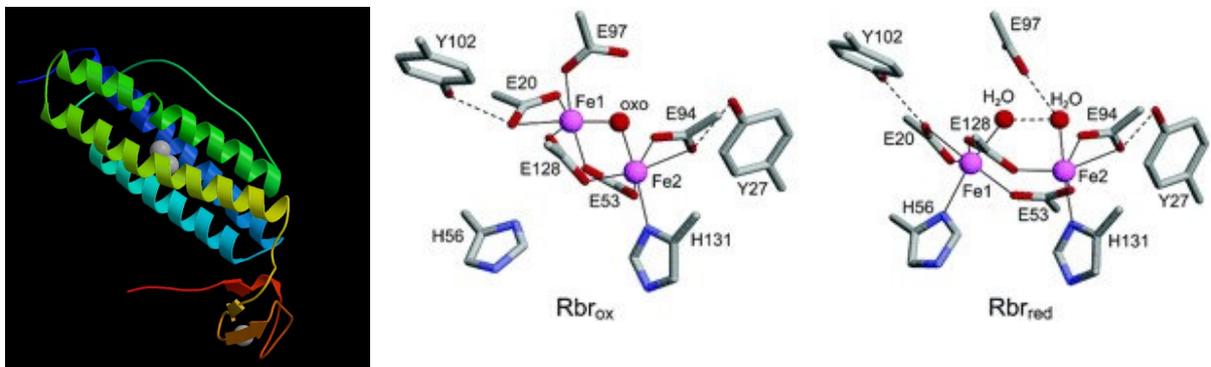


Abb. 1.6: Struktur von Rubrerythrin (Rbr) (links) und der oxidierten Rbr_{ox} - und der reduzierten Rbr_{red} -Form (rechts)

Aus dem sulfatreduzierenden Bakterium *Desulfovibrio vulgaris* konnte die Dieisen-Peroxidase Rubrerythrin (Rbr) isoliert und die einzelnen Redoxzustände der Eisenionen kristallographisch untersucht werden (Abb. 1.6). Rbr ist ein homodimeres Protein, das in vielen anaeroben Bakterien gefunden wird. Es enthält eine einzigartige Kombination aus einer Rubredoxin-artigen $[\text{Fe}(\text{SCys})_4]$ -Einheit und einer Dieisen-Einheit, in der die beiden Eisenionen über eine Oxo- und zwei Carboxylatgruppen verbrückt sind. Die Dieisen-Struktur gleicht denen, die in Sauerstoff-aktivierenden Dieisen-Enzymen gefunden wurden. Rubrerythrin scheint dahingegen als Peroxidase zu wirken. Die Dieisen-Peroxidase kommt in einer reduzierten (Rbr_{red}) und einer oxidierten Form (Rbr_{ox}) vor. Die strukturellen Unterschiede des Enzyms liegen direkt am zweikernigen Eisenzentrum. Die wichtigste Veränderung vom Eisen(III)- zum Eisen(II)-Zustand ist eine Bewegung eines Eisenions um 1.8 \AA weg von einem Glutamatcarboxylatligand hin zu einer *trans*-ständigen Histidinseitenkette, die den Glutamatliganden ersetzt; gleichzeitig verschwindet die Oxobrücke. Diese Bewegung erhöht den Fe-Fe Abstand von 3.3 auf 4.0 \AA . Eine neuere Untersuchung zeigte, dass sich wahrscheinlich auch die Koordinationszahl von Fe1 bei der Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) von 6 auf 4 verändert.^[49] Diese strukturelle Beweglichkeit des Dieisenzentrums ist vermutlich ein entscheidender Faktor für die einzigartige Reaktivität des Enzyms und wurde in einen möglichen Katalysezyklus für die Reaktion von Rbr_{red} und Wasserstoffperoxid aufgenommen.

Eine ähnliche Aktivierung und konformative Veränderung wurde für das intrazelluläre Enzym Guanylyl-Cyclase beschrieben. Stickstoffmonoxid aktiviert das eisenhaltige Enzym, indem es eine proximale und distale Histidingruppe verdrängt und damit das zentrale Eisenion eine neue Konformation einnimmt.^[50] Auch für ein kupferhaltiges Enzym, die Dopamin- β -Hydroxylase, konnten zwei verschiedene Redoxzustände der zentralen Kupferionen und eine damit einhergehende Änderung der Anzahl und Art von Liganden beschrieben werden.^[51] Auch hier scheint dieses Umschalten zwischen zwei Zuständen entscheidend für den Katalysezyklus zu sein.

1.5 Tripodale Ligandensysteme

Die Koordinationschemie von Metallionen in Metalloproteinen wird meist von Amino-, Hydroxo-, Carboxylat- und Mercaptogruppen der Aminosäureseitenketten bestimmt. In den meisten Fällen wurde eine binäre N/O-, O/S- oder N/S-Koordinationsumgebung (meist mit Cystein, Histidin, Tyrosinat, Glutamat und Aspartat-Gruppen) um das Metallion beschrieben. Tripodale Ligandensysteme haben sich für die Nachahmung und Modellierung der aktiven Zentren von Metalloproteinen als sehr nützlich erwiesen. Ein Hauptmerkmal der Koordinationschemie von tripodalen Liganden ist ihre Fähigkeit die Metall-Ligand-

Koordinationsphäre in einen starren Bereich und einen reaktiven Bereich aufzuteilen. So können diese kapselartigen, tripodalen Liganden die Koordinationsumgebung präorganisieren und die Anzahl an reaktiven Bindungsstellen am Metallatom auf 1-3 begrenzen.

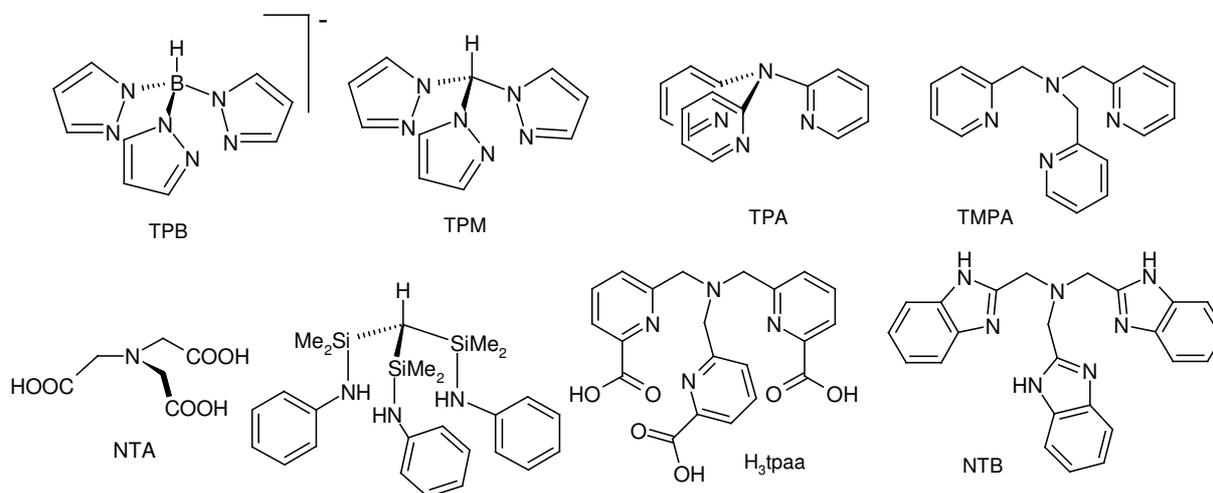


Abb. 1.7: Ausgewählte Beispiele für tripodale Ligandensysteme

Im Allgemeinen bilden tripodale Ligandensysteme drei- oder vierzählige Chelatkomplexe. In den letzten 20 Jahren sind eine Vielzahl von Artikeln, die sich mit den einzelnen chemischen Aspekten dieser Komplexe befassen, erschienen und sollen hier nur kurz exemplarisch dargestellt werden.^[52] Am häufigsten wurden Polypyrazolborat-Liganden und Pyridin-Ligandensysteme hergestellt.^[53] Einer der ersten tripodalen Liganden (TPA), der zahlreiche Metallionen bindet, wurde von *Wibaut* und *La Bastide* 1933 hergestellt.^[54,55] Danach beschrieb *Sacconi* die vielseitige Koordinationschemie von tripodalen Systemen in den 60er und 70er Jahren.^[56,57] In den 90er Jahren erlebte die Chemie der tripodalen Liganden einen erneuten Aufschwung.^[58-60] Das neutrale Tris(pyrazolyl)methan^[61] (TPM) und das isoelektronische monoanionische Tris(pyrazolyl)borat^[62,63] (TPB) haben aufgrund ihrer Form, präorganisierten Struktur und relativ einfachem synthetischen Zugang ein großes Interesse in der Koordinationschemie hervorgerufen. Als Metalloenzym-Modelle sind Komplexe tripodaler Stickstoffdonor-Liganden aus der Bioanorganischen Chemie nicht mehr wegzudenken, ihre Koordinationsverbindungen fanden Anwendungen als künstliche Enzyme.^[64] Diese Verbindungen besitzen zwei Arme, die über Donoratome verfügen und ein Metallatom binden können, während der dritte Arm wie der Stachel eines Skorpions das Metallatom zusätzlich koordinieren kann (*Scorpionate*). An diesem dritten Arm konnte eine Reihe von Funktionalisierungen vorgenommen und verschiedene Gruppen wie z.B. Carbonsäuren^[65] oder Pyridinringe^[66] eingeführt werden. Die dadurch erhaltenen hetero-tripodalen Liganden besitzen spezifische Bindungseigenschaften. Auch von *Gade* wurde

eine große Anzahl von tripodalen Liganden synthetisiert, die meist über Silicium verbrückt sind und über Amidfunktionen an Metalle koordinieren.^[67,68] *Que* untersuchte eine Reihe von tripodalen Eisenkomplexen und konnte sie als funktionelle Modelle für die Catechol 1,2-Dioxygenase etablieren.^[69,70] Das ähnliche Ligandensystem NTB wurde von *Krebs* synthetisiert und ebenfalls in dieser Hinsicht untersucht.^[71] Liganden, die drei zweizählige Chelatgruppen enthalten, komplexieren bevorzugt Metallionen, die eine große Zahl von koordinativen Bindungen ausbilden können. H₃tpaa wurde als guter Ligand für Gadolinium beschrieben und könnte als Kontrastmittel in der Medizin Anwendung finden.^[72] Von *Schrock* wurde eine ganze Reihe von tripodalen Liganden beschrieben, die in der Lage sind Stickstoff zu binden.^[73,74] Diese Systeme basieren meist auf tripodalen Amiden mit Wolfram oder Molybdän als zentralem Metallion und können Distickstoff anlagern. Man hofft durch Verwendung eines solchen Metallkomplexes unter relativ milden Bedingungen den reaktionsträgen Stickstoff zu aktivieren und zu Ammoniak zu reduzieren, im Hinblick auf eine Alternative zum energieaufwendigen Haber-Bosch-Prozess^[75], aber auch auf ein tieferes Verständnis der stickstoffreduzierenden Nitrogenase-Enzyme.^[76,77]

1.6 Triphenylamin als Ligand

Triphenylphosphane werden extensiv als Liganden in der homogenen Katalyse genutzt, es wurden zahlreiche Metallkomplexe beschrieben und auch von den analogen Verbindungen mit Arsen, Antimon und Bismut sind einige Komplexe bekannt. Dagegen ist die Koordinationschemie der Stickstoff-Homologen nahezu unerforscht. Das Hauptinteresse dieser Arbeit gilt tripodalen Metallkomplexen von Liganden, die sich vom Triphenylamin-Grundgerüst ableiten und in *ortho*-Position funktionalisiert wurden (Abb. 1.8). Triphenylamin ist ein Ligand mit bisher kaum erschlossener Koordinationschemie.

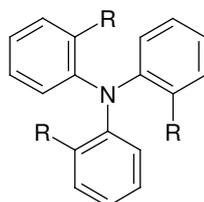


Abb. 1.8: *Ortho-funktionalisiertes Triphenylamin*

Die Synthese von Triphenylamin wurde erstmals 1873 beschrieben, und in der Zwischenzeit wurden viele Untersuchungen dieser Verbindung und seiner Derivate durchgeführt.^[78] Spektroskopische Untersuchungen deuteten auf eine starke Konjugation zwischen dem freien Elektronenpaar des zentralen Stickstoffatoms und den aromatischen Phenylringen hin. So hat das Molekül einmal die Möglichkeit mit einem planaren Grundgerüst am N-Atom eine

propellerartige Struktur mit D_3 -Symmetrie einzunehmen, wenn das Stickstoffatom aus der Ebene herausragt liegt C_3 -Symmetrie vor. Über IR-Spektroskopie konnte eine nahezu planare Umgebung des zentralen Stickstoffatoms postuliert werden.^[79] Auch aus Relaxationsmessungen des sehr schwachen Dipolmomentes des Triphenylamins konnte die fast planare Struktur untermauert werden.^[80] Die Bestätigung erfolgte durch eine Kristallstrukturanalyse, so betragen die CNC-Winkel 119.6° , das Stickstoffatom ragt nur um 0.08 \AA aus der Ebene der umgebenden C-Atome heraus und die Phenylringe sind um 44.5° zu der Ebene (3 C-Atome die an das N-Atom gebunden sind) propellerartig herausgedreht.^[81] 1960 wurden Lewis-Säure-Base-Addukte mit Bortrichlorid und Bortribromid sowie die Protonierung zum Triphenylammonium-Ion beschrieben.^[82] In weiteren Untersuchungen gab es Hinweise auf eine Anlagerung von Silberperchlorat an Triphenylamin in UV/Vis-Spektren, aber eine Bestätigung über eine Kristallstrukturanalyse war nicht möglich. Der Grund, warum bislang der Koordinationschemie von Triphenylaminen so wenig Beachtung fand, liegt in der schwachen Basizität und Donorwirkung des zentralen Stickstoffatoms, die durch eine Interaktion der p-Elektronen des Stickstoffs mit dem π -Elektronensystem der aromatischen Ringe erklärt wird.

Die einzigen bislang beschriebenen Metallkomplexe von Triphenylamin-Derivaten sind Verbindungen von den frühen Übergangsmetallen Titan, Niob und Tantal mit 2,2',2''-Nitrilotriphenol.^[83] In allen drei Komplexen koordiniert das zentrale Stickstoffatom an das jeweilige Metallatom; der erhaltene Titankomplex zeigte eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität in der Herstellung von syndiotaktischem Polystyren. Im weiteren wurden auch einige Hauptgruppenverbindungen von 2,2',2''-Nitrilotriphenol mit Silicium,^[84-87] Bor,^[88,89] Aluminium,^[90] Phosphor,^[91] Zinn^[92] und Germanium^[93] beschrieben und von *Verkade* als Verbindungsklasse der Atrane eingeführt (Abb. 1.9).^[94,95]

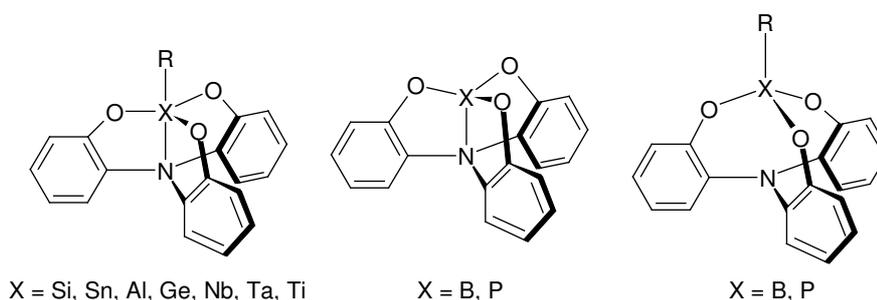


Abb. 1.9: Struktur verschiedener Atrane

Für die Boratrane und Phosphatrane (Abb. 1.9, rechts) wurden zwei verschiedene Koordinationsformen der Bor- bzw. Phosphoratome gefunden. Einmal kann es tetraedrisch nach innen gebunden sein und an das zentrale Stickstoffatom koordinieren, oder aber durch Zugabe eines geeigneten Coliganden tetraedrisch nach außen gerichtet sein und keine

Bindung mehr mit dem Stickstoffatom eingehen. Allerdings wurden bislang noch keine Komplexe der späten Übergangsmetalle von solchen auf Triphenylaminen basierenden Systemen beschrieben.

Neben den möglichen Anwendungsbereichen von Triphenylaminliganden in der Koordinations- und Katalysechemie untersucht man in den letzten Jahren auch ihre Anwendbarkeit in sogenannten organischen Leuchtdioden (*organic light emitting diodes*, OLEDs).^[96] Diese OLEDs sollen einmal die herkömmlichen Flachbildschirme ablösen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Leuchtkraft über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, einen uneingeschränkten Blickwinkel und Ansprechzeiten im Videofrequenzbereich aus. Die Klasse der Triphenylamine gehört zu den heute gebräuchlichsten niedermolekularen Lochleiterverbindungen, die in OLEDs zum Einsatz kommen. So wurde eine Reihe von polymeren Triphenylaminderivaten synthetisiert und auf ihre Anwendbarkeit in OLEDs untersucht.^[97]

1.7 Die Ullmann-Reaktion

Die in dieser Arbeit synthetisierten Di- und Triphenylaminderivate basieren generell auf der Ullmann-Stickstoff-Arylierung. In den letzten Jahren wurde mit beträchtlichem Aufwand nach neuen kupferbasierenden Katalysatoren für Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit verschiedensten Nucleophilen gesucht, die die traditionelle Ullmannreaktion immer mehr ersetzen. Die traditionellen Kupfer-katalysierten Reaktionen wurden erstmals von *Ullmann* und *Goldberg* um 1900 beschrieben.^[98] Diese Reaktionen beinhalten normalerweise die Kupplung von Arylhalogeniden mit Aminen und Phenolen zur Synthese von Arylethern und Arylaminen (Abb. 1.10).

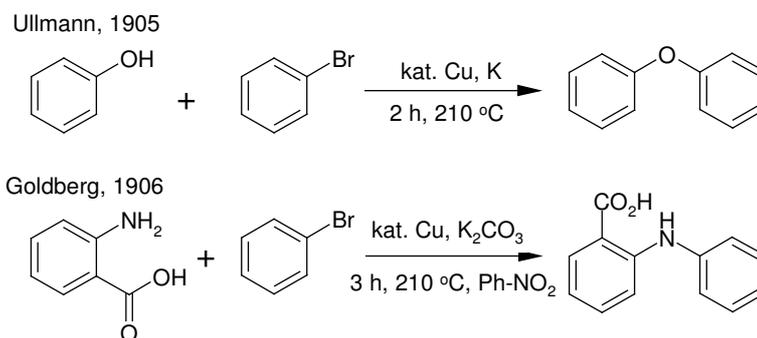


Abb. 1.10: Beispiele für Ullmann und Goldberg Kupplungsreaktionen

Mit der „Ullmann-Kondensation“ wird im einzelnen eine Reaktion beschrieben, in der eine C(Aryl)-O-, C(Aryl)-N- oder C(Aryl)-S-Bindung zwischen einem Arylhalogenid und einem Phenol, Anilin bzw. Arylthiol kupferkatalysiert gebildet wird. Die „Ullmann-Kupplung“

dagegen, beschreibt die kupfervermittelte Synthese von Biarylen ausgehend von Arylhalogeniden. Allerdings bringen die typischen Reaktionsbedingungen, wie hohe Reaktionstemperaturen, Einsatz von toxischen Lösungsmitteln und Intoleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen, erhebliche Nachteile mit sich.^[99,100] Ein großes Problem stellt die schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der klassischen Ullmann-Reaktion dar, die je nach Herkunft des verwendeten Kupfers variiert. Trotz dieser Schwierigkeiten und der Entwicklung alternativer Palladium-katalysierter Synthesen, sind kupfervermittelte Reaktionen in großen und industriellen Anwendungen noch immer das Mittel der Wahl. Außerdem werden kupfervermittelte Synthesen in Fällen verwendet, wo Palladium-katalysierte Reaktionen versagen.^[101] So führt beispielsweise die Anwesenheit von funktionellen Gruppen in *ortho*-Position von Arylhalogeniden zu deutlich niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten und senkt die Gesamtausbeute stark. Auch heterocyclische Substrate wie Thiole, Selenide oder aktivierte Methylenverbindungen werden in Pd-katalysierten Reaktionen oft nicht umgesetzt.

Obwohl Ullmann-Reaktionen schon seit langem in Synthesen Anwendung finden, wurden lange Zeit keine Untersuchungen zum genauen Mechanismus der Ullmann-Reaktion beschrieben und er wird auch heute noch in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Arbeiten von *Weingarten*,^[102] *Cohen*,^[103-105] *van Koten*,^[106] *Bowman*,^[107] und *Paine*^[108] belegen, dass Cu(I) die aktive Spezies in kupferkatalysierten Ullmann-Kupplungen ist. Der wahrscheinlichste Mechanismus wurde von *Cohen* beschrieben, nach dem im Katalysezyklus die aktive Cu(I)-Spezies über eine oxidative Addition in die Arylhalogenid-Bindung inseriert wird und sich ein Cu(III)-Übergangszustand bildet, danach der Halogenid-Nucleophil-Austausch stattfindet und dann in der folgenden reduktiven Eliminierung das Kupplungsprodukt gebildet und die Cu(I)-Spezies regeneriert wird (Abb. 1.11, A). Dieser vorgeschlagene Mechanismus für Cu(I)-katalysierte Reaktionen ist den Palladium(0)- und Gold(I)-katalysierten Reaktionen sehr ähnlich und wird deshalb auch favorisiert.^[109] Obwohl die Existenz von Cu(III)-Zuständen lange Zeit in Frage gestellt wurde, wurden bislang über 60 Strukturen beschrieben in denen Kupferatomen die Oxidationszahl 3 zugeschrieben wurde. Betrachtet man die Literatur zu kupfervermittelten Kupplungsreaktionen, können vier mögliche Mechanismen beschrieben werden (Abb. 1.11). Die Mechanismen können in zwei Bereiche aufgeteilt werden, zum einen in eine Klasse in denen sich die Oxidationsstufe des Kupferions im Katalysezyklus ändert (A, B) und eine Klasse in der die Oxidationsstufe konstant bleibt (C, D). Im Mechanismus A bindet das Arylhalogenid in einer oxidativen Addition an das Kupfer, und es entsteht ein Cu(III)-Übergangszustand. Dieser Reaktionstyp wurde für Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen belegt. Nach einem Halogenid-Nucleophil-Austausch am Kupferion entsteht über eine reduktive Eliminierung das Produkt, und die aktive Cu(I)-Spezies wird regeneriert. Im Weg B ändert sich auch die Oxidationsstufe

des Kupfers, aber über einen Ein-Elektronen-Transfer-Prozess (SET) in der Koordinationssphäre (und wird daher nicht als radikalisch angesehen). In diesem Fall ist der Übergangszustand ein Kupfer(II)-Radikal, das dann einen Nucleophil-Halogenid-Austausch gefolgt von einer Radikalrekombination durchläuft und dabei das Produkt und die Cu(I)-Spezies bildet. Diese beiden Wege A und B sind sich sehr ähnlich und experimentell schwierig zu unterscheiden. Im weiteren sollen noch zwei mögliche Wege C und D beschrieben werden, in denen der Oxidationszustand des Kupfers konstant bei +1 bleibt. Im Weg C verläuft die Reaktion über eine σ -Bindungs-Metathese, die bereits für d^0 -Metallkomplexe beschrieben wurde, und weiterhin über einen Vierzentren-Übergangszustand. Im Weg D verläuft die Reaktion über einen π -Komplex, in dem das Kupfer an den aromatischen Ring koordiniert, welcher dadurch polarisiert und der Austausch von Halogenid durch das Nucleophil erleichtert wird. Anschließend zerfällt der π -Komplex, und es verbleibt das Produkt und die aktive Cu(I)-Spezies.

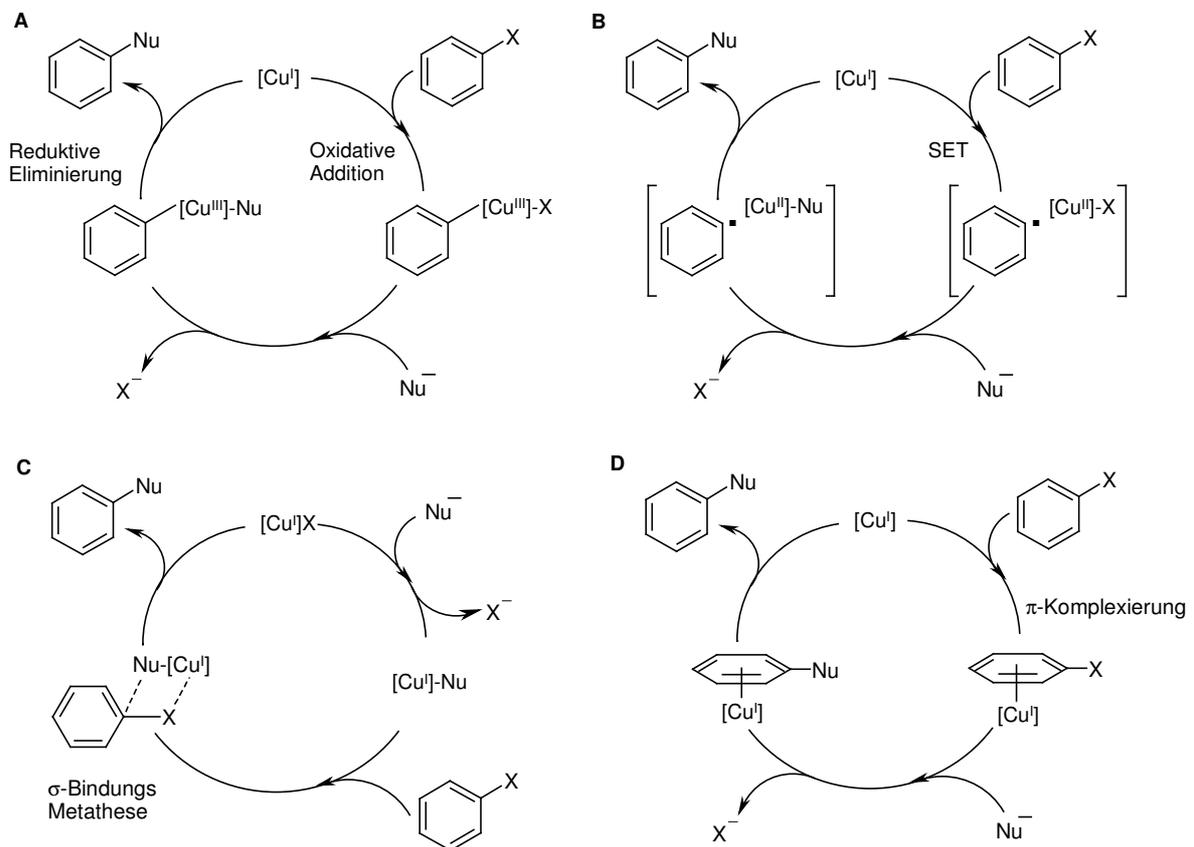


Abb. 1.11: Mögliche Reaktionsmechanismen der Ullmann-Kupplung

Viele experimentelle Untersuchungen sprechen für Reaktionsmechanismus A, und er wird auch in der Literatur überwiegend favorisiert.

1.8 Zur Stereochemie von Triphenylaminen

Im Folgenden soll kurz auf die Grundzüge der Stereochemie dreifach gleich substituierter Triphenylamine eingegangen werden. Da die orthoständigen Substituenten eine koplanare Einstellung der Phenylringe verhindern, sind insgesamt vier mögliche Isomere denkbar, wobei die sehr schwach ausgeprägte Pyramidalität des zentralen Stickstoffatoms nicht weiter berücksichtigt wird, da dessen Inversionsbarriere weit unterhalb der Energieschwellen der später beschriebenen Flip-Beweglichkeiten liegt.

Es besteht einerseits die Möglichkeit, dass alle drei Substituenten auf einer Seite der Referenzebene liegen (wie z.B. in den später beschriebenen Kristallstrukturen von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und 2,2',2''-Nitrilotriphenol (**8**)), oder andererseits zwei Substituenten auf einer Seite und der dritte entgegengesetzt auf der anderen Seite (wie in der Struktur von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (**4**)^[110]). Jedes dieser cis-trans Isomere ist chiral und kommt in zwei enantiomeren Formen vor, die sich in ihrer durch Orientierung der drei Phenylringe bestimmten Helicität unterscheiden. Diese Blätter der „Arylpropeller“ können M- (minus) bzw. P- (plus) stehen. Bei drei gleichen Substituenten sind 4 Isomere möglich, wohingegen bei drei unterschiedlichen Substituenten bis zu 16 verschiedene Isomere denkbar sind (Abb. 1.12).

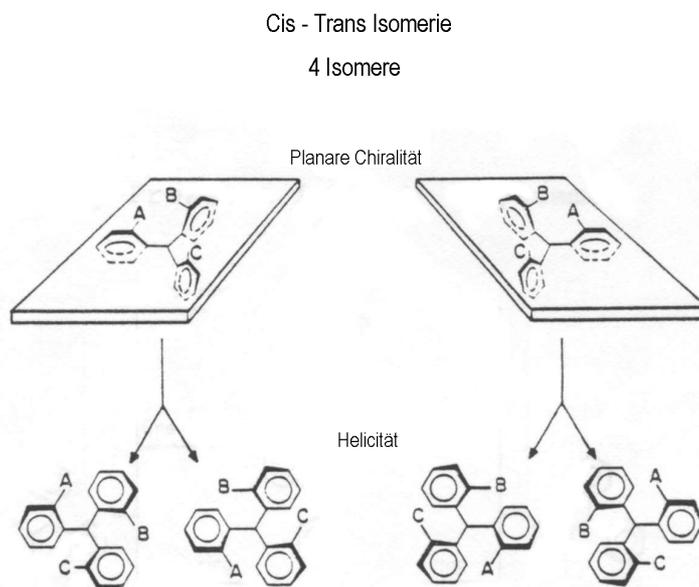


Abb. 1.12: Isomeren in dreifach unterschiedlich substituierten Triphenylaminen

Die Stereodynamik der gegenseitigen Umwandlung der Isomeren kann durch verschiedene Rotationsprozesse der Phenylgruppen beschrieben werden: Einmal durch ein „Aneinandervorbeizwängen“ der drei *ortho*-ständigen Substituenten im energetisch ungünstigen sogenannten Nullring-Flip oder durch Senkrechtstellen eines, zweier oder aller drei Phenylringe (Ein-, Zwei- bzw. Dreiring-Flip) (Abb. 1.13).^[111,112]

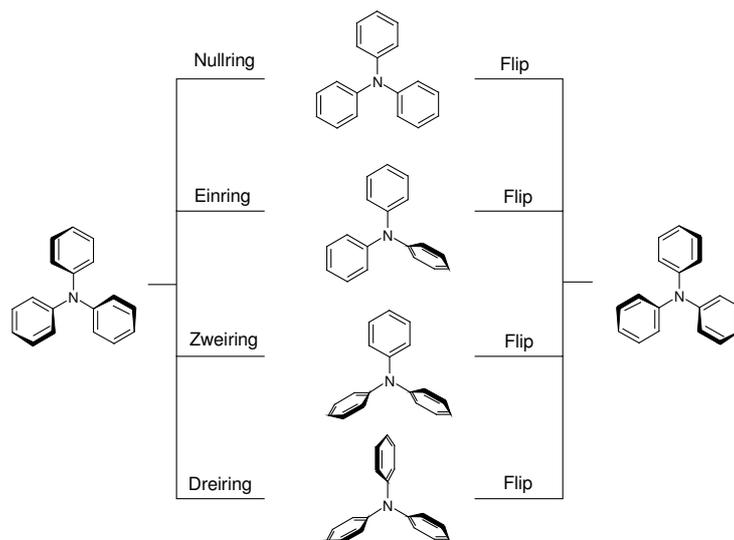


Abb. 1.13: Flip-Prozesse in Triphenylaminen

Durch Einführung von prochiralen Gruppen in *ortho*-Position der Triphenylamine konnte mit Hilfe der dynamischen ^1H -NMR-Spektroskopie verschiedene Energiebereiche der Positionsäquibrierung nachgewiesen und diese Theorie bestätigt werden.^[113] Es wurden unterschiedliche *ortho*-substituierte Triphenylamine untersucht, als Substituenten dienten -H, -COCH₃, -CH₃, -C₂H₅ und -C(CH₃)₂OH. Durch Variation der Substituenten konnte gezeigt werden, dass die beschriebenen Umklapp-Prozesse bei großen Resten im Extremfall zum Erliegen kommen. So findet man bei dem Derivat mit drei Hydroxyisopropylphenyl-Gruppen, das von Raumtemperatur an aufwärts zwei unverändert scharfe Methylsignale zeigt, auch bei 180 °C noch keinerlei Anzeichen einer baldigen Koaleszenz. Im Gegensatz dazu findet man bei einem Triphenylamin, das zwei C(CH₃)₂OH-Gruppen und einen unsubstituierten Phenylring enthält, bei -60 °C nur zwei Methylsignale, die bei 59 °C zu einer Linie koaleszieren.

Für die in dieser Arbeit dargestellten Triphenylamin-Derivate, die sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten tragen, ist von einer auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur raschen Umwandlung der Isomere auszugehen, was durch ^1H -NMR-Spektroskopie der Liganden bestätigt wird.

2. Zielsetzung

Metallkomplexe tripodaler Liganden fanden in den letzten Jahren zahlreiche Anwendungen als bioanorganische Enzymmodelle und in der Katalyse. Die Eigenschaften solcher Komplexe werden von den elektronischen und sterischen Einflüssen der Liganden geprägt. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger tripodaler Liganden, die sich vom Triphenylamin ableiten. Die Koordinationschemie dieser Verbindungen sollte erschlossen und Anwendungen in der Katalyse untersucht werden. Komplexe der späten Übergangsmetalle, die ein Triphenylamin-Stickstoff-Atom als Donor enthalten, waren zuvor nicht bekannt. Im Mittelpunkt dieser Arbeit sollte die 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) stehen, die als tripodaler N,O_3 -Ligand wirken kann (Abb. 2.1).

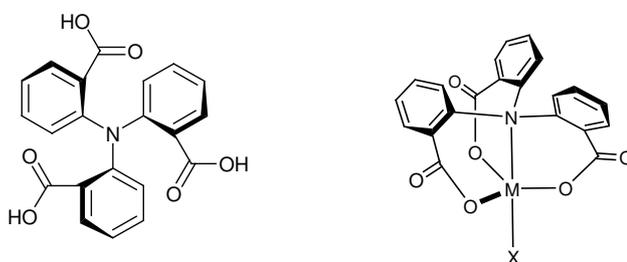


Abb. 2.1: Tripodaler N,O_3 -Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) und Metallkomplex von H_3L^1

Ziele der vorliegenden Arbeit waren im einzelnen:

- 1) Synthese und Charakterisierung neuer Metallkomplexe die auf 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) basieren. Die erhaltenen Komplexe sollten charakterisiert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden.
- 2) Das Triphenylamin-Ligandensystem sollte in *ortho*-Stellung systematisch funktionalisiert werden und so durch Reaktion mit Tris(2-aminoethyl)amin der Aufbau von monotopen makrocyclischen Systemen ermöglicht werden. Die Koordinationschemie der erhaltenen Kryptanden sollte untersucht werden.
- 3) Das Triphenylamin-Ligandensystem sollte ausgehend von dem entsprechenden Trialdehyd bzw. Triamin mit verschiedenen Diaminen bzw. Dialdehyden als Spacer in [2+3]-Schiffbase-Reaktionen zu ditopen Makrocyclen umgesetzt und deren Koordinationschemie untersucht werden.

3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER LIGANDEN

3.1 Einleitende Bemerkungen

Die Metallzentren in natürlichen Metalloproteinen sind von Elektronenpaar-liefernden Liganden umgeben. Diese Liganden enthalten Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome als Elektronendonoren. Dabei kann es sich z.B. um Amine, Amide, Imidazole (Stickstoffdonoren); Carbamate, Carboxylate, Phenole (Sauerstoffdonoren) oder Thioether und Thiolate (Schwefeldonoren) handeln. Solche Gruppen befinden sich entweder an den Enden der Polypeptidketten oder in den Seitenketten der Aminosäuren. Organische Liganden sollen durch Koordination der Metallionen die Proteinhülle der Metalloproteine simulieren.

3.2 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1)

Der in dieser Arbeit verwendete tripodale N, O_3 -Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde ausgehend von Anthranilsäuremethylester (**1**) und 2-Iodbenzoesäuremethylester (**2**) in einer dreistufigen Synthese nach einer Veröffentlichung von *Hellwinkel*^[114] synthetisiert. Hierbei reagieren beide Edukte mit Kaliumcarbonat als Base und elementarem Kupfer als Katalysator über eine Ullmann-Stickstoff-Arylierung zu 2,2'-Iminodibenzoesäuredimethylester (**3**) in einer Ausbeute von 70 %. Die erhaltene Verbindung **3** wird dann ein zweites Mal mit 2-Iodbenzoesäuremethylester (**2**) unter Ullmannbedingungen umgesetzt, und man erhält den entsprechenden 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (**4**) nach 30 h Reaktionszeit bei 180 °C in 26 % Ausbeute. Über eine alkalische Verseifung und anschließender saurer Aufarbeitung entsteht 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) in 66 % Ausbeute (Abb. 3.1).

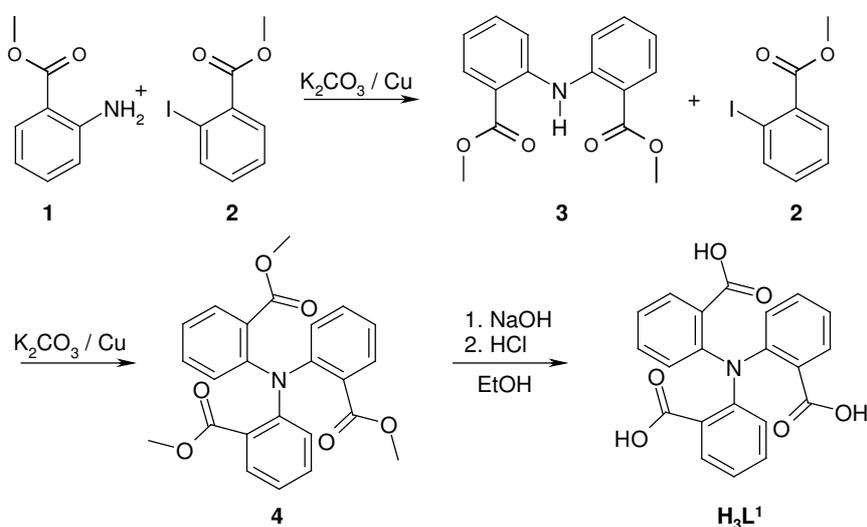


Abb. 3.1: Dreistufige Synthese von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1)

Da im zweiten Reaktionsschritt die Ausbeute von **4** mit 26% verhältnismäßig gering ausfällt, wurde nach Möglichkeiten gesucht die Reaktion mit höherer Ausbeute durchzuführen. Der von *Hellwinkel* beschriebene Syntheseweg aus dem Jahr 1970 verläuft unter drastischen Bedingungen (hohe Temperatur, starke Basen, stöchiometrische Mengen Kupfersalze, lange Reaktionszeiten). Eigentlich sollte es möglich sein, das Triphenylamin-System mit modernen Synthesestrategien, die zu dieser Zeit noch unbekannt waren, herzustellen. In den letzten Jahren haben *Hartwig*^[115,116] und *Buchwald*^[117] Palladium(0)-basierte Katalysatoren für die Kupplung von Arylaminen und Arylhalogeniden beschrieben. Diese Methode stellt eine starke Verbesserung gegenüber der Ullmann-Stickstoff-Arylierung dar, da sie bei viel geringeren Temperaturen verläuft, höhere Ausbeuten erzielt werden und die Reaktion mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen kompatibel ist. Über diesen Syntheseweg sollte 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (**4**) dargestellt werden. Der erste Reaktionsschritt zu 2,2'-Iminodibenzoessäuredimethylester (**3**) verläuft mit einer Ausbeute von 80%. Aber die weitere Umsetzung zum Triester **4** gelang nicht, sondern es entstand ein intramolekular cyclisiertes Produkt, das vermutlich durch C-H-Aktivierung des Methylesters und anschließender C-N-Bindungsknüpfung gebildet wird. Auch durch Variation der Katalysatoren, Basen und Lösungsmittel konnte das gewünschte Produkt **4** nicht erhalten werden. Ähnliche Schwierigkeiten, solche *ortho*-substituierten Arylamine über Palladium-Katalyse zu erhalten, wurden in einem Übersichtsartikel beschrieben.^[118]

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[119] konnte die Kupfer-katalysierte Ullmann-Stickstoff-Arylierung optimiert werden. Durch Einsatz von 18-Krone-6-Ether als Phasentransferkatalysator (Frechet-Modifikation),^[120] 1,2-Dichlorbenzen als hochsiedendes Lösungsmittel und Argon als Schutzgas konnte die Reaktion in einem Schritt durchgeführt und die Ausbeute auf 54% gesteigert werden (Abb. 3.2). Die Zwischenprodukte **3**, **4** sowie das Endprodukt **H₃L¹** wurden über analytische Standardmethoden nachgewiesen, und eine kristallographische Untersuchung wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.^[121,110]

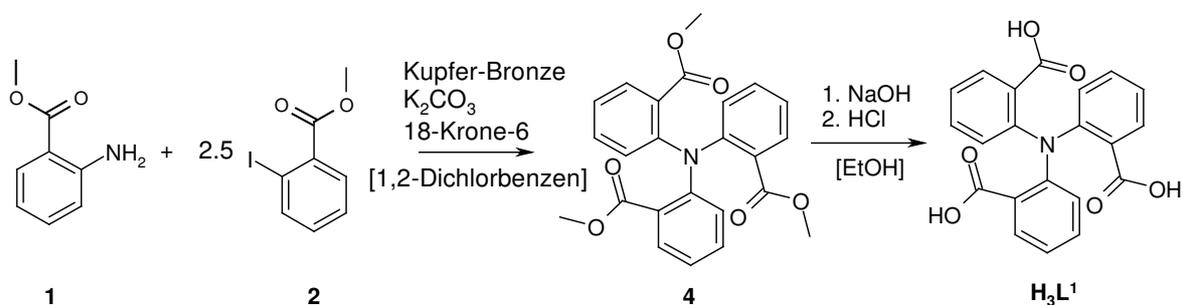


Abb. 3.2: Optimierte zweistufige Synthese von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (**H₃L¹**)

3.3 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (5)

Um den Liganden H_3L^1 mit verschiedenen Aminen reagieren zu lassen und größere Seitenarme in *ortho*-Position einführen und somit eine hydrophobe Umgebung des Ligandensystemes aufzubauen bzw. neue Donoratome einfügen zu können, wurde das entsprechende 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (5) hergestellt. Die Säurechloridfunktion ist zur Umsetzung mit Aminen zu Amiden geeignet. Mit dem Chlorierungsreagenz Thionylchlorid und einem Tropfen *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Katalysator entsteht das gewünschte 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (5) in einer Ausbeute von 82 % (Abb. 3.3).

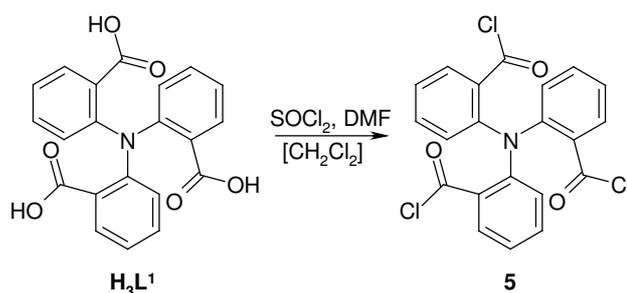


Abb. 3.3: Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (5)

3.4 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6)

Im weiteren wurde das *ortho*-substituierte Triphenylsystem durch Variation der funktionellen Gruppe verändert, um so eine Vielzahl von unterschiedlichen Liganden mit spezifischen Eigenschaften zu erhalten. So sollte ausgehend vom 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (4) über den 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6) und anschließender selektiver Oxidation der entsprechende Trialdehyd 7 erhalten werden. Nach einer weiteren Veröffentlichung von Hellwinke^[111] wurde der 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (4) mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und der entsprechende 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6) erhalten. Nach dreistündiger Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung erhält man 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6) in einer Ausbeute von 80 % (Abb. 3.4).

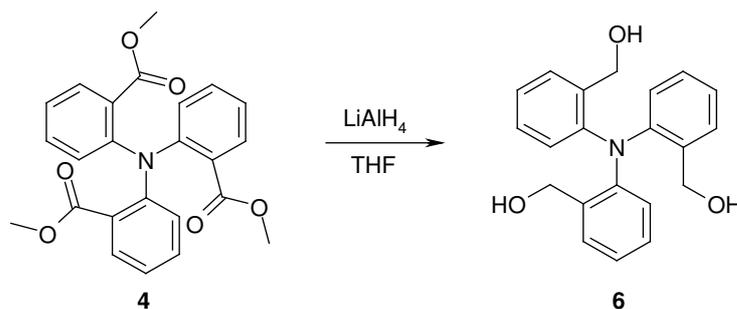


Abb. 3.4: Reduktion des Triesters 4 zu 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6)

Die Kristallstruktur von 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (**6**) wurde bereits in der Diplomarbeit beschrieben.^[110] Ähnlich wie in der Kristallstruktur von H_3L^1 , sind auch in diesem Molekül die drei $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen cis-orientiert.

3.5 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**)

Da mit dem zuvor beschriebenen 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**) bei Reaktionen mit Aminen nur Amidfunktionen, die schlechte Donoren für Metallionen sind, zugänglich sind und eine Reduktion zum Amin nicht gelang, wurde der 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) synthetisiert. Hierbei erwies sich die selektive Oxidation mit aktiviertem Mangandioxid^[180] am erfolgreichsten. Braunstein oxidiert 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (**6**) selektiv zum entsprechenden 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) nach 26 Stunden Reaktionszeit in einer Ausbeute von 34%. Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch gereinigt werden und nicht vollständig umgesetzte Zwischenprodukte zurückgewonnen und einer erneuten Oxidation unterzogen werden. Andere Methoden wie z.B. die Swernoxidation, selektive Oxidation mit Bleitetraacetat oder Selendioxid brachten keinen Erfolg. Lediglich mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) konnte das gewünschte Produkt in Spuren nachgewiesen aber nicht isoliert werden. Auch selektive Reduktionsversuche aus dem Säurechlorid **5** mit Lithium-tri-*tert*-butoxyhydridoaluminat $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OtBu})_3]$ (Alternative zur Rosenmund-Reduktion) schlugen fehl.^[122]

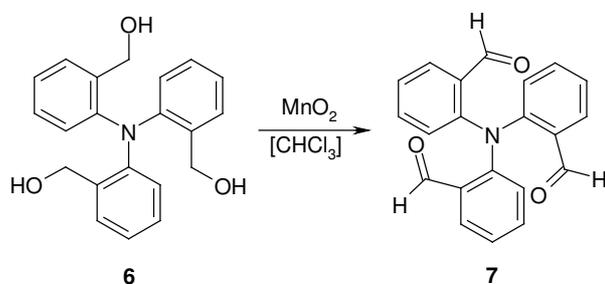


Abb. 3.5: Selektive Oxidation des Trialkohols **6** zu 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**)

3.5.1 Kristallstrukturanalyse von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) in Methanol konnte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gelbe Einkristalle der Verbindung **7** gezüchtet werden. Es konnten monokline (**7**) und trikline (**7a**) Kristalle isoliert werden, die allerdings nur geringfügige strukturelle Unterschiede zeigen.

3.5.1.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) kristallisiert im monoklinen und triklinen Kristallsystem. Im folgenden wird die Verfeinerung für das monokline Kristallsystem beschrieben, die Daten für das triklone System sind im Anhang aufgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0462$ und $wR_2 = 0.1491$ für $l > 2\sigma(l)$. Kristalldaten, Messbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von **7** sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die isotropen bzw. die anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Listen aller Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 10.1.1 – 10.1.5 im Anhang aufgeführt.

Tab. 3.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **7**

Summenformel	$C_{21}H_{15}O_3N$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	329.34
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a (Å)	15.1969(8)
b (Å)	8.3556(4)
c (Å)	14.3215(8)
α (°)	90
β (°)	112.695(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	1677.73(15)
Z	4
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.304
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.088
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.33 \times 0.20 \times 0.10$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	298(2)
Indizes	$-20 \leq h \leq 18; 0 \leq k \leq 11; 0 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	16123
Symmetrieunabhängige Reflexe	4158
Daten / Restraints / Parameter	4158 / 0 / 286
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.020
R_1 ($l > 2\sigma(l)$)	0.0462
wR_2 ($l > 2\sigma(l)$)	0.1266
R_1 (alle Daten)	0.0722
wR_2 (alle Daten)	0.1491
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0692P)^2 + 0.41P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.251, -0.276

3.5.1.2 Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Struktur von **7** ist mit ausgewählten Atombezeichnungen in Abb. 3.6 dargestellt. Ähnlich wie in den bereits in der Diplomarbeit beschriebenen Strukturen von **H₃L¹** und **6**, sind die drei Aldehydgruppen cis-orientiert, im Gegensatz zur beschriebenen Struktur von **4**, in dem zwei Gruppen in eine Richtung und eine in die Gegenrichtung weisen.^[110] Das zentrale Stickstoffatom ist nahezu planar umgeben, der gemittelte C-N1-C-Winkel beträgt 116.8°. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **7** sind in Tabelle 3.2 aufgeführt und entsprechen den erwarteten Werten.

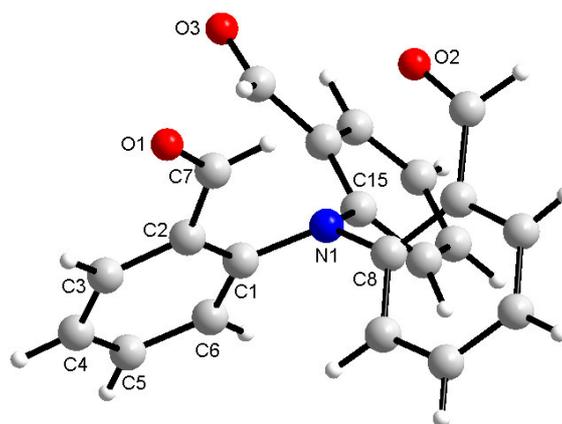


Abb. 3.6: Struktur von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**)

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
N1-C1	1.433(2)	C1-N1-C15	117.02(1)
C1-C2	1.402(2)	C8-N1-C15	116.16(1)
C2-C3	1.399(2)	C8-N1-C1	117.22(1)
C3-C4	1.373(3)	N1-C1-C2	120.07(1)
C4-C5	1.375(3)	C2-C7-O1	124.56(2)
C5-C6	1.386(2)		
C1-C6	1.386(2)		
C2-C7	1.472(2)		
C7-O1	1.202(2)		
N1-C8	1.423(2)		
N1-C15	1.434(2)		

3.6 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)

Zur Erweiterung des Ligandensystems wurde das 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) synthetisiert, das dann mit verschiedenen Aldehyden zur Reaktion gebracht werden kann und somit den Aufbau einer Vielzahl neuer Moleküle ermöglicht.

Die Curtius-Umlagerung stellt eine geeignete Methode dar um Carboxylatfunktionen in Amingruppen überzuführen. Hierbei werden normalerweise die Carboxylatgruppen mittels Thionylchlorid in Säurechloridgruppen überführt, welche dann leicht mit Azidionen zum Säureazid reagieren können. Das Säureazid lagert sich dann bei Temperaturerhöhung unter Stickstoffabspaltung zum Isocyanat um, welches in einer wässrigen Aufarbeitung in das Amin überführt werden kann. In diesem Fall wurde eine Variante der Curtiusumlagerung eingesetzt. Die 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde direkt mit Diphenylphosphorylazid und Triethylamin in Toluol als Lösungsmittel zum Isocyanat umgesetzt, und dieses als Carbamidsäureester mit Benzylalkohol abgefangen. Dieses Zwischenprodukt wurde mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen und durch Zugabe einer 30%igen Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure unter Decarboxylierung zu dem gewünschten 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) umgesetzt. Das Triamin **8** fällt dann als Trihydrobromid in einer Ausbeute von 73% aus der Lösung aus. Die anschließende Freisetzung des Amins aus dem Trihydrobromid erfolgte durch Reaktion mit Natriummethanolat in absolutem Methanol (Abb. 3.7).

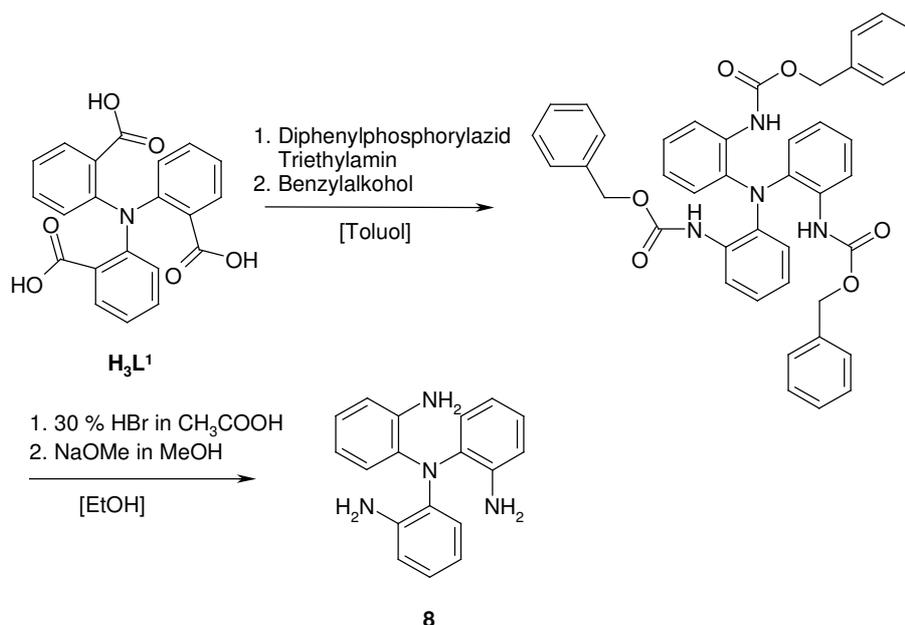


Abb. 3.7: Synthese von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)

3.6.1 Kristallstrukturanalyse von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) in Methanol konnte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels farblose Einkristalle erhalten werden.

3.6.1.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung **8** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.089$ und $wR_2 = 0.208$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Listen der Bindungsabstände und –winkel in den Tabellen 10.3.1 – 10.3.5 im Anhang aufgelistet.

Tab. 3.3: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **8**

Summenformel	$C_{18}H_{18}N_4$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	290.36
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a (Å)	15.348(2)
b (Å)	14.505(2)
c (Å)	26.754(4)
α (°)	90
β (°)	90.291(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	5956.0(16)
Z	16
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.295
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.080
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.25 \times 0.24 \times 0.18$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	100(2)
Indizes	$-20 \leq h \leq 20; -19 \leq k \leq 19; -35 \leq l \leq 35$
Gemessene Reflexe	29161
Symmetrieunabhängige Reflexe	14284
Daten / Restriants / Parameter	14284 / 2 / 793
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.14
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.089
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.208
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0520P)^2 + 28.18P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.775, -0.596

3.6.1.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur von **8** ist mit ausgewählten Atombezeichnungen als Ellipsoidplot in Abb. 3.8 dargestellt. Sechzehn Moleküle des Liganden 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) sind in der Elementarzelle enthalten (Abb. 3.9). Wie in der zuvor beschriebenen Struktur von **7** sind auch in dieser Struktur alle drei Aminogruppen cis-orientiert. Die Umgebung des zentralen Stickstoffatoms (C-N1-C-Winkel = 115.2°) liegt zwischen ideal planar (120°) und ideal sp³-hybridisiert pyramidal (109.5°). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **8** sind in Tabelle 3.4 aufgeführt und entsprechen den erwarteten Werten.

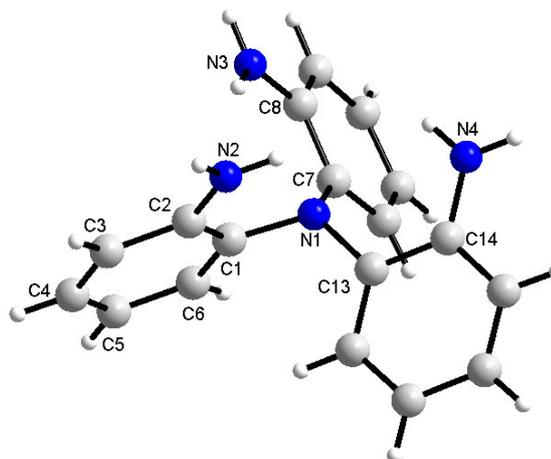


Abb. 3.8: Struktur von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **8**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
N1-C1	1.447(5)	C1-N1-C13	113.9(3)
C1-C2	1.388(6)	C1-N1-C7	113.8(3)
C2-C3	1.428(7)	C7-N1-C13	117.8(3)
C3-C4	1.398(8)	N1-C1-C2	117.5(4)
C4-C5	1.365(8)	C1-C2-N2	120.8(4)
C5-C6	1.379(6)		
C1-C6	1.389(7)		
C2-N2	1.348(7)		
N3-C8	1.374(5)		
N4-C14	1.392(5)		

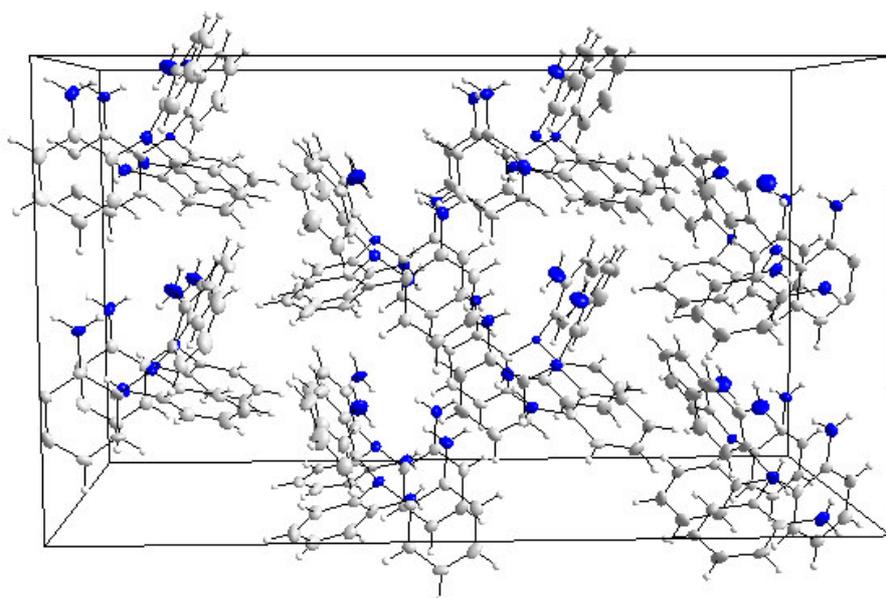


Abb. 3.9: Elementarzelle von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**)

4 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER METALLKOMPLEXE

4.1 Fünffach koordinierte Verbindungen

In Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl fünf können zwei reguläre Koordinationspolyeder beschrieben werden: die trigonale Bipyramide mit D_{3h} -Symmetrie und die quadratische Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie. Beide Atomanordnungen stellen Grenzfälle dar, die sich über einen Berry-Mechanismus ineinander überführen lassen. Die meisten fünffach-koordinierten Komplexe lassen sich nicht eindeutig zu einer dieser beiden Symmetrien zuordnen, sie liegen meistens in einer Zwischenform vor.

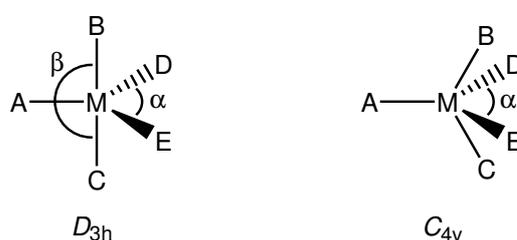


Abb. 4.1: Berry-Pseudorotation und Definition von A,B,C,D,E,M, α und β

Der Grad der Verzerrung kann durch eine einfache Methode nach Addison und Reedijk^[123], die auf ein Modell von Muetterties^[124] aufbaut, berechnet werden. In einer idealen trigonalen Bipyramide ist der Winkel $\alpha = 120^\circ$ und $\beta = 180^\circ$, während im quadratisch planaren System $\alpha = \beta = 120^\circ$ beträgt. In vielen Komplexen ist das Zentralatom M in Richtung von A verschoben, wodurch die Winkel α und β kleiner als 120° bzw. 180° werden; dabei wird β als der größere der beiden Winkel definiert. Eine ideale quadratische Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie ist durch die Beziehung $(\beta - \alpha) = 0^\circ$ charakterisiert. Bei einer D_{3h} -Symmetrie berechnet sich der Wert hingegen zu 60° . Um einen fünffach koordinierten Komplex zwischen diesen beiden Grenzfällen beschreiben zu können, definiert man einen geometrischen Faktor $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$. Für den Grenzfall einer C_{4v} -Symmetrie ist $\tau = 0$, während sich für eine perfekte trigonale Bipyramide $\tau = 1$ ergibt. Diese Berechnungsmethode wurde auf die erhaltenen Metallkomplexe angewendet.

4.2 Umsetzung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) mit Metallionen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Experimente zur Komplexbildung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) mit verschiedenen Metallionen durchgeführt. H_3L^1 ist ein tripodaler N,O₃-Ligand, der über ein zentrales Stickstoffatom sowie drei Carboxylatgruppen mit Metallionen koordinieren kann. Es konnte eine Reihe von stabilen Metallkomplexen isoliert und charakterisiert werden. Die Verbindung H_3L^1 wurde jeweils zuerst mit einer Base

(Natriumhydroxid, Calciumhydroxid oder Triethylamin) deprotoniert und anschließend mit einer Lösung der Metallionen umgesetzt.

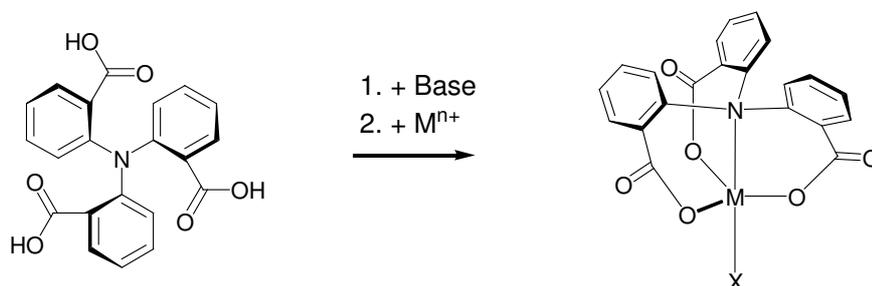


Abb. 4.2: Umsetzung von H_3L^1 mit verschiedenen Metallionen ($\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$; X = Solvensmolekül oder Coligand)

4.3 Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**9**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrotribenzoesäure (H_3L^1) in Acetonitril, die mit Triethylamin deprotoniert wurde, und Kupfer(II)perchlorat konnten nach mehreren Tagen orange-gelbe Einkristalle der Zusammensetzung $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) erhalten werden.

4.3.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung **9** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0468$ bzw. $wR_2 = 0.1076$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. CCDC-230891 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **9**.

Tab. 4.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **9**

CCDC	230891
Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{O}_{12}\text{N}_6$
Molmasse (g mol^{-1})	1162.22
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	10.6017(11)
b (Å)	11.3021(12)
c (Å)	11.9984(12)
α (°)	109.968(2)
β (°)	96.528(2)
γ (°)	98.477(2)
V (Å ³)	1315.5(2)
Z	1
D_c (g cm^{-3})	1.467
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.880
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-15 \leq h \leq 15; -16 \leq k \leq 15; 0 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	23033
Symmetrieunabhängige Reflexe	8915
Daten / Restraints / Parameter	8915 / 0 / 476
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.045
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0468
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1076
R_1 (alle Daten)	0.0739
wR_2 (alle Daten)	0.1206
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0495P)^2 + 1.26P]$
	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	0.775, -0.596

4.3.2 Strukturbeschreibung

Im dimeren, zentrosymmetrischen Kupfer(II)-Komplex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) sind zwei $[\text{Cu}(\text{L}^1)]^-$ -Einheiten über zwei Carboxylatgruppen verbunden (Abb. 4.3). Die resultierende dianionische Ladung wird durch zwei Triethylammonium-Ionen kompensiert, im weiteren enthält die Elementarzelle zwei Acetonitril Moleküle, die aus dem Lösungsmittel stammen. Das Kupferatom ist trigonal-bipyramidal koordiniert, aber leicht in Richtung quadratisch-pyramidal verzerrt, was durch den Parameter $\tau = 0.94$ quantifiziert werden kann. Der Abstand zwischen dem Kupferatom Cu1 und dem zentralen Stickstoffatom N1 beträgt 2.09 Å. Das zentrale Stickstoffatom ist stark pyramidalisiert, was durch einen durchschnittlichen C-N-C-Winkel von 112.1 ° belegt wird. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **9** sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

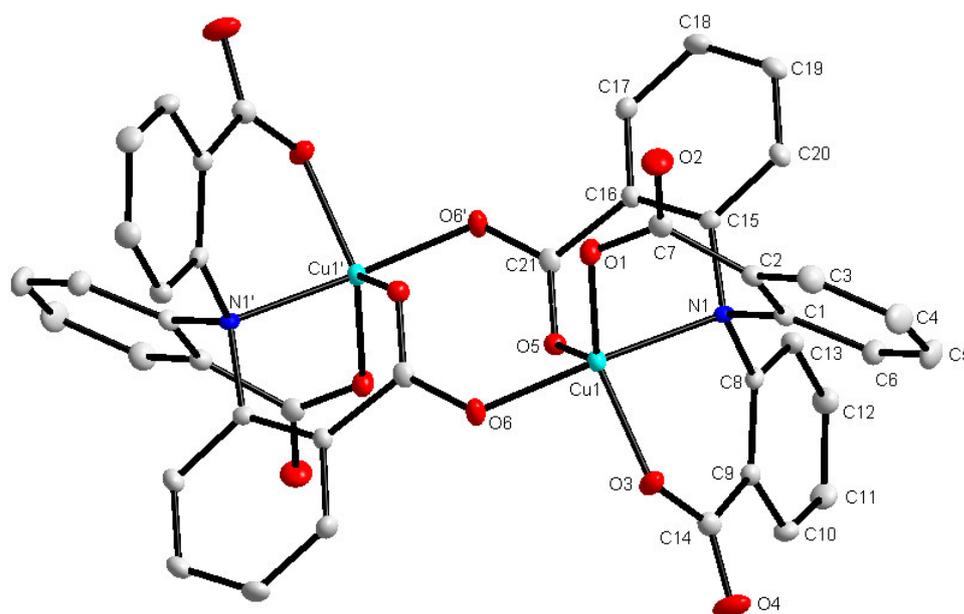


Abb. 4.3: Struktur von $[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2^{2-}$, Wasserstoffatome, Triethylammoniumionen sowie Lösungsmittelmoleküle wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1-N1	2.092(2)	N1-Cu1-O1	89.34(6)
Cu1-O1	1.929(2)	N1-Cu1-O3	89.67(6)
Cu1-O3	1.956(2)	N1-Cu1-O5	81.96(6)
Cu1-O5	2.091(2)	N1-Cu1-O6	172.29(6)
Cu1-O6	1.952(2)	O1-Cu1-O3	132.63(7)
		O1-Cu1-O5	115.98(6)
		O5-Cu1-O3	110.73(6)
		C1-N1-C8	113.14(2)
		C8-N1-C15	110.78(2)
		C1-N1-C15	112.55(2)

4.4 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Aus einer wässrigen Lösung von 2,2',2''-Nitrotribenzoesäure (H_3L^1), die mit Calciumhydroxid deprotoniert wurde, und Kupfer(II)perchlorat wurden aus einer gelben Lösung nach einigen Tagen blau-grüne Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**10**) erhalten.

4.4.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0459$ bzw. $wR_2 = 0.1105$ für $l > 2\sigma(l)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. CCDC-230892 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **10**.

Tab. 4.3: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **10**

CCDC	230892
Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{158}\text{Cu}_9\text{N}_6\text{O}_{84}$
Molmasse (g mol^{-1})	3666.52
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	10.6834(18)
b (Å)	22.256(4)
c (Å)	32.307(5)
α (°)	106.506(3)
β (°)	98.928(3)
γ (°)	94.470(4)
V (Å ³)	7215(2)
Z	2
D_c (g cm^{-3})	1.687
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.413
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.30 \times 0.28 \times 0.20$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	106(2)
Indizes	$-15 \leq h \leq 15; -32 \leq k \leq 31; 0 \leq l \leq 48$
Gemessene Reflexe	124916
Symmetrieunabhängige Reflexe	48736
Daten / Restraints / Parameter	48736 / 0 / 2583
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.042
R_1 ($l > 2\sigma(l)$)	0.0459
wR_2 ($l > 2\sigma(l)$)	0.1105
R_1 (alle Daten)	0.0654
wR_2 (alle Daten)	0.1171
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0561P)^2 + 6.97P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	2.350, -1.378

4.4.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur des zweiten Kupferkomplexes **10** ist komplizierter als die zuvor beschriebene Struktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) und enthält „freie“ Kupferionen, was möglicherweise auf die Verwendung von

Calciumhydroxid statt Triethylamin als Base und einer damit verbundenen Konkurrenzkoordination von Calcium zu H_3L^1 zurückgeführt werden kann. Der Komplex enthält außerdem einen hohen Wasseranteil (25 Solvat-Wassermoleküle). Ein Ausschnitt des Komplexes ist als Ellipsoidplot in Abb. 4.4 dargestellt, wobei aufgrund der besseren Übersicht, nur ein Teil der Komplexmoleküle dargestellt sind und die Solvat-Wassermoleküle und Aryl-Wasserstoffatome weggelassen wurden. Es liegen insgesamt drei verschiedene Komplexmoleküle vor. Die Elementarzelle enthält vier $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Anionen, ein $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kation und ein $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2^{3+}$ -Kation. In allen sechs $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Einheiten ist das Kupferatom trigonal-bipyramidal koordiniert und enthält ein

axiales Wassermolekül, und ist leicht verzerrt mit τ -Werten von 0.79 für Cu4, 0.59 für Cu6 und einem Durchschnittswert von 0.53 für Cu1, Cu2, Cu3 und Cu5. Auffällig ist, dass die Winkel zwischen Cu1 und den drei äquatorialen Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen (O1, O3, O5) stark variieren. Der Winkel O5-Cu1-O3 beträgt 105.5° , der Winkel O1-Cu1-O5 114.1° und der Winkel O3-Cu1-O1 sogar 140.3° , was einer deutlichen Abweichung von den idealen 120° entspricht. Ähnliche Verzerrungen treten auch bei den anderen $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Einheiten (Cu6 und Cu4) auf.

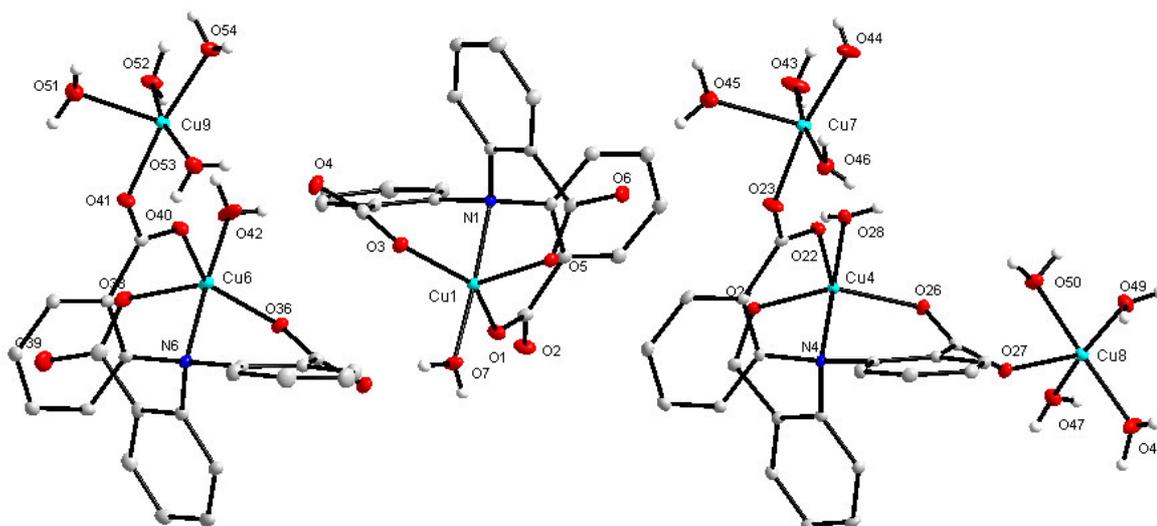


Abb. 4.4: Ausgewählte Koordinationseinheiten aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Um den Ladungsausgleich in der Struktur herzustellen, treten zusätzlich ein bzw. zwei $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Einheiten auf, die aber nicht unkoordiniert vorliegen, sondern an die Carboxylat-Sauerstoffatome des Liganden $(\text{L}^1)^{3-}$ in $[\text{Cu}6(\text{L}^1)]^-$ und $[\text{Cu}4(\text{L}^1)]^-$ gebunden sind. Sie weisen eine quadratisch-pyramidale Geometrie auf. Im

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **10**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1-N1	2.096(2)	N1-Cu1-O7	176.53(7)
Cu1-O1	1.919(2)	O1-Cu1-O3	140.29(7)
Cu1-O3	1.955(2)	O3-Cu1-O5	105.50(7)
Cu1-O5	2.123(2)	O1-Cu1-O5	114.10(7)
Cu1-O7	1.965(2)	N4-Cu4-O28	179.35(8)
Cu4-N4	2.056(2)	O22-Cu4-O26	112.72(6)
Cu4-O22	2.107(2)	O24-Cu4-O22	110.79(6)
Cu4-O24	1.954(2)	O26-Cu4-O24	136.48(7)
Cu4-O26	1.968(2)	N6-Cu6-O42	176.52(8)
Cu4-O28	1.976(2)	O36-Cu6-O40	141.37(7)
Cu6-N6	2.061(2)	O40-Cu6-O38	104.54(7)
Cu6-O36	1.940(2)	O38-Cu6-O36	114.09(7)
Cu6-O38	2.093(2)		
Cu6-O40	1.984(2)		
Cu6-O42	1.945(2)		

$[\text{Cu}6(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kation ist das peripher gelegene $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kation über ein äquatoriales Sauerstoffatom gebunden. Wohingegen im $[\text{Cu}4(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2^{3+}$ -Kation eines der peripheren $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kationen äquatorial und das andere axial an den Liganden

(L¹)³⁻ gebunden ist. Die Cu-N-Abstände variieren innerhalb der verschiedenen Koordinationseinheiten. Für die vier [Cu(L¹)(H₂O)]⁻-Einheiten kann ein gemittelter Wert von 2.079 Å (2.069, 2.071, 2.081 und 2.096 Å) angegeben werden. Im [Cu₆(L¹)(H₂O)]⁺ [Cu(H₂O)₄]⁺-Kation beträgt der Cu-N-Abstand 2.061 Å und der kürzeste Cu-N-Abstand liegt in der [Cu₄(L¹)(H₂O)][Cu(H₂O)₄]₂³⁺-Einheit mit 2.056 Å vor. Die zentralen Stickstoffatome sind wie in **9** auch hier mit gemittelten C-N-C-Winkeln von 112.2° für N1, 111.5 ° für N4 und 111.8° für N6 stark pyramidalisiert.

4.5 Kristallstruktur von (HNEt₃)₃[Ni(L¹)₂](ClO₄)·H₂O (**11**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H₃L¹), die mit Triethylamin deprotoniert wurde, und Nickel(II)perchlorat in Acetonitril erhielt man nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle der Verbindung (HNEt₃)₃[Ni(L¹)₂](ClO₄)·H₂O (**11**).

4.5.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Struktur von (HNEt₃)₃[Ni(L¹)₂](ClO₄)·H₂O (**11**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen R₁ = 0.0363 bzw. wR₂ = 0.0793 für I > 2σ(I). Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. CCDC-230893 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **11**.

Tab. 4.5: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **11**

CCDC	230893
Summenformel	C ₆₀ H ₇₄ Ni ₂ N ₅ O ₁₇ Cl
Molmasse (g mol ⁻¹)	1290.11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a (Å)	10.1012(6)
b (Å)	24.7492(1)
c (Å)	24.1107(1)
α (°)	90
β (°)	95.656(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	5998.2(6)
Z	4
D _c (g cm ⁻³)	1.429
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.747
Kristalldimensionen (mm ³)	0.60 × 0.17 × 0.05
Wellenlänge, Mo Kα (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	-15 ≤ h ≤ 15; 0 ≤ k ≤ 36; -34 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe	38681
Symmetrieunabhängige Reflexe	18096
Daten / Restraints / Parameter	18096 / 2 / 1063
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.026
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0363
wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0793
R ₁ (alle Daten)	0.0501
wR ₂ (alle Daten)	0.0865
Wichtungsfaktor	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0400P) ² + 2.15P]
	P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å ⁻³)	0.0850, -0.544

4.5.2 Strukturbeschreibung

Der dimere Nickel(II)-Komplex **11** ähnelt dem zuvor beschriebenen Kupferkomplex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} **9** (Abb. 4.5). Allerdings ist der Komplex nicht zentrosymmetrisch und die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Nickelatoms ist noch stärker ausgeprägt, was mit $\tau = 0.66$ für Ni1 und 0.62 für Ni2 quantifiziert werden kann. Für Ladungsneutralität im Komplex sorgen drei Triethylammoniumionen und ein Perchloratanion. Die Abstände zwischen den Nickelatomen und den zentralen Stickstoffatomen betragen für Ni1-N1 $2.177(2)$ Å und Ni2-N2 $2.164(2)$ Å, und sind somit etwas länger als in den zuvor beschriebenen Strukturen. Außerdem sind auch hier die Triphenyl-Stickstoffatome stark pyramidalisiert, was gemittelte C-N-C-Winkel von 112.9° für N1 und 113.0° für N2 belegen.$

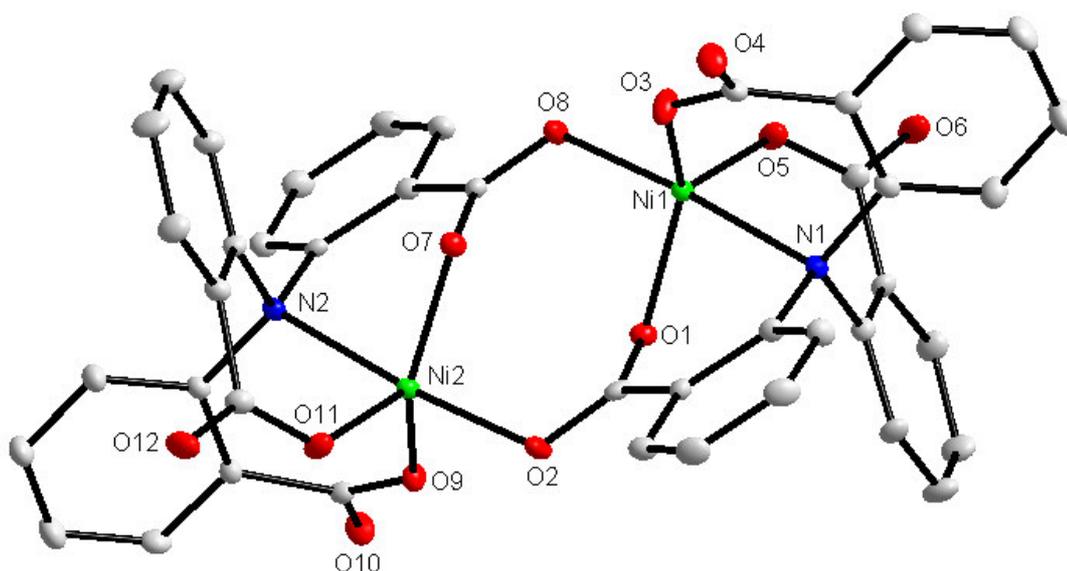


Abb. 4.5: Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Ni}(\text{L}^1)]_2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**), Wasserstoffatome, das Triethylammoniumion, das Perchloratanion sowie Lösungsmittelmoleküle wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen

Tab. 4.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **11**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Ni1-N1	2.177(2)	N1-Ni1-O8	174.00(7)
Ni2-N2	2.164(2)	N2-Ni2-O2	173.85(7)
Ni1-O1	1.996(2)	N1-Ni1-O1	82.87(6)
Ni1-O3	1.942(2)	O1-Ni1-O3	134.30(7)
Ni1-O5	1.931(2)	O3-Ni1-O5	116.65(8)
Ni1-O8	2.032(2)	O1-Ni1-O5	108.37(7)
Ni2-O2	2.033(2)	N2-Ni2-O9	90.30(6)
Ni2-O7	2.005(2)	O7-Ni2-O9	136.76(7)
Ni2-O9	1.950(2)	O9-Ni2-O11	111.12(7)
Ni2-O11	1.932(2)	O7-Ni2-O11	111.37(7)

4.6 Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1), die mit Calciumhydroxid deprotoniert wurde, und Cobalt(II)perchlorat in Wasser konnten nach mehreren Tagen violette Kristalle des Komplexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**12**) erhalten werden.

4.6.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die trigonale Zelle von **12** enthält drei Moleküle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0407$ bzw. $wR_2 = 0.1123$ für $l > 2\sigma(l)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. CCDC-230894 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **12**.

4.6.2 Strukturbeschreibung

Der monomere Cobaltkomplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**12**) enthält drei Formeleinheiten. Es liegen zwei $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Anionen vor, deren Ladung durch ein $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation ausgeglichen wird, sowie acht weitere Wassermoleküle. In Abbildung 4.6 ist die Struktur von **12** mit Atombezeichnungen als Ellipsoidplot dargestellt. Das Komplexanion $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ enthält eine C_3 -Achse, die durch das Co1-Atom und das zentrale N1-Atom verläuft, was zu einer Fehlordnung der Wasserstoffatome am axial koordinierten Wassermolekül (O3)

Tab. 4.7: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **12**

CCDC	230894
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_3\text{N}_2\text{O}_{26}$
Molmasse (g mol^{-1})	1177.64
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3
a (Å)	13.432(3)
b (Å)	13.432(3)
c (Å)	22.508(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	3517(2)
Z	3
D_c (g cm^{-3})	1.668
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.146
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.25 \times 0.25 \times 0.13$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	106(2)
Indizes	$-19 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 20; 0 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	19970
Symmetrieunabhängige Reflexe	2711
Daten / Restraints / Parameter	2711 / 0 / 145
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.063
R_1 ($l > 2\sigma(l)$)	0.0407
wR_2 ($l > 2\sigma(l)$)	0.1123
R_1 (alle Daten)	0.0442
wR_2 (alle Daten)	0.1160
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0638P)^2 + 12.94P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	1.075, -1.656

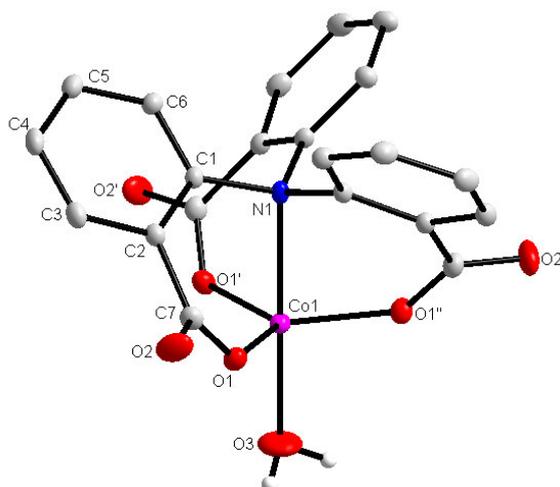


Abb. 4.6: Struktur von $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$

führt. Das Co1-Atom ist äquatorial von drei Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen, sowie dem axialen N1 und einem weiteren axialen Wassermolekül koordiniert und nimmt die Geometrie einer trigonalen Bipyramide ein. Der

Co1-N1 Abstand beträgt 2.26 Å und der Co1-O3 Abstand 2.09 Å. Die Pyramidalisierung des Stickstoffatoms ist verringert, was durch einen gemittelten C-N-C-Winkel von 113.06° belegt wird. Das Auftreten eines freien $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kations kann wie in **10** auf Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Base zurückgeführt werden.

Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **12**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Co1-N1	2.261(1)	N1-Co1-O3	180.00(1)
Co1-O1	1.945(1)	O1-Co1-O1'	119.74(1)
Co1-O3	2.085(3)	N1-Co1-O1	87.07(4)
		O1-Co1-O3	92.93(4)

4.7 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**13**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure H_3L^1 , die mit Calciumhydroxid deprotoniert wurde, und Zink(II)perchlorat in Wasser konnten nach mehreren Tagen farblose Einkristalle des Komplexes $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**13**) erhalten werden.

4.7.1 Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die trigonale Zelle von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**13**) enthält drei Moleküle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0442$ bzw. $wR_2 = 0.1339$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. CCDC-230895 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **13**.

Tab. 4.9: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **13**

CCDC	230895
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Zn}_3\text{N}_3\text{O}_{26}$
Molmasse (g mol^{-1})	1196.96
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3
a (Å)	13.433(3)
b (Å)	13.433(3)
c (Å)	22.527(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	3520(2)
Z	3
D_c (g cm^{-3})	1.694
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.618
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.23 \times 0.21 \times 0.12$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	106(2)
Indizes	$-19 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 20; 0 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	15538
Symmetrieunabhängige Reflexe	2715
Daten / Restraints / Parameter	2715 / 0 / 138
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.118
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0442
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1339
R_1 (alle Daten)	0.0473
wR_2 (alle Daten)	0.1367
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0757P)^2 + 17.62P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	0.990, -1.963

4.7.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**13**) ist dem zuvor beschriebenen Cobaltkomplex **12** sehr ähnlich. Es liegen pro Formeleinheit zwei $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Anionen vor, deren Ladung durch ein $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation ausgeglichen wird, sowie acht weitere Wassermoleküle. In Abb. 4.7 ist der Komplex mit Atombezeichnungen als Ellipsoidplot dargestellt. Das Komplexanion enthält eine C_3 -Achse, die durch das zentrale Zn1-Atom und das N1-Atom verläuft, wodurch es zu einer Fehlordnung von O3 kommt. Signifikante Unterschiede der beiden Strukturen sind der längere Zn1-N1-Abstand von 2.33 Å (2.26 Å in **12**) und ein kürzerer Zn1-O3-Abstand von 2.073 Å (2.085 Å in **12**). Offenbar wird diese Vergrößerung des Zn1-N1-Abstandes durch eine Verkürzung des Zn1-O3-Abstandes kompensiert. Außerdem nimmt die Planarisierung des Stickstoffatoms zu, der gemittelte C-N1-C-Winkel beträgt 113.81°.

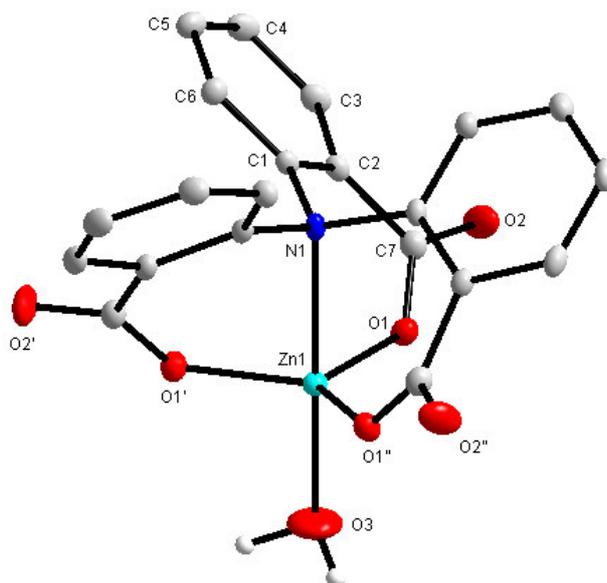


Abb. 4.7: Struktur von $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$

Tab. 4.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Zn1-N1	2.327(1)	N1-Zn1-O3	180.00(1)
Zn1-O1	1.935(1)	O1-Zn1-O1'	119.57(1)
Zn1-O3	2.073(3)	N1-Zn1-O1	86.21(1)
		O1-Zn1-O3	93.79(1)

4.8 Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure H_3L^1 , die mit Triethylamin deprotoniert wurde, und Eisen(II)perchlorat in Acetonitril unter einer Stickstoff-Atmosphäre kristallisieren nach einigen Tagen gelb-orange Kristalle der Verbindung $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**) aus.

4.8.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die triklone Zelle von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**) enthält ein Molekül. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0474$ bzw. $wR_2 = 0.1143$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. CCDC-200180 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **14**.

Tab. 4.11: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **14**

CCDC	200180
Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$
Molmasse (g mol^{-1})	1146.84
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	10.5263(6)
b (Å)	11.9071(7)
c (Å)	12.9073(7)
α (°)	95.245(1)
β (°)	110.655(1)
γ (°)	113.004(1)
V (Å ³)	1343.1(1)
Z	1
D_c (g cm^{-3})	1.418
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.610
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.38 \times 0.23 \times 0.04$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-15 \leq h \leq 14; -17 \leq k \leq 17; 0 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	20922
Symmetrieunabhängige Reflexe	8868
Daten / Restraints / Parameter	8868 / 0 / 465
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.050
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0474
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1143
R_1 (alle Daten)	0.0639
wR_2 (alle Daten)	0.1238
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0512P)^2 + 1.57P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	1.078, -0.587

4.8.2 Strukturbeschreibung

Im dimeren, zentrosymmetrischen Eisen(II)-Komplex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**) (Abb. 4.8) ist das Fe^{II} -Ion

trigonal-bipyramidal koordiniert und den zuvor beschriebenen Kupfer- und Nickel-Komplexen **9** und **11** sehr ähnlich, allerdings besitzt der Komplex eine idealere C_3 -Symmetrie als in **9** und **11**, was mit $\tau = 0.97$ quantifiziert werden kann. Der Koordinationspolyeder ist leicht tetraedrisch verzerrt, was zu einer relativ langen Fe-N Bindung von 2.43 Å und vier kurzen Fe-O Bindungen (1.96 – 2.07 Å) führt. Der Winkel zwischen den axialen O-Fe-O Atomen beträgt im Durchschnitt 117.4°. Die hier beobachtete lange Fe-N-Bindung ist um 0.34 Å länger, als die kürzeste Metall-N-Bindung in den bisher beschriebenen $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ -Komplexen, während die Metall-O-Bindungslängen zu den axialen O-Donoren in einem engen Bereich von 1.95-2.09 Å liegen. Die Planarisierung des Stickstoffatoms nimmt weiter zu, was durch einen gemittelten C-N-C-Winkel von 114.18° beschrieben wird.

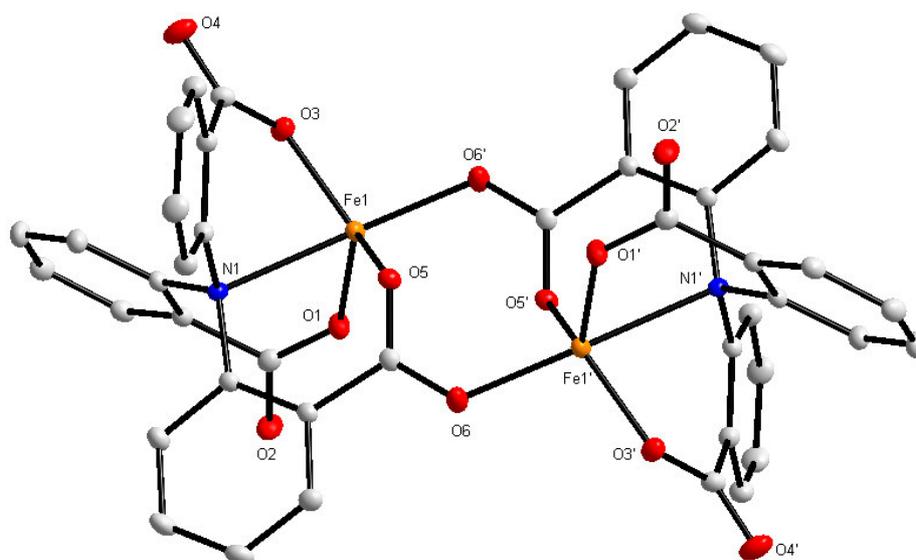


Abb. 4.8: Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**)

Tab. 4.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **14**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Fe1-N1	2.430(1)	N1-Fe1-O6'	169.53(5)
Fe1-O1	2.007(1)	O1-Fe1-O3	112.79(6)
Fe1-O3	1.956(2)	O3-Fe1-O5	127.85(5)
Fe1-O5	2.003(1)	O5-Fe1-O1	111.49(6)
Fe1-O6'	2.073(1)	N1-Fe1-O1	81.18(5)
		N1-Fe1-O5	77.26(5)
		N1-Fe1-O3	83.64(5)
		O1-Fe1-O6'	106.38(6)
		O5-Fe1-O6'	93.04(5)
		O3-Fe1-O6'	99.60(5)

4.9 Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoесäure (H_3L^1), die mit Triethylamin deprotoniert wurde, und Eisen(III)perchlorat in Acetonitril konnten nach einigen Tagen orangefarbene Einkristalle der Verbindung $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**) erhalten werden.

4.9.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die trigonale Zelle von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**) enthält zwei Moleküle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0398$ bzw. $wR_2 = 0.1156$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.13 aufgelistet. CCDC-230896 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **15**.

Tab. 4.13: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **15**

CCDC	230896
Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{13}$
Molmasse (g mol^{-1})	1080.73
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P-3c1
a (Å)	10.1761(4)
b (Å)	10.1761(4)
c (Å)	28.3091(1)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	2538.7(2)
Z	2
D_c (g cm^{-3})	1.414
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.641
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.30 \times 0.26 \times 0.15$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-15 \leq h \leq 0; 0 \leq k \leq 15; 0 \leq l \leq 42$
Gemessene Reflexe	28370
Symmetrieunabhängige Reflexe	2952
Daten / Restraints / Parameter	2952 / 0 / 106
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.122
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0398
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1156
R_1 (alle Daten)	0.0499
wR_2 (alle Daten)	0.1220
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0697P)^2 + 0.65P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	0.434, -0.366

4.9.2 Strukturbeschreibung

$(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**) ist ein dimerer Eisen(III)-Komplex der aus Acetonitril kristallisiert und sich stark von den bisher beschriebenen Komplexen von H_3L^1 unterscheidet (Abb. 4.9). Er besitzt eine C_3 -Achse, die durch die Stickstoff- und Eisenatome verläuft und beinhaltet einen verbrückenden Oxo-Liganden, der vermutlich aus Wasserspuren (von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gebildet wurde. Die Bildung der Fe(III)-O-Fe(III)-Einheit wird durch die hohe Lewisacidität von Eisen(III) unterstützt und tritt oft in Eisen(III)-Komplexen auf.^[125] In **15** weicht die Koordination des Eisenatoms von der idealen trigonalen-Bipyramide ab, die Fe-N-Bindung ist auf 2.56 Å deutlich verlängert, während die äquatorialen Fe-O Bindungen mit 1.905 Å, und die axiale Fe-O Bindung mit 1.77 Å relativ kurz sind. Die äquatoriale FeO_3 -Einheit ist nicht planar sondern mit einem O-Fe-O-Winkel von 115.6° stark verzerrt, die Eisenkoordinationssphäre könnte alternativ als tetraedrisch mit einer zusätzlichen schwachen Fe-N-Interaktion beschrieben werden.

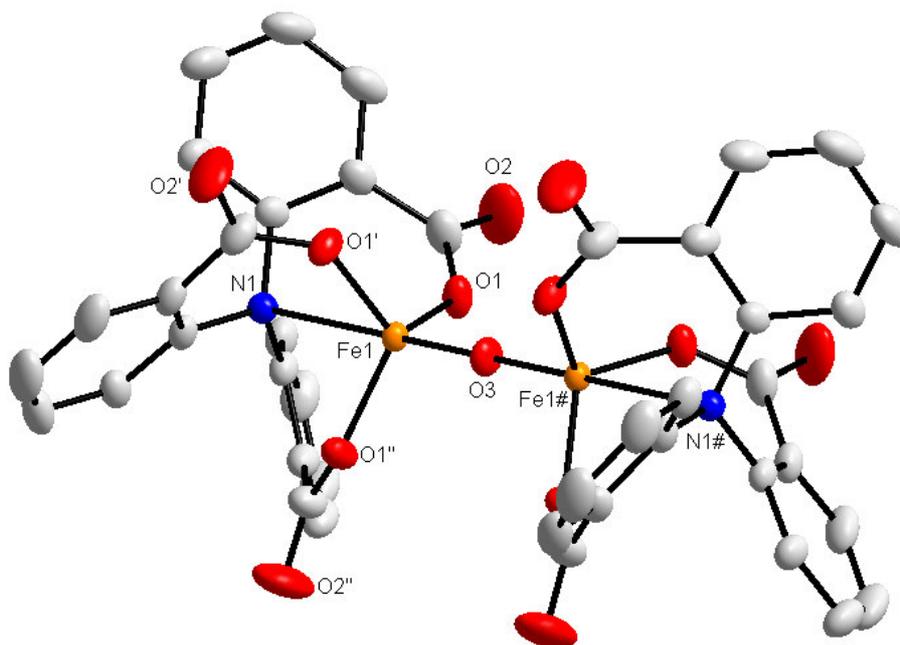


Abb. 4.9: Kristallstruktur von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**)

Tab. 4.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **15**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Fe1-N1	2.562(1)	O3-Fe1-N1	180.00(1)
Fe1-O1	1.905(1)	Fe1-O3-Fe1#	180.00(1)
Fe1-O3	1.769(1)	O1-Fe1-O1'	115.64(2)
		N1-Fe1-O1	77.78(2)
		O1-Fe1-O3	102.22(3)

4.10 Kristallstruktur von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrotrimesic acid (H_3L^1), die mit Natriumhydroxid deprotoniert wurde, und Eisen(III)perchlorat erhielt man nach einigen Tagen dunkelgrüne Kristalle der Verbindung $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**).

4.10.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die trikline Zelle von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**) enthält zwei Moleküle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0352$ bzw. $wR_2 = 0.0929$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.15 aufgelistet. CCDC-200179 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **16**.

4.10.2 Strukturbeschreibung

In wässriger Lösung bildet der Ligand H_3L^1 und Eisen(III)ionen einen oktaedrischen Komplex **16** (Abb. 4.10). Die zuvor in **15** beschriebene Oxo-Brücke scheint in Wasser instabil zu sein und die trigonal-bipyramidale Koordination wird zugunsten einer oktaedrischen Koordination der drei Carboxylatgruppen und dreier weiterer Wassermoleküle aufgegeben. Die Fe-O(Carboxylat)-Bindungen sind mit 1.912 Å etwas länger als in der zuvor beschriebenen Verbindung **15** (Fe-O 1.905 Å). Der Fe-N-Abstand beträgt 3.29 Å und es liegt keine koordinative Bindung mehr vor.

Tab. 4.15: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **16**

CCDC	200179
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{FeNO}_{14}$
Molmasse (g mol^{-1})	574.29
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	8.5867(10)
b (Å)	10.2031(12)
c (Å)	15.455(2)
α (°)	74.869(2)
β (°)	81.900(2)
γ (°)	75.801(2)
V (Å ³)	1262.8(3)
Z	2
D_c (g cm^{-3})	1.510
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.669
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.36 \times 0.23 \times 0.08$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	190(2)
Indizes	$-12 \leq h \leq 12; -14 \leq k \leq 14; 0 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	22077
Symmetrieunabhängige Reflexe	8334
Daten / Restraints / Parameter	8334 / 0 / 446
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.053
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0352
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0929
R_1 (alle Daten)	0.0443
wR_2 (alle Daten)	0.0990
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0467P)^2 + 0.53P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	0.819, -0.450

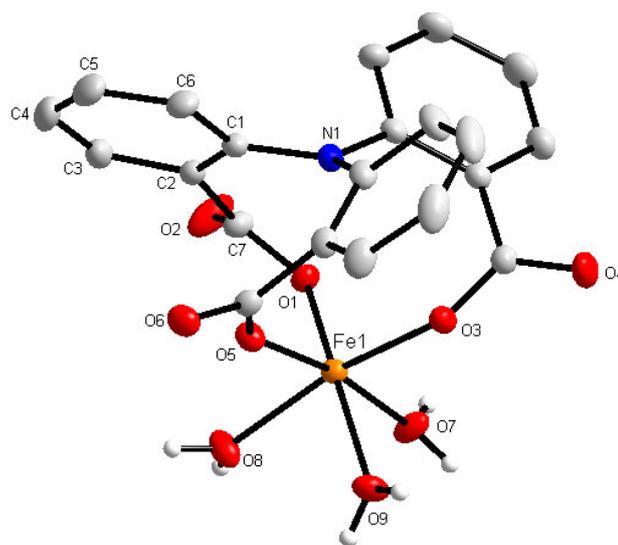


Abb. 4.10: Struktur von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**)

Tab. 4.16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Fe1---N1	3.292(3)	O1-Fe1-O3	100.32(4)
Fe1-O1	1.912(1)	O1-Fe1-O5	99.38(4)
Fe1-O3	1.941(1)	O3-Fe1-O5	95.57(4)
Fe1-O5	1.961(1)	O1-Fe1-O9	166.18(4)
Fe1-O7	2.051(1)	O8-Fe1-O3	168.69(5)
Fe1-O8	2.075(1)	O7-Fe1-O5	170.73(4)
Fe1-O9	2.038(1)		

4.11 Vergleichende Strukturbetrachtung der Komplexe von $\mathbf{H_3L^1}$

Um den Einfluss der Ionenradien der Metallionen und d-Elektronen-Besetzung auf die M-N-Bindungslänge zu verstehen, sollen im folgenden die beschriebenen Übergangsmetallkomplexe von $\mathbf{H_3L^1}$ mit einem ähnlichen literaturbekannten tripodalen Liganden mit einem normalen axialen N-Donor verglichen und die strukturellen Unterschiede dargestellt werden. Als Vergleichsligand eignet sich Tris(2-*N,N*-Dimethylaminoethyl)amin (Me_6tren), der auch über ein zentrales Stickstoffatom mit aliphatischen Substituenten verfügt, allerdings enthält Me_6tren als äquatoriale Donoren keine Sauerstoffatome, sondern *N,N*-dimethylsubstituierte Amine (Abb. 4.11). Von Me_6tren sind zahlreiche Komplexe der Form $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{MBr}]^+$ mit den Übergangsmetallen Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} und Zn^{II} kristallographisch charakterisiert worden.^[126-128] All diese Komplexe zeigen C_3 -Symmetrie und sind isostrukturell.

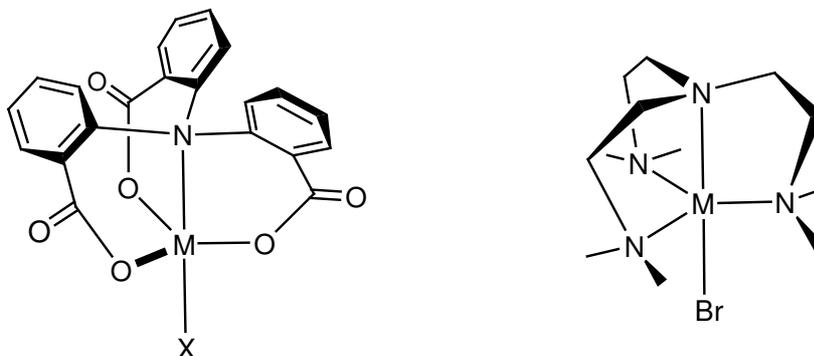


Abb. 4.11: Strukturen der Komplexe $[(\mathbf{L^1})\text{MX}]^-$ (links) und $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{MBr}]^+$ (rechts)

In $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{MBr}]^+$ -Komplexen koordiniert das Stickstoffatom axial an das Metallion und ein Bromidion an der zweiten axialen Position. Die axialen M-N Abstände von $\mathbf{H_3L^1}$ - und Me_6tren -Komplexen sind in Tabelle 4.17 dargestellt, außerdem sind die gemittelten C-N-C Winkel von $[\text{M}(\mathbf{L^1})]^-$ aufgeführt und geben den Grad der Pyramidalisierung des zentralen Stickstoffatoms wieder. In Abbildung 4.12 sind die axialen M-N Abstände in den Komplexen $[\text{M}(\mathbf{L^1})]^-$ (●) und $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{MBr}]^+$ (▲) grafisch dargestellt, zusätzlich sind die effektiven Ionenradien (○) der sechsfachkoordinierten *High-Spin* Metallionen enthalten.

Tab. 4.17: Ausgewählte M-N_{ax} Bindungsabstände in [M(L¹)]⁻ und [(Me₆tren)MBr]⁺ in [Å] und gemittelte C-N-C Winkel in [M(L¹)]⁻ in [°]

	Mn ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}
M-N _{ax} in [M(L ¹)] ⁻	–	2.56	2.43	2.26	2.17	2.09 ^a	2.33
M-N _{ax} in [(Me ₆ tren)MBr] ⁺	2.19	–	2.21	2.15	2.10	2.07	2.19
C-N-C Winkel ^b in [M(L ¹)] ⁻	–	115.3	114.2	113.1	112.9	112.1	113.8

a: gemittelter Wert (Bereich: 2.069 – 2.096 Å); b gemittelt

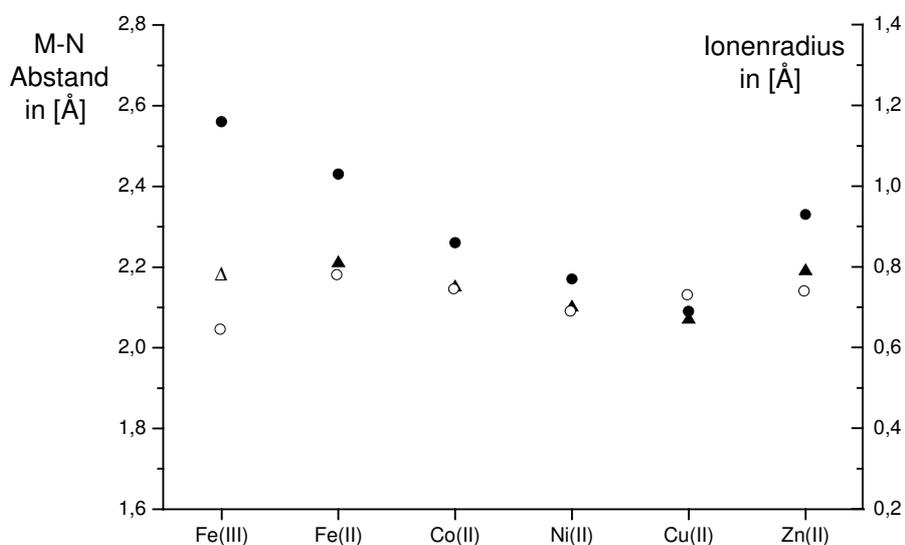


Abb. 4.12: Darstellung der M-N_{ax}-Abstände in den Komplexen [M(L¹)]⁻ (●), [(Me₆tren)MBr]⁺ (▲) und effektive Ionenradien (○) von sechsfachkoordinierten High-Spin Metallionen in [Å]. (Δ) zeigt den M-N_{ax}-Abstand im trigonal-bipyramidalen Fe^{III}-Komplex [Fe^{III}{N(CH₂-o-C₆H₄O)₃}(1-Methylimidazol)].

In den (Me₆tren)-Komplexen korreliert die Veränderung des M-N-Abstandes gut mit der Änderung der einzelnen Ionenradien. In der Reihe Mn^{II} bis Zn^{II} ändert sich der M-N_{ax}-Abstand nur um 0.14 Å. Da von (Me₆tren) kein Fe(III)-Komplex bekannt ist, wurde der trigonal-bipyramidale Komplex [Fe^{III}{N(CH₂-o-C₆H₄O)₃}(1-Methylimidazol)] in Abb. 4.12 miteinbezogen. In diesem Komplex wird das Eisenatom von drei äquatorialen Phenolatdonoren und einem axialen N-Donor des tripodalen Liganden koordiniert, zusätzlich bindet noch ein zweiter axialer Imidazol-Stickstoff-Donor an das Fe-Atom; der M-N-Abstand beträgt 2.19 Å.^[129] Nur der Kupferkomplex von H₃L¹ weist einen ähnlichen M-N-Abstand (2.09 Å) wie im Me₆tren-Komplex (2.07 Å) auf; auch im Nitrilotriacetat-Komplex [(nta)Cu(OH₂)]⁻ beträgt der M-N-Abstand 2.09 Å.^[130] In den anderen Komplexen von [M(L¹)]⁻ sind die M-N-Abstände (Ni: +0.07 Å, Co: +0.11 Å, Zn: +0.14 Å und Fe^{II}: +0.22 Å) deutlich länger als in den [(Me₆tren)MBr]⁺-Komplexen und variieren insgesamt um 0.47 Å.

Allgemein wird eine Verlängerung des M-N-Abstandes mit abnehmender Zahl der d-Elektronen in der Reihenfolge Cu^{II} d^9 (M-N 2.09 Å) bis Fe^{III} d^5 (M-N 2.56 Å) beobachtet, während im d^{10} Zn^{II} -Komplex der M-N-Abstand mit 2.33 Å relativ lang ist. Bislang wurde für Komplexe eines einzelnen mehrzähligen Liganden mit festgelegter Koordinationsgeometrie und *Spin*-Zustand der Metallionen eine starke Variation des Bindungsabstandes zwischen einem Brückenkopf-Stickstoffatom und einem Übergangsmetallion von 0.47 Å nicht beobachtet. Der Bindungsabstand M-N_{ax} in $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{MBr}]^+$ -Komplexen verändert sich von Mn^{II} – Zn^{II} nur um 0.14 Å. In oktaedrischen Komplexen eines fünfzähligen, tetrapodalen Liganden, verändert sich der Bindungsabstand zwischen einem Brückenkopf-Pyridinatom und dem Metallatom von Mn^{II} – Zn^{II} von 2.07 bis 2.27 Å, was einer Änderung von 0.20 Å entspricht.^[131] Zusätzlich stellt der oktaedrische Fe^{III} -Komplex **16** ein seltenes Beispiel dar, in dem ein Stickstoffbrückenkopfatom in einem tripodalen Liganden nicht an das Metallion koordiniert und den M-N-Abstand auf 3.29 Å verlängert.

Man kann die M-N-Abstände wie bei einem "Molekularen Schalter" in drei Zustände einteilen: Einen "On"-Zustand, bei dem eine sehr kurze M-N Bindung (2.09 – 2.33 Å) vorliegt, wie in den Cu-, Ni-, Co- und Zn-Komplexen **9**, **10**, **11**, **12** und **13** von H_3L^1 , einen "Intermediate"-Zustand, in dem die Bindung relativ lang ist wie im Falle der Eisenkomplexe **14** (2.43 Å) und **15** (2.56 Å) und einen "Off"-Zustand, in dem keine Bindung mehr vorliegt, wie im oktaedrischen Fe^{III} -Komplex **16** (3.29 Å) (Abb. 4.13).

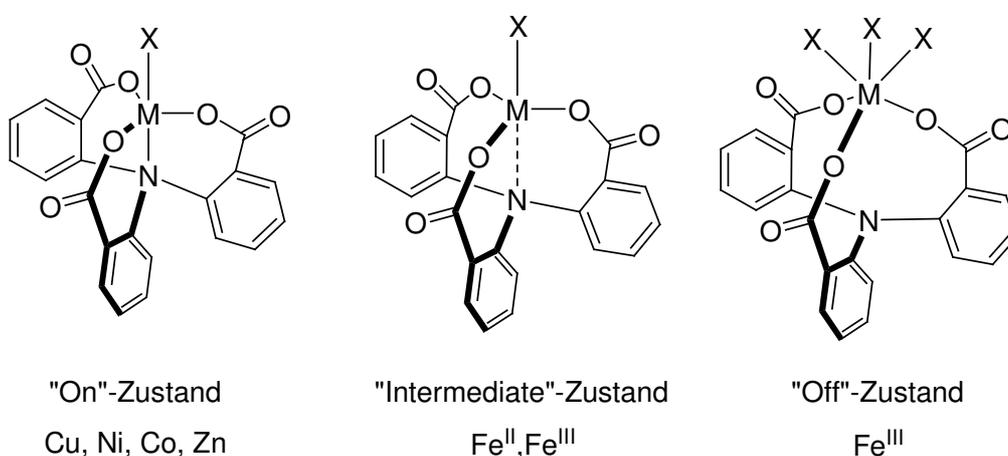


Abb. 4.13: Darstellung der drei verschiedenen möglichen Koordinationszustände "On", "Intermediate" und "Off" in Komplexen von $(\text{L}^1)^{3-}$

4.12 Magnetische Eigenschaften der Komplexe

Die *High-Spin* Zustände der Komplexe $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Ni}(\text{L}^1)]_2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**) und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**12**) wurden über Messungen des effektiven magnetischen Moments bei Raumtemperatur bestätigt. Sie betragen $\mu_{\text{eff}} = 2.61 \mu_{\text{B}}$ pro Nickelatom in **11** und $\mu_{\text{eff}} = 4.55 \mu_{\text{B}}$ pro Cobaltatom in **12**. Der oxo-verbrückte Eisen(III)-Komplex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**) besitzt $\mu_{\text{eff}} = 1.65 \mu_{\text{B}}$ pro Fe^{III} -Atom bei Raumtemperatur und das magnetische Moment fällt bei 60 K auf $0.38 \mu_{\text{B}}$ ab; was für oxo-verbrückte *High-Spin* Dieisen(III)-Komplexe mit starker antiferromagnetischer Kopplung charakteristisch ist.^[125] Die äquatorialen Fe-O und axialen Fe-O(Carboxylat)-Abstände des dinuclearen Eisen(II)-Komplexes $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**) sind denen von literaturbekannten dinuclearen, trigonal-bipyramidalen Komplexen, in denen die Eisen(II)-Atome antiferromagnetisch gekoppelt sind, sehr ähnlich.^[132] Im Eisen(II)-Komplex **14** scheinen die Eisenatome antiferromagnetisch gekoppelt zu sein, aber eine genaue Untersuchung der magnetischen Eigenschaften war aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit, die vermutlich auf der Anwesenheit von Eisen(III)-Verunreinigungen beruhte, nicht möglich.

4.13 UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen

Um die Bildung der Metallkomplexe in Lösung quantitativ und qualitativ zu beschreiben, bedient man sich der photometrischen Titration. Das Prinzip basiert auf der Änderung von Absorptionen im UV/Vis-Bereich, wenn Ligand und Metallion miteinander reagieren. Erfolgt eine glatte Umwandlung von einer Spezies in eine andere (z.B. Bildung eines 1:1 Komplexes zwischen Ligand und Metallion), so sollten sich isosbestische Punkte ergeben, die darauf beruhen, dass die Absorptionsbanden des sich bildenden Komplexes intensiver werden und die Banden des freien Liganden schwächer werden. Man gibt bei einer Titration Bruchteile eines Äquivalents an Metallion zu einer Ligandlösung und misst jeweils ein Absorptionsspektrum. Überlagert man die erhaltenen Kurven und korrigiert auftretende Fehler (z.B. Volumenfehler), ergeben sich im Idealfall Schnittpunkte aller Kurven, die sogenannten isosbestischen Punkte.

Da die Komplexe in reinem Wasser nur bedingt löslich waren, wurde für die Untersuchungen in Lösung ein Methanol / Wasser-Gemisch (1:1) verwendet. Im folgenden wird das Verhalten des Liganden H_3L^1 und seiner Komplexe in diesem Medium untersucht. Ziel der Experimente war es, Informationen über die Stabilität der Komplexe und über die Koordinationsgeometrie des Metallions in Lösung zu erhalten.

Einen ersten Hinweis auf gleiche Konformationen im festen und flüssigen Zustand liefern die Farben der Komplexe **9** (gelb), **11** (schwach gelb), **12** (violett), **14** (gelb) und **16** (grün), die im festen Zustand und in Methanol / Wasser-Gemischen identisch sind.

Bei der Umsetzung von H_3L in Methanol / Wasser (1:1) bei pH = 7 (MOPS-Puffer) mit den verschiedenen Metallperchloraten sind die isosbestischen Punkte sehr gut erkennbar. Dieser Kurvenverlauf lässt auf eine glatte Umsetzung zu 1:1 Komplexen schließen (Abb. 4.14).

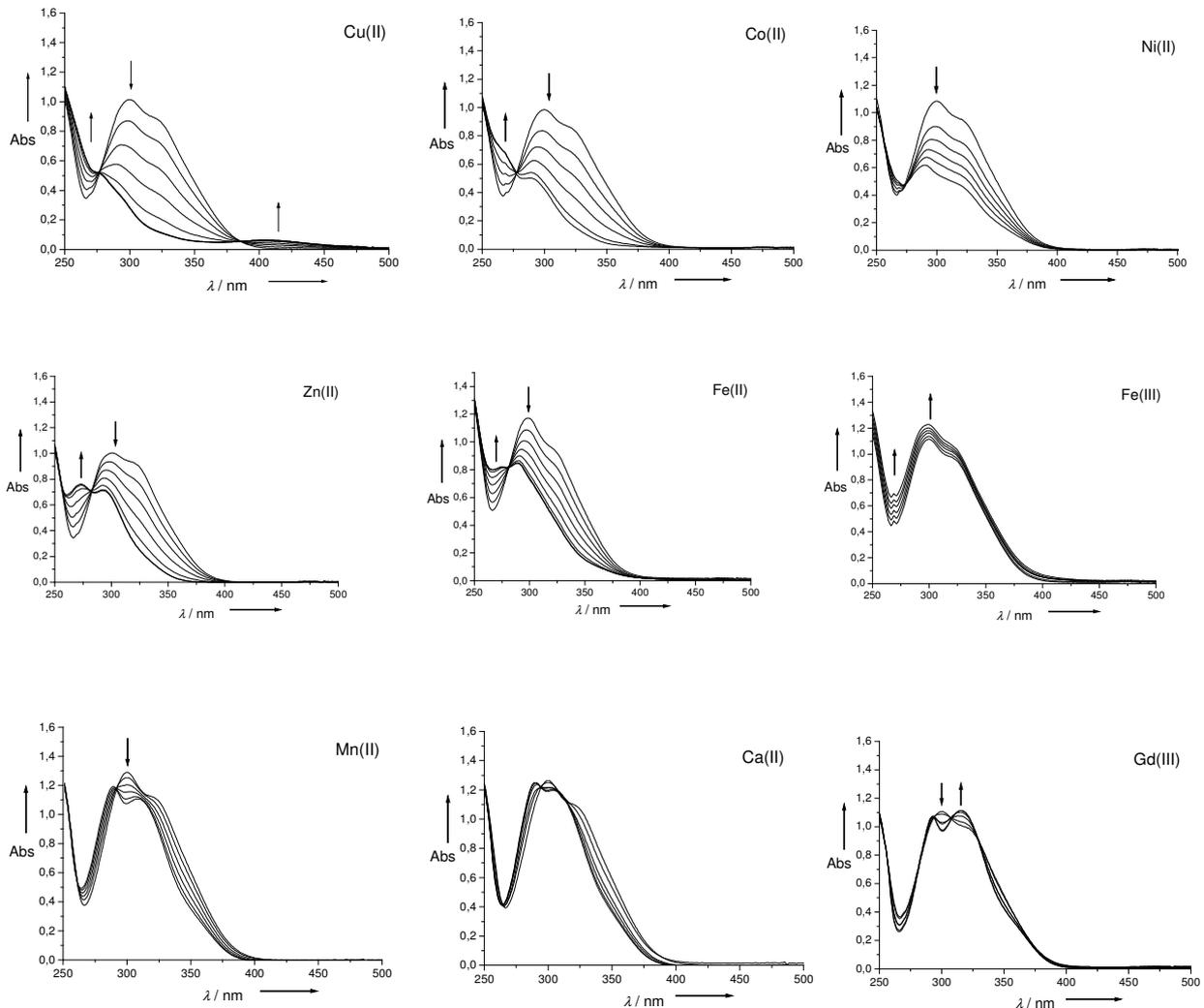


Abb. 4.14: Spektrophotometrische Titrations von H_3L^1 (0.1 mM in MeOH/H₂O, pH 7, 20 mM 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (MOPS), T = 25°C) mit Lösungen der entsprechenden Metallperchlorate in 0.2 äq. Schritten. Es wurden keine weiteren Absorptionsänderungen bei Zugaben > 1 Äquivalent Metallsalz beobachtet, ausgenommen bei der Titration mit Fe^{III}, in der die Absorption kontinuierlich zunimmt.

In den Titrations mit Cu^{II}-, Co^{II}-, Ni^{II}-, Zn^{II}- und Fe^{II}-Ionen erkennt man eine deutliche Abnahme der Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 300$ nm. Diese kontinuierliche Abnahme der Bande kann als Sonde für die Bildung einer M-N-Wechselwirkung angesehen werden. Bei Titrations mit Fe^{III}-, Mn^{II}-, Ca^{II}- und Gd^{III}-Ionen bleibt die Bande bei 300 nm bestehen und verändert sich nur leicht; Kristallstrukturen konnten belegen, dass hier keine M-N-Bindung auftritt.

Die Intensität der Bande bei 300 nm nimmt um 16% (Mn^{II}), 24% (Fe^{II}), 35% (Zn^{II}), 49% (Ni^{II}), 58% (Co^{II}) und 73% (Cu^{II}) ab, was mit der beobachteten abnehmenden M-N-Bindungslänge

im festen Zustand in Einklang gebracht wird. Nach dieser Interpretation müsste also der M-N_{ax}-Bindungsabstand im nicht isolierten [Mn^{II}(L¹)]⁻-Komplex deutlich länger als im Eisen(II)-Komplex (HNEt₃)₂[Fe^{II}(L¹)₂·2CH₃CN (**14**) (2.43 Å) sein. Im Eisen(III)-Komplex dagegen nimmt die Bande gegenüber dem „freien“ Ligand kontinuierlich zu, was auch in Einklang mit dem beobachteten oktaedrischen Komplex [Fe^{III}(L¹)(H₂O)₃]·5H₂O (**16**) steht. Weitere Untersuchungen zur Umsetzung des Liganden H₃L¹ mit „harten“ Metallionen wie Calcium(II) und Gadolinium(III) zeigten in den UV/Vis-Spektren keine Koordination des Stickstoffatoms, was auch mit den später beschriebenen Kristallstrukturen übereinstimmt.

Im Kupferkomplex von H₃L¹ tritt die kürzeste M-N-Bindung auf, dies kann mit der deutlichsten Abnahme der 300nm-Bande im UV/Vis-Spektrum korreliert werden. Die Bande bei 300 nm verschwindet fast völlig, während sich bei 418 nm die gelbe Farbe des Kupferchromophors entwickelt. Die Diskussion der einzelnen optischen Spektren die auf d-d Übergänge zurückzuführen sind, soll hier nur auf den Kupfer(II)-Komplex von H₃L¹ limitiert werden, da der spezifische Einfluss des Triphenylamin-Stickstoff-Donors auf das Spektrum bei kurzem Cu-N-Abstand am meisten ausgeprägt ist und eine Kristallfeldinterpretation der optischen Banden für ein d⁹-System am einfachsten ist. Eine Lösung von [Cu(L¹)]⁻ ist gelb und weist eine breite optische Bande bei λ_{max} = 405 nm (ε = 630 M⁻¹ cm⁻¹) auf.

In den zum Teil schon diskutierten trigonal-bipyramidalen Kupferkomplexen [CuCl₅]³⁻,^[133] [(Me₆tren)CuBr]⁺^[134] und [Cu(nta)]⁻^[135] treten die energetisch tieferliegenden d-d-Banden bei λ_{max} = 1000, 740 und 700 nm auf und werden dem Übergang von e'' (d_{xz}, d_{yz}) nach a₁ (d_{z²}) zugewiesen. Dieser Übergang ist in [Cu(L¹)]⁻ um 300 nm zu deutlich niedrigeren Wellenlängen (höhere Energie) gegenüber [Cu(nta)]⁻ verschoben, wobei Nitrilotriessigsäure auch über drei äquatoriale (COO⁻)₃-Donoren und einen axialen Stickstoffdonor verfügt. Eine mögliche Erklärung dieser Eigenschaft ist eine π-Rückbindung aus den d_{xz}- und d_{yz}-Metallorbitalen in die π*-Orbitale der Phenylgruppen bzw. des Triphenylsystems. Dies führt zu einer Erniedrigung der d_{xz}- und d_{yz}-Energieniveaus und erhöht den Energieabstand zum d_{z²}-Orbital. Daher kann die Stabilität der M-N-Bindung in [M(L¹)]⁻-Komplexen mit den π-Donor-Eigenschaften des Metallions und der Kristallfeldstabilisierung durch π-Rückbindung verbunden werden. Dies würde auch die abnehmende Stabilität und zunehmende Länge der M-N-Bindung in der Reihe von Cu^{II} bis Mn^{II} erklären.

4.14 Veränderung des M-N-Abstandes in $[M(L^1)]^-$ durch "chemischen Input"

Der axiale Coligand X kann in trigonal-bipyramidalen Komplexen vom Typ $[M(L^1)X]$ einen starken Einfluss auf die M-N-Bindung haben. Ein möglicher Komplex $[Fe^{III}(L^1)(H_2O)]$ ist in Wasser/Methanol nicht stabil, und die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie wird zugunsten einer oktaedrischen Konformation wie im Komplex $[Fe^{III}(L^1)(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$ (**16**) aufgegeben. Im Lösungsmittel Acetonitril wird die Bildung des Komplexes $(HNEt_3)_2[Fe^{III}_2(L^1)_2(\mu-O)]$ (**15**) bevorzugt, in dem ein verbrückender Oxo-Ligand eine schwache Fe^{III} -N-Bindung und trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie unterstützt. Außerdem können die Komplexe $(HNEt_3)_2[Fe^{III}_2(L^1)_2(\mu-O)]$ (**15**) und $[Fe^{III}(L^1)(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$ (**16**) ineinander umgewandelt werden, in dem man entweder die orangefarbenen Kristalle von **15** in Methanol / Wasser bei pH = 7 löst und grüne Kristalle von **16** auskristallisieren, oder man löst die grünen Kristalle von **16** in Acetonitril und erhält wieder orangefarbene Kristalle von **15**. Titriert man zu einer Lösung des Eisen(II)-Komplexes $[Fe^{II}(L^1)]^-$ in Wasser / Methanol den dreizähligen Makrocyclus 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) erscheint die Bande bei 300 nm wieder und in einer konzentrierteren Lösung tritt eine Blaufärbung auf (zum Vergleich: $[Fe^{II}(L^1)]^-$: gelb, $[Fe^{II}(tacn)]^-$: gelb, $[Fe^{II}(tacn)_2]^-$: orange, $[Fe^{III}(L^1)(tacn)]^-$: grün). Möglicherweise zeigt diese Blaufärbung die Bildung eines oktaedrischen Komplexes $[Fe^{II}(L^1)(tacn)]^-$ an, in dem der Ligand $(L^1)^{3-}$ nur noch als dreizähliger Sauerstoff-Donor fungiert. Zum Vergleich wurde die Zugabe des zweizähligen Chelatliganden 1,2-Diaminoethan zu $[Fe^{II}(L^1)]^-$ untersucht, es wurden aber keine Änderungen im UV/Vis-Bereich beobachtet.

Im folgenden wurde der Einfluss des pH-Werts auf die M-N-Bindung für den Zinkkomplex $[Zn(L^1)]^-$ in Wasser / Methanol untersucht. Es konnte eine glatte und reversible Umwandlung des Aquakomplexes $[Zn(L^1)(H_2O)]^-$ in eine wahrscheinliche deprotonierte Form $[Zn(L^1)(OH)]^{2-}$ über eine spektrophotometrische pH-Titration beobachtet werden (Abb. 4.15).

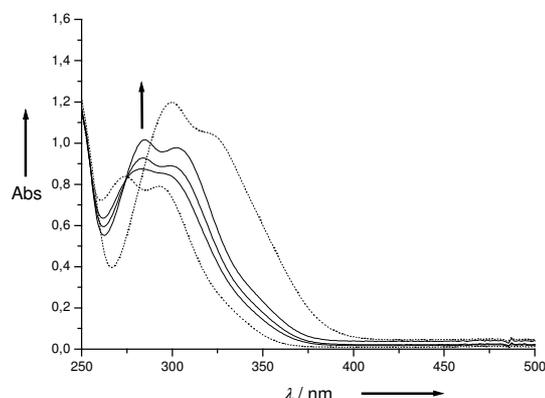


Abb. 4.15: Spektrophotometrische pH-Titration von $[Zn(L^1)(H_2O)]^-$

In Abb. 4.15 ist die UV/Vis-spektrophotometrische pH-Titration von $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ (0.1 mM in MeOH / H_2O 1:1, $T = 25^\circ\text{C}$) mit Natronlauge dargestellt. Die zwei unterbrochenen Linien zeigen die Kurven des „freien“ Liganden und des $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Komplexes bei $\text{pH} = 7$ (zum Vergleich: Abb. 4.14). Die drei durchgezogenen Linien zeigen die Spektren bei $\text{pH} = 10, 11$ und 12 . Man erkennt eine deutliche Zunahme der Bande bei 300 nm und einen isosbestischen Punkt. Der pK_S -Wert von 11.5 für $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ konnte durch eine pH-Titration bestimmt werden. Dieser Wert ist erwartungsgemäß viel höher als in Zink-Komplexen mit neutralen Polyazaliganden ($\text{pK}_\text{S} \approx 8$)^[136] und wird durch die Carboxylat-Donoren in H_3L^1 , welche die Lewis-Acidität des Zinkions senken, hervorgerufen. Aus den zuvor beschriebenen M- N_{ax} -Bindungsabständen, die kristallographisch (Tab. 4.17) und UV/Vis-spektroskopisch (Abb. 4.14) untersucht wurden, kann man schließen, dass die Zunahme der Bande bei 300 nm eine Schwächung der Zn- N_{ax} -Bindung und Zunahme des Zn-N-Abstandes bedeutet. Dies wird möglicherweise durch eine stärkere Bindung mit dem zweiten axialen OH^- -Liganden kompensiert, der ein stärkerer σ -Donor als H_2O ist. Für den Hydroxokomplex $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$ wird eher eine monomere als oligomere Struktur vermutet, da Komplexe mit dreizähligen Azamakrocyclen $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OH})]$ eine geringe Tendenz zur Dimerisierung zeigen.^[137,138]

4.15 DFT-Berechnungen zu $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^-$ und $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$

In Kooperation mit Dr. M. Hofmann wurden die Strukturen der beiden zuvor beschriebenen Zinkkomplexe $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^-$ und dem hypothetischen $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$ in der Gasphase mittels DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31 G^*) in C_1 und C_3 Symmetriepunktgruppen energie-minimiert. Die berechnete Struktur von $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^-$ (Abb. 4.16, links) ist in gutem Einklang mit der gefundenen Kristallstruktur von **13**, mit einem ähnlichen Zn-N-Abstand von 2.288 \AA (Kristallstruktur: 2.327 \AA). Ein entscheidender Unterschied ist die intramolekulare Wasserstoffbrücke vom axial an das Zinkion koordinierten Wassermolekül an ein Carboxylat-Sauerstoffatom des Liganden (Abstand ($\text{H}\cdots\text{O}$) = 2.06 und 2.10 \AA), was dazu führt, dass sich das Wassermolekül in einem Winkel $\text{N-Zn-OH}_2 = 157.4^\circ$ zu diesen Atomen hinorientiert. Im Gegensatz dazu ist die Koordinationsgeometrie des Zinkions in $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$ tetraedrisch und die Zn-N-Bindung wird geschwächt bzw. verschwindet ($\text{Zn}\cdots\text{N}$ 3.038 \AA). Die DFT-Berechnungen untermauern die These, dass $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ -Komplexe sehr flexibel auf Änderungen des M-N Abstandes reagieren können und eine Variation des axialen Coliganden diese M-N Abstände stark beeinflussen kann.

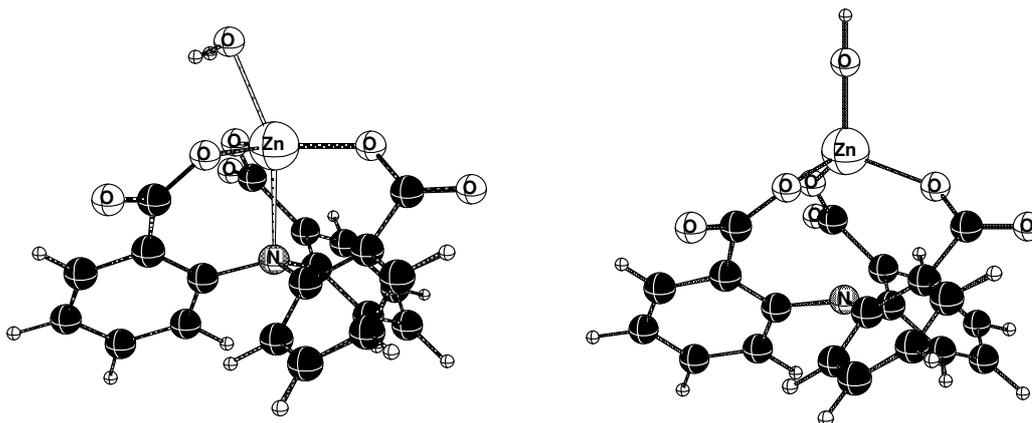


Abb. 4.16: Energieminimierte Strukturen von $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^-$ (links) und $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$ (rechts)

Außerdem stehen diese theoretischen Überlegungen in gutem Einklang mit der pH-Titration von $[\text{Zn}(\text{L}^1)]^-$, in denen der Austausch des Wasser- durch einen Hydroxid-Coliganden die Zn-N-Bindung deutlich verlängert. Ein möglicher Grund für diese „Flexibilität“ des M-N-Abstandes ist, dass die Abnahme von koordinativer Bindungsenergie mit zunehmender M-N-Bindungslänge teilweise durch einen Zuwachs an Resonanzenergie durch Planarisierung der Triphenylamineinheit kompensiert wird, was in den Komplexen **9** - **16** ($\text{C-N-C} = 112^\circ$ in **9** bis 119° in **16**) beobachtet wird. Außerdem belegen DFT-Berechnungen, dass die planare Konformation der Triphenylamineinheit in der Gasphase um $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber einer pyramidalen Konformation, mit einem C-N-C-Winkel von 114° ähnlich wie in der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^-$ **13** beobachtet, stabilisiert wird.

4.16 Katalytische Oxidation von Hydrochinon

In den zuvor beschriebenen spektrophotometrischen Titrations und Kristallstrukturen von H_3L^1 und Eisen(II)- bzw. Eisen(III)ionen konnten zwei unterschiedliche Koordinationsformen in Bezug auf die Stickstoff-Koordination in Methanol / Wasser nachgewiesen werden. So ändert sich die Fe-N-Bindung in den beiden Komplexen $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**) und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**) um 0.862 \AA . Dieser strukturelle Unterschied der beiden in Lösung vorliegenden $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^-$ - und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)]^-$ -Komplexe ist als Kalottenmodell in Abb. 4.17 dargestellt. Die dimere Struktur von **16** tritt in Lösung nicht auf, da sie durch Wassermoleküle aufgespalten wird, so konnte in ESI-Spektren in Methanol nur der monomere $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^-$ -Komplex nachgewiesen werden.

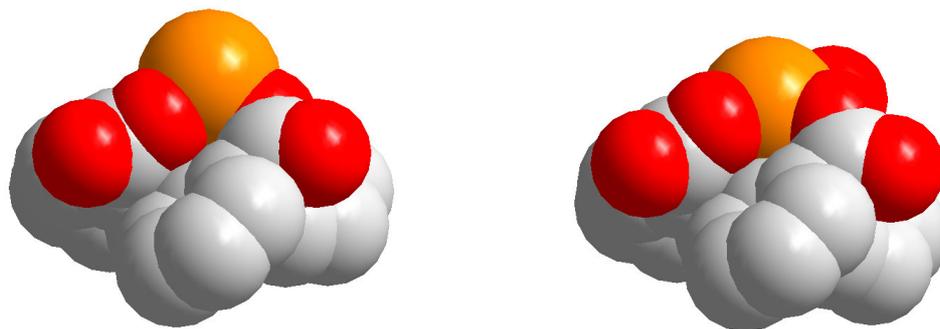


Abb. 4.17: Kalottenmodell von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)]$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^-$ (rechts)

Man erkennt dass durch die Änderung von Eisen(II) zu Eisen(III) das Eisenion viel exponierter aus dem Ligand herausragt und besser an Katalysereaktionen teilnehmen kann. Im folgenden sollte untersucht werden, wie die beiden Eisenkomplexe durch Redoxreaktionen ineinander umgewandelt werden können. Die Zugabe von 0.5 Äquivalenten H_2O_2 zu der schwach-gelben Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^-$ in Methanol/Wasser bei $\text{pH} = 7$ ergab eine grüne Lösung mit den spektroskopischen Eigenschaften von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)]$. Und eine grüne Lösung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)]$ konnte durch Zugabe eines Überschusses des Zwei-Elektronendonors Hydrochinon glatt in die gelbe Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^-$ umgewandelt werden. Diese Reduktion konnte durch Zugabe von einem Überschuss Thiocyanat zu den beiden Eisenkomplexen (tieferer Komplex mit $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)]$, keine Färbung mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^-$) bestätigt werden. Deshalb sollte $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)]$ ein hochaktiver Redoxkatalysator für die H_2O_2 -Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon sein. In katalytischen Untersuchungen konnte eine Turnover-Rate von 13 min^{-1} bestimmt werden, allerdings bricht die Umsetzung bei ca. 20 Turnovern ab, was vermutlich auf eine Zersetzung des Katalysators zurückzuführen ist (Abb. 4.18).

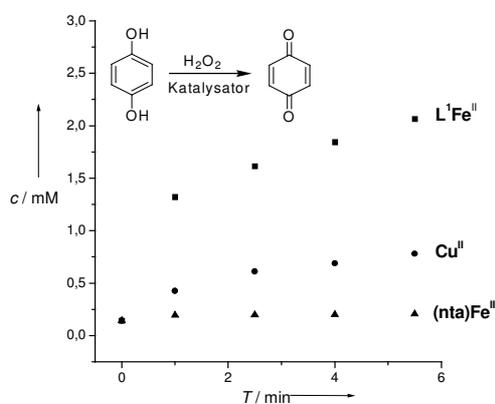


Abb. 4.18: Zeitliche Zunahme der Benzochinon-Konzentration in Hydrochinon-Lösungen mit H_2O_2 und verschiedenen Katalysatoren (10 mM in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$)

In Abb. 4.18 ist die zeitliche Zunahme der Benzochinon-Konzentration in Lösungen aus Hydrochinon (10 mM in Methanol/Wasser 1:1, pH = 7, 20 mM MOPS-Puffer, T = 25°C), H₂O₂ (20 mM) und einem entsprechenden Katalysator (■ [Fe^{II}(L¹)]⁻, ● Cu(ClO₄)₂·6H₂O, ▲ [Fe^{II}(nta)]⁻) in 0.1 mM Konzentration dargestellt.

Nach bestimmten Zeitintervallen wurden Proben aus den Reaktionslösungen entnommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie und GC-Analyse untersucht, so nahm das Produkt Benzochinon bei $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$ ($\epsilon = 24300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu und das Edukt Hydrochinon bei $\lambda_{\max} = 293 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2960 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ab. Der Katalysator [Fe^{II}(L¹)]⁻ ist aktiver als Kupfer(II)-Salze, die dafür bekannt sind solche Reaktionen gut zu katalysieren. In Vergleichsversuchen mit Eisen(II)-Salzen und entsprechenden 1:1 Komplexen mit verschiedenen Polycarboxylatliganden wie Nitrilotriacetat (nta), Aspartat oder Citrat konnte keine katalytische Aktivität nachgewiesen werden. Der Komplex [Fe^{III}(nta)] wird, im Gegensatz zu [Fe^{III}(L¹)], auch nicht von Hydrochinon reduziert, sondern bildet einen stabilen, violetten Komplex, in dem ein Hydrochinon-Anion über ein Sauerstoffatom an den Komplex koordiniert und eine katalytische Umsetzung verhindert.^[139] Außerdem koordiniert, im Gegensatz zu H₃L¹, im verwandten Eisen(III)-Komplex von Nitrilotriacetat, dessen aliphatisches Brückenkopf-Stickstoff-Atom auch an das Eisenion.^[140] Die bessere Stabilisierung des Eisen(II)-Komplexes von H₃L¹ gegenüber Nitrilotriacetat konnte auch mittels Cyclovoltammetrie in DMF nachgewiesen werden. So wird eine irreversible Oxidation bei +0.18 V (gegen Ag/AgCl) für [Fe^{II}(L¹)]⁻ und eine quasi-reversible Oxidation bei -0.05 V für [Fe^{II}(nta)]⁻ beobachtet. Während ein hoher Grad an Präorganisation von funktionellen Gruppen in einem Rezeptor genügt um hohe Effizienz und Selektivität bei der Bindung zu erzielen, kann ein unzureichendes Maß an Flexibilität eines Katalysators die Effektivität verringern. Denn hier können für die Bindung des Substrats und die Stabilisierung des Übergangszustandes signifikant verschiedene Konformationen des „aktiven Zentrums“ notwendig sein. Dieses dynamische Verhalten ist von grundlegender Bedeutung bei der Enzymkatalyse. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass viele Enzym-Modellverbindungen die hohe Effizienz der Enzyme nicht nachahmen können, weil sie entweder zu starrer oder zu flexibler Natur sind. Metallkomplexe, die auf Triphenylaminderivaten beruhen, könnten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften Modelle für derartige dynamische Systeme darstellen. Das Triphenylamin-Stickstoffatom in H₃L¹ ist „wählerisch“ und koordiniert in wässrigen Lösungen an Eisen(II)-, nicht aber an Eisen(III)-Ionen. Dieses außergewöhnliche Verhalten eines Brückenkopf-Donoratoms ist begleitet von Änderungen der Koordinationszahl des Metallions und der Anzahl freier Koordinationsstellen, und ist daher für die katalytischen Eigenschaften von [Fe(L¹)] von Bedeutung. Solch ein „On/Off“-Verhalten von Stickstoff-Donoren im Laufe des Katalysezyklus, wird auch in Eisenenzymen beobachtet, die Oxidationen mit Sauerstoff oder H₂O₂ katalysieren.

4.17 Weitere Anwendungen von $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ als Oxygenierungskatalysator

Nach dem Einsatz von $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ als hochreaktiver Katalysator für die H_2O_2 -Oxidation von Hydrochinon wurde nach weiteren Anwendungen von $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ als Oxygenierungskatalysator gesucht. So könnte sich der $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ -Katalysator für die Oxygenierung von ungesättigten organischen Verbindungen oder Sulfiden eignen. Im folgenden wurde die Oxygenierung von Sulfiden untersucht (Abb. 4.19.)

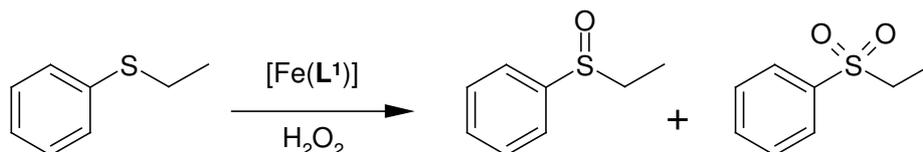


Abb. 4.19: Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid

In einem typischen Oxygenierungsexperiment von Ethylphenylsulfid zum Sulfoxid wurde der $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ -Katalysator zunächst *in situ* durch Mischen des Liganden H_3L^1 , der zuvor mit Natriumhydroxid bzw. Triethylamin deprotoniert wurde, und $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_3$ in Wasser bzw. Acetonitril hergestellt. Anschließend wurde das Substrat Ethylphenylsulfid zugegeben und die Reaktion durch Zugabe von H_2O_2 gestartet. Die Konzentrationen in der Reaktionslösung waren 1 mM Eisenkatalysator, 100 mM Substrat und 200 mM Wasserstoffperoxid. Die Reaktionslösungen wurden bei Raumtemperatur gerührt und die Produktbildung gaschromatographisch bestimmt. Die Produkte wurden massenspektrometrisch über GC/MS und durch Vergleich mit Referenzspektren der reinen Verbindungen identifiziert.

Führte man die Reaktionen in Acetonitril durch, so konnte nach 10 Minuten Reaktionszeit eine Produktbildung von 24.5 % (Edukt: 75.4 %) beobachtet werden, eine Bildung des Sulfons wurde nicht beobachtet. Nach 24 Stunden konnte ein Gesamtumsatz von 32.4 % Sulfoxid (67.5 % Edukt) beobachtet werden. Bei Vergleichsreaktionen mit reinem Ligand H_3L^1 oder Eisensalzen konnte keine Produktbildung nachgewiesen werden.

Bei analoger Durchführung in Wasser / Methanol- oder reinen Methanollösungen konnte keine Reaktion beobachtet werden, der Katalysator scheint in diesem Medium nicht aktiv zu sein.

Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von 1-Decen mit dem $[\text{Fe}(\text{L}^1)]$ -Katalysator und Wasserstoffperoxid unter analogen Bedingungen wie bei der Oxidation von Ethylphenylsulfid zeigten keine Umsetzung.

5. OLIGOMERE METALLKOMPLEXE VON H_3L^1

5.1 Einleitende Bemerkungen

Die Synthese und das Design von neuen supramolekularen Strukturen durch gezielte Anwendung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen ist ein vielversprechendes Forschungsgebiet. Das Design von Hybridmaterialien beruht auf der Koordination der funktionellen Gruppen von organischen Liganden an Metallzentren.^[141] Hierbei sind Metallcarboxylate besonders interessant, da sie einerseits offene Gerüststrukturen bilden können, andererseits die Carboxylatgruppe auch anorganische Gruppen verbrücken kann, was eine Vielfalt von Strukturen ermöglicht. Carboxylate sind vielseitige Liganden und bevorzugen die Bildung von oligomeren und polymeren Strukturen, da sie verschiedene Koordinationsformen wie terminal einzähnig (η^1), chelatbildend (η^2) oder verbrückend (μ - $\eta^1:\eta^1$) einnehmen können, wobei zusätzlich noch zwischen *syn*- und *anti*ständiger Verbrückung unterschieden werden kann.

Besonders organische Di- und Tricarboxylate erweitern das Spektrum von solchen Strukturen und stellen interessante Bausteine zur Synthese und Veränderung solcher Gebilde dar. Während Dicarboxylate in dieser Hinsicht schon vielfach untersucht wurden, ist die supramolekulare Chemie von Liganden mit drei hochgradig präorganisierten Carboxylatgruppen noch wenig erschlossen.

In diesem Kapitel sollen Komplexe von H_3L^1 mit „härteren“ Metallionen wie Calcium(II) und Gadolinium(III), die keine Bindung zwischen Metallion und Stickstoffatom ausbilden, in Hinblick auf die Bildung von supramolekularen Strukturen untersucht werden. Ca^{II} - und Gd^{III} -Komplexe weisen oft höhere Koordinationszahlen (> 6) auf und tendieren zur Bildung von mehrkernigen Strukturen mit unterschiedlich verbrückten Carboxylatliganden. Calcium-Komplexe wurden in dieser Hinsicht schon vielfach untersucht, allgemein weisen Calciumionen Koordinationszahlen zwischen 5 - 9 auf und bevorzugen Sauerstoff-Donoren. Ein weiterer Aspekt für die Untersuchung von Calcium-Komplexen war, dass in den zuvor beschriebenen Übergangsmetallkomplexen von H_3L^1 zur Deprotonierung des Liganden Calciumhydroxid als Base fungierte und teilweise Konkurrenzreaktionen der beiden Metallionen auftraten. Natriumhydroxid konnte als Base nicht verwendet werden, da die erhaltenen Kristallstrukturen nicht vollständig gelöst werden konnten und die genaue Position der Natriumatome unklar blieb.

5.2 Kristallstruktur von $[Ca(H_2L^1)(H_2O)_4][H_2L^1] \cdot 4H_2O$ (**17**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) und Calciumhydroxid in Wasser konnten nach einigen Tagen monokline Kristalle von $[Ca(H_2L^1)(H_2O)_4][H_2L^1] \cdot 4H_2O$ (**17**) und einige trikline Kristalle von $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)_2]_2 \cdot 7H_2O$ (**18**) erhalten werden.

5.2.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung **17** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem und die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0328$ bzw. $wR_2 = 0.0822$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. CCDC-243383 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **17**.

5.2.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung **17** enthält ein $[Ca(H_2L^1)(H_2O)_4]^+$ -Kation, ein $[H_2L^1]^-$ -Anion und vier weitere Wassermoleküle (Abb. 5.1). Das Calciumion besitzt eine

verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie. An das Calciumion koordiniert ein $[H_2L^1]^-$ -Anion mittels zweier COOH-Gruppen und einer COO^- -Gruppe an zwei äquatoriale und eine axiale Position, die verbleibenden vier Koordinationsstellen werden von Wassermolekülen besetzt. Die Anwesenheit der beiden koordinierenden COOH-Gruppen wird durch die unsymmetrischen Bindungsabstände C14-O3 1.222(1) Å, C14-O4 1.315(1) Å und C21-O5 1.221(1) Å, C21-O6 1.317(1) Å, verglichen mit der nahezu symmetrischen COO^- -Gruppe: C7-O1 1.253(1) Å und C7-O2 1.273(1) Å, untermauert. Auch in der nichtbindenden $[H_2L^1]^-$ -Einheit wurden solche unsymmetrischen Bindungsabstände für die zwei COOH-Gruppen gefunden: C35-O9 1.325(1) Å, C35-O10 1.217(1) und C42-O11 1.214(1) Å, C42-O12 1.316(1) Å, im Vergleich zur nahezu symmetrischen COO^- -Gruppe: C28-O7 1.265(1) Å und C28-O8 1.260(1) Å. Das zentrale Stickstoffatom in $[H_2L^1]^-$ koordiniert

Tab. 5.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **17**

CCDC	243383
Summenformel	$C_{42}H_{44}CaN_2O_{20}$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	936.87
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a (Å)	29.790(1)
b (Å)	9.8802(4)
c (Å)	15.3957(7)
α (°)	90
β (°)	106.185(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	4351.9(3)
Z	4
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.430
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.229
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.30 \times 0.30 \times 0.15$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-44 \leq h \leq 44; 0 \leq k \leq 14; -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	39387
Symmetrieunabhängige Reflexe	14114
Daten / Restraints / Parameter	14114 / 2 / 763
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.057
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0328
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0822
R_1 (alle Daten)	0.0359
wR_2 (alle Daten)	0.0849
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0548P)^2 + 0.83P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.492, -0.343

nicht an das Calciumion ($Ca1 \cdots N1$ 3.78 Å), was den Liganden zu einem reinen O_3 -Donor macht. Die beiden äquatorialen Ca-O-Bindungsabstände sind nahezu gleich (2.421(1) Å und 2.424(1) Å) und die axiale Ca-O-Bindung ist erwartungsgemäß mit 2.347(1) Å etwas kürzer. Die anderen Ca-O(H_2O)-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.336(1) Å bis 2.468(1) Å. Die Stickstoffatome der Triphenyleinheiten sind nahezu planar was durch gemittelte C-N-C-Winkel von 119.0° für N1 und 118.4° für N2 beschrieben werden kann, und den nichtbindenden Charakter der Stickstoffatome unterstreicht. Außerdem treten zwischen dem $[Ca(H_2L^1)(H_2O)_4]^+$ -Kation und $[H_2L^1]^-$ -Anion Wasserstoffbrückenbindungen auf: H(O16)-O11 2.023(1) Å und H(O14)-O8 1.958(1) Å.

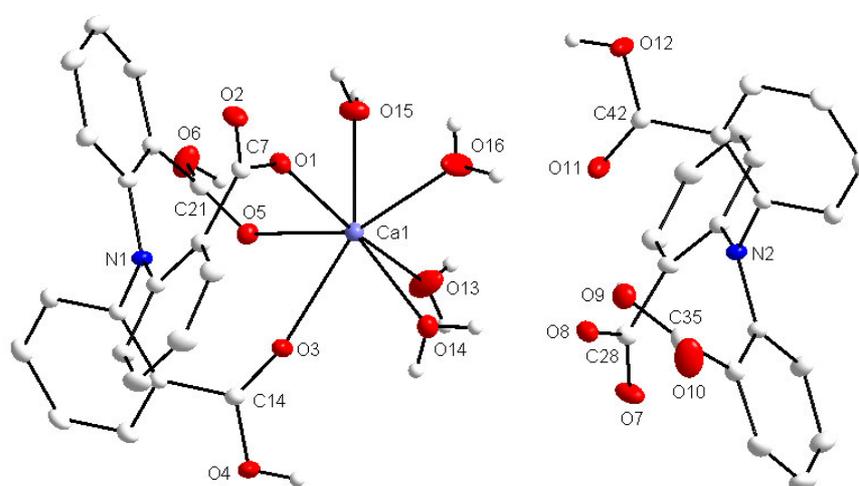


Abb. 5.1: Kristallstruktur von $[Ca(H_2L^1)(H_2O)_4][H_2L^1] \cdot 4H_2O$ (**17**)

Tab. 5.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **17**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Ca1-O1	2.347(1)	O1-Ca1-O3	93.16(3)
Ca1-O3	2.421(1)	O3-Ca1-O5	71.69(3)
Ca1-O5	2.424(1)	O1-Ca1-O5	90.75(3)
Ca1-O13	2.336(1)	O1-Ca1-O13	170.98(4)
Ca1-O14	2.468(1)	O1-Ca1-O14	106.49(3)
Ca1-O15	2.388(1)	O1-Ca1-O15	80.56(4)
Ca1-O16	2.396(1)		
Ca1 \cdots N1	3.780(1)		

5.3 Kristallstruktur von $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)_2]_2 \cdot 7H_2O$ (**18**)

Aus der Reaktionslösung von **17** konnte noch ein trikliner Calciumkomplex $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)_2]_2 \cdot 7H_2O$ (**18**) isoliert und charakterisiert werden.

5.3.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)_2]_2 \cdot 7H_2O$ (**18**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0441$ bzw. $wR_2 = 0.1228$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. CCDC-243384 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **17**.

Tab. 5.3: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **18**

CCDC	243384
Summenformel	$C_{44}H_{60}Ca_3N_2O_{28}$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	1185.18
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	9.7539(5)
b (Å)	10.7435(5)
c (Å)	12.8194(6)
α (°)	76.799(1)
β (°)	76.225(1)
γ (°)	88.223(1)
V (Å ³)	1269.86(11)
Z	1
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.550
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.422
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.40 \times 0.18 \times 0.17$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-14 \leq h \leq 14; -15 \leq k \leq 16; 0 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	23496
Symmetrieunabhängige Reflexe	8612
Daten / Restraints / Parameter	8612 / 2 / 463
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.081
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0441
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1228
R_1 (alle Daten)	0.0493
wR_2 (alle Daten)	0.1277
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0612P)^2 + 1.31P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.617, -1.025

5.3.2 Strukturbeschreibung

Aus der Reaktionslösung von **17** konnte noch ein zweiter Calciumkomplex $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)_2]_2 \cdot 7H_2O$ (**18**) isoliert werden. Im Gegensatz zu **17**, ist der Komplex **18** als lineares Polymer aufgebaut und enthält dimere $[Ca(L^1)(H_2O)_2]_2^{2-}$ -Anionen, die von hydratisierten Calciumkationen verbrückt werden (Abb. 5.2). In den zentrosymmetrischen $[Ca(L^1)(H_2O)_2]_2^{2-}$ -Anionen ist das Calciumion siebenfach koordiniert und nimmt eine pentagonal-bipyramidale Geometrie ein, in der es über die drei Carboxylatgruppen an den Liganden bindet. Die vier verbleibenden Koordinationsstellen werden von zwei Wassermolekülen und einer zweizähligen-verbrückenden Carboxylatgruppe eines weiteren $[Ca(L^1)]^-$ -Anions besetzt. Die daraus resultierende dianionische $[Ca(L^1)(H_2O)_2]_2^{2-}$ -Einheit wird durch ein sechsfachkoordiniertes $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ -Kation kompensiert. Diese hydratisierten Calcium(II)-Kationen vernetzen die dinuclearen $[Ca(L^1)(H_2O)_2]_2^{2-}$ -Einheiten, in dem sie axial an zwei Carboxylatgruppen binden und so eine eindimensionale, kettenartige Struktur ausbilden (Abb. 5.3). Die Ca1-O-Abstände liegen im Bereich von 2.292(1) Å bis 2.572(1) Å und die Ca2-O-Abstände liegen im normalen Bereich für sechsfachkoordinierte Ca-O-Bindungen (2.321(1) – 2.369(1) Å). Der Abstand Ca1---Ca1a ist mit 4.008(1) Å relativ lang im Vergleich zu anderen strukturell charakterisierten Calcium-Dimeren mit Ca---Ca-Abständen von 3.8 Å.

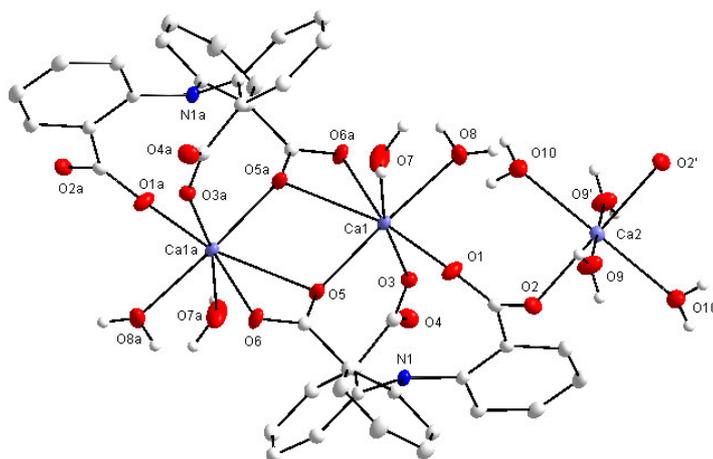


Abb. 5.2: Kristallstruktur von $[Ca(H_2O)_4][Ca(L^1)(H_2O)_2]_2 \cdot 7H_2O$ (**18**)

Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Ca1-O1	2.352(1)	O1-Ca1-O3	92.49(4)
Ca1-O3	2.292(1)	O1-Ca1-O5	85.86(4)
Ca1-O5	2.313(1)	O1-Ca1-O8	90.42(5)
Ca1-O5a	2.572(1)	O3-Ca1-O7	168.09(5)
Ca1-O6a	2.520(1)	O1-Ca1-O5a	143.75(4)
Ca1-O7	2.357(1)	O1-Ca1-O7	81.96(6)
Ca1-O8	2.404(1)		
Ca1---N1	3.574(1)		
Ca1---Ca1a	4.008(1)		

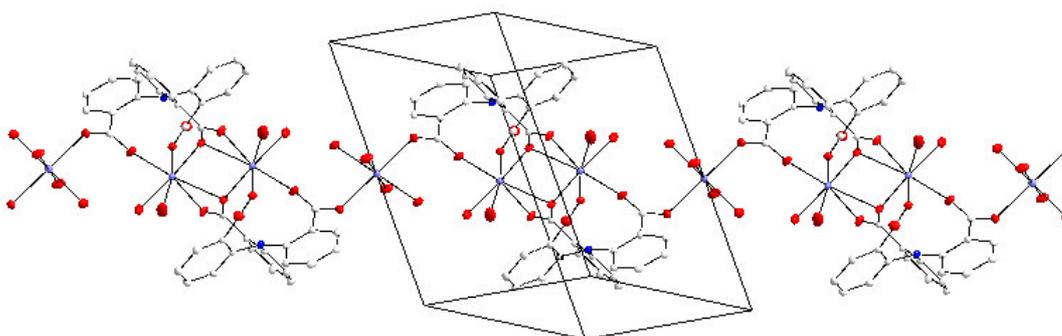


Abb. 5.3: Darstellung der eindimensionalen, kettenartigen Struktur von **18**

5.4 Kristallstruktur von $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2 \cdot 13H_2O$ (**19**)

Aus einer Lösung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1), die mit Calciumhydroxid deprotoniert wurde und Gadolinium(III)nitrat in Wasser konnten nach einigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2 \cdot 13H_2O$ (**19**) erhalten werden.

5.4.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung **19** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0333$ bzw. $wR_2 = 0.0728$ für $l > 2\sigma(l)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. CCDC-243385 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **19**.

Tab. 5.5: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **19**

CCDC	243385
Summenformel	$C_{84}H_{128}Gd_4N_4O_{64}$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	2846.90
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	10.8541(4)
b (Å)	13.0603(5)
c (Å)	19.9940(8)
α (°)	100.343(1)
β (°)	96.564(1)
γ (°)	107.174(1)
V (Å ³)	2621.4(2)
Z	1
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.803
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	2.609
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.16 \times 0.16 \times 0.04$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-16 \leq h \leq 16; -19 \leq k \leq 19; 0 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	52091
Symmetrieunabhängige Reflexe	17742
Daten / Restraints / Parameter	17742 / 0 / 942
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.044
R_1 ($l > 2\sigma(l)$)	0.0333
wR_2 ($l > 2\sigma(l)$)	0.0728
R_1 (alle Daten)	0.0509
wR_2 (alle Daten)	0.0803
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0258P)^2 + 7.51P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	2.244, -1.540

5.4.2 Strukturbeschreibung

H_3L^1 reagiert mit Gadolinium(III)-Ionen zum Komplex $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2 \cdot 13H_2O$ (**19**), der zwei unterschiedliche Dimere $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2$ und $[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2$ beinhaltet,

in denen zwei unterschiedliche Gd-Koordinationsphären auftreten. Die Struktur von **19** ist in Abb. 5.4 dargestellt. Zwei $[Gd(L^1)]$ -Hälften werden über die Carboxylatgruppen des Liganden verbunden. Das Gadoliniumion ist in beiden Strukturen achtfach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie kann als verzerrt quadratisch-antiprismatisch beschrieben werden. Der herausragendste Unterschied der beiden Einheiten ist, dass die Gadoliniumatome zwei verschiedene Koordinationsarten einnehmen: In $[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2$ (Abb. 5.4, links) sind die beiden Metallatome über zwei bidentate Carboxylatgruppen in syn-anti-Stellung verbrückt, was in einem großen Gd---Gd-Abstand von 4.959(1) Å resultiert. Im zweiten Dimer $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2$, analog zum zuvor beschriebenen Calciumkomplex **18**, ist der verbrückende Carboxylatligand dreifach gebunden und bildet mit einem Gadoliniumatom einen vierfachen Chelating: Dies führt zu einem kürzeren Gd---Gd-Abstand von 3.996(2) Å. Dieser kurze

Abstand ist vergleichbar mit anderen in der Literatur beschriebenen Gd_2O_2 -Systemen.^[142] Die meisten in der Literatur beschriebenen Carboxylatkomplexe von Lanthaniden besitzen polymere Strukturen^[143] und nur wenige weisen eine dimere Struktur auf.^[144,145]

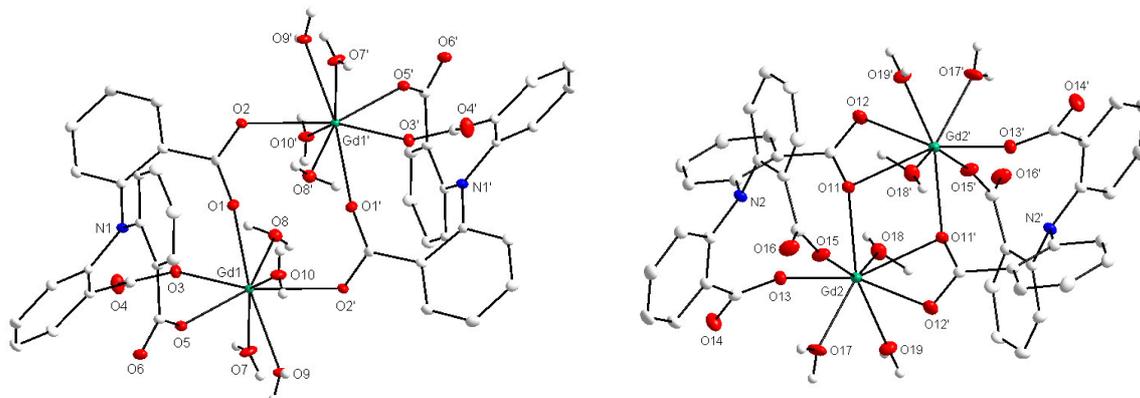


Abb. 5.4: Kristallstruktur von $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2 \cdot 13H_2O$ (**19**)

Tab. 5.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **19**

Gd1---Gd1'	4.959(1)	Gd2---Gd2'	3.996(1)
Gd1---N1	3.756(2)	Gd2---N2	3.739(2)
Gd1-O1	2.293(2)	Gd2-O11	2.395(2)
Gd1-O2'	2.422(2)	Gd2-O11'	2.484(2)
Gd1-O3	2.368(2)	Gd2-O12'	2.490(2)
Gd1-O5	2.385(2)	Gd2-O13	2.279(2)
Gd1-O7	2.334(2)	Gd2-O15	2.303(2)
Gd1-O8	2.549(2)	Gd2-O17	2.355(2)
Gd1-O9	2.499(2)	Gd2-O18	2.466(2)
Gd1-O10	2.388(2)	Gd2-O19	2.409(2)
O1-Gd1-O3	78.79(7)	O11-Gd2-O15	75.78(8)
O1-Gd1-O5	97.04(7)	O11-Gd2-O13	84.32(8)
O3-Gd1-O5	77.79(7)	O13-Gd2-O15	95.35(9)
O1-Gd1-O7	146.92(8)	O11-Gd2-O17	141.98(9)
O1-Gd1-O9	143.24(8)	O11-Gd2-O19	140.11(8)

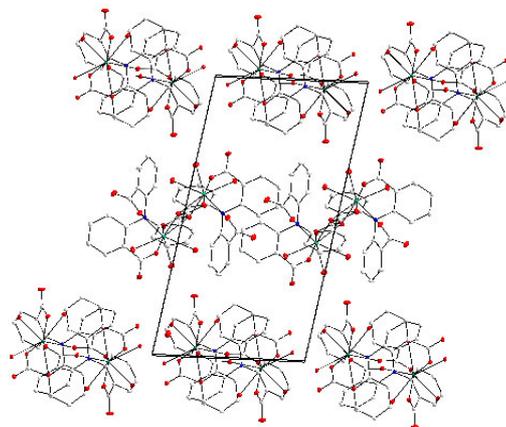


Abb. 5.5: Elementarzelle der Verbindung **19**

5.5 Magnetische Eigenschaften von Komplex 19

Die magnetischen Suszeptibilitäten (χ_M) von $[Gd(L^1)(H_2O)_3]_2[Gd(L^1)(H_2O)_4]_2 \cdot 13H_2O$ (**19**) wurden im Temperaturbereich 2-300 K gemessen. Die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten $\chi_M T$ und χ_M^{-1} gegen T von **19** sind in Abb. 5.6 dargestellt.

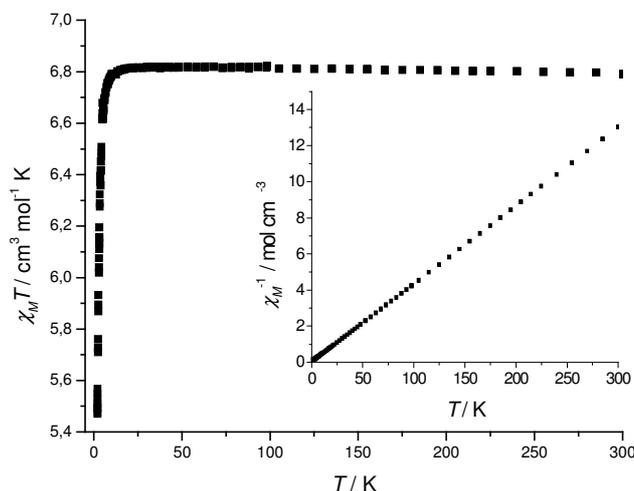


Abb. 5.6: Magnetische Suszeptibilität $\chi_M T$ und χ_M^{-1} gegen T von Komplex **19**

Der bei Raumtemperatur erhaltene Wert $\mu_{\text{eff}} = 7.83 \mu_B$ kommt dem berechneten *Spin-only*-Wert von $7.94 \mu_B$ sehr nahe. Der Wert von $\chi_M T$ bei 300 K von $30.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entspricht dem erwarteten Wert für vier isolierte Gd^{III} -Ionen ($^8S_{7/2}$) und bleibt bis 20 K nahezu konstant. Unterhalb von 10 K fällt das $\chi_M T$ -Produkt stark bis auf $19.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K ab. Dieser Kurvenverlauf zeigt paramagnetisches Verhalten der Gadoliniumatome in **19** mit schwacher antiferromagnetischer Kopplung an, wie es zuvor in verschiedenen dinuclearen Gadolinium-Komplexen beobachtet wurde.^[146,147] Die experimentellen Punkte (7 – 300 K) von χ_M^{-1} gegen T folgen dem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Weiss-Konstante $\theta = -0.18 \text{ K}$ und einer Curie-Konstante $C = 30.731$, was mit vier Gd^{III} -Ionen und einem durchschnittlichen g-Faktor von 1.975 übereinstimmt. Da der Komplex **19** zwei unterschiedliche Dimere enthält und die antiferromagnetische Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt ist, ist es nicht möglich den entsprechenden Beitrag jeder Kopplung zum beobachteten Kurvenverlauf zu unterscheiden und mittels einer Gleichung darzustellen. Deshalb wurden die Suszeptibilitätsdaten auf der Basis des isotropen Heisenberg-Modells angepasst, mit einer gemittelten isotropen Austauschkopplungskonstante:

$$J = (J_1 + J_2)/2 \quad (H = -J \times S_1 \times S_1' = -J \times S_2 \times S_2', \quad S_1 = S_1' = S_2 = S_2' = 7/2).$$

Somit ergibt eine quantitative Auswertung der Daten einen Wert für J von $-0.084(2) \text{ cm}^{-1}$ und einen isotropen g -Faktor von 1.975. Für andere Gadolinium-Dimere wurden bereits J -Werte zwischen -0.04 bis -0.11 cm^{-1} beschrieben.^[148-150]

5.6 Synthese des Nickel-Clusters $[HNEt_3]_2[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH_2)_2]$ (**20**)

Bei der Synthese des zuvor beschriebenen dimeren Nickel-Komplex $(HNEt_3)_3[Ni(L^1)]_2(ClO_4) \cdot H_2O$ (**11**) konnten noch einige Kristalle eines größeren Nickelkomplexes isoliert und strukturell charakterisiert werden. Es handelt sich hierbei um den sechskernigen Nickelcluster $[HNEt_3]_2[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH_2)_2] \cdot 5CH_3CN \cdot 2.6H_2O$ (**20**) (Abb. 5.7). Durch Umsetzung von vier Äquivalenten H_3L^1 , die mit Triethylamin deprotoniert wurden und sechs Äquivalenten $Ni(ClO_4)_2$ in Acetonitril konnte der Nickelcluster **20** dann selektiv in hoher Ausbeute hergestellt werden.

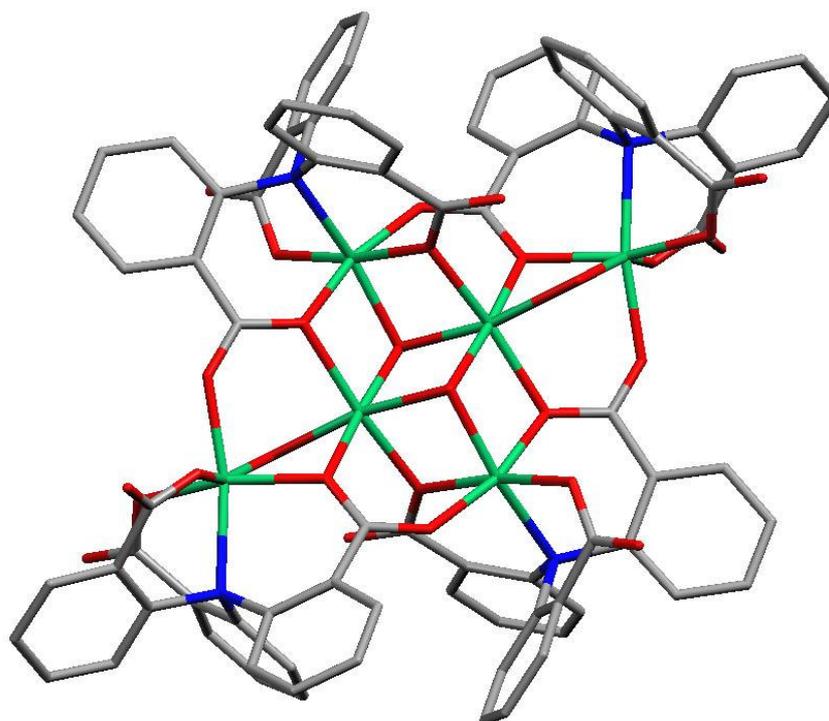


Abb. 5.7: Sechskerniger Nickelcluster **20**

5.6.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

Die Verbindung $[HNEt_3]_2[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH_2)_2] \cdot 5CH_3CN \cdot 2.6H_2O$ (**20**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0592$ bzw. $wR_2 = 0.1375$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und -verfeinerung sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. CCDC-252084 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten von **20**.

Tab. 5.7: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **20**

CCDC	252084
Summenformel	$C_{106}H_{101}Ni_6N_{11}O_{28} \cdot 2.6(H_2O)$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	2382.28
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a (Å)	17.9912(11)
b (Å)	12.7070(8)
c (Å)	22.8638(14)
α (°)	90
β (°)	91.285(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	5225.7(6)
Z	2
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.514
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.145
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.34 \times 0.25 \times 0.11$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	103(2)
Indizes	$-23 \leq h \leq 23; 0 \leq k \leq 16; 0 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	70348
Symmetrieunabhängige Reflexe	12638
Daten / Restraints / Parameter	13638 / 55 / 836
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.065
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0592
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1375
R_1 (alle Daten)	0.0858
wR_2 (alle Daten)	0.1459
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0579P)^2 + 11.77P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.924, -0.527

5.6.2 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $[HNEt_3]_2[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH_2)_2] \cdot 5CH_3CN \cdot 2.6H_2O$ (**20**) zeigt einen zentrosymmetrischen sechskernigen Cluster, der aus sechs Nickel(II)-Ionen und vier deprotonierten $(L^1)^{3-}$ -Liganden über Carboxylatgruppen verbrückt wird, sowie zwei μ_3 -Hydroxidbrücken und zwei μ_2 -Wasserbrücken. Die zweifach negative Ladung des Komplexes wird durch zwei Triethylammoniumionen kompensiert (Abb. 5.8). Die beiden Nickelatome Ni1 und Ni3 besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre und koordinieren an den Liganden über dessen Stickstoffatom und drei Carboxylatgruppen. Die anderen zwei Koordinationsstellen werden einerseits von einer Carboxylatgruppe eines zweiten Liganden und im Fall von Ni3 von einem Wassermolekül und im Fall von Ni1 von einem Hydroxidmolekül besetzt. Außerdem werden die beiden einzelnen $[NiL^1]$ -Einheiten durch die beiden Ni2- und Ni2'-Atome zu einer offenen, dicubanartigen Struktur verbunden. Die Ni---Ni-Abstände liegen bei 2.986(6) Å für Ni1-Ni2, 3.071(3) Å für Ni2-Ni2' und 3.128(3) Å für Ni2-Ni3. Der N1-Ni1-Abstand beträgt 2.199(3) Å und der Abstand N2-N3 ist mit 2.247(3) Å etwas länger als im zuvor beschriebenen Nickelkomplex **11** (2.177 Å und 2.164 Å), in dem das Nickelion trigonal-bipyramidal koordiniert ist.

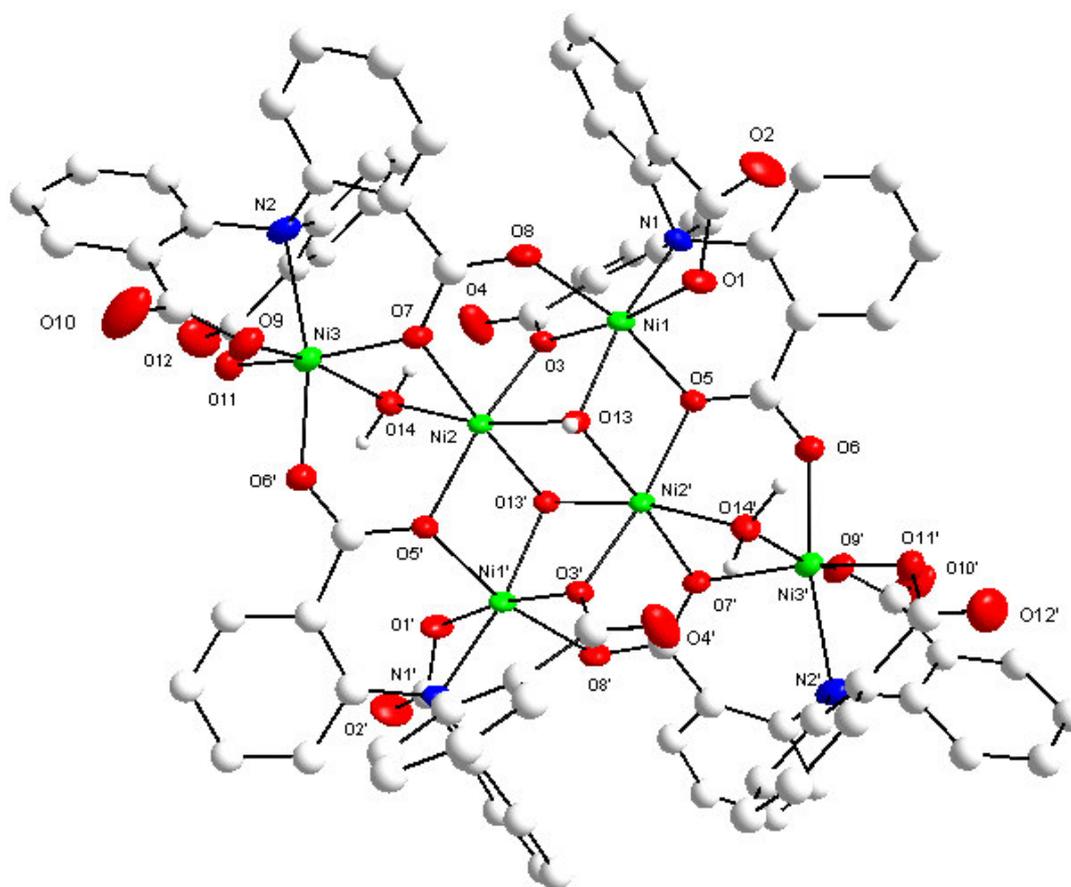


Abb. 5.8: Struktur von $[Ni_6(L^1)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OH_2)_2]^{2-}$ (**20**) mit ausgewählten Atombezeichnungen. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 5.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **20**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Ni1-O1	1.987(3)	O3-Ni1-O1	171.1(1)
Ni1-O3	1.974(2)	O3-Ni1-O13	84.3(1)
Ni1-O13	2.014(3)	O1-Ni1-O13	101.8(1)
Ni1-O5	2.051(2)	O13-Ni1-N1	164.3(1)
Ni1-O8	2.114(3)	O3-Ni1-Ni2	43.1(1)
Ni1-N1	2.199(3)	O13'-Ni2-O13	81.5(1)
Ni2-O13'	2.022(2)	O6'-Ni3-N2	163.7(1)
Ni2-O13	2.032(2)	Ni3-O7-Ni2	99.7(1)
Ni2-O3	2.052(3)	Ni2-O14-Ni3	93.3(1)
Ni2-O7	2.072(2)	Ni2-O3-Ni1	95.7(1)
Ni2-O5'	2.087(3)	Ni1-O13-Ni2	95.2(1)
Ni2-O14	2.093(3)	Ni2-O13'-Ni2	73.1(1)
Ni3-O9	1.972(3)	Ni2-O13-Ni2	98.5(1)
Ni3-O11	1.985(3)	Ni2-O5-Ni1	98.1(1)
Ni3-O7	2.018(3)		
Ni3-O6'	2.053(3)		
Ni3-O14	2.206(3)		
Ni3-N2	2.247(3)		
Ni1-Ni2	2.986(6)		
Ni2-Ni2'	3.071(3)		
Ni2-Ni3	3.128(3)		

5.7 Magnetische Eigenschaften des hexameren Nickelclusters **20**

Einzelmolekülmagnete (*single molecule magnets*, SMM)^[151] haben in den letzten zehn Jahren ein erhöhtes Interesse in der Forschung hervorgerufen, da sie die Möglichkeit bieten, Informationen auf molekularer Ebene zu speichern. Die wichtigen Voraussetzungen für Moleküle mit SMM-Verhalten sind ein *High-Spin*-Grundzustand und ein großer Nullfeldaufspaltungsparameter D . Man versucht nun durch gezielte Synthese von großen, komplexen Strukturen ein tieferes Verständnis für den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und magnetischen Eigenschaften zu gewinnen. Durch Verwendung von einfachen organischen Liganden wurden bereits Cluster mit bis zu 24 Übergangsmetallionen (meist Mangan oder Nickel) erhalten.^[152] Besonders der Einsatz von mehrzähligen Liganden wie Polycarboxylate^[153] oder Polyalkohole^[154] kann zu einer Vielzahl von möglichen polynuclearen Topologien führen, da diese Liganden koordinativ sehr flexibel sind. In dieser Hinsicht sollte der hexamere Nickelcluster **20** auf seine magnetischen Eigenschaften untersucht werden.

Die magnetische Suszeptibilität einer mikrokristallinen Probe von **20** wurde im Temperaturbereich 2 – 300 K bei einer konstanten Feldstärke von 1 T bestimmt. In Abb. 5.9 ist das $\chi_M T$ -Produkt gegen die Temperatur aufgetragen, außerdem ist zusätzlich die reziproke Suszeptibilität χ_M^{-1} gegen T dargestellt.

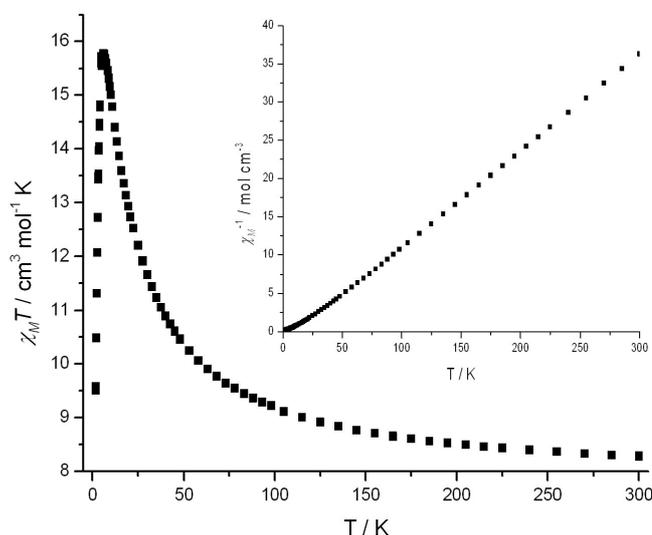


Abb. 5.9: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität von **20** als $\chi_M T$ und χ_M^{-1} gegen T

Oberhalb von 50 K verläuft die reziproke Suszeptibilität χ_M^{-1} linear und folgt dem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Weiss-Konstanten $\theta = 11.4$ K und $C = 8.01$ $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Der C -Wert stimmt mit isolierten *High-Spin*-Nickel(II)-Ionen ($S=1$) mit einem g -Faktor von 2.31 überein. Allerdings ist das $\chi_M T$ -Produkt bei Raumtemperatur von 8.61 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ etwas höher als für sechs nicht-wechselwirkende Nickel(II)-Ionen mit $S = 1$ und $g = 2.31$ (8.00) erwartet wird. Bei

Abkühlung nimmt das $\chi_M T$ -Produkt langsam bis ca. 100 K zu und steigt ab ca. 50 K stark an. Die Kurve erreicht bei 6 K ($15.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) ein Maximum und fällt dann bis auf $9.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ stark ab. Die beobachteten Maximalwerte von $\chi_M T$ sind niedriger als man für $S = 6$ (21 für $g = 2$ und 26.58 für $g = 2.25$) erwarten würde. Dieser Kurvenverlauf weist auf ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb des Nickelclusters hin. Der steile Abfall unterhalb 6 K, der oft in vielkernigen Nickelkomplexen auftritt, kann entweder auf die Nullfeld-Aufspaltung oder auf eine antiferromagnetische Ordnung der ferromagnetischen Aggregate zurückgeführt werden. Ähnliche Kurvenverläufe wurden bereits für eine Reihe von mehrkernigen Nickel(II)-Clustern mit ferromagnetischen Kopplungen beschrieben.^[155,156] Obwohl in der Literatur bereits mehrere Nickel-Cluster mit einer dicubanartigen Struktur beschrieben wurden,^[157,158] weist der hexamere Nickelcluster **20** eine neue Topologie auf. In den meisten beschriebenen Strukturen sind die einzelnen Nickelionen über Azido- und Oxobrücken verbunden und die Nickelcluster zeigen dann globale ferromagnetische Kopplungen mit $S = 4$. Nur in einem Fall überwiegt die antiferromagnetische Wechselwirkung, allerdings liegen hier verbrückende N,O-Oximino-Liganden vor, die für starke antiferromagnetische Wechselwirkungen bekannt sind. In Komplex **20** tritt die bereits beschriebene dicubanartige Struktur auf, allerdings ist es ein seltenes Beispiel eines Nickelclusters, in dem nur Sauerstoffbrücken auftreten.

Das magnetische Verhalten von **20** kann aufgrund von unterschiedlichen einatomigen Sauerstoffbrücken zwischen den Nickelionen mit Ni-O-Ni-Winkeln unter 98° beschrieben werden. Diese Winkel und die Sauerstoffbrücken weisen auf relativ starke ferromagnetische Wechselwirkungen hin. Aus früheren Arbeiten über magnetische Untersuchungen von Nickel-Clustern ging hervor, dass Winkel unter 98° zu ferromagnetischer Kopplung und größere Winkel zu antiferromagnetischer Kopplung führen. In Abb. 5.10 ist ein mögliches Kopplungsschema dargestellt. Zwischen den sechs Nickelatomen in Komplex **20** gibt es fünf verschiedene Kopplungen, die aufgrund der unterschiedlichen verbrückenden Moleküle auch nicht weiter vereinfacht werden können. Für solche Fälle mit vier bzw. fünf unterschiedlichen Austauschkopplungskonstanten J sind keine analytischen Näherungen literaturbekannt.

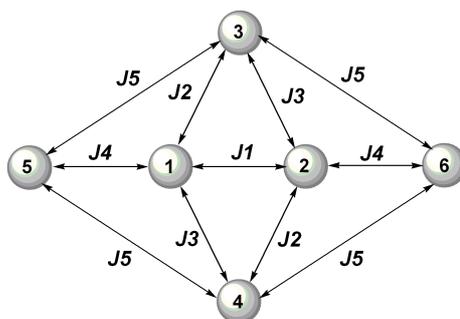


Abb. 5.10: Mögliches Kopplungsschema der sechs Nickelatome in **20**

Zusätzlich wurde die Magnetisierung bei verschiedenen Feldstärken und konstanter Temperatur (1.8, 5, 8 K) gemessen (Abb. 5.11). Nur bei 1.8 K erreicht die Kurve eine Sättigung bei $M/N\mu_B = 10.28$ bei 5 T. Der Sättigungswert entspricht dann 10.6-10.9, was einem zu hohen Wert für $S = 4$ und $g = 2.25$ (9.0) entspricht und eher dem berechneten Wert für $S = 5$ und $g = 2.20$ (11.0) nahe kommt. Aus diesen Magnetisierungsexperimenten kann der Grundzustand leider nicht genau bestimmt werden.

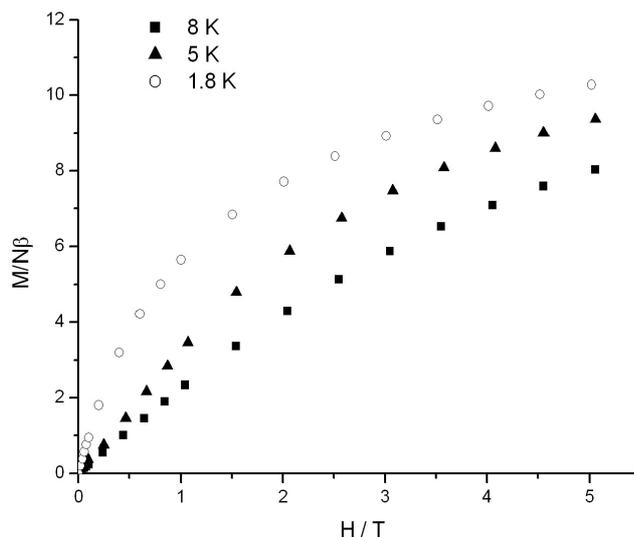


Abb. 5.11 Feldabhängigkeit der Magnetisierung M bei verschiedenen Temperaturen (1.8, 5, 8 K)

Der Komplex **20** stellt ein neues Beispiel für einen hexameren Nickelcluster mit ferromagnetischer Kopplung dar, eine besondere Eigenschaft sind seine reinen Sauerstoffbrücken, die bislang erst einmal in der Literatur beschrieben wurden.^[159] Der Nickelcluster **20** zeigt keine Hysterese in seinen Magnetisierungskurven und eignet sich deshalb wahrscheinlich nicht als Einzelmolekülmagnet (SMM).

6 SYNTHESE MONOTOPER MAKROCYCLEN

6.1 Einleitende Bemerkungen

In den letzten Jahren bestand großes Interesse an der Synthese neuer Liganden, die in der Lage sind Metallkationen, Anionen oder neutrale Moleküle selektiv zu komplexieren und somit interessante Anwendungen eröffnen, wie z.B. die Erkennung von Ionen und Transportprozesse in biologischen Systemen.^[160] Makrocyclische Verbindungen haben in diesem Kontext ein besonders großes Potential und werden deshalb intensiv untersucht.^[161] Kronenether standen lange Zeit im Mittelpunkt der Forschung. So konnte eine große Anzahl verschiedener Makrocyclen unterschiedlicher Ringgrößen mit speziellen Komplexeigenschaften, insbesondere für Alkalikationen, beschrieben werden. Kryptanden sind käfigartige bicyclische Moleküle mit strategisch geschickt positionierten Donoratomen (meist Stickstoff- oder Sauerstoffdonoren) in den drei Brücken und bilden mit einer Vielzahl von Metallionen sehr stabile Komplexe. Die Selektivität und Stabilität dieser Metallkomplexe hängt von vielen Faktoren ab, wie der Anzahl der Donoratome und deren räumliche Anordnung, sowie vom Aufbau des gesamten Molekülgerüsts mit seinen präorganisierten Bindungsstellen.

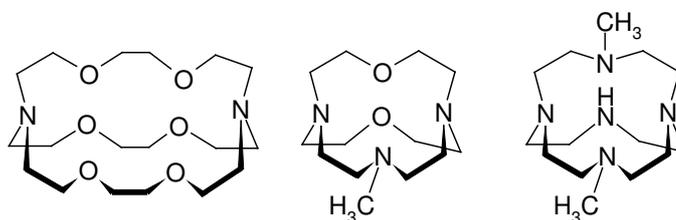


Abb. 6.1: Beispiele für Kryptanden

Durch diese präorganisierten Bindungsstellen können diese Moleküle als Rezeptoren für die selektive Bindung von Substraten (Kationen, Anionen oder neutrale Moleküle) fungieren. Der Grad der Rigidität eines Kryptanden kann durch Einführung geeigneter aromatischer oder ungesättigter Gruppen in das Ligandengerüst den spezifischen Anforderungen angepasst werden.

Unter den Alkalimetallen hat die Komplexierung von Lithium erhöhte Aufmerksamkeit hervorgerufen, da Lithium wichtige Anwendungen in Technik und Medizin hat.^[162] Lithiumsalze werden umfangreich und erfolgreich für die Behandlung von manisch-depressiven Psychosen, neurologischen und anderen psychischen Störungen und auch in der antiviralen Therapie eingesetzt. Allerdings ist der Einsatz von Lithium als Medikament aufgrund von Nebenwirkungen und der relativ hohen Toxizität eingeschränkt. Die

Wirkmechanismen von Li^+ in biologischen Systemen sind noch weitgehend unbekannt. Bislang sind noch keine natürlichen Moleküle und künstlichen Ionophore bekannt, die Lithium selektiv genug unter physiologischen Bedingungen binden können. Auch eine einfache Methode um den Lithium-Level von Patienten, die gegen manische Depressionen behandelt werden, bestimmen zu können, wäre von großem Interesse. Die Anforderungen an einen Kryptanden, der selektiv Lithium bindet, sind hoch, da Lithium einen sehr kleinen Ionenradius gepaart mit einer hohen Ladungsdichte aufweist. Im weiteren ist es normalerweise tetraedrisch koordiniert, im Gegensatz zu den höheren Alkalimetallen ($\text{Na}^+ = 6$ und $\text{Cs}^+ = 8$). Eine besonders wichtige Eigenschaft eines geeigneten Kryptanden wäre die hohe Selektivität von Li^+ gegenüber Na^+ , das in hohen Konzentrationen vorliegt. Dies können wahrscheinlich nur Liganden erfüllen, die über einen kleinen starren Hohlraum verfügen, so dass die Komplexierung von größeren Ionen verhindert wird.

Die Art der Donoratome und die molekulare Topologie des Liganden sind die zwei wichtigsten Parameter, die die chemischen Eigenschaften eines Makrocyclen beeinflussen. So hat sich aus den vielfach untersuchten Kronenethern eine Klasse von Aza-Kronenethern entwickelt, in denen die Sauerstoffatome durch die weicheren Stickstoffatome ersetzt wurden. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Metallionenkomplexierung. Die Anwesenheit von Stickstoffdonoratomen machen das Molekül besser wasserlöslich. Gleichzeitig kann eine große Anzahl von Metallionen gebunden werden. In der Literatur wurden allerdings eine ganze Reihe von Sauerstoff-Polyether-Makrocyclen beschrieben, die als harte Basen Lithium stark binden können.

Im folgenden wurde versucht, makrocyclische Kryptanden mit stark präorganisierten Stickstoff-Donoratomen zu synthetisieren und auf ihre spezifischen Komplexierungseigenschaften zu untersuchen.

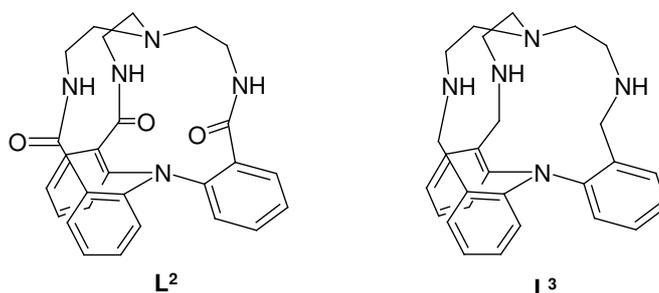


Abb. 6.2: Kryptanden L^2 und L^3

6.2 Synthese des Kryptanden L^2

Kryptanden können nach verschiedenen Methoden synthetisiert werden, wobei die Hochverdünnungstechnik am häufigsten zum Einsatz kommt. Allerdings benötigt diese oft viel Zeit und eine aufwendige Aufarbeitung, weshalb andere Techniken wie die Templatsynthese oder Tieftemperaturcyclisierung entwickelt wurden. Ein Templat organisiert die Reaktanden so zueinander, dass durch Reaktion nur das gewünschte Produkt erhalten wird. Templatgesteuerte Reaktionen wurden in dieser Hinsicht vielfach untersucht, um den Templateffekt in Cyclisierungsreaktionen genauer zu verstehen. Die synthetischen Schwierigkeiten bei Cyclisierungen beruhen oft auf Bewegungen der einzelnen Arme der Reaktanden und damit verbundenen Nebenreaktionen zu Polymeren oder Reaktionen mit funktionellen Gruppen, die eigentlich später als Donoren fungieren sollen. Diese Mobilität kann entweder durch zunehmende Rigidität des Ligandengerüsts durch Einbau von aromatischen oder ungesättigten Gruppen oder durch tiefe Reaktionstemperaturen reduziert werden. Kryptanden werden meist entweder durch stufenweise Reaktionen oder durch tripodale Kupplungen synthetisiert. Die stufenweise Synthese führt aber oft zu symmetrischen Kryptanden, ist aufwendig und beinhaltet oft nur niedrige Ausbeuten. Die Methode der tripodalen Kupplung ist meist eine [1+1]-Kondensation von zwei unterschiedlichen tripodalen Einheiten. Die meisten in der Literatur beschriebenen Kryptanden wurden über Schiffbase-Kondensationen von tripodalen Aminen mit tripodalen Aldehyden synthetisiert, und diese [1+1]-Kondensationen sollten auch für die in dieser Arbeit beschriebenen Kryptanden angewendet werden.

Durch Reaktion des zuvor beschriebenen 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**) und einem Überschuss Tris(2-aminoethyl)amin (tren) in THF unter Feuchtigkeitsausschluss erhält man den Liganden L^2 in einer Ausbeute von 70 % (Abb. 6.3).

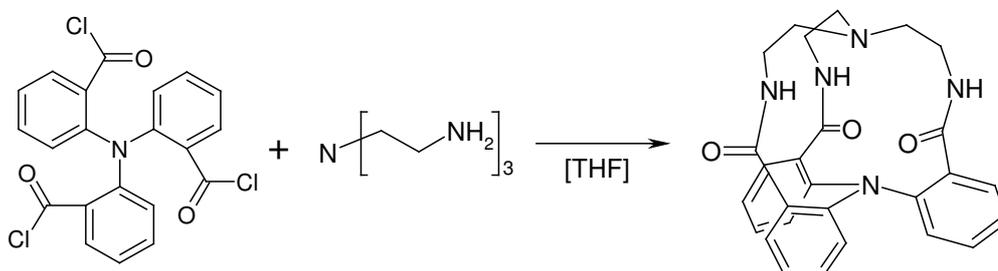


Abb. 6.3: Darstellung des Kryptanden L^2

6.3 Kristallstruktur von L^2

Aus einer Lösung von L^2 in THF konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels farblose Einkristalle der Verbindung L^2 erhalten werden.

6.3.1 Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Verbindung L^2 kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Verfeinerung des Strukturmodells gelang für alle Nicht-Wasserstoffatome mit isotropen Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0446$ bzw. $wR_2 = 0.1331$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Listen der Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 10.4.1 – 10.4.5 im Anhang aufgeführt.

Tab. 6.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von L^2

Summenformel	$C_{27}H_{27}N_5O_3 \cdot 0.5C_4H_8O$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	505.59
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	10.2180(8)
b (Å)	11.7228(9)
c (Å)	12.2278(9)
α (°)	64.183(2)
β (°)	83.950(2)
γ (°)	89.774(2)
V (Å ³)	1309.71(19)
Z	2
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.282
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.086
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.06 \times 0.25 \times 0.48$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	297(2)
Indizes	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 14; 0 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	15629
Symmetrieunabhängige Reflexe	5357
Daten / Restraints / Parameter	5357 / 0 / 421
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.043
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0446
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1227
R_1 (alle Daten)	0.0697
wR_2 (alle Daten)	0.1331
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0721P)^2 + 0.12P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.679, -0.167

6.3.2 Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle von L^2 enthält zwei Moleküle. Die Struktur von L^2 ist mit ausgewählten Atombezeichnungen in Abb. 6.4 dargestellt. Die Verbindung nimmt eine leicht um die durch die tertiären N-Atome verlaufende Achse verdrehte Konformation ein. Die Phenylringe sind propellerartig verdreht. Das Triphenylamin-Stickstoffatom N2 ist pyramidalisiert was durch einen gemittelten Winkel C-N2-C von 114.07° beschrieben werden kann. Auch das Stickstoffatom N1 ist pyramidalisiert mit einem gemittelten C-N1-C Winkel von

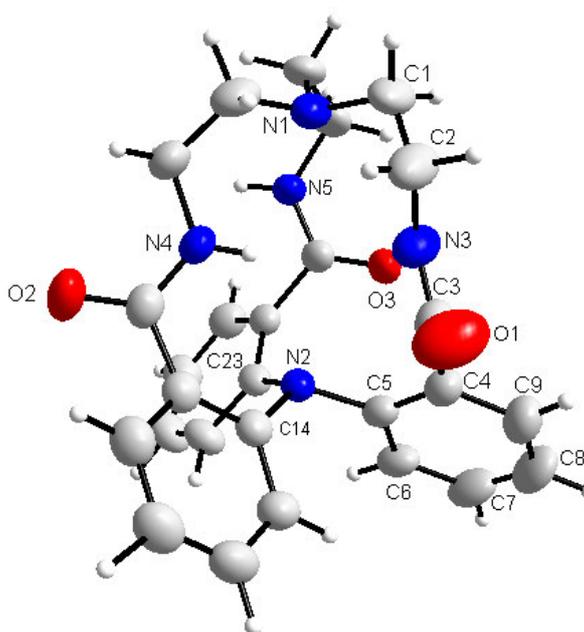


Abb. 6.4: Struktur von L^2

113.26°. Die drei Sauerstoffatome der Amidgruppen ragen nach außen, von den Amidprotonen sind zwei seitlich nach außen gerichtet und das dritte Amidproton ragt in den Hohlraum hinein. Eine Aufsicht entlang einer Achse N1-N2 ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Dimension des Hohlraumes kann durch die Abstände N1---N2 4.553 Å und dem durchschnittlichen Abstand der drei axialen Stickstoffatome N3, N4 und N5 von 3.767 Å beschrieben werden. Es könnte deshalb die Einlagerung von kleinen Metallionen möglich sein.

Tab. 6.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von L^2

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
N1-C1	1.466(1)	C5-N2-C14	113.06(2)
C1-C2	1.511(2)	C14-N2-C23	114.42(1)
C2-N3	1.452(2)	C23-N2-C5	114.75(1)
N3-C3	1.323(2)	N2-C5-C4	114.75(1)
C3-O1	1.213(2)	C3-N3-C2	124.09(1)
C3-C4	1.492(2)	N3-C2-C1	109.77(1)
C4-C5	1.394(1)	C2-C1-N1	111.52(1)
N2-C5	1.450(1)		
N1---N2	4.553(1)		
N3---N4	3.469(2)		
N4---N5	3.658(6)		
N3---N5	4.173(2)		

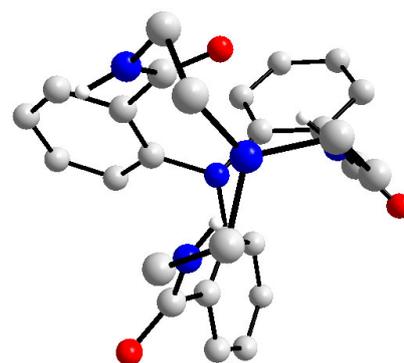


Abb. 6.5: Aufsicht auf L^2

6.4 Umsetzung von L^2 mit Metallionen

Um das Komplexierungsverhalten des Kryptanden L^2 mit Metallionen zu untersuchen, wurde der Ligand mit einer Lösung unterschiedlicher Metallionen umgesetzt und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Der Kryptand L^2 wurde in Acetonitril / Chloroform gelöst und jeweils mit Cu^I , Cu^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Zn^{II} , Co^{II} , Gd^{III} , Ag^+ , Li^+ und Na^+ -Salzen in Methanol-Lösungen umgesetzt (Tab.

6.3). Aus den ESI⁺-Spektren geht hervor, dass mit Ag^+ -, Li^+ - und Na^+ -Ionen 1:1 Komplexe gebildet werden. Allerdings besitzt der Ligand L^2 keine spezielle Selektivität gegenüber Lithiumionen und kann daher nicht als selektiver Sensor Anwendung finden, da offenbar auch die oft in höheren Konzentrationen auftretenden Natriumionen komplexiert werden. Ein weiteres Problem stellt die schlechte

Tab. 6.3: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von L^2 in CH_3CN/CH_3OH (10^{-4} M)

M	<i>m/z</i>	ESI ⁺
Cu^I	470.1	$[L^2+H]^+$
Cu^{II}	470.1	$[L^2+H]^+$
Ni^{II}	470.1	$[L^2+H]^+$
Mn^{II}	470.1	$[L^2+H]^+$
Fe^{II}	470.1	$[L^2+H]^+$
Fe^{III}	470.1	$[L^2+H]^+$
Zn^{II}	470.1	$[L^2+H]^+$
Co^{II}	470.1	$[L^2+H]^+$
Gd^{III}	470.1	$[L^2+H]^+$
Ag^+	470.1	$[L^2+H]^+$, 576.1 $[L^2+Ag]^+$
Li^+	476.2	$[L^2+Li]^+$
Na^+	492.2	$[L^2+Na]^+$

Löslichkeit des Liganden in den meisten Lösungsmitteln dar.

6.5 Fluoreszenzuntersuchungen von L^2

Interessanterweise zeigt der Kryptand L^2 eine deutliche Fluoreszenz. Nun wurde untersucht, wie sich die Zugabe von Metallionen bzw. eine mögliche Komplexbildung auf die Fluoreszenz auswirkt. Zu einer 1 mM-Lösung von L^2 in Methanol wurden die entsprechenden Metallsalze (Cu^I -, Cu^{II} -, Ni^{II} -, Mn^{II} -, Fe^{III} -, Zn^{II} -, Co^{II} -, Ag^I - und Li^I -Chloride, 1 mM in Methanol) zu der Ligandenlösung zugegeben und erneut ein Fluoreszenzspektrum gemessen. Bei Zugabe von $CuCl_2$ wurde eine geringe Löschung auf 75% des ursprünglichen Wertes und bei Zugabe von $FeCl_3$ sogar eine Löschung bis auf 45 % der ursprünglichen Intensität gemessen (Abb. 6.6). Allerdings ist eine Komplexbildung der Fe^{III} -Ionen im Inneren des Kryptanden L^2 aufgrund der zuvor beschriebenen ESI-Spektren unwahrscheinlich, Fe^{III} könnte von "außen" an den Liganden koordinieren.

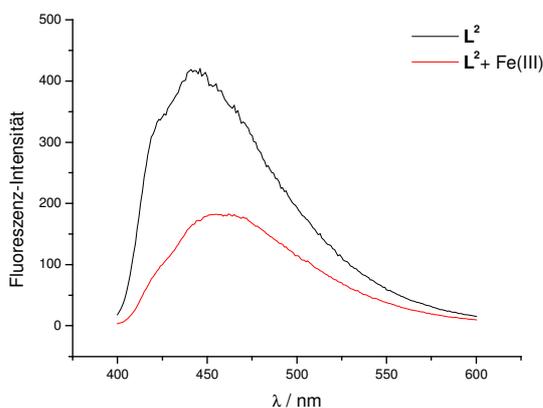
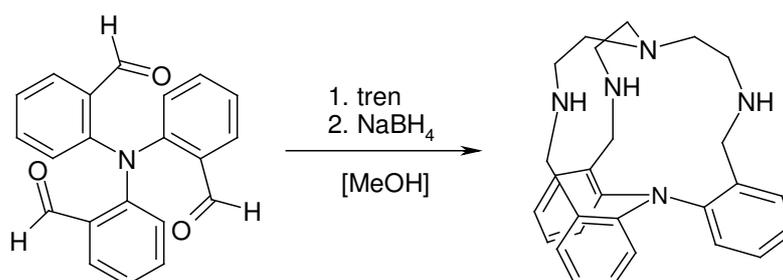


Abb. 6.6: Fluoreszenzspektrum von L^2 vor und nach Zugabe von Eisen(III)chlorid, (1 mM in MeOH, $T = 25$ °C, Anregungswellenlänge: 285 nm, Emission: 400-500 nm)

6.6 Synthese des Kryptanden L^3

Die im zuvor beschriebenen Liganden L^2 enthaltenen Amidgruppen sind oft nur schlechte Donoren und somit für die Komplexbildung von Metallionen wenig geeignet. Deshalb wurde ein neuer Ligand L^3 entworfen, der aliphatische Aminogruppen enthält und somit ein besserer Ligand für die Komplexbildung von Metallionen darstellen sollte.

Die Synthese von L^3 erfolgte über eine templatfreie [1+1]-Schiffbase-Kondensation von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und Tris(2-aminoethyl)amin (tren) im Verhältnis 1:1 (Abb. 6.7). Man erhitzte für 16h zum Rückfluß, wobei sich die Lösung langsam trübte. Das erhaltene Imin wurde massenspektrometrisch nachgewiesen und dann direkt mit Natriumborhydrid zum Amin reduziert. Das Produkt L^3 wurde aufgearbeitet und aus Methanol umkristallisiert und liegt dann als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 74% vor.

Abb. 6.7: Darstellung des Kryptanden L^3

6.7 Kristallstruktur von L^3

Eigentlich sollte der Ligand L^3 , gelöst in Chloroform, mit einer methanolischen Lösung von Lithiumperchlorat umgesetzt werden, um ein Lithiumatom in den Hohlraum des Liganden einzulagern. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten nach einigen Tagen gelbe Einkristalle erhalten werden. Allerdings handelte es sich hierbei nicht um den einkernigen Lithiumkomplex, sondern um $[L^3+H][ClO_4]$. Diese Struktur kann zur Charakterisierung des freien Liganden herangezogen werden.

6.7.1 Strukturbestimmung und Verfeinerung

Der Ligand L^3 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Verfeinerung des Strukturmodells gelang für alle Nicht-Wasserstoffatome mit isotropen Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.070$ bzw. $wR_2 = 0.150$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Listen der Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 10.5.1 – 10.5.5 im Anhang aufgeführt.

Tab. 6.4: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $[L^3+H][ClO_4]$

Summenformel	$C_{27}H_{36}N_5O_5Cl$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	546.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a (Å)	9.752(1)
b (Å)	19.107(2)
c (Å)	14.662(2)
α (°)	90
β (°)	107.187(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	2610.0(5)
Z	4
D_c ($g\ cm^{-3}$)	1.390
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.195
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.26 \times 0.22 \times 0.12$
Wellenlänge, Mo $K\alpha$ (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	100(2)
Indizes	$-13 \leq h \leq 13; -25 \leq k \leq 25; -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	26497
Symmetrieunabhängige Reflexe	6463
Daten / Restriants / Parameter	6463 / 0 / 487
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.043
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.070
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.150
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0596P)^2 + 2.19P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.57, -0.38

6.7.2 Strukturbeschreibung

Das monokline Kristallsystem enthält vier $[L^3+H][ClO_4]\cdot H_2O$ -Einheiten in einer Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 6.8 mit ausgewählten Atombezeichnungen dargestellt. Die Phenylringe sind propellerartig verdreht. Das Stickstoffatom N3 ist pyramidalisiert mit einem gemittelten Winkel C-N3-C von 116.2° , bei N1 beträgt der gemittelte C-N1-C Winkel 114.8° . Das Stickstoffatom N22 ist zusätzlich protoniert. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

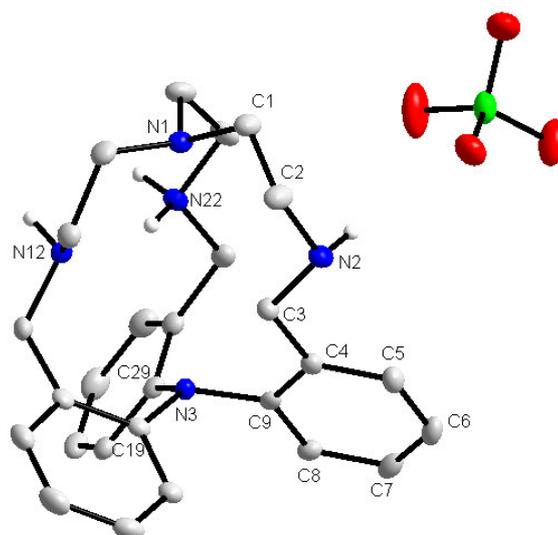


Abb. 6.8: Struktur von $[L^3+H][ClO_4]$

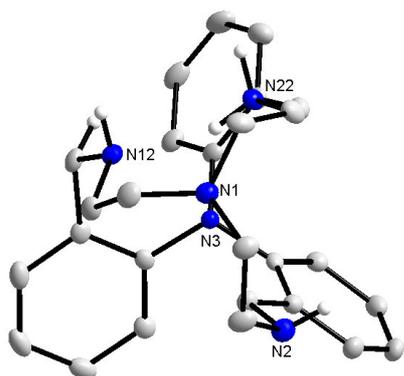


Abb. 6.9: Aufsicht auf L^3

Tab. 6.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von L^3

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
N1-C1	1.464(1)	C9-N3-C29	115.75(1)
C1-C2	1.520(2)	C29-N3-C19	117.93(1)
C2-N2	1.472(2)	C19-N3-C9	114.93(1)
N2-C3	1.471(2)	N3-C9-C4	119.02(1)
C3-C4	1.510(2)	C9-C4-C3	119.59(1)
C4-C9	1.400(2)	C4-C3-N2	113.41(1)
N3-C9	1.445(1)	C3-N2-C2	113.68(1)
N3-C19	1.438(1)	N2-C2-C1	116.47(1)
N3-C29	1.433(1)	C2-C1-N1	113.71(1)
N1---N3	4.646(2)		
N2---N22	4.535(2)		
N2---N12	4.716(1)		
N12---N22	2.829(2)		

In Abb. 6.9 ist eine Aufsicht entlang einer Achse N1---N3 dargestellt, in der die Lage der äquatorialen Stickstoffatome sowie des protonierten Stickstoffatoms N22 deutlich wird. Der Kryptand L^3 besitzt einen Hohlraum, der durch die Abstände N1---N3 4.65 \AA und einem gemittelten Abstand von 4.03 \AA zwischen den äquatorialen Stickstoffatomen N2, N12 und N22 beschrieben werden kann. Aufgrund dieser räumlichen Struktur sollte die Einlagerung von Metallionen möglich sein.

6.8 Umsetzung von L^3 mit Metallionen

Um das Komplexierungsverhalten des Kryptanden L^3 mit Metallionen zu untersuchen, wurde der Ligand in Methanol gelöst, mit Lösungen der einzelnen Metallionen in Methanol versetzt und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im einzelnen wurde Lithiumperchlorat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Mangan(II)perchlorat, Eisen(II)perchlorat, Eisen(III)perchlorat, Cobalt(II)perchlorat, Kupfer(II)perchlorat, Nickel(II)perchlorat, Zink(II)perchlorat und Silbernitrat verwendet. Nur mit Kupfer- und Zink-Ionen konnten 1:1 Komplexe mit L^3 massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Tab. 6.6). L^3 könnte demnach als selektiver Rezeptor für Zink- und Kupfer-Ionen dienen, wobei die Affinität des Kryptanden L^3 zu Kupferionen stärker ist als gegenüber Zinkionen, was durch Konkurrenzexperimente über ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Auch Kupfer(I)-Ionen bilden mit L^3 einen 1:1 Komplex.

Tab. 6.6: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von L^3 in CH_3CN/CH_3OH (10^{-4} M)

M	<i>m/z</i>	ESI ⁺
Li ^I	428.2	[L^3+H] ⁺
Na ^I	428.2	[L^3+H] ⁺
K ^I	428.2	[L^3+H] ⁺
Mg ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺
Ca ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺
Mn ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺
Fe ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺
Fe ^{III}	428.2	[L^3+H] ⁺
Co ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺
Cu ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺ , 489.2 [L^3-H+Cu] ⁺ , 589.1 [$L^3+Cu+ClO_4$] ⁺
Ni ^{II}	428.2	[L^3+H] ⁺
Zn ^{II}	592.1	[$L^3+Zn+ClO_4$] ⁺
Ag ^I	428.2	[L^3+H] ⁺

Die erhaltenen Cu^{II}- und Zn^{II}-Komplexe von L^3 sind gegenüber dem Chelatliganden Ethylendiamintetraacetat (EDTA) stabil. Bei Untersuchungen in Methanol / Wasser 1:1 bei pH = 7 (MOPS-Puffer) wurde nur die Komplexierung von Kupfer-Ionen beobachtet.

6.9 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von L^3 mit Metallionen

Ausgehend von den zuvor beschriebenen ESI-Spektren bildet der Ligand L^3 in Methanol selektiv nur mit Kupfer- und Zink-Ionen 1:1 Komplexe, bei der Umsetzung mit anderen Metallionen konnte keine Reaktion nachgewiesen werden. Um über das Komplexierungsverhalten nähere Aufschlüsse zu erhalten, wurde der Ligand L^3 in Methanol gelöst und dann mit den entsprechenden Metallionen in 0.2 Äquivalentschritten UV/Vis-spektrophotometrisch titriert (Abb. 6.10).

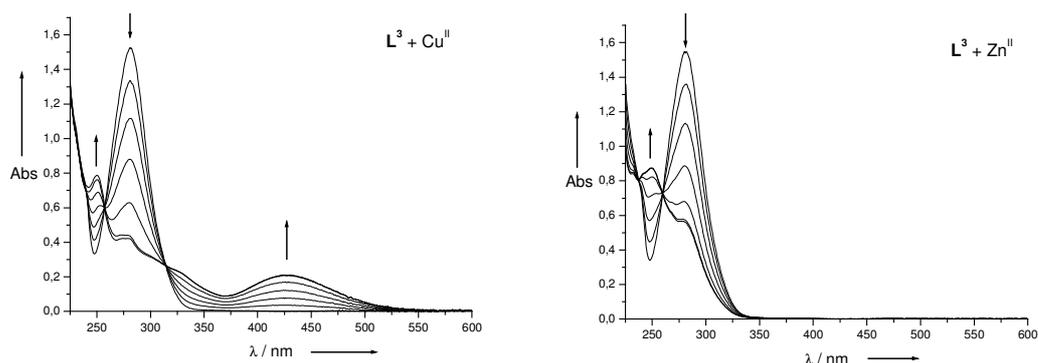


Abb. 6.10: Spektrophotometrische Titrations von \mathbf{L}^3 (0.1 mM in MeOH, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) mit Lösungen der entsprechenden Metallperchlorate in 0.2 äq. Schritten. Es wurden keine weiteren Absorptionsänderungen bei Zugaben > 1 Äquivalent Metallsalz beobachtet.

In den Titrations mit Kupfer- und Zinkionen erkennt man eine deutliche Abnahme der Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 282\text{ nm}$, diese Abnahme der Bande kann wie bei den Titrations von $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ als Sonde für die Bildung einer M-N-Wechselwirkung angesehen werden. Bei der Titration mit Kupfer(II)perchlorat tritt bei $\lambda_{\text{max}} = 425\text{ nm}$ eine breite Bande auf, die dem Kupferkomplex eine gelbe Farbe verleiht. Bei den Titrations mit Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Mn-, Fe^{II}-, Fe^{III}-, Co-, Ni- oder Ag-Ionen bleibt die Bande bei 282 nm bestehen und verändert sich nur leicht. In Abb. 6.11 ist eine exemplarische spektrophotometrische Titration von \mathbf{L}^3 mit Cobalt(II)perchlorat unter analogen Bedingungen dargestellt. Die Titrations mit den anderen Metallsalzen zeigen einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Aus den ESI-Spektren und UV/Vis-Titrations kann \mathbf{L}^3 als selektiver Sensor für Kupfer- und Zink-Ionen beschrieben werden. Offenbar werden nur diese Ionen in den Hohlraum eingelagert. Eine Bestätigung hierfür gelang über eine Kristallstrukturanalyse für Zn^{II}, auch mit Cu^{II} wurden grüne Einkristalle erhalten, die allerdings für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

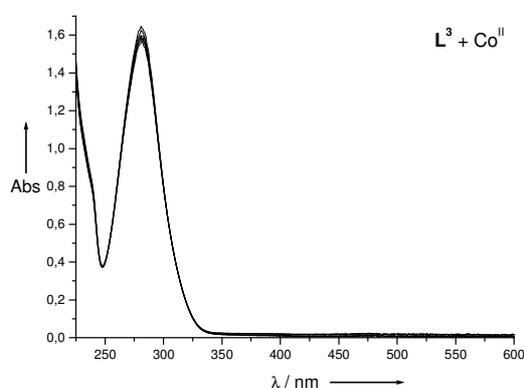


Abb. 6.11: Spektrophotometrische Titration von \mathbf{L}^3 mit Cobalt(II)perchlorat (0.1 mM) in MeOH

6.10 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21)

Aus einer Lösung von L^3 und Zink(II)perchlorat in Methanol konnten nach einigen Tagen farblose Einkristalle der Verbindung $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21) erhalten werden.

6.10.1 Strukturbestimmung und -verfeinerung

Der Komplex $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Verfeinerung des Strukturmodells gelang für alle Nicht-Wasserstoffatome mit isotropen Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.043$ bzw. $wR_2 = 0.085$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Listen der Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 10.6.1 – 10.6.5 im Anhang aufgeführt.

Tab. 6.7: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von 21

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{ZnN}_5\text{O}_8\text{Cl}_2$
Molmasse (g mol^{-1})	691.85
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	16.6404(5)
b (Å)	16.6428(5)
c (Å)	18.4272(5)
α (°)	81.462(1)
β (°)	71.736(1)
γ (°)	60.362(1)
V (Å ³)	4212.0(2)
Z	6
D_c (g cm^{-3})	1.637
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.126
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.23 \times 0.20 \times 0.10$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	200(2)
Indizes	$-21 \leq h \leq 21; -21 \leq k \leq 21; -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	43989
Symmetrieunabhängige Reflexe	19235
Daten / Restraints / Parameter	19235 / 0 / 1198
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	0.98
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.043
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.085
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0424P)^2 + 0.0P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	0.57, -0.53

6.10.2 Strukturbeschreibung

Das triklone Kristallsystem enthält sechs $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ -Einheiten in einer Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 6.12 mit ausgewählten Atombezeichnungen dargestellt. Die Phenylringe sind propellerartig verdreht. Das Stickstoffatom N5 ist pyramidalisiert mit einem gemittelten Winkel C-N5-C von 112.8° , bei N4 beträgt der gemittelte C-N4-C Winkel 114.0° . Das zentrale Zn1-Atom ist im Hohlraum des

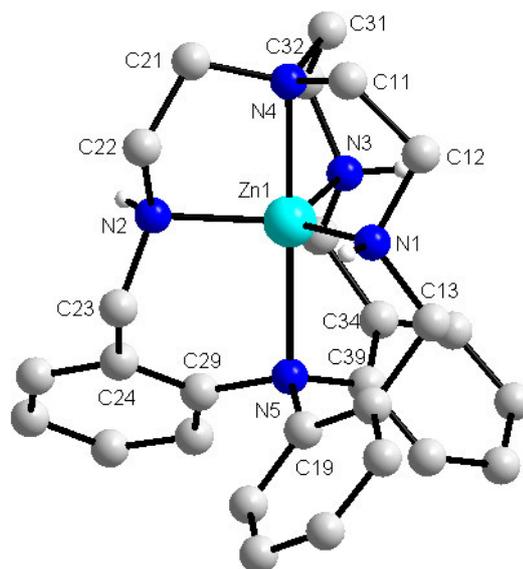


Abb. 6.12: Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{L}^3)]^{2+}$ (21)

Kryptanden **L**³ eingeschlossen und trigonal-bipyramidal koordiniert.

Die axialen Zn-N Abstände betragen 2.166 Å für Zn1-N4 und 2.399 Å für Zn1-N5, dieser Abstand liegt damit im selben Bereich wie im zuvor beschriebenen Zn-Komplex von **H₃L¹** (2.33 Å). Die äquatorialen

Zn1-N-Abstände sind etwas kürzer

und liegen in einem engen Bereich von 2.010 – 2.013 Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.8 dargestellt.

Tab. 6.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **21**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Zn1-N1	2.010(2)	N4-Zn1-N5	179.5(1)
Zn1-N2	2.011(2)	N1-Zn1-N2	119.4(1)
Zn1-N3	2.013(2)	N2-Zn1-N3	119.4(1)
Zn1-N4	2.166(2)	N1-Zn1-N3	119.0(1)
Zn1-N5	2.399(2)	C19-N5-C29	113.0(2)
N5-C19	1.481(4)	C29-N5-C39	112.8(2)
N5-C29	1.471(4)	C19-N5-C39	112.9(2)
N5-C39	1.483(4)	C11-N4-C31	114.0(2)
		C31-N4-C21	113.9(2)
		C21-N4-C11	114.1(2)

7 SYNTHESE DITOPER MAKROCYCLEN

7.1 Einleitende Bemerkungen

Die ersten dinuclearen Komplexe, in denen Übergangsmetallkationen an einen makrocyclischen Liganden gebunden sind, wurden im Jahre 1970 von *Busch*^[163] und *Stotz*^[164] synthetisiert. In diesen Komplexen wird die räumliche Anordnung der beiden Metallkationen durch das Design des Liganden bestimmt. Die Modifizierung des Ligandenaufbaus ermöglicht eine Variation des Metall-Metall-Abstandes. Bei geringem Abstand können mögliche Metall-Metall-Wechselwirkungen untersucht werden, bei größerem Metall-Metall-Abstand ist der Einschluss von Substraten (Anionen, Lösungsmittelmoleküle) möglich. Eine solche sogenannte Kaskaden-Komplexierung^[165-169] liegt vor, wenn ein Ligand zuerst die Metallionen bindet, die dann mit verbrückenden Substraten in Wechselwirkung treten können. Durch Anionen werden die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen herabgesetzt und der Komplex stabilisiert. Im Arbeitskreis *Krämer* wurden makrocyclische Liganden und deren Komplexe eingehend untersucht und beschrieben.^[170,171] Arbeiten auf diesem Gebiet mit Dikupfer(II)-Komplexen makrocyclischer Liganden haben zum ersten Umesterungskatalysator für reaktionsträge Dialkylphosphate^[172] und zur Entwicklung eines potentiometrischen Anionensensors, der auf einer selektiven, verbrückenden Koordination von Anionen mit passender Größe und Form basiert, geführt.^[173]

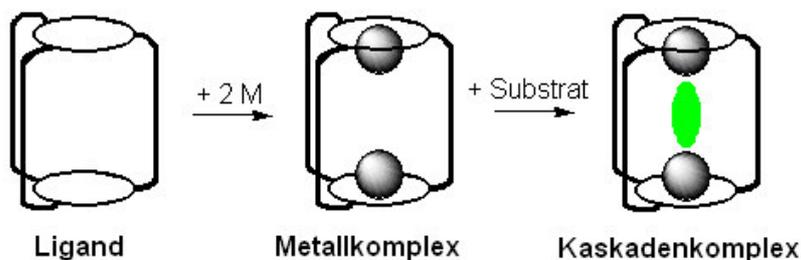


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Bildung eines Kaskadenkomplexes

Zweikernige Übergangsmetallkomplexe makrocyclischer Liganden, deren Metallionen koordinativ noch nicht abgesättigt sind, können verbrückende Substrate einschließen und sind daher als synthetische Rezeptoren und als Modellsysteme für die Bindung und Aktivierung von Substraten durch zweikernige Zentren von Metalloproteinen von Interesse. Durch die Variation des makrocyclischen Grundgerüsts und durch geeignete Wahl der Metallionen ist es möglich, die Komplexe den sterischen und elektronischen Bedürfnissen eines Substratmoleküls anzupassen und die Substratselektivität zu steuern. Die Koordinationsgeometrie dieser makrocyclischen Metallkomplexe hat dabei entscheidenden Einfluss auf deren physikalische und chemische Eigenschaften. Es besteht daher großes

Interesse am Verständnis der die Koordinationsgeometrie bestimmenden Faktoren und an der gezielten Beeinflussung der Komplexstruktur durch das Ligandendesign. Obschon in den letzten zwei Jahrzehnten viele dinucleare Enzymmimetika synthetisiert wurden, ist der Zusammenhang zwischen Metallionen-Präorganisation und Reaktivität nicht befriedigend geklärt. Die systematische Variation von Metallionen hin zu einem Optimum für eine spezifische Reaktion ist noch immer eine Herausforderung und verlangt oft arbeitsaufwendige Synthesen einer Serie von ditopen Liganden. Mögliche Anwendungen für solche Komplexe sind die selektive Bindung von Substraten, die Aktivierung eingeschlossener Substrate, Katalyse von Redoxprozessen oder die Funktion als bioanorganische Modelle für mehrkernige Metalloproteine, wie z.B. Phosphatasen, Phosphodiesterasen, Peptidasen und Oxidasen.

7.2 Synthese der Makrocyclen ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7)

Im folgenden soll der Aufbau von makrocyclischen Systemen, die sich vom zuvor synthetisierten 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7) ableiten, beschrieben werden. Die Synthese dieser Kryptanden sollte durch Umsetzung von 2 Äquivalenten des Aldehyds 7 mit 3 Äquivalenten verschiedener Diamine in templatfreien [2+3]-Schiffbase-Kondensationen erfolgen. Im einzelnen sollten folgende Diamine umgesetzt werden: Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan, 2,2'-Diaminodiethylamin, 1,2-Phenylendiamin und 1,3-Xylylendiamin (Abb. 7.2).

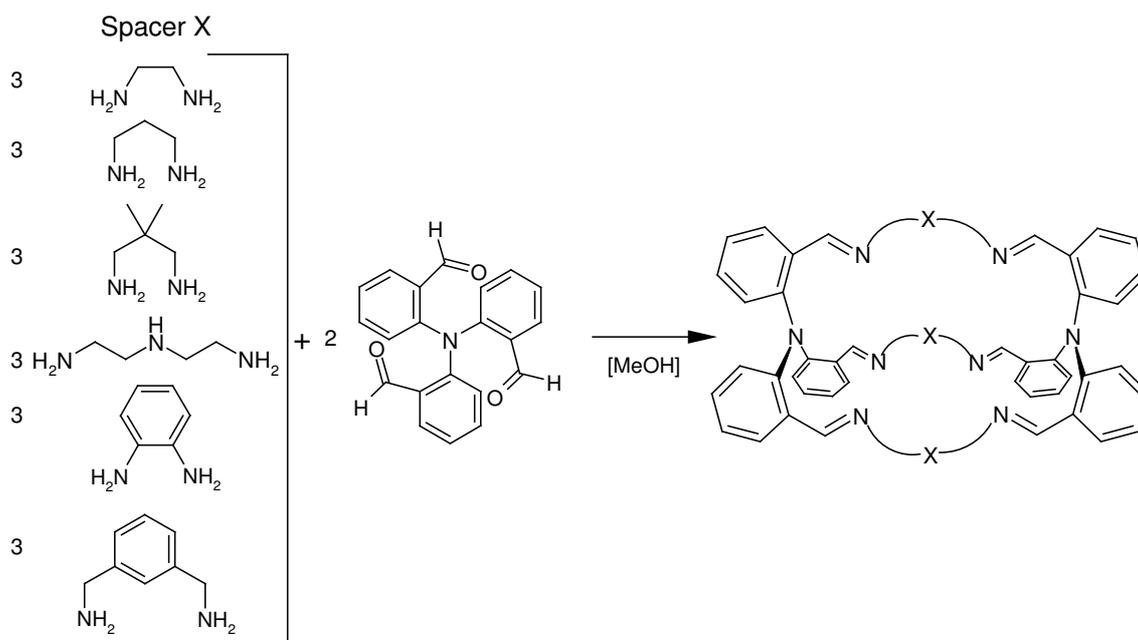


Abb. 7.2: Umsetzung von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7) mit verschiedenen Diaminen

7.2.1 Synthese von L^4 , L^5 und L^6

Zu einer Lösung von 2 Äquivalenten 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) in absolutem Methanol wurde langsam eine Lösung von 3 Äquivalenten Ethylendiamin in absolutem Methanol gegeben und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach etwa 30 Minuten begann der durch die templatfreie [2+3]-Schiffbase-Kondensation entstehende Makrocyclus L^4 als weißer Niederschlag auszufallen, der dann abfiltriert werden konnte (Ausbeute 64%) (Abb. 7.3).

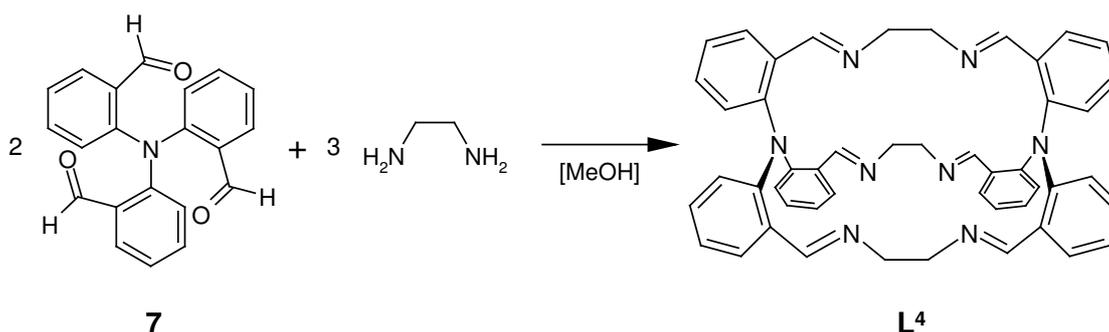


Abb. 7.3: Darstellung von L^4

Analog zu L^4 konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen ausgehend von **7** und 1,3-Diaminopropan bzw. 1,3-Xylylendiamin die entsprechenden Makrocyclen L^5 bzw. L^6 hergestellt werden.

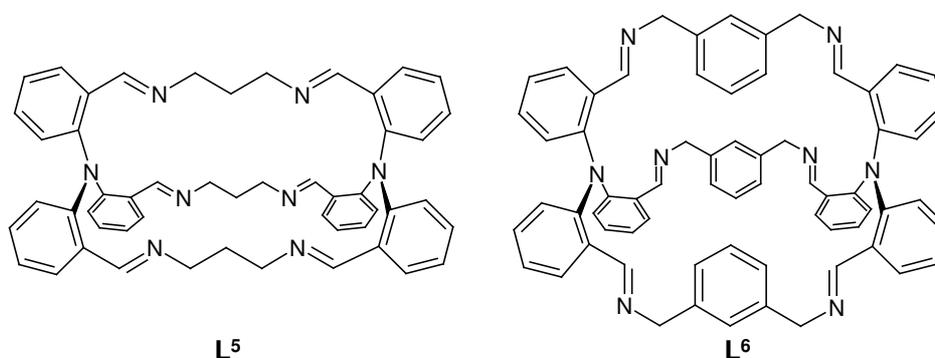


Abb. 7.4: Makrocyclen L^5 und L^6

Bei der Umsetzung von **7** mit 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan und 2,2'-Diaminodiethylamin konnten nur sehr geringe Mengen ($< 3\%$) der Makrocyclen mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden, und bei der Verwendung von 1,2-Phenylendiamin konnte keine Cyclisierung nachgewiesen werden.

7.2.2 Umsetzung von L^4 , L^5 und L^6 mit Metallionen

Die Makrocyclen L^4 , L^5 und L^6 enthalten acht Imino-Stickstoffdonoren, die an Metallionen koordinieren können. Die Metallionen können sich im Inneren der Liganden anlagern und je nach favorisierter Koordinationsgeometrie unterschiedlich koordinieren, z.B. zwei Metallionen trigonal-bipyramidal an die Triphenylamin-Stickstoff-Donoren und an die Imin-Donoren oder nur ein Metallion oktaedrisch an die sechs Imin-N-Donoren. Durch Variation der Diamin-Spacer lässt sich der entstehende Hohlraum variieren und man kann spezielle Voraussetzungen für die Bildung ein- bzw. zweikerniger Komplexe schaffen.

Um das Komplexierungsverhalten der Kryptanden L^4 , L^5 und L^6 mit Metallionen zu untersuchen, wurde der Ligand in Chloroform gelöst, mit Lösungen der einzelnen Metallionen in Methanol versetzt und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im einzelnen wurde Lithiumperchlorat, Mangan(II)perchlorat, Eisen(II)perchlorat, Eisen(III)perchlorat, Cobalt(II)perchlorat, Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat, Kupfer(II)perchlorat, Nickel(II)perchlorat, Zink(II)perchlorat, Silbernitrat und Gadolinium(III)nitrat verwendet. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand hierbei der Ligand L^4 .

Tab. 7.1: Massenspektrometrischer Nachweis der Komplexe von L^4 in $CHCl_3/CH_3OH$ (10^{-4} M)

M	<i>m/z</i>	ESI ⁺
Li ^I	731.3	$[L^4+H]^+$ (40%), $737.3[[L^4+Li]^+$ (18%)
Mn ^{II}	731.3	$[L^4+H]^+$
Fe ^{II}	-	
Fe ^{III}	-	
Co ^{II}	906.2	?
Cu ^I	858.2	$[L^4+2Cu]^+$
Cu ^{II}	892.2	$[L^4+Cu^{II}+ClO_4]^+$
Ni ^{II}	731.3	$[L^4+H]^+$
Zn ^{II}	-	
Ag ^I	837.1	$[L^4+Ag]^+$ (100%)
Gd ^{III}	731.3	$[L^4+H]^+$

Aus Tabelle 7.1 erkennt man dass mit Li⁺- und Ag⁺-Ionen 1:1 Komplexe gebildet werden, allerdings kann allein aus ESI-Spektren nicht auf eine mögliche Koordination im Inneren des Makrocyclus geschlossen werden. Bei der Umsetzung mit Mn^{II} und Ni^{II} scheint keine Koordination zu erfolgen, da nur der Ligandenpeak bei *m/z* = 731 beobachtet wird, ungewöhnlich ist bei der Umsetzung mit Co^{II} ein Peak bei *m/z* = 906, der nicht zugeordnet werden konnte. Und bei Umsetzung mit Fe^{II}, Fe^{III} und Zn^{II} wird der Ligandenpeak nicht mehr beobachtet und es können nur noch Zersetzungsprodukte im ESI-Spektrum nachgewiesen werden. Besonders interessant ist die Umsetzung mit Cu^I- und Cu^{II}-Ionen, so entsteht mit Cu^I ein orange-gefärbter Komplex, im Gegensatz zu Cu^{II}, das einen grünen Komplex mit L^4 bildet. Aus den ESI-Spektren geht hervor, dass mit Cu^I offenbar ein dinuclearer 2:1 Komplex gebildet wird und mit Cu^{II} offenbar ein einkerniger Komplex.

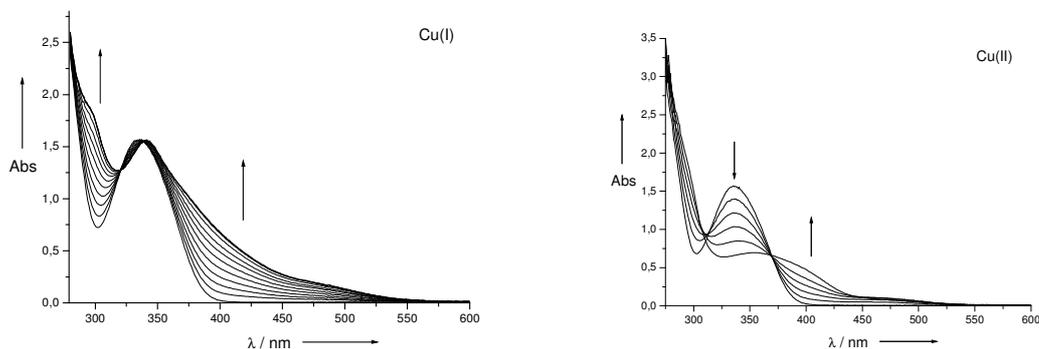


Abb. 7.5: Spektrophotometrische Titration von L^4 mit Cu^I - und Cu^{II} -Ionen

Die aus den ESI-Spektren abgeleiteten Beobachtungen konnten UV/Vis-spektrophotometrisch belegt werden. L^4 wurde in einer Chloroform / Acetonitril-Lösung mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat und Kupfer(II)perchlorat bei Raumtemperatur titriert (Abb. 7.5). In der Titration mit Cu^I -Ionen nehmen die Banden bei 300 und 400 nm konstant zu, während die Bande bei 335 nm leicht abnimmt. Die Absorptionen ändern sich bis zu einer Zugabe von 1.8 Äquivalenten Metallsalz und bleiben dann konstant, der erwartete Wert von 2.0 Äquivalenten wird nicht ganz erreicht.

Bei der Titration von L^4 mit Cu^{II} -Ionen ergibt sich ein anderer Kurvenverlauf, die Banden bei 300 und 400 nm nehmen wie bei Cu^I zu und gleichzeitig nimmt die Bande bei 335 nm deutlich ab. Diese Abnahme der Bande von 335 nm verläuft konstant bis zu einer Zugabe von 1.0 Äquivalenten. Ab 1.0 Äquivalenten verändert sich das Spektrum nicht mehr und steht in Einklang mit dem im ESI-Spektrum beobachteten 1:1 Komplex.

7.3 Kristallstruktur von $[Cu_2(L^4)][PF_6]_2 \cdot 4CH_3CN$ (**22**)

Aus einer Lösung von L^4 und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat in Acetonitril konnte durch Diffusion mit Diethylether nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle der Verbindung $[Cu_2(L^4)][PF_6]_2 \cdot 4CH_3CN$ (**22**) erhalten werden.

7.3.1 Strukturbestimmung und –verfeinerung

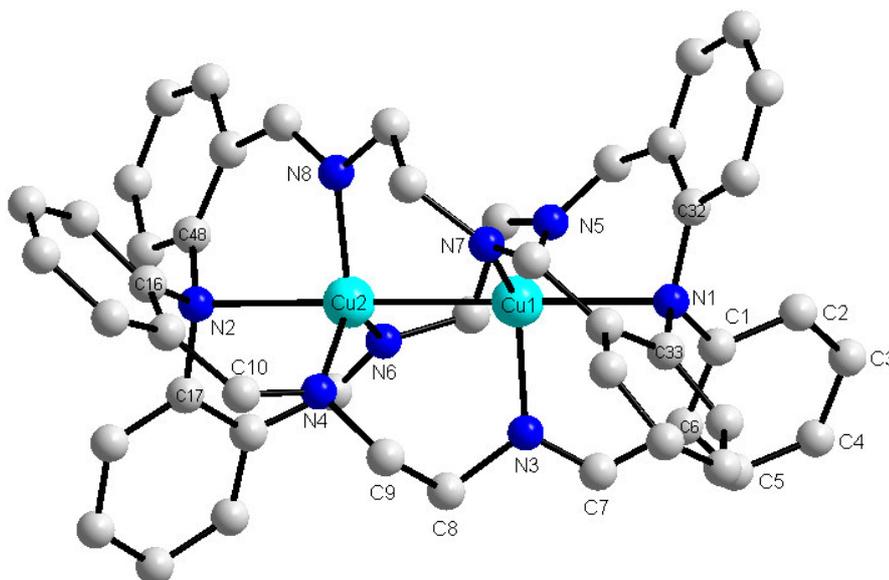
Der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Verfeinerung des Strukturmodells gelang für alle Nicht-Wasserstoffatome mit isotropen Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 = 0.0569$ bzw. $wR_2 = 0.1170$ für $I > 2\sigma(I)$. Weitere Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Die Lageparameter der Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Listen der Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 10.7.1 – 10.7.5 im Anhang aufgeführt.

Tab. 7.2: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung von **22**

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{F}_{12}\text{P}_2$
Molmasse (g mol^{-1})	1312.13
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	14.314(2)
b (Å)	14.522(2)
c (Å)	14.825(2)
α (°)	68.247(3)
β (°)	84.659(3)
γ (°)	87.694(3)
V (Å ³)	2849.7(8)
Z	2
D_c (g cm^{-3})	1.529
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.892
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.20 \times 0.15 \times 0.05$
Wellenlänge, Mo K α (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	100(2)
Indizes	$-16 \leq h \leq 17; -15 \leq k \leq 17; 0 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	10073
Symmetrieunabhängige Reflexe	10073
Daten / Restraints / Parameter	10073 / 0 / 764
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	0.973
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0569
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1170
R_1 (alle Daten)	0.1362
wR_2 (alle Daten)	0.1527
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0335P)^2 + 17.6P]$
	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å^{-3})	1.077, -0.579

7.3.2 Strukturbeschreibung

Das triklinen Kristallsystem enthält zwei $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2$ -Einheiten in einer Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 7.6 mit ausgewählten Atombezeichnungen dargestellt. Die Phenylringe sind propellerartig verdreht und auch die Ethylendiaminspacer nehmen eine verdrehte Konfiguration ein. Das Stickstoffatom N1 ist pyramidalisiert mit einem gemittelten Winkel C-N1-C von 115.5° , bei N2 beträgt der gemittelte C-N2-C Winkel 115.0° . Im Inneren des Hohlraumes des Makrocyclus sind zwei Cu^I-Ionen trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Kupfer(I)-Ionen binden axial an das Triphenylamin-Stickstoffatom, äquatorial an die drei Iminstickstoffatome, und an der zweiten axialen Position wird eine Kupfer-Kupfer-Bindung gebildet. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen Cu1 und Cu2 beträgt 2.597 Å und liegt damit in dem Bereich, der in der Literatur schon für ähnliche Systeme beschrieben wurde. Die axialen Cu-N-Abstände betragen 2.368 Å für Cu1-N1 und 2.362 Å für Cu2-N2, diese Abstände sind bedeutend länger als in den zuvor beschriebenen Cu-Komplexen von H_3L^1 (2.09 Å). Die äquatorialen Cu-N-Abstände sind kürzer und liegen in einem engen Bereich von $1.973 - 1.989 \text{ Å}$. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 7.3 dargestellt.

Abb. 7.6: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**22**)Tab. 7.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1-Cu2	2.597(2)	N1-Cu1-Cu2	179.8(2)
Cu1-N1	2.368(5)	N2-Cu2-Cu1	179.3(1)
Cu2-N2	2.362(5)	N1-Cu1-N3	88.2(2)
Cu1-N3	1.973(5)	N2-Cu2-N8	88.5(2)
Cu1-N5	1.975(5)	N3-Cu1-N5	120.7(2)
Cu1-N7	1.984(5)	N5-Cu1-N7	117.5(2)
Cu2-N4	1.974(5)	N7-Cu1-N3	121.6(2)
Cu2-N6	1.989(5)	C1-N1-C32	115.7(5)
Cu2-N8	1.975(5)	C32-N1-C33	115.5(5)
		C1-N1-C33	115.3(5)
		C48-N2-C17	115.0(5)
		C17-N2-C16	115.2(5)
		C16-N2-C48	114.9(5)

In der Literatur wurde zuvor ein ähnlicher aliphatischer Hexaiminokryptand beschrieben, der aus 2 Äquivalenten Tris(2-aminoethyl)amin (tren) und 3 Äquivalenten 1,2-Diaminoethan synthetisiert wurde.^[174,175] Dieser Ligand bildet mit Cu^{I} -Ionen einen vergleichbaren Komplex wie **22**, mit einem Cu-Cu-Abstand von 2.448 Å. Außerdem gelang es mit diesem Ligandensystem gemischt-valente Komplexe mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen herzustellen, in dem die Kupferionen die formale Oxidationsstufe 1.5 einnehmen und das ungepaarte Elektron vollständig auf beide Kupferzentren delokalisiert ist (Typ III). Solche Komplexe wurden als Enzymmodelle für die Cytochrom c-Oxidase beschrieben, in der eine direkte Metall-Metall-Bindung im biochemischen Bereich vermutet wird.

7.4 Synthese der Makrocyclen ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (8)

Analog zu den Liganden L^4 , L^5 und L^6 die ausgehend vom Trialdehyd **7** aufgebaut wurden, sollte auch die Synthese von Makrocyclen, die sich vom 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) ableiten möglich sein. Die Synthese dieser Kryptanden sollte durch Umsetzung von 2 Äquivalenten des Triamins **7** mit 3 Äquivalenten verschiedener Dialdehyde in templatfreien [2+3]-Schiffbase-Kondensationen erfolgen. Im einzelnen sollten folgende Dialdehyde umgesetzt werden: 1,2-Benzendicarboxaldehyd, 1,4-Benzendicarboxaldehyd, 2,6-Diformyl-4-methylphenol, Pyridin-2,6-dicarbaldehyd, 2,2'-Dihydroxy-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyd und 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (Abb. 7.7).

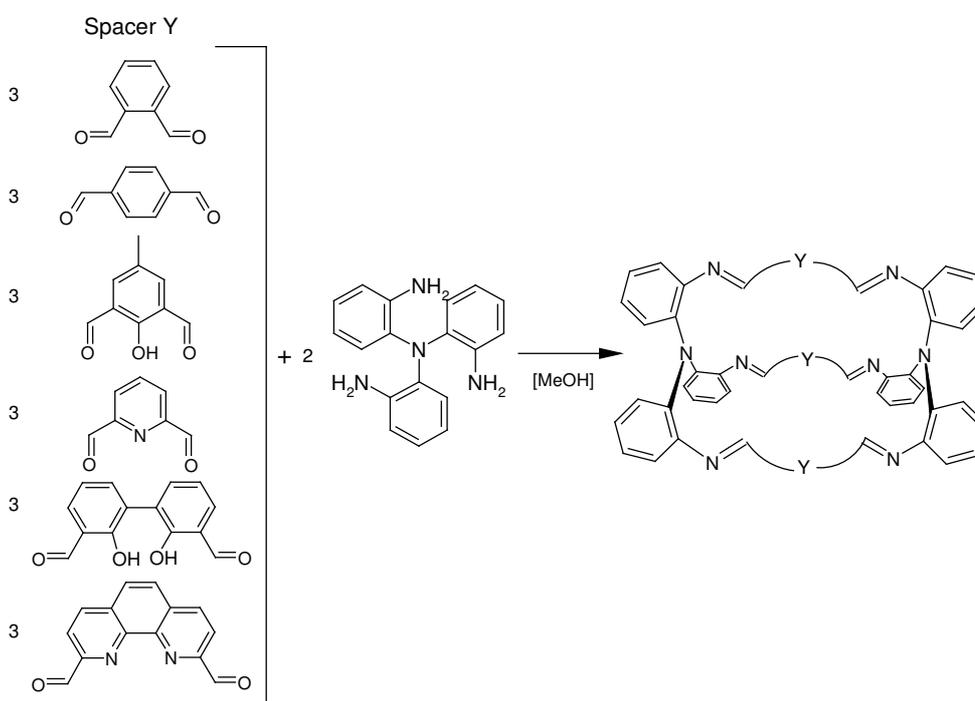
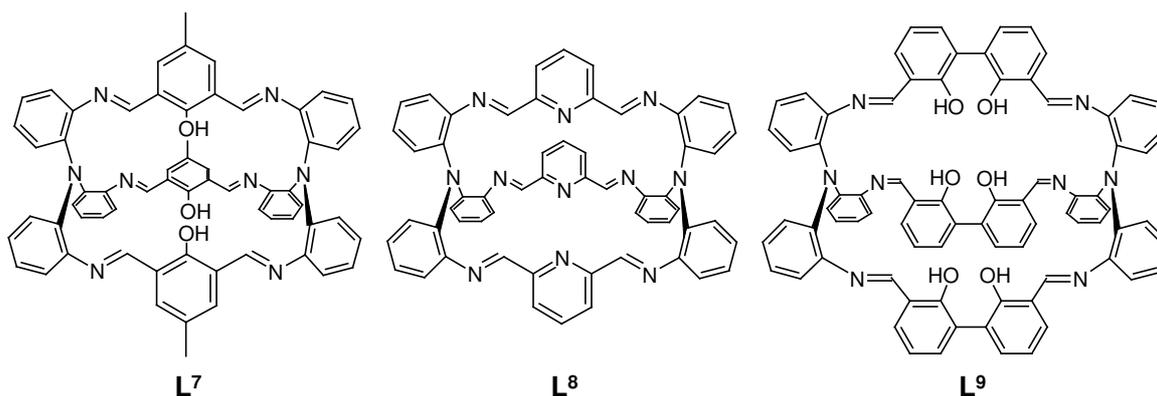


Abb. 7.7: Umsetzung von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) mit verschiedenen Dialdehyden

Bei der Umsetzung von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) mit 1,2-Benzendicarboxaldehyd konnte keine Bildung eines Makrocyclus beobachtet werden, es fanden nur einfache [1+1]-Schiffbase-Kondensationen statt, die massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten. Bei der Umsetzung mit 1,4-Benzendicarboxaldehyd und 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd reagierten nur jeweils 2 Äquivalente miteinander in einer [2+2]-Schiffbase-Kondensation und die dritte Brücke des Makrocyclus wurde nicht gebildet, auch nach längeren Reaktionszeiten nicht. Mit den anderen drei Dialdehyden 2,6-Diformyl-4-methylphenol, Pyridin-2,6-dicarbaldehyd und 2,2'-Dihydroxybiphenyl-3,3'-dicarbaldehyd konnten die gewünschten Liganden L^7 , L^8 und L^9 erhalten und mit Standardmethoden charakterisiert werden (Abb. 7.8).

Abb. 7.8: Makrocyclen L^7 , L^8 und L^9

7.4.1 Umsetzung von L^7 , L^8 und L^9 mit Metallionen

Das Komplexierungsverhalten der drei Liganden L^7 , L^8 und L^9 mit verschiedenen Metallionen wurde ESI-massenspektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die Liganden wurden jeweils in Chloroform gelöst und mit einer äquimolaren Lösung der entsprechenden Metallsalze in $CHCl_3 / CH_3CN$ versetzt.

Tab. 7.4: Nachweis der Komplexe von L^7 , L^8 und L^9 in $CHCl_3/CH_3CN$ (10^{-4} M) über ESI⁺

M	ML^7	ML^8	ML^9
Ca ^{II}	502 [L^7+Ca] ²⁺ 1067 [$L^7+Ca+NO_3$] ⁺	-	-
Ag ^I	1073 [L^7+Ag] ⁺	986 [L^8+Ag] ⁺	-
Mn ^{II}	510 [L^7+Mn] ²⁺	-	-
Fe ^{II}	-	467 [L^8+Fe] ²⁺ 932 [L^8+Fe-H] ⁺	628 [L^9+Fe] ²⁺
Fe ^{III}	510 [L^7+Fe] ²⁺	467 [L^8+Fe] ²⁺ 932 [$L^8+Fe-2H$] ⁺	628 [L^9+Fe-H] ²⁺ 1252 [$L^9+Fe-6H$] ⁺
Co ^{II}	512 [L^7+Co] ²⁺	468 [L^8+Co] ²⁺	629 [L^9+Co] ²⁺ 1357 [$L^9+Co+ClO_4$] ⁺
Ni ^{II}	511 [L^7+Ni] ²⁺	468 [L^8+Ni] ²⁺	629 [L^9+Ni] ²⁺
Cu ^{II}	-	470 [L^8+Cu] ²⁺	631 [L^9+Cu] ²⁺
Zn ^{II}	514 [L^7+Zn] ²⁺	472 [L^8+Zn] ²⁺	632 [L^9+Zn] ²⁺

Wie in Tabelle 7.4 dargestellt, bilden die drei Liganden L^7 , L^8 und L^9 mit den ausgewählten Metallionen 1:1 Komplexe, allerdings konnten die Strukturen dieser Komplexe bislang nicht kristallographisch charakterisiert werden.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Die Metallkomplexe tripodaler Liganden spielen in der Bioanorganischen Chemie als synthetische Enzymmodelle eine wichtige Rolle. Die Eigenschaften solcher Komplexe werden von den elektronischen und sterischen Einflüssen der Liganden geprägt. Tripodale Ligandensysteme sind unter anderem deshalb für den Aufbau von Metalloenzym-Mimetika besonders geeignet, da sie in ihrem „Inneren“ ein Metallion binden und durch Einführung geeigneter Substituenten eine hydrophobe Außenhülle aufgebaut werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Koordinationschemie einer neuen Klasse von tripodalen Liganden auf der Basis von Triphenylamin-Derivaten zu untersuchen. Das besondere an diesem Ligandensystem ist das Vorhandensein eines Brückenkopf-Triphenylamin-Stickstoffatoms, das ein schwacher Donor ist und dessen Koordinationsfähigkeit stark von den elektronischen Eigenschaften des Metallions abhängt und entsprechend beeinflussbar ist. Der in dieser Arbeit verwendete tripodale Ligand 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) ist ein Triphenylaminderivat mit einem zentralen Brückenkopf-Stickstoffatom, als potentiell axialem Donor und drei Carboxylatgruppen, die äquatorial an Metallionen koordinieren können. Somit kann sich ein relativ stabiler Komplex bilden, der aber noch über 1-3 freie Koordinationsstellen verfügt, was unter anderem für katalytische Anwendungen interessant ist. Ausgehend von Anthranilsäuremethylester und 2-Iodbenzoesäuremethylester wurden die Triphenylaminderivate 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuremethylester (**4**) und 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) über Ullmann-Stickstoff-Arylierungen synthetisiert. Diese konnten in *ortho*-Position mit Säurechlorid- (**5**), Carbaldehyd- (**7**) und Aminofunktionen (**8**) funktionalisiert und spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert werden. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Koordinationschemie der 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1). Durch Reaktion von H_3L^1 mit Kupfer(II)-, Cobalt(II)- und Zink(II)-Ionen in Gegenwart einer Base wurden die 1:1 Komplexe **10**, **12** und **13** der allgemeinen Form $[\text{M}(\text{L}^1)]^-$ erhalten, in denen das Metallion trigonal-bipyramidal von drei äquatorialen Carboxylat-Gruppen, dem axialen Stickstoffatom des Liganden und einem weiteren axialen Donor (H_2O oder Carboxylatgruppe eines weiteren Liganden) koordiniert wird. Bei Reaktion mit Eisen(II)- (**14**), Kupfer(II)- (**9**) und Nickel(II)-Ionen (**11**) liegen dimere Strukturen $[\text{M}(\text{L}^1)]_2^{2-}$ vor, in dem die freie axiale Position an eine Carboxylatgruppe des gegenüberliegenden Liganden koordiniert (Abb. 8.1).

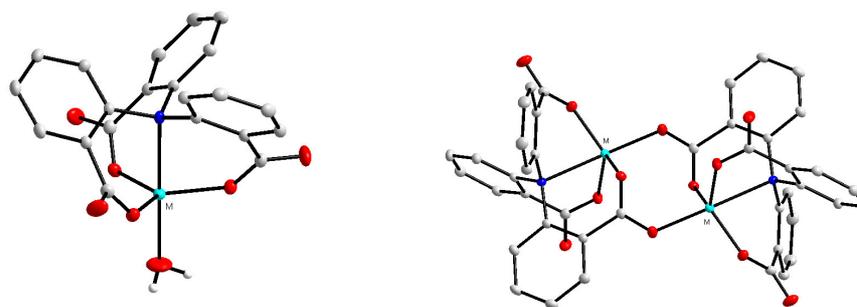


Abb. 8.1: Darstellung der monomeren Komplexe $[M(L^1)]^-$ (Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ; links) und dimere Komplexe $[M(L^1)_2]^{2-}$ (Fe^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} ; rechts).

Bei Umsetzung mit den "härteren" Eisen(III)-Ionen wurde in Acetonitril ein dimerer Eisenkomplex $[Fe_2(L^1)_2(\mu-O)]^{2-}$ **15** erhalten, in dem die Metallionen fünffach koordiniert und über eine Oxobrücke verbunden sind. Dagegen bildet sich bei Umsetzung von H_3L^1 mit Eisen(III)-Ionen in Wasser ein monomerer, oktaedrischer Komplex $[Fe(L^1)(H_2O)_3]$ **16**, in dem das Stickstoffatom nicht mehr an das Metallion koordiniert (Abb. 8.2).

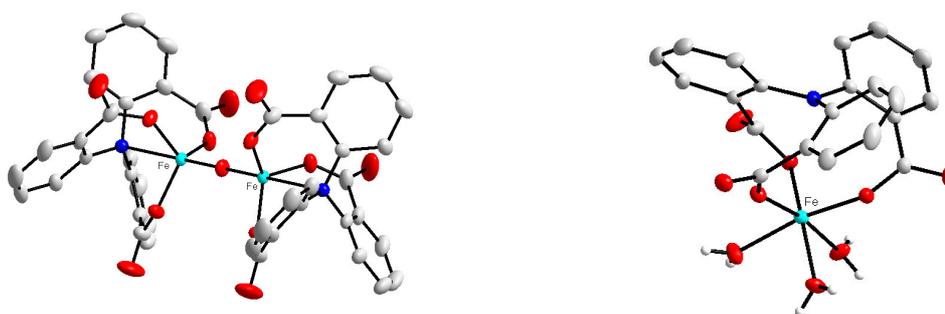


Abb. 8.2: Oxoverbrückter Eisen(III)-Komplex **15** (links) und oktaedrischer Eisen(III)-Komplex **16** (rechts)

In den tripodalen Komplexen $[M(L^1)]^-$ wird eine unerwartet große Variation der Bindung des Metallions zu einem Brückenkopf-Stickstoffdonor beobachtet (2.09 – 3.29 Å), so dass die Koordination je nach M-N-Bindungsabstand in "On", "Off" und "Intermediate" eingestuft werden kann (Abb. 8.3).

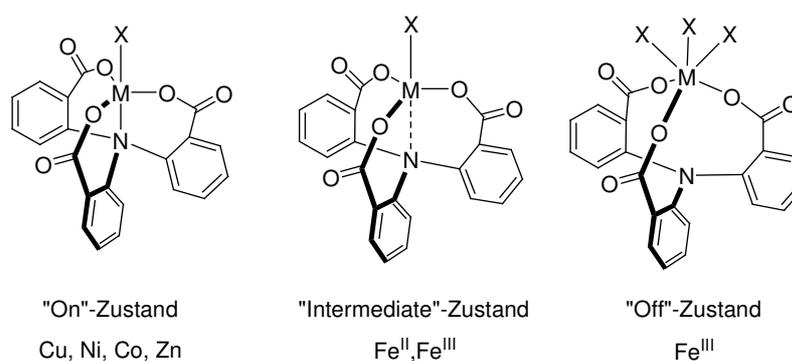


Abb. 8.3: Darstellung der drei verschiedenen möglichen Koordinationszustände "On", "Intermediate" und "Off" in Komplexen von $(L^1)^{3-}$

Der erhaltene Eisenkomplex von $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ ist ein hocheffektiver Redoxkatalysator für die H_2O_2 -Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon.

Die röntgenographisch abgeleiteten Strukturen der Komplexe von $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ konnten auch in Lösung über UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden. Im weiteren konnte gezeigt werden, wie die M-N-Bindung durch externen „chemischen Input“ wie Coliganden, Lösungsmittel oder Veränderung des pH-Werts beeinflusst werden kann. Im Falle der Eisenkomplexe ist sogar ein „Schalten“ zwischen „Intermediate“- und „Off“-Zustand möglich.

Mit „härteren“ Metallionen wie Calcium(II) und Gadolinium(III) konnten oligomere Carboxylatstrukturen beschrieben werden, in denen entweder Dimere (**17** und **19**) vorlagen oder wie im Fall von Calcium eindimensionale, kettenartige Strukturen (**18**) ausgebildet werden; eine Koordination des Brückenkopf-Stickstoffatoms wurde nicht beobachtet.

Mit Nickel(II)-Ionen wurde neben der dimeren Struktur $[\text{M}(\mathbf{L}^1)]_2^{2-}$ **11**, auch eine hexamere Struktur $[\text{Ni}_6(\mathbf{L}^1)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH}_2)_2]^{2-}$ **20** erhalten, in der vier Liganden und sechs Nickelatome jeweils über Sauerstoffatome von Wasser- bzw. Hydroxidmolekülen verbrückt sind und eine dicubanartige Struktur ausbilden. Magnetische Untersuchungen dieses Nickelclusters zeigen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Nickelatomen (Abb. 8.4).

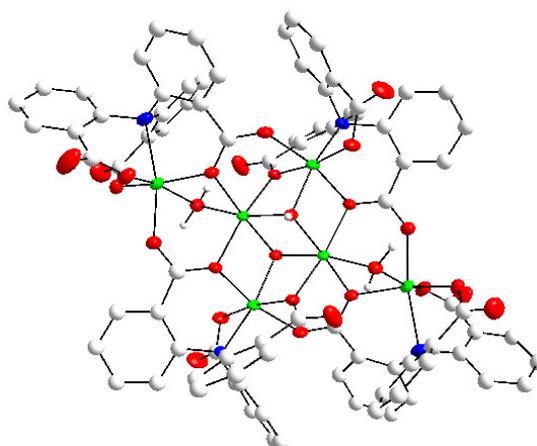


Abb. 8.4: Hexamerer Nickelcluster **20** mit dicubanartiger Struktur

Im weiteren konnten ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**) bzw. 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) durch Umsetzung mit Tris(2-aminoethyl)amin (tren) die homotopen Kryptanden \mathbf{L}^2 und \mathbf{L}^3 erhalten werden. \mathbf{L}^2 zeigt eine deutliche Fluoreszenz, zeigt aber kaum Neigung zur Wechselwirkungen mit Metallionen. \mathbf{L}^3 dagegen lagert in den Hohlraum selektiv Kupfer- bzw. Zinkionen ein, was UV/Vis-spektrophotometrisch und für Zink kristallographisch mit Komplex **21** belegt werden konnte (Abb. 8.5).

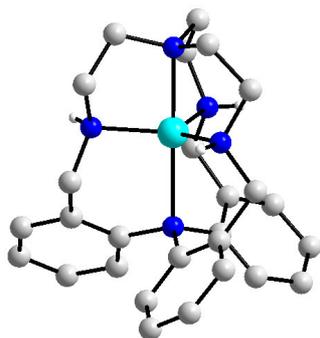


Abb. 8.5: Zinkkomplex **21** des Kryptanden L^3

Des Weiteren wurden größere, ditope Makrocyclen synthetisiert, die bis zu zwei Metallionen komplexieren können. Ausgehend von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und Diaminen bzw. von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) und Dialdehyden konnten sechs Makrocyclen $L^4 - L^9$ hergestellt werden. Durch Variation der Spacer (Diamine bzw. Dialdehyde) können die Größe der Makrocyclen und damit ihre Koordinationseigenschaften gesteuert werden (Abb. 8.6).

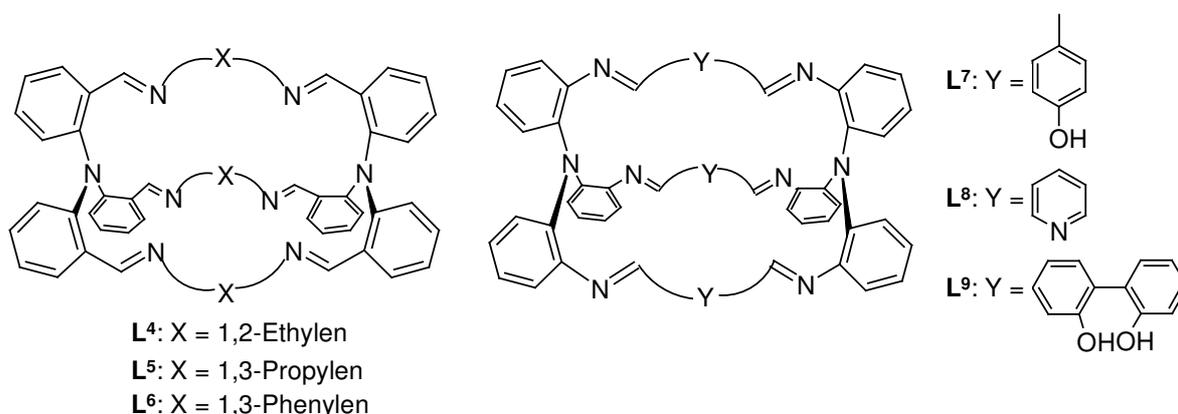


Abb. 8.6: Makrocyclen $L^4 - L^9$

Die Makrocyclen bilden mit den späten Übergangsmetallen eine Reihe von stabilen Komplexen, die mittels Elektrospray-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnten. Auffällig war dabei das Koordinationsverhalten von L^4 mit Kupferionen: der Makrocyclus bildet mit Kupfer(I)-Ionen einen zweikernigen, orangefarbenen Komplex und mit Kupfer(II)-Ionen, auch wenn diese im Überschuss eingesetzt werden, einen einkernigen grünen Komplex. Der zweikernige Kupfer(I)-Komplex **22** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden und enthält zwei Kupfer(I)-Ionen mit einem relativ kurzen Metall-Metall-Abstand von 2.59 Å (Abb. 8.7).

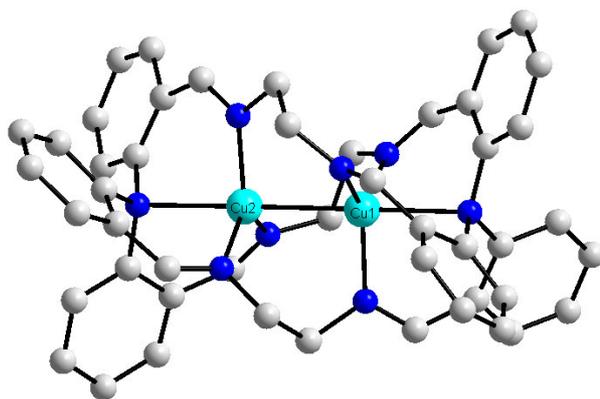


Abb. 8.7: *Zweikerniger Kupfer(I)-Komplex 22 des Makrocyclus L⁴*

9 EXPERIMENTELLER TEIL

9.1 Spektroskopie und Analytik

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi bestimmt. Die Werte sind nicht korrigiert, die Temperatur ist in Grad Celsius (°C) angegeben.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg an einem Gerät der Firma Heraeus durchgeführt.

NMR-Spektroskopie:

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg an einem Bruker AC200 und einem Bruker DRX 200/52 Spektrometer (200.1 MHz) aufgenommen. Zur Standardisierung der chemischen Verschiebung (δ in ppm) wurden die Restwasserstoff-Signale der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie:

Die UV/Vis-Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem Specord S100 UV/Vis-Spektrophotometer der Firma Analytik Jena durchgeführt. Es wurden Absorptionsspektren bei 20°C in 1cm-Quarzküvetten aufgenommen. Das analytische Screening an der Genesis-Workstation wurde mit einem ArrayScan der Fa. Tecan in Mikrotiterplatten (MTP, 96 Kavitäten) der Fa. Greiner durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow und von Herrn Dr. T Oeser durchgeführt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Bruker AXS CCD Smart 1000 Flächenzähler (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, Graphit Monochromator) bzw. einem Bruker Smart APEX Vierkreisdiffraktometer im ω -Scan bei -83 °C. Absorptionskorrekturen wurden mit der SADABS Routine durchgeführt (für mehrmalige Scans äquivalenter Reflexe).^[176] Alle Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-97^[177] gelöst und mit SHELXTL NT V.5.1^[178] unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe gegen F^2 für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert.

Infrarotspektroskopie:

Die IR-Spektren der Substanzen wurden mit einem BIO-RAD Excalibur TTS 3000 FT-IR-Spektrometer im Wellenzahlbereich von 4000 - 400 cm^{-1} aufgenommen. Als Trägersubstanz der Preßlinge diente bei allen Messungen Kaliumbromid.

Cyclovoltammetrie:

An einem Potentiostat 236A der Firma Perkin Elmer wurden cyclovoltammetrische Messungen bei 25 °C in wasserfreiem DMF (mit 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) bei einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt.

Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden von den massenspektrometrischen Abteilungen des Anorganisch- und Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg an folgenden Geräten angefertigt:

ESI (Elektrospray-Ionisation):	Q-Tof Ultima der Fa. Waters
FAB (Fast atomic bombardment):	Jeol JMS-700
EI (Elektronenstoß-Ionisation):	Finnigan TSQ-700 und VG ZAB-2F

GC/MS:

Gaschromatogramme kombiniert mit massenspektrometrischer Analyse wurden mit den Geräten 6890 (GC) und 5973 (MS-EI) der Fa. Agilent erstellt. Als Kapillarsäule wurde eine HP-5MS (Länge: 30 m, Innerer Durchmesser: 0.25 mm) verwendet mit Helium als Trägergas. Des weiteren wurde ein Shimadzu GC-2100 mit einer SGE BPX-5 Säule (25 m, 0.22 mm) und Stickstoff als Trägergas eingesetzt.

Reaktionskinetische Analyse durch High-Throughput-Screening:

Ein Teil der kinetischen Untersuchungen wurde in Mikrotiterplatten mit einem Spektrophotometer "Spectrafluor plus" der Firma Tecan durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden mit einem Pipettierroboter (Genesis 150 Workstation) der Firma Tecan hergestellt. Die für den Pipettierablauf notwendigen Protokolle wurden mit der Tecan-Gemini-Software V3.10 erstellt. Diese Messungen wurden ebenfalls am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Magnetische Messungen:

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (QUANTUM-Design, MPMS-XL-5) im Temperaturbereich 2-300 K und einem Feld von 1 T durchgeführt.

9.2 Chemikalien

Für die Reaktionen und Synthesen wurden käufliche Chemikalien und Lösungsmittel der Firmen Acros und Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre über Molekularsieb aufbewahrt.

9.3 Umgang mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen

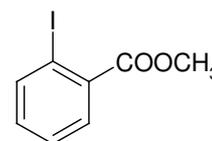
Alle Reaktionen, bei denen feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien eingesetzt wurden, wurden in unter Ölpumpenvakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Als Schutzgasatmosphäre wurde N_2 (99.996%) oder Ar (99.996%) verwendet.

9.4 Synthese der Liganden und ihrer Vorstufen

9.4.1 Darstellung von 2-Iodbenzoesäuremethylester^[179] (2)

In einem 2.5 l Becherglas mit mechanischem Rührer, Tropftrichter und Thermometer, legt man eine Mischung aus 504 ml konz. HCl und 250 g Eis vor. Dazu tropft man unter heftigem Rühren 170 g Anthranilsäuremethylester (1). Es bildet sich sofort eine Suspension des betreffenden Hydrochlorids. Unter Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung wird durch den Tropftrichter, der bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht, eine Lösung von 80.6 g $NaNO_2$ in 250 ml Eiswasser langsam zugetropft, so dass die Temperatur nicht über +2 °C steigt. Nach Beendigung der Zugabe ist die Lösung klar; man lässt noch weitere 10 min rühren, und gießt die kalte Diazoniumsalz-Lösung langsam zu einer Lösung von 280 g Kaliumiodid in 500 ml Wasser, die sich in einem 2.5 l Becherglas befindet. Die Gasentwicklung setzt nach einer kurzen Induktionsperiode ein. Zur vollständigen Abreaktion lässt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Am Boden des Eimers hat sich ein dunkelrotes Öl abgesetzt, das abgetrennt wird. Die wässrige Lösung wird bis zur Farblosigkeit der organischen Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phase werde nacheinander mit 10 % NaOH-Lösung, 5 % $NaHSO_3$ -Lösung, 5 % Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkelrote ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält eine rote Vorfraktion und eine fast farblose Hauptfraktion, Siedepunkt 101-105 °C / 2 mbar.

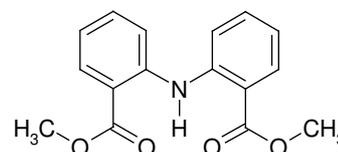
Ausbeute: 240.3 g (81.0 %)
¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)
 δ[ppm]: 7.85 (d, 1H, H_{ar}), 7.65 (d, 1H, H_{ar}),
 7.2 (t, 1H, H_{ar}), 7.0 (d, 1H, H_{ar}), 3.9 (s, 3H, CH₃)
 MS (EI): *m/z* = 262 (M⁺, 100%)



9.4.2 Darstellung von 2,2'-Iminodibenzoessäuredimethylester (3)

25.2 g (0.17 mol) Anthranilsäuremethylester (1), 43.64 g (0.17 mol) 2-Iodbenzoessäuremethylester (2), 17.0 g (0.12 mol) Kaliumcarbonat und 1.7 g (26.7 mmol) Kupfer werden in einem 250ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflusskühler mittels Ölbad unter Rühren langsam auf 170-180 °C geheizt. Die Reaktion setzte bei etwa 140 °C unter Schäumen ein. Nach einiger Zeit begann die Temperatur infolge des entwickelten Reaktionswassers zu fallen. Nachdem sie auf 150 °C gesunken war, destillierte man das Reaktionswasser ab und rührte bei 170-180 °C weiter, bis nach insgesamt 5-6 stündiger Reaktion kein merkliches Schäumen mehr festzustellen war. Während des anschließenden Abkühlens ersetzte man die Destillationsbrücke wieder durch einen Rückflusskühler, durch den man ab 120 °C Innentemperatur langsam ca. 100 ml Chloroform zugab. Nach Erkalten wurden die anorganischen Salze durch eine Fritte abgesaugt, der Rückstand bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrats mit Chloroform ausgewaschen und die braune Lösung durch einen Faltenfilter gegossen. Nach Entfernen des Chloroforms am Rotationsverdampfer kristallisierte man den gelben Rückstand einmal aus ca. 280 ml Methanol um und erhielt so 2,2'-Iminodibenzoessäuredimethylester (3) in dünnen, weißen, faserigen Kristallen.

Ausbeute: 32.2 g (68%)
 Schmp.: 100-102 °C
¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)
 δ[ppm]: 7.91 (d, 2H, H_{ar}), 7.47 (d, 2H, H_{ar}),
 7.31 (t, 2H, H_{ar}), 6.84 (t, 2H, H_{ar}), 3.85 (s, 6H, CH₃)
 MS (EI): *m/z* = 285 (M⁺, 100%)



9.4.3 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (4)

Variante A: 28.6 g (0.10 mol) 2,2'-Iminodibenzoesäuredimethylester (**3**), 26.3 g (0.10 mol) 2-Iodbenzoesäuremethylester (**2**), 10.3 g Kaliumcarbonat und 1.0 g Kupfer werden in einem 250ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflusskühler mittels Ölbad unter Rühren langsam auf 185 °C geheizt. Diese Temperatur hält man 30-33 Stunden, wobei man nach etwa 6 Stunden den Rückflusskühler durch eine kleine Destillationsbrücke ersetzt. Während des anschließenden Abkühlens ersetzt man die Destillationsbrücke wieder durch den Rückflusskühler, durch den man ab 120 °C Innentemperatur langsam ca. 150 ml Chloroform zugab. Nach Erkalten werden die anorganischen Salze durch eine Fritte abgesaugt, der Rückstand bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrats mit Chloroform ausgewaschen und die braune Lösung durch einen Faltenfilter gegossen. Nach Entfernen des Chloroforms am Rotationsverdampfer kristallisiert man den gelb-braunen, kristallinen Rückstand aus ca. 150 ml Ethanol um und erhält 21.0 g hellgelbe Kristalle, ein Gemisch aus Edukt **3** und Produkt **4** vom Schmp. 91-105 °C. Diese werden zur Beseitigung der leichter löslichen Ausgangsverbindung aus Methylcyclohexan umkristallisiert (3 g Substanzgemisch auf 50 ml Solvens). Hierbei erhält man 15.1 g Produkt vom Schmp. 138-143 °C. Nochmaliges Umkristallisieren aus Methylcyclohexan liefert reinen 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (**4**) als leicht gelbe Kristalle.

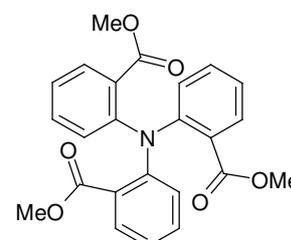
Ausbeute: 10.2 g (23.8%)

Schmp.: 144 °C

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ[ppm]: 7.51 (d,3H,H_{ar}), 7.30 (t,3H,H_{ar}),
6.98 (t,3H,H_{ar}), 6.85 (d,3H,H_{ar}), 3.31 (s,9H,CH₃)

MS (EI): *m/z* = 419 (M⁺,100%)



Variante B: alternativer Syntheseweg von **4** mit höherer Ausbeute:

In einen 100ml-Einhalskolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler gibt man 3.24 ml (25 mmol) Anthranilsäuremethylester (**1**), 13.32 ml (62.5 mmol) 2-Iodbenzoesäuremethylester (**2**), 27.64 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 0.508 g (6 mmol) Kupfer und 0.322 g (5 mmol) 18-Krone-6-Ether. Dazu gibt man 25 ml 2-Dichlorbenzen und erhitzt die Mischung unter Argon für 17 Stunden unter Rückfluss. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbliebene Rückstand mit heißem Ethanol durch *Celite*[®] filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit 3:1 Hexan/Ethylacetat (R_f: 0.26) als Eluat gereinigt und ergibt 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (**4**) in einer Ausbeute von 5.7 g (54%).

9.4.4 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1)

2.1 g (5 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (**4**) werden in 100 ml siedendem Ethanol gelöst und mit 30 ml 2N Natronlauge (60 mmol) 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich die anfangs klare Lösung immer mehr trübt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der fast farblose Rückstand mit dest. Wasser aufgenommen, durch einen Faltenfilter gegossen und im Filtrat die Carbonsäure mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 1.7 g Rohprodukt. Dieses wird aus ca. 15 ml Methanol umkristallisiert: kleine, farblose Kristalle von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1). Elementaranalyse und NMR-Spektrum zeigen Kristallmethanol an. Kristallisiert man die methanolhaltige Säure zweimal aus Aceton um oder trocknete sie zwischen 190-200°C, dann ist sie laut 1H -NMR-Spektrum frei von Kristallsolvens.

Ausbeute: 1.35g (66%)

Schmp.: Sintert bei 180 °C, ab 189 °C Zersetzung

1H -NMR: (DMSO- d_6 , 200 MHz)

δ [ppm]: 7.67 (d,3H, H_{ar}), 7.32 (t,3H, H_{ar}),

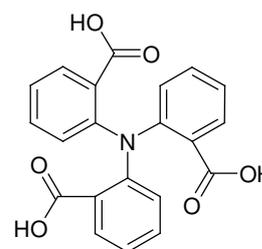
7.10 (t,3H, H_{ar}), 6.80 (d,3H, H_{ar})

MS (EI): $m/z = 377.2$ (M^+ ,100%)

IR: (KBr, 4000 – 400 cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):

3450(m), 3076(s), 2476(w), 2067(w), 1950(w), 1689(s), 1598(s), 1575(s), 1485(s), 1450(s), 1364(m), 1293(m), 1224(s), 1142(m), 1085(m), 1032(w), 1009(w), 961(w), 924(w), 883(w), 797(m), 760(s), 708(m), 643(m), 557(w), 517(m), 490(w), 431(w)

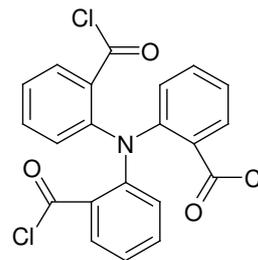
UV/Vis: λ_{max} (ϵ in $M^{-1} cm^{-1}$) (MeOH): 310 nm (8.53×10^3)



9.4.5 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**)

1.0 g (2.6 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wird mit einem Überschuss an Thionylchlorid (3.0 g, 0.02 mol) und 1 Tropfen DMF unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gekocht, bis nach ca. 2 Stunden die Gasentwicklung beendet ist. Dann destilliert man das überschüssige Thionylchlorid bei ca. 115 °C ab. Es verbleibt 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**) (Rohprodukt) als gelbes Pulver, welches anschließend aus Chloroform umkristallisiert wird.

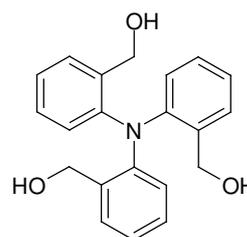
Ausbeute: 1.05 g (92%)
 Schmp.: 176 °C
¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)
 δ[ppm]: 7.45 (d,3H,H_{ar}), 7.18 (m,3H,H_{ar}),
 6.80 (d,3H,H_{ar}), 4.29 (s,3H,H_{ar})
 MS (EI): $m/z = 431.1$ ([M+H]⁺, 100%)
 CHN-Analyse: C₂₁H₁₂NO₃Cl₃ (430.9 g/mol)
 berechnet: C: 58.29 H: 2.80 N: 3.24
 gefunden: C: 57.49 H: 3.09 N: 3.40



9.4.6 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6)

Zu einer Suspension von 1.3 g (34 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 15 ml getrocknetem Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren 8.4 g (20 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäuretrimethylester (4) in 80 ml getrocknetem THF, so dass die Mischung schwach siedet. Nach 3 Stunden kochen unter Rückfluss zersetzt man die Mischung mit einigen Millilitern Wasser und löst den gebildeten Aluminiumhydroxid-Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auf. Nach Trennung der Phasen schüttelt man die wässrige Phase noch dreimal mit Chloroform aus, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer: 6.7 g (100 %) hellgrauer 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6). Schmp. 162-170 °C. Dreimaliges Umkristallisieren aus je 60 ml Aceton / Ethanol (1:1) ergibt 5.35 g (80 %) 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6) mit einem Schmp. von 178 °C.

Ausbeute: 5.35 g (80%)
¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)
 δ[ppm]: 7.31 (t,3H,H_{ar}), 7.10 (m,6H_{ar}),
 6.77 (t,3H,H_{ar}), 4.90 (s,3H,OH), 4.10 (s,6H,CH₂)
 MS (EI): $m/z = 335.1$ (M⁺, 100%)



9.4.7 Darstellung von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7)

In einem 250 ml Einhalskolben werden 2.74 g (8.2 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzylalkohol (6) und 32.98 g aktivierter Braunstein^[180] in 350 ml Chloroform gelöst. Die Reaktionsmischung wird dann 2 h zum Sieden erhitzt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Braunstein wird mehrfach abfiltriert und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein gelber Feststoff, der

anschließend säulenchromatographisch (SiO_2 ; Chloroform/Aceton 10:1, $R_f = 0.8$) gereinigt wird. Durch Umkristallisation aus 25 ml Methanol erhielt man das Produkt **7** als gelbe Nadel- oder Blockkristalle.

Ausbeute: 0.49 g (34%)

Schmp.: 161 °C

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 200 MHz)

δ [ppm]: 6.87 (d, 1H, H), 7.29 (t, 1H, H), 6.30 (t, 1H, H),
7.86 (d, 1H, H), 10.15 (s, 1H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3 , 50 MHz)

δ [ppm]: 125.5 (CH), 126.1 (CH), 129.6 (C_{quart}),
132.0 (CH), 135.1 (CH), 151.1 (C_{quart}), 189.7 (CHO)

MS (EI): $m/z = 329.2$ (M^+ , 70%)

HR-ESI: $m/z = \text{ber. für } \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_3$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 330.1130; gefunden: 330.1117.

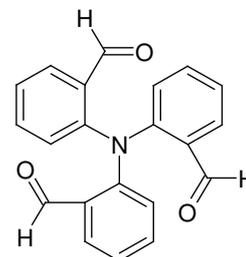
CHN-Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (329.4 g/mol)

berechnet: C: 76.58 H: 4.59 N: 4.25

gefunden: C: 76.39 H: 4.67 N: 4.34

IR: (KBr, 4000 – 400 cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):

3357(w), 2853(w), 2737(w), 2434(w), 1830(w), 1687(s), 1594(s), 1475(m),
1449(m), 1385(m), 1289(s), 1245(m), 1190(m), 1154(m), 1037(w), 878(w),
823(m), 762(s), 660(w), 635(w), 611(m), 523(w)



9.4.8 Darstellung von 2,2',2''-Nitrotriphenylamin (**8**)

In einem 250 ml Einhalskolben wiegt man 1.335 g (3.54 mmol) 2,2',2''-Nitrotribenzoesäure (H_3L^1) ein und gibt 100 ml Toluol hinzu. Nachdem 1.668 g (11.68 mmol) Triethylamin und 3.004 g (10.68 mmol) Diphenylphosphorylazid zugegeben wurden, lässt man 30 Minuten lang bei Raumtemperatur rühren und erhitzt ca. 30 Minuten unter Rückfluß, bis alles vollständig gelöst ist. Dann werden 1.285 g (11.82 mmol) Benzylalkohol zugegeben und für weitere 18 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine orangefarbene Lösung, die nicht weiter gereinigt wird. Zu dieser Lösung gibt man 83.4 ml einer 30 %igen Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure, die entstehenden Bromgase werden über einen Schlauch abgeführt. Die Lösung wird 3 h gerührt und anschließend 170 ml Ethanol zugegeben. Abschließend lässt man noch 30 min rühren. Es fallen 1.37 g (2.57 mmol) (73%) 2,2',2''-Nitrotriphenylamintrihydrobromid als weißer Feststoff aus und wird abfiltriert. MS (EI): $m/z = 291.4$ [M^+-3HBr], MS-ESI $^+$ $m/z = 292.1$ [($\text{M}+\text{H}$) ^+-3HBr].

Zur Freisetzung des Amins aus dem Trihydrobromid wird in einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler 15 ml absolutes Methanol zum Sieden gebracht und 685 mg (1.285 mmol)

2,2',2''-Nitrilotriphenyltrihydrobromid darin gelöst. Nach Abkühlung gibt man eine Lösung von 298 mg (3.855 mmol) Natriummethylat, die in 2 ml abs. Methanol gelöst wurden, hinzu und erhitzt für 10 min. Die Reaktionsmischung wird bis zur Trockene eingeeengt. Durch Versetzen mit absolutem Ethanol und erneuten Einengen wird das Produkt vom Restwasser befreit. Zum Lösen des Amins wird der Rückstand mit Dichlormethan versetzt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das unlösliche Natriumbromid wird zusammen mit dem Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wird ein hellrosa gefärbter Feststoff erhalten, der durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt wird.

Ausbeute: 0.343 g (1.2 mmol) (92%)

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ[ppm]: 7.05 (m, 6H, H_{ar}), 7.35 (m, 3H, H_{ar}),
7.60 (m, 3H, H_{ar})

MS (EI): *m/z* = 291.4 (21) [M⁺], 290.4 (100), 273.4 (10)

HR-ESI: *m/z* = ber. für C₁₈H₁₉N₄ [M+H]⁺: 291.1610; gefunden: 291.1637.

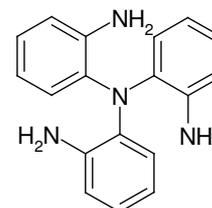
CHN-Analyse: C₁₈H₁₈N₄

berechnet: C: 74.46 H: 6.25 N: 19.30

gefunden: C: 73.62 H: 6.28 N: 18.64

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):

3453(w), 3325(w), 1617(s), 1492(s), 1294(m), 1224(m), 749(s)



9.4.9 Darstellung von Pyridin-2,6-dicarbaldehyd^[181] (9)

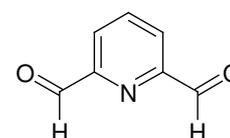
10 g (72 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin werden in 160 ml Dioxan gelöst. Nach der Zugabe von 7.95 g (72 mmol) Selendioxid wird die orange bis rötliche Lösung 16 h bei 90 °C unter Rühren erhitzt. Das sich als schwarzes Pulver abscheidende elementare Selen wird von dem entstandenen Produkt mit Hilfe einer Kieselgel-Flash-Säule (Laufmittel: Ethylacetat) abgetrennt. Nach dem Einengen bis zur Trockene am Rotationsverdampfer wird ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten, der aus einem Petrolether/Chloroform-Gemisch umkristallisiert werden kann.

Ausbeute: 8.69 g (65 mmol, 91%)

Schmp.: 120-122 °C

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ[ppm]: 10.15 (s, 2H, CHO), 8.16 (m, 2H, H_{ar}), 8.06 (m, 1H, H_{ar})



9.4.10 Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboxaldehyd^[182] (**10**)

Eine Mischung aus 3.0 g 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (Neocuproin) und 7.5 g Selendioxid in 200 ml Dioxan (4% Wasser) wird für 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung rotbraun verfärbt und anschließend heiß durch *Celite*[®] filtriert. Der Dialdehyd **10** kristallisiert aus dem kalten Filtrat in Form von gelben Kristallen aus.

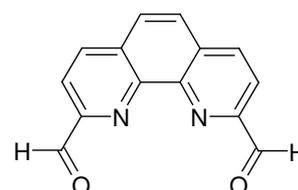
Ausbeute: 2.4 g (70%)

Schmp.: 213 °C

MS (ESI): $m/z = 237.05$ $[M+H]^+$

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ [ppm]: 10.35 (s, 2H, CHO), 8.8 (m, 2H, H_{ar}), 8.3 (m, 4H, H_{ar})



9.5 Synthese der Makrocyclen L² – L⁹

9.5.1 Darstellung des Makrocyclus L²

In einem 100 ml Einhalskolben wird 250 mg (0.575 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäurechlorid (**5**) in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und dazu 0.168 g (1.15 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin (tren), gelöst in 20 ml THF, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man sie in 30 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel zur Hälfte am Rotationsverdampfer. Das beige-weiße Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet und kann aus Tetrahydrofuran umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.19 g (70%)

Schmp.: 242-245 °C

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ [ppm]: 7.95 (d, 3H, NH), 7.85 (d, 3H, H_{ar}),
7.47 (t, 3H, H_{ar}), 7.28 (t, 3H, H_{ar}), 6.89 (d, 3H, H_{ar}),
3.17 (t, 2H, CH₂-CH₂), 2.82 (t, 2H, CH₂-CH₂)

MS (ESI): $m/z = 470.1$ $[M+H]^+$

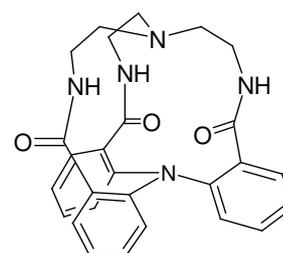
(FAB): $m/z = 470$ $[M]^+$

HR-ESI: $m/z =$ ber. für C₂₇H₂₈N₅O₃ $[M+H]^+$: 470.2192; gefunden: 470.2195.

UV/Vis: λ_{\max} (ϵ in M⁻¹ cm⁻¹) (MeOH): 213, 285 (6100), 308, 395 nm

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):

3414(s), 3061(s), 2961(s), 1959(w), 1716(s), 1633(s), 1590(m), 1525(m),
1473(m), 1447(m), 1286(w), 1221(w), 1068(w), 753(s)



9.5.2 Darstellung des Makrocyclus L³

300 mg (0.9 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und 200 mg (1.4 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin (tren) werden in je 20 ml abs. Methanol gelöst, anschließend zusammengegeben und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung verfärbt sich gelb. Zu dieser Lösung gibt man 600 mg festes Natriumborhydrid, lässt für 30 min rühren und erhitzt anschließend für 2 h unter Rückfluss. Der Rückstand wird abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Es verbleibt ein weißer Rückstand zu dem man ca. 50 ml konzentrierte Natronlauge gibt. Man extrahiert dreimal mit Chloroform und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Es verbleibt ein gelblicher Feststoff der aus Methanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.288 g (74%)

Schmp.: 202-204 °C

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

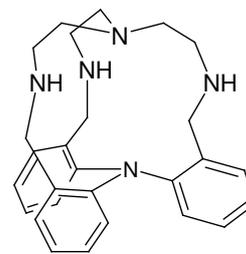
δ[ppm]: 7.20 (m, 9H, H_{ar}), 6.76 (d, 3H, H_{ar}),
3.62 (d, 3H, CH₂) 3.21 (d, 3H, CH₂-CH₂),
2.97 (d, 3H, CH₂-CH₂), 2.52 (m, 3H, NH)

MS (ESI): *m/z* = 428.2 [M+H]⁺

HR-ESI: *m/z* = ber. für C₂₇H₃₄N₅ [M+H]⁺: 428.2814; gefunden: 428.2794.

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):

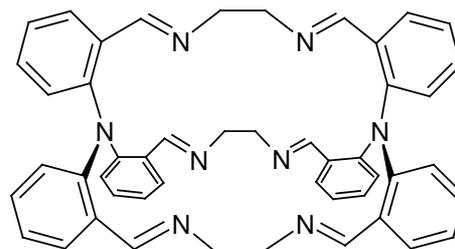
3243(w), 3204(m), 2948(w), 2809(m), 1655(w), 1586(m), 1473(s), 1442(s),
1291(m), 1247(m), 1121(m), 1035(w), 935(w), 874(w), 800(m), 753(s)



9.5.3 Darstellung des Makrocyclus L⁴

200 mg (0.6 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und 109 mg (0.9 mmol) Ethylendiamin wurden in je 20 ml abs. Methanol gelöst, zusammengegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Man erhielt 142 mg (0.2 mmol, 64%) eines feinen, weißen Feststoffs.

Ausbeute: 0.142 g (64%)
¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)
 δ[ppm]: 8.65 (s, 6H, CH=N),
 7.95 (d, 6H, H_{ar}), 7.15 (m, 12H, H_{ar}),
 6.75 (d, 6H, H_{ar}), 4.24 (t, 6H, CH₂-CH₂)
 2.95 (t, 6H, CH₂-CH₂)



MS (ESI): $m/z = 731.53$ [M+H]⁺

HR-ESI: $m/z =$ ber. für C₄₈H₄₃N₈ [M+H]⁺: 731.3621; gefunden: 731.3611.

CHN-Analyse: C₄₈H₄₂N₈

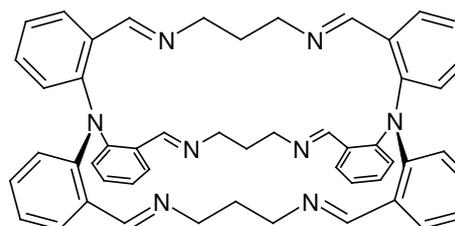
berechnet:	C: 78.88	H: 5.79	N: 15.33
gefunden:	C: 78.13	H: 5.77	N: 15.21

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):
 3451(w), 3057(w), 2829(w), 2818(m), 1633(s), 1594(s), 1473(s), 1447(s),
 1364(m), 1295(s), 1252(m), 1004(m), 757(s)

9.5.4 Darstellung des Makrocyclus L⁵

100 mg (0.3 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und 40 mg (0.54 mmol) 1,3-Diaminopropan wurden in je 20 ml abs. Methanol gelöst, zusammengegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Man erhielt 75 mg (63%) eines feinen, weißen Feststoffs.

Ausbeute: 0.075 g (63%)
¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)
 δ[ppm]: 8.35 (s, 6H, CH=N),
 7.83 (d, 6H, H_{ar}), 7.20 (m, 12H, H_{ar}),
 6.77 (d, 6H, H_{ar}), 3.51 (t, 6H, CH₂-N)
 3.24 (t, 6H, CH₂-N), 1.81 (m, 6H, CH₂-CH₂-CH₂)



MS (ESI): $m/z = 773.23$ [M+H]⁺

HR-ESI: $m/z =$ ber. für C₅₁H₄₉N₈ [M+H]⁺: 773.4080; gefunden: 773.4080.

CHN-Analyse: C₅₁H₄₈N₈

berechnet:	C: 79.24	H: 6.26	N: 14.50
gefunden:	C: 78.72	H: 6.21	N: 14.37

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):
 2922(m), 2818(m), 1638(s), 1594(s), 1473(s), 1434(s), 1364(m), 1286(s),
 1243(m), 1143(m), 957(w), 757(s), 622(m)

9.5.5 Darstellung des Makrocyclus L⁶

295 mg (0.9 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (**7**) und 184 mg (1.35 mmol) 1,3-Xylylendiamin wurden in je 20 ml abs. Methanol gelöst, zusammengegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Man erhielt 249 mg (57%) eines feinen, gelben Feststoffs.

Ausbeute: 0.249 g (57%)

Schmp.: 261 °C

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ[ppm]: 8.32 (m, 6H, CH=N), 7.81 (m, 6H, H_{ar}),

7.15 (m, 15H, H_{ar}), 6.71 (m, 15H, H_{ar}),

4.32 (m, 12H, CH₂)

MS (ESI): *m/z* = 959.7 [M+H]⁺

CHN-Analyse: C₆₆H₅₄N₈

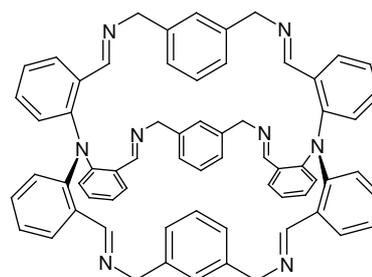
berechnet: C: 82.64 H: 5.67 N: 11.68

gefunden: C: 81.54 H: 5.72 N: 11.36

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):

3447(m), 2847(m), 2822(m), 1937(w), 1633(s), 1592(s), 1477(s), 1442(s),

1390(m), 1291(m), 1239(m), 1156(w), 1026(w), 757(s)



9.5.6 Darstellung des Makrocyclus L⁷

100 mg (0.35 mmol) 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (**8**) und 85 mg (0.52 mmol) 2,6-Diformyl-4-methylphenol wurden in je 20 ml abs. Acetonitril gelöst, zusammengegeben und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wurde. Man erhielt 135 mg (0.14 mmol, 82%) eines orange-roten Feststoffs.

Ausbeute: 0.135 g (82 %)
 $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 200 MHz)
 δ [ppm]: 8.05 (m, 6H, CH=N),
 7.81 (m, 30H, H_{ar}), 2.13 (m, 9H, CH_2)

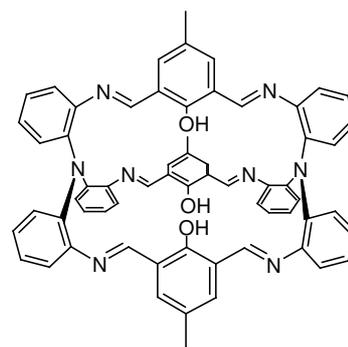
MS (ESI): $m/z = 965.3$ $[\text{M}]^+$, 483.6 $[(\text{M}+2\text{H})]^{2+}$

HR-ESI: $m/z = \text{ber. f\u00fcr } \text{C}_{63}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_3\text{Na } [\text{M}+\text{Na}]^+$: 987.3729; gefunden: 987.3747.

CHN-Analyse:

berechnet:	C: 78.40	H: 5.01	N: 11.61
gefunden:	C: 79.40	H: 4.77	N: 10.85

IR: (KBr , 4000 – 400 cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):
 3417(w), 3061(w), 2913(w), 1937(w), 1677(s), 1620(s), 1581(s), 1477(s),
 1434(m), 1308(m), 1256(m), 1195(m), 970(m), 870(m), 740(s)



9.5.7 Darstellung des Makrocyclus L⁸

100 mg (0.35 mmol) 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin **8** und 70 mg (0.52 mmol) Pyridin-2,6-dicarbaldehyd wurden in je 20 ml abs. Acetonitril gel\u00f6st, zusammengegeben und f\u00fcr 3 h unter R\u00fcckfluss erhitzt. Es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wurde. Man erhielt 146 mg (0.17 mmol, 96%) eines orange-roten Feststoffs.

Ausbeute: 0.146 g (96 %)
 $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 200 MHz)
 δ [ppm]: 8.14 (m, 9H, H_{ar}),
 7.84 (m, 6H, CH=N), 7.00 (m, 24H, H_{ar})

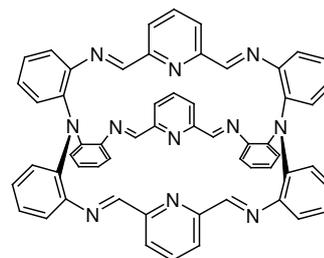
MS (ESI): $m/z = 901.3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

HR-ESI: $m/z = \text{ber. f\u00fcr } \text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{N}_{11}\text{Na } [\text{M}+\text{Na}]^+$: 900.3315; gefunden: 900.3288.

CHN-Analyse:

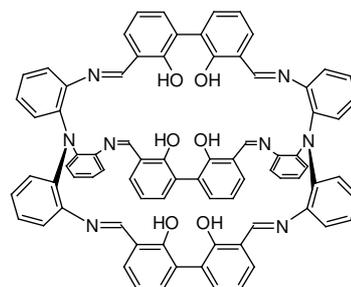
berechnet:	C: 77.97	H: 4.48	N: 17.55
gefunden:	C: 77.84	H: 4.31	N: 17.85

IR: (KBr , 4000 – 400 cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):
 3404(w), 3048(w), 2814(w), 1937(w), 1694(m), 1620(m), 1581(s), 1473(s),
 1442(s), 1308(m), 1243(m), 839(w), 805(m), 740(s), 622(m)



9.5.8 Darstellung des Makrocyclus L⁹

100 mg (0.35 mmol) 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin **8** und 125 mg (0.52 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl-3,3'-dicarbaldehyd^[183] wurden in je 20 ml abs. Acetonitril gelöst, zusammengegeben und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wurde. Man erhielt 140 mg (0.12 mmol, 68%) eines orangefarbenen Feststoffs.



Ausbeute: 0.140 g (68%)

¹H-NMR: (CDCl₃, 200 MHz)

δ[ppm]: 6.95 (m, H_{ar})

MS (ESI): $m/z = 1200.4 [M+H]^+$, $600.2 [(M+2H)]^{2+}$

HR-ESI: $m/z = \text{ber. für } C_{78}H_{56}N_8O_6 [M+H]^+ : 1200.4323; \text{ gefunden: } 1200.4410.$

CHN-Analyse:

berechnet:	C: 78.11	H: 4.54	N: 9.34
gefunden:	C: 78.50	H: 4.57	N: 8.95

IR: (KBr, 4000 – 400 cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):

3421(m), 3148(m), 1803(w), 1607(s), 1568(s), 1477(m), 1386(m), 1295(m),
1252(m), 1130(m), 744(s)

9.6 Synthese der Metallkomplexe

9.6.1 Darstellung von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (9)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 4 ml Acetonitril gelöst und mit Triethylamin (17 μl , 0.12 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15.1 mg, 0.04 mmol) in 2 ml Acetonitril färbte sich die Lösung gelb und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildeten sich nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle. Ausbeute 81%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3427(m), 2972(m), 1602(s), 1548(m), 1470(m), 1375(m), 1329(w), 1079(m), 833(w). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Cu} [\text{CuL}^1]^-$: 436.9961; gefunden: 436.9916.

9.6.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (10)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit Calciumhydroxid (4.4 mg, 0.06 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15.1 mg, 0.04 mmol) in 3 ml Wasser färbte sich die Lösung gelb und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen blau-grüne Kristalle. Ausbeute 22%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3426(s), 1606(s), 1562(s), 1475(w), 1443(m), 1384(s), 1275(w), 1169(m), 1090(s), 1054(w), 967(w), 852(m), 812(w), 789(w), 770(m), 719(m), 675(w), 568(w), 504(m), 421(w). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Cu} [\text{CuL}^1]^-$: 436.9961; gefunden: 436.9998.

9.6.3 Darstellung von $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Ni}(\text{L}^1)]_2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 4 ml Acetonitril gelöst und mit Triethylamin (17 μl , 0.12 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9.9 mg, 0.04 mmol) in 2 ml Acetonitril färbte sich die Lösung gelb und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle. Ausbeute 36%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3403(s), 2439(w), 1845(w), 1605(s), 1564(s), 1476(w), 1445(m), 1387(s), 1276(w), 1182(m), 1092(s), 1051(w), 964(w), 855(s), 810(m), 781(m), 721(m), 677(w), 626(w), 570(w), 505(w), 439(w). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Ni} [\text{NiL}^1]^-$: 432.0018; gefunden: 431.9980.

9.6.4 Darstellung von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (12)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit Calciumhydroxid (4.4 mg, 0.06 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14.0 mg, 0.04 mmol) in 3 ml Wasser färbte sich die Lösung violett und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen violette Kristalle. Ausbeute 37%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3229(s), 1957(w), 1596(s), 1560(s), 1475(m), 1444(m), 1388(s), 1278(m), 1192(m), 1094(s), 1051(m), 964(w), 860(s), 806(m), 772(m), 719(m), 679(m), 653(w), 626(w), 569(w), 505(m), 439(m). Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{26}\text{Co}$: C 42.83, H 4.45, N 2.38; gef.: C 40.11, H 4.35, N 2.33. HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Co}$ $[\text{CoL}^1]^-$: 432.9997; gefunden: 433.0028.

9.6.5 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (13)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit Calciumhydroxid (4.4 mg, 0.06 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15.0 mg, 0.04 mmol) in 3 ml Wasser und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen farblose Kristalle. Ausbeute 32%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3543(s), 2429(w), 1956(w), 1846(w), 1666(s), 1476(w), 1355(w), 1278(w), 1200(m), 1140(m), 1087(s), 962(w), 866(s), 808(m), 775(m), 720(w), 678(w), 626(w), 568(w), 437(w). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Zn}$ $[\text{ZnL}^1]^-$: 437.9956; gefunden: 437.9962.

9.6.6 Darstellung von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (14)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde 15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) in 4 ml Acetonitril gelöst und mit Triethylamin (17 μl , 0.12 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9.9 mg, 0.04 mmol) in 2 ml Acetonitril färbte sich die Lösung gelb und nach einigen Tagen stehen lassen in einem Schlenkkolben unter N_2 -Schutzgas bildeten sich nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle. Ausbeute 82%. HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Fe}$ $[\text{FeL}^1]^-$: 430.0014; gefunden: 430.0032.

9.6.7 Darstellung von $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O})]$ (**15**)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 4 ml Acetonitril gelöst und mit Triethylamin (17 μl , 0.12 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15.0 mg, 0.04 mmol) in 2 ml Acetonitril färbte sich die Lösung orange und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen orange-rote Kristalle. Ausbeute 75%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3405(m), 3038(m), 2712(m), 2353(s), 1585(s), 1469(m), 1327(m), 1126(w), 884(m). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Fe}_2$ $[(\text{FeL}^1)_2(\mu\text{-O})+\text{H}]^-$: 877.0055; gefunden: 877.0043.

9.6.8 Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**16**)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit 0.5 äq. NaOH deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15.0 mg, 0.04 mmol) in 3 ml Wasser färbte sich die Lösung grün und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen grüne Kristalle. Ausbeute 59%. Elementaranalyse (%) ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_{14}\text{Fe}$: C 43.69, H 5.41, N 2.43; gef.: C 43.96, H 5.04, N 2.51. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3364(s), 2527(w), 2117(w), 1936(w), 1591(s), 1560(m), 1449(s), 1398(m), 1340(m), 1288(w), 1250(m), 1145(m), 1092(w), 1043(m), 952(w), 926(w), 857(m), 808(w), 758(w), 714(m), 673(m), 627(w), 567(w), 516(w), 480(w), 424(w). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Fe}$ $[\text{FeL}^1+\text{H}]^+$: 431.0092; gefunden: 431.0075.

9.6.9 Darstellung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_2\text{L}^1)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ca}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**18**)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit Calciumhydroxid (4.4 mg, 0.06 mmol) umgesetzt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen farblose monokline (**17**) und trikline (**18**) Kristalle. Ausbeute 72%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3595(s), 2360(m), 1906(w), 1705(s), 1629(s), 1377(w), 1276(w), 1092(w), 840(w). HR-ESI für (**17**): m/z = ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{Ca}$ $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L}^1)]^+$: 416.0447; gefunden: 416.0462 und m/z = ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Ca}$ $[[\text{Ca}(\text{H}_2\text{L}^1)](\text{H}_2\text{L}^1)+\text{H}]^+$: 793.1346; gefunden: 793.1336 und HR-ESI für (**18**): m/z = ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Ca}_2$ $[(\text{CaL}^1)_2+\text{H}]^-$: 829.0659; gefunden: 829.0655.

9.6.10 Darstellung von $[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Gd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (19)

15.0 mg (0.04 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit Calciumhydroxid (4.4 mg, 0.06 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17.9 mg, 0.04 mmol) in 3 ml Wasser und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen farblose Kristalle. Ausbeute 65%. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3188(s), 2353(s), 1644(s), 1327(s), 1035(m), 859(m), 751(w). HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Gd} [(\text{GdL}^1)(\text{H}_2\text{L}^1)]^-$: 908.0727; gefunden: 908.0725.

9.6.11 Darstellung von $[\text{HNEt}_3]_2[\text{Ni}_6(\text{L}^1)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2]$ (20)

20.0 mg (0.05 mmol) 2,2',2''-Nitrilotribenzoesäure (H_3L^1) wurde in 3 ml Acetonitril gelöst und mit Triethylamin (30 μl , 0.21 mmol) deprotoniert. Nach Zugabe einer Lösung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29.0 mg, 0.08 mmol) in 1 ml Acetonitril färbte sich die Lösung gelb und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich nach einigen Tagen grüne Kristalle. IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3496(m), 2927(w), 2667(m), 2485(w), 1598(s), 1439(m), 1375(m), 1075(s), 847(m) 619 (m).

9.6.12 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21)

14.0 mg (0.03 mmol) L^3 wurde in 2 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.0 mg, 0.03 mmol) in 1 ml Methanol umgesetzt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich nach zwei Tagen farblose Kristalle. Ausbeute 72%. HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_4\text{ClZn} [(\text{ZnL}^3)+\text{H}]^+$: 590.1513; gefunden: 590.1519.

9.6.13 Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (22)

20.0 mg (0.027 mmol) L^4 wurde in 2 ml Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (20.6 mg, 0.027 mmol) in 1 ml Acetonitril umgesetzt. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung bildeten sich nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle. Ausbeute 85 %. HR-ESI: m/z = ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Cu}_2 [\text{Cu}_2(\text{L}^4)]^+$: 856.2124; gefunden: 856.2090. $^1\text{H-NMR}$: (Aceton- d_6 , 200 MHz): δ [ppm]: 8.34 (s,6H,CH=N), 7.55 (m,18H, H_{ar}), 6.73 (d,6H, H_{ar}), 3.58 (s,12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$)

9.6.14 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Zunächst wurden Stammlösungen folgender Konzentrationen in Methanol hergestellt: Der Ligand (H_3L^1) wurde in 1 mM Konzentration und die Metallsalze Mangan(II)perchlorat-Hexahydrat, Eisen(III)perchlorat-Hydrat, Eisen(II)perchlorat-Hydrat, Cobalt(II)perchlorat-Hexahydrat, Nickel(II)perchlorat-Hexahydrat, Kupfer(II)perchlorat-Hexahydrat, Zink(II)perchlorat-Hexahydrat, Calciumchlorid und Gadolinium(III)nitrat wurden in 2 mM Konzentration hergestellt. Für den Messvorgang gab man 200 μl Ligandlösung, 200 μl MOPS-Pufferlösung (0.1 M in Wasser), 800 μl Wasser und 800 μl Methanol in eine 1cm-Quarzküvette und führte eine Nullmessung durch. Bei den folgenden Messungen wurde nun die Metallionenkonzentration durch jeweilige Zugabe von 20 μl der Metallsalzlösung schrittweise um 0.2 Äquivalente erhöht, nach Zugabe wartete man 3 Minuten bis zur Messung. Die Titration von L^3 mit verschiedenen Metallsalzen verlief analog wie oben, nur ohne MOPS-Puffer und Methanol als reines Lösungsmittel. Die Titration von L^4 mit Kupfer(II)perchlorat-Hexahydrat und Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)hexafluorophosphat wurde in gleichen Konzentrationen wie oben durchgeführt, als Lösungsmittel für L^4 diente Chloroform und für die Metallsalze Acetonitril.

9.6.15 Katalytische Oxygenierung von Ethylphenylsulfid

100 μL der entsprechenden 10 mM Komplexlösung in Acetonitril wurden mit 700 μL Acetonitril verdünnt und mit 100 μL 1 M Substratlösung (in Acetonitril) versetzt. Zu diesen Lösungen wurden jeweils 100 μL einer 2 M Wasserstoffperoxidlösung (in Acetonitril) gegeben und die Reaktionen bei Raumtemperatur gerührt. In einem Gesamtvolumen von 1 mL lagen die Edukte im Verhältnis Metall: H_2O_2 :PhSEt = 1:200:100 vor. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden der Reaktionslösung 100- μL -Proben entnommen und mit 1 mL Dichlormethan verdünnt. Die Entstehung des Sulfoxids wurde gaschromatographisch verfolgt.

9.6.16 DFT-Berechnungen

In Zusammenarbeit mit Dr. M. Hofmann wurden die Strukturen von $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^-$ und $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2-}$ in den angegebenen Symmetriepunktgruppen energieminiert. Dabei wurde das B3LYP^[184-186] Hybrid-Dichte-Funktional, wie es in Gaussian 98^[187] implementiert ist, verwendet. Es wurde der 6-31G(d) Standard-Basissatz verwendet. Durch Frequenzberechnungen wurde bestätigt, dass die stationären Punkte Energieminima auf den Potentialhyperflächen entsprechen.

10 ANHANG

Ein Teil der beschriebenen Strukturen sind bereits veröffentlicht und die einzelnen kristallographischen Daten werden an dieser Stelle nicht mehr aufgeführt.

CCDC-230891 (9), -230892 (10), -230893 (11), -230894 (12), -230895 (13), -200180 (14), -230896 (15), -200179 (16), -243383 (17), -243384 (18), -243385 (19) und -252084 (20) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu den einzelnen Verbindungen. 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 CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

10.1 Strukturparameter von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7) (monoklin)

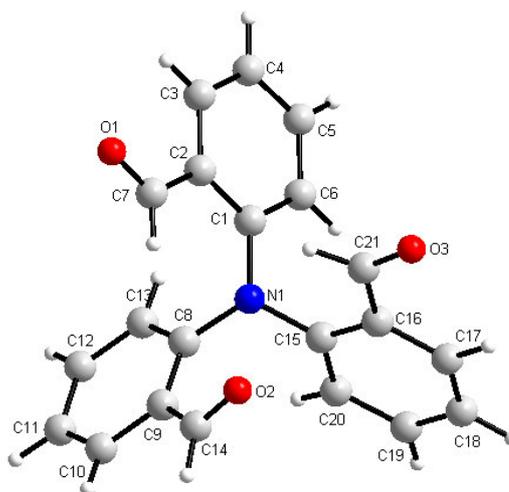


Abb. 10.1: Struktur der Verbindung 7 mit Atombezeichnungen

Tab. 10.1.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für 7

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(1)	618(1)	8296(2)	1665(1)	78(1)	C(10)	3363(2)	6308(3)	5470(2)	71(1)
O(2)	3876(1)	6600(2)	3251(2)	103(1)	C(11)	2712(2)	5912(3)	5878(2)	72(1)
O(3)	3121(2)	4687(2)	518(2)	113(1)	C(12)	1915(2)	5064(3)	5299(1)	63(1)
N(1)	2317(1)	4418(2)	2928(1)	41(1)	C(13)	1776(1)	4574(2)	4322(1)	50(1)
C(1)	1360(1)	4165(2)	2216(1)	40(1)	C(14)	3934(2)	6537(3)	4104(2)	82(1)
C(2)	752(1)	5474(2)	1825(1)	45(1)	C(15)	3034(1)	3345(2)	2879(1)	43(1)
C(3)	-191(1)	5183(2)	1166(1)	56(1)	C(16)	3319(1)	3418(2)	2059(1)	50(1)
C(4)	-514(1)	3654(3)	883(1)	62(1)	C(17)	4010(1)	2359(3)	2016(2)	65(1)
C(5)	100(1)	2383(2)	1242(1)	59(1)	C(18)	4408(1)	1254(3)	2757(2)	76(1)
C(6)	1032(1)	2628(2)	1912(1)	49(1)	C(19)	4127(2)	1175(3)	3568(2)	75(1)
C(7)	1092(1)	7136(2)	2035(1)	55(1)	C(20)	3441(1)	2219(2)	3635(1)	57(1)
C(8)	2435(1)	4964(2)	3911(1)	42(1)	C(21)	2939(2)	4634(3)	1264(2)	65(1)
C(9)	3241(1)	5884(2)	4485(1)	56(1)					

Tab. 10.1.2: Bindungsabstände [\AA] mit Standardabweichung für Verbindung 7

O(1)-C(7)	1.202(2)	C(9)-C(14)	1.466(3)
O(2)-C(14)	1.192(3)	C(10)-C(11)	1.369(3)
O(3)-C(21)	1.203(2)	C(10)-H(10)	0.91(3)
N(1)-C(8)	1.4229(19)	C(11)-C(12)	1.372(3)
N(1)-C(1)	1.4333(18)	C(11)-H(11)	0.99(2)
N(1)-C(15)	1.4340(18)	C(12)-C(13)	1.393(3)
C(1)-C(6)	1.386(2)	C(12)-H(12)	0.95(2)
C(1)-C(2)	1.402(2)	C(13)-H(13)	0.974(19)
C(2)-C(3)	1.399(2)	C(14)-H(14)	1.01(2)
C(2)-C(7)	1.472(2)	C(15)-C(20)	1.387(2)
C(3)-C(4)	1.373(3)	C(15)-C(16)	1.400(2)
C(3)-H(3)	0.94(2)	C(16)-C(17)	1.394(2)
C(4)-C(5)	1.375(3)	C(16)-C(21)	1.468(3)
C(4)-H(4)	0.976(19)	C(17)-C(18)	1.360(3)
C(5)-C(6)	1.386(2)	C(17)-H(17)	1.04(2)
C(5)-H(5)	0.95(2)	C(18)-C(19)	1.384(4)
C(6)-H(6)	0.96(2)	C(18)-H(18)	1.01(3)
C(7)-H(7)	0.949(17)	C(19)-C(20)	1.392(3)
C(8)-C(13)	1.384(2)	C(19)-H(19)	0.97(3)
C(8)-C(9)	1.410(2)	C(20)-H(20)	0.977(19)
C(9)-C(10)	1.395(3)	C(21)-H(21)	1.01(2)

Tab. 10.1.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für 7

C(8)-N(1)-C(1)	117.22(11)	C(10)-C(11)-C(12)	118.80(18)
C(8)-N(1)-C(15)	116.16(12)	C(10)-C(11)-H(11)	122.1(13)
C(1)-N(1)-C(15)	117.02(11)	C(12)-C(11)-H(11)	119.1(13)
C(6)-C(1)-C(2)	119.70(14)	C(11)-C(12)-C(13)	121.01(19)
C(6)-C(1)-N(1)	120.24(13)	C(11)-C(12)-H(12)	119.4(13)
C(2)-C(1)-N(1)	120.07(13)	C(13)-C(12)-H(12)	119.5(14)
C(3)-C(2)-C(1)	118.66(15)	C(8)-C(13)-C(12)	120.28(18)
C(3)-C(2)-C(7)	119.27(16)	C(8)-C(13)-H(13)	117.4(11)
C(1)-C(2)-C(7)	121.95(14)	C(12)-C(13)-H(13)	122.4(11)
C(4)-C(3)-C(2)	121.18(17)	O(2)-C(14)-C(9)	128.2(2)
C(4)-C(3)-H(3)	118.9(12)	O(2)-C(14)-H(14)	106.1(11)
C(2)-C(3)-H(3)	119.9(12)	C(9)-C(14)-H(14)	125.7(11)
C(3)-C(4)-C(5)	119.61(16)	C(20)-C(15)-C(16)	119.74(15)
C(3)-C(4)-H(4)	121.4(11)	C(20)-C(15)-N(1)	120.22(15)
C(5)-C(4)-H(4)	119.0(11)	C(16)-C(15)-N(1)	120.04(14)
C(4)-C(5)-C(6)	120.64(18)	C(17)-C(16)-C(15)	119.44(18)
C(4)-C(5)-H(5)	118.9(13)	C(17)-C(16)-C(21)	118.82(17)
C(6)-C(5)-H(5)	120.4(13)	C(15)-C(16)-C(21)	121.68(15)
C(5)-C(6)-C(1)	120.14(16)	C(18)-C(17)-C(16)	120.8(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.3(11)	C(18)-C(17)-H(17)	120.6(13)
C(1)-C(6)-H(6)	120.6(11)	C(16)-C(17)-H(17)	118.5(13)
O(1)-C(7)-C(2)	124.56(18)	C(17)-C(18)-C(19)	119.91(19)
O(1)-C(7)-H(7)	116.5(11)	C(17)-C(18)-H(18)	121.9(15)
C(2)-C(7)-H(7)	118.9(10)	C(19)-C(18)-H(18)	118.2(15)
C(13)-C(8)-C(9)	119.21(15)	C(18)-C(19)-C(20)	120.7(2)
C(13)-C(8)-N(1)	120.63(14)	C(18)-C(19)-H(19)	119.7(16)
C(9)-C(8)-N(1)	120.15(14)	C(20)-C(19)-H(19)	119.6(16)
C(10)-C(9)-C(8)	118.38(18)	C(15)-C(20)-C(19)	119.4(2)
C(10)-C(9)-C(14)	116.57(18)	C(15)-C(20)-H(20)	118.9(11)
C(8)-C(9)-C(14)	124.90(17)	C(19)-C(20)-H(20)	121.6(11)
C(11)-C(10)-C(9)	122.2(2)	O(3)-C(21)-C(16)	124.0(2)
C(11)-C(10)-H(10)	120.7(16)	O(3)-C(21)-H(21)	118.9(11)
C(9)-C(10)-H(10)	117.0(16)	C(16)-C(21)-H(21)	117.0(11)

Tab. 10.1.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für 7

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	88(1)	52(1)	99(1)	17(1)	42(1)	18(1)
O(2)	100(1)	105(1)	125(2)	-26(1)	66(1)	-48(1)
O(3)	183(2)	99(1)	98(1)	6(1)	101(1)	13(1)
N(1)	36(1)	42(1)	46(1)	-5(1)	18(1)	-1(1)
C(1)	36(1)	44(1)	42(1)	-1(1)	17(1)	0(1)
C(2)	46(1)	47(1)	45(1)	3(1)	22(1)	4(1)
C(3)	46(1)	67(1)	52(1)	9(1)	17(1)	10(1)
C(4)	42(1)	79(1)	57(1)	-5(1)	10(1)	-6(1)
C(5)	48(1)	59(1)	66(1)	-13(1)	18(1)	-12(1)
C(6)	43(1)	46(1)	58(1)	-5(1)	19(1)	-2(1)
C(7)	59(1)	48(1)	63(1)	7(1)	28(1)	6(1)
C(8)	43(1)	37(1)	45(1)	-1(1)	17(1)	3(1)
C(9)	51(1)	50(1)	61(1)	-12(1)	16(1)	-5(1)
C(10)	70(1)	64(1)	62(1)	-19(1)	7(1)	2(1)
C(11)	86(2)	75(1)	47(1)	-4(1)	18(1)	31(1)
C(12)	71(1)	72(1)	54(1)	14(1)	33(1)	25(1)
C(13)	49(1)	52(1)	51(1)	6(1)	22(1)	6(1)
C(14)	67(1)	83(2)	95(2)	-24(1)	31(1)	-35(1)
C(15)	34(1)	41(1)	52(1)	-9(1)	15(1)	-3(1)
C(16)	43(1)	48(1)	64(1)	-14(1)	26(1)	-8(1)
C(17)	47(1)	65(1)	90(1)	-26(1)	33(1)	-5(1)
C(18)	45(1)	71(1)	101(2)	-30(1)	16(1)	10(1)
C(19)	59(1)	58(1)	79(1)	-7(1)	-5(1)	16(1)
C(20)	53(1)	51(1)	57(1)	-1(1)	11(1)	7(1)
C(21)	80(1)	63(1)	69(1)	-6(1)	45(1)	-6(1)

Tab. 10.1.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 7

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-609(14)	6050(30)	894(15)	67(6)
H(4)	-1172(14)	3450(20)	426(14)	60(5)
H(5)	-134(15)	1330(30)	1045(16)	70(6)
H(6)	1443(14)	1720(20)	2168(14)	59(5)
H(7)	1737(12)	7330(20)	2466(12)	44(4)
H(10)	3887(18)	6910(30)	5828(19)	93(8)
H(11)	2789(15)	6240(30)	6566(17)	79(6)
H(12)	1456(16)	4790(30)	5575(17)	81(7)
H(13)	1220(14)	3960(20)	3902(14)	57(5)
H(14)	4566(14)	7050(20)	4531(14)	63(5)
H(17)	4207(16)	2420(30)	1401(17)	84(7)
H(18)	4905(18)	470(30)	2735(19)	99(8)
H(19)	4399(19)	370(30)	4080(20)	107(9)
H(20)	3206(13)	2130(20)	4179(15)	60(5)
H(21)	2536(14)	5510(20)	1381(15)	64(5)

10.2 Strukturparameter von 2,2',2''-Nitrilotribenzaldehyd (7a) (triklin)

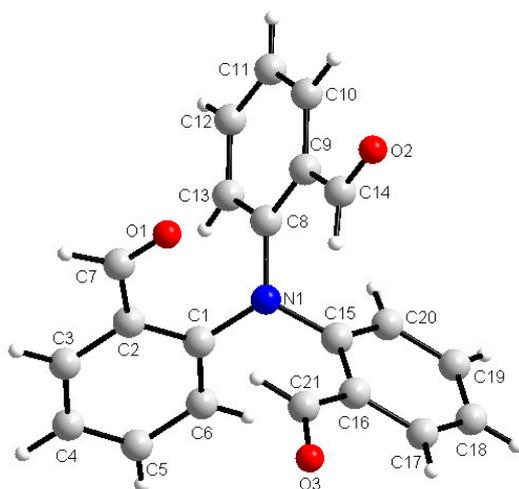


Abb. 10.2: Struktur der Verbindung **7a** mit Atombezeichnungen

Tab. 10.2.1: Kristalldaten, Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von **7a**

Summenformel	C ₂₁ H ₁₅ O ₃ N
Molmasse (g mol ⁻¹)	329.34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	7.4964(6)
b (Å)	8.5202(7)
c (Å)	14.5402(11)
α (°)	75.048(2)
β (°)	84.467(2)
γ (°)	73.288(2)
V (Å ³)	859.11(12)
Z	2
D _c (g cm ⁻³)	1.273
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.086
Kristalldimensionen (mm ³)	0.50 × 0.17 × 0.05
Wellenlänge, Mo Kα (Å)	0.71073
Messtemperatur (K)	298(2)
Indizes	-8 ≤ h ≤ 8; -9 ≤ k ≤ 10; 0 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	9405
Symmetrieunabhängige Reflexe	3020
Daten / Restraints / Parameter	3020 / 0 / 286
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.027
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0456
wR ₂ (I > 2σ(I))	0.1116
R ₁ (alle Daten)	0.0747
wR ₂ (alle Daten)	0.1311
Wichtungsfaktor	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0481P) ² + 0.35P]
	P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Restelektronendichte: max.; min.; (e Å ⁻³)	0.227, -0.232

Tab. 10.2.2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å² × 10³] mit Standardabweichung für **7a**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2792(3)	9858(3)	4029(2)	90(1)
O(2)	2426(3)	13187(3)	1555(2)	111(1)
O(3)	7467(3)	6763(3)	2217(2)	107(1)
N(1)	1893(2)	8384(2)	2609(1)	45(1)
C(1)	2131(3)	6963(3)	3398(2)	46(1)
C(2)	2292(3)	7121(3)	4324(2)	56(1)
C(3)	2462(4)	5702(4)	5073(2)	77(1)
C(4)	2558(4)	4160(4)	4937(3)	84(1)
C(5)	2452(4)	4000(4)	4031(3)	79(1)
C(6)	2213(3)	5396(3)	3265(2)	60(1)
C(7)	2460(5)	8643(4)	4556(2)	79(1)
C(8)	310(3)	9804(2)	2617(1)	44(1)
C(9)	440(3)	11446(3)	2223(2)	48(1)
C(10)	-1143(4)	12791(3)	2204(2)	62(1)
C(11)	-2804(4)	12535(4)	2578(2)	66(1)
C(12)	-2919(4)	10921(4)	2990(2)	66(1)
C(13)	-1365(3)	9558(3)	3008(2)	56(1)
C(14)	2229(4)	11803(3)	1881(2)	65(1)
C(15)	2571(3)	8077(3)	1701(2)	48(1)
C(16)	4495(3)	7526(3)	1536(2)	53(1)
C(17)	5155(5)	7146(3)	667(2)	74(1)
C(18)	3936(5)	7325(4)	-16(2)	92(1)
C(19)	2054(5)	7885(4)	144(2)	93(1)
C(20)	1366(4)	8261(3)	1002(2)	70(1)
C(21)	5817(4)	7398(3)	2253(2)	67(1)

Tab. 10.2.3: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung 7a

O(1)-C(7)	1.194(3)	C(9)-C(14)	1.471(3)
O(2)-C(14)	1.198(3)	C(10)-C(11)	1.363(4)
O(3)-C(21)	1.201(3)	C(10)-H(10)	0.98(3)
N(1)-C(1)	1.419(3)	C(11)-C(12)	1.375(4)
N(1)-C(15)	1.428(3)	C(11)-H(11)	0.95(3)
N(1)-C(8)	1.432(2)	C(12)-C(13)	1.385(3)
C(1)-C(6)	1.381(3)	C(12)-H(12)	0.95(3)
C(1)-C(2)	1.407(3)	C(13)-H(13)	0.91(2)
C(2)-C(3)	1.387(3)	C(14)-H(14)	0.97(3)
C(2)-C(7)	1.462(4)	C(15)-C(20)	1.373(3)
C(3)-C(4)	1.360(5)	C(15)-C(16)	1.401(3)
C(3)-H(3)	0.98(3)	C(16)-C(17)	1.395(3)
C(4)-C(5)	1.370(5)	C(16)-C(21)	1.469(4)
C(4)-H(4)	0.97(3)	C(17)-C(18)	1.364(4)
C(5)-C(6)	1.386(4)	C(17)-H(17)	0.98(3)
C(5)-H(5)	0.90(3)	C(18)-C(19)	1.371(5)
C(6)-H(6)	0.93(2)	C(18)-H(18)	0.91(3)
C(7)-H(7)	0.98(3)	C(19)-C(20)	1.384(4)
C(8)-C(13)	1.377(3)	C(19)-H(19)	0.96(3)
C(8)-C(9)	1.397(3)	C(20)-H(20)	0.97(2)
C(9)-C(10)	1.390(3)	C(21)-H(21)	0.99(2)

Tab. 10.2.4: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für 7a

C(1)-N(1)-C(15)	117.27(16)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(2)
C(1)-N(1)-C(8)	118.36(17)	C(10)-C(11)-H(11)	121.7(17)
C(15)-N(1)-C(8)	117.01(16)	C(12)-C(11)-H(11)	118.7(17)
C(6)-C(1)-C(2)	119.0(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(3)
C(6)-C(1)-N(1)	120.2(2)	C(11)-C(12)-H(12)	121.4(16)
C(2)-C(1)-N(1)	120.84(19)	C(13)-C(12)-H(12)	118.4(16)
C(3)-C(2)-C(1)	118.4(2)	C(8)-C(13)-C(12)	120.4(3)
C(3)-C(2)-C(7)	116.4(3)	C(8)-C(13)-H(13)	119.1(15)
C(1)-C(2)-C(7)	124.9(2)	C(12)-C(13)-H(13)	120.2(15)
C(4)-C(3)-C(2)	122.3(3)	O(2)-C(14)-C(9)	124.7(3)
C(4)-C(3)-H(3)	118.7(18)	O(2)-C(14)-H(14)	115.0(15)
C(2)-C(3)-H(3)	118.9(18)	C(9)-C(14)-H(14)	120.2(14)
C(3)-C(4)-C(5)	119.1(3)	C(20)-C(15)-C(16)	119.7(2)
C(3)-C(4)-H(4)	120(2)	C(20)-C(15)-N(1)	121.1(2)
C(5)-C(4)-H(4)	121(2)	C(16)-C(15)-N(1)	119.22(19)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.2(2)
C(4)-C(5)-H(5)	123(2)	C(17)-C(16)-C(21)	119.9(2)
C(6)-C(5)-H(5)	117(2)	C(15)-C(16)-C(21)	120.8(2)
C(1)-C(6)-C(5)	120.6(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(3)
C(1)-C(6)-H(6)	119.7(14)	C(18)-C(17)-H(17)	124.5(18)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7(14)	C(16)-C(17)-H(17)	115.3(18)
O(1)-C(7)-C(2)	128.2(3)	C(17)-C(18)-C(19)	120.4(3)
O(1)-C(7)-H(7)	120.3(19)	C(17)-C(18)-H(18)	118.7(19)
C(2)-C(7)-H(7)	111.5(19)	C(19)-C(18)-H(18)	120.9(19)
C(13)-C(8)-C(9)	119.3(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(3)
C(13)-C(8)-N(1)	120.1(2)	C(18)-C(19)-H(19)	124(2)
C(9)-C(8)-N(1)	120.61(19)	C(20)-C(19)-H(19)	115(2)
C(10)-C(9)-C(8)	119.1(2)	C(15)-C(20)-C(19)	120.0(3)
C(10)-C(9)-C(14)	118.9(2)	C(15)-C(20)-H(20)	119.5(15)
C(8)-C(9)-C(14)	121.9(2)	C(19)-C(20)-H(20)	120.3(15)
C(11)-C(10)-C(9)	121.2(3)	O(3)-C(21)-C(16)	125.0(3)
C(11)-C(10)-H(10)	121.1(15)	O(3)-C(21)-H(21)	110.2(12)
C(9)-C(10)-H(10)	117.7(15)	C(16)-C(21)-H(21)	124.5(12)

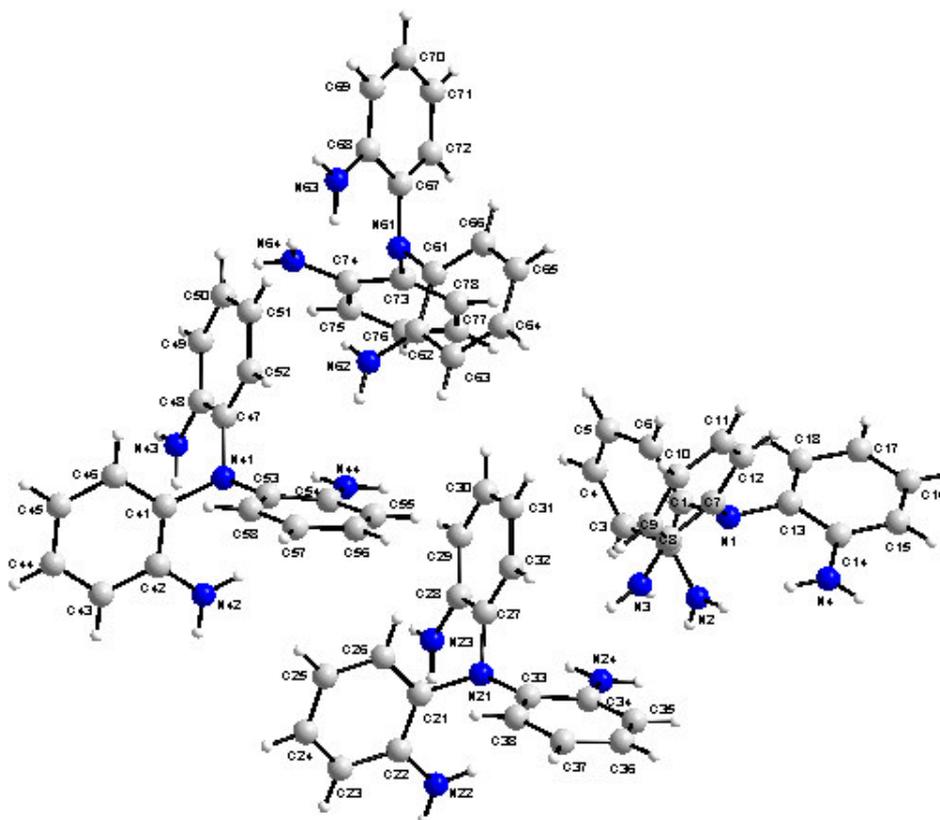
Tab. 10.2.5: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für **7a**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	132(2)	70(1)	80(1)	-24(1)	-27(1)	-35(1)
O(2)	117(2)	62(1)	146(2)	-22(1)	49(2)	-32(1)
O(3)	66(1)	95(2)	172(2)	-72(2)	-14(1)	-3(1)
N(1)	52(1)	39(1)	41(1)	-12(1)	-3(1)	-5(1)
C(1)	43(1)	42(1)	51(1)	-11(1)	-2(1)	-8(1)
C(2)	57(1)	59(1)	47(1)	-8(1)	-6(1)	-12(1)
C(3)	75(2)	84(2)	58(2)	5(2)	-8(1)	-20(2)
C(4)	72(2)	70(2)	85(2)	21(2)	1(2)	-16(2)
C(5)	72(2)	44(2)	112(3)	-8(2)	10(2)	-15(1)
C(6)	63(2)	46(1)	72(2)	-18(1)	4(1)	-14(1)
C(7)	111(2)	83(2)	52(2)	-24(2)	-17(2)	-27(2)
C(8)	50(1)	44(1)	40(1)	-17(1)	-5(1)	-7(1)
C(9)	59(1)	43(1)	42(1)	-15(1)	-2(1)	-8(1)
C(10)	75(2)	49(2)	57(2)	-20(1)	-4(1)	-1(1)
C(11)	58(2)	64(2)	70(2)	-30(1)	-7(1)	7(1)
C(12)	51(2)	79(2)	71(2)	-33(1)	1(1)	-11(1)
C(13)	56(2)	57(2)	60(2)	-20(1)	-4(1)	-15(1)
C(14)	78(2)	47(2)	70(2)	-19(1)	17(1)	-19(1)
C(15)	59(1)	42(1)	43(1)	-15(1)	-2(1)	-7(1)
C(16)	57(1)	45(1)	55(1)	-16(1)	3(1)	-8(1)
C(17)	78(2)	69(2)	70(2)	-27(1)	17(2)	-10(2)
C(18)	115(3)	95(2)	54(2)	-32(2)	9(2)	0(2)
C(19)	105(3)	108(3)	58(2)	-41(2)	-23(2)	8(2)
C(20)	68(2)	82(2)	57(2)	-32(1)	-13(1)	0(1)
C(21)	53(2)	54(2)	95(2)	-28(1)	-2(1)	-9(1)

Tab. 10.2.6: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **7a**

	x	y	z	U(eq)
H(3)	2590(40)	5800(40)	5720(20)	97(10)
H(4)	2710(40)	3180(40)	5470(30)	113(11)
H(5)	2470(40)	3010(40)	3910(20)	97(10)
H(6)	2070(30)	5280(30)	2658(17)	55(7)
H(7)	2350(40)	8550(40)	5240(30)	108(10)
H(10)	-1010(30)	13930(30)	1931(18)	76(8)
H(11)	-3900(40)	13450(40)	2556(19)	85(8)
H(12)	-4060(40)	10710(30)	3250(18)	74(8)
H(13)	-1460(30)	8480(30)	3236(17)	59(7)
H(14)	3370(30)	10890(30)	1939(17)	68(7)
H(17)	6510(40)	6780(40)	590(20)	95(10)
H(18)	4400(40)	7100(40)	-590(20)	96(10)
H(19)	1120(40)	7960(40)	-290(20)	106(11)
H(20)	40(40)	8580(30)	1131(18)	71(8)
H(21)	5460(30)	7720(30)	2864(16)	48(6)

10.3 Strukturparameter von 2,2',2''-Nitrilotriphenylamin (8)

Abb. 10.3: Struktur der Verbindung **8** mit AtombezeichnungenTab. 10.3.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **8**

	x	y	z	U(eq)					
N1	0.0799(2)	0.7295(2)	0.8884(1)	0.0166(6)	C12	-0.0540(2)	0.6643(2)	0.9250(1)	0.0186(7)
N2	0.2447(3)	0.7908(4)	0.8655(2)	0.0498(13)	C13	0.0312(2)	0.7936(2)	0.8582(1)	0.0162(7)
N3	0.1730(2)	0.6722(2)	0.9713(1)	0.0218(7)	C14	0.0006(2)	0.8739(3)	0.8809(2)	0.0182(7)
N4	0.0157(2)	0.8896(2)	0.9315(1)	0.0230(7)	C15	-0.0467(2)	0.9365(3)	0.8519(2)	0.0247(8)
N21	0.8344(2)	0.7298(2)	0.6141(1)	0.0151(6)	C16	-0.0582(3)	0.9234(3)	0.8017(2)	0.0298(10)
N22	1.0007(3)	0.7891(4)	0.6398(2)	0.0488(12)	C17	-0.0261(3)	0.8448(3)	0.7789(2)	0.0262(9)
N23	0.9270(2)	0.6711(2)	0.5311(1)	0.0231(7)	C18	0.0181(2)	0.7798(3)	0.8074(1)	0.0220(8)
N24	0.7706(2)	0.8879(2)	0.5674(1)	0.0230(7)	C21	0.8921(2)	0.6715(3)	0.6434(1)	0.0187(7)
N41	0.8334(2)	0.2325(2)	0.6144(1)	0.0179(6)	C22	0.9737(3)	0.7039(3)	0.6574(2)	0.0292(9)
N42	0.9857(3)	0.3272(3)	0.6375(2)	0.0355(9)	C23	1.0246(3)	0.6461(4)	0.6889(2)	0.0405(13)
N43	0.9264(2)	0.1775(2)	0.5307(1)	0.0236(7)	C24	0.9947(4)	0.5631(4)	0.7042(2)	0.0425(13)
N44	0.7625(2)	0.3926(2)	0.5754(1)	0.0188(6)	C25	0.9161(4)	0.5301(3)	0.6891(2)	0.0367(11)
N61	0.5848(2)	0.2660(2)	0.3904(1)	0.0158(6)	C26	0.8644(3)	0.5855(3)	0.6583(2)	0.0257(9)
N62	0.6790(2)	0.3228(2)	0.4739(1)	0.0232(7)	C27	0.7890(2)	0.6822(2)	0.5749(1)	0.0156(7)
N63	0.5137(2)	0.1080(2)	0.4313(1)	0.0219(7)	C28	0.8387(2)	0.6531(2)	0.5334(1)	0.0161(7)
N64	0.7347(3)	0.1714(3)	0.3665(2)	0.0404(10)	C29	0.7961(2)	0.6023(2)	0.4956(1)	0.0173(7)
C1	0.1386(3)	0.6715(3)	0.8602(1)	0.0230(8)	C30	0.7083(3)	0.5831(3)	0.4990(2)	0.0227(8)
C2	0.2197(3)	0.7074(4)	0.8483(2)	0.0320(10)	C31	0.6599(2)	0.6126(2)	0.6388(2)	0.0193(7)
C3	0.2737(3)	0.6499(4)	0.8182(2)	0.0382(11)	C32	0.7002(2)	0.6629(3)	0.5767(2)	0.0197(7)
C4	0.2438(3)	0.5630(4)	0.8033(2)	0.0414(12)	C33	0.7862(2)	0.7950(2)	0.6427(1)	0.0165(7)
C5	0.1637(4)	0.5299(3)	0.8160(2)	0.0371(11)	C34	0.7544(2)	0.8748(2)	0.6177(2)	0.0193(7)
C6	0.1109(3)	0.5846(3)	0.8452(2)	0.0321(10)	C35	0.7076(3)	0.9382(3)	0.6453(2)	0.0276(9)
C7	0.0346(3)	0.6818(2)	0.9273(1)	0.0189(7)	C36	0.6944(3)	0.9272(3)	0.6955(2)	0.0334(10)
C8	0.0851(2)	0.6551(2)	0.9688(2)	0.0181(7)	C37	0.7284(3)	0.8521(3)	0.7208(2)	0.0303(9)
C9	0.0438(3)	0.6050(3)	1.0068(2)	0.0228(8)	C38	0.7720(2)	0.7850(2)	0.6934(2)	0.0199(7)
C10	-0.0441(3)	0.5838(3)	1.0033(2)	0.0262(8)	C41	0.9037(3)	0.1877(3)	0.6403(1)	0.0205(8)
C11	-0.0939(3)	0.6137(3)	0.9627(2)	0.0234(8)	C42	0.9772(2)	0.2393(3)	0.6526(2)	0.0236(8)

C43	1.0431(3)	0.1968(3)	0.6809(2)	0.0303(9)	C62	0.5920(2)	0.3445(2)	0.4708(1)	0.0163(7)
C44	1.0379(4)	0.1053(4)	0.6940(2)	0.0405(13)	C63	0.5499(3)	0.3965(3)	0.5080(2)	0.0207(7)
C45	0.9682(4)	0.0546(3)	0.6802(2)	0.0390(11)	C64	0.4635(3)	0.4194(3)	0.5046(2)	0.0223(8)
C46	0.9004(3)	0.0946(3)	0.6534(2)	0.0296(9)	C65	0.4146(2)	0.3906(3)	0.4647(2)	0.0196(7)
C47	0.7907(3)	0.1817(3)	0.5756(1)	0.0191(7)	C66	0.4546(2)	0.3407(2)	0.4267(1)	0.0184(7)
C48	0.8392(3)	0.1561(3)	0.5340(2)	0.0208(7)	C67	0.5299(2)	0.2095(2)	0.3604(2)	0.0178(7)
C49	0.7982(3)	0.1051(3)	0.4968(2)	0.0266(9)	C68	0.4936(3)	0.1293(3)	0.3821(2)	0.0203(7)
C50	0.7110(3)	0.0801(3)	0.4998(2)	0.0237(8)	C69	0.4353(3)	0.0771(3)	0.3539(2)	0.0260(9)
C51	0.6620(3)	0.1107(3)	0.5405(2)	0.0269(9)	C70	0.4157(3)	0.0993(3)	0.3050(2)	0.0290(9)
C52	0.7026(3)	0.1608(3)	0.5779(2)	0.0216(8)	C71	0.4543(3)	0.1752(3)	0.2828(2)	0.0340(10)
C53	0.7794(2)	0.2893(2)	0.6450(1)	0.0162(7)	C72	0.5104(3)	0.2291(3)	0.3107(2)	0.0242(8)
C54	0.7447(2)	0.3698(2)	0.6245(1)	0.0156(7)	C73	0.6507(2)	0.3139(3)	0.3631(1)	0.0177(7)
C55	0.6901(2)	0.4245(3)	0.6534(2)	0.0187(7)	C74	0.7255(3)	0.2623(3)	0.3498(2)	0.0291(9)
C56	0.6737(3)	0.4004(3)	0.7021(2)	0.0298(9)	C75	0.7892(3)	0.3026(3)	0.3214(2)	0.0309(10)
C57	0.7106(3)	0.3235(3)	0.7232(2)	0.0238(8)	C76	0.7804(3)	0.3936(4)	0.3074(2)	0.0369(11)
C58	0.7627(2)	0.2658(3)	0.6944(1)	0.0199(7)	C77	0.7095(4)	0.4451(3)	0.3216(2)	0.0370(11)
C61	0.5420(2)	0.3178(2)	0.4287(1)	0.0140(6)	C78	0.6435(3)	0.4051(3)	0.3494(2)	0.0282(9)

Tab. 10.3.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung 8

N1-C7	1.431(5)	C5-C6	1.379(6)
N1-C13	1.439(4)	C5-H5	0.9500
N1-C1	1.447(5)	C6-H6	0.9500
N2-C2	1.348(7)	C7-C12	1.385(5)
N2-H2A	0.8800	C7-C8	1.404(5)
N2-H2B	0.8800	C8-C9	1.405(5)
N3-C8	1.374(5)	C9-C10	1.385(6)
N3-H3A	0.8800	C9-H9	0.9500
N3-H3B	0.8800	C10-C11	1.395(6)
N4-C14	1.392(5)	C10-H10	0.9500
N4-H4A	0.8800	C11-C12	1.391(5)
N4-H4B	0.8800	C11-H11	0.9500
N21-C33	1.425(4)	C12-H12	0.9500
N21-C27	1.434(4)	C13-C18	1.389(5)
N21-C21	1.451(5)	C13-C14	1.396(5)
N22-C22	1.388(7)	C14-C15	1.395(6)
N22-H22A	0.8800	C15-C16	1.366(6)
N22-H22B	0.8800	C15-H15	0.9500
N23-C28	1.381(5)	C16-C17	1.384(6)
N23-H23A	0.8800	C16-H16	0.9500
N23-H23B	0.8800	C17-C18	1.387(6)
N24-C34	1.381(5)	C17-H17	0.9500
N24-H24A	0.8800	C18-H18	0.9500
N24-H24B	0.8800	C21-C26	1.377(6)
N41-C47	1.429(5)	C21-C22	1.387(6)
N41-C53	1.430(5)	C22-C23	1.419(7)
N41-C41	1.435(5)	C23-C24	1.353(8)
N42-C42	1.345(6)	C23-H23	0.9500
N42-H42A	0.8800	C24-C25	1.357(8)
N42-H42B	0.8800	C24-H24	0.9500
N43-C48	1.377(5)	C25-C26	1.396(6)
N43-H43A	0.8800	C25-H25	0.9500
N43-H43B	0.8800	C26-H26	0.9500
N44-C54	1.384(5)	C27-C32	1.394(5)
N44-H44A	0.8800	C27-C28	1.414(5)
N44-H44B	0.8800	C28-C29	1.408(5)
N61-C67	1.421(5)	C29-C30	1.379(5)
N61-C73	1.431(5)	C29-H29	0.9500
N61-C61	1.433(4)	C30-C31	1.371(6)
N62-C62	1.375(5)	C30-H30	0.9500
N62-H62A	0.8800	C31-C32	1.393(5)
N62-H62B	0.8800	C31-H31	0.9500
N63-C68	1.386(5)	C32-H32	0.9500
N63-H63A	0.8800	C33-C38	1.385(5)
N63-H63B	0.8800	C33-C34	1.422(5)
N64-C74	1.399(7)	C34-C35	1.383(6)
N64-H64A	0.8800	C35-C36	1.370(7)
N64-H64B	0.8800	C35-H35	0.9500
C1-C2	1.388(6)	C36-C37	1.384(6)
C1-C6	1.389(7)	C36-H36	0.9500
C2-C3	1.428(7)	C37-C38	1.391(6)
C3-C4	1.398(8)	C37-H37	0.9500
C3-H3	0.9500	C38-H38	0.9500
C4-C5	1.365(8)	C41-C42	1.391(6)
C4-H4	0.9500	C41-C46	1.396(6)

C42-C43	1.403(6)	C61-C62	1.415(5)
C43-C44	1.375(7)	C62-C63	1.408(5)
C43-H43	0.9500	C63-C64	1.370(6)
C44-C45	1.348(8)	C63-H63	0.9500
C44-H44	0.9500	C64-C65	1.367(6)
C45-C46	1.388(7)	C64-H64	0.9500
C45-H45	0.9500	C65-C66	1.392(5)
C46-H46	0.9500	C65-H65	0.9500
C47-C52	1.388(6)	C66-H66	0.9500
C47-C48	1.392(5)	C67-C72	1.389(6)
C48-C49	1.388(6)	C67-C68	1.416(5)
C49-C50	1.390(6)	C68-C69	1.390(6)
C49-H49	0.9500	C69-C70	1.381(6)
C50-C51	1.399(6)	C69-H69	0.9500
C50-H50	0.9500	C70-C71	1.385(6)
C51-C52	1.382(6)	C70-H70	0.9500
C51-H51	0.9500	C71-C72	1.379(6)
C52-H52	0.9500	C71-H71	0.9500
C53-C58	1.389(5)	C72-H72	0.9500
C53-C54	1.394(5)	C73-C78	1.376(6)
C54-C55	1.391(5)	C73-C74	1.418(6)
C55-C56	1.372(6)	C74-C75	1.371(6)
C55-H55	0.9500	C75-C76	1.379(7)
C56-C57	1.370(6)	C75-H75	0.9500
C56-H56	0.9500	C76-C77	1.376(7)
C57-C58	1.393(5)	C76-H76	0.9500
C57-H57	0.9500	C77-C78	1.387(6)
C58-H58	0.9500	C77-H77	0.9500
C61-C66	1.383(5)	C78-H78	0.9500

Tab. 10.3.3: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für 8

C7-N1-C13	117.8(3)	C68-N63-H63A	120.0
C7-N1-C1	113.8(3)	C68-N63-H63B	120.0
C13-N1-C1	113.9(3)	H63A-N63-H63B	120.0
C2-N2-H2A	120.0	C74-N64-H64A	120.0
C2-N2-H2B	120.0	C74-N64-H64B	120.0
H2A-N2-H2B	120.0	H64A-N64-H64B	120.0
C8-N3-H3A	120.0	C2-C1-C6	123.2(4)
C8-N3-H3B	120.0	C2-C1-N1	117.5(4)
H3A-N3-H3B	120.0	C6-C1-N1	119.2(4)
C14-N4-H4A	120.0	N2-C2-C1	120.8(4)
C14-N4-H4B	120.0	N2-C2-C3	123.4(4)
H4A-N4-H4B	120.0	C1-C2-C3	115.7(5)
C33-N21-C27	117.4(3)	C4-C3-C2	119.8(5)
C33-N21-C21	114.5(3)	C4-C3-H3	120.1
C27-N21-C21	114.0(3)	C2-C3-H3	120.1
C22-N22-H22A	120.0	C5-C4-C3	122.7(5)
C22-N22-H22B	120.0	C5-C4-H4	118.6
H22A-N22-H22B	120.0	C3-C4-H4	118.6
C28-N23-H23A	120.0	C4-C5-C6	118.2(5)
C28-N23-H23B	120.0	C4-C5-H5	120.9
H23A-N23-H23B	120.0	C6-C5-H5	120.9
C34-N24-H24A	120.0	C5-C6-C1	120.4(5)
C34-N24-H24B	120.0	C5-C6-H6	119.8
H24A-N24-H24B	120.0	C1-C6-H6	119.8
C47-N41-C53	116.6(3)	C12-C7-C8	121.4(3)
C47-N41-C41	117.3(3)	C12-C7-N1	122.5(3)
C53-N41-C41	114.8(3)	C8-C7-N1	116.1(3)
C42-N42-H42A	120.0	N3-C8-C7	121.8(3)
C42-N42-H42B	120.0	N3-C8-C9	120.2(4)
H42A-N42-H42B	120.0	C7-C8-C9	117.8(4)
C48-N43-H43A	120.0	C10-C9-C8	120.5(4)
C48-N43-H43B	120.0	C10-C9-H9	119.7
H43A-N43-H43B	120.0	C8-C9-H9	119.7
C54-N44-H44A	120.0	C9-C10-C11	120.9(4)
C54-N44-H44B	120.0	C9-C10-H10	119.6
H44A-N44-H44B	120.0	C11-C10-H10	119.6
C67-N61-C73	114.3(3)	C12-C11-C10	119.1(4)
C67-N61-C61	115.7(3)	C12-C11-H11	120.4
C73-N61-C61	116.0(3)	C10-C11-H11	120.4
C62-N62-H62A	120.0	C7-C12-C11	120.1(4)
C62-N62-H62B	120.0	C7-C12-H12	119.9
H62A-N62-H62B	120.0	C11-C12-H12	119.9

C18-C13-C14	119.9(4)	C41-C42-C43	118.3(4)
C18-C13-N1	122.0(3)	C44-C43-C42	121.2(4)
C14-C13-N1	118.0(3)	C44-C43-H43	119.4
N4-C14-C15	121.2(4)	C42-C43-H43	119.4
N4-C14-C13	120.3(4)	C45-C44-C43	120.4(4)
C15-C14-C13	118.5(4)	C45-C44-H44	119.8
C16-C15-C14	121.3(4)	C43-C44-H44	119.8
C16-C15-H15	119.3	C44-C45-C46	120.3(5)
C14-C15-H15	119.3	C44-C45-H45	119.9
C15-C16-C17	120.2(4)	C46-C45-H45	119.9
C15-C16-H16	119.9	C45-C46-C41	120.4(4)
C17-C16-H16	119.9	C45-C46-H46	119.8
C16-C17-C18	119.4(4)	C41-C46-H46	119.8
C16-C17-H17	120.3	C52-C47-C48	120.1(4)
C18-C17-H17	120.3	C52-C47-N41	121.6(3)
C17-C18-C13	120.5(4)	C48-C47-N41	118.2(3)
C17-C18-H18	119.7	N43-C48-C49	120.7(4)
C13-C18-H18	119.7	N43-C48-C47	121.0(4)
C26-C21-C22	120.4(4)	C49-C48-C47	118.3(4)
C26-C21-N21	119.8(4)	C48-C49-C50	122.1(4)
C22-C21-N21	119.8(4)	C48-C49-H49	119.0
N22-C22-C21	118.7(4)	C50-C49-H49	119.0
N22-C22-C23	124.2(4)	C49-C50-C51	118.9(4)
C21-C22-C23	117.0(4)	C49-C50-H50	120.5
C24-C23-C22	121.2(4)	C51-C50-H50	120.5
C24-C23-H23	119.4	C52-C51-C50	119.3(4)
C22-C23-H23	119.4	C52-C51-H51	120.4
C23-C24-C25	121.8(5)	C50-C51-H51	120.4
C23-C24-H24	119.1	C51-C52-C47	121.2(4)
C25-C24-H24	119.1	C51-C52-H52	119.4
C24-C25-C26	118.3(5)	C47-C52-H52	119.4
C24-C25-H25	120.9	C58-C53-C54	120.5(3)
C26-C25-H25	120.9	C58-C53-N41	121.0(3)
C21-C26-C25	121.2(4)	C54-C53-N41	118.5(3)
C21-C26-H26	119.4	N44-C54-C55	120.9(3)
C25-C26-H26	119.4	N44-C54-C53	119.8(3)
C32-C27-C28	120.0(3)	C55-C54-C53	119.3(3)
C32-C27-N21	122.8(3)	C56-C55-C54	119.7(4)
C28-C27-N21	117.2(3)	C56-C55-H55	120.1
N23-C28-C29	121.2(3)	C54-C55-H55	120.1
N23-C28-C27	120.8(3)	C57-C56-C55	121.3(4)
C29-C28-C27	118.0(3)	C57-C56-H56	119.3
C30-C29-C28	120.7(3)	C55-C56-H56	119.3
C30-C29-H29	119.7	C56-C57-C58	119.9(4)
C28-C29-H29	119.7	C56-C57-H57	120.0
C31-C30-C29	121.4(3)	C58-C57-H57	120.0
C31-C30-H30	119.3	C53-C58-C57	119.1(4)
C29-C30-H30	119.3	C53-C58-H58	120.4
C30-C31-C32	119.3(3)	C57-C58-H58	120.4
C30-C31-H31	120.3	C66-C61-C62	119.1(3)
C32-C31-H31	120.3	C66-C61-N61	123.1(3)
C31-C32-C27	120.7(3)	C62-C61-N61	117.7(3)
C31-C32-H32	119.7	N62-C62-C63	121.9(3)
C27-C32-H32	119.7	N62-C62-C61	120.5(3)
C38-C33-C34	119.5(3)	C63-C62-C61	117.5(3)
C38-C33-N21	122.8(3)	C64-C63-C62	122.0(4)
C34-C33-N21	117.7(3)	C64-C63-H63	119.0
N24-C34-C35	121.6(4)	C62-C63-H63	119.0
N24-C34-C33	120.5(3)	C65-C64-C63	120.3(4)
C35-C34-C33	117.9(4)	C65-C64-H64	119.8
C36-C35-C34	121.8(4)	C63-C64-H64	119.8
C36-C35-H35	119.1	C64-C65-C66	119.1(3)
C34-C35-H35	119.1	C64-C65-H65	120.4
C35-C36-C37	120.9(4)	C66-C65-H65	120.4
C35-C36-H36	119.5	C61-C66-C65	121.8(4)
C37-C36-H36	119.5	C61-C66-H66	119.1
C36-C37-C38	118.4(4)	C65-C66-H66	119.1
C36-C37-H37	120.8	C72-C67-C68	118.5(4)
C38-C37-H37	120.8	C72-C67-N61	123.1(3)
C33-C38-C37	121.4(4)	C68-C67-N61	118.3(3)
C33-C38-H38	119.3	N63-C68-C69	122.2(4)
C37-C38-H38	119.3	N63-C68-C67	119.2(4)
C42-C41-C46	119.4(4)	C69-C68-C67	118.5(4)
C42-C41-N41	118.5(3)	C70-C69-C68	121.5(4)
C46-C41-N41	122.1(4)	C70-C69-H69	119.2
N42-C42-C41	121.2(4)	C68-C69-H69	119.2
N42-C42-C43	120.5(4)	C69-C70-C71	120.0(4)

C69-C70-H70	120.0	N64-C74-C73	119.9(4)
C71-C70-H70	120.0	C74-C75-C76	119.4(4)
C72-C71-C70	119.0(4)	C74-C75-H75	120.3
C72-C71-H71	120.5	C76-C75-H75	120.3
C70-C71-H71	120.5	C77-C76-C75	121.4(4)
C71-C72-C67	122.2(4)	C77-C76-H76	119.3
C71-C72-H72	118.9	C75-C76-H76	119.3
C67-C72-H72	118.9	C76-C77-C78	120.1(4)
C78-C73-C74	120.3(4)	C76-C77-H77	119.9
C78-C73-N61	123.1(4)	C78-C77-H77	119.9
C74-C73-N61	116.6(4)	C73-C78-C77	119.2(4)
C75-C74-N64	120.5(4)	C73-C78-H78	120.4
C75-C74-C73	119.6(4)	C77-C78-H78	120.4

Tab. 10.3.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für 8

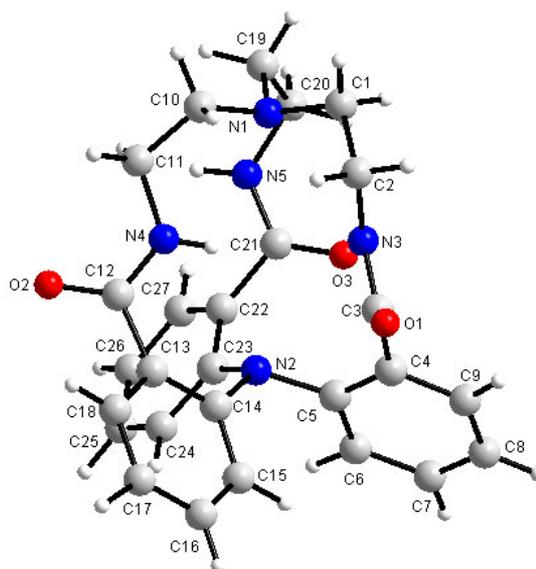
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0181(15)	0.0153(14)	0.0163(15)	0.0010(11)	0.0008(11)	0.0055(11)
N2	0.0224(19)	0.088(4)	0.039(2)	-0.002(2)	0.0101(17)	-0.019(2)
N3	0.0244(17)	0.0230(16)	0.0180(16)	0.0048(13)	-0.0015(13)	0.0000(13)
N4	0.0291(18)	0.0141(14)	0.0258(18)	-0.0007(13)	0.0083(14)	0.0048(13)
N21	0.0117(13)	0.0201(15)	0.0135(14)	-0.0036(11)	-0.0001(10)	0.0024(11)
N22	0.035(2)	0.068(3)	0.044(3)	0.003(2)	-0.0081(19)	-0.032(2)
N23	0.0154(15)	0.0298(18)	0.0240(17)	-0.0065(14)	0.0033(12)	-0.0047(13)
N24	0.0296(17)	0.0160(15)	0.0232(17)	0.0012(12)	-0.0038(14)	0.0000(13)
N41	0.0215(15)	0.0141(14)	0.0180(15)	0.0006(11)	-0.0011(12)	0.0015(12)
N42	0.031(2)	0.033(2)	0.043(2)	-0.0004(18)	-0.0064(17)	-0.0120(16)
N43	0.0254(17)	0.0240(17)	0.0213(17)	-0.0020(13)	0.0049(13)	0.0092(13)
N44	0.0177(15)	0.0180(15)	0.0206(16)	0.0050(12)	0.0034(12)	0.0034(12)
N61	0.0151(14)	0.0148(14)	0.0175(15)	-0.0017(11)	0.0040(11)	0.0013(11)
N62	0.0164(15)	0.0296(18)	0.0236(17)	0.0010(14)	-0.0025(12)	-0.0026(13)
N63	0.0225(16)	0.0207(16)	0.0224(17)	0.0066(13)	0.0021(13)	0.0004(13)
N64	0.038(2)	0.037(2)	0.046(3)	-0.0022(19)	0.0047(19)	0.0179(18)
C1	0.0252(19)	0.027(2)	0.0168(18)	0.0039(15)	0.0041(14)	0.0154(16)
C2	0.0189(19)	0.055(3)	0.022(2)	0.008(2)	-0.0031(15)	0.0046(19)
C3	0.024(2)	0.062(3)	0.029(2)	0.010(2)	0.0018(17)	0.005(2)
C4	0.034(2)	0.047(3)	0.044(3)	-0.006(2)	-0.003(2)	0.024(2)
C5	0.052(3)	0.024(2)	0.035(3)	-0.0003(19)	0.002(2)	0.009(2)
C6	0.042(3)	0.032(2)	0.023(2)	0.0044(17)	0.0064(18)	0.0068(19)
C7	0.0261(19)	0.0128(16)	0.0177(18)	-0.0017(13)	0.0052(14)	0.0011(14)
C8	0.0203(17)	0.0112(15)	0.0229(18)	-0.0018(13)	0.0033(14)	0.0017(13)
C9	0.032(2)	0.0191(18)	0.0178(18)	0.0037(14)	0.0010(15)	0.0066(15)
C10	0.033(2)	0.0183(18)	0.027(2)	-0.0005(15)	0.0100(17)	-0.0032(16)
C11	0.0237(19)	0.0187(18)	0.028(2)	0.0025(15)	0.0062(15)	0.0010(15)
C12	0.0211(18)	0.0155(17)	0.0193(18)	0.0001(14)	0.0009(14)	0.0039(14)
C13	0.0139(16)	0.0164(16)	0.0182(17)	0.0041(13)	0.0020(13)	-0.0012(13)
C14	0.0111(15)	0.0166(16)	0.0271(19)	0.0003(14)	0.0059(13)	-0.0071(13)
C15	0.0143(17)	0.0231(19)	0.037(2)	0.0036(17)	0.0099(15)	0.0042(14)
C16	0.024(2)	0.035(2)	0.031(2)	0.0133(18)	0.0083(17)	0.0156(17)
C17	0.0168(18)	0.041(2)	0.021(2)	0.0035(17)	-0.0004(14)	0.0094(16)
C18	0.0168(17)	0.030(2)	0.0194(18)	-0.0009(15)	0.0046(14)	-0.0018(15)
C21	0.0217(18)	0.0202(17)	0.0141(17)	-0.0051(14)	-0.0004(13)	0.0078(14)
C22	0.023(2)	0.042(3)	0.022(2)	-0.0073(18)	0.0028(15)	0.0010(18)
C23	0.0100(17)	0.085(4)	0.026(2)	-0.017(2)	-0.0021(15)	0.012(2)
C24	0.053(3)	0.046(3)	0.028(2)	0.001(2)	0.003(2)	0.025(3)
C25	0.057(3)	0.027(2)	0.025(2)	0.0017(18)	-0.005(2)	0.022(2)
C26	0.036(2)	0.0187(18)	0.023(2)	0.0009(15)	-0.0040(16)	0.0115(16)
C27	0.0148(16)	0.0112(15)	0.0208(18)	-0.0017(13)	-0.0059(13)	-0.0054(12)
C28	0.0146(16)	0.0126(15)	0.0210(18)	0.0033(13)	0.0001(13)	0.0025(12)
C29	0.0176(17)	0.0143(16)	0.0200(17)	-0.0039(13)	-0.0029(13)	0.0017(13)
C30	0.033(2)	0.0154(17)	0.0197(18)	-0.0040(14)	-0.0086(15)	-0.0031(15)
C31	0.0150(16)	0.0113(15)	0.032(2)	0.0027(14)	-0.0056(14)	-0.0011(12)
C32	0.0085(15)	0.0224(18)	0.028(2)	0.0003(15)	0.0012(13)	0.0003(13)
C33	0.0162(16)	0.0115(15)	0.0219(18)	-0.0020(13)	-0.0025(13)	0.0032(13)
C34	0.0219(18)	0.0099(15)	0.026(2)	0.0010(14)	-0.0040(15)	-0.0015(13)
C35	0.031(2)	0.0184(19)	0.034(2)	0.0027(17)	-0.0019(18)	0.0059(16)
C36	0.040(3)	0.024(2)	0.036(2)	-0.0108(18)	-0.004(2)	0.0164(18)
C37	0.037(2)	0.030(2)	0.024(2)	-0.0066(17)	0.0025(18)	0.0030(19)
C38	0.0223(18)	0.0111(15)	0.0264(19)	0.0000(14)	-0.0019(15)	0.0069(13)
C41	0.0258(19)	0.0176(17)	0.0181(18)	0.0012(14)	0.0004(14)	0.0092(15)
C42	0.0172(17)	0.034(2)	0.0200(18)	-0.0068(16)	0.0006(14)	0.0133(16)
C43	0.0194(19)	0.042(3)	0.029(2)	-0.0079(19)	-0.0009(16)	0.0086(18)

C44	0.048(3)	0.044(3)	0.030(2)	-0.010(2)	-0.014(2)	0.030(2)
C45	0.054(3)	0.025(2)	0.038(3)	0.0028(19)	0.002(2)	0.013(2)
C46	0.037(2)	0.022(2)	0.030(2)	-0.0007(17)	-0.0001(18)	0.0009(17)
C47	0.0246(19)	0.0152(16)	0.0177(18)	0.0066(14)	0.0019(14)	0.0040(14)
C48	0.0276(19)	0.0155(17)	0.0194(18)	0.0022(14)	-0.0026(14)	0.0030(14)
C49	0.036(2)	0.023(2)	0.0203(19)	0.0013(15)	0.0000(16)	0.0116(17)
C50	0.029(2)	0.0119(17)	0.030(2)	0.0038(15)	-0.0112(16)	0.0077(14)
C51	0.027(2)	0.026(2)	0.028(2)	0.0023(17)	-0.0062(16)	-0.0030(16)
C52	0.029(2)	0.0134(16)	0.0227(19)	0.0039(14)	0.0005(15)	0.0024(14)
C53	0.0117(15)	0.0159(16)	0.0210(18)	-0.0021(14)	0.0009(13)	-0.0045(12)
C54	0.0123(15)	0.0178(16)	0.0167(17)	0.0009(13)	0.0000(12)	-0.0058(13)
C55	0.0099(15)	0.0152(16)	0.031(2)	-0.0045(14)	-0.0006(13)	-0.0016(12)
C56	0.026(2)	0.034(2)	0.029(2)	-0.0059(18)	0.0077(17)	0.0091(18)
C57	0.0204(18)	0.030(2)	0.0214(19)	0.0020(16)	0.0034(14)	0.0068(15)
C58	0.0200(18)	0.0190(17)	0.0208(18)	0.0029(14)	0.0023(14)	0.0024(14)
C61	0.0125(15)	0.0116(15)	0.0179(17)	-0.0016(13)	-0.0008(12)	-0.0005(12)
C62	0.0193(17)	0.0119(15)	0.0176(17)	0.0015(13)	-0.0027(13)	-0.0040(13)
C63	0.0273(19)	0.0135(16)	0.0212(18)	0.0016(14)	0.0003(15)	-0.0068(14)
C64	0.029(2)	0.0113(16)	0.027(2)	-0.0019(14)	0.0133(16)	-0.0079(14)
C65	0.0110(16)	0.0154(16)	0.033(2)	0.0035(15)	0.0029(14)	-0.0018(13)
C66	0.0192(17)	0.0144(16)	0.0216(19)	0.0025(14)	-0.0018(14)	-0.0021(13)
C67	0.0161(16)	0.0140(16)	0.0233(19)	0.0018(14)	0.0044(13)	-0.0025(13)
C68	0.0265(19)	0.0155(16)	0.0190(18)	-0.0025(14)	0.0098(14)	-0.0014(14)
C69	0.030(2)	0.0192(18)	0.029(2)	-0.0037(16)	0.0086(16)	-0.0095(16)
C70	0.028(2)	0.031(2)	0.028(2)	-0.0125(18)	-0.0016(17)	-0.0079(18)
C71	0.044(3)	0.040(3)	0.019(2)	-0.0029(18)	0.0006(18)	-0.016(2)
C72	0.026(2)	0.0225(19)	0.024(2)	0.0010(15)	0.0033(15)	-0.0106(15)
C73	0.0147(16)	0.0203(18)	0.0181(18)	-0.0011(14)	-0.0023(13)	-0.0043(13)
C74	0.0192(18)	0.047(3)	0.021(2)	-0.0105(18)	0.0010(15)	-0.0005(18)
C75	0.0200(19)	0.043(3)	0.030(2)	-0.0144(19)	0.0020(16)	-0.0050(18)
C76	0.029(2)	0.048(3)	0.034(2)	-0.007(2)	0.0115(18)	-0.022(2)
C77	0.055(3)	0.0178(19)	0.038(3)	0.0032(18)	0.004(2)	-0.016(2)
C78	0.037(2)	0.0179(19)	0.029(2)	0.0005(16)	0.0016(18)	-0.0059(16)

Tab. 10.3.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **8**

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2A	0.2094	0.8231	0.8845	0.060
H2B	0.2963	0.8128	0.8577	0.060
H3A	0.1992	0.7006	0.9466	0.026
H3B	0.2031	0.6547	0.9978	0.026
H4A	-0.0047	0.9398	0.9458	0.028
H4B	0.0456	0.8494	0.9492	0.028
H22A	0.9664	0.8215	0.6201	0.059
H22B	1.0523	0.8108	0.6483	0.059
H23A	0.9576	0.6508	0.5057	0.028
H23B	0.9525	0.7030	0.5550	0.028
H24A	0.7509	0.9376	0.5522	0.028
H24B	0.8005	0.8466	0.5506	0.028
H42A	0.9443	0.3531	0.6194	0.043
H42B	1.0326	0.3588	0.6456	0.043
H43A	0.9567	0.1587	0.5048	0.028
H43B	0.9518	0.2099	0.5544	0.028
H44A	0.7392	0.4423	0.5621	0.023
H44B	0.7971	0.3574	0.5575	0.023
H62A	0.7102	0.3415	0.4997	0.028
H62B	0.7036	0.2901	0.4502	0.028
H63A	0.4893	0.0600	0.4458	0.026
H63B	0.5508	0.1425	0.4482	0.026
H64A	0.7816	0.1396	0.3588	0.049
H64B	0.6936	0.1459	0.3846	0.049
H3	0.3297	0.6707	0.8083	0.046
H4	0.2809	0.5255	0.7835	0.050
H5	0.1449	0.4709	0.8051	0.045
H6	0.0552	0.5627	0.8550	0.039
H9	0.0763	0.5854	1.0352	0.027
H10	-0.0707	0.5485	1.0289	0.031
H11	-0.1543	0.5998	0.9608	0.028
H12	-0.0876	0.6868	0.8977	0.022
H15	-0.0714	0.9893	0.8673	0.030
H16	-0.0883	0.9683	0.7824	0.036
H17	-0.0343	0.8355	0.7440	0.031
H18	0.0395	0.7254	0.7920	0.026

H23	1.0807	0.6660	0.6994	0.049
H24	1.0296	0.5269	0.7261	0.051
H25	0.8968	0.4707	0.6992	0.044
H26	0.8092	0.5636	0.6475	0.031
H29	0.8282	0.5811	0.4676	0.021
H30	0.6809	0.5487	0.4731	0.027
H31	0.5994	0.5989	0.5405	0.023
H32	0.6667	0.6842	0.6042	0.024
H35	0.6840	0.9908	0.6289	0.033
H36	0.6613	0.9718	0.7132	0.040
H37	0.7223	0.8465	0.7560	0.036
H38	0.7924	0.7311	0.7100	0.024
H43	1.0923	0.2319	0.6913	0.036
H44	1.0836	0.0776	0.7128	0.049
H45	0.9654	-0.0089	0.6890	0.047
H46	0.8515	0.0584	0.6438	0.036
H49	0.8309	0.0866	0.4684	0.032
H50	0.6850	0.0430	0.4746	0.028
H51	0.6016	0.0971	0.5425	0.032
H52	0.6695	0.1813	0.6057	0.026
H55	0.6644	0.4783	0.6395	0.022
H56	0.6360	0.4377	0.7216	0.036
H57	0.7006	0.3096	0.7574	0.029
H58	0.7866	0.2111	0.7084	0.024
H63	0.5825	0.4164	0.5363	0.025
H64	0.4373	0.4554	0.5301	0.027
H65	0.3542	0.4046	0.4628	0.024
H66	0.4208	0.3219	0.3986	0.022
H69	0.4084	0.0249	0.3687	0.031
H70	0.3757	0.0626	0.2865	0.035
H71	0.4423	0.1900	0.2489	0.041
H72	0.5365	0.2813	0.2955	0.029
H75	0.8388	0.2681	0.3116	0.037
H76	0.8242	0.4213	0.2874	0.044
H77	0.7057	0.5083	0.3124	0.044
H78	0.5939	0.4401	0.3589	0.034

10.4 Strukturparameter von L^2 Abb. 10.4: Struktur der Verbindung L^2 mit AtombezeichnungenTab. 10.4.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für L^2

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8212(2)	9841(2)	1402(2)	100(1)
O(2)	9036(2)	6911(1)	-1617(1)	71(1)
O(3)	8453(1)	5391(1)	3810(1)	59(1)
N(1)	11395(1)	6620(2)	1839(2)	61(1)
N(2)	6969(1)	6661(1)	1649(1)	39(1)
N(3)	9276(2)	8059(2)	2282(2)	67(1)
N(4)	9527(1)	6849(2)	139(1)	52(1)
N(5)	9820(1)	4244(2)	3147(1)	51(1)
C(1)	11591(2)	7600(3)	2255(3)	82(1)
C(2)	10601(2)	8617(3)	1808(3)	83(1)
C(3)	8196(2)	8710(2)	2058(2)	58(1)
C(4)	6946(2)	7985(2)	2753(2)	50(1)
C(5)	6402(2)	6970(2)	2619(1)	43(1)
C(6)	5280(2)	6306(2)	3378(2)	52(1)
C(7)	4692(2)	6647(2)	4255(2)	65(1)
C(8)	5202(2)	7662(2)	4374(2)	74(1)
C(9)	6315(2)	8324(2)	3628(2)	67(1)
C(10)	11778(2)	7057(3)	524(2)	67(1)
C(11)	10858(2)	6447(2)	19(2)	59(1)
C(12)	8732(2)	7100(2)	-711(1)	46(1)
C(13)	7463(2)	7720(1)	-617(1)	42(1)
C(14)	6656(2)	7551(1)	448(1)	40(1)
C(15)	5512(2)	8222(2)	333(2)	51(1)
C(16)	5171(2)	9060(2)	-795(2)	58(1)
C(17)	5968(2)	9243(2)	-1837(2)	60(1)
C(18)	7082(2)	8560(2)	-1741(2)	55(1)
C(19)	11950(2)	5415(2)	2574(2)	69(1)
C(20)	10978(2)	4515(3)	3609(2)	65(1)
C(21)	8663(2)	4746(2)	3247(1)	45(1)
C(23)	6799(1)	5344(1)	1903(1)	39(1)
C(22)	7593(2)	4429(2)	2658(1)	40(1)
C(24)	5826(2)	4955(2)	1408(2)	51(1)
C(25)	5619(2)	3697(2)	1665(2)	59(1)
C(26)	6387(2)	2794(2)	2417(2)	57(1)
C(27)	7370(2)	3164(2)	2902(2)	51(1)

Tab. 10.4.2: Bindungsabstände [\AA] mit Standardabweichung für Verbindung L^2

O(1)-C(3)	1.213(2)	C(9)-H(9)	0.96(2)
O(2)-C(12)	1.2297(19)	C(10)-C(11)	1.514(3)
O(3)-C(21)	1.2302(19)	C(10)-H(10A)	0.96(3)
N(1)-C(19)	1.456(3)	C(10)-H(10B)	1.02(2)
N(1)-C(1)	1.466(3)	C(11)-H(11A)	0.98(2)
N(1)-C(10)	1.467(3)	C(11)-H(11B)	0.97(2)
N(2)-C(23)	1.4434(19)	C(12)-C(13)	1.502(2)
N(2)-C(5)	1.4497(19)	C(13)-C(18)	1.394(2)
N(2)-C(14)	1.4521(19)	C(13)-C(14)	1.401(2)
N(3)-C(3)	1.323(3)	C(14)-C(15)	1.391(2)
N(3)-C(2)	1.452(3)	C(15)-C(16)	1.381(3)
N(3)-H(3N)	0.84(2)	C(15)-H(15)	1.008(19)
N(4)-C(12)	1.318(2)	C(16)-C(17)	1.371(3)
N(4)-C(11)	1.451(2)	C(16)-H(16)	0.99(2)
N(4)-H(4N)	0.84(2)	C(17)-C(18)	1.375(3)
N(5)-C(21)	1.336(2)	C(17)-H(17)	1.21(2)
N(5)-C(20)	1.457(2)	C(18)-H(18)	0.95(2)
N(5)-H(5N)	0.88(2)	C(19)-C(20)	1.510(3)
C(1)-C(2)	1.511(4)	C(19)-H(19A)	1.02(2)
C(1)-H(1A)	0.96(3)	C(19)-H(19B)	0.98(2)
C(1)-H(1B)	1.09(3)	C(20)-H(20A)	1.00(2)
C(2)-H(2A)	0.99(3)	C(20)-H(20B)	1.00(2)
C(2)-H(2B)	0.95(3)	C(21)-C(22)	1.502(2)
C(3)-C(4)	1.492(3)	C(23)-C(24)	1.391(2)
C(4)-C(5)	1.394(2)	C(23)-C(22)	1.396(2)
C(4)-C(9)	1.394(2)	C(22)-C(27)	1.394(2)
C(5)-C(6)	1.391(2)	C(24)-C(25)	1.380(3)
C(6)-C(7)	1.381(3)	C(24)-H(24)	0.967(19)
C(6)-H(6)	1.04(2)	C(25)-C(26)	1.371(3)
C(7)-C(8)	1.371(3)	C(25)-H(25)	1.02(2)
C(7)-H(7)	1.00(2)	C(26)-C(27)	1.379(3)
C(8)-C(9)	1.378(3)	C(26)-H(26)	1.234(18)
C(8)-H(8)	1.0103(19)	C(27)-H(27)	1.00(2)

Tab. 10.4.3: Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standardabweichung für L^2

C(19)-N(1)-C(1)	113.93(18)	C(6)-C(5)-C(4)	119.59(15)
C(19)-N(1)-C(10)	112.51(17)	C(6)-C(5)-N(2)	120.61(15)
C(1)-N(1)-C(10)	113.3(2)	C(4)-C(5)-N(2)	119.72(14)
C(23)-N(2)-C(5)	114.75(12)	C(7)-C(6)-C(5)	120.78(19)
C(23)-N(2)-C(14)	114.42(11)	C(7)-C(6)-H(6)	121.4(11)
C(5)-N(2)-C(14)	113.06(12)	C(5)-C(6)-H(6)	117.8(11)
C(3)-N(3)-C(2)	124.1(2)	C(8)-C(7)-C(6)	119.97(19)
C(3)-N(3)-H(3N)	118.0(15)	C(8)-C(7)-H(7)	119.4(12)
C(2)-N(3)-H(3N)	117.9(15)	C(6)-C(7)-H(7)	120.6(12)
C(12)-N(4)-C(11)	122.51(15)	C(7)-C(8)-C(9)	119.72(18)
C(12)-N(4)-H(4N)	120.7(13)	C(7)-C(8)-H(8)	115.6(2)
C(11)-N(4)-H(4N)	116.7(13)	C(9)-C(8)-H(8)	124.6(2)
C(21)-N(5)-C(20)	122.13(16)	C(8)-C(9)-C(4)	121.5(2)
C(21)-N(5)-H(5N)	119.2(12)	C(8)-C(9)-H(9)	126.2(14)
C(20)-N(5)-H(5N)	117.4(12)	C(4)-C(9)-H(9)	112.3(14)
N(1)-C(1)-C(2)	111.52(18)	N(1)-C(10)-C(11)	109.84(16)
N(1)-C(1)-H(1A)	110.8(14)	N(1)-C(10)-H(10A)	111.2(15)
C(2)-C(1)-H(1A)	107.0(14)	C(11)-C(10)-H(10A)	110.2(15)
N(1)-C(1)-H(1B)	105.0(13)	N(1)-C(10)-H(10B)	111.0(12)
C(2)-C(1)-H(1B)	110.3(13)	C(11)-C(10)-H(10B)	107.3(12)
H(1A)-C(1)-H(1B)	112(2)	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.3(19)
N(3)-C(2)-C(1)	109.8(2)	N(4)-C(11)-C(10)	110.06(16)
N(3)-C(2)-H(2A)	107.6(15)	N(4)-C(11)-H(11A)	107.5(13)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5(14)	C(10)-C(11)-H(11A)	106.2(12)
N(3)-C(2)-H(2B)	109.0(16)	N(4)-C(11)-H(11B)	110.0(12)
C(1)-C(2)-H(2B)	110.6(17)	C(10)-C(11)-H(11B)	110.9(12)
H(2A)-C(2)-H(2B)	110(2)	H(11A)-C(11)-H(11B)	112.1(17)
O(1)-C(3)-N(3)	123.06(19)	O(2)-C(12)-N(4)	121.83(16)
O(1)-C(3)-C(4)	121.28(18)	O(2)-C(12)-C(13)	119.00(15)
N(3)-C(3)-C(4)	115.46(18)	N(4)-C(12)-C(13)	119.03(14)
C(5)-C(4)-C(9)	118.39(17)	C(18)-C(13)-C(14)	118.22(15)
C(5)-C(4)-C(3)	124.62(14)	C(18)-C(13)-C(12)	114.03(15)
C(9)-C(4)-C(3)	116.95(17)	C(14)-C(13)-C(12)	127.74(14)

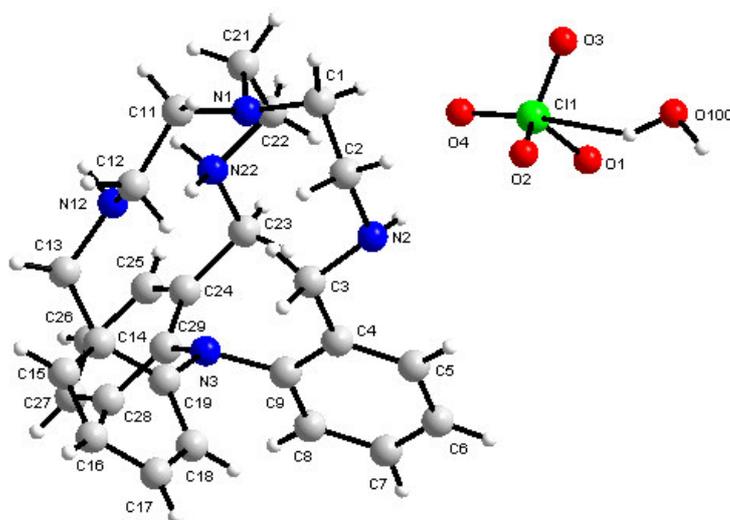
C(15)-C(14)-C(13)	118.60(15)	N(5)-C(20)-H(20B)	108.5(12)
C(15)-C(14)-N(2)	120.10(14)	C(19)-C(20)-H(20B)	113.3(12)
C(13)-C(14)-N(2)	121.26(13)	H(20A)-C(20)-H(20B)	103.8(17)
C(16)-C(15)-C(14)	121.78(18)	O(3)-C(21)-N(5)	123.47(15)
C(16)-C(15)-H(15)	118.6(11)	O(3)-C(21)-C(22)	121.25(14)
C(14)-C(15)-H(15)	119.6(10)	N(5)-C(21)-C(22)	115.24(14)
C(17)-C(16)-C(15)	119.81(18)	C(24)-C(23)-C(22)	118.40(15)
C(17)-C(16)-H(16)	121.3(12)	C(24)-C(23)-N(2)	120.46(14)
C(15)-C(16)-H(16)	118.9(12)	C(22)-C(23)-N(2)	121.14(12)
C(16)-C(17)-C(18)	119.11(17)	C(27)-C(22)-C(23)	119.04(14)
C(16)-C(17)-H(17)	126.4(10)	C(27)-C(22)-C(21)	118.32(15)
C(18)-C(17)-H(17)	114.4(10)	C(23)-C(22)-C(21)	122.62(14)
C(17)-C(18)-C(13)	122.44(18)	C(25)-C(24)-C(23)	121.58(17)
C(17)-C(18)-H(18)	121.3(13)	C(25)-C(24)-H(24)	122.6(10)
C(13)-C(18)-H(18)	116.2(13)	C(23)-C(24)-H(24)	115.8(11)
N(1)-C(19)-C(20)	112.95(16)	C(26)-C(25)-C(24)	120.18(16)
N(1)-C(19)-H(19A)	108.7(11)	C(26)-C(25)-H(25)	119.3(12)
C(20)-C(19)-H(19A)	107.8(11)	C(24)-C(25)-H(25)	120.5(12)
N(1)-C(19)-H(19B)	112.6(13)	C(25)-C(26)-C(27)	119.04(16)
C(20)-C(19)-H(19B)	107.3(13)	C(25)-C(26)-H(26)	124.5(9)
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.3(17)	C(27)-C(26)-H(26)	116.3(9)
N(5)-C(20)-C(19)	111.00(16)	C(26)-C(27)-C(22)	121.74(17)
N(5)-C(20)-H(20A)	107.0(12)	C(26)-C(27)-H(27)	116.0(11)
C(19)-C(20)-H(20A)	112.7(12)	C(22)-C(27)-H(27)	122.2(11)

Tab. 10.4.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für L^2

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	76(1)	71(1)	131(2)	-29(1)	12(1)	-6(1)
O(2)	80(1)	95(1)	53(1)	-46(1)	-9(1)	28(1)
O(3)	47(1)	93(1)	58(1)	-51(1)	-16(1)	15(1)
N(1)	37(1)	87(1)	79(1)	-56(1)	-4(1)	-2(1)
N(2)	33(1)	50(1)	39(1)	-23(1)	-4(1)	2(1)
N(3)	45(1)	72(1)	96(1)	-52(1)	3(1)	-4(1)
N(4)	40(1)	76(1)	49(1)	-38(1)	2(1)	5(1)
N(5)	37(1)	78(1)	50(1)	-38(1)	-10(1)	10(1)
C(1)	38(1)	119(2)	128(2)	-92(2)	-5(1)	-10(1)
C(2)	49(1)	97(2)	133(3)	-83(2)	10(1)	-17(1)
C(3)	55(1)	65(1)	69(1)	-45(1)	0(1)	-1(1)
C(4)	44(1)	63(1)	50(1)	-32(1)	-5(1)	9(1)
C(5)	34(1)	58(1)	41(1)	-24(1)	-5(1)	8(1)
C(6)	35(1)	69(1)	46(1)	-22(1)	-2(1)	7(1)
C(7)	49(1)	82(1)	51(1)	-21(1)	6(1)	13(1)
C(8)	72(1)	98(2)	55(1)	-41(1)	6(1)	22(1)
C(9)	71(1)	81(1)	67(1)	-48(1)	-7(1)	14(1)
C(10)	38(1)	86(2)	85(2)	-48(1)	9(1)	-7(1)
C(11)	43(1)	83(2)	63(1)	-44(1)	1(1)	7(1)
C(12)	52(1)	47(1)	40(1)	-20(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	45(1)	41(1)	42(1)	-20(1)	-4(1)	-2(1)
C(14)	38(1)	43(1)	43(1)	-22(1)	-6(1)	-2(1)
C(15)	42(1)	60(1)	56(1)	-29(1)	-10(1)	6(1)
C(16)	56(1)	57(1)	68(1)	-30(1)	-22(1)	14(1)
C(17)	70(1)	52(1)	56(1)	-19(1)	-20(1)	7(1)
C(18)	63(1)	53(1)	44(1)	-18(1)	-6(1)	0(1)
C(19)	32(1)	111(2)	87(2)	-64(1)	-15(1)	10(1)
C(20)	42(1)	107(2)	61(1)	-48(1)	-20(1)	17(1)
C(21)	39(1)	62(1)	37(1)	-25(1)	-6(1)	7(1)
C(23)	32(1)	50(1)	36(1)	-20(1)	-1(1)	-3(1)
C(22)	34(1)	53(1)	34(1)	-21(1)	0(1)	1(1)
C(24)	45(1)	56(1)	48(1)	-19(1)	-13(1)	-5(1)
C(25)	59(1)	61(1)	56(1)	-24(1)	-12(1)	-16(1)
C(26)	59(1)	53(1)	55(1)	-20(1)	-3(1)	-10(1)
C(27)	50(1)	53(1)	45(1)	-17(1)	-2(1)	3(1)

Tab. 10.4.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für L^2

	x	y	z	U(eq)
H(3N)	9190(20)	7270(20)	2706(19)	65(7)
H(4N)	9296(19)	6968(17)	762(18)	57(5)
H(5N)	9940(18)	3869(17)	2658(18)	58(5)
H(1A)	12450(30)	8010(20)	1950(20)	87(7)
H(1B)	11460(20)	7100(20)	3250(30)	94(8)
H(2A)	10740(20)	9250(20)	2120(20)	94(7)
H(2B)	10680(30)	9010(20)	940(30)	98(9)
H(6)	4909(19)	5542(19)	3267(18)	63(5)
H(7)	3900(20)	6151(19)	4817(19)	73(6)
H(8)	4736	7841	5049	111(8)
H(9)	6730(20)	9060(20)	3620(20)	81(7)
H(10A)	11770(20)	7970(30)	90(20)	92(8)
H(10B)	12710(20)	6805(19)	362(19)	71(6)
H(11A)	11160(20)	6777(19)	-860(20)	75(6)
H(11B)	10870(19)	5530(20)	436(18)	60(5)
H(15)	4931(18)	8125(16)	1090(18)	57(5)
H(16)	4340(20)	9497(19)	-832(19)	68(6)
H(17)	5780(20)	9940(19)	-2870(20)	75(6)
H(18)	7650(20)	8650(20)	-2440(20)	75(6)
H(19A)	12241(19)	4985(18)	2023(19)	66(6)
H(19B)	12730(20)	5520(20)	2930(20)	86(7)
H(20A)	10660(20)	4863(19)	4200(20)	70(6)
H(20B)	11360(20)	3690(20)	4130(20)	73(6)
H(24)	5323(18)	5622(17)	863(17)	53(5)
H(25)	4880(20)	3430(20)	1320(20)	81(6)
H(26)	6221(18)	1642(17)	2753(16)	60(5)
H(27)	7880(19)	2463(19)	3474(18)	65(5)

10.5 Strukturparameter von L^3 Abb. 10.5: Struktur der Verbindung L^3 mit Atombezeichnungen

Tab. 10.5.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für L^3

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl1	0.2679(1)	0.4505(1)	0.2674(1)	0.0246(2)
O1	0.3233(3)	0.5016(1)	0.2156(2)	0.0410(5)
O2	0.3593(2)	0.4489(1)	0.3654(1)	0.0316(4)
O3	0.1255(2)	0.4708(1)	0.2670(2)	0.0422(5)
O4	0.2639(3)	0.3825(1)	0.2263(2)	0.0524(7)
N1	0.3413(2)	0.1949(1)	0.3976(1)	0.0174(4)
N2	0.5580(2)	0.3222(1)	0.4516(2)	0.0194(4)
N3	0.7639(2)	0.1756(1)	0.3143(1)	0.0137(3)
N12	0.5290(2)	0.0810(1)	0.3799(1)	0.0161(4)
N22	0.4112(2)	0.1624(1)	0.2140(1)	0.0171(4)
C1	0.3214(2)	0.2617(1)	0.4410(2)	0.0207(5)
C2	0.4605(3)	0.2941(1)	0.5024(2)	0.0223(5)
C3	0.6443(2)	0.2683(1)	0.4226(2)	0.0160(4)
C4	0.7318(2)	0.2962(1)	0.3612(2)	0.0153(4)
C5	0.7621(3)	0.3675(1)	0.3567(2)	0.0195(4)
C6	0.8442(3)	0.3920(1)	0.3005(2)	0.0216(5)
C7	0.8945(2)	0.3456(1)	0.2450(2)	0.0199(5)
C8	0.8649(2)	0.2745(1)	0.2474(2)	0.0164(4)
C9	0.7860(2)	0.2498(1)	0.3064(1)	0.0137(4)
C11	0.3691(3)	0.1348(1)	0.4622(2)	0.0208(5)
C12	0.5156(2)	0.1015(1)	0.4737(2)	0.0187(4)
C13	0.6634(2)	0.0435(1)	0.3844(2)	0.0174(4)
C14	0.7984(2)	0.0832(1)	0.4376(2)	0.0150(4)
C15	0.8803(3)	0.0573(1)	0.5257(2)	0.0207(5)
C16	1.0035(3)	0.0902(1)	0.5807(2)	0.0233(5)
C17	1.0495(2)	0.1503(1)	0.5464(2)	0.0210(5)
C18	0.9713(2)	0.1772(1)	0.4577(2)	0.0171(4)
C19	0.8453(2)	0.1446(1)	0.4032(1)	0.0137(4)
C21	0.2372(2)	0.1843(1)	0.3037(2)	0.0222(5)
C22	0.2979(3)	0.2109(1)	0.2259(2)	0.0216(5)
C23	0.5032(2)	0.1946(1)	0.1595(2)	0.0183(4)
C24	0.6203(2)	0.1455(1)	0.1522(2)	0.0167(4)
C25	0.6034(3)	0.1075(1)	0.0682(2)	0.0234(5)
C26	0.7072(3)	0.0603(1)	0.0597(2)	0.0256(5)
C27	0.8289(3)	0.0507(1)	0.1356(2)	0.0221(5)
C28	0.8490(2)	0.0881(1)	0.2201(2)	0.0182(4)
C29	0.7455(2)	0.1358(1)	0.2287(2)	0.0144(4)

Tab. 10.5.2: Bindungsabstände [\AA] mit Standardabweichung für Verbindung L^3

Cl1-O4	1.428(2)	C3-H3B	0.95(3)
Cl1-O1	1.4380(19)	C4-C5	1.399(3)
Cl1-O3	1.441(2)	C4-C9	1.400(3)
Cl1-O2	1.4498(19)	C5-C6	1.389(3)
N1-C11	1.463(3)	C5-H5	0.96(3)
N1-C21	1.463(3)	C6-C7	1.387(3)
N1-C1	1.464(3)	C6-H6	0.95(3)
N2-C3	1.470(3)	C7-C8	1.391(3)
N2-C2	1.472(3)	C7-H7	0.96(3)
N2-H2N	0.87(3)	C8-C9	1.399(3)
N3-C29	1.433(3)	C8-H8	0.94(2)
N3-C19	1.438(3)	C11-C12	1.527(3)
N3-C9	1.445(3)	C11-H11A	0.94(3)
N12-C12	1.473(3)	C11-H11B	0.95(3)
N12-C13	1.477(3)	C12-H12A	0.97(2)
N12-H12N	0.86(3)	C12-H12B	0.97(3)
N22-C22	1.491(3)	C13-C14	1.519(3)
N22-C23	1.498(3)	C13-H13A	0.96(3)
N22-H22C	0.93(3)	C13-H13B	0.94(2)
N22-H22N	0.89(3)	C14-C15	1.394(3)
C1-C2	1.520(3)	C14-C19	1.406(3)
C1-H1A	1.00(3)	C15-C16	1.385(4)
C1-H1B	1.00(3)	C15-H15	0.94(3)
C2-H2A	0.95(3)	C16-C17	1.380(4)
C2-H2B	1.00(3)	C16-H16	0.89(3)
C3-C4	1.510(3)	C17-C18	1.397(3)
C3-H3A	0.97(3)	C17-H17	0.93(3)

C18-C19	1.399(3)	C24-C25	1.397(3)
C18-H18	0.91(3)	C24-C29	1.405(3)
C21-C22	1.519(3)	C25-C26	1.388(4)
C21-H21A	0.93(3)	C25-H25	0.87(3)
C21-H21B	0.98(3)	C26-C27	1.378(4)
C22-H22A	0.91(3)	C26-H26	0.93(3)
C22-H22B	0.94(3)	C27-C28	1.393(3)
C23-C24	1.506(3)	C27-H27	0.88(3)
C23-H23A	0.95(3)	C28-C29	1.393(3)
C23-H23B	0.96(3)	C28-H28	0.94(3)

Tab. 10.5.3: Bindungswinkel [$^{\circ}$] mit Standardabweichung für L^3

O100-H101	1.01(3)	N1-C11-C12	112.78(18)
O100-H102	0.89(5)	N1-C11-H11A	112.0(17)
O4-C11-O1	111.29(13)	C12-C11-H11A	109.4(17)
O4-C11-O3	109.73(15)	N1-C11-H11B	108.4(17)
O1-C11-O3	109.08(13)	C12-C11-H11B	107.9(18)
O4-C11-O2	109.35(13)	H11A-C11-H11B	106(2)
O1-C11-O2	108.73(13)	N12-C12-C11	110.25(19)
O3-C11-O2	108.61(12)	N12-C12-H12A	108.7(14)
C11-N1-C21	116.42(19)	C11-C12-H12A	108.2(14)
C11-N1-C1	115.21(18)	N12-C12-H12B	112.1(16)
C21-N1-C1	112.68(18)	C11-C12-H12B	109.9(17)
C3-N2-C2	113.68(18)	H12A-C12-H12B	108(2)
C3-N2-H2N	108.0(19)	N12-C13-C14	113.81(18)
C2-N2-H2N	108.4(19)	N12-C13-H13A	104.6(17)
C29-N3-C19	117.93(17)	C14-C13-H13A	113.0(17)
C29-N3-C9	115.75(16)	N12-C13-H13B	109.2(15)
C19-N3-C9	114.93(17)	C14-C13-H13B	108.1(15)
C12-N12-C13	114.13(18)	H13A-C13-H13B	108(2)
C12-N12-H12N	110.4(19)	C15-C14-C19	118.1(2)
C13-N12-H12N	103.7(19)	C15-C14-C13	118.1(2)
C22-N22-C23	112.87(18)	C19-C14-C13	123.87(19)
C22-N22-H22C	103.2(17)	C16-C15-C14	122.6(2)
C23-N22-H22C	107.2(17)	C16-C15-H15	118.2(16)
C22-N22-H22N	109.9(19)	C14-C15-H15	119.2(16)
C23-N22-H22N	110.5(19)	C17-C16-C15	119.1(2)
H22C-N22-H22N	113(3)	C17-C16-H16	122(2)
N1-C1-C2	113.71(19)	C15-C16-H16	119(2)
N1-C1-H1A	110.1(16)	C16-C17-C18	119.9(2)
C2-C1-H1A	108.6(16)	C16-C17-H17	120.4(16)
N1-C1-H1B	109.3(14)	C18-C17-H17	119.7(16)
C2-C1-H1B	107.3(15)	C17-C18-C19	120.9(2)
H1A-C1-H1B	108(2)	C17-C18-H18	121.1(16)
N2-C2-C1	116.5(2)	C19-C18-H18	118.0(16)
N2-C2-H2A	106.0(16)	C18-C19-C14	119.42(19)
C1-C2-H2A	109.7(17)	C18-C19-N3	119.40(19)
N2-C2-H2B	107.8(15)	C14-C19-N3	121.16(19)
C1-C2-H2B	111.0(15)	N1-C21-C22	110.12(19)
H2A-C2-H2B	105(2)	N1-C21-H21A	114.1(17)
N2-C3-C4	113.41(18)	C22-C21-H21A	106.1(17)
N2-C3-H3A	107.7(15)	N1-C21-H21B	111.7(16)
C4-C3-H3A	108.5(15)	C22-C21-H21B	108.1(16)
N2-C3-H3B	111.3(16)	H21A-C21-H21B	106(2)
C4-C3-H3B	109.0(16)	N22-C22-C21	110.29(19)
H3A-C3-H3B	107(2)	N22-C22-H22A	106.7(16)
C5-C4-C9	117.9(2)	C21-C22-H22A	110.5(16)
C5-C4-C3	122.47(19)	N22-C22-H22B	108.1(16)
C9-C4-C3	119.59(18)	C21-C22-H22B	112.2(16)
C6-C5-C4	121.5(2)	H22A-C22-H22B	109(2)
C6-C5-H5	118.9(16)	N22-C23-C24	111.63(18)
C4-C5-H5	119.5(16)	N22-C23-H23A	105.7(15)
C7-C6-C5	120.0(2)	C24-C23-H23A	112.6(15)
C7-C6-H6	118(2)	N22-C23-H23B	106.9(15)
C5-C6-H6	122(2)	C24-C23-H23B	110.9(15)
C6-C7-C8	119.8(2)	H23A-C23-H23B	109(2)
C6-C7-H7	120.0(16)	C25-C24-C29	118.9(2)
C8-C7-H7	120.2(16)	C25-C24-C23	119.5(2)
C7-C8-C9	120.1(2)	C29-C24-C23	121.58(19)
C7-C8-H8	121.3(14)	C26-C25-C24	121.2(2)
C9-C8-H8	118.6(14)	C26-C25-H25	119.8(18)
C8-C9-C4	120.73(19)	C24-C25-H25	119.1(18)
C8-C9-N3	120.19(19)	C27-C26-C25	119.4(2)
C4-C9-N3	119.03(18)	C27-C26-H26	121.2(19)

C25-C26-H26	119.4(19)	C29-C28-H28	118.5(16)
C26-C27-C28	120.7(2)	C28-C29-C24	119.7(2)
C26-C27-H27	121.2(18)	C28-C29-N3	121.3(2)
C28-C27-H27	118.0(18)	C24-C29-N3	118.93(18)
C27-C28-C29	120.1(2)	H101-O100-H102	111(3)
C27-C28-H28	121.4(16)		

Tab. 10.5.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für L^3

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0.0340(3)	0.0168(3)	0.0237(3)	0.0018(2)	0.0097(2)	0.0000(2)
O1	0.0708(15)	0.0256(10)	0.0364(11)	0.0029(8)	0.0308(11)	-0.0043(9)
O2	0.0310(10)	0.0314(10)	0.0297(10)	0.0066(8)	0.0049(8)	0.0074(8)
O3	0.0233(10)	0.0372(11)	0.0592(14)	0.0068(10)	0.0016(9)	0.0011(8)
O4	0.097(2)	0.0198(10)	0.0461(13)	-0.0049(9)	0.0295(13)	0.0000(11)
N1	0.0154(9)	0.0181(9)	0.0196(9)	-0.0021(7)	0.0064(7)	0.0004(7)
N2	0.0169(9)	0.0188(9)	0.0238(10)	-0.0017(8)	0.0082(8)	0.0021(7)
N3	0.0145(8)	0.0126(8)	0.0136(8)	0.0003(6)	0.0035(7)	-0.0002(6)
N12	0.0150(9)	0.0145(8)	0.0192(9)	-0.0008(7)	0.0054(7)	-0.0012(7)
N22	0.0151(9)	0.0186(9)	0.0164(9)	-0.0004(7)	0.0030(7)	0.0025(7)
C1	0.0174(11)	0.0215(11)	0.0254(12)	-0.0045(9)	0.0096(9)	0.0001(9)
C2	0.0209(11)	0.0238(11)	0.0254(12)	-0.0078(10)	0.0117(10)	-0.0015(9)
C3	0.0166(10)	0.0150(10)	0.0181(10)	-0.0003(8)	0.0076(8)	0.0015(8)
C4	0.0143(10)	0.0156(10)	0.0152(10)	-0.0001(8)	0.0029(8)	0.0004(8)
C5	0.0222(11)	0.0147(10)	0.0209(11)	-0.0005(8)	0.0053(9)	0.0008(8)
C6	0.0254(12)	0.0150(10)	0.0227(11)	0.0033(8)	0.0047(9)	-0.0038(9)
C7	0.0198(11)	0.0213(11)	0.0176(10)	0.0033(8)	0.0041(9)	-0.0058(9)
C8	0.0130(10)	0.0195(10)	0.0162(10)	-0.0004(8)	0.0037(8)	-0.0012(8)
C9	0.0100(9)	0.0150(9)	0.0139(9)	0.0025(7)	0.0003(7)	-0.0004(7)
C11	0.0208(11)	0.0211(11)	0.0249(12)	0.0011(9)	0.0135(9)	-0.0018(9)
C12	0.0214(11)	0.0186(10)	0.0180(10)	0.0028(8)	0.0087(9)	0.0004(9)
C13	0.0189(11)	0.0120(9)	0.0231(11)	0.0027(8)	0.0090(9)	0.0004(8)
C14	0.0149(10)	0.0147(9)	0.0176(10)	-0.0003(8)	0.0082(8)	0.0045(8)
C15	0.0240(11)	0.0191(11)	0.0220(11)	0.0055(9)	0.0112(9)	0.0076(9)
C16	0.0243(12)	0.0294(12)	0.0159(11)	0.0045(9)	0.0054(9)	0.0107(10)
C17	0.0154(10)	0.0287(12)	0.0177(11)	-0.0055(9)	0.0032(9)	0.0045(9)
C18	0.0151(10)	0.0182(10)	0.0192(10)	-0.0005(8)	0.0068(8)	0.0033(8)
C19	0.0134(9)	0.0158(9)	0.0131(9)	-0.0007(7)	0.0057(8)	0.0041(8)
C21	0.0136(10)	0.0272(12)	0.0237(12)	-0.0060(9)	0.0025(9)	0.0001(9)
C22	0.0181(11)	0.0247(12)	0.0190(11)	-0.0001(9)	0.0010(9)	0.0076(9)
C23	0.0157(10)	0.0193(11)	0.0179(10)	0.0033(9)	0.0022(8)	-0.0001(8)
C24	0.0184(10)	0.0164(10)	0.0175(10)	0.0022(8)	0.0087(8)	-0.0014(8)
C25	0.0248(12)	0.0273(12)	0.0173(11)	-0.0007(9)	0.0049(9)	-0.0053(10)
C26	0.0354(14)	0.0239(12)	0.0219(12)	-0.0084(9)	0.0150(10)	-0.0070(10)
C27	0.0256(12)	0.0168(10)	0.0315(13)	-0.0028(9)	0.0200(10)	-0.0011(9)
C28	0.0181(11)	0.0156(10)	0.0236(11)	-0.0004(8)	0.0102(9)	-0.0028(8)
C29	0.0163(10)	0.0144(9)	0.0148(9)	-0.0001(8)	0.0082(8)	-0.0028(8)
O100	0.0310(10)	0.0240(9)	0.0256(9)	0.0027(7)	0.0028(8)	-0.0002(8)

Tab. 10.5.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für L^3

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	0.255(3)	0.2555(14)	0.4809(19)	0.021(7)
H1B	0.276(3)	0.2960(13)	0.3897(18)	0.013(6)
H2A	0.439(3)	0.3320(14)	0.538(2)	0.021(7)
H2B	0.516(3)	0.2599(14)	0.5514(19)	0.018(6)
H2N	0.507(3)	0.3434(15)	0.400(2)	0.026(7)
H3A	0.710(3)	0.2484(13)	0.4805(18)	0.015(6)
H3B	0.586(3)	0.2307(14)	0.3898(19)	0.020(7)
H5	0.731(3)	0.3999(14)	0.3962(19)	0.021(7)
H6	0.867(4)	0.4401(18)	0.298(2)	0.039(9)
H7	0.954(3)	0.3623(14)	0.2076(19)	0.021(7)

H8	0.897(3)	0.2422(13)	0.2102(17)	0.009(6)
H11A	0.297(3)	0.1004(15)	0.4430(19)	0.021(7)
H11B	0.367(3)	0.1502(15)	0.523(2)	0.025(7)
H12A	0.589(3)	0.1360(13)	0.5018(17)	0.009(5)
H12B	0.530(3)	0.0620(15)	0.518(2)	0.023(7)
H12N	0.463(3)	0.0517(15)	0.353(2)	0.022(7)
H13A	0.657(3)	0.0343(15)	0.319(2)	0.026(7)
H13B	0.664(3)	0.0002(13)	0.4151(17)	0.011(6)
H15	0.850(3)	0.0168(14)	0.5501(18)	0.017(6)
H16	1.049(3)	0.0730(16)	0.638(2)	0.031(8)
H17	1.132(3)	0.1733(14)	0.5824(19)	0.018(6)
H18	1.001(3)	0.2162(13)	0.4335(18)	0.013(6)
H21A	0.213(3)	0.1376(16)	0.289(2)	0.023(7)
H21B	0.147(3)	0.2093(15)	0.298(2)	0.024(7)
H22A	0.340(3)	0.2531(14)	0.2421(17)	0.011(6)
H22B	0.227(3)	0.2149(13)	0.1666(19)	0.018(6)
H22C	0.358(3)	0.1266(15)	0.176(2)	0.023(7)
H22N	0.465(3)	0.1474(16)	0.271(2)	0.028(8)
H23A	0.540(3)	0.2364(13)	0.1921(17)	0.011(6)
H23B	0.441(3)	0.2061(13)	0.0976(19)	0.017(6)
H25	0.527(3)	0.1140(14)	0.020(2)	0.019(7)
H26	0.693(3)	0.0352(16)	0.003(2)	0.032(8)
H27	0.898(3)	0.0230(15)	0.1309(19)	0.020(7)
H28	0.933(3)	0.0830(13)	0.2714(19)	0.018(6)
H101	0.159(4)	0.1142(17)	0.028(2)	0.038(8)
H102	0.184(5)	0.045(2)	0.088(3)	0.074(14)

10.6 Strukturparameter von $[\text{Zn}(\text{L}^3)][\text{ClO}_4]_2$ (21)

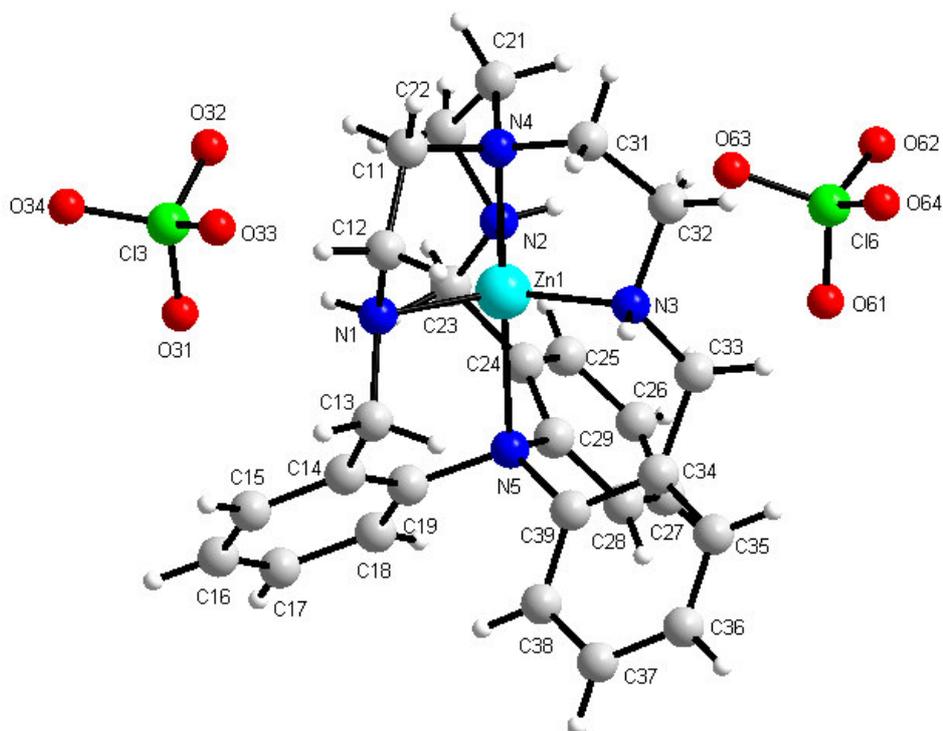


Abb. 10.6: Struktur der Verbindung **21** mit Atombezeichnungen

Tab. 10.6.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für 21

Atom	x	y	z	U_{eq}					
Zn11	0.4426(1)	0.8313(1)	0.1874(1)	0.0163(1)	C372	0.8551(2)	-0.0451(2)	0.4282(2)	0.0308(8)
N11	0.5731(2)	0.8164(2)	0.1773(1)	0.0194(6)	C382	0.8141(2)	0.0455(2)	0.4032(2)	0.0229(7)
H11	0.575(2)	0.863(2)	0.1754(17)	0.026(10)	C392	0.7724(2)	0.0691(2)	0.3436(2)	0.0183(6)
N21	0.3337(2)	0.9581(2)	0.1798(1)	0.0192(6)	Zn13	-0.1083(1)	0.5051(1)	0.8034(1)	0.0153(1)
H21	0.282(2)	0.955(2)	0.1794(16)	0.027(9)	N13	-0.1276(2)	0.3935(2)	0.8121(1)	0.0181(5)
N31	0.4313(2)	0.7190(2)	0.1761(1)	0.0186(6)	H13	-0.1878(19)	0.4057(18)	0.8112(14)	0.013(7)
H31	0.483(2)	0.669(2)	0.1719(16)	0.025(9)	N23	-0.2232(2)	0.6326(2)	0.8112(1)	0.0174(5)
N41	0.4838(2)	0.8336(2)	0.0637(1)	0.0191(5)	H23	-0.210(2)	0.678(2)	0.8097(16)	0.022(9)
N51	0.3957(2)	0.8299(2)	0.3245(1)	0.0173(5)	N33	0.0151(2)	0.4904(2)	0.8129(1)	0.0179(5)
C111	0.5820(2)	0.8227(2)	0.0425(2)	0.0219(7)	H33	0.062(2)	0.433(2)	0.8106(15)	0.019(8)
C121	0.6330(2)	0.7667(2)	0.1027(2)	0.0235(7)	N43	-0.1533(2)	0.5074(2)	0.9269(1)	0.0180(5)
C131	0.6039(2)	0.7667(2)	0.2459(2)	0.0225(7)	N53	-0.0593(2)	0.5029(2)	0.6674(1)	0.0145(5)
C141	0.5472(2)	0.8350(2)	0.3115(2)	0.0208(7)	C113	-0.1735(2)	0.4287(2)	0.9490(2)	0.0224(7)
C151	0.5937(2)	0.8729(2)	0.3345(2)	0.0296(8)	C123	-0.1111(2)	0.3533(2)	0.8875(2)	0.0218(7)
C161	0.5446(3)	0.9418(2)	0.3901(2)	0.0356(9)	C133	-0.0585(2)	0.3320(2)	0.7453(2)	0.0192(6)
C171	0.4486(3)	0.9723(2)	0.4246(2)	0.0335(8)	C143	-0.0985(2)	0.3738(2)	0.6777(2)	0.0168(6)
C181	0.4004(2)	0.9342(2)	0.4043(2)	0.0261(7)	C153	-0.1374(2)	0.3308(2)	0.6514(2)	0.0246(7)
C191	0.4484(2)	0.8676(2)	0.3474(2)	0.0196(7)	C163	-0.1837(2)	0.3694(2)	0.5941(2)	0.0272(8)
C211	0.4114(2)	0.9244(2)	0.0439(2)	0.0234(7)	C173	-0.1911(2)	0.4522(2)	0.5627(2)	0.0239(7)
C221	0.3745(2)	0.9940(2)	0.1069(2)	0.0243(7)	C183	-0.1497(2)	0.4949(2)	0.5867(2)	0.0204(7)
C231	0.3039(2)	1.0116(2)	0.2500(2)	0.0231(7)	C193	-0.1039(2)	0.4569(2)	0.6436(2)	0.0148(6)
C241	0.2482(2)	0.9753(2)	0.3145(2)	0.0214(7)	C213	-0.2400(2)	0.5983(2)	0.9477(2)	0.0205(7)
C251	0.1484(2)	1.0285(2)	0.3381(2)	0.0300(8)	C223	-0.2915(2)	0.6305(2)	0.8856(2)	0.0202(7)
C261	0.0911(2)	0.9979(2)	0.3924(2)	0.0346(9)	C233	-0.2596(2)	0.6470(2)	0.7435(2)	0.0184(6)
C271	0.1338(2)	0.9124(2)	0.4261(2)	0.0339(8)	C243	-0.1915(2)	0.6667(2)	0.6761(2)	0.0167(6)
C281	0.2332(2)	0.8591(2)	0.4049(2)	0.0264(7)	C253	-0.2238(2)	0.7571(2)	0.6492(2)	0.0244(7)
C291	0.2906(2)	0.8889(2)	0.3486(2)	0.0200(7)	C263	-0.1640(2)	0.7832(2)	0.5928(2)	0.0259(7)
C311	0.4795(2)	0.7536(2)	0.0412(2)	0.0207(7)	C273	-0.0695(2)	0.7183(2)	0.5620(2)	0.0255(7)
C321	0.4042(2)	0.7363(2)	0.1031(2)	0.0226(7)	C283	-0.0359(2)	0.6273(2)	0.5868(2)	0.0199(7)
C331	0.3587(2)	0.7124(2)	0.2455(2)	0.0217(7)	C293	-0.0960(2)	0.6012(2)	0.6434(2)	0.0155(6)
C341	0.4056(2)	0.6784(2)	0.3103(2)	0.0210(7)	C313	-0.0710(2)	0.4970(2)	0.9491(2)	0.0211(7)
C351	0.4352(2)	0.5863(2)	0.3327(2)	0.0295(8)	C323	-0.0155(2)	0.5377(2)	0.8870(2)	0.0209(7)
C361	0.4836(2)	0.5478(2)	0.3876(2)	0.0353(9)	C333	0.0563(2)	0.5343(2)	0.7451(2)	0.0198(7)
C371	0.5029(2)	0.6017(2)	0.4229(2)	0.0342(8)	C343	0.1010(2)	0.4689(2)	0.6780(2)	0.0182(6)
C381	0.4731(2)	0.6937(2)	0.4026(2)	0.0255(7)	C353	0.2009(2)	0.4200(2)	0.6526(2)	0.0242(7)
C391	0.4258(2)	0.7319(2)	0.3464(2)	0.0186(6)	C363	0.2478(2)	0.3525(2)	0.5962(2)	0.0277(8)
Zn12	0.7768(1)	0.1637(1)	0.1815(1)	0.0153(1)	C373	0.1945(2)	0.3331(2)	0.5644(2)	0.0262(7)
N12	0.8923(2)	0.1798(2)	0.1715(1)	0.0182(6)	C383	0.0946(2)	0.3826(2)	0.5876(2)	0.0195(6)
H12	0.878(2)	0.235(2)	0.1691(16)	0.024(9)	C393	0.0472(2)	0.4497(2)	0.6444(2)	0.0147(6)
N22	0.6536(2)	0.2743(2)	0.1707(1)	0.0186(6)	Cl1	0.8436(1)	0.7793(1)	0.1456(1)	0.0376(2)
H22	0.608(2)	0.2638(19)	0.1700(15)	0.018(8)	O11	0.9003(2)	0.8244(2)	0.1380(2)	0.0694(9)
N32	0.7970(2)	0.0356(2)	0.1730(1)	0.0184(5)	O12	0.8457(2)	0.7293(2)	0.2167(2)	0.0722(9)
H32	0.852(2)	-0.0080(19)	0.1743(15)	0.012(8)	O13	0.7462(1)	0.8473(1)	0.1480(1)	0.0345(6)
N42	0.8212(2)	0.1608(2)	0.0572(1)	0.0176(5)	O14	0.8820(2)	0.7157(2)	0.0861(2)	0.0931(12)
N52	0.7280(2)	0.1664(2)	0.3179(1)	0.0162(5)	Cl2	0.1247(1)	0.2094(1)	0.1490(1)	0.0339(2)
C112	0.9081(2)	0.1732(2)	0.0359(2)	0.0195(7)	O21	0.0296(2)	0.2639(2)	0.1403(2)	0.0484(7)
C122	0.9606(2)	0.1334(2)	0.0975(2)	0.0217(7)	O22	0.1930(2)	0.2250(2)	0.0869(2)	0.0650(9)
C132	0.9270(2)	0.1388(2)	0.2404(2)	0.0205(7)	O23	0.1503(2)	0.1135(1)	0.1521(1)	0.0371(6)
C142	0.8594(2)	0.2043(2)	0.3070(2)	0.0200(7)	O24	0.1261(2)	0.2369(2)	0.2197(2)	0.0572(8)
C152	0.8912(2)	0.2551(2)	0.3328(2)	0.0272(7)	Cl3	0.7293(1)	0.5020(1)	0.1774(1)	0.0281(2)
C162	0.8323(2)	0.3195(2)	0.3910(2)	0.0327(8)	O31	0.6910(2)	0.5047(2)	0.2577(1)	0.0694(9)
C172	0.7402(2)	0.3342(2)	0.4256(2)	0.0300(8)	O32	0.6524(2)	0.5391(2)	0.1420(2)	0.0505(7)
C182	0.7062(2)	0.2840(2)	0.4013(2)	0.0242(7)	O33	0.7960(2)	0.4083(2)	0.1525(2)	0.0552(7)
C192	0.7646(2)	0.2204(2)	0.3422(2)	0.0169(6)	O34	0.7787(2)	0.5554(2)	0.1567(2)	0.0449(7)
C212	0.7377(2)	0.2388(2)	0.0353(2)	0.0227(7)	Cl4	0.1120(1)	0.8777(1)	0.1860(1)	0.0254(2)
C222	0.6834(2)	0.3145(2)	0.0958(2)	0.0222(7)	O41	0.0740(2)	0.8894(2)	0.2665(1)	0.0592(8)
C232	0.6127(2)	0.3353(2)	0.2389(2)	0.0219(7)	O42	0.0351(2)	0.9099(2)	0.1517(2)	0.0469(7)
C242	0.5678(2)	0.2926(2)	0.3063(2)	0.0182(6)	O43	0.1641(2)	0.9292(2)	0.1558(1)	0.0455(7)
C252	0.4683(2)	0.3330(2)	0.3315(2)	0.0248(7)	O44	0.1756(2)	0.7816(1)	0.1677(1)	0.0375(6)
C262	0.4214(2)	0.2959(2)	0.3913(2)	0.0330(8)	Cl5	0.4119(1)	0.4980(1)	0.1394(1)	0.0387(2)
C272	0.4750(2)	0.2167(2)	0.4264(2)	0.0305(8)	O51	0.3716(2)	0.5459(2)	0.0787(2)	0.0765(10)
C282	0.5748(2)	0.1750(2)	0.4020(2)	0.0243(7)	O52	0.4595(2)	0.4000(2)	0.1284(2)	0.0801(11)
C292	0.6218(2)	0.2114(2)	0.3418(2)	0.0185(6)	O53	0.3344(2)	0.5203(2)	0.2096(2)	0.0608(8)
C312	0.8414(2)	0.0689(2)	0.0368(2)	0.0224(7)	O54	0.4788(2)	0.5256(2)	0.1461(1)	0.0374(6)
C322	0.7780(2)	0.0362(2)	0.0987(2)	0.0237(7)	Cl6	0.4923(1)	0.1143(1)	0.1838(1)	0.0261(2)
C332	0.7302(2)	0.0189(2)	0.2415(2)	0.0208(7)	O61	0.4720(2)	0.1155(2)	0.2643(1)	0.0631(8)
C342	0.7705(2)	0.0010(2)	0.3085(2)	0.0194(6)	O62	0.4040(2)	0.1516(2)	0.1637(1)	0.0418(6)
C352	0.8124(2)	-0.0895(2)	0.3347(2)	0.0263(7)	O63	0.5383(2)	0.1703(2)	0.1503(2)	0.0516(7)
C362	0.8546(2)	-0.1127(2)	0.3935(2)	0.0324(8)	O64	0.5556(2)	0.0214(1)	0.1553(1)	0.0430(6)

Tab. 10.6.2: Bindungsabstände [Å] mit Standardabweichung für Verbindung 21

Zn11-N11	2.010(2)	N22-C232	1.493(3)	N53-C293	1.487(3)
Zn11-N21	2.011(2)	N32-C332	1.492(3)	C113-C123	1.528(4)
Zn11-N31	2.013(2)	N32-C322	1.495(3)	C133-C143	1.510(4)
Zn11-N41	2.166(2)	N42-C312	1.476(3)	C143-C153	1.388(4)
Zn11-N51	2.399(2)	N42-C212	1.480(3)	C143-C193	1.404(4)
N11-C131	1.491(4)	N42-C112	1.484(3)	C153-C163	1.393(4)
N11-C121	1.494(4)	N52-C292	1.476(3)	C163-C173	1.374(4)
N21-C221	1.489(4)	N52-C392	1.484(3)	C173-C183	1.396(4)
N21-C231	1.489(3)	N52-C192	1.487(3)	C183-C193	1.381(4)
N31-C331	1.493(4)	C112-C122	1.522(4)	C213-C223	1.521(4)
N31-C321	1.495(4)	C132-C142	1.510(4)	C233-C243	1.516(4)
N41-C211	1.476(3)	C142-C152	1.392(4)	C243-C253	1.394(4)
N41-C111	1.479(3)	C142-C192	1.406(4)	C243-C293	1.400(4)
N41-C311	1.492(3)	C152-C162	1.380(4)	C253-C263	1.380(4)
N51-C291	1.471(4)	C162-C172	1.370(4)	C263-C273	1.379(4)
N51-C191	1.481(3)	C172-C182	1.399(4)	C273-C283	1.390(4)
N51-C391	1.483(3)	C182-C192	1.382(4)	C283-C293	1.385(4)
C111-C121	1.522(4)	C212-C222	1.517(4)	C313-C323	1.532(4)
C131-C141	1.509(4)	C232-C242	1.513(4)	C333-C343	1.512(4)
C141-C151	1.393(4)	C242-C252	1.385(4)	C343-C353	1.390(4)
C141-C191	1.406(4)	C242-C292	1.402(4)	C343-C393	1.405(4)
C151-C161	1.388(4)	C252-C262	1.393(4)	C353-C363	1.387(4)
C161-C171	1.369(5)	C262-C272	1.378(4)	C363-C373	1.379(4)
C171-C181	1.394(4)	C272-C282	1.387(4)	C373-C383	1.389(4)
C181-C191	1.382(4)	C282-C292	1.390(4)	C383-C393	1.387(4)
C211-C221	1.522(4)	C312-C322	1.529(4)	Cl1-O14	1.403(3)
C231-C241	1.514(4)	C332-C342	1.510(4)	Cl1-O11	1.435(2)
C241-C251	1.392(4)	C342-C352	1.393(4)	Cl1-O13	1.437(2)
C241-C291	1.402(4)	C342-C392	1.403(4)	Cl1-O12	1.444(3)
C251-C261	1.379(4)	C352-C362	1.378(4)	Cl2-O21	1.431(2)
C261-C271	1.389(5)	C362-C372	1.379(4)	Cl2-O23	1.432(2)
C271-C281	1.387(4)	C372-C382	1.387(4)	Cl2-O22	1.435(2)
C281-C291	1.388(4)	C382-C392	1.386(4)	Cl2-O24	1.452(3)
C311-C321	1.522(4)	Zn13-N33	2.007(2)	Cl3-O31	1.413(2)
C331-C341	1.517(4)	Zn13-N13	2.012(2)	Cl3-O34	1.428(2)
C341-C351	1.398(4)	Zn13-N23	2.021(2)	Cl3-O33	1.433(2)
C341-C391	1.401(4)	Zn13-N43	2.161(2)	Cl3-O32	1.437(2)
C351-C361	1.375(4)	Zn13-N53	2.379(2)	Cl4-O41	1.419(2)
C361-C371	1.384(5)	N13-C133	1.485(3)	Cl4-O42	1.432(2)
C371-C381	1.389(4)	N13-C123	1.496(3)	Cl4-O44	1.433(2)
C381-C391	1.383(4)	N23-C233	1.490(3)	Cl4-O43	1.445(2)
Zn12-N32	2.010(2)	N23-C223	1.490(3)	Cl5-O51	1.418(3)
Zn12-N22	2.011(2)	N33-C323	1.493(3)	Cl5-O52	1.432(3)
Zn12-N12	2.017(2)	N33-C333	1.500(3)	Cl5-O54	1.441(2)
Zn12-N42	2.175(2)	N43-C313	1.475(3)	Cl5-O53	1.448(3)
Zn12-N52	2.387(2)	N43-C113	1.477(3)	Cl6-O61	1.416(2)
N12-C122	1.491(3)	N43-C213	1.478(3)	Cl6-O62	1.431(2)
N12-C132	1.491(3)	N53-C193	1.481(3)	Cl6-O64	1.436(2)
N22-C222	1.491(3)	N53-C393	1.482(3)	Cl6-O63	1.441(2)

Tab. 10.6.3: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für 21

N11-Zn11-N21	119.42(11)	C321-N31-Zn11	103.26(17)	C191-C141-C131	123.8(3)
N11-Zn11-N31	119.00(11)	C211-N41-C111	114.1(2)	C161-C151-C141	121.7(3)
N21-Zn11-N31	119.49(10)	C211-N41-C311	113.9(2)	C171-C161-C151	119.6(3)
N11-Zn11-N41	85.36(9)	C111-N41-C311	114.0(2)	C161-C171-C181	120.2(3)
N21-Zn11-N41	84.87(9)	C211-N41-Zn11	104.87(16)	C191-C181-C171	120.4(3)
N31-Zn11-N41	85.32(9)	C111-N41-Zn11	104.07(16)	C181-C191-C141	120.2(3)
N11-Zn11-N51	94.94(9)	C311-N41-Zn11	104.33(16)	C181-C191-N51	119.9(3)
N21-Zn11-N51	94.64(9)	C291-N51-C191	113.0(2)	C141-C191-N51	119.9(2)
N31-Zn11-N51	94.88(9)	C291-N51-C391	112.8(2)	N41-C211-C221	109.5(2)
N41-Zn11-N51	179.50(9)	C191-N51-C391	112.9(2)	N21-C221-C211	107.9(2)
C131-N11-C121	115.9(2)	C291-N51-Zn11	106.12(16)	N21-C231-C241	107.5(2)
C131-N11-Zn11	108.28(18)	C191-N51-Zn11	105.35(15)	C251-C241-C291	118.3(3)
C121-N11-Zn11	103.37(17)	C391-N51-Zn11	105.91(16)	C251-C241-C231	117.8(3)
C221-N21-C231	115.8(2)	N41-C111-C121	110.4(2)	C291-C241-C231	123.8(3)
C221-N21-Zn11	103.38(17)	N11-C121-C111	107.4(2)	C261-C251-C241	122.0(3)
C231-N21-Zn11	108.63(18)	N11-C131-C141	107.2(2)	C251-C261-C271	119.4(3)
C331-N31-C321	115.2(2)	C151-C141-C191	117.9(3)	C281-C271-C261	119.7(3)
C331-N31-Zn11	108.35(18)	C151-C141-C131	118.1(3)	C271-C281-C291	120.8(3)

C281-C291-C241	119.8(3)	C252-C242-C232	118.2(3)	C183-C193-N53	120.1(2)
C281-C291-N51	120.2(3)	C292-C242-C232	123.3(3)	C143-C193-N53	120.3(2)
C241-C291-N51	120.0(3)	C242-C252-C262	121.8(3)	N43-C213-C223	110.0(2)
N41-C311-C321	109.7(2)	C272-C262-C252	119.4(3)	N23-C223-C213	109.2(2)
N31-C321-C311	107.7(2)	C262-C272-C282	119.8(3)	N23-C233-C243	107.2(2)
N31-C331-C341	107.4(2)	C272-C282-C292	121.0(3)	C253-C243-C293	118.2(3)
C351-C341-C391	117.8(3)	C282-C292-C242	119.7(3)	C253-C243-C233	117.9(3)
C351-C341-C331	118.0(3)	C282-C292-N52	119.8(3)	C293-C243-C233	123.7(2)
C391-C341-C331	124.1(3)	C242-C292-N52	120.5(2)	C263-C253-C243	121.9(3)
C361-C351-C341	122.1(3)	N42-C312-C322	110.0(2)	C273-C263-C253	119.3(3)
C351-C361-C371	119.4(3)	N32-C322-C312	107.9(2)	C263-C273-C283	120.0(3)
C361-C371-C381	119.8(3)	N32-C332-C342	108.0(2)	C293-C283-C273	120.6(3)
C391-C381-C371	120.7(3)	C352-C342-C392	118.2(3)	C283-C293-C243	119.9(3)
C381-C391-C341	120.2(3)	C352-C342-C332	117.9(3)	C283-C293-N53	119.7(2)
C381-C391-N51	120.1(3)	C392-C342-C332	123.9(3)	C243-C293-N53	120.4(2)
C341-C391-N51	119.7(2)	C362-C352-C342	121.7(3)	N43-C313-C323	109.6(2)
N32-Zn12-N22	119.89(10)	C352-C362-C372	119.7(3)	N33-C323-C313	108.6(2)
N32-Zn12-N12	118.58(10)	C362-C372-C382	119.8(3)	N33-C333-C343	107.2(2)
N22-Zn12-N12	119.39(10)	C392-C382-C372	120.7(3)	C353-C343-C393	118.6(3)
N32-Zn12-N42	85.13(9)	C382-C392-C342	119.8(3)	C353-C343-C333	117.7(3)
N22-Zn12-N42	85.09(9)	C382-C392-N52	120.2(2)	C393-C343-C333	123.5(2)
N12-Zn12-N42	85.18(9)	C342-C392-N52	119.9(2)	C363-C353-C343	121.5(3)
N32-Zn12-N52	94.70(9)	N33-Zn13-N13	119.61(10)	C373-C363-C353	119.5(3)
N22-Zn12-N52	94.96(9)	N33-Zn13-N23	119.44(10)	C363-C373-C383	120.0(3)
N12-Zn12-N52	94.96(8)	N13-Zn13-N23	119.25(10)	C393-C383-C373	120.8(3)
N42-Zn12-N52	179.82(8)	N33-Zn13-N43	85.71(9)	C383-C393-C343	119.6(2)
C122-N12-C132	115.4(2)	N13-Zn13-N43	85.73(9)	C383-C393-N53	120.0(2)
C122-N12-Zn12	103.96(17)	N23-Zn13-N43	85.54(9)	C343-C393-N53	120.4(2)
C132-N12-Zn12	107.84(17)	N33-Zn13-N53	94.45(8)	O14-CI1-O11	111.8(2)
C222-N22-C232	115.6(2)	N13-Zn13-N53	94.28(8)	O14-CI1-O13	110.36(16)
C222-N22-Zn12	103.93(17)	N23-Zn13-N53	94.30(8)	O11-CI1-O13	109.65(14)
C232-N22-Zn12	107.75(17)	N43-Zn13-N53	179.81(10)	O14-CI1-O12	108.3(2)
C332-N32-C322	114.7(2)	C133-N13-C123	114.6(2)	O11-CI1-O12	106.88(18)
C332-N32-Zn12	108.27(17)	C133-N13-Zn13	108.27(17)	O13-CI1-O12	109.82(16)
C322-N32-Zn12	103.99(17)	C123-N13-Zn13	103.55(17)	O21-CI2-O23	109.80(13)
C312-N42-C212	114.1(2)	C233-N23-C223	114.3(2)	O21-CI2-O22	110.63(16)
C312-N42-C112	113.6(2)	C233-N23-Zn13	108.50(17)	O23-CI2-O22	109.80(15)
C212-N42-C112	114.1(2)	C223-N23-Zn13	103.32(17)	O21-CI2-O24	108.57(16)
C312-N42-Zn12	104.63(16)	C323-N33-C333	113.8(2)	O23-CI2-O24	109.64(15)
C212-N42-Zn12	104.51(16)	C323-N33-Zn13	103.24(17)	O22-CI2-O24	108.36(17)
C112-N42-Zn12	104.40(16)	C333-N33-Zn13	108.68(17)	O31-CI3-O34	109.07(16)
C292-N52-C392	112.3(2)	C313-N43-C113	113.9(2)	O31-CI3-O33	109.66(18)
C292-N52-C192	112.0(2)	C313-N43-C213	113.5(2)	O34-CI3-O33	109.08(15)
C392-N52-C192	111.4(2)	C113-N43-C213	113.4(2)	O31-CI3-O32	109.44(17)
C292-N52-Zn12	106.77(15)	C313-N43-Zn13	104.83(16)	O34-CI3-O32	109.66(15)
C392-N52-Zn12	107.16(15)	C113-N43-Zn13	105.14(16)	O33-CI3-O32	109.62(15)
C192-N52-Zn12	106.89(15)	C213-N43-Zn13	104.86(16)	O41-CI4-O42	109.70(17)
N42-C112-C122	110.1(2)	C193-N53-C393	112.4(2)	O41-CI4-O44	109.63(15)
N12-C122-C112	108.3(2)	C193-N53-C293	112.5(2)	O42-CI4-O44	108.65(14)
N12-C132-C142	108.4(2)	C393-N53-C293	112.7(2)	O41-CI4-O43	110.15(16)
C152-C142-C192	117.9(3)	C193-N53-Zn13	106.23(15)	O42-CI4-O43	109.27(14)
C152-C142-C132	118.2(3)	C393-N53-Zn13	106.23(15)	O44-CI4-O43	109.41(14)
C192-C142-C132	123.8(3)	C293-N53-Zn13	106.13(15)	O51-CI5-O52	111.4(2)
C162-C152-C142	121.8(3)	N43-C113-C123	109.8(2)	O51-CI5-O54	110.30(16)
C172-C162-C152	120.0(3)	N13-C123-C113	109.3(2)	O52-CI5-O54	109.66(14)
C162-C172-C182	119.7(3)	N13-C133-C143	107.0(2)	O51-CI5-O53	108.34(18)
C192-C182-C172	120.3(3)	C153-C143-C193	118.5(3)	O52-CI5-O53	107.59(19)
C182-C192-C142	120.3(3)	C153-C143-C133	118.0(3)	O54-CI5-O53	109.50(15)
C182-C192-N52	119.8(2)	C193-C143-C133	123.4(2)	O61-CI6-O62	109.27(16)
C142-C192-N52	119.9(2)	C143-C153-C163	121.7(3)	O61-CI6-O64	109.99(16)
N42-C212-C222	109.9(2)	C173-C163-C153	119.3(3)	O62-CI6-O64	110.20(14)
N22-C222-C212	108.5(2)	C163-C173-C183	119.7(3)	O61-CI6-O63	109.38(17)
N22-C232-C242	108.3(2)	C193-C183-C173	121.0(3)	O62-CI6-O63	109.03(15)
C252-C242-C292	118.4(3)	C183-C193-C143	119.7(2)	O64-CI6-O63	108.95(15)

Tab. 10.6.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für 21

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zn11	0.0173(2)	0.0144(2)	0.0180(2)	0.0010(1)	-0.0048(1)	-0.0086(2)
N11	0.0210(14)	0.0167(14)	0.0220(14)	0.0000(11)	-0.0063(11)	-0.0098(12)
N21	0.0175(14)	0.0192(14)	0.0206(14)	0.0000(11)	-0.0045(11)	-0.0090(12)
N31	0.0185(14)	0.0161(14)	0.0211(14)	0.0012(11)	-0.0054(11)	-0.0085(12)
N41	0.0208(14)	0.0175(13)	0.0194(13)	-0.0004(11)	-0.0044(11)	-0.0099(12)
N51	0.0185(13)	0.0166(13)	0.0181(13)	0.0003(10)	-0.0047(11)	-0.0096(11)
C111	0.0233(17)	0.0210(17)	0.0212(16)	-0.0021(13)	-0.0025(13)	-0.0121(14)
C121	0.0194(16)	0.0262(18)	0.0238(17)	-0.0041(14)	-0.0030(13)	-0.0106(15)
C131	0.0193(16)	0.0256(18)	0.0251(17)	0.0035(14)	-0.0084(14)	-0.0121(15)
C141	0.0268(17)	0.0223(17)	0.0193(16)	0.0072(13)	-0.0100(14)	-0.0158(15)
C151	0.038(2)	0.041(2)	0.0237(18)	0.0098(16)	-0.0170(16)	-0.0266(18)
C161	0.052(2)	0.051(2)	0.0267(19)	0.0042(17)	-0.0206(18)	-0.037(2)
C171	0.052(2)	0.033(2)	0.0244(18)	-0.0017(15)	-0.0169(17)	-0.0229(19)
C181	0.0350(19)	0.0259(18)	0.0191(16)	0.0025(14)	-0.0102(15)	-0.0148(16)
C191	0.0299(18)	0.0181(16)	0.0162(15)	0.0051(12)	-0.0103(13)	-0.0145(15)
C211	0.0253(17)	0.0204(17)	0.0210(16)	0.0049(13)	-0.0074(14)	-0.0093(15)
C221	0.0257(17)	0.0166(16)	0.0240(17)	0.0041(13)	-0.0059(14)	-0.0070(14)
C231	0.0272(17)	0.0146(16)	0.0246(17)	-0.0016(13)	-0.0101(14)	-0.0058(14)
C241	0.0212(16)	0.0233(17)	0.0189(16)	-0.0075(13)	-0.0047(13)	-0.0086(14)
C251	0.0273(19)	0.0285(19)	0.0262(18)	-0.0081(15)	-0.0064(15)	-0.0059(16)
C261	0.0180(18)	0.048(2)	0.0278(19)	-0.0146(17)	0.0005(15)	-0.0081(17)
C271	0.031(2)	0.045(2)	0.0262(19)	-0.0116(17)	0.0042(16)	-0.0224(19)
C281	0.0276(18)	0.0305(19)	0.0223(17)	-0.0036(14)	-0.0037(14)	-0.0157(16)
C291	0.0205(16)	0.0244(17)	0.0174(16)	-0.0044(13)	-0.0042(13)	-0.0117(15)
C311	0.0245(17)	0.0186(16)	0.0219(16)	-0.0011(13)	-0.0077(14)	-0.0114(14)
C321	0.0279(18)	0.0221(17)	0.0237(17)	0.0030(13)	-0.0103(14)	-0.0153(15)
C331	0.0231(17)	0.0195(16)	0.0257(17)	-0.0031(13)	-0.0023(14)	-0.0143(14)
C341	0.0213(16)	0.0213(17)	0.0168(15)	0.0017(13)	-0.0010(13)	-0.0105(14)
C351	0.038(2)	0.0220(18)	0.0272(18)	-0.0010(14)	0.0012(16)	-0.0185(16)
C361	0.044(2)	0.0203(18)	0.0288(19)	0.0079(15)	-0.0024(17)	-0.0127(17)
C371	0.033(2)	0.034(2)	0.0262(19)	0.0125(16)	-0.0059(15)	-0.0133(17)
C381	0.0281(18)	0.0265(18)	0.0213(17)	0.0044(14)	-0.0057(14)	-0.0145(15)
C391	0.0181(16)	0.0172(16)	0.0175(15)	0.0028(12)	-0.0009(13)	-0.0093(14)
Zn12	0.0168(2)	0.0136(2)	0.0165(2)	0.0012(1)	-0.0052(1)	-0.0079(2)
N12	0.0193(14)	0.0165(14)	0.0187(14)	0.0007(11)	-0.0039(11)	-0.0095(12)
N22	0.0150(13)	0.0207(14)	0.0197(14)	0.0028(11)	-0.0047(11)	-0.0090(12)
N32	0.0200(14)	0.0147(14)	0.0196(14)	0.0006(11)	-0.0054(11)	-0.0077(12)
N42	0.0184(13)	0.0160(13)	0.0175(13)	-0.0008(10)	-0.0043(11)	-0.0076(11)
N52	0.0158(13)	0.0163(13)	0.0175(13)	0.0011(10)	-0.0047(10)	-0.0085(11)
C112	0.0186(16)	0.0195(16)	0.0199(16)	-0.0005(13)	0.0004(13)	-0.0118(14)
C122	0.0159(16)	0.0250(17)	0.0228(17)	-0.0019(13)	-0.0031(13)	-0.0095(14)
C132	0.0172(16)	0.0212(17)	0.0241(17)	0.0040(13)	-0.0084(13)	-0.0093(14)
C142	0.0269(17)	0.0186(16)	0.0168(15)	0.0044(12)	-0.0094(13)	-0.0118(14)
C152	0.0294(18)	0.0296(19)	0.0305(19)	0.0025(15)	-0.0132(15)	-0.0177(16)
C162	0.045(2)	0.037(2)	0.0313(19)	-0.0015(16)	-0.0158(17)	-0.0278(19)
C172	0.038(2)	0.0269(19)	0.0252(18)	-0.0102(14)	-0.0079(16)	-0.0139(17)
C182	0.0268(18)	0.0269(18)	0.0183(16)	-0.0021(13)	-0.0048(14)	-0.0126(15)
C192	0.0239(17)	0.0128(15)	0.0172(15)	0.0034(12)	-0.0099(13)	-0.0096(14)
C212	0.0222(17)	0.0257(17)	0.0192(16)	0.0078(13)	-0.0077(13)	-0.0115(15)
C222	0.0200(16)	0.0210(17)	0.0199(16)	0.0076(13)	-0.0053(13)	-0.0076(14)
C232	0.0204(16)	0.0144(16)	0.0236(17)	-0.0023(13)	-0.0053(14)	-0.0029(14)
C242	0.0198(16)	0.0187(16)	0.0151(15)	-0.0033(12)	-0.0019(12)	-0.0092(14)
C252	0.0181(16)	0.0199(17)	0.0289(18)	-0.0041(14)	-0.0041(14)	-0.0040(14)
C262	0.0201(18)	0.041(2)	0.0316(19)	-0.0042(16)	-0.0006(15)	-0.0122(17)
C272	0.0263(19)	0.034(2)	0.0266(18)	-0.0024(15)	0.0038(15)	-0.0173(17)
C282	0.0260(18)	0.0245(17)	0.0197(16)	-0.0004(13)	-0.0031(14)	-0.0119(15)
C292	0.0177(16)	0.0199(16)	0.0167(15)	-0.0051(12)	-0.0012(13)	-0.0089(14)
C312	0.0314(18)	0.0203(17)	0.0181(16)	-0.0019(13)	-0.0048(14)	-0.0149(15)
C322	0.0361(19)	0.0229(17)	0.0203(16)	0.0014(13)	-0.0111(14)	-0.0186(16)
C332	0.0244(17)	0.0229(17)	0.0199(16)	0.0023(13)	-0.0045(13)	-0.0164(15)
C342	0.0225(16)	0.0212(16)	0.0157(15)	0.0023(13)	-0.0036(13)	-0.0128(14)
C352	0.0344(19)	0.0190(17)	0.0288(18)	0.0071(14)	-0.0105(15)	-0.0159(16)
C362	0.040(2)	0.0199(18)	0.033(2)	0.0115(15)	-0.0135(17)	-0.0122(17)
C372	0.037(2)	0.033(2)	0.0260(18)	0.0103(15)	-0.0148(16)	-0.0187(17)
C382	0.0291(18)	0.0243(17)	0.0208(16)	0.0027(13)	-0.0104(14)	-0.0154(15)
C392	0.0188(16)	0.0194(16)	0.0155(15)	0.0050(12)	-0.0026(12)	-0.0108(14)
Zn13	0.0163(2)	0.0145(2)	0.0154(2)	0.0007(1)	-0.0039(1)	-0.0080(2)
N13	0.0211(14)	0.0187(14)	0.0167(13)	0.0042(10)	-0.0089(11)	-0.0100(12)
N23	0.0199(14)	0.0187(14)	0.0153(13)	-0.0008(10)	-0.0042(11)	-0.0106(12)
N33	0.0179(14)	0.0176(14)	0.0159(13)	0.0010(11)	-0.0044(11)	-0.0072(12)
N43	0.0186(13)	0.0176(13)	0.0180(13)	0.0004(10)	-0.0043(11)	-0.0094(11)
N53	0.0172(13)	0.0116(12)	0.0163(12)	0.0010(10)	-0.0052(10)	-0.0080(11)
C113	0.0272(17)	0.0236(17)	0.0185(16)	0.0061(13)	-0.0066(14)	-0.0151(15)

C123	0.0279(18)	0.0226(17)	0.0177(16)	0.0047(13)	-0.0080(14)	-0.0143(15)
C133	0.0233(16)	0.0158(16)	0.0182(15)	0.0018(12)	-0.0021(13)	-0.0118(14)
C143	0.0168(15)	0.0180(16)	0.0146(15)	-0.0023(12)	-0.0012(12)	-0.0088(13)
C153	0.0318(18)	0.0253(18)	0.0189(16)	-0.0019(13)	-0.0020(14)	-0.0176(16)
C163	0.0323(19)	0.037(2)	0.0245(18)	-0.0047(15)	-0.0077(15)	-0.0240(17)
C173	0.0219(17)	0.0308(19)	0.0220(17)	-0.0023(14)	-0.0103(14)	-0.0117(15)
C183	0.0221(16)	0.0196(16)	0.0181(16)	0.0009(13)	-0.0057(13)	-0.0089(14)
C193	0.0142(15)	0.0164(15)	0.0127(14)	-0.0031(12)	-0.0021(12)	-0.0067(13)
C213	0.0215(16)	0.0178(16)	0.0179(16)	-0.0019(12)	-0.0025(13)	-0.0074(14)
C223	0.0184(16)	0.0206(16)	0.0177(16)	-0.0012(13)	0.0008(13)	-0.0094(14)
C233	0.0178(16)	0.0168(16)	0.0203(16)	0.0005(12)	-0.0077(13)	-0.0067(13)
C243	0.0188(15)	0.0190(16)	0.0145(15)	0.0005(12)	-0.0075(12)	-0.0091(13)
C253	0.0292(18)	0.0190(17)	0.0200(16)	-0.0008(13)	-0.0091(14)	-0.0062(15)
C263	0.037(2)	0.0168(17)	0.0238(17)	0.0070(13)	-0.0121(15)	-0.0128(16)
C273	0.038(2)	0.0286(18)	0.0183(16)	0.0082(14)	-0.0102(15)	-0.0234(17)
C283	0.0226(17)	0.0225(17)	0.0159(15)	0.0023(13)	-0.0067(13)	-0.0117(14)
C293	0.0219(16)	0.0126(15)	0.0145(15)	0.0012(12)	-0.0080(13)	-0.0088(13)
C313	0.0222(16)	0.0227(17)	0.0165(15)	-0.0012(13)	-0.0083(13)	-0.0072(14)
C323	0.0227(17)	0.0261(17)	0.0174(15)	-0.0006(13)	-0.0085(13)	-0.0122(15)
C333	0.0190(16)	0.0226(17)	0.0205(16)	0.0006(13)	-0.0050(13)	-0.0124(14)
C343	0.0188(16)	0.0197(16)	0.0172(15)	0.0058(12)	-0.0044(13)	-0.0119(14)
C353	0.0217(17)	0.0314(19)	0.0219(17)	0.0054(14)	-0.0094(14)	-0.0138(15)
C363	0.0174(17)	0.0315(19)	0.0249(18)	-0.0012(15)	-0.0022(14)	-0.0066(15)
C373	0.0266(18)	0.0195(17)	0.0213(17)	-0.0030(13)	-0.0006(14)	-0.0056(15)
C383	0.0210(16)	0.0197(16)	0.0177(15)	0.0037(13)	-0.0053(13)	-0.0108(14)
C393	0.0135(15)	0.0117(15)	0.0153(15)	0.0023(12)	-0.0034(12)	-0.0043(13)
Cl1	0.0245(5)	0.0206(4)	0.0668(6)	-0.0011(4)	-0.0143(4)	-0.0088(4)
O11	0.0307(15)	0.0345(16)	0.149(3)	0.0145(17)	-0.0276(17)	-0.0220(13)
O12	0.0571(19)	0.066(2)	0.101(3)	0.0403(19)	-0.0462(18)	-0.0312(17)
O13	0.0190(12)	0.0193(12)	0.0622(16)	-0.0005(11)	-0.0148(11)	-0.0048(10)
O14	0.054(2)	0.077(2)	0.120(3)	-0.068(2)	-0.030(2)	0.0105(18)
Cl2	0.0254(4)	0.0201(4)	0.0607(6)	0.0054(4)	-0.0166(4)	-0.0128(4)
O21	0.0332(14)	0.0259(14)	0.096(2)	0.0135(14)	-0.0351(14)	-0.0147(12)
O22	0.0425(17)	0.0424(17)	0.094(2)	0.0150(15)	0.0070(15)	-0.0272(15)
O23	0.0321(13)	0.0159(12)	0.0677(17)	0.0041(11)	-0.0199(12)	-0.0122(11)
O24	0.0649(19)	0.0398(16)	0.076(2)	-0.0118(14)	-0.0373(16)	-0.0183(15)
Cl3	0.0265(4)	0.0294(5)	0.0319(4)	-0.0002(4)	-0.0090(4)	-0.0152(4)
O31	0.079(2)	0.118(3)	0.0291(15)	-0.0098(16)	0.0018(14)	-0.068(2)
O32	0.0391(15)	0.0484(17)	0.077(2)	0.0108(14)	-0.0362(14)	-0.0211(14)
O33	0.0528(17)	0.0267(15)	0.079(2)	-0.0097(14)	-0.0253(15)	-0.0067(14)
O34	0.0335(14)	0.0355(15)	0.0774(19)	0.0142(13)	-0.0228(13)	-0.0243(12)
Cl4	0.0333(4)	0.0223(4)	0.0258(4)	0.0021(3)	-0.0092(4)	-0.0171(4)
O41	0.097(2)	0.0463(17)	0.0249(14)	-0.0039(12)	-0.0048(14)	-0.0329(17)
O42	0.0418(15)	0.0443(16)	0.0686(18)	0.0129(14)	-0.0329(14)	-0.0240(13)
O43	0.0538(16)	0.0402(15)	0.0655(18)	0.0148(13)	-0.0238(14)	-0.0389(14)
O44	0.0309(13)	0.0216(13)	0.0571(16)	-0.0073(11)	-0.0076(12)	-0.0110(11)
Cl5	0.0270(5)	0.0237(5)	0.0724(7)	-0.0039(4)	-0.0207(5)	-0.0122(4)
O51	0.090(2)	0.093(2)	0.096(2)	0.036(2)	-0.070(2)	-0.063(2)
O52	0.0370(16)	0.0274(15)	0.181(3)	-0.0315(19)	-0.0331(19)	-0.0094(14)
O53	0.0416(17)	0.0605(19)	0.083(2)	-0.0091(16)	-0.0023(15)	-0.0324(15)
O54	0.0304(13)	0.0298(14)	0.0656(17)	0.0006(12)	-0.0210(12)	-0.0200(12)
Cl6	0.0256(4)	0.0210(4)	0.0307(4)	0.0010(3)	-0.0097(3)	-0.0094(4)
O61	0.0555(18)	0.078(2)	0.0263(14)	-0.0028(14)	-0.0093(13)	-0.0106(16)
O62	0.0377(14)	0.0248(13)	0.0726(18)	0.0039(12)	-0.0345(14)	-0.0118(12)
O63	0.0473(16)	0.0354(15)	0.080(2)	0.0098(14)	-0.0135(15)	-0.0307(14)
O64	0.0380(15)	0.0154(12)	0.0618(17)	-0.0046(11)	-0.0101(13)	-0.0036(11)

Tab. 10.6.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 21

Atom	x	y	z	U_{eq}
H11	0.575(2)	0.863(2)	0.1754(17)	0.026(10)
H21	0.282(2)	0.955(2)	0.1794(16)	0.027(9)
H31	0.483(2)	0.669(2)	0.1719(16)	0.025(9)
H11A1	0.5785	0.8843	0.0379	0.026
H11B1	0.6192	0.7909	-0.0077	0.026
H12A1	0.6398	0.7038	0.1059	0.028
H12B1	0.6980	0.7611	0.0893	0.028
H13A1	0.6738	0.7433	0.2367	0.027
H13B1	0.5908	0.7136	0.2576	0.027
H151	0.6606	0.8510	0.3116	0.036
H161	0.5775	0.9675	0.4040	0.043
H171	0.4146	1.0195	0.4626	0.040

H181	0.3343	0.9542	0.4297	0.031
H21A1	0.3571	0.9190	0.0380	0.028
H21B1	0.4406	0.9457	-0.0052	0.028
H22A1	0.4279	1.0021	0.1113	0.029
H22B1	0.3243	1.0547	0.0950	0.029
H23A1	0.2630	1.0782	0.2422	0.028
H23B1	0.3613	1.0037	0.2621	0.028
H251	0.1189	1.0877	0.3162	0.036
H261	0.0230	1.0349	0.4066	0.042
H271	0.0950	0.8905	0.4635	0.041
H281	0.2624	0.8015	0.4291	0.032
H31A1	0.5433	0.6978	0.0341	0.025
H31B1	0.4627	0.7668	-0.0078	0.025
H32A1	0.3397	0.7908	0.1088	0.027
H32B1	0.4024	0.6820	0.0894	0.027
H33A1	0.3388	0.6687	0.2362	0.026
H33B1	0.3009	0.7737	0.2585	0.026
H351	0.4215	0.5491	0.3093	0.035
H361	0.5037	0.4847	0.4012	0.042
H371	0.5364	0.5758	0.4608	0.041
H381	0.4853	0.7309	0.4275	0.031
H12	0.878(2)	0.235(2)	0.1691(16)	0.024(9)
H22	0.608(2)	0.2638(19)	0.1700(15)	0.018(8)
H32	0.852(2)	-0.0080(19)	0.1743(15)	0.012(8)
H11A2	0.8890	0.2398	0.0297	0.023
H11B2	0.9515	0.1416	-0.0134	0.023
H12A2	0.9838	0.0659	0.1015	0.026
H12B2	1.0169	0.1441	0.0843	0.026
H13A2	0.9931	0.1291	0.2312	0.025
H13B2	0.9283	0.0782	0.2517	0.025
H152	0.9550	0.2453	0.3096	0.033
H162	0.8557	0.3536	0.4072	0.039
H172	0.6997	0.3783	0.4658	0.036
H182	0.6426	0.2936	0.4256	0.029
H21A2	0.6942	0.2169	0.0301	0.027
H21B2	0.7601	0.2636	-0.0145	0.027
H22A2	0.7253	0.3395	0.0989	0.027
H22B2	0.6260	0.3656	0.0824	0.027
H23A2	0.5634	0.3977	0.2290	0.026
H23B2	0.6642	0.3411	0.2497	0.026
H252	0.4311	0.3875	0.3073	0.030
H262	0.3530	0.3250	0.4077	0.040
H272	0.4438	0.1907	0.4672	0.037
H282	0.6115	0.1208	0.4268	0.029
H31A2	0.9101	0.0241	0.0314	0.027
H31B2	0.8284	0.0723	-0.0128	0.027
H32A2	0.7093	0.0784	0.1021	0.028
H32B2	0.7936	-0.0267	0.0863	0.028
H33A2	0.7246	-0.0351	0.2324	0.025
H33B2	0.6653	0.0736	0.2520	0.025
H352	0.8120	-0.1364	0.3114	0.032
H362	0.8831	-0.1749	0.4100	0.039
H372	0.8835	-0.0605	0.4691	0.037
H382	0.8146	0.0920	0.4272	0.027
H13	-0.1878(19)	0.4057(18)	0.8112(14)	0.013(7)
H23	-0.210(2)	0.678(2)	0.8097(16)	0.022(9)
H33	0.062(2)	0.433(2)	0.8106(15)	0.019(8)
H11A3	-0.2424	0.4500	0.9554	0.027
H11B3	-0.1596	0.4036	0.9984	0.027
H12A3	-0.0423	0.3276	0.8847	0.026
H12B3	-0.1279	0.3025	0.9006	0.026
H13A3	-0.0517	0.2691	0.7552	0.023
H13B3	0.0055	0.3277	0.7352	0.023
H153	-0.1323	0.2735	0.6730	0.030
H163	-0.2099	0.3388	0.5770	0.033
H173	-0.2243	0.4802	0.5247	0.029
H183	-0.1530	0.5510	0.5635	0.025
H21A3	-0.2211	0.6441	0.9543	0.025
H21B3	-0.2839	0.5935	0.9968	0.025
H22A3	-0.3155	0.5878	0.8819	0.024
H22B3	-0.3474	0.6930	0.8983	0.024
H23A3	-0.3256	0.6998	0.7528	0.022
H23B3	-0.2610	0.5911	0.7334	0.022
H253	-0.2888	0.8020	0.6703	0.029
H263	-0.1877	0.8452	0.5753	0.031
H273	-0.0274	0.7359	0.5239	0.031
H283	0.0289	0.5827	0.5647	0.024

H31A3	-0.0278	0.4308	0.9560	0.025
H31B3	-0.0943	0.5295	0.9983	0.025
H32A3	-0.0570	0.6050	0.8826	0.025
H32B3	0.0417	0.5283	0.9004	0.025
H33A3	0.1056	0.5445	0.7552	0.024
H33B3	0.0049	0.5947	0.7342	0.024
H353	0.2379	0.4332	0.6744	0.029
H363	0.3162	0.3199	0.5796	0.033
H373	0.2261	0.2858	0.5266	0.031
H383	0.0582	0.3703	0.5643	0.023

10.7 Strukturparameter von $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)][\text{PF}_6]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (22)

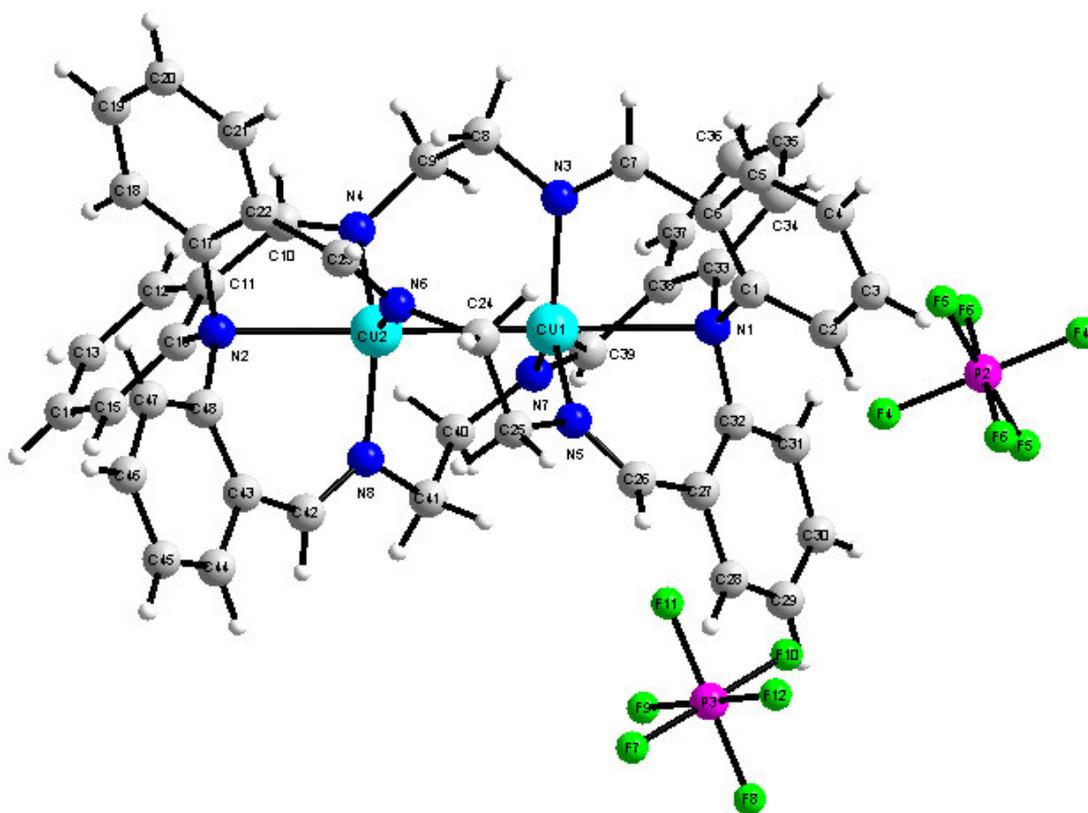


Abb. 10.7: Struktur der Verbindung **22** mit Atombezeichnungen

Tab. 10.7.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] mit Standardabweichung für **22**

Atom	x	y	z	U_{eq}					
C(1)	12243(4)	3648(5)	4186(4)	18(1)	C(43)	6765(4)	2830(4)	4102(4)	17(1)
C(2)	12662(4)	3662(5)	4991(5)	19(1)	C(44)	6071(5)	2782(5)	4842(5)	24(2)
C(3)	12966(4)	4553(5)	5020(5)	24(2)	C(45)	5394(5)	3505(5)	4744(5)	26(2)
C(4)	12864(5)	5424(5)	4230(5)	27(2)	C(46)	5372(5)	4296(5)	3862(5)	25(2)
C(5)	12442(4)	5407(5)	3439(5)	23(2)	C(47)	6025(4)	4340(5)	3093(5)	21(2)
C(6)	12116(4)	4527(5)	3416(4)	19(1)	C(48)	6711(4)	3611(5)	3201(4)	17(1)
C(7)	11674(4)	4643(5)	2507(4)	18(1)	C(49)	968(6)	768(6)	968(7)	43(2)
C(8)	10626(5)	4425(5)	1484(4)	20(1)	C(50)	1462(6)	470(6)	207(7)	52(2)
C(9)	10307(4)	3547(5)	1269(4)	19(1)	C(51)	4033(7)	2421(7)	7316(6)	57(3)
C(10)	8842(4)	2962(4)	1163(4)	19(1)	C(52)	3901(10)	1451(8)	7340(9)	113(5)
C(11)	7893(4)	2569(4)	1438(4)	17(1)	C(53)	4394(7)	5965(7)	1033(6)	54(3)
C(12)	7686(5)	1854(5)	1060(5)	22(2)	C(54)	4893(7)	6845(7)	507(7)	64(3)
C(13)	6845(5)	1342(5)	1321(5)	26(2)	C(55)	2443(6)	8449(6)	2916(6)	41(2)
C(14)	6192(5)	1532(5)	1965(5)	25(2)	C(56)	3062(7)	8278(8)	2180(7)	66(3)
C(15)	6360(4)	2268(5)	2334(4)	20(1)	Cu(1)	10486(1)	2990(1)	3580(1)	15(1)
C(16)	7195(4)	2800(5)	2049(4)	18(1)	Cu(2)	8826(1)	3311(1)	2945(1)	15(1)
C(17)	7432(4)	4585(5)	1579(4)	19(1)	F(1)	4884(3)	372(3)	10887(3)	47(1)
C(18)	7089(5)	4734(5)	693(4)	23(2)	F(2)	5075(4)	1110(3)	9249(3)	58(1)
C(19)	7160(5)	5665(5)	-62(5)	29(2)	F(3)	6110(3)	-44(4)	10043(3)	47(1)
C(20)	7535(5)	6452(5)	80(5)	30(2)	F(4)	6013(3)	336(4)	5064(5)	72(2)
C(21)	7871(5)	6303(5)	969(5)	25(2)	F(5)	4736(4)	1076(4)	4333(5)	82(2)
C(22)	7857(4)	5376(4)	1721(4)	18(1)	F(6)	4641(4)	288(5)	5904(4)	83(2)
C(23)	8288(4)	5330(5)	2593(4)	20(1)	F(7)	1496(3)	7151(3)	1244(3)	36(1)
C(24)	9190(4)	4749(4)	3933(4)	18(1)	F(8)	416(3)	8275(3)	494(3)	39(1)
C(25)	9203(4)	3823(5)	4845(4)	19(1)	F(9)	797(3)	8150(3)	1977(3)	40(1)
C(26)	10345(4)	2686(4)	5604(5)	19(1)	F(10)	-627(3)	7639(3)	1817(3)	33(1)
C(27)	11091(4)	1933(4)	5768(4)	17(1)	F(11)	468(3)	6522(3)	2570(3)	41(1)
C(28)	11029(5)	1188(5)	6683(4)	21(2)	F(12)	73(3)	6651(3)	1081(3)	39(1)
C(29)	11648(4)	412(5)	6916(5)	22(2)	N(1)	12000(3)	2702(4)	4155(3)	13(1)
C(30)	12367(5)	367(5)	6272(4)	22(2)	N(2)	7322(3)	3624(4)	2359(3)	15(1)
C(31)	12473(4)	1126(5)	5352(4)	21(2)	N(3)	11011(4)	4115(4)	2446(4)	17(1)
C(32)	11847(4)	1900(4)	5094(4)	15(1)	N(4)	9328(4)	3273(4)	1673(3)	16(1)
C(33)	12515(4)	2440(4)	3401(4)	16(1)	N(5)	10008(3)	3174(4)	4796(3)	16(1)
C(34)	13367(4)	2898(5)	2962(4)	19(1)	N(6)	8728(4)	4592(4)	3147(4)	18(1)
C(35)	13886(4)	2621(5)	2275(4)	22(2)	N(7)	10513(4)	1620(4)	3586(3)	17(1)
C(36)	13600(5)	1845(5)	2023(4)	24(2)	N(8)	8320(4)	2104(4)	4000(3)	15(1)
C(37)	12766(5)	1380(5)	2467(4)	23(2)	N(9)	562(6)	1010(6)	1544(5)	64(2)
C(38)	12194(4)	1689(5)	3124(4)	18(1)	N(10)	4214(10)	3165(7)	7257(6)	121(5)
C(39)	11275(4)	1210(5)	3414(4)	16(1)	N(11)	4038(10)	5277(9)	1438(8)	150(6)
C(40)	9647(4)	1042(5)	3739(4)	19(1)	N(12)	1944(6)	8568(7)	3495(6)	71(3)
C(41)	8913(4)	1222(4)	4452(4)	18(1)	P(1)	5000	0	10000	25(1)
C(42)	7467(4)	2038(5)	4353(4)	20(2)	P(2)	5000	0	5000	24(1)
					P(3)	436(1)	7401(1)	1527(1)	25(1)

Tab. 10.7.2: Bindungsabstände [\AA] mit Standardabweichung für Verbindung **22**

C(1)-C(6)	1.380(9)	C(10)-C(11)	1.459(9)	C(21)-C(22)	1.393(9)
C(1)-C(2)	1.391(8)	C(10)-H(10)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(1)-N(1)	1.448(7)	C(11)-C(16)	1.400(9)	C(22)-C(23)	1.463(8)
C(2)-C(3)	1.398(9)	C(11)-C(12)	1.402(8)	C(23)-N(6)	1.267(8)
C(2)-H(2)	0.9500	C(12)-C(13)	1.386(9)	C(23)-H(23)	0.9500
C(3)-C(4)	1.381(9)	C(12)-H(12)	0.9500	C(24)-N(6)	1.484(7)
C(3)-H(3)	0.9500	C(13)-C(14)	1.368(9)	C(24)-C(25)	1.514(8)
C(4)-C(5)	1.376(9)	C(13)-H(13)	0.9500	C(24)-H(24A)	0.9900
C(4)-H(4)	0.9500	C(14)-C(15)	1.405(9)	C(24)-H(24B)	0.9900
C(5)-C(6)	1.391(8)	C(14)-H(14)	0.9500	C(25)-N(5)	1.474(8)
C(5)-H(5)	0.9500	C(15)-C(16)	1.394(9)	C(25)-H(25A)	0.9900
C(6)-C(7)	1.492(8)	C(15)-H(15)	0.9500	C(25)-H(25B)	0.9900
C(7)-N(3)	1.273(7)	C(16)-N(2)	1.455(7)	C(26)-N(5)	1.272(8)
C(7)-H(7)	0.9500	C(17)-C(18)	1.383(8)	C(26)-C(27)	1.467(9)
C(8)-N(3)	1.481(7)	C(17)-C(22)	1.412(8)	C(26)-H(26)	0.9500
C(8)-C(9)	1.520(8)	C(17)-N(2)	1.449(8)	C(27)-C(28)	1.385(8)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(18)-C(19)	1.400(9)	C(27)-C(32)	1.415(8)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(18)-H(18)	0.9500	C(28)-C(29)	1.364(9)
C(9)-N(4)	1.481(8)	C(19)-C(20)	1.374(10)	C(28)-H(28)	0.9500
C(9)-H(9A)	0.9900	C(19)-H(19)	0.9500	C(29)-C(30)	1.354(9)
C(9)-H(9B)	0.9900	C(20)-C(21)	1.384(9)	C(29)-H(29)	0.9500
C(10)-N(4)	1.279(7)	C(20)-H(20)	0.9500	C(30)-C(31)	1.399(9)

C(30)-H(30)	0.9500	C(43)-C(48)	1.402(9)	C(56)-H(56C)	0.9800
C(31)-C(32)	1.370(9)	C(44)-C(45)	1.376(9)	Cu(1)-N(3)	1.973(5)
C(31)-H(31)	0.9500	C(44)-H(44)	0.9500	Cu(1)-N(5)	1.975(5)
C(32)-N(1)	1.450(7)	C(45)-C(46)	1.386(9)	Cu(1)-N(7)	1.984(5)
C(33)-C(34)	1.396(9)	C(45)-H(45)	0.9500	Cu(1)-N(1)	2.368(5)
C(33)-C(38)	1.406(8)	C(46)-C(47)	1.389(9)	Cu(1)-Cu(2)	2.5972(11)
C(33)-N(1)	1.443(7)	C(46)-H(46)	0.9500	Cu(2)-N(8)	1.975(5)
C(34)-C(35)	1.374(9)	C(47)-C(48)	1.389(9)	Cu(2)-N(4)	1.974(5)
C(34)-H(34)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500	Cu(2)-N(6)	1.989(5)
C(35)-C(36)	1.398(9)	C(48)-N(2)	1.450(8)	Cu(2)-N(2)	2.362(5)
C(35)-H(35)	0.9500	C(49)-N(9)	1.142(10)	F(1)-P(1)	1.590(4)
C(36)-C(37)	1.380(9)	C(49)-C(50)	1.466(12)	F(2)-P(1)	1.585(4)
C(36)-H(36)	0.9500	C(50)-H(50A)	0.9800	F(3)-P(1)	1.593(4)
C(37)-C(38)	1.403(9)	C(50)-H(50B)	0.9800	F(4)-P(2)	1.570(4)
C(37)-H(37)	0.9500	C(50)-H(50C)	0.9800	F(5)-P(2)	1.562(5)
C(38)-C(39)	1.465(8)	C(51)-N(10)	1.092(11)	F(6)-P(2)	1.582(5)
C(39)-N(7)	1.272(8)	C(51)-C(52)	1.415(13)	F(7)-P(3)	1.600(4)
C(39)-H(39)	0.9500	C(52)-H(52A)	0.9800	F(8)-P(3)	1.589(4)
C(40)-N(7)	1.478(8)	C(52)-H(52B)	0.9800	F(9)-P(3)	1.594(4)
C(40)-C(41)	1.506(8)	C(52)-H(52C)	0.9800	F(10)-P(3)	1.602(4)
C(40)-H(40A)	0.9900	C(53)-N(11)	1.077(11)	F(11)-P(3)	1.602(4)
C(40)-H(40B)	0.9900	C(53)-C(54)	1.407(12)	F(12)-P(3)	1.593(4)
C(41)-N(8)	1.481(8)	C(54)-H(54A)	0.9800	P(1)-F(2)#1	1.585(4)
C(41)-H(41A)	0.9900	C(54)-H(54B)	0.9800	P(1)-F(1)#1	1.590(4)
C(41)-H(41B)	0.9900	C(54)-H(54C)	0.9800	P(1)-F(3)#1	1.593(4)
C(42)-N(8)	1.276(8)	C(55)-N(12)	1.124(10)	P(2)-F(5)#2	1.562(5)
C(42)-C(43)	1.460(9)	C(55)-C(56)	1.428(12)	P(2)-F(4)#2	1.570(4)
C(42)-H(42)	0.9500	C(56)-H(56A)	0.9800	P(2)-F(6)#2	1.582(5)
C(43)-C(44)	1.394(9)	C(56)-H(56B)	0.9800		

Tab. 10.7.3: Bindungswinkel [$^{\circ}$] mit Standardabweichung für 22

C(6)-C(1)-C(2)	119.4(6)	C(14)-C(13)-H(13)	120.1	C(24)-C(25)-H(25B)	109.2
C(6)-C(1)-N(1)	121.6(5)	C(12)-C(13)-H(13)	120.1	H(25A)-C(25)-H(25B)	107.9
C(2)-C(1)-N(1)	118.9(6)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(6)	N(5)-C(26)-C(27)	126.5(6)
C(1)-C(2)-C(3)	120.7(6)	C(13)-C(14)-H(14)	120.0	N(5)-C(26)-H(26)	116.8
C(1)-C(2)-H(2)	119.6	C(15)-C(14)-H(14)	120.0	C(27)-C(26)-H(26)	116.8
C(3)-C(2)-H(2)	119.6	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(6)	C(28)-C(27)-C(32)	118.2(6)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(6)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0	C(28)-C(27)-C(26)	115.1(6)
C(4)-C(3)-H(3)	120.3	C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(32)-C(27)-C(26)	126.7(6)
C(2)-C(3)-H(3)	120.3	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(6)	C(29)-C(28)-C(27)	121.2(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(6)	C(15)-C(16)-N(2)	119.5(6)	C(29)-C(28)-H(28)	119.4
C(3)-C(4)-H(4)	120.2	C(11)-C(16)-N(2)	120.1(5)	C(27)-C(28)-H(28)	119.4
C(5)-C(4)-H(4)	120.2	C(18)-C(17)-C(22)	119.8(6)	C(30)-C(29)-C(28)	121.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)	121.3(6)	C(18)-C(17)-N(2)	119.2(6)	C(30)-C(29)-H(29)	119.5
C(4)-C(5)-H(5)	119.4	C(22)-C(17)-N(2)	120.9(5)	C(28)-C(29)-H(29)	119.5
C(6)-C(5)-H(5)	119.4	C(17)-C(18)-C(19)	120.3(6)	C(29)-C(30)-C(31)	119.5(6)
C(1)-C(6)-C(5)	119.5(6)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8	C(29)-C(30)-H(30)	120.3
C(1)-C(6)-C(7)	126.2(5)	C(19)-C(18)-H(18)	119.8	C(31)-C(30)-H(30)	120.3
C(5)-C(6)-C(7)	114.2(6)	C(20)-C(19)-C(18)	120.5(6)	C(32)-C(31)-C(30)	120.6(6)
N(3)-C(7)-C(6)	125.6(6)	C(20)-C(19)-H(19)	119.8	C(32)-C(31)-H(31)	119.7
N(3)-C(7)-H(7)	117.2	C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(30)-C(31)-H(31)	119.7
C(6)-C(7)-H(7)	117.2	C(19)-C(20)-C(21)	119.0(6)	C(31)-C(32)-C(27)	119.6(6)
N(3)-C(8)-C(9)	112.2(5)	C(19)-C(20)-H(20)	120.5	C(31)-C(32)-N(1)	119.5(5)
N(3)-C(8)-H(8A)	109.2	C(21)-C(20)-H(20)	120.5	C(27)-C(32)-N(1)	120.9(5)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.2	C(20)-C(21)-C(22)	122.2(6)	C(34)-C(33)-C(38)	118.7(6)
N(3)-C(8)-H(8B)	109.2	C(20)-C(21)-H(21)	118.9	C(34)-C(33)-N(1)	120.4(5)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.2	C(22)-C(21)-H(21)	118.9	C(38)-C(33)-N(1)	120.9(6)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9	C(21)-C(22)-C(17)	118.0(6)	C(35)-C(34)-C(33)	120.9(6)
N(4)-C(9)-C(8)	111.2(5)	C(21)-C(22)-C(23)	115.5(6)	C(35)-C(34)-H(34)	119.6
N(4)-C(9)-H(9A)	109.4	C(17)-C(22)-C(23)	126.5(6)	C(33)-C(34)-H(34)	119.6
C(8)-C(9)-H(9A)	109.4	N(6)-C(23)-C(22)	125.7(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.3(6)
N(4)-C(9)-H(9B)	109.4	N(6)-C(23)-H(23)	117.1	C(34)-C(35)-H(35)	119.4
C(8)-C(9)-H(9B)	109.4	C(22)-C(23)-H(23)	117.1	C(36)-C(35)-H(35)	119.4
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.0	N(6)-C(24)-C(25)	112.6(5)	C(37)-C(36)-C(35)	118.0(6)
N(4)-C(10)-C(11)	126.0(6)	N(6)-C(24)-H(24A)	109.1	C(37)-C(36)-H(36)	121.0
N(4)-C(10)-H(10)	117.0	C(25)-C(24)-H(24A)	109.1	C(35)-C(36)-H(36)	121.0
C(11)-C(10)-H(10)	117.0	N(6)-C(24)-H(24B)	109.1	C(36)-C(37)-C(38)	121.9(6)
C(16)-C(11)-C(12)	117.7(6)	C(25)-C(24)-H(24B)	109.1	C(36)-C(37)-H(37)	119.1
C(16)-C(11)-C(10)	127.6(5)	H(24A)-C(24)-H(24B)	107.8	C(38)-C(37)-H(37)	119.1
C(12)-C(11)-C(10)	114.6(6)	N(5)-C(25)-C(24)	112.0(5)	C(33)-C(38)-C(37)	119.1(6)
C(13)-C(12)-C(11)	121.9(6)	N(5)-C(25)-H(25A)	109.2	C(33)-C(38)-C(39)	126.4(6)
C(13)-C(12)-H(12)	119.1	C(24)-C(25)-H(25A)	109.2	C(37)-C(38)-C(39)	114.4(5)
C(11)-C(12)-H(12)	119.1	N(5)-C(25)-H(25B)	109.2	N(7)-C(39)-C(38)	125.5(6)
C(14)-C(13)-C(12)	119.7(6)			N(7)-C(39)-H(39)	117.2

C(38)-C(39)-H(39)	117.2	H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5	C(39)-N(7)-C(40)	116.3(5)
N(7)-C(40)-C(41)	113.7(5)	H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5	C(39)-N(7)-Cu(1)	121.6(4)
N(7)-C(40)-H(40A)	108.8	N(12)-C(55)-C(56)	178.5(10)	C(40)-N(7)-Cu(1)	121.9(4)
C(41)-C(40)-H(40A)	108.8	C(55)-C(56)-H(56A)	109.5	C(42)-N(8)-C(41)	115.4(5)
N(7)-C(40)-H(40B)	108.8	C(55)-C(56)-H(56B)	109.5	C(42)-N(8)-Cu(2)	122.4(4)
C(41)-C(40)-H(40B)	108.8	H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5	C(41)-N(8)-Cu(2)	122.1(4)
H(40A)-C(40)-H(40B)	107.7	C(55)-C(56)-H(56C)	109.5	F(2)-P(1)-F(2)#1	179.998(1)
N(8)-C(41)-C(40)	113.0(5)	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5	F(2)-P(1)-F(1)	90.6(2)
N(8)-C(41)-H(41A)	109.0	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5	F(2)#1-P(1)-F(1)	89.4(2)
C(40)-C(41)-H(41A)	109.0	N(3)-Cu(1)-N(5)	120.7(2)	F(2)-P(1)-F(1)#1	89.4(2)
N(8)-C(41)-H(41B)	109.0	N(3)-Cu(1)-N(7)	121.6(2)	F(2)#1-P(1)-F(1)#1	90.6(2)
C(40)-C(41)-H(41B)	109.0	N(5)-Cu(1)-N(7)	117.5(2)	F(1)-P(1)-F(1)#1	180.0(3)
H(41A)-C(41)-H(41B)	107.8	N(3)-Cu(1)-N(1)	88.26(19)	F(2)-P(1)-F(3)	90.0(3)
N(8)-C(42)-C(43)	126.2(6)	N(5)-Cu(1)-N(1)	88.83(18)	F(2)#1-P(1)-F(3)	90.0(3)
N(8)-C(42)-H(42)	116.9	N(7)-Cu(1)-N(1)	88.49(19)	F(1)-P(1)-F(3)	90.1(2)
C(43)-C(42)-H(42)	116.9	N(3)-Cu(1)-Cu(2)	91.57(15)	F(1)#1-P(1)-F(3)	89.9(2)
C(44)-C(43)-C(48)	117.5(6)	N(5)-Cu(1)-Cu(2)	91.21(14)	F(2)-P(1)-F(3)#1	90.0(3)
C(44)-C(43)-C(42)	115.5(6)	N(7)-Cu(1)-Cu(2)	91.65(15)	F(2)#1-P(1)-F(3)#1	90.0(3)
C(48)-C(43)-C(42)	127.0(6)	N(1)-Cu(1)-Cu(2)	179.82(15)	F(1)-P(1)-F(3)#1	89.9(2)
C(45)-C(44)-C(43)	122.7(6)	N(8)-Cu(2)-N(4)	120.8(2)	F(1)#1-P(1)-F(3)#1	90.1(2)
C(45)-C(44)-H(44)	118.7	N(8)-Cu(2)-N(6)	118.8(2)	F(3)-P(1)-F(3)#1	180.0
C(43)-C(44)-H(44)	118.7	N(4)-Cu(2)-N(6)	120.2(2)	F(5)-P(2)-F(5)#2	179.999(2)
C(44)-C(45)-C(46)	119.2(6)	N(8)-Cu(2)-N(2)	88.54(19)	F(5)-P(2)-F(4)	91.4(3)
C(44)-C(45)-H(45)	120.4	N(4)-Cu(2)-N(2)	88.72(19)	F(5)#2-P(2)-F(4)	88.6(3)
C(46)-C(45)-H(45)	120.4	N(6)-Cu(2)-N(2)	88.43(19)	F(5)-P(2)-F(4)#2	88.6(3)
C(45)-C(46)-C(47)	119.6(7)	N(8)-Cu(2)-Cu(1)	92.09(15)	F(5)#2-P(2)-F(4)#2	91.4(3)
C(45)-C(46)-H(46)	120.2	N(4)-Cu(2)-Cu(1)	91.21(15)	F(4)-P(2)-F(4)#2	180.0
C(47)-C(46)-H(46)	120.2	N(6)-Cu(2)-Cu(1)	91.01(15)	F(5)-P(2)-F(6)#2	92.4(3)
C(48)-C(47)-C(46)	120.9(6)	N(2)-Cu(2)-Cu(1)	179.30(13)	F(5)#2-P(2)-F(6)#2	87.6(3)
C(48)-C(47)-H(47)	119.5	C(33)-N(1)-C(32)	115.5(5)	F(4)-P(2)-F(6)#2	90.8(3)
C(46)-C(47)-H(47)	119.6	C(33)-N(1)-C(1)	115.3(5)	F(4)#2-P(2)-F(6)#2	89.2(3)
C(47)-C(48)-C(43)	120.0(6)	C(32)-N(1)-C(1)	115.7(5)	F(5)-P(2)-F(6)	87.6(3)
C(47)-C(48)-N(2)	119.5(5)	C(33)-N(1)-Cu(1)	100.9(3)	F(5)#2-P(2)-F(6)	92.4(3)
C(43)-C(48)-N(2)	120.3(6)	C(32)-N(1)-Cu(1)	103.1(3)	F(4)-P(2)-F(6)	89.2(3)
N(9)-C(49)-C(50)	178.0(9)	C(1)-N(1)-Cu(1)	103.5(3)	F(4)#2-P(2)-F(6)	90.8(3)
C(49)-C(50)-H(50A)	109.5	C(17)-N(2)-C(48)	115.0(5)	F(6)#2-P(2)-F(6)	179.997(2)
C(49)-C(50)-H(50B)	109.5	C(17)-N(2)-C(16)	115.2(5)	F(8)-P(3)-F(9)	90.2(2)
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(48)-N(2)-C(16)	114.9(5)	F(8)-P(3)-F(12)	89.9(2)
C(49)-C(50)-H(50C)	109.5	C(17)-N(2)-Cu(2)	102.8(3)	F(9)-P(3)-F(12)	179.8(3)
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	C(48)-N(2)-Cu(2)	103.7(3)	F(8)-P(3)-F(7)	89.8(2)
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5	C(16)-N(2)-Cu(2)	102.8(3)	F(9)-P(3)-F(7)	90.4(2)
N(10)-C(51)-C(52)	173.5(15)	C(7)-N(3)-C(8)	116.0(5)	F(12)-P(3)-F(7)	89.8(2)
C(51)-C(52)-H(52A)	109.5	C(7)-N(3)-Cu(1)	122.1(4)	F(8)-P(3)-F(11)	179.4(3)
C(51)-C(52)-H(52B)	109.5	C(8)-N(3)-Cu(1)	121.8(4)	F(9)-P(3)-F(11)	89.4(2)
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5	C(10)-N(4)-C(9)	115.3(5)	F(12)-P(3)-F(11)	90.5(2)
C(51)-C(52)-H(52C)	109.5	C(10)-N(4)-Cu(2)	122.1(4)	F(7)-P(3)-F(11)	89.8(2)
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5	C(9)-N(4)-Cu(2)	122.5(4)	F(8)-P(3)-F(10)	90.7(2)
H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5	C(26)-N(5)-C(25)	115.6(5)	F(9)-P(3)-F(10)	90.0(2)
N(11)-C(53)-C(54)	177.8(14)	C(26)-N(5)-Cu(1)	121.6(4)	F(12)-P(3)-F(10)	89.9(2)
C(53)-C(54)-H(54A)	109.5	C(25)-N(5)-Cu(1)	122.7(4)	F(7)-P(3)-F(10)	179.4(3)
C(53)-C(54)-H(54B)	109.5	C(23)-N(6)-C(24)	116.2(5)	F(11)-P(3)-F(10)	89.8(2)
H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5	C(23)-N(6)-Cu(2)	121.8(4)		
C(53)-C(54)-H(54C)	109.5	C(24)-N(6)-Cu(2)	121.9(4)		

Tab. 10.7.4: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung für 22

	U11	U22	U33	U23	U13	U12							
C(1)	10(3)	22(4)	26(4)	-14(3)	-2(3)	1(3)	C(17)	12(3)	22(4)	19(3)	-2(3)	-1(3)	-1(3)
C(2)	11(3)	27(4)	23(3)	-13(3)	-5(3)	2(3)	C(18)	20(4)	26(4)	22(3)	-6(3)	-8(3)	3(3)
C(3)	14(4)	37(4)	26(4)	-18(3)	0(3)	-5(3)	C(19)	43(5)	24(4)	16(3)	-1(3)	-9(3)	3(3)
C(4)	23(4)	28(4)	41(4)	-24(4)	-5(3)	-4(3)	C(20)	28(4)	26(4)	23(4)	4(3)	0(3)	3(3)
C(5)	15(4)	23(4)	33(4)	-14(3)	-2(3)	-1(3)	C(21)	21(4)	21(4)	31(4)	-6(3)	-6(3)	1(3)
C(6)	14(3)	23(4)	24(3)	-13(3)	-1(3)	-5(3)	C(22)	15(3)	18(3)	22(3)	-7(3)	-6(3)	4(3)
C(7)	14(3)	19(3)	17(3)	-3(3)	-3(3)	0(3)	C(23)	18(4)	17(3)	24(3)	-8(3)	-2(3)	-5(3)
C(8)	19(4)	21(4)	18(3)	-3(3)	-6(3)	-3(3)	C(24)	20(4)	19(3)	21(3)	-13(3)	-7(3)	1(3)
C(9)	21(4)	25(4)	14(3)	-9(3)	-2(3)	-1(3)	C(25)	21(4)	24(4)	17(3)	-12(3)	0(3)	1(3)
C(10)	24(4)	18(3)	16(3)	-7(3)	-3(3)	1(3)	C(26)	16(4)	18(3)	27(4)	-14(3)	1(3)	2(3)
C(11)	22(4)	14(3)	15(3)	-3(3)	-11(3)	1(3)	C(27)	17(4)	19(3)	18(3)	-11(3)	-3(3)	0(3)
C(12)	21(4)	21(4)	21(3)	-6(3)	-7(3)	1(3)	C(28)	22(4)	25(4)	20(3)	-12(3)	-3(3)	-7(3)
C(13)	28(4)	26(4)	32(4)	-15(3)	-17(3)	0(3)	C(29)	17(4)	17(3)	35(4)	-11(3)	-8(3)	0(3)
C(14)	20(4)	25(4)	29(4)	-7(3)	-5(3)	-5(3)	C(30)	29(4)	18(4)	23(3)	-9(3)	-13(3)	2(3)
C(15)	17(4)	24(4)	20(3)	-8(3)	-8(3)	2(3)	C(31)	16(4)	28(4)	22(3)	-11(3)	-7(3)	4(3)
C(16)	14(3)	20(3)	23(3)	-9(3)	-12(3)	2(3)	C(32)	11(3)	20(3)	15(3)	-8(3)	-6(3)	-1(3)

C(33)	19(4)	15(3)	16(3)	-8(3)	-6(3)	7(3)	F(1)	49(3)	68(3)	43(3)	-42(3)	-7(2)	3(2)
C(34)	15(4)	23(4)	21(3)	-10(3)	-8(3)	9(3)	F(2)	81(4)	32(3)	53(3)	-6(2)	-1(3)	-5(3)
C(35)	12(3)	29(4)	21(3)	-4(3)	-3(3)	4(3)	F(3)	33(3)	67(3)	52(3)	-33(3)	-10(2)	-1(2)
C(36)	22(4)	35(4)	18(3)	-16(3)	-5(3)	12(3)	F(4)	23(3)	63(3)	159(6)	-72(4)	-13(3)	2(2)
C(37)	28(4)	24(4)	18(3)	-9(3)	-11(3)	6(3)	F(5)	47(3)	33(3)	126(5)	17(3)	-7(3)	1(3)
C(38)	14(3)	22(4)	17(3)	-6(3)	-4(3)	3(3)	F(6)	54(4)	150(6)	67(4)	-68(4)	-4(3)	26(4)
C(39)	21(4)	15(3)	16(3)	-9(3)	-6(3)	2(3)	F(7)	39(3)	36(2)	28(2)	-6(2)	1(2)	7(2)
C(40)	18(4)	16(3)	25(3)	-9(3)	-11(3)	1(3)	F(8)	47(3)	36(2)	26(2)	-3(2)	-2(2)	5(2)
C(41)	19(4)	16(3)	20(3)	-5(3)	-3(3)	-3(3)	F(9)	40(3)	50(3)	45(3)	-33(2)	0(2)	-13(2)
C(42)	21(4)	24(4)	14(3)	-4(3)	-5(3)	-5(3)	F(10)	32(2)	38(2)	39(2)	-24(2)	0(2)	-1(2)
C(43)	11(3)	16(3)	26(3)	-8(3)	-3(3)	-7(3)	F(11)	60(3)	36(3)	18(2)	0(2)	1(2)	7(2)
C(44)	20(4)	33(4)	22(4)	-12(3)	-3(3)	-9(3)	F(12)	49(3)	41(3)	39(2)	-31(2)	8(2)	-14(2)
C(45)	20(4)	28(4)	35(4)	-18(3)	-3(3)	-2(3)	N(1)	10(3)	19(3)	13(3)	-9(2)	-4(2)	4(2)
C(46)	23(4)	26(4)	33(4)	-17(3)	-5(3)	-3(3)	N(2)	15(3)	15(3)	17(3)	-6(2)	-6(2)	0(2)
C(47)	21(4)	17(3)	22(3)	-2(3)	-1(3)	-5(3)	N(3)	14(3)	17(3)	22(3)	-9(2)	-5(2)	-2(2)
C(48)	14(3)	23(4)	19(3)	-14(3)	0(3)	-5(3)	N(4)	17(3)	13(3)	17(3)	-3(2)	-5(2)	-3(2)
C(49)	43(5)	39(5)	54(5)	-21(4)	-21(4)	6(4)	N(5)	13(3)	21(3)	18(3)	-11(2)	-7(2)	0(2)
C(50)	40(5)	38(5)	70(6)	-12(5)	0(5)	2(4)	N(6)	16(3)	19(3)	18(3)	-6(2)	-5(2)	-1(2)
C(51)	91(8)	38(5)	29(5)	7(4)	-23(5)	-20(5)	N(7)	20(3)	17(3)	16(3)	-6(2)	-10(2)	4(2)
C(52)	180(14)	65(8)	89(9)	-1(7)	-85(9)	-31(9)	N(8)	16(3)	15(3)	17(3)	-9(2)	-5(2)	-2(2)
C(53)	60(6)	53(6)	45(5)	-8(5)	-18(5)	-29(5)	N(9)	88(7)	67(6)	48(5)	-32(4)	-32(4)	24(5)
C(54)	82(8)	47(6)	61(6)	-17(5)	-18(6)	-2(5)	N(10)	266(16)	47(6)	48(6)	-9(5)	-34(7)	-14(8)
C(55)	42(5)	48(5)	33(5)	-13(4)	-11(4)	1(4)	N(11)	200(14)	127(10)	92(8)	21(7)	-69(9)	-112(10)
C(56)	50(6)	84(8)	61(6)	-27(6)	16(5)	-24(6)	N(12)	55(5)	122(8)	46(5)	-42(5)	-12(4)	4(5)
Cu(1)	15(1)	18(1)	15(1)	-8(1)	-4(1)	0(1)	P(1)	28(2)	25(1)	27(1)	-14(1)	-2(1)	-5(1)
Cu(2)	14(1)	17(1)	16(1)	-6(1)	-4(1)	-1(1)	P(2)	17(1)	23(1)	31(1)	-9(1)	2(1)	-1(1)
							P(3)	34(1)	25(1)	19(1)	-10(1)	-2(1)	-2(1)

Tab. 10.7.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 22

Atom	x	y	z	U _{eq}					
H(2)	12742	3060	5526	23	H(31)	12983	1104	4902	26
H(3)	13240	4560	5577	29	H(34)	13592	3407	3142	23
H(4)	13083	6031	4234	33	H(35)	14449	2964	1965	27
H(5)	12374	6007	2898	27	H(36)	13969	1644	1561	28
H(7)	11907	5155	1923	21	H(37)	12573	834	2322	27
H(8A)	11112	4793	970	24	H(39)	11246	536	3479	20
H(8B)	10087	4878	1467	24	H(40A)	9811	328	3977	23
H(9A)	10353	3716	555	23	H(40B)	9378	1211	3105	23
H(9B)	10726	2973	1556	23	H(41A)	8507	631	4747	22
H(10)	9126	2991	548	23	H(41B)	9227	1309	4982	22
H(12)	8135	1717	611	26	H(42)	7270	1414	4824	24
H(13)	6724	861	1054	31	H(44)	6066	2228	5440	29
H(14)	5624	1167	2163	30	H(45)	4947	3462	5273	31
H(15)	5904	2402	2778	24	H(46)	4914	4805	3784	30
H(18)	6804	4201	597	28	H(47)	6002	4875	2484	25
H(19)	6947	5753	-678	35	H(50A)	1272	906	-432	78
H(20)	7562	7089	-425	36	H(50B)	1304	-217	322	78
H(21)	8120	6850	1070	30	H(50C)	2140	523	221	78
H(23)	8235	5903	2760	23	H(52A)	4077	1432	6693	170
H(24A)	8856	5284	4098	22	H(52B)	3240	1267	7530	170
H(24B)	9843	4969	3693	22	H(52C)	4294	983	7814	170
H(25A)	9231	4016	5417	23	H(54A)	5308	6981	932	95
H(25B)	8614	3453	4936	23	H(54B)	4449	7397	271	95
H(26)	10088	2823	6155	23	H(54C)	5268	6771	-50	95
H(28)	10546	1217	7157	25	H(56A)	3524	7767	2489	99
H(29)	11573	-105	7539	26	H(56B)	3388	8894	1777	99
H(30)	12796	-174	6443	27	H(56C)	2701	8055	1771	99

11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum der Wissenschaft Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford **1996**.
- [2] P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 327.
- [3] E. Kimura, T. Koike, *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, 44, 229.
- [4] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
- [5] D. E. Koshland Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, 44, 98.
- [6] L. Pauling, *Chem. Eng. News* **1946**, 24, 1375.
- [7] J. Halgas, *Biocatalysts in Organic Synthesis, Studies in Organic Chemistry, Vol 46*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [8] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [9] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
- [10] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [11] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885.
- [12] K. N. Trueblood, C. N. Knobler, E. Maverick, R. C. Helgeson, S. Brown, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5594.
- [13] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6752.
- [14] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Blanzat, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1629.
- [15] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5022.
- [16] B. Dietrich, J. Guilhem, J.-M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 91.
- [17] B. Dietrich, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1282.
- [18] J.-M. Lehn, E. Sonveaux, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4914.
- [19] F. Cramer, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 136.
- [20] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1181.
- [21] A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15.
- [22] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, Oxford Chemistry Primers **1999**.
- [23] A. W. Maverick, S. C. Buckingham, Q. Yao, J. R. Bradbury, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7430.
- [24] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166.
- [25] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649.
- [26] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 292.
- [27] R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2353.
- [28] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 79.
- [29] E. V. Rybak-Akimova, *Rev. Inorg. Chem.* **2001**, 21, 207.
- [30] V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405.
- [31] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611.
- [32] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197.
- [33] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 846.
- [34] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livorelli, J.-P. Sauvage, L. Perez-Garcia, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3905.
- [35] P.-L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131.
- [36] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, L. Prodi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 838.
- [37] L. Fabbrizzi, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambbarbieri, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 683.
- [38] V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2000**, 185.
- [39] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133.
- [40] D. Kalny, M. Elhabiri, T. Moav, A. Vaskevich, I. Rubinstein, A. Shanzer, A.-M. Albrecht-Gary, *Chem. Commun.* **2002**, 1426.
- [41] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, 374, 790.

- [42] R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, J. R. H. Tucker, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *70*, 31.
- [43] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. N. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42.
- [44] A. Credi, V. Balzani, S. Langford, J. F. Stoddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679.
- [45] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, S. Maseroni, A. Poggi, D. Sacchi, M. Zena, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6129.
- [46] C. Wendelstorf, R. Krämer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *36*, 2791.
- [47] S. Jin, D. M. Kurtz, Z.-J. Liu, J. Rose, B.-C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9845.
- [48] C. Pham, J. Jankun, E. Skrzypczak-Jankun, R. A. Flowers, M. O. Funk, *Biochemistry* **1998**, *37*, 17952.
- [49] S. Jin, D. M. Kurtz, Z.-J. Liu, J. Rose, B.-C. Wang, *Biochemistry* **2004**, *43*, 3204.
- [50] A. E. Yu, S. Hu, T. G. Spiro, J. N. Burstyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4117.
- [51] B. J. Reedy, N. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1924.
- [52] M. Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 201.
- [53] L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 5.
- [54] J. P. Wibaut, G. L. C. La Bastide, *Rec. Trav. Chim.* **1933**, *52*, 493.
- [55] W. R. McWhinnie, G. C. Kulasingam, J. C. Draper, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1199.
- [56] L. Sacchoni, F. Mani, *Transition Met. Chem.* **1982**, *8*, 179.
- [57] F. Mani, L. Sacchoni, *Comments Inorg. Chem.* **1983**, *2*, 157.
- [58] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobi, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193.
- [59] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483.
- [60] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9.
- [61] W. Hüchel, H. Bretschneider, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2024.
- [62] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [63] S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [64] N. Kitajima, Y. Moro-Oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737.
- [65] N. Fatin-Rouge, E. Toth, D. Perret, R. H. Backer, A. E. Merbach, J.-C. G. Bünzli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10810.
- [66] Z. R. Reeves, K. L. V. Mann, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, F. Barigeletti, N. J. Armaroli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 349.
- [67] L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2000**, 173.
- [68] L. H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*, 65.
- [69] D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8085.
- [70] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.
- [71] M. Pascaly, C. Nazikkol, F. Schweppe, A. Wiedemann, K. Zurlinden, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 50.
- [72] Y. Bretonniere, M. Mazzanti, J. Pecaut, F. A. Dunand, A. E. Merbach, *Chem. Commun.* **2001**, 621.
- [73] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- [74] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9.
- [75] T. Travis, *Chem. Ind.* **1993**, 581.
- [76] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013.
- [77] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [78] I. Goldberg, M. Nimerovsky, *Ber.* **1907**, *40*, 2448.
- [79] R. D. W. Kemmit, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2854.
- [80] P. Knobloch, M. Stockhausen, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 186.
- [81] A. N. Sobolev, V. K. Belsky, I. P. Romm, N. Y. Chernikova, E. N. Guryanova, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1985**, *C41(6)*, 967.
- [82] R. D. W. Kemmit, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1960**, 46.
- [83] L. Michalczyk, S. de Gala, J. W. Bruno, *Organometallics* **2001**, *20*, 5547.
- [84] C. L. Frye, G. A. Vincent, G. L. Hauschildt, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2727.
- [85] F. P. Boer, J. W. Turley, J. J. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5102.

- [86] C. Soulie, P. Bassoul, J. Simon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 114.
- [87] C. Soulie, P. Bassoul, J. Simon, *New. J. Chem.* **1993**, 17, 787.
- [88] E. Müller, H.-B. Bürgi, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 499.
- [89] E. Müller, H.-B. Bürgi, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 511.
- [90] E. Müller, H.-B. Bürgi, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 520.
- [91] E. Müller, H.-B. Bürgi, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1063.
- [92] M. D. Ravenscroft, R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 33.
- [93] P. Livant, J. Northcott, T. R. Webb, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 133.
- [94] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 483.
- [95] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 233.
- [96] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- [97] H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada, *Chem. Commun.* **1996**, 2175.
- [98] K. Kunz, U. Scholz, D. Ganzer, *Synlett* **2003**, 2428.
- [99] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433.
- [100] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9.
- [101] J. Ezquerra, C. Pedregal, C. Lamas, J. Barluenga, M. Perez, M. A. GarciaMartin, J. M. Gonzalez, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5804.
- [102] H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3624.
- [103] T. Cohen, J. Wood, A. G. Dietz, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3555.
- [104] T. Cohen, I. Christea, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3649.
- [105] T. Cohen, I. Christea, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 748.
- [106] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 223.
- [107] W. R. Bowman, H. Heanay, P. H. G. Smith, *Tetrahedron. Lett.* **1984**, 25, 5821.
- [108] A. J. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1496.
- [109] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7255.
- [110] S. Wörl, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2001**.
- [111] D. Hellwinkel, M. Melan, C. R. Degel, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1895.
- [112] K. Mislow, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1535.
- [113] D. Hellwinkel, M. Melan, W. Egan, C. R. Degel, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2219.
- [114] D. Hellwinkel, M. Melan, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1001.
- [115] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 852.
- [116] J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2047.
- [117] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125.
- [118] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5558.
- [119] J. E. Field, Ph.D. Thesis, University of Massachusetts, Amherst
- [120] S. Gauthier, J. M. J. Frechet, *Synthesis* **1987**, 383.
- [121] J. E. Field, M. Y. Combariza, R. W. Vachet, D. Venkataraman, *Chem. Commun.* **2002**, 2260.
- [122] H. C. Brown, R. F. McFarlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5372.
- [123] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Van Rijn, J. Reedijk, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [124] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1748.
- [125] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585.
- [126] M. Di Vaira, P. L. Orioli, *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 595.
- [127] M. Di Vaira, P. L. Orioli, *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 1269.
- [128] M. Di Vaira, P. L. Orioli, *Inorg. Chem.* **1967**, 6(5), 955.
- [129] J. Hwang, K. Govindaswamy, S. A. Koch, *Chem. Commun.* **1998**, 1667.
- [130] V. V. Fomenko, L. I. Kopaneva, M. A. Porai-Koshits, T. N. Polynova, *Zh. Strukt. Khim.* **1974**, 15, 268.
- [131] R. J. M. Klein Gebbink, R. T. Jonas, C. R. Goldsmith, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4633.
- [132] Y. Dong, S. Menage, B. A. Brennan, T. E. Elgren, H. G. Jang, L. L. Pearce, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1851.

- [133] D. W. Smith, *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 2529.
- [134] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1150.
- [135] W. Nielsch, G. Boltz, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1954**, 142, 40.
- [136] L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2531.
- [137] E. Kimura, I. Nakamura, T. Koike, M. Shionoya, Y. Kodama, T. Ikeda, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4764.
- [138] X. Zhang, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5606.
- [139] S. Koch, G. Ackermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 85.
- [140] L. Que, Jr., R. C. Kolanczyk, L. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5373.
- [141] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1490.
- [142] H. Hou, G. Li, L. Li, Y. Zhu, X. Meng, Y. Fan, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 428.
- [143] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 29.
- [144] F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, 185, 239.
- [145] Y. Bretonniere, M. Mazzanti, J. Pecaut, F. A. Dunand, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6737.
- [146] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 153.
- [147] S. Liu, L. Gelmini, S. J. Rettig, R. C. Thompson, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6081.
- [148] A. Panagiotopoulos, T. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, E. Bakalbassis, I. Masson-Ramade, O. Kahn, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4918.
- [149] J.-P. Costes, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 268, 125.
- [150] H. Hou, G. Li, L. Li, Y. Zhu, X. Meng, Y. Fan, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 428.
- [151] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141.
- [152] E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1997**, 653.
- [153] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **1992**, 31, 191.
- [154] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **1995**, 36, 2774.
- [155] Z. E. Serna, L. Lezama, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, M. G. Barandika, R. Cortes, T. Rojo, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2000**, 39, 344.
- [156] P. King, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2004**, 17, 2670.
- [157] T. K. Karnakar, S. K. Chandra, J. Ribas, G. Mostafa, T. H. Lu, B. K. Gosh, *Chem. Commun.* **2002**, 2364.
- [158] V. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, M. J. Prushan, D. Schollmeyer, L. K. Thompson, E. A. Goreschnik, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2001**, 40, 4734.
- [159] P. King, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2004**, 17, 2670.
- [160] M. Formica, V. Fusi, M. Micheloni, R. Pontellini, P. Romani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 347.
- [161] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Pergamon, New York, 1996.
- [162] K. Kimura, H. Oishi, T. Miura, T. Shono, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2331.
- [163] K. Travis, D. H. Busch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1041.
- [164] R. W. Stotz, R. C. Stoufer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1682.
- [165] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2441.
- [166] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91.
- [167] M. Mitewa, P. R. Bontchev, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 134/135, 129.
- [168] J.-M. Lehn, *Science* **1985**, 227, 849.
- [169] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **1981**, 98, 107.
- [170] S. Warzeska, R. Krämer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 499.
- [171] C. Wendelstorf, S. Warzeska, E. Kövari, R. Krämer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3087.
- [172] U. Kühn, S. Warzeska, H. Pritzkow, R. Krämer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8125.
- [173] B. Ahlers, K. Cammann, S. Warzeska, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2270.
- [174] C. Harding, V. McKee, J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9684.

- [175] J. Nelson, V. McKee, G. Morgan, *Progress in Inorganic Chemistry* **1998**, 47, 167.
- [176] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- [177] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- [178] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version NT 5.1, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 1998.
- [179] P. G. Ittemann, Dissertation, Universität Heidelberg **1984**, S. 185.
- [180] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1949**, 9, 1094.
- [181] N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1937.
- [182] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, 18, 599.
- [183] P. Plitt, Dissertation, Universität Heidelberg **2004**
- [184] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [185] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
- [186] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- [187] Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Für zahlreiche hilfreiche Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken.

Meinen Kollegen Iris Boll, Jens Brunner, Andreas Füßl, Mareike Göritz, Nora Härdle, Malgorzata Jagoda, Radek Kierat, Andriy Mokhir, Patrick Plitt und Felix Zelder danke ich herzlich für die vielen Anregungen, praktischen Ratschläge und die gute Arbeitsatmosphäre.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Krämer für die intensive Betreuung und die Bereitstellung der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Bei Claudia Dienemann, Karin Gabel und Volker Seifried möchte ich mich für die Aufnahme von Massen- und SQUID-Spektren bedanken. Herrn Dr. Hans Pritzkow, Herrn Dr. Thomas Oeser und Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl danke ich für die Durchführung und Verfeinerung der zahlreichen Kristallstrukturanalysen. Bei Prof. Dr. Igor Fritsky möchte ich mich für die Hilfe bei der Interpretation der magnetischen Messungen bedanken. Außerdem möchte ich bei Herrn Dr. Matthias Hofmann für die Durchführung der DFT-Rechnungen bedanken.

Meinen Forschungspraktikanten Christos Papadopoulos, Julian Langer, Natascha Lewanzik, Anja Reinhart, Adriane Leskovar, Anna Piers, Ferdinand Belz, Vera Jakubick, Ulrike Eichele und Stephanie Spiess danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts danke ich Andreas Füßl und Patrick Plitt.

Allen übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und vor allem Beate bedanken, für die rückhaltlose Unterstützung, die ich während meines gesamten Studiums erfahren habe.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

- b) ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 28.11.2004

.....

(Stefan Wörl)