

Allosterische Metallkomplex-Katalysatoren:
Synthesen, Strukturen und reaktionskinetische Untersuchungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Kai Peter Strotmeyer
aus Münster/Westf.

2003

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Kai Peter Strotmeyer
aus Münster/Westf.

Allosterische Metallkomplekxkatalysatoren:
Synthesen, Strukturen und reaktionskinetische Untersuchungen

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

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2003

Meiner Frau und meiner Familie

„If the doors of perception were cleansed everything
would appear to man as it is: infinite.“

aus „The Marriage of Heaven and Hell“
(Plate 14), 1791-1792
von William Blake (1757-1827)

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 1998 bis September 1999 am Anorganisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und in der Zeit von September 1999 bis März 2003 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Metalloenzyme	1
1.2	Erläuterung der Metallaufgaben anhand von Beispielen	2
1.2.1	Strukturelle Rolle von Metallionen in Proteinen	2
1.2.2	Enzyme mit mehreren funktionellen Metallionen	2
1.2.2.1	Urease – Eine Hydrolase	3
1.2.2.2	Catecholoxidase – Ein Typ-3-Kupferprotein	4
1.2.2.3	Cu, Zn-Superoxiddismutase – ein Typ-2-Kupferprotein	4
1.2.3	Beispiele für Enzyme mit strukturellen und funktionellen Metallionen	5
1.2.3.1	Alkoholdehydrogenase	5
1.2.3.2	Alkalische Phosphatase	6
1.3	Regulationsmechanismen	9
1.3.1	Inhibierung von Enzymen	9
1.3.1.1	Kompetitive Hemmung	9
1.3.1.2	Nicht-kompetitive Hemmung	10
1.3.1.3	Irreversible Hemmung	10
1.3.2	Allosterie	10
1.4	Biomimetische Katalysatoren – künstliche Nucleasen	11
2	Zielsetzung	14
3	Ligandensynthese	15
3.1	Synthese von 3,5-Dipyridin-2-yl-pyrazol (<i>dppz</i>)	18
3.2	Synthesen von 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (<i>dppm</i>)	19
3.2.1	<i>dppm</i> als Nebenprodukt bei der Synthese von L	19
3.2.2	Synthese in Anlehnung an Lafferty/Case	19
3.3	Synthesen von N, N-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (<i>L</i> ¹) und weiterer Pyrimidin-2-yl-substituierter Analoga	20
3.3.1	Synthese von Vorstufen – Biguanidderivate	20
3.3.1.1	Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat nach Karipides und Biguanid-Hydrochlorid	20
3.3.1.2	Synthese und Struktur von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	21
3.3.1.3	Erzeugung von Biguanid-Cu 1:1-Komplexen für die Templatsynthese	27

3.3.1.4	Biguanid-sulfat	28
3.3.1.5	Biguanid nach Karipides	28
3.3.2	Synthese von Vorstufen - 1,3-difunktionelle Kupplungskomponenten	29
3.3.2.1	Darstellung von 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in Anlehnung an Levine/Sneed	29
3.3.2.2	3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon	29
3.3.3	Kupplungen und Heterocyclensynthesen	30
3.3.3.1	2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin aus 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion	30
3.3.3.2	N, N-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (L^1) - Synthese und Kristallstruktur	31
3.3.4	Synthese von Amidliganden	36
3.3.4.1	Synthese der Vorstufen	37
3.3.4.1.1	1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion	37
3.3.4.1.2	4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin	37
3.3.4.1.3	6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure	38
3.3.4.2	Produkte der Amidkupplung	38
3.3.4.2.1	L^2 – Synthese und Kristallstruktur	38
3.3.4.2.2	L^3 - Synthese und Kristallstruktur	41
3.3.4.2.3	Synthese von L^4	44
4	Synthese und Struktur von Metallkomplexen	45
4.1	Self-assembly von $dppm-Cu^{2+}$-Komplexen	45
4.1.1	Mononukleare Komplexe	46
4.1.2	Trinukleare Komplexe	48
4.2	Komplexchemie von L^1	50
4.2.1	Mononukleare Komplexe von L^1	50
4.2.1.1	Untersuchungen in Lösung	50
4.2.1.2	Weitere Untersuchungen	54
4.2.2	Trinukleare Komplexe von L^1	55
4.2.2.1	Untersuchungen in Lösung	55
4.2.2.2	Weitere Untersuchungen	56
4.3	Komplexchemie der Amidliganden L^2 bis L^4	58
4.3.1	Mononukleare Komplexe mit strukturellem Metallion	58
4.3.1.1	Untersuchungen in Lösung	58
4.3.1.2	Weitere Untersuchungen	62
4.3.1.3	Kristall- und Molekülstruktur von $(L^2-2H)Cu$ (1).	65
4.3.2	Trinukleare Komplexe	68

4.3.2.1	Untersuchungen in Lösung	68
4.3.2.2	Weitere Untersuchungen	69
4.3.2.3	Kristallstruktur von [(L ² -2H) ₄ Cu ₁₂ (μ-C ₂ O ₄) ₂ (μ-OH) ₄ (μ-Cl) ₄ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] · 34.83 H ₂ O (5)	71
4.3.2.4	Kristallstruktur von [(L ² -2H) ₂ Cu ₆ (GHA-2H) ₂ (OH) _{0.5} (ClO ₄) _{1.5} (Cl, ClO ₄)(H ₂ O) _{4.32}](ClO ₄) · 10.64 H ₂ O (6)	76
5	Kinetische Untersuchungen	81
5.1	Katalytische Phosphodiester-spaltung	81
5.1.1	Verwendetes Substrat	81
5.1.2	Hydrolyse von 2-Hydroxypropyl-p-nitrophenylphosphat (HPNP)	82
5.1.3	Kinetische Analyse der Hydrolysereaktion von HPNP	84
5.1.4	Umesterung von HPNP durch Cu/dppm- Self-Assembly	85
5.1.5	Umesterung von HPNP mit Komplexen von L ¹	86
5.1.6	Funktionelle Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen mit Amidliganden L ² und L ³	88
5.1.6.1	Katalytische Phosphodiester-spaltung	88
5.1.6.1.1	Auswertung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Cu-Konzentration	88
5.1.6.1.2	Auswertung der pH-Abhängigkeit	90
5.1.6.1.3	Auswertung der Temperaturabhängigkeit	91
5.1.6.1.4	Abhängigkeit von der Komplexkonzentration	92
5.1.6.1.5	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration (Michaelis-Menten-Kinetik)	93
5.1.6.2	Allosterische Regulation	97
5.1.7	Reaktivität der Komplexe von L ² und L ³ gegenüber anderen Substraten	99
5.2	Kompetitive Anionenbindung durch Komplexe der Amidliganden	99
6	Zusammenfassung	105
7	Experimenteller Teil	108
7.1	Spektroskopie und Analytik	108
7.2	Umgang mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen	110
7.3	Chemikalien	110

7.4	Arbeitsvorschriften	111
7.4.1	Synthesen von Ligand-Vorstufen	111
7.4.1.1	Darstellung des 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in Anlehnung an Levine/Sneed	111
7.4.1.2	Darstellung des 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon in Anlehnung an Baraldi et al.	112
7.4.2	Darstellung der Liganden für Self-assembly-Untersuchungen	113
7.4.2.1	Darstellung des 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (dppm) in Anlehnung an Literaturvorschriften	113
7.4.2.2	Darstellung des 3,5-Dipyridin-2-yl-pyrazol (dppz) in Anlehnung an Literaturvorschriften	114
7.4.2.2.1	Darstellung von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid	114
7.4.2.2.2	Darstellung von dppz aus 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in Anlehnung an Ball et al.	115
7.4.3	Synthesen von Biguanid-Vorstufen	116
7.4.3.1	Darstellung von Kupfer-(II)-bis-biguanid- sulfat nach Karipides	116
7.4.3.2	Darstellung von Biguanid-hydrochlorid in Anlehnung an Kartipides et al.	117
7.4.3.3	Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$	117
7.4.3.4	Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	118
7.4.3.5	Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)\text{Cl}_2$	118
7.4.3.6	Darstellung von Biguanid-sulfat nach Karipides	119
7.4.3.7	Darstellung von Biguanid-hydrochlorid nach Sakai et al.	119
7.4.3.8	Darstellung von Biguanid aus dessen mineralsauren Salzen nach Karipides	120
7.4.4	Heterocyclensynthesen von 2-substituierten Pyrimidinen	120
7.4.4.1	Darstellung des 2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin in Anlehnung an Literaturvorschriften	120
7.4.4.2	Darstellung von Bis-(4,6-di-pyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (L ¹) in Anlehnung an Literaturvorschriften	121
7.4.5	Synthese der Amid-Liganden N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)- pyrimidin-6-carbonyl]-diamin (L ²⁻⁴)	123
7.4.5.1	1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion	123
7.4.5.2	4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin in Anlehnung an Lafferty/Case	124
7.4.5.3	6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure in Anlehnung an Sakamoto et al.	125
7.4.5.4	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Amid- Liganden N, N'- Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]- diamin (L ²⁻⁴)	126
7.4.5.4.1	N,N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-1,3-propandiamin (L ²)	126
7.4.5.4.2	N,N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-2- aminobenzylamin (L ³)	127
7.4.5.4.3	N,N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-1,2-phenylendiamin (L ⁴)	129
7.4.6	2-Hydroxypropyl-p-nitrophenylphosphat (HPNP)	130

7.4.7	Synthese von Metallkomplexen	131
7.4.7.1	Self-assembly von Cu/ <i>dppm</i> -Komplexen	131
7.4.7.2	Self-assembly von <i>dppz</i> mit Cu ²⁺	131
7.4.7.3	Darstellung mononuklearer Komplexe von L ¹	132
7.4.7.3.1	Untersuchungen in Lösung	132
7.4.7.3.2	Weitere Untersuchungen	132
7.4.7.4	Darstellung trinuklearer Komplexe von L ¹	133
7.4.7.4.1	Untersuchungen in Lösung	133
7.4.7.4.2	Weitere Untersuchungen	133
7.4.7.5	Darstellung mononuklearer Komplexe von L ² , L ³ und L ⁴	134
7.4.7.5.1	Untersuchungen in Lösung	134
7.4.7.5.2	Weitere Untersuchungen	135
7.4.7.5.2.1	Darstellung von [(L ² -2H)Cu] (1)	135
7.4.7.6	Darstellung von [(L ³ -2H)Cu]·H ₂ O·0.5 CH ₃ OH (2)	136
7.4.7.7	Darstellung von [(L ² -2H)Ni] (3)	136
7.4.7.8	Darstellung von [(L ² -2H)Pd]·H ₂ O (4)	137
7.4.7.9	Darstellung trinuklearer Komplexe von L ² und L ³	138
7.4.7.10	Darstellung von	
	[Cu ₁₂ (L ² -2H) ₄ (μ ⁴ -C ₂ O ₄) ₂ (μ-OH) ₄ (μ-Cl ₄)Cl ₄ (H ₂ O) ₂]-34.83 H ₂ O (5)	139
7.4.7.11	Darstellung von [(L ² -2H) ₂ Cu ₆ (GHA-2H) ₂ (OH) _{0.5} (ClO ₄) _{1.5} (Cl, ClO ₄)(H ₂ O) _{4.32}]	
	(ClO ₄)·10.64 H ₂ O (6)	140
7.4.8	Kinetische Untersuchungen	141
7.4.8.1	Kinetische Untersuchung von Cu/ <i>dppm</i> -Komplexen	141
7.4.8.2	Kinetische Untersuchung der trinuklearen Komplexe von L ¹	141
7.4.9	Kinetische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen mit Amidliganden L ² und L ³	142
7.4.9.1	Katalytische Phosphodiester-spaltung	142
7.4.9.1.1	pH-Abhängigkeit der Eigenhydrolyse von HPNP	142
7.4.9.1.2	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Cu-Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln	142
7.4.9.1.3	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert	143
7.4.9.1.4	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur	143
7.4.9.1.5	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Komplexkonzentration	144
7.4.9.1.6	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration (Michaelis-Menten-Kinetik)	144
7.4.9.1.7	Reaktivität der Komplexe von L ² und L ³ gegenüber anderen Substraten	145

7.4.9.1.8 Allosterische Regulation in Komplexen von L^2 und L^3	145
7.4.9.2 Kompetitive Anionenbindung durch Kupfer(II)-Komplexe von L^2 und L^3	146
A Anhang	147
A.1 Kristallstruktur von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid	147
A.1.1 Daten zur Aufnahme und Strukturlösung	147
A.1.2 Strukturbeschreibung von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid	147
A.1.3 Strukturparameter für Pyridin-2-carbonsäurehydrazid	149
A.2 Kristallstruktur von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon	150
A.2.1 Daten zur Aufnahme und Strukturlösung	150
A.2.2 Strukturbeschreibung von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon	150
A.2.3 Strukturparameter für 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon	152
A.3 Strukturparameter weiterer Verbindungen	153
A.3.1 Strukturparameter für $Cu(C_2H_7N_5)_2Cl_2 \cdot 2 H_2O \cdot 0.5 THF$	153
A.3.2 Strukturparameter für $Cu(C_2H_7N_5)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	156
A.3.3 Strukturparameter für L^1	157
A.3.4 Strukturparameter für $L^2 \cdot DMSO$	160
A.3.5 Strukturparameter für L^3	162
A.3.6 Strukturparameter für $(L^3-2H)Cu$ (1)	164
A.3.7 Strukturparameter für $[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4 (H_2O)_2] \cdot 34.83 H_2O$ (5)	165
A.3.8 Strukturparameter für $[(L^2-2H)_2Cu_6(GHA-2H)_2(OH)_{0.5} (ClO_4)_{1.5}(Cl,ClO_4)(H_2O)_{4.32}](ClO_4) \cdot 10.64H_2O$ (6)	175
Literaturverzeichnis	181
Aus der Arbeit hervorgegangene Publikationen	188
Danksagung	189

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Substrataktivierung durch Zink.	1
Abb. 1-2:	Metallinduzierte Absenkung des pK_S -Wertes von Wasser.	1
Abb. 1-3:	Struktur und Lage von Zinkfingern an der DNA.	2
Abb. 1-4:	Schema zur Substrataktivierung bei der Urease.	3
Abb. 1-5:	Durch Urease teilkatalysierter Abbau von Harnstoff.	3
Abb. 1-6:	Tertiärstruktur und aktives Zentrum der Catecholoxidase (ibCO) in der met-Form.	4
Abb. 1-7:	Abbau von Superoxid zu Wasserstoffperoxid (Gesamtreaktion).	4
Abb. 1-8:	Aktives Zentrum der Superoxiddismutase (SOD).	5
Abb. 1-9:	Struktur der Alkoholdehydrogenase.	6
Abb. 1-10:	Struktur des aktiven Zentrums der alkalischen Phosphatase.	7
Abb. 1-11:	Mechanismus der Phosphorsäuremonoester-Hydrolyse durch die alkalische Phosphatase.	8
Abb. 1-12:	Schema zur kompetitiven, nicht-kompetitiven und Substrat-Hemmung.	9
Abb. 1-13:	Allosterische Aktivierung (Schema).	10
Abb. 1-14:	Erster abiotischer, allosterischer Katalysator mit Phosphoesteraseaktivität.	12
Abb. 1-15:	Berechnete Struktur des allosterisch regulierbaren Peptidtemplates.	13
Abb. 2-1:	Typen allosterischer Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden sollten.	14
Abb. 3-1.:	Synthese einer Ligandenbibliothek unter Verwendung unterschiedlicher Diamine.	18
Abb. 3-2:	Asymmetrische Einheit von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{THF}$ mit Atombezeichnungen.	23
Abb. 3-3:	Ellipsoidplot der 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Kation von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{THF}$.	23
Abb. 3-4:	Bild der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die bc-Ebene.	24
Abb. 3-5:	Kation-Anion-Aggregat von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Atombezeichnungen (Ellipsoiddarstellung).	26
Abb. 3-6:	Kristallpackung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.	27
Abb. 3-7:	Molekulare Struktur und Nummerierung von L^1 (Molekül 2).	33
Abb. 3-8:	Molekulare Struktur von vergleichbaren Liganden mit amino-verbrückten Heterocyclen.	34
Abb. 3-9:	Molekulare Struktur eines Cobalt(II)- und eines Nickel(II)-Komplexes von mit L^1 vergleichbaren Liganden mit N_4 bzw. N_5 -Koordinationsmöglichkeit.	35
Abb. 3-10:	Rutheniumkomplex eines Liganden mit N_4 -Koordinationsmöglichkeit und deprotonierbarer NH-Gruppe.	35
Abb. 3-11:	Kupplung von 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure und Diaminen zu Amidliganden.	36
Abb. 3-12:	Neben- bzw. Hauptprodukte bei Verwendung aromatischer Diamine.	36

Abb. 3-13:	Molekulare Struktur mit Nummerierung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Strukturformel (unten) von L^2 -DMSO.	40
Abb. 3-14:	Kugel-Stab-Darstellung der Kristallpackung.	41
Abb. 3-15:	Molekulare Struktur und Nummerierung von L^3 .	42
Abb. 3-16:	Packung von L^3 , Blick in Richtung a-Achse.	43
Abb. 4-1:	Strukturformel des mononuklearen Cu/dppm-Komplexes durch Self-assembly.	46
Abb. 4-2.:	Spektrophotometrische Titration von dppm mit $Cu(NO_3)_2$.	46
Abb. 4-3:	Kupfer-dppz-Komplex. Koordinierte Sauerstoffatome stammen vom ClO_4^- .	47
Abb. 4-4:	Spektrophotometrische Titration von dppz 0.05 mM mit $Cu(NO_3)_2$.	48
Abb. 4-5:	Strukturformel des trinuklearen komplexen $Cu_3/dppm_2$ -Kations.	49
Abb. 4-6:	Spektrophotometrische Titration von dppm mit $Cu(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.5 Äquivalenten.	49
Abb. 4-7:	Strukturformel der protonierter, mononuklearen Komplexe von L^1 .	50
Abb. 4-8:	Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $Cu(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.1 Äquivalenten.	51
Abb. 4-9:	Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $Co(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten.	51
Abb. 4-10:	Zunahme der Extinktionen bei 378 nm bei spektrophotometrischer Titration von L^1 mit $Ni(NO_3)_2$.	52
Abb. 4-11:	Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten.	52
Abb. 4-12:	Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $Pd(CH_3CN)_4(BF_4)_2$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten.	53
Abb. 4-13:	Repräsentative MALDI-Massenspektren von L^1 mit einem Äquivalent $Cu(NO_3)_2$ bzw. einem Äquivalent $Pd(CH_3CN)_4(BF_4)_2$.	54
Abb. 4-14:	Spektrophotometrische Titration von $[L^1-H]Cu^+$ mit $Cu(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten.	56
Abb. 4-15:	Spektrophotometrische Titration von L^2 (5×10^{-5} M) mit Kupfer(II)-Nitrat in DMSO mit 2 Äquivalenten NaOH.	59
Abb. 4-16:	Zunahme der Extinktion bei 380 nm resp. 355 nm und 430 nm bei spektrophotometrischer Titration von L^3 resp. L^4 mit $Cu(NO_3)_2$.	59
Abb. 4-17:	Spektrophotometrische Titration von L^3 (5×10^{-5} M) mit Nickel(II)-Nitrat in DMSO mit 2 Äquivalenten NaOH.	60
Abb. 4-18:	Zunahme der Extinktion bei 345 nm spektrophotometrischer Titration von L^4 mit $Ni(NO_3)_2$.	61
Abb. 4-19:	Spektrophotometrische Titration von L^2 (5×10^{-5} M) mit $Pd(OAc)_2$ in DMSO mit 2 Äquivalenten NaOH.	61
Abb. 4-20:	Zunahme der Extinktion bei 390 nm resp. 305nm und 355 nm bei spektrophotometrischer Titration von L^3 resp. L^4 mit $Pd(OAc)_2$.	62
Abb. 4-21:	Molekulare Struktur und Nummerierungsschema für 1.	67
Abb. 4-22:	Spektrophotometrische Titration von L^2 (10^{-4} M) mit Kupfer(II)-nitrat.	68
Abb. 4-23:	Verschiedene Ansichten der molekularen Struktur von 5.	73

Abb. 4-24:	$(L^2-2H)Cu_3(\mu-C_2O_4)(\mu-OH)_2$ – Untereinheit von 5 , Struktur und Nummerierungsschema.	74
Abb. 4-25:	Verschiedene Ansichten der molekularen Struktur von 6 .	78
Abb. 4-26:	$(L^2-2H)Cu_3(GHA-2H)_2$ – Untereinheit von 6 mit koordinierten Anionen.	79
Abb. 5-1:	Aktivierte Modellsubstrate für die Phosphodiester-spaltung von DNA und RNA.	81
Abb. 5-2:	Darstellung von HPNP.	82
Abb. 5-3:	Intramolekulare Cyclisierung von HPNP.	82
Abb. 5-4:	pH-Abhängigkeit der autokatalytischen Umesterung von HPNP.	83
Abb. 5-5:	pH-abhängiges Gleichgewicht zwischen NP und NPat.	83
Abb. 5-6:	Abhängigkeit der HPNP-Umesterung vom Cu/dppm-Verhältnis.	86
Abb. 5-7:	pH-Abhängigkeit der HPNP-Umesterung vom $[L^1-H]Cu_3^{5+}$.	87
Abb. 5-8:	k_{obs} für die Umesterung von HPNP durch Kupferkomplexe von L^2 und L^3 bei unterschiedlichen Kupfer(II)-Nitrat Konzentrationen.	88
Abb. 5-9:	k_{obs} für die Umesterung von HPNP durch Kupferkomplexe von L^2 bei unterschiedlichen Kupfer(II)nitrat Konzentrationen in Wasser/DMSO 1/1.	89
Abb. 5-10:	pH-Abhängigkeit von k_{obs} für die Umesterung von HPNP (5×10^{-4} M) durch 10^{-4} M $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$).	90
Abb. 5-11:	Temperaturabhängigkeit der Cyclisierung von HPNP durch $[L^2-2H]Cu_3$ bzw. $[L^3-2H]Cu_3$.	91
Abb. 5-12:	Abhängigkeit der Cyclisierung von HPNP durch $[L^2-2H]Cu_3$ bzw. $[L^3-2H]Cu_3$ bei unterschiedlicher Katalysatorkonzentration.	92
Abb. 5-13:	Geschwindigkeit (dc/dt) der HPNP Umesterung durch 10^{-4} M $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ bzw. $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ bei unterschiedlicher Substratkonzentration.	93
Abb. 5-14:	Lineweaver-Burk Darstellung der katalytischen HPNP Umesterung.	96
Abb. 5-15:	Vergleich der Beschleunigung durch Komplexe von L^2 und L^3 mit verschiedenen strukturellen Metallionen ($M_S=Cu^{2+}$ resp. Pd^{2+}) in Abhängigkeit vom der Konzentration an Kupfer(II).	97
Abb. 5-16:	Vergleich der Beschleunigung durch Komplexe von L^2 und L^3 mit verschiedenen strukturellen Metallionen ($M_S=Cu(II)$ resp. $Pd(II)$) in Abhängigkeit vom pH.	98
Abb. 5-17:	Relative Geschwindigkeiten (v_{rel}) der Umesterung von HPNP durch 10^{-4} M $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ und $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ in Anwesenheit inhibierender Anionen in verschiedener Konzentration.	102
Abb. 5-18:	Relative Geschwindigkeiten (v_{rel}) der Umesterung von HPNP durch 10^{-4} M $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ und $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ in Anwesenheit schwach inhibierender Anionen in verschiedener Konzentration.	102
Abb. 5-19:	Vorgeschlagerener Mechanismus für die HPNP Umesterung durch $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ mit abgeschätzten O-O-Abständen im Grundzustand und Übergangszustand.	104
Abb. 6-1:	Einkernige Komplexe von L^1 , L^2 und L^3 .	106
Abb. 6-2:	$(L^2-2H)Cu_3(\mu-C_2O_4)Cl_2(OH)_2$ -Untereinheit des zwölkernigen Komplexes 5 .	106

Abb. 6-3.	Vorgeschlagener Mechanismus für die HPNP Umesterung durch $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ mit „Bißweiten“ der Phosphatgruppen (O...O-Abstand) im Grundzustand und Übergangszustand.	107
Abb. A-1:	Asymmetrischen Einheit in Ellipsoid-Darstellung.	148
Abb. A-2:	Intermolekulare Wasserstoffbrücken in Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	148
Abb. A-3:	Asymmetrischen Einheit von Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon in Ellipsoid-Darstellung.	151
Abb. A-4.	Kristallpackung von Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon. Blick in Richtung c-Achse.	151
Abb. A-5:	Asymmetrische Einheit von $Cu(C_2H_7N_5)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.	156

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $Cu(C_2H_7N_5)_2Cl_2 \cdot 2H_2O \cdot 0.5THF$.	22
Tabelle 3-2:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $Cu(C_2H_7N_5)_2Cl_2 \cdot 2H_2O \cdot 0.5THF$.	24
Tabelle 3-3:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $Cu(C_2H_7N_5)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.	25
Tabelle 3-4:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $Cu(C_2H_7N_5)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.	27
Tabelle 3-5:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von N, N-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin L¹ .	33
Tabelle 3-6:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von L²·DMSO .	39
Tabelle 3-7:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von L³ .	42
Tabelle 4-1:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $(L^3-2H)Cu$ (1).	65
Tabelle 4-2:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°].	65
Tabelle 4-3:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 34.83H_2O$ (5).	72
Tabelle 4-4:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°].	75
Tabelle 4-5:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $[Cu_6(L^2-2H)_2(GHA-2H)_2(OH)_{0.5}(ClO_4)_{1.5}(Cl, ClO_4)(H_2O)_{4.32}](ClO_4) \cdot 10.64H_2O$ (6).	77
Tabelle 4-6:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°].	78
Tabelle 5-1:	Katalytische Umesterung von HPNP durch den Katalysator $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ (n=2,3).	96
Tabelle 5-2.	Anionenbindungskonstanten K für die $(L^n-2H)Cu_3$ -Komplexe und Cu^{2+} , abgeleitet aus den in Abb. 5-17 und 5-18 beschriebenen Experimenten.	103

Tabelle A-1:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	147
Tabelle A-2:	Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	149
Tabelle A-3:	Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	149
Tabelle A-4:	Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	149
Tabelle A-5:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	149
Tabelle A-6:	Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.	149
Tabelle A-7:	Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.	150
Tabelle A-8:	Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.	152
Tabelle A-9:	Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.	152
Tabelle A-10:	Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.	152
Tabelle A-11:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.	152
Tabelle A-12:	Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.	153
Tabelle A-13:	Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.	153
Tabelle A-14:	Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.	153
Tabelle A-15:	Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.	154
Tabelle A-16:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.	155
Tabelle A-17:	Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.	155
Tabelle A-18:	Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	156
Tabelle A-19:	Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	156
Tabelle A-20:	Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	156

Tabelle A-21: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	157
Tabelle A-22: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	157
Tabelle A-23: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von \mathbf{L}^1 .	157
Tabelle A-24: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in \mathbf{L}^1 .	158
Tabelle A-25: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von \mathbf{L}^1 .	158
Tabelle A-26: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in \mathbf{L}^1 .	159
Tabelle A-27: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von \mathbf{L}^1 .	160
Tabelle A-28: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von \mathbf{L}^2 DMSO .	160
Tabelle A-29: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in \mathbf{L}^2 DMSO .	160
Tabelle A-30: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von \mathbf{L}^2 DMSO .	161
Tabelle A-31: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in \mathbf{L}^2 DMSO .	161
Tabelle A-32: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von \mathbf{L}^2 DMSO .	161
Tabelle A-33: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von \mathbf{L}^3 .	162
Tabelle A-34: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in \mathbf{L}^3 .	162
Tabelle A-35: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von \mathbf{L}^3 .	162
Tabelle A-36: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in \mathbf{L}^3 .	163
Tabelle A-37: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von \mathbf{L}^3 .	163
Tabelle A-38: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von $\mathbf{1}$.	164
Tabelle A-39: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $\mathbf{1}$.	164
Tabelle A-40: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von $\mathbf{1}$.	164
Tabelle A-41: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in $\mathbf{1}$.	165
Tabelle A-42: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von $\mathbf{1}$.	165
Tabelle A-43: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von $\mathbf{5}$.	165
Tabelle A-44: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $\mathbf{5}$.	167

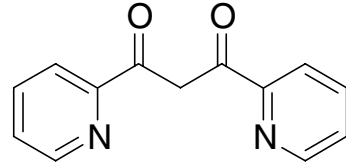
<i>Tabelle A-45: Bindungswinkel [°] (mit Standardabweichungen) von 5.</i>	168
<i>Tabelle A-46: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 5.</i>	172
<i>Tabelle A-47: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von 5.</i>	174
<i>Tabelle A-48: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von 6.</i>	175
<i>Tabelle A-49: Bindungslängen [Å] (mit Standardabweichungen) in 6.</i>	176
<i>Tabelle A-50: Bindungswinkel [°] (mit Standardabweichungen) von 6.</i>	176
<i>Tabelle A-51: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 6.</i>	179
<i>Tabelle A-52: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von 6.</i>	180

7 Abkürzungsverzeichnis

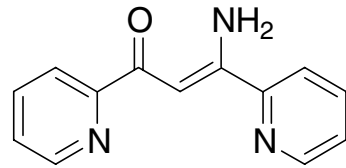
abs.	absolut
9-NA	9-Nitroanthracen, Matrix für MALDI-MS
AMPSO	Puffer, 3-([1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl]amino)-2-hydroxypropansulfonsäure
CHES	Puffer, 2-(N-Cyclohexylamino)ethansulfonsäure
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
CI	Chemical Ionisation, Ionisationsmethode in der MS
DHB	3,5-Dihydroxybenzoesäure, Matrix für MALDI-MS
DC	Dünnschichtchromatographie
DIT	Dithranol, Matrix für MALDI-MS
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Electron Ionisation, Ionisationsmethode in der MS
ESI	Electrospray Ionisation, Ionisationsmethode in der MS
FAB	Fast-atom Bombardment, Ionisationsmethode in der MS
GHA	Glycinhydroxamsäure
HEPES	Puffer, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-ethansulfonsäure-natriumsalz
HPNP	2-Hydroxypropyl- <i>p</i> -nitrophenylphosphat
IR	Infrarot (Wellenlängenbereich)
LDI	Laser desorption/ionization, Ionisationsmethode in der MS
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization, Ionisationsmethode in der MS
MES	Puffer, 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure-natriumsalz
M_f	funktionelles Metallion
MOPS	Puffer, 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure-natriumsalz
MS	Massenspektrometrie
M_s	strukturelles Metallion
NBA	3-Nitrobenzylalkohol, Matrix für FAB-MS
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>p</i> -NP	<i>p</i> -Nitrophenol
<i>p</i> -NPat	<i>p</i> -Nitrophenolat
R_f	Ratio of Fronts
RNA	Ribonucleinsäure
R_t	Retention Time
SA	Sinapinsäure, Matrix für MALDI-MS
THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Ultraviolett/visible (Wellenlängenbereich)

Dargestellte Substanzen

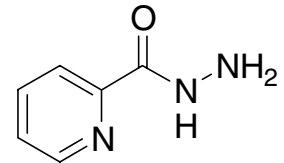
1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion



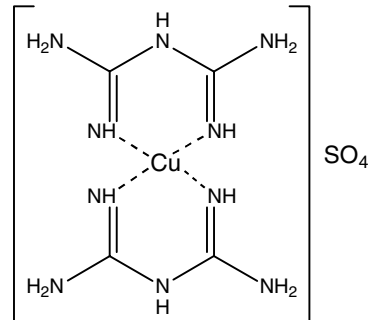
3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon



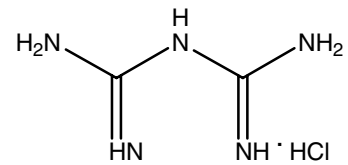
Pyridin-2-carbonsäurehydrazid



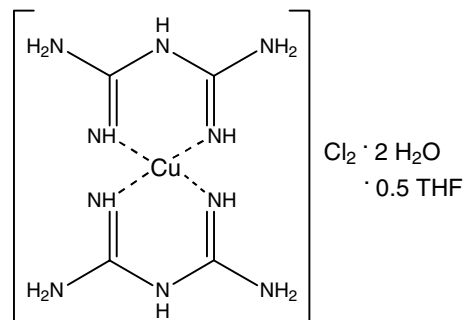
Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat



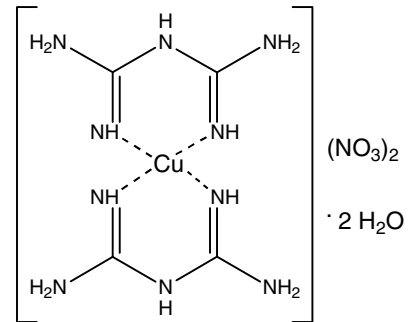
Biguanid-hydrochlorid



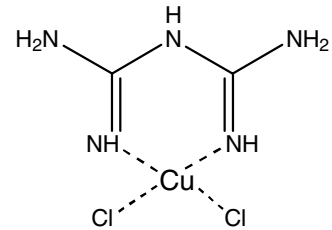
Kupfer(II)-bis-biguanid-chlorid-dihydrat



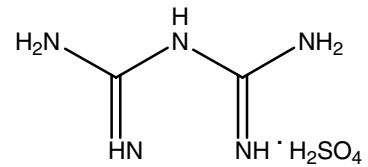
Kupfer(II)-bis-biguanid-nitrat-dihydrat



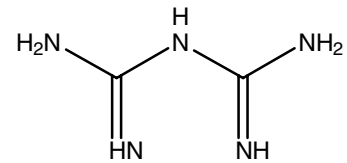
Kupfer(II)-biguanid-chlorid



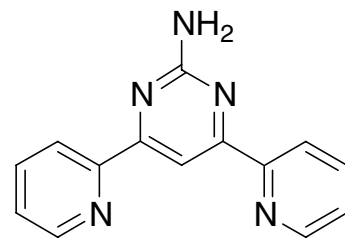
Biguanid-sulfat



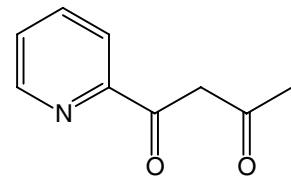
Biguanid



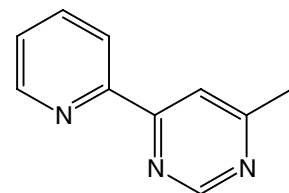
2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin



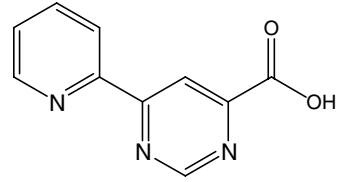
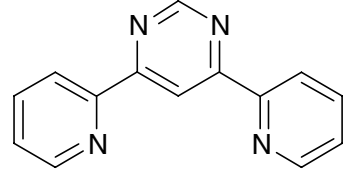
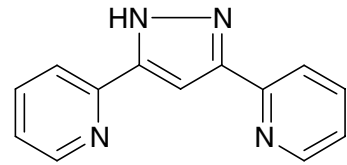
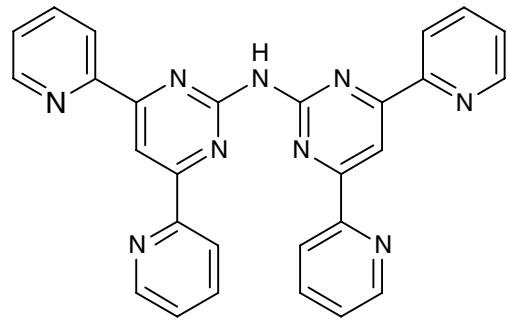
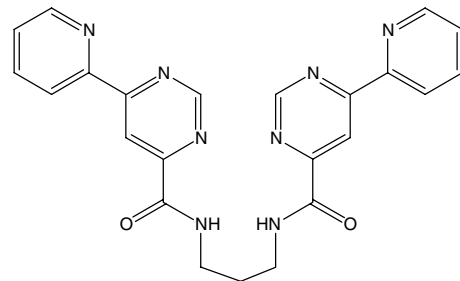
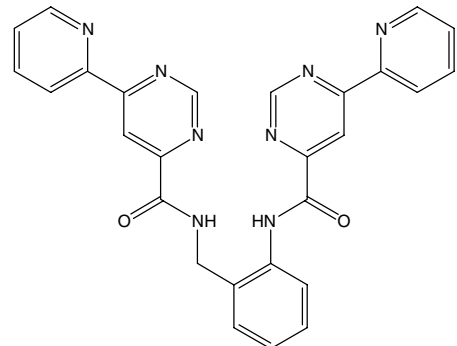
1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion



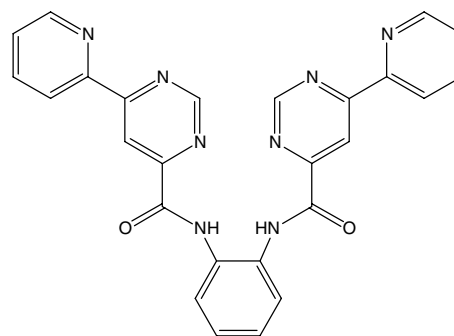
4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin



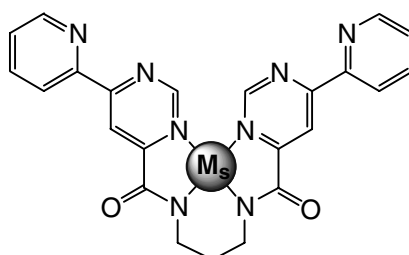
6-Pyrid-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure

4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (**dppm**)3,5-Dipyridin-2-yl-pyrazol (**dppz**)N, N'-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (**L¹**)N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-1,3-propan-diamin (**L²**)N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-2-aminobenzylamin (**L³**)

N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-
1,2- phenylendiamin (**L⁴**)



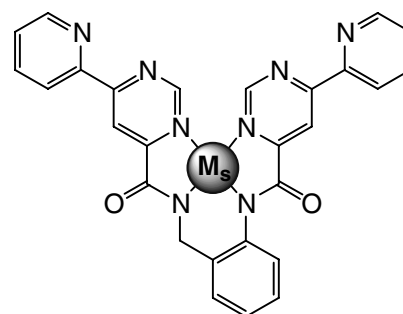
Metallkomplexe (**1-6**)



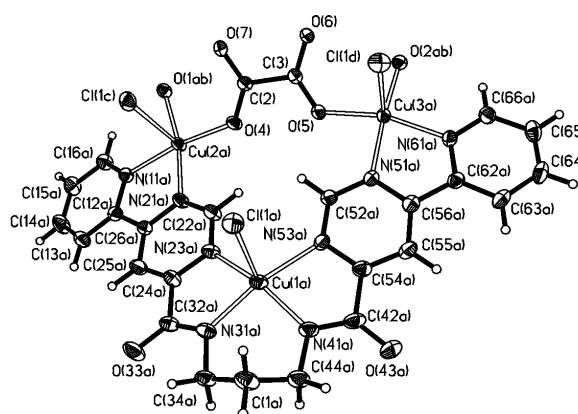
$M_S = \text{Cu(II)}: (\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}$ (**1**)

$\text{Ni(II)}: (\text{L}^2\text{-2H})\text{Ni}$ (**3**)

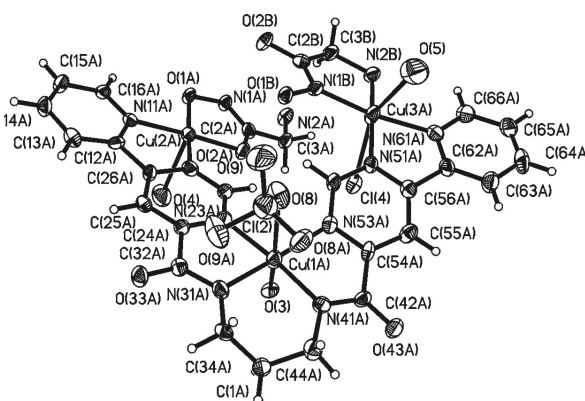
$\text{Pd(II)}: (\text{L}^2\text{-2H})\text{Pd}$ (**4**)



$M_S = \text{Cu(II)}: (\text{L}^3\text{-2H})\text{Cu}$ (**2**)



$[(\text{L}^2\text{-2H})_4\text{Cu}_{12}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-Cl})_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 34.83 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**), dreikernige Untereinheit



$[(\text{L}^2\text{-2H})_2\text{Cu}_6(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl}, \text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}(\text{ClO}_4) \cdot 10.64 \text{ H}_2\text{O}]$ (**6**), dreikernige Untereinheit

1 Einleitung

1.1 Metalloenzyme

Ein lebender Organismus benötigt Metallionen, um die Stoffwechselprozesse in Gang zu halten. Sie werden in zwei Gruppen aufgeteilt. Die Mengenelemente (>1 Atom% des Organismus) wie Na, K, Mg und Ca werden vornehmlich als freie Elektrolyte oder anorganische Bausteine des Skeletts benötigt. Die nur etwa zu 0,1 % vorhandenen, essentiellen Spurenelemente, wie Fe, Zn, Cu, Mn u. a. liegen in koordinierter Form vor. Sie haben als Bestandteil von Metalloenzymen spezielle Aufgaben.

In struktureller Hinsicht handelt es sich bei Metalloenzymen um Verbindungen aus mindestens zwei Komponenten. Der größte Teil wird hierbei von einem Polypeptid (Apoenzym) eingenommen. Seine Gestalt ist durch die Primär- (Aminosäuresequenz), Sekundär- (Bereiche mit α -Helix und β -Faltblatt als Strukturmerkmal), Tertiär- und Quartärstruktur bestimmt. Der zweite Bestandteil des Holoenzym sind ein oder mehrere Metallatome respektive Ionen. Diese haben neben ihrem strukturellen Einfluß auf die Proteinfaltung vor allem funktionelle Aufgaben. ^[1-6]

Enzyme sind Biokatalysatoren, welche die lebensnotwendigen chemischen Reaktionen unter physiologischen Bedingungen z.T. erst ermöglichen. Durch ihre evolutionsbedingte Anpassung erreichen sie höchste Selektivität und Ökonomie. Dabei übernehmen Metalle eine wichtige Rolle. Zunächst können sie, wie bereits erwähnt, lediglich von Gruppen innerhalb des Proteins koordiniert sein und so seine Struktur bestimmen. Daneben können Metalle am Elektronentransfer beteiligt sein. Für andere Reaktionen wiederum ist ihre Lewis-Acidität von Bedeutung. Bei Hydrolysereaktionen werden so an Metallionen wie Zn^{2+} die Reaktanden orientiert und aktiviert. ^[3,4,7,8]

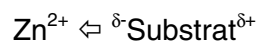


Abb. 1-1: Substrataktivierung durch Zink.

Durch Absenkung der pK_s -Wertes von metallkoordiniertem Wasser können so bei pH 7 Hydroxid-Ionen als Nucleophile für enzymatische Reaktionen vorliegen.

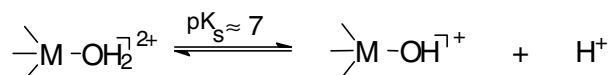


Abb. 1-2: Metallinduzierte Absenkung des pK_s -Wertes von Wasser.

1.2 Erläuterung der Metallaufgaben anhand von Beispielen

1.2.1 Strukturelle Rolle von Metallionen in Proteinen

Ein Beispiel für eine besondere strukturelle Aufgabe von Metallionen sind sogenannte Zinkfinger. Diese Ausstülpungen an Proteinketten sind essentielle Strukturmerkmale der Transkriptionsfaktoren (TF), die bei der Proteinbiosynthese zur Umschreibung der DNA in RNA benötigt werden. Dabei werden sie bei der DNA-Sequenzerkennung (Abb. 1-3) benötigt, da die RNA-Polymerase-Untereinheit dazu nicht selbständig in der Lage ist. Für solche Aufgaben stehen bei manchen Proteinen fast 40 dieser Einheiten aus etwa je 20 Aminosäuren zur Verfügung. ^[3,4,9]

Durch die ausschließliche Koordination des Metalls durch Cystein- und Histidin-Reste, also das Fehlen von freien Koordinationsstellen für die Bindung von Substraten, können funktionelle Aufgaben ausgeschlossen werden.

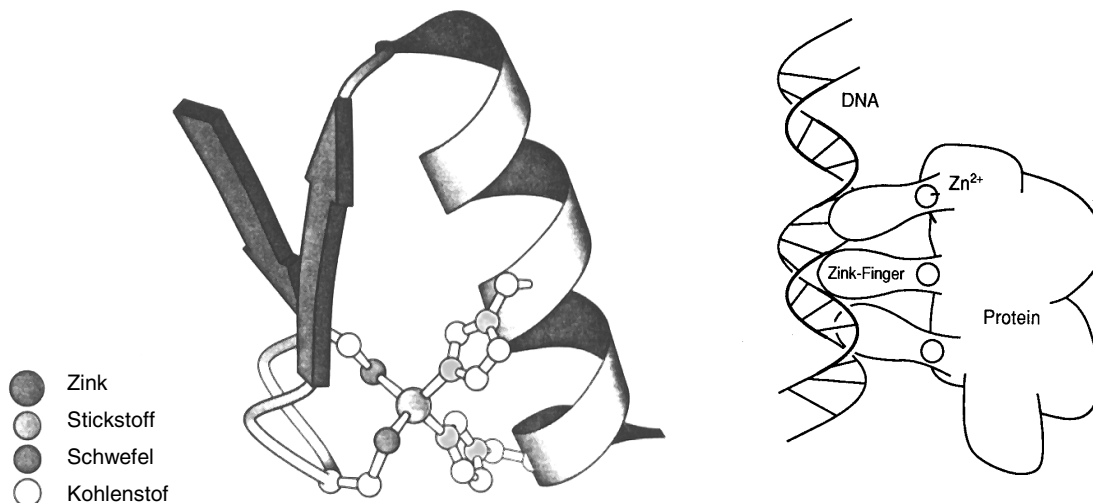


Abb. 1-3: Struktur und Lage von Zinkfingern an der DNA. ^[3,4]

Ein besonderer Vorteil von Zink als strukturbestimmendem Teil im Gegensatz zu Disulfidbrücken oder anderen Metallen ist seine Redox-Inaktivität. Andere Metalle könnten bei physiologischen Bedingungen in der Oxidationsstufe verändert werden oder Radikale bilden. Disulfidbrücken sind ihrerseits reduktionsanfällig. ^[4,10]

1.2.2 Enzyme mit mehreren funktionellen Metallionen

Es gibt eine Reihe von Enzymen mit homo- bzw. heterodinuklearen Zentrum. ^[3,4,11] Dazu zählen z. B. die Urease ^[11,12], einige Nucleasen ^[1,11,13], die violette saure Phosphatase ^[14], die Methan-Monooxygenase ^[4,11] und die Superoxid-Dismutase ^[3,4]. An dieser Stelle sollen davon einige wenige angesprochen werden.

1.2.2.1 Urease – Eine Hydrolase

Die beispielsweise in den Bakterien *Helicobacter pylori* und *Klebsiella aerogenes* (erste Kristallstruktur) sowie in der Schwertbohne (*Canavalia ensiformis*) vorkommende Harnstoffamidohydrolase (Urease) ist ein Enzym mit sechs dinuklearen Untereinheiten, welche je zwei Nickelatome im Abstand von 3.5 Å besitzen. [4,11,12,15]

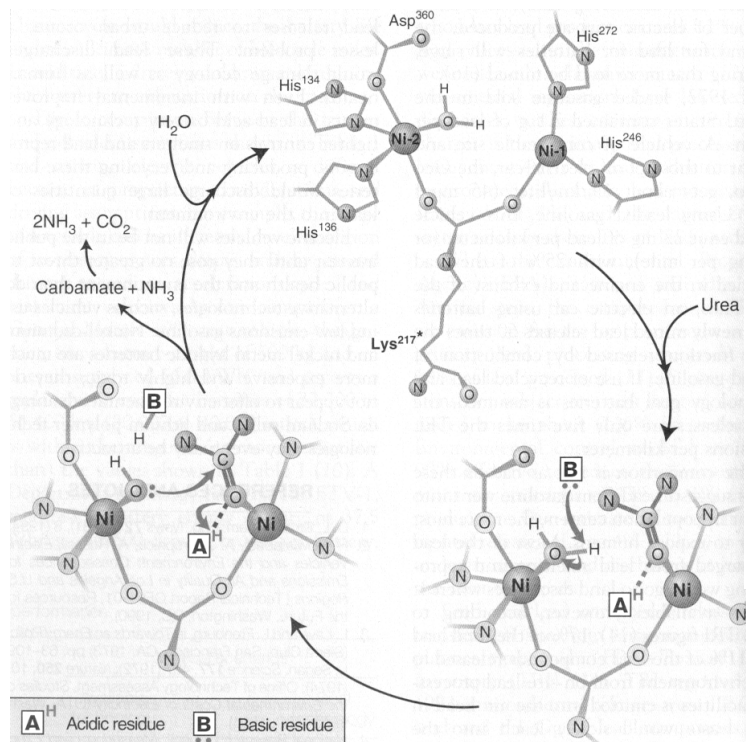


Abb. 1-4: Schema zur Substrataktivierung bei der Urease. [15]

Diese wirken mechanistisch zusammen, wobei ein Nickel-Ion den Harnstoff orientiert und aktiviert und das andere Nickel-Ion das angreifende Nucleophil liefert. Hilfsgruppen, wie eher basische und saure Aminosäuren im aktiven Zentrum ermöglichen außerdem die bessere Deprotonierung des am Nickel koordinierten Wassers, sowie die Protonierung des Harnstoffs zu einem besseren Elektrophil, was die Reaktion um den Faktor 10^{14} beschleunigt.

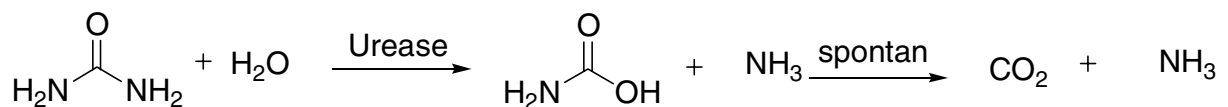


Abb. 1-5: Durch Urease teilkatalysierter Abbau von Harnstoff.

Die Hydrolyseprodukte sind Ammoniak und Carbamidsäure bzw. Carbamat. Diese zerfallen dann unkatalysiert weiter in die Endprodukte Kohlendioxid und ein weiteres Molekül Ammoniak. Erwähnenswert ist noch die ausgesprochene Unempfindlichkeit des Enzyms gegenüber Blei-Ionen, im Gegensatz dazu tritt durch 4 Silber(I)- oder durch Kupfer(II)-Ionen starke Hemmung ein, welche jedoch reversibel ist.

1.2.2.2 Catecholoxidase – Ein Typ-3-Kupferprotein

Die z. B. in Süßkartoffeln (*Ipomoea batatas*) vorkommende Catecholoxidase besitzt wie alle nach der gebräuchlichen Klassifizierung Typ 3 benannten Kupferproteine ein dinukleares Kupferzentrum, das im oxidierten Zustand antiferromagnetisch gekoppelt und damit ESR-inaktiv ist. Der intermetallische Abstand beträgt 4.4 Å in der reduzierten Cu(I)-Cu(I) und 2.9 Å in der durchoxidierten *met*-Form, was die Notwendigkeit von Flexibilität bei Vorgängen der Enzymkatalyse eindrucksvoll demonstriert. Isoenzyme einiger anderer Pflanzen haben sogar einen Cu(II) - Cu(II)-Abstand von 3.8 Å, was einer Aufweitung von über 30% entspricht. ^[16]

Aufgaben von Enzymen dieser Art bestehen im Transport (Hämocyanin) und in der Aktivierung (Tyrosinase, Catecholoxidase) von Sauerstoff. Die aus Einkristallstrukturanalysen bekannten aktiven Zentren des Hämocyanins (*oxy*-Form) ^[17,18] und der Catecholoxidase ^[19] zeichnen sich durch eine dreifache Koordination des Kupfers durch Histidinreste, die im oxidierten Cu(II)/Cu(II)-Zustand durch einen verbrückenden Liganden ergänzt wird, aus.

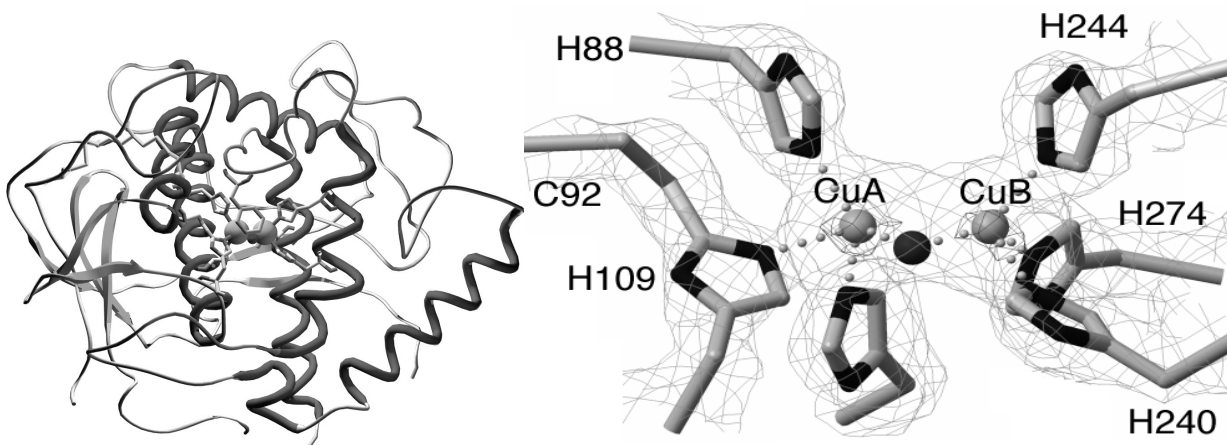


Abb. 1-6: Tertiärstruktur und aktives Zentrum der Catecholoxidase (*ibCO*) in der *met*-Form. ^[19]

1.2.2.3 Cu, Zn-Superoxiddismutase – ein Typ-2-Kupferprotein

Die in den 60er Jahren erstmals aus Rindererythrocyten extrahierte Cu, Zn-Superoxiddismutase (SOD) ist ein heterodinukleares Enzym, welches Superoxid in Wasserstoffperoxid überführt, welches seinerseits mit Hilfe von Katalase zu Wasser weiterreagiert und damit unschädlich gemacht wird. ^[1-6]

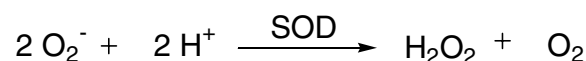


Abb. 1-7: Abbau von Superoxid zu Wasserstoffperoxid (Gesamtreaktion).

In einem Strukturmotiv aus antiparallelen β -Faltblattketten, einem sog. β -Faß, befindet sich das aktive Zentrum. Dieses enthält die beiden von drei Histidin-Stickstoffen (Cu) bzw. zwei Histidinen und einem Asparagincarboxylat (Zn) positionierten Metallionen. Ihr großer Metall-Metall-Abstand (5.94 Å) erklärt sich durch die Verbrückung über den Imidazolrest von Histidin63. Die Koordinationssphäre des Zink-Ions ist wie üblich tetraedrisch. Die Kupferumgebung ist quadratisch planar mit einem weiter entfernten apikalen Kontakt zu einem Wassermolekül. Wegen fehlender zusätzlicher Wechselwirkungen mit anderen eventuell im Enzym vorhandenen Kupferatomen und seines normalen spektroskopischen

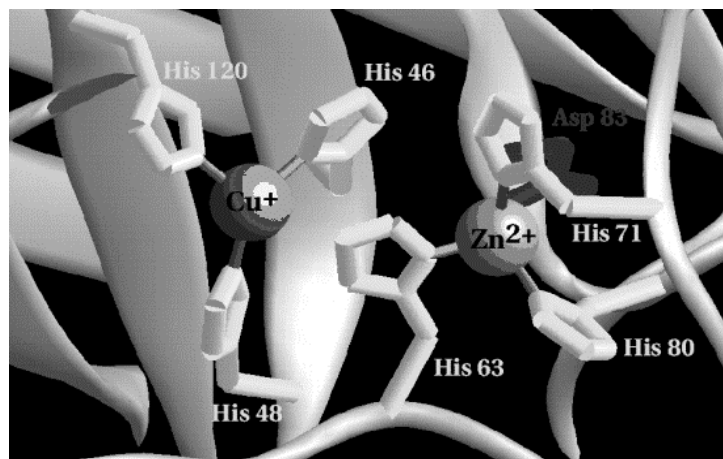


Abb. 1-8: Aktives Zentrum der Superoxiddismutase (SOD).^[20]

Verhaltens handelt es sich hierbei um ein Typ 2-Kupferzentrum. Grundsätzlich katalysieren Typ 2-Kupferproteine Oxidationen, sowohl mit als auch ohne den Einbau eines oder beider Sauerstoffatome von O_2 oder H_2O_2 in ein Substratmolekül (Oxidasen, bzw. Mono-/Dioxygenasen.). Weitere typische Beispiele sind die Galactose-Oxidase, die Dopamin- β -Monooxygenase, was auch die Vielseitigkeit der Substrate der Typ 2-Kupferproteine verdeutlicht.

1.2.3 Beispiele für Enzyme mit strukturellen und funktionellen Metallionen

1.2.3.1 Alkoholdehydrogenase

Ein einfaches Beispiel für die Koexistenz eines strukturellen und eines funktionellen Metallions in einem Enzym ist die Alkohol-Dehydrogenase.^[21] Sie katalysiert mit Hilfe des Coenzym NAD^+ die enantioselektive Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden. Im Enzym sind die Metallionen strikt getrennt. Das funktionelle Zink-Ion hat hier die Aufgabe, Cofaktor und Substrat zu orientieren. Außerdem erhöht es durch seine Lewis-Acidität den pK_S -Wert des Alkohols. Dieser wird damit ein besserer Protonen-Donor. Weiterhin koordiniert an das funktionelle Zink-Ion neben den für die Metallaktivität elektronisch

günstigen Histidin- und Cystein-Liganden noch ein leicht austauschbares Wassermolekül. Beim strukturellen Zink-Ion findet die Koordination ausschließlich durch Cystein statt. ^[1,3,4]

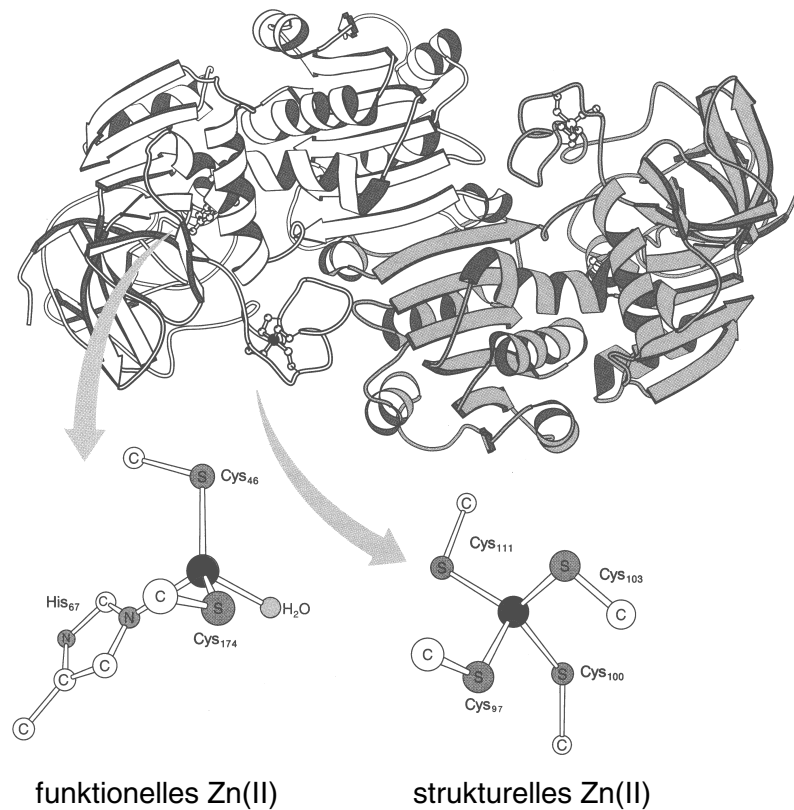


Abb. 1-9: Struktur der Alkoholdehydrogenase.^[4]

1.2.3.2 Alkalische Phosphatase

Für ein Enzym mit zwei funktionellen Metallionen im aktiven Zentrum und einem weiteren strukturellen Metallion ist als Beispiel die alkalische Phosphatase zu nennen. ^[11,22] Bei ähnlichen Enzymen mit drei Zink-Ionen, wie der Nuklease P1 und S1, sowie der Phospholipase C, oder drei Kupferionen wie im Fall der Ascorbatoxidase, ist die Aufgabenverteilung nicht so genau bekannt, zudem sind in den Reaktionsmechanismen Aminosäure-Seitenketten als weitere Hilfguppen im aktiven Zentrum involviert. ^[11,13,23-25]

Die alkalische Phosphatase hat im aktiven Zentrum zwei Zink- und ein Magnesium-Ion. Das Enzym kommt u.a. in *E. coli* und in der Intestinalmucosa vor und katalysiert die Hydrolyse von Phosphorsäuremonoestern bei pH 8. Man nimmt an, daß es an der Mineralisation und Demineralisation der Knochen in den Osteoblasten und -klasten beteiligt ist.

Die alkalische Phosphatase dient daher beim Menschen u.a. als Indikator für Knochen- und Ca^{2+} /Vitamin B-Stoffwechselstörungen. ^[1,2,5,6] Im Hinblick auf das Substrat ist sie, bedingt durch das vergleichsweise kleine aktive Zentrum, bis zu Molekülmassen bis 600 g/mol recht unspezifisch. Die Hydrolyse wird hier von den zwei Zink-Ionen übernommen. Sie liegen

3.9 Å voneinander entfernt an der Proteinoberfläche. Die strukturelle Funktion wird von einem Magnesium-Ion übernommen, welches sich in einer Entfernung von 4.9 Å zum einen und 7.1 Å zum anderen Zink-Ion befindet. Das Magnesium-Ion ist für die korrekte Faltung des Proteinmoleküls essentiell.

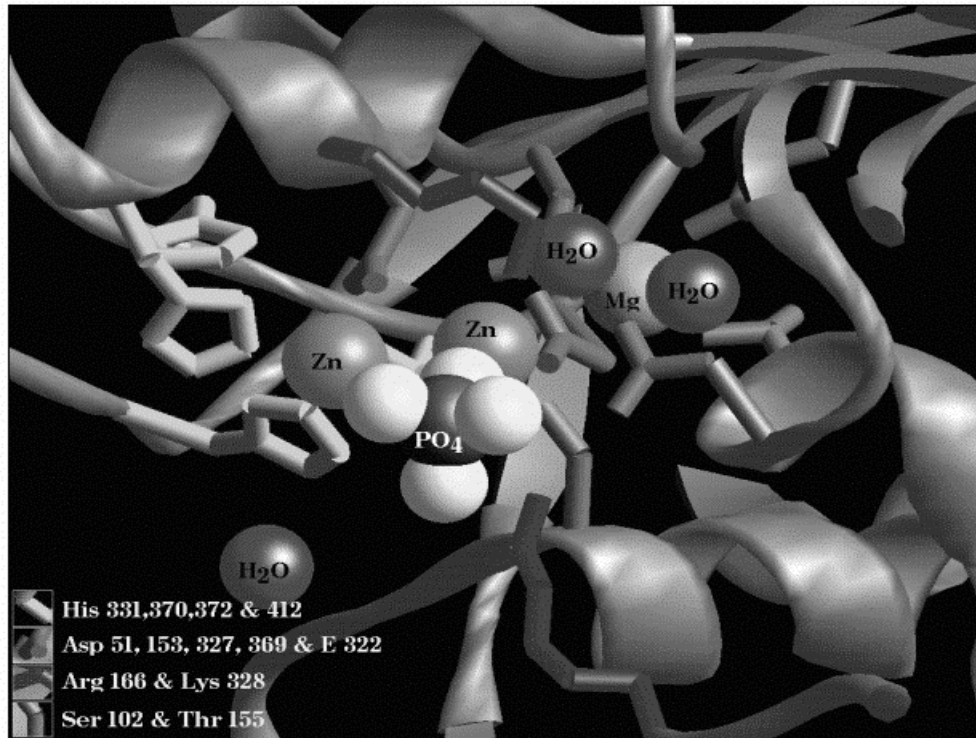


Abb. 1-10: Struktur des aktiven Zentrums der alkalischen Phosphatase. ^[22]

Die Hydrolyse der Phosphorsäuremonoester geschieht nach folgendem Mechanismus, an dem beide Zink-Ionen und ein nahegelegenes Serin-Alkoholat-Nucleophil teilnehmen. ^[25,29-31]

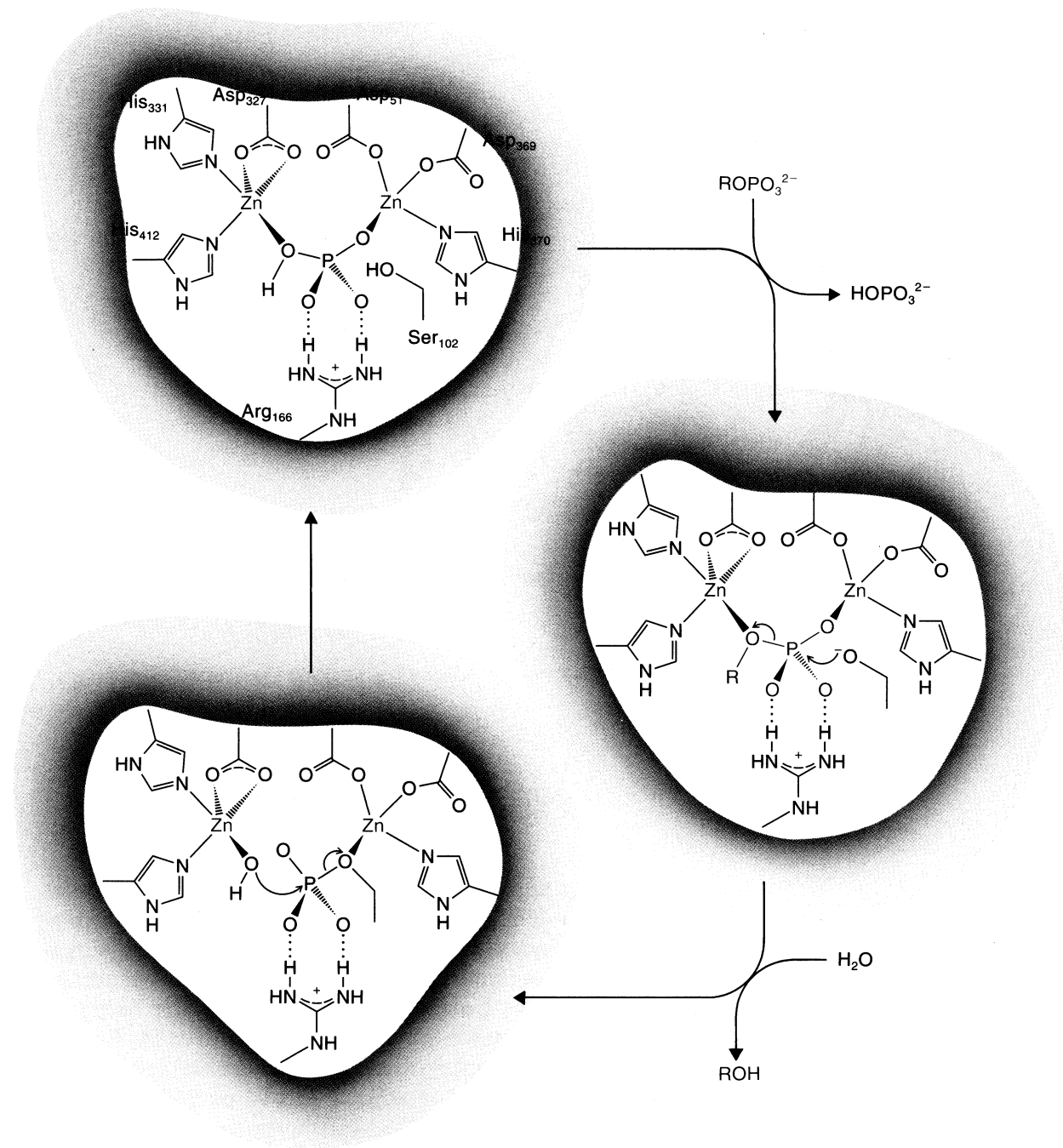


Abb. 1-11: Mechanismus der Phosphorsäuremonoester-Hydrolyse durch die alkalische Phosphatase. [4,22,29]

Das Magnesium-Ion wirkt als allosterischer Aktivator, nimmt also selbst nicht an der Reaktion teil. Der Austausch durch andere zweiwertige Ionen (z. B. Zn^{2+}) kann zum fast vollständigen Verlust der Phosphataseaktivität führen (Kapitel 1.3.2) mit anderen Metallen (Co^{2+}) bleibt die Aktivität etwa gleich.^[30]

1.3 Regulationsmechanismen

Im biochemischen Zusammenspiel verschiedenster Stoffwechselprozesse spielen selbstverständlich auch Regulationsmechanismen eine große Rolle. Da die Abhängigkeiten insgesamt sehr komplex sind, soll durch diese Ausführungen nur ein grundlegender, Erklärungsansatz zu den Abläufen bei der Regulation der Enzymkatalyse geleistet werden.^[1-6]

1.3.1 Inhibierung von Enzymen

Bei der Inhibierung von Enzymen unterscheidet man zwischen mindestens drei klassischen Formen: kompetitive, nicht-kompetitive und unkompetitive Hemmung, wobei letztere der Enzymkinetik nach eine Kombination der beiden ersten darstellt. Ausserdem spielen Substrathemmung (s. Kapitel 6.2) und die unspezifische irreversible Hemmung, die durch Denaturierung des Proteingerüsts entsteht, bei Enzymen eine große Rolle. Eingehendere Erläuterungen, die für die Interpretation der eigenen Untersuchungen dienen, finden sich in den entsprechenden Kapiteln (Kapitel 6.1.6.1.5).^[1-6, 30]

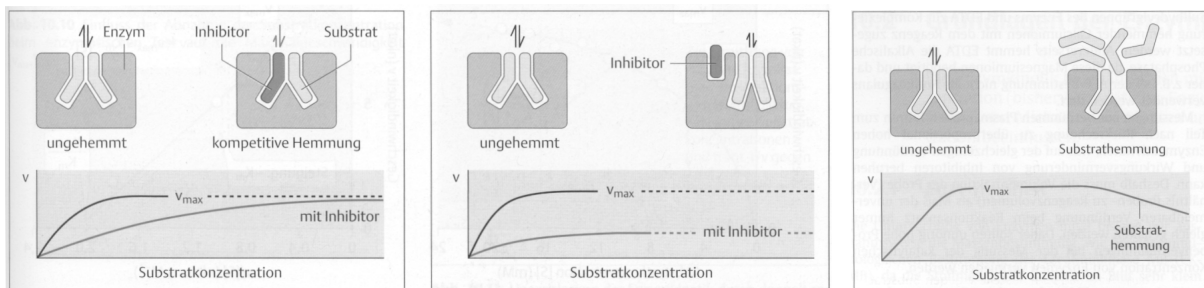


Abb. 1-12: Schema zur kompetitiven, nicht-kompetitiven und Substrat-Hemmung.^[31]

1.3.1.1 Kompetitive Hemmung

Die kompetitive Hemmung hat ihren Ursprung in der strukturellen Ähnlichkeit des Hemmstoffes mit dem eigentlichen Substrat. Im Stoffwechselprozeß konkurrieren daher beide um Bindung an das aktive Zentrum. Wie beim häufig zur Erklärung angeführten Schlüssel-Schloß-Prinzip stellt das Substrat den Schlüssel, der Hemmstoff jedoch eine ähnlich gut angepaßte Kopie dar.^[32] Daraus ergibt sich eine insgesamt niedrigere Konzentration von Enzym-Substrat-Komplex, welche eine niedrige Wechselzahl bedingt. Von den Kenngrößen der nach Michaelis und Menten beschriebenen Enzymkinetik ändert sich daher nur die Bindungskonstante des Substrates an den Biokatalysator (K_M) um die vom Inhibitor abhängige Gleichgewichtskonstante (K_i), nicht jedoch die eigentliche Spaltungsgeschwindigkeit des Enzym-Substrat-Komplexes (V_{Max} bzw. k_{cat}).^[1,2,5,6,30,31]

1.3.1.2 Nicht-kompetitive Hemmung

In diesem Fall tritt die Störung der Enzymfunktion durch die Bindung eines Inhibitors außerhalb des aktiven Zentrums ein. Die Unterschiede sind noch nicht so groß, daß sich die Affinität zum Substrat ändert K_M bleibt also konstant, jedoch ist die Reaktion des Substrates nicht mehr so schnell - V_{Max} also sinkt. Klassisches Beispiel hier ist zum einen die Hemmung vieler Enzyme durch Schwermetallsalze, wie Kupfer und Quecksilber. Sie koordinieren vorzugsweise schwefelhaltige Aminosäuren und lagern sich auch an Disulfidbrücken an. Auch einige Pharmaka, wie Allopurinol (gegen erhöhten Harnsäurespiegel bei der Gicht) oder Muskelrelaxanzien (Succinylcholin) wirken nicht direkt am aktiven Zentrum eines Enzyms. Grundsätzlich ist der Vorgang jedoch mit abnehmender Inhibitorkonzentration reversibel. ^[1,2,5,6,30,31]

1.3.1.3 Irreversible Hemmung

Die irreversible Hemmung hat meist eine chemische Reaktion mit Veränderung des Proteingerüsts im Enzym als Ursache. Hierzu zählen thermische und chemische Denaturierung sowie Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die beispielsweise zur Zerstörung von Disulfidbrücken oder wichtigen Aminosäureresten führen. Dadurch werden wichtige Teile im aktiven Zentrum oder die Tertiärstruktur maßgeblich irreversibel gestört. Die Gesamtstruktur des Enzyms wird so stark verändert, daß kein Substratumsatz oder gar Substraterkennung mehr stattfindet, es wird folglich keine Funktion mehr beobachtet. ^[1,2,5,6,30,31]

1.3.2 Allosterie

Im Gegensatz zu isosterischen Enzymen, die abgesehen von den oben genannten Hemmungsmechanismen oftmals genau dem vorhergesagten Michaelis-Menten-Verhalten folgen, gibt es eine große Zahl allosterischer Enzyme. Bei der allosterischen Regulation kann sowohl eine Hemmung als auch eine Aktivierung durch sog. „allosterische Effektoren“ ausgelöst werden. Dabei handelt es sich häufig um Zwischen- und Endprodukte von Stoffwechselkette (z. B. Cytidintriphosphat - CTP bzw. ATP bei der Aspartat-Carbamoyl-Transferase).

Die Effektoren greifen an einem spezifischen Ort außerhalb des aktiven Zentrums, dem allosterischen Zentrum, an. Sie entfalten von dort reversibel ihre Wirkung auf die Gesamtstruktur des Proteingerüsts oder die Konformation einzelner Strukturmodule.

In der Enzymkinetik, sofern diese abschließend bekannt ist, zeigt sich eine von der Michaelis-Menten-Hyperbel abweichende sigmoidale Veränderung der Substratbindungskurve durch meist mit einhergehende Kooperativität der Untereinheiten und Verschiebung der Halbsättigungskonzentration, je nach Art des allosterischen Effektes.

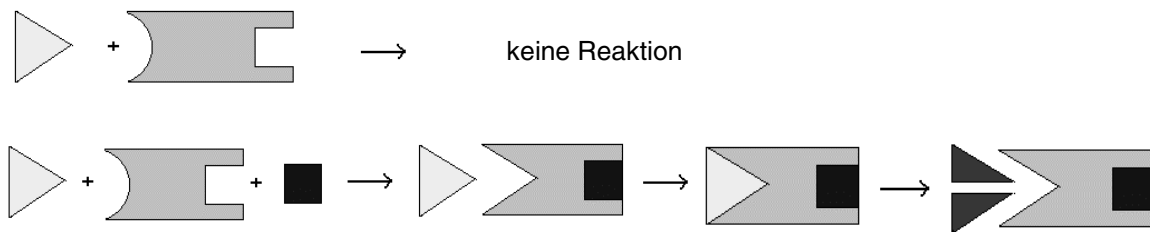


Abb. 1-13: Allosterische Aktivierung (Schema), oben: Reaktion ohne Aktivator, unten: Reaktion mit Aktivator. (Enzym: Polygon, Edukt: gleichseitiges Dreieck, Aktivator: Quadrat)

Einen Spezialfall dieser Regulierung stellt die Manipulation der Aktivität durch Austausch von Metallionen oder Mutation von Aminosäureresten in Enzymen dar. Ihre Aktivität ist dadurch zwar meist nicht reversibel steuerbar, jedoch stellt der (Mutations-)Ort oder die festgelegte Koordinationsumgebung für ein ‚strukturelles‘ Metallion eine definierte Stelle als Angriffsmöglichkeit für den Effektor dar und erfüllt damit nicht nur formell Bedingungen für allosterische Regulierung (wie bereits angesprochen in der alkalischen Phosphatase).

[1,2,5,6,30,31,33,34]

1.4 Biomimetische Katalysatoren – künstliche Nucleasen

Das Design von niedermolekularen Katalysatoren mit synergistischer Aktion von zwei Metallionen war besonders erfolgreich im Falle des biomimetischen Phosphoryltransfers. Intermetallabstände und relative Orientierung der Koordinationspolyeder - ebenfalls Faktoren von grundlegender Bedeutung für das Zusammenspiel von zwei Metallen - werden in Enzymen durch das Proteinrückgrat bestimmt und durch das Ligandendesign im Fall ihrer synthetischen Mimetika.

Arbeiten im Arbeitskreis Krämer auf diesem Gebiet mit Dikupfer-(II)-komplexen makrozyklischer Liganden haben zum ersten Umesterungskatalysator für reaktionsträge Dialkylphosphate^[35] und zur Entwicklung eines potentiometrischen Anionensensors, der auf einer selektiven, verbrückenden Koordination von Anionen mit passender Größe und Form basiert, geführt.^[36] Obschon in den letzten zwei Jahrzehnten viele dinukleare 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 arbeitsaufwendige Synthesen einer Serie von ditopen Liganden.^[37,38] Erst kürzlich wurde daher eine neue vielseitig anwendbare Strategie zur Kontrolle der räumlichen

Anordnung von zwei katalytischen Metallionen ohne Veränderung der Donorumgebung vorgestellt. Dafür wurde der Polypyridylligand **L** entwickelt, der zwei zweizählige Bindungsstellen für „funktionelle“ (katalytische) Kupfer(II)-Ionen und ein weiteres Zentrum zur Bindung eines dritten, „strukturellen“ Metall Ions M_S hat. Letzteres ist selbst nicht direkt an der Substrataktivierung beteiligt, bestimmt jedoch die Gesamtkonformation des Komplexes (Abb. 1-14).^[39-41] Eine Variante des Liganden mit Mono- und Dischwefel- bzw. -Selen-Brücke konnte ebenfalls synthetisiert und auf seine Aktivität untersucht werden.^[42]

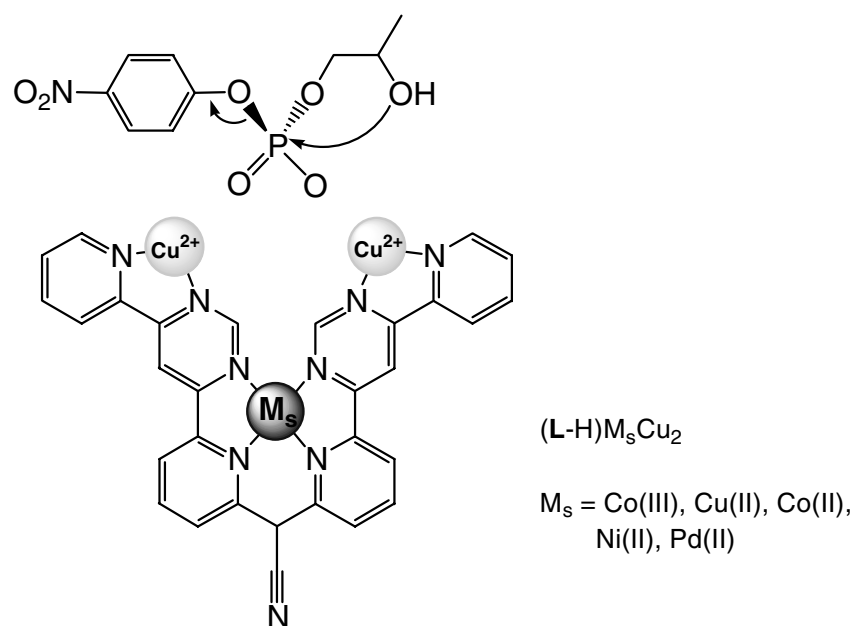


Abb. 1-14: Erster abiotischer, allosterischer Katalysator mit Phosphoresteraseaktivität.

Die beiden Kupferionen kooperieren bei der katalytischen Spaltung des Phosphodiestersubstrates. Die Reaktivität ist dabei stark von der Art des strukturellen Metalls M_S abhängig. Kleinste Unterschiede im Ionenradius von M_S und seine Tendenz zu verzerrten Koordinationspolyedern können bereits einen signifikanten Einfluß auf die Konformation des Katalysators haben. Allosterische Regulation von katalytischer Aktivität – auch durch Metallionen als Effektoren – wird im Allgemeinen bei der Enzymkatalyse beobachtet. Die o. g. synthetischen Komplexe können daher als Prototypen abiotischer, allosterischer Katalysatoren aufgefaßt werden, obschon sie in Abwesenheit des Effektors M_S nicht mit unbesetztem allosterischem Zentrum verfügbar sind. Ein weiterer allosterischer Katalysator zur Phosphodiesterhydrolyse wurde auf der Grundlage eines Peptid-Templates wurde erst kürzlich beschrieben.^[43]

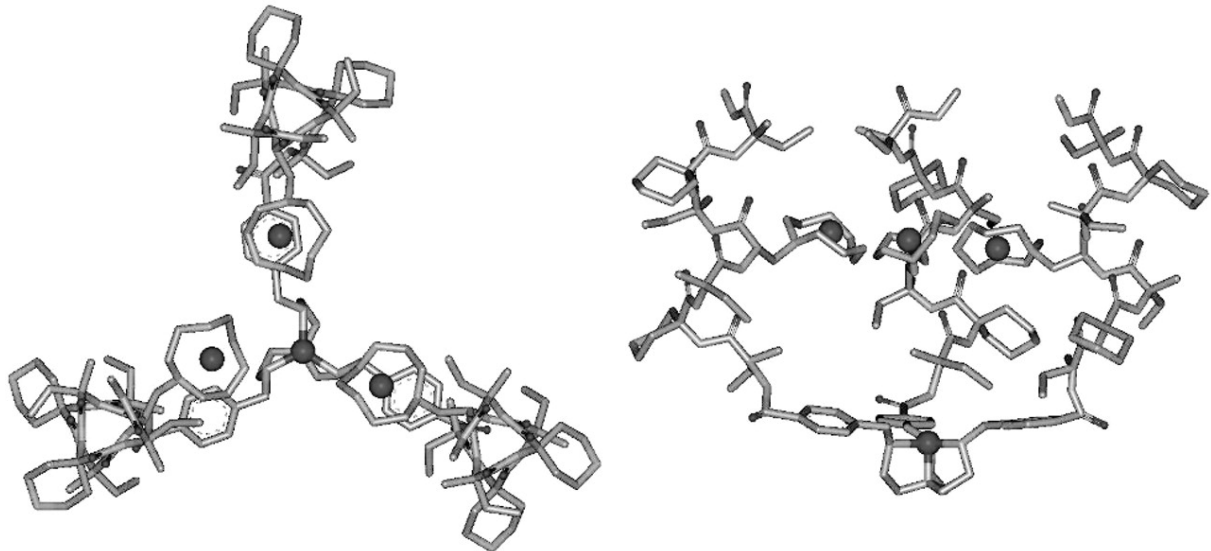


Abb. 1-15: Berechnete Struktur des allosterisch regulierbaren Peptidtemplates.^[43]

In den beschriebenen allosterischen, synthetischen Katalysatoren ist die strukturelle Rolle des allosterischen Metallions nicht im Detail verstanden. Dabei können insbesondere durch Untersuchung der Struktur und der Rezeptoreigenschaften mehr Informationen über den zugänglichen konformativen Raum eines solchen Systems erhalten werden.

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 Substrates und die Stabilisierung des Übergangszustandes signifikant verschiedene Konformationen des „aktiven Zentrums“ notwendig sein. Dieses dynamische Verhalten ist von grundlegender Bedeutung bei der Enzymkatalyse.^[44] 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.^[45]

2 Zielsetzung

In der Enzymkatalyse ist die allosterische Regulation der Aktivität ein weit verbreitetes Phänomen. Dagegen wurden die ersten synthetischen allosterischen Katalysatoren erst vor kurzem von der Arbeitsgruppe Krämer beschrieben. Dadurch wird ein Zugang zum Verständnis allosterischer Regulationsmechanismen an überschaubaren, niedermolekularen Modellverbindungen eröffnet.

Ziele der vorliegenden Arbeit waren:

- 1) Synthese neuer, allosterisch regulierbarer Metallkomplekkatalysatoren (s. Abb 2-1) in denen zwei „funktionelle Metallionen“ bei der Katalyse zusammenwirken.
- 2) Beitrag zur Klärung der Frage, wie ein allosterisches Metallion die Katalysatorkonformation und damit die Katalyse beeinflusst. Hierzu sollten strukturelle und eingehende reaktionskinetische Untersuchungen durchgeführt werden.

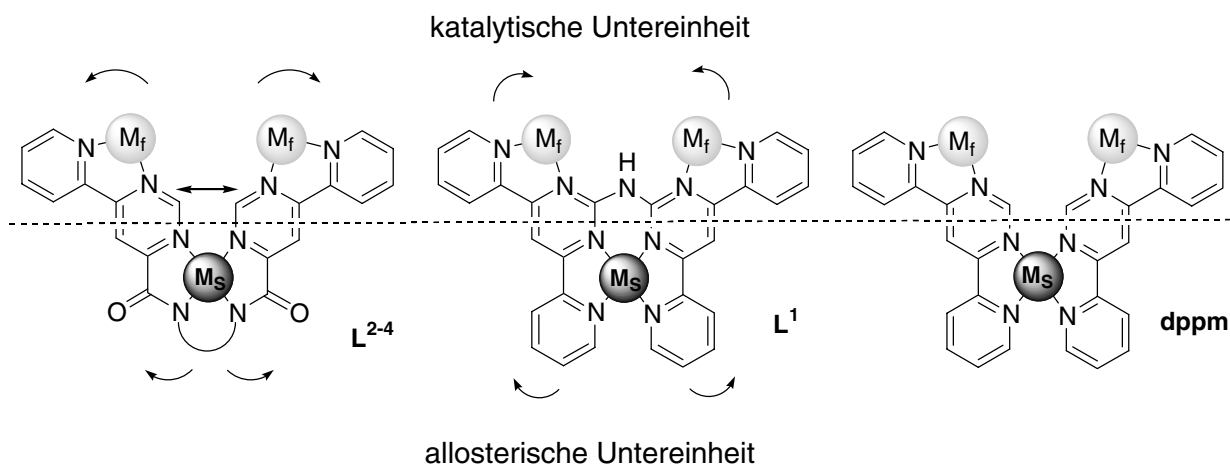
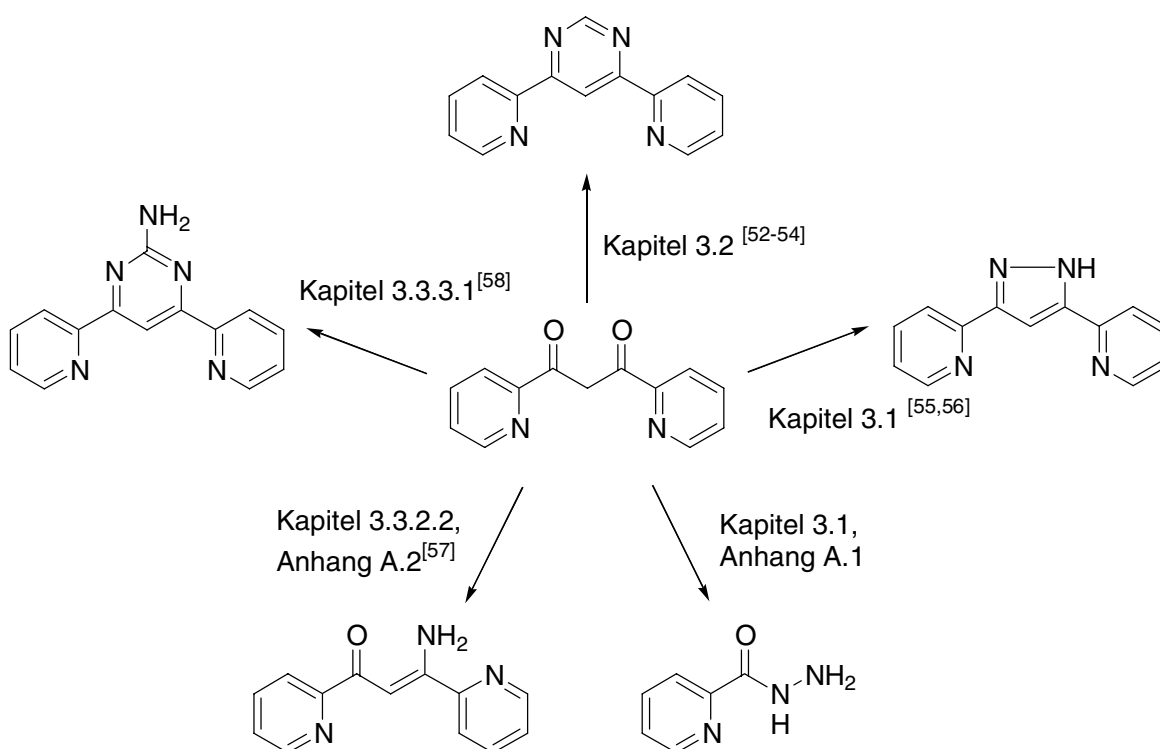


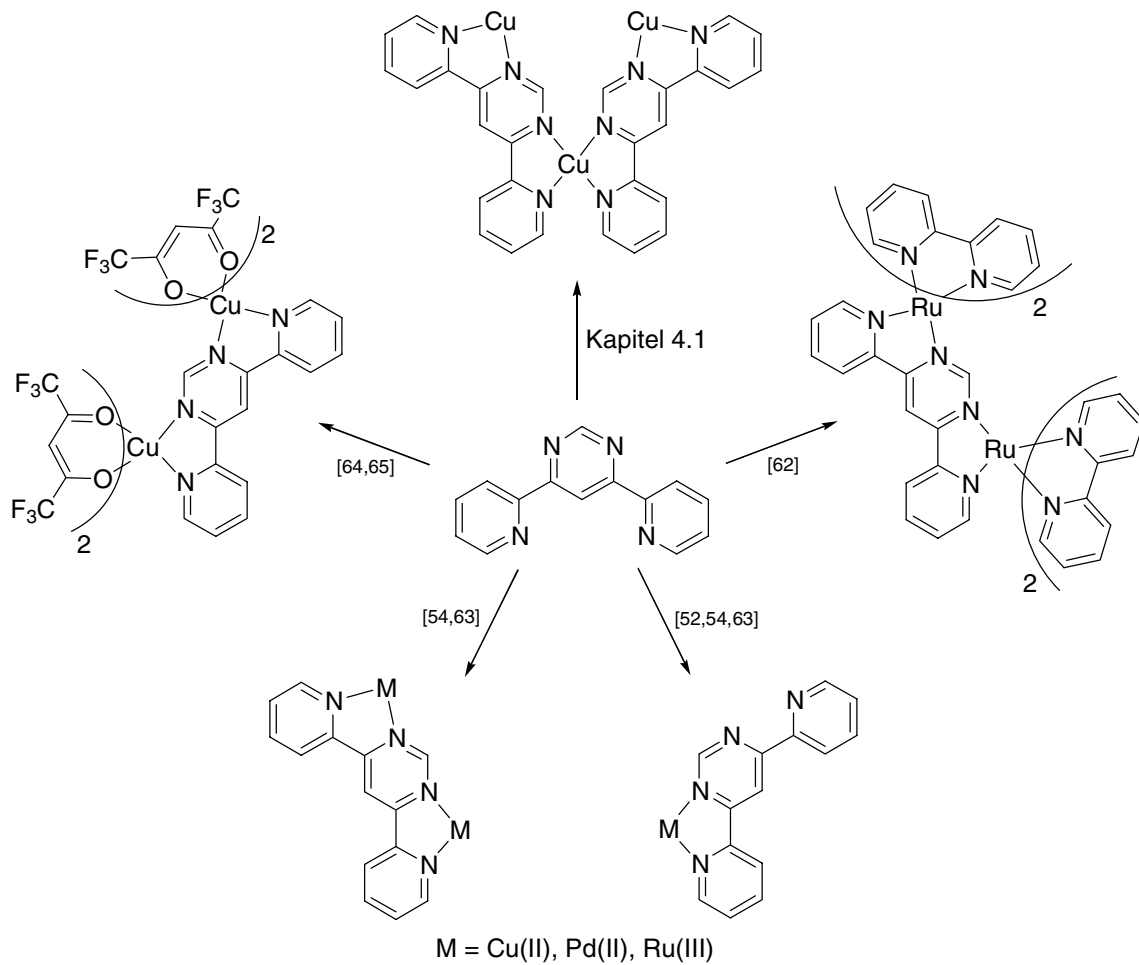
Abb. 2-1: Typen allosterischer Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden sollten. M_s = strukturelles (allosterisches) Metallion, M_f = funktionelles (katalytisches) Metallion

3 Ligandensynthese

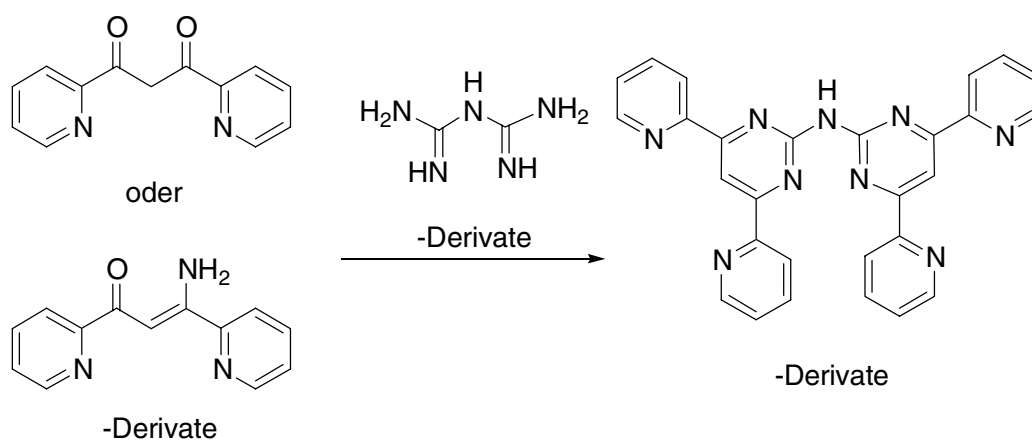
Wesentliche Bausteine in der Heterocyclensynthese sind im Fall der Pyrimidine und Pyrazole die 1,3-Diketone oder andere 1,3-difunktionalisierte Verbindungen.^[46-51] Ein in dieser und vorangegangenen Arbeiten häufig verwendeter Synthesebaustein ist das 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion, welches leicht zu wichtigen Vorstufen umgesetzt werden kann.^[52]



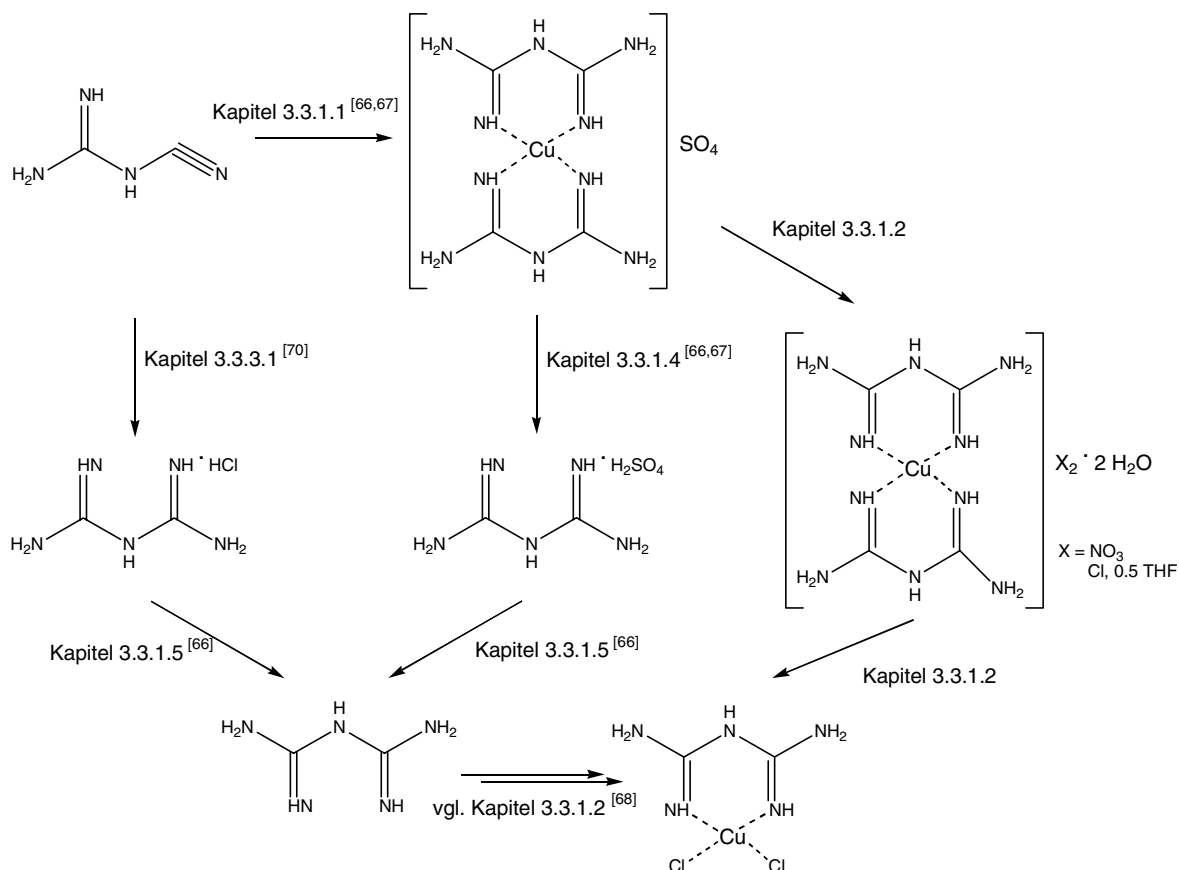
Die Vorstufen finden ihrerseits bereits z. T. Verwendung in der supramolekularen Koordinationschemie (s. a. Kapitel 4.1 [59-61]).



Diese erschließen auch die Darstellung von komplexeren organischen Ligandensystemen.



Als Kupplungskomponenten fungieren im letzteren Fall Verbindungen, die sich vom Guanidin ableiten, z.B. das Biguanid dessen Synthese relativ aufwendig ist.



Seine Komplexchemie ist, auch bedingt durch die bei der Darstellung häufig anfallenden Metallkomplexe, geläufig, jedoch ist die Synthese der freien Base in reiner, vor allem metallfreier Form, lange problematisch gewesen. [66,68,69,71-73]

Ein Ansatz zum Aufbau einer Ligandenbibliothek wurde mit der Synthese von Verbindungen unter Verwendung einer Reihe von Diaminen realisiert. Dabei wurde zunächst die Carbonsäure-funktionalisierten, Bipyridin-ähnlichen Einheiten synthetisiert. Als weitere Reaktionskomponente wurden Diamine eingesetzt, die unter Knüpfung einer Amid-Bindung zu den Liganden umgesetzt werden. (s. Abb. 3-1). Dadurch wird die Untereinheit für die N_4 -Koordination des strukturellen Metallions aufgebaut. Die Wahl der Diamine ermöglicht Variationen der Struktur und Flexibilität der „allosterischen Untereinheit“ und hat daher wesentlichen Einfluß auf die Konformation der „katalytischen Untereinheit“ (s. a. Kapitel 4.3.2.3, 4.3.2.4, 5.1.6, 5.1.7 und 5.2).

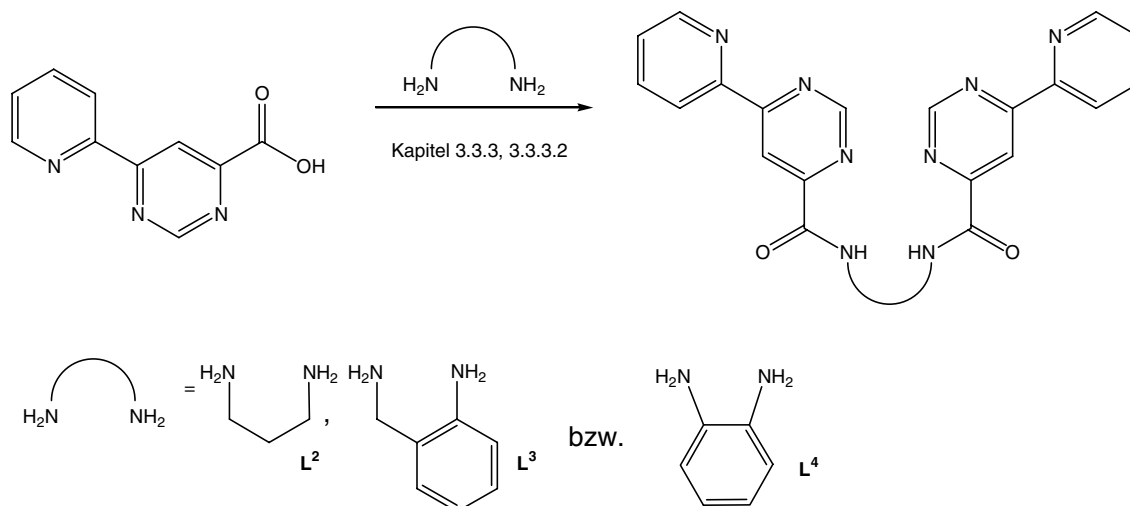
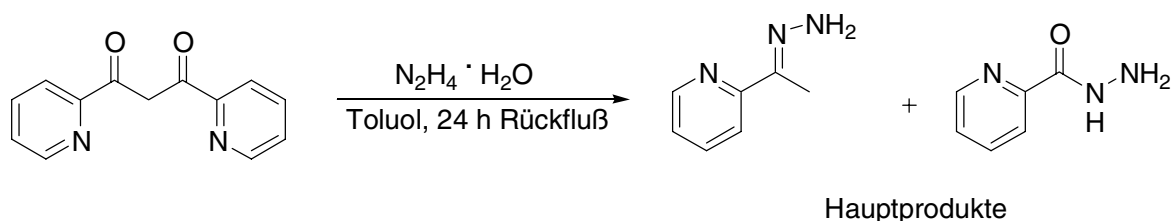


Abb. 3-1.: Synthese einer Ligandenbibliothek unter Verwendung unterschiedlicher Diamine.

3.1 Synthese von 3,5-Dipyridin-2-yl-pyrazol (*dppz*)

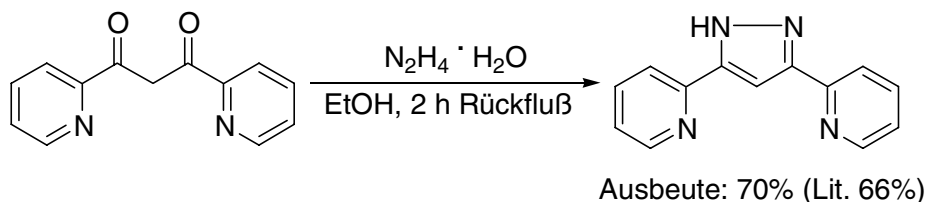
Das 3,5-Dipyridin-2-yl-pyrazol wurde für Vergleichszwecke bei der spektroskopischen Analytik und bei der Komplexbildung von *dppm* mit Kupfer (s. Kapitel 5.1) benötigt. Versuche einer Darstellung in Toluol als Ersatz für Benzol analog zum dimethylsubstituierten Produkt nach Teixedor et al. ^[74] resultierten nur in der Bildung von Spuren des erwünschten *dppz*. Statt dessen konnte aus den Daten der Messung des EI-Massenspektrums ein Gemisch von Produkten der Diketonspaltung bzw. deren monosubstituierter Hydrazinderivate identifiziert werden.



Ein ähnliches Phänomen ist beim Einsatz von größerem Überschuss an Natriummethanolat bei der Synthese des unsymmetrisch 6'-Methylpyridin-2-yl-substituierten Diketon bekannt. ^[52,74] Beim Trockenvorgang an der Ölpumpe bei 50° C fanden sich im Sublimat analysenreine, vermeßbare Einkristalle von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid (s. Anhang A-1). Bislang war nur die Struktur des Pyridin-3-carbonsäurehydrazids bekannt. ^[75]

Erfolgreich konnte *dppz* ähnlich der ersten 1969 von Blake und Ball ^[55] beschriebenen Synthese aus dem 1,3-Dipyridin-2-yl-propandion (s. Kapitel 3.2.2) mit Hydrazin, hier jedoch als Hydrat eingesetzt, in Ethanol hergestellt werden. Durch den Einsatz des

Hydrates konnten Nebenreaktionen und damit ein Klärungsschritt mit Aktivkohle und Säulenchromatographie vermieden werden. Synthesen in Methanol sind literaturkundig, ergeben jedoch keine nennenswerten Ausbeutegewinne. ^[56]



3.2 Synthesen von 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (*dppm*)

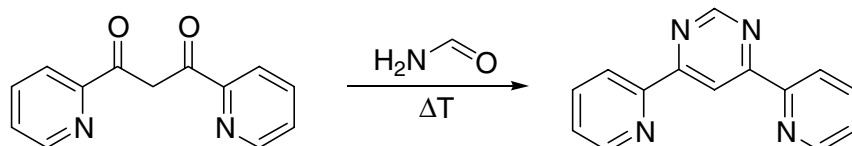
4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (*dppm*) ist ein seit 1967 ^[53] bekannter Ligand, der im Zuge von analytischen Untersuchungen mit Eisen(II) und später, auch in modifizierter Form als Strukturmotiv, häufig zum Aufbau supramolekularer Einheiten verwendet worden ist. ^[54,62,63,76-79]

3.2.1 *dppm* als Nebenprodukt bei der Synthese von L

dppm ist bei der Synthese von L (s. Kapitel 1.4) das Hauptprodukt (41% in der letzten Stufe) und kann bei sorgfältiger Säulenchromatographie analysenrein erhalten werden. Die Gesamtausbeute an *dppm* über die vierstufige Synthese ist dort 7 %. Mit dem so gewonnenen *dppm* kann Cu²⁺ durch Selbstorganisation zu einem trinuklearen Komplex aus zwei *dppm* und drei Kupferionen umgesetzt werden (s. Kapitel 4.1).

3.2.2 Synthese in Anlehnung an Lafferty/Case ^[53]

Klassisch wird der Ligand in zwei Stufen aus 2-Acetylpyridin und Ethylpicolinat über das 1,3-Dipyridin-2-ylpropanedion in Formamid gewonnen. Nach Lafferty und Case ist die Verbindung so nach aufwendiger Reinigung im letzten Reaktionsschritt (*Bredereck-Synthese* ^[47,80]) in bis zu 35 % Ausbeute zugänglich. Wiederholungen dieser Synthese im letzten Jahrzehnt erbrachten häufig deutlich geringere Ausbeuten von bis zu 20%. ^[54,63]



Ausbeute: 15% (Lit. 20 bzw. 35%)

In vorangegangenen Arbeiten wurde dieser Weg bereits beschrieben.^[52] Um die Aufreinigung größerer Mengen zu beschleunigen, wurde diese mittels einfacher Säulenchromatographie durchgeführt. Dabei kam es zu vertretbaren Ausbeuteverlusten.

3.3 Synthesen von N, N-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (L¹) und weiterer Pyrimidin-2-yl-substituierter Analoga

Die Synthesewege für N, N-Bis(4,6-di(pyridin-2-yl)-pyrimidin-2-yl)-amin (L¹) wurden vorab mittels einiger Analoga eruiert, die in 2-Stellung sterisch weniger anspruchsvoll substituiert sind. Weiterhin sind hier Erfahrungen mit der aufwendigen Synthese von Biguanidderivaten dokumentiert. Obschon sich der Einsatz metallorganischer Reagenzien in Synthese ähnlicher Liganden bereits in einigen Fällen bewährt hat, wurde wegen der bekannten Hindernisse bei der Synthese von L auf Methoden dieser Art verzichtet.

[76,78,79,81,82-85]

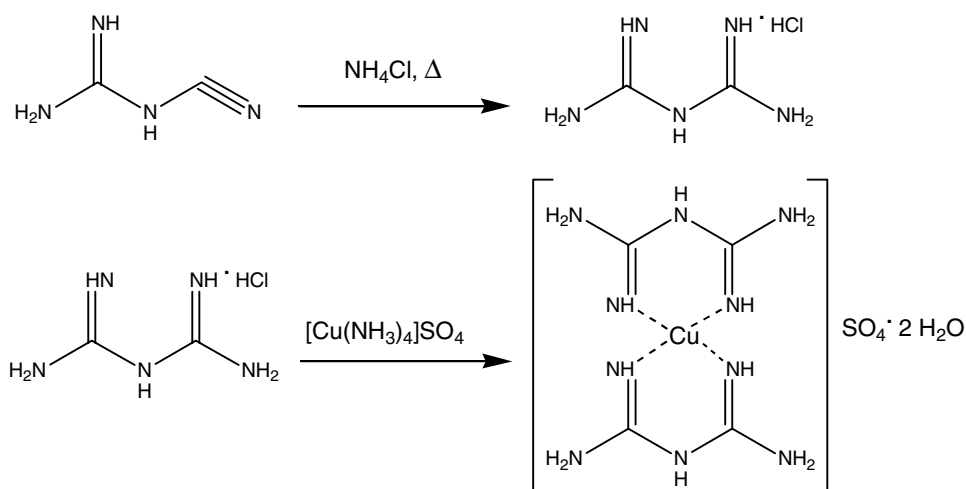
Die ausführliche Beschreibung der Synthesen und Kristallstrukturanalysen der Ligand-Vorstufen ist angebracht, da bereits wesentliche Strukturelemente der Liganden enthalten sind und Schlüsse auf deren Koordinationsverhalten gezogen werden können, insbesondere wird die Tendenz von Biguaniden, planare Komplexe mit Kupfer(II) zu bilden und das Protonierungsverhalten der Komplexe dokumentiert.

3.3.1 Synthese von Vorstufen – Biguanidderivate

3.3.1.1 Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat nach Karipides^[66] und Biguanid-Hydrochlorid

Der Zugang zu Biguanid wird klassisch über das Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat vollzogen. Dabei werden Dicyandiamid und Ammoniumchlorid in der Schmelze zur Reaktion gebracht, wobei sich das hygroskopische Biguanidhydrochlorid bildet, welches sofort weiterverarbeitet wird. Der Vorlage nach Karipides et al. folgend kann mit Kupfertetramminsulfat-Lösung dann in heißer, wäßriger Lösung ein Komplex mit Kupfer(II)sulfat gebildet und als rosafarbener Feststoff mit einer schwankenden Ausbeute

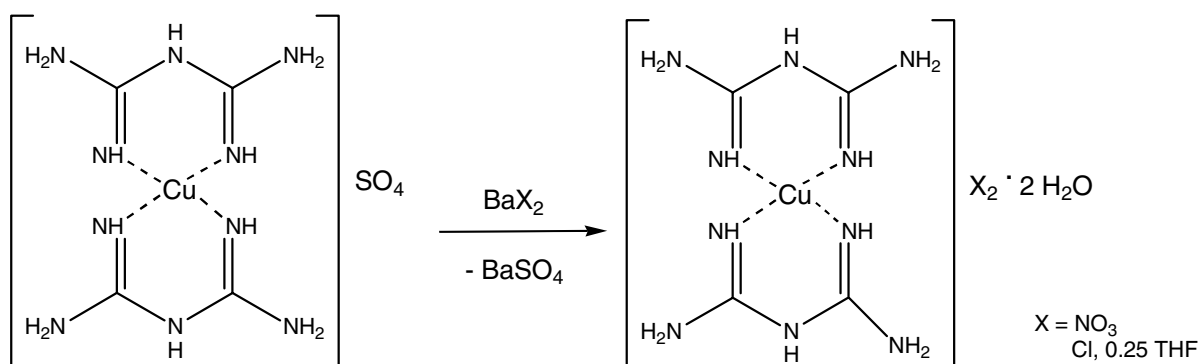
um 25% isoliert werden. Dabei handelt es sich um das Dihydrat welches im Trockenschrank bei 105° in wasserfreies Kupfer-(II)-bis-biguanid-sulfat überführt wird.



Als neue Variation des Syntheseganges kann nach der ersten Stufe auch aus einer ethanolischen Lösung des Rohprodukts mit Diethylether das Hydrochlorid gefällt werden. Es fällt als weißer Feststoff an, der aus Ethanol oder Isopropanol umkristallisiert werden muß und dann analysenrein in 15 %iger Ausbeute vorliegt.

3.3.1.2 Synthese und Struktur von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Aus Gründen der Löslichkeit sollte das Sulfatsalz des Kupfer(II)-bis-biguanid-dikation für Templatsynthesen in das Hydrochlorid und Nitrat überführt werden.



Dieses gelingt im ersten Falle einfach durch Zusatz von stöchiometrischen Mengen an Bariumchlorid zu einer wäßrigen Suspension von Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat in der Hitze. Nach heißem Filtrieren und Zugabe von THF kann das komplexe Dihydrochlorid

gefällt werden. In größerer Verdünnung erhält man bei längerem Stehen rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.

Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Die Wasserstoffatome konnten bis auf jene am fehlgeordneten Tetrahydrofuranmolekül lokalisiert werden. Ihre Temperaturfaktoren wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0284$ und $wR2 = 0.0646$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ sind in Tabelle 3-1 aufgelistet. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel können Tabelle 3-2 entnommen werden. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren im Anhang in den Tabellen A-13 bis A-17 zu finden.

Tabelle 3-1: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.

Verbindung	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$
Summenformel	$\text{C}_4 \text{H}_{14} \text{Cu} \text{N}_{10}, 2 \text{Cl}^-, 2(\text{H}_2\text{O}), 0.5(\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})$
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	408.78
Temperatur /K	173(2)
Strahlung, λ /Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1$
Gitterkonstanten	a = 6.7956(4) Å b = 22.4714(13) Å c = 21.3223(12) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen / Å ³	3256.1(3)
Formeleinheiten/EZ	8
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.668
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	1.694
F(000)	1688
Kristalldimensionen /mm ³	0.08 x 0.30 x 0.30
Meßbereich /°	1.32 - 28.29
Indizes	$0 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 29, -26 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	22473
Symmetrieunabhängige Reflexe	7726 [R(int) = 0.035]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.29^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Max. and min. Transmission	1.000 and 0.748
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Variable	7726 / 11 / 555
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.039
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0284, wR2 = 0.0646$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0351, wR2 = 0.0681$
Max. und Min. der Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.454 and -0.271

Die Elementarzelle von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ enthält acht Formeleinheiten, sie ist in Abb. 3-4 wiedergegeben. Die asymmetrische Einheit ist in Abb. 3-2 als Kugel-Stab-Modell und ein Kation als Ausschnitt in Abb. 3-3 mit Schwingungsellipsoiden (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt.

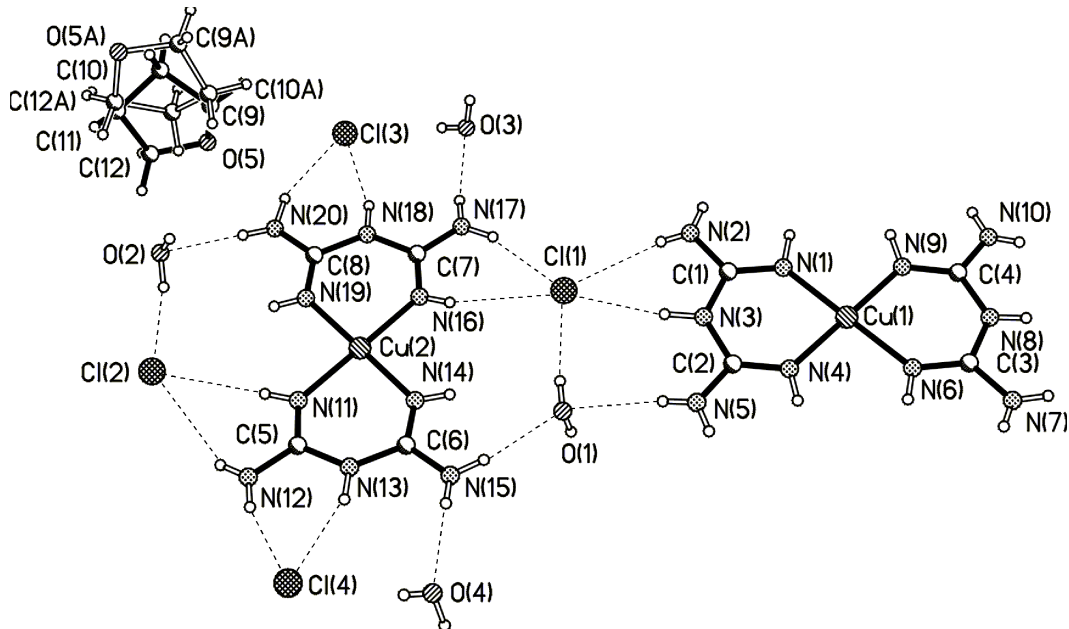


Abb. 3-2: Asymmetrische Einheit von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ mit Atombezeichnungen.

Bedingt durch das fehlgeordnete Tetrahydrofuran-Molekül mit Besetzungsfaktoren von 0.85 und 0.15 sind bereits in der asymmetrischen Einheit zwei Formeleinheiten Kupfer(II)-bis-biguanid-chlorid mit zwei Kristallwasser enthalten. Dadurch weichen die auch die Zelldimensionen stark von den bereits bekannten polymorphen Formen ab. ^[86,87] Das zweifach positiv geladene Kupfer(II)-bis-biguanid-Kation ist in beiden kristallographisch unabhängigen Formen in annähernd planarer Konformation anzutreffen.

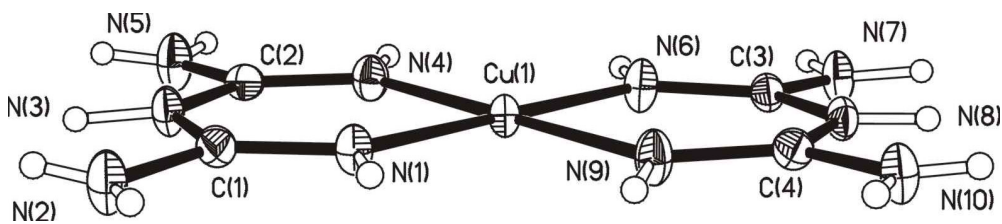


Abb. 3-3: Ellipsoidplot der 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Kation von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.

Die mittlere Abweichung der Nicht-Wasserstoffatome von der besten Ebene ist für die beiden Kationen 0.0355 Å bzw. 0.0470 Å. Beide Kationen zeigen leichte Neigung der beiden Liganden von der CuN_4 -Ebene (2.5° und 2.7° bzw. 5.9° und 8.9°). Diese Kationen sind denen aus literaturbekannten Kristallstrukturen des Chloridhydrates ohne

Lösungsmittel ^[86,87] und des Carbonates ^[88] nahezu identisch. Die Lage der beiden Kationen mit pseudo- C_2 -Achsen in einer Ebene, jedoch um 90° gegeneinander verdreht, ist bislang noch nicht für derartige Verbindungen gefunden worden. Jedoch ist auch hier von Stapelwechselwirkungen zwischen den Kationen auszugehen (Abstand zweier Kupfer in einer Kristallrichtung $3.62 - 3.64 \text{ \AA}$). Die weitere Anordnung der Moleküle im Kristall ist von einer Vielzahl von Wasserstoffbrücken innerhalb einer Formeleinheit und weiteren symmetrieeerzeugten Molekülen bestimmt. Die Kationen-Stapel werden so durch Anionen und Wassermoleküle verbunden.

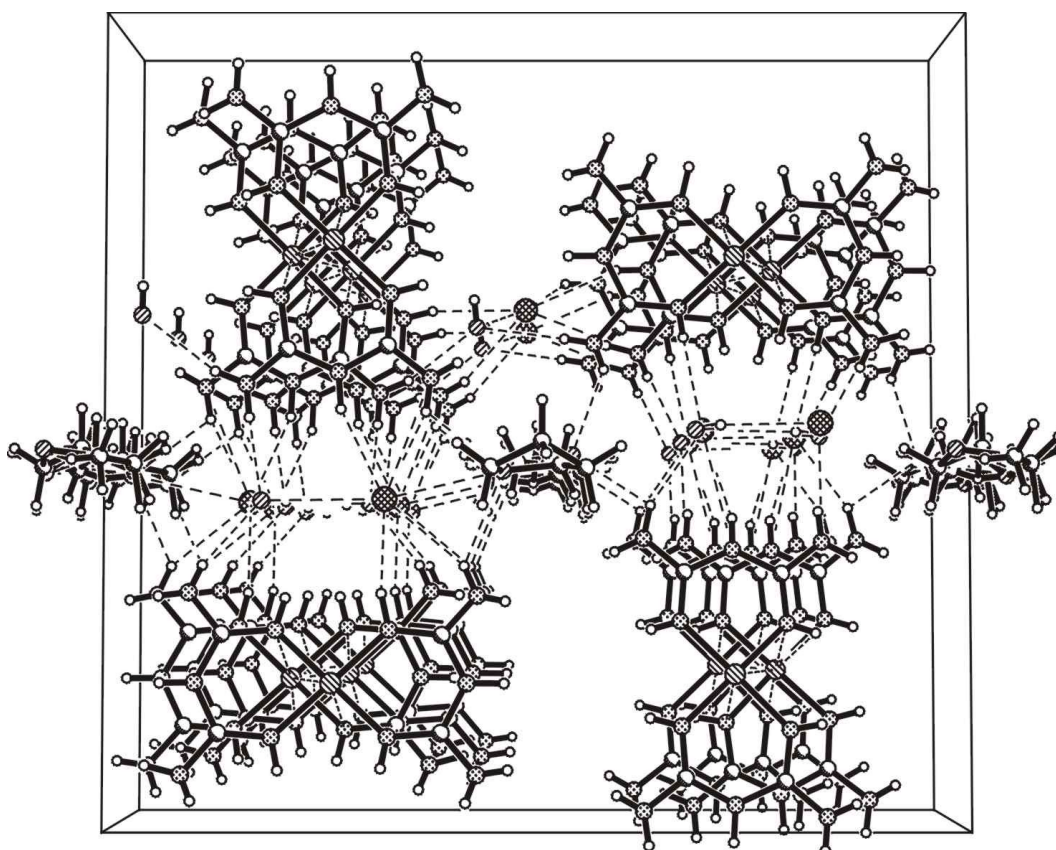


Abb. 3-4: Bild der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die bc-Ebene.

Da hier lediglich die Struktur des Kations für etwaige Templatsynthesen von Interesse ist wird auf weitere Einzelheiten nicht eingegangen.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{THF}$.

Cu(1)-N(1)	1.938(2)	Cu(2)-N(14)	1.952(2)	N(4)-Cu(1)-N(9)	179.71(10)
Cu(1)-N(6)	1.941(2)			N(16)-Cu(2)-N(11)	179.29(10)
Cu(1)-N(4)	1.945(2)	N(1)-Cu(1)-N(6)	179.66(10)	N(16)-Cu(2)-N(19)	88.74(10)
Cu(1)-N(9)	1.948(2)	N(1)-Cu(1)-N(4)	88.68(9)	N(11)-Cu(2)-N(19)	90.91(9)
Cu(2)-N(16)	1.927(2)	N(6)-Cu(1)-N(4)	91.66(10)	N(16)-Cu(2)-N(14)	92.13(9)
Cu(2)-N(11)	1.930(2)	N(1)-Cu(1)-N(9)	91.09(10)	N(11)-Cu(2)-N(14)	88.21(10)
Cu(2)-N(19)	1.935(2)	N(6)-Cu(1)-N(9)	88.57(9)	N(19)-Cu(2)-N(14)	178.99(10)

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird analog zum vorangegangenen Komplex mit dem schlechter löslichen Bariumnitrat durch Kochen unter Rückfluß in Wasser dargestellt. Es fällt aus der kalten Lösung aus und kann nach dem Lösen in DMSO aus der heiß übersättigten Lösung ebenfalls in Form rosafarbener, einkristalliner Nadeln gewonnen werden.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$.

Die Wasserstoffatome konnten direkt lokalisiert werden. Ihre Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0352$ und $wR2 = 0.0875$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 3-3 aufgelistet. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel können Tabelle 3-4 entnommen werden. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren und einer Darstellung der asymmetrischen Einheit mit allen Atombezeichnungen im Anhang in den Tabellen A-18 bis A-22 zu finden.

Tabelle 3-3: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Verbindung	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
Summenformel	$\text{C}_4 \text{H}_{16} \text{Cu} \text{N}_{12} \text{O}_7$	
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	407.83	
Temperatur /K	190(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	$a = 3.4803(5) \text{ \AA}$ $b = 11.2903(15) \text{ \AA}$ $c = 17.865(2) \text{ \AA}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 90.353(2)^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	701.97(17)	
Formeleinheiten/EZ	2	
Dichte (ber.) / $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	1.929	
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	1.624	
F(000)	418	
Kristalldimensionen / mm^3	0.66 x 0.08 x 0.04	
Meßbereich /°	2.13 - 28.25	
Indizes	$-4 \leq h \leq 4, 0 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	6296	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1652 [R(int) = 0.0275]	
Vollständigkeit bis $\theta=28.29^\circ$	94.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.7496	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	1652 / 0 / 151	
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.329	
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0352, wR2 = 0.0875$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0377, wR2 = 0.0884$	
Max. und Min. der Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.413 and -0.398	

Wie im vorgenannten Komplex sind auch in diesem Fall einige Daten ähnlicher Verbindungen bekannt. Vom Kupfer(II)-bis-biguanid-nitrat existieren bereits aus Weissenbergaufnahmen erhaltene Gitterdaten, allerdings konnte bislang noch keine Lokalisation von Atomen im Kristall veröffentlicht werden. In der erwähnten Kristallstrukturuntersuchung wurden außerdem trotz ähnlicher analysierter Konstitution stark abweichende Gitterkonstanten und eine andere Raumgruppe gefunden, was zumindest auf polymorphe Formen hinweist.^[89] Im Vergleich zum oben beschriebenen Dichlorid ist hier die Neigung der Biguanid-Liganden von der CuN_4 -Ebene mit 8.1° geringfügig größer.

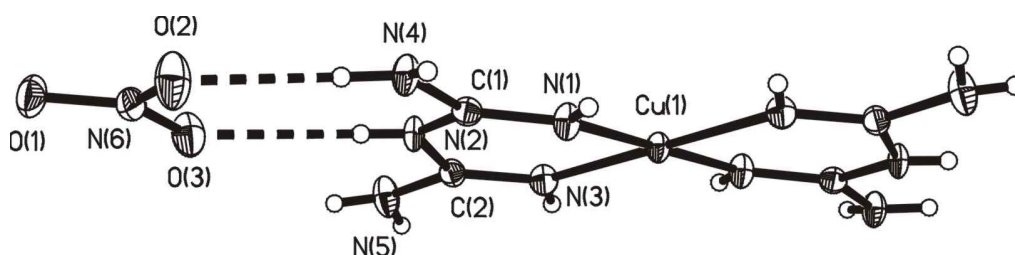


Abb. 3-5 Kation-Anion-Aggregat von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Atombezeichnungen (Ellipsoiddarstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristallpackung ist auch hier von einer Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen zum Anion und Wassermolekülen bestimmt. Sie verbinden Stapel aus Kationen-Einheiten (Cu – Cu Abstand: 3.48 Å)

Tabelle 3-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(1)	1.935(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)#1	91.70(10)
Cu(1)-N(3)	1.967(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	88.30(10)

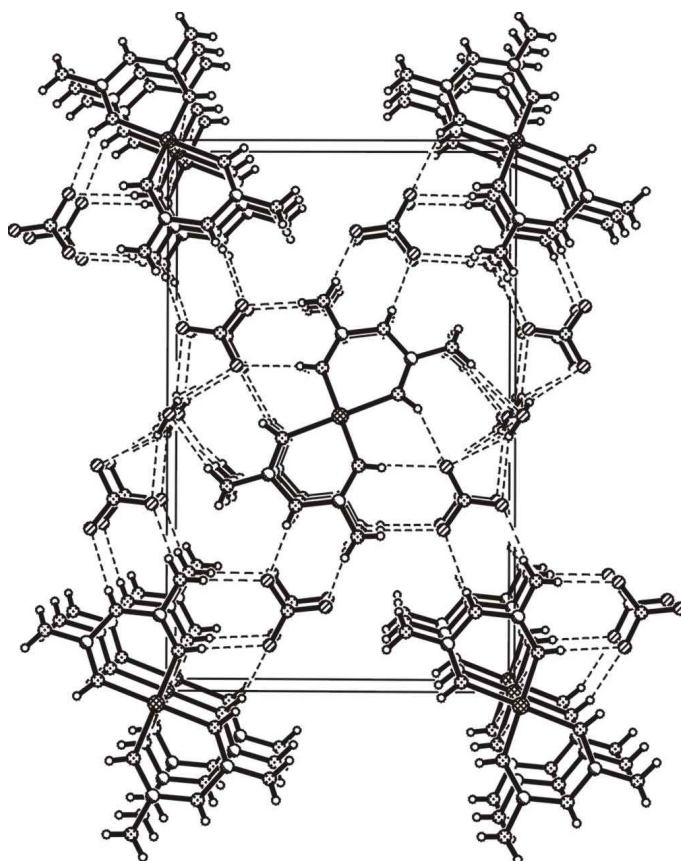
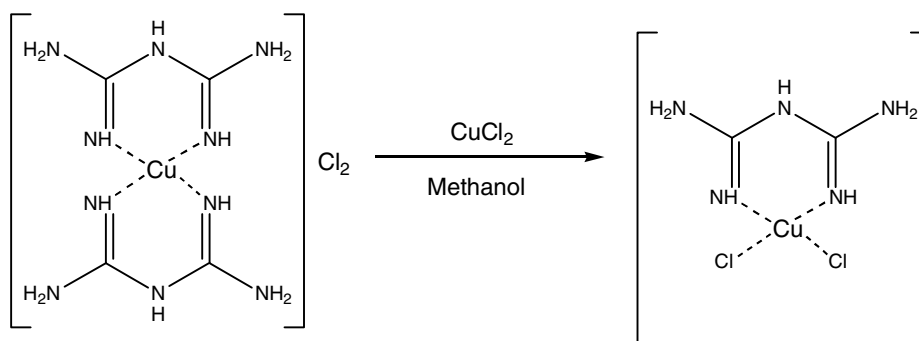


Abb. 3-6: Kristallpackung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Blick auf die bc-Ebene.

3.3.1.3 Erzeugung von Biguanid-Cu 1:1-Komplexen für die Templatsynthese

Die Synthese von Kupfer(II)-biguanid-Komplexen mit nur einem Biguanid-Liganden wurde *in situ* durchgeführt. In Methanol bildet sich aus der violetten Lösung des disubstituierten Komplexes $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ mit grüner Kupfer(II)-Chloridlösung eine tiefblaue Lösung aus der binnen Minuten hellblauer Feststoff ausfällt.

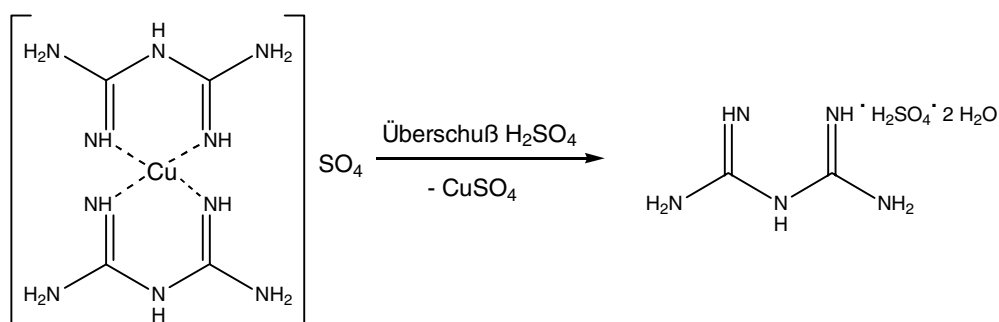


Dieses chemische Verhalten und ESI-massenspektrometrische Untersuchungen deuten auf die Bildung des nur einfach mit Biguanid koordinierten Kupfer(II)-Chlorides hin. Andere Referenzen beschreiben gleiche Farbumschläge für die Bildung des gleichen

Komplexes durch pH-Variation.^[68,90,91] Ähnliche Liganden wie N,N-Dimethylbiguanid (Metformin) lassen einfacher die Bildung der erwünschten Komplexe bei neutralen Bedingungen unter Dimerisierung zu. Die so gebildeten Kristalle haben ebenfalls eine intensive blaue Färbung.^[92] Der Feststoff selbst ist gut in DMSO löslich, vermag dort jedoch nicht mit dem Diketon zum Pyrimidin zu reagieren (vgl. Kapitel 3.3.3).

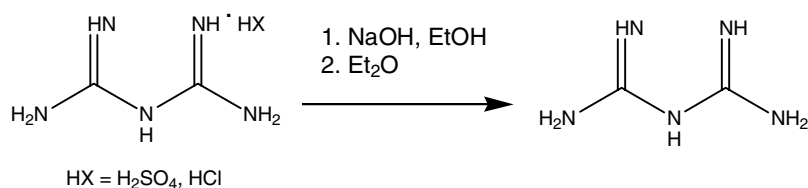
3.3.1.4 Biguanid-sulfat^[66,67]

Um die freie Base des Biguanid herzustellen muß aus dem oben genannten Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat durch mehrfaches, mühevolleres Umkristallisieren aus Schwefelsäuren abnehmender Konzentration bis hin zu destilliertem Wasser das Biguanid-sulfat-hydrat hergestellt werden. Dieses wird danach im Trockenschrank vom Kristallwasser befreit. Die Ausbeute hier ist ebenfalls schwankend und überschreitet die 10%-Marke nur wenig.^[66] Eine neue Variation aus der Synthese in Phenol und der Isolation über den Kupfersulfat-Komplex mit einer Gesamtausbeute von 37% ist ebenfalls beschrieben.^[67]



3.3.1.5 Biguanid nach Karipides^[69]

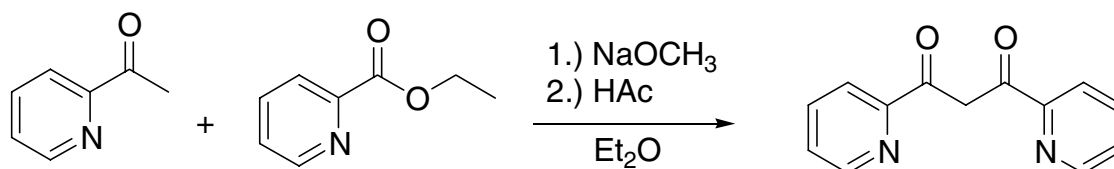
Biguanid als freie Base wird aus den mineralischen Salzen nach einer Vorschrift für das Sulfat von Karipides et al. durchgeführt. Dabei wird in methanolischer Lösung mit einem Überschuß NaOH die freie Base generiert und nach abritzen der Natriumsalze mit Hilfe von Diethylether gefällt. Die Ausbeuten sind sowohl für das Chlorid als auch für das Sulfat fast quantitativ, wie durch spektrophotometrische Titration in Methanol oder wäßrigem Medium nachgewiesen werden kann.



3.3.2 Synthese von Vorstufen - 1,3-difunktionelle Kupplungskomponenten

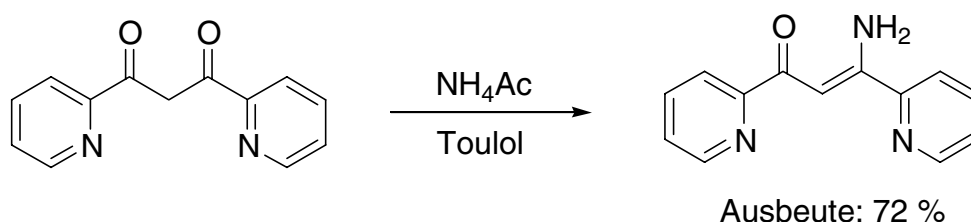
3.3.2.1 Darstellung von 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in Anlehnung an Levine/Sneed ^[93]

In Anlehnung an eine Veröffentlichung von Levine/Sneed ^[93], wurde eine Suspension von Natriummethanolat in absolutem Diethylether vorgelegt und dann die einzelnen Komponenten (Pyridin-2-carbonsäureethylester und 2-Acetylpyridin) hinzugegeben. Dabei wird ohne Isolation des intermediär entstehenden Natrium-1,3-dipyridin-2-yl-propan-1,3-dionat gearbeitet. Das bei der Hydrolyse mit Essigsäure ausfallende 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion wird mit Diethylether extrahiert und aus der getrockneten Lösung bei 5° C als beiger Feststoff erhalten.



3.3.2.2 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon

Analog einer Vorschrift zur Darstellung anderer Enaminone konnte 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon hergestellt werden. ^[57] In Toluol bilden sich nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß dabei Spuren des 2-methylsubstituierten Pyrimidin, jedoch auch große Mengen an 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon, das ebenfalls eine potentielle Vorstufe zur Heterocyclensynthese darstellt. ^[94]



Das in analysenreiner Form erhaltene Produkt fiel in Form farbloser Kristalle aus, die röntgenographisch untersucht wurden. (s. Anhang A-2)

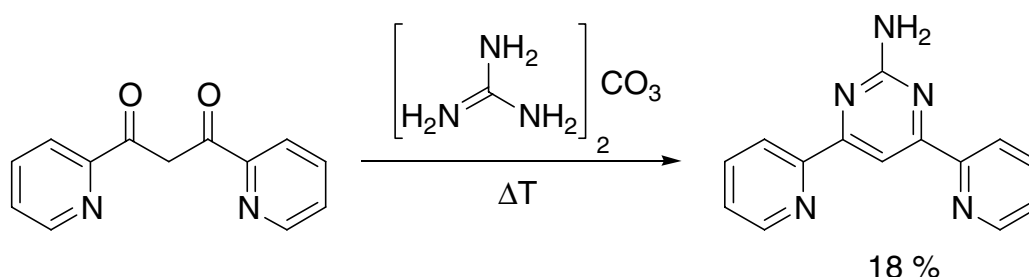
3.3.3 Kupplungen und Heterocyclensynthesen

In zahllosen Varianten wurde der Versuch unternommen, 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidine mit Substituenten in 2-Position zu synthetisieren. Dabei kamen sowohl Anlehnungen an Vorschriften zur Synthese von Pyrimidinderivaten in Lösung, sowie in Suspension^[94-103] oder mit vollständigem Verzicht auf Lösungsmittel zum Einsatz.^[104-113]

Die Kupplungsreaktion der freien Base sollte im letzteren Fall unter Argon durchgeführt werden um die Reaktion des Guanidins mit Kohlendioxid aus der Luft zu verhindern.

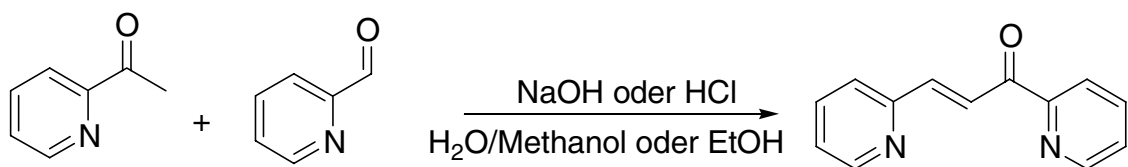
3.3.3.1 2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin aus 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion

Das 2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin konnte in einer 2-stufigen Reaktionssequenz dargestellt werden. Sie kombiniert zwei sonst unabhängig verwendete Reaktionsschritte.^[53,113] Zum einen die oben beschriebene Synthese des heterocyclisch substituierten 1,3-Diketons und dessen bislang für nicht durchführbar gehaltene Kondensation mit einem Guanidinderivat ohne größere Mengen an Hilfebase.^[58,114,115]



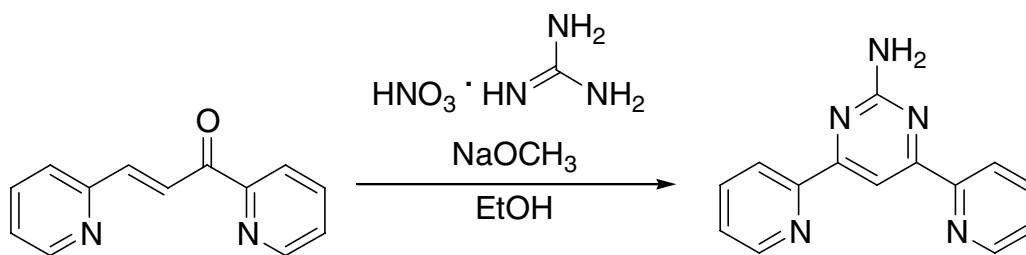
Damit ergibt sich über beide Stufen eine Ausbeute von 12 %.

Bislang war die Substanz in zwei Stufen nur über die mühevollen Synthese des Chalkons und dessen z. T. basenkatalysierten Kupplung zum Pyrimidin mit Hilfe von Guanidin oder dessen mineralischen Salzen zugänglich. Die nebenproduktreiche Synthese des Chalkons in Natronlauge ist seit 1955 mit etwa 40 % Ausbeute, andere Synthesen nach „Standardmethoden“ mit ähnlichen Ausbeuten beschrieben. Neuere Veröffentlichungen erwähnen die Ausbeute und Herstellung der Vorstufe gar nicht, oder sie wird säurekatalysiert wie im Fall eines aktuell veröffentlichten Patents mit 29% beschrieben.^[58,116,117]



Ausbeute 40-50 bzw. 29 %

Die Darstellung des Pyrimidinderivates wird nur in einer kurzen Mitteilung angedeutet. Genaue Angaben zur Durchführung werden dort nicht gemacht. ^[58]

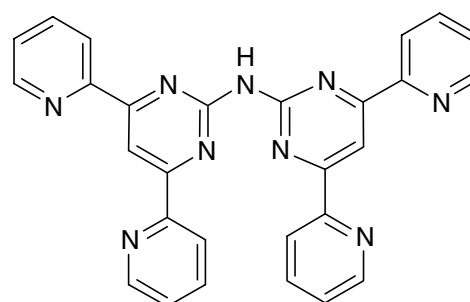


Ausbeute ca. 40 %

Insgesamt konnte die Ausbeute aus käuflichen Edukten zwar mit dem neubeschrittenen Weg nicht gesteigert, der Syntheseaufwand jedoch drastisch verringert werden. Zudem sollte ein Scale-up hier, im Gegensatz zu den oben genannten Reaktionen die zum Teil aufwendiger Kühlung bedürfen, einfacher sein.

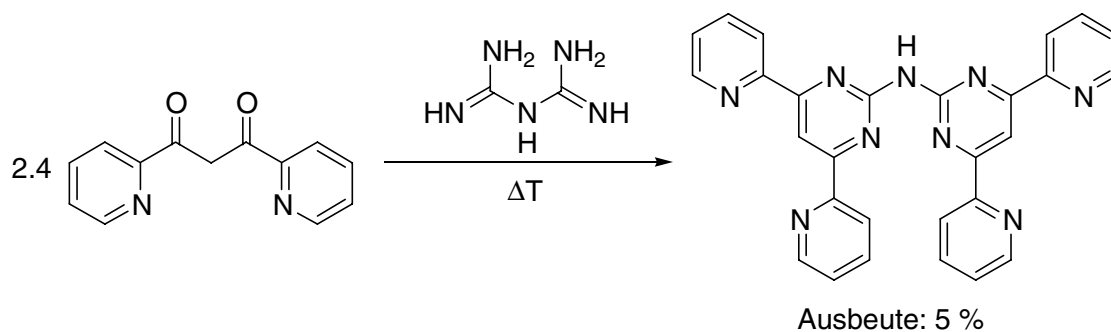
3.3.3.2 N, N-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (L¹) - Synthese und Kristallstruktur

Die Synthese dieser Verbindung gelingt auf mehreren Wegen. Der Nachweis im Speziellen wurde meist massenspektroskopisch durch MALDI-MS erbracht, jedoch konnte nicht immer eine gute Isolierung der Substanz erreicht werden. So wurden Versuche zur Templatsynthese mit in situ gebildetem Kupfer(II)-



biguanid-chlorid in Methanol mit verschiedenen Mengen an Triethylamin als Hilfebasis unternommen. Der durch MALDI-Massenspektrometrie nachweisbare Kupfer(II)-Komplex konnte jedoch isoliert werden. Ähnliche Probleme traten beim Einsatz der auch später verwendeten Edukte mit Phenol als Lösungsmittel auf. Hier konnte ebenfalls keine ausreichende Reinigung erzielt werden. Zum Syntheserfolg führte schließlich die im

Folgendes beschriebene Arbeitsmethode. Diese bislang günstigste Syntheseroute geht vom freien Biguanid und dem Diketon 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion aus. Die Reaktion wird dann in der Schmelze des Diketons durchgeführt.



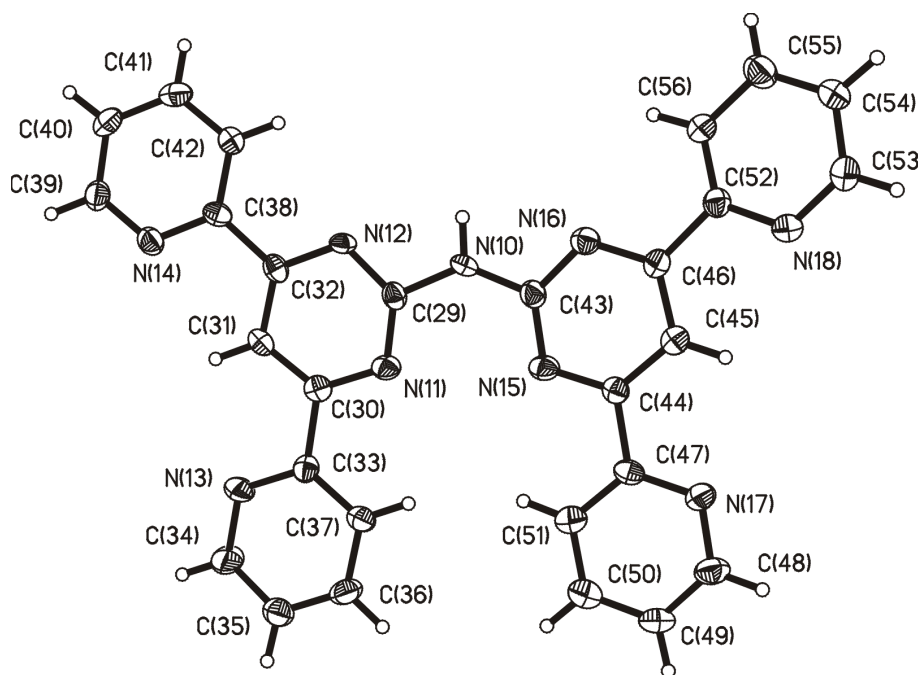
Die erhaltene Ausbeute an analysenreinen farblosen Kristallen, die auch zur Strukturaufklärung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse genutzt werden konnten, war allerdings nur sehr gering. Dennoch konnten zur Charakterisierung NMR-Spektroskopie und HR-EI-Massenspektrometrie herangezogen werden. Weitere koordinationschemische Untersuchungen sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

L¹ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Pn.

Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0633$ und $wR2 = 0.1624$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von **L¹** sind in Tabelle 3-5 aufgelistet. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren und einer Darstellung der asymmetrischen Einheit im Anhang in den Tabellen A-23 bis A-27 zu finden.

Tabelle 3-5: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von *N*, *N*-Bis(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin **L**¹.

Verbindung	L ¹	
Summenformel	C ₂₈ H ₁₉ N ₉	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	481.52	
Temperatur /K	293(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Pn	
Gitterkonstanten	a = 9.6195(12) Å	α = 90°
	b = 7.5699(9) Å	β = 95.878(2)°
	c = 30.949(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen / Å ³	2241.8(5)	
Formeleinheiten/EZ	4	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.427	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.091	
F(000)	1000	
Kristalldimensionen /mm ³	0.30 x 0.14 x 0.08	
Meßbereich /°	2.16 - 24.72	
Indizes	-11 ≤ h ≤ 6, 0 ≤ k ≤ 8, -36 ≤ l ≤ 35	
Gemessene Reflexe	12683	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5134 [R(int) = 0.0545]	
Vollständigkeit bis θ=28.29°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.7448	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	5134 / 2 / 677	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.086	
R-Werte für I > 2σ (I)	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1624	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1689	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.284 and -0.345	

Abb. 3-7: Molekulare Struktur und Nummerierung von **L**¹ (Molekül 2). Der Übersichtlichkeit halber ist nur eines von zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, in Ellipsoiddarstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, dargestellt.

Die Elementarzelle von L^1 enthält vier Formeleinheiten. In Abb. 3-7 ist die Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen, jedoch konformativ ähnlichen Moleküle aus der asymmetrischen Einheit wiedergegeben. Alle in den Molekülen vorhandenen Heteroaromaten sind wie erwartet planar und weisen auch sonst keine erwähnenswerten Abweichungen auf. Die Orientierung der peripheren Pyridin-Ringe ist in allen Fällen *trans*, jedoch variiert das Ausmaß der Torsion. In Molekül 1 liegen die Verdrillungen bei 1.5° , 7.21° , 10.75° und 26.21° relativ zum zentralen Dipyrimidinylamin-Teil. Bei Molekül 2 sind die größten Abweichungen von der Coplanarität mit dem Dihetarylamin-Grundgerüst 12.0° und 4.22° . Die mittlere Abweichung der Atome von der Molekülebene aller an der jeweiligen Zentraleinheit beteiligten 16 Atome beträgt 0.0164 bzw. 0.0469 \AA .

Ein Hinblick auf die Koordinationschemie wichtiges Detail ist die annähernde Planarität der NH-Gruppe. Dieses Verhalten ist bereits für elektronenreiche Diheteroarylamine wie Di(pyridin-2-yl)amin ^[118-120], aber vor allem für substituierte und unsubstituierte Dipyrimidinylamine und ihre Kupferkomplexe beschrieben. ^[67,121]

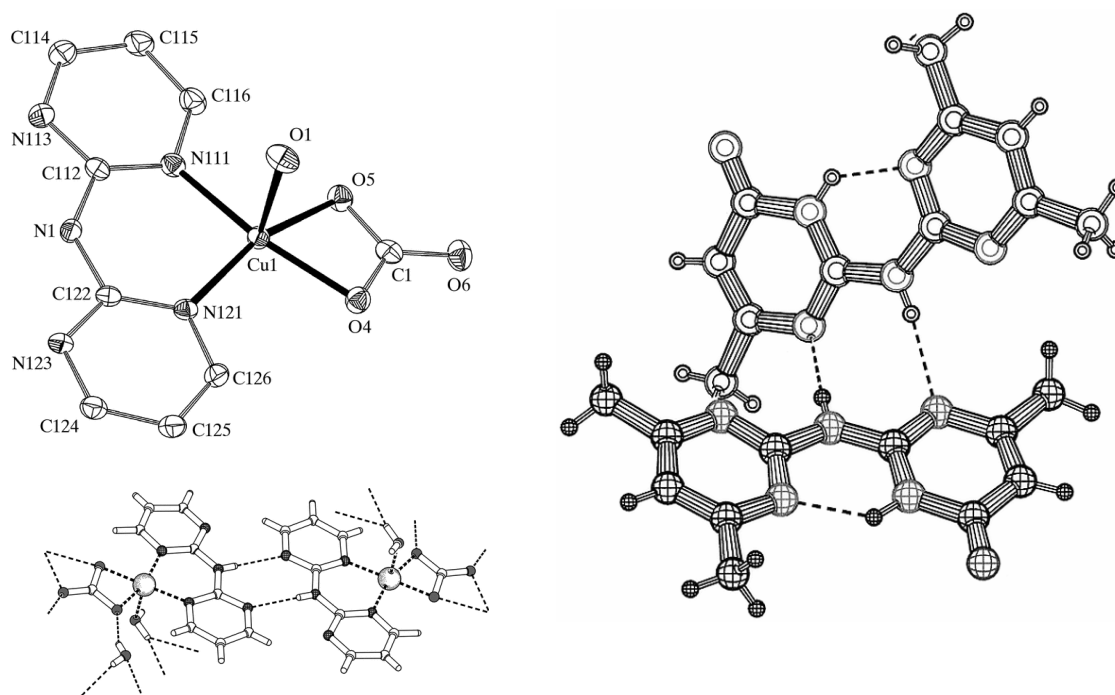


Abb. 3-8: Molekulare Struktur von vergleichbaren Liganden mit amino-verbrückten Heterocyclen. ^[121, 67]

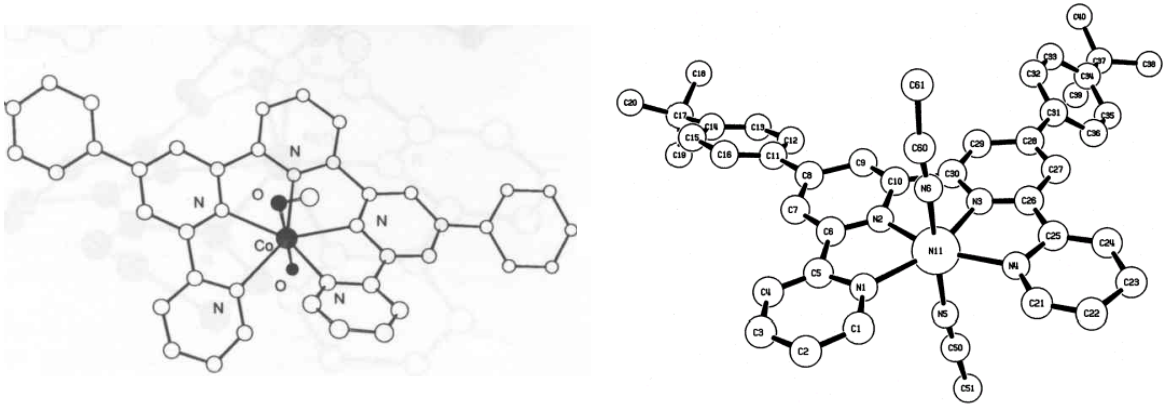


Abb. 3-9: Molekulare Struktur eines Cobalt(II)- und eines Nickel(II)-Komplexes von mit L^1 vergleichbaren Liganden mit N_4 bzw. N_5 -Koordinationsmöglichkeit. ^[122-126]

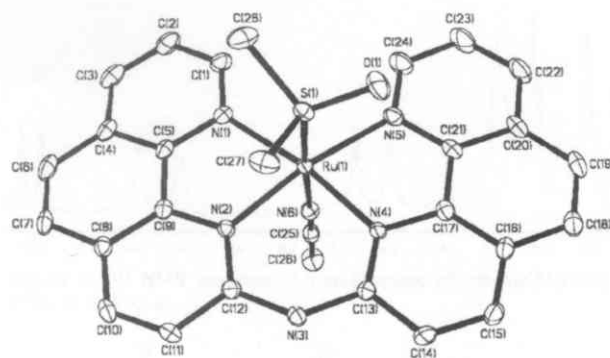


Abb. 3-10: Rutheniumkomplex eines Liganden mit N_4 -Koordinationsmöglichkeit und deprotonierbarer NH-Gruppe. ^[127]

3.3.4 Synthese von Amidliganden

Die Topologie von L^{2-4} ist verwandt mit der von L (s. Kapitel 1.4), jedoch sind 2 Pyridylstickstoffdonoren durch Amid-N-Donoren ersetzt. Anders als L werden die Verbindungen nicht mit Hilfe metallorganischer Kupplungsreagenzien dargestellt. Die im Folgenden ‚Amidliganden‘ genannten Verbindungen L^2 , L^3 und L^4 wurden in einer jeweils vierstufigen Synthese erhalten. Limitierender Faktor dieses Verfahrens, der bei der Synthese von L^4 merklich zum Tragen kommt, ist die Reaktionsmöglichkeit der Diaminedukte zu Heterocyclen. Dabei entstehen Perimidine beim Einsatz von 1,8-Diaminonaphthalin oder, wie bei L^4 , Benzimidazol (Abb. 3-12). Die ersten drei Schritte der Synthese sind für alle Liganden identisch.

Auch ist allen Liganden gemein, daß die Amidbindungen mit dem Kupplungsreagenz CDI geknüpft werden. ^[128,129]

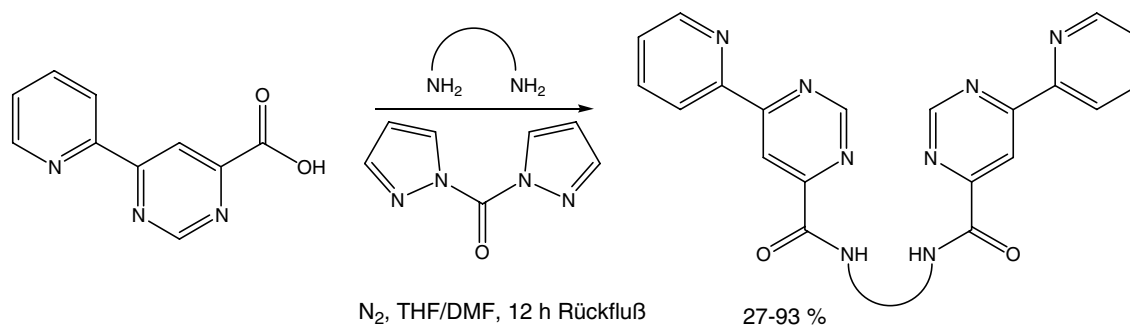


Abb. 3-11: Kupplung von 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure und Diaminen zu Amidliganden.

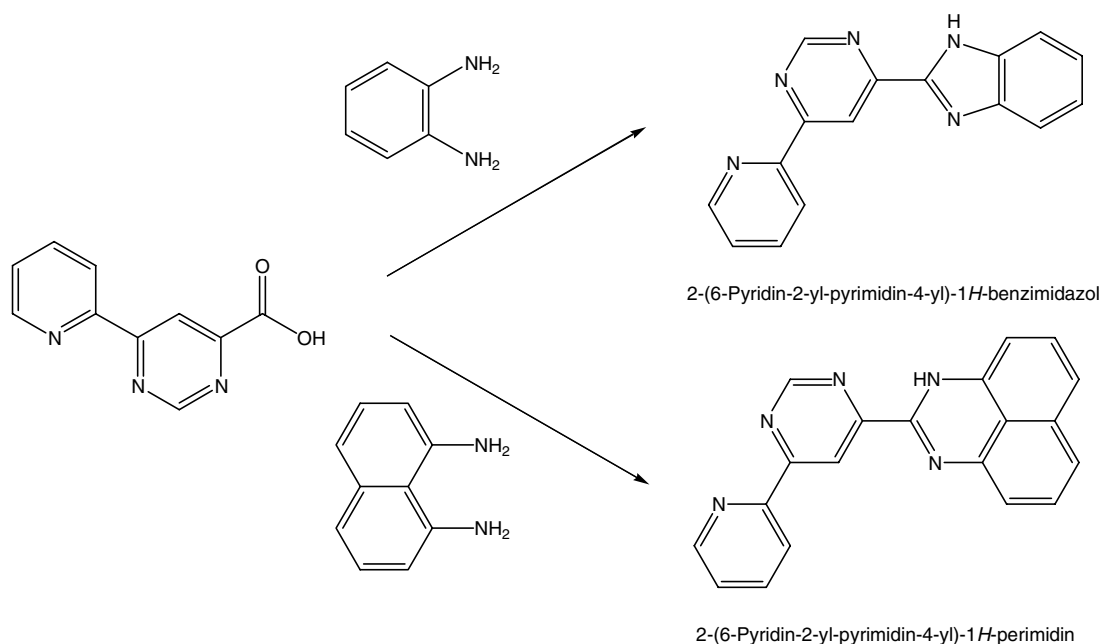
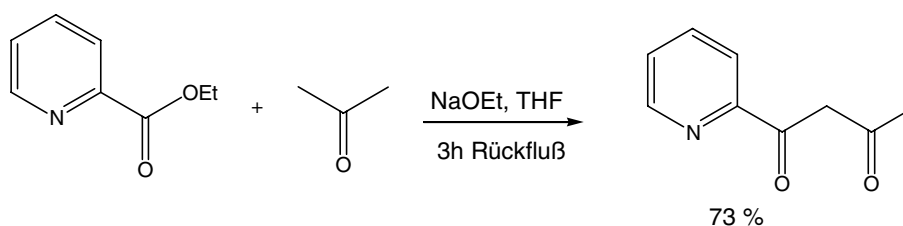


Abb. 3-12: Neben- bzw. Hauptprodukte bei Verwendung aromatischer Diamine.

3.3.4.1 Synthese der Vorstufen

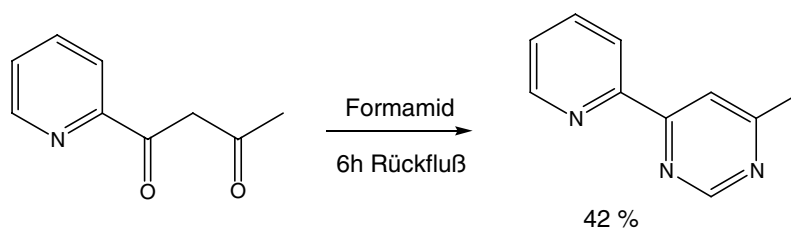
3.3.4.1.1 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion

1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion wurde aus Pyridin-2-carbonsäureethylester und Aceton als Methylenkomponente durch *Claisen-Kondensation* in einer Ausbeute von 73% dargestellt. Eine weitere Route zur Herstellung hatte Micko bereits 1897 beschrieben, dabei wurden jedoch große Mengen an Benzol eingesetzt. So wurde lediglich die Aufarbeitung durch Vakuumdestillation an diese Vorschrift angelehnt, was schließlich zu einer guten Ausbeute führte. ^[130]



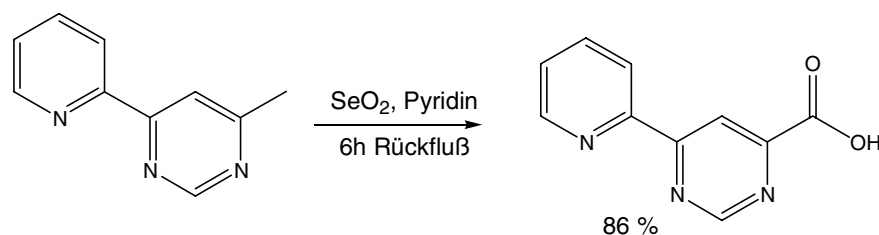
3.3.4.1.2 4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin

Die Vorstufe zur Carbonsäure, das 4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin, wurde wie von Lafferty und Case beschrieben durch Kondensation des β -Diketons mit Formamid (*Bredreck-Synthese*) ohne weiteres Lösungsmittel erhalten. ^[53] Durch eine Modifikation dieser Methode, nämlich der Aufarbeitung durch Destillation und Säulenchromatographie, konnte es in einer erheblich besseren Ausbeute von 42% (Lit.: 25%) isoliert werden.



3.3.4.1.3 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure

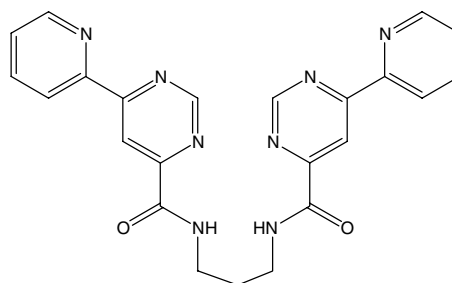
Die Oxidation der Methylgruppe mit Selendioxid ergab die bis dahin unbekannte 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure in 86% Ausbeute. Klassische Durchführung der Carbonsäuredarstellung aus Alkanen mit Kaliumpermanganat als unbedenklicherem Ersatzstoff für die eingesetzten Selenverbindungen resultierten in manganhaltigen Produktfraktionen und kleinerer Ausbeute.



3.3.4.2 Produkte der Amidkupplung

3.3.4.2.1 L^2 – Synthese und Kristallstruktur

L^2 wurde durch die Reaktion von 2 Äquivalenten 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbon-säure mit 1,3-Diaminopropan mit Hilfe von CDI (1,1'-Carbonyldiimidazol) als Amidkupplungs-reagenz dargestellt. Nach Säulenchromato-graphie an Kieselgel wurde ein analysenreiner weißer Feststoff in 93%iger



Ausbeute erhalten. Die Verbindung konnte durch $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und massenspektrometrische Verfahren sowie Mikroanalyse charakterisiert werden. Im IR-Spektrum zeigt L^2 scharfe Amid(I)- $\text{C}=\text{O}$ - und Amid-NH-Banden bei 1675 cm^{-1} bzw. 3331 cm^{-1} . Die starke Amid- $\text{C}=\text{O}$ IR-Bande wird in Komplexen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was eine Koordination durch die in dem Fall deprotonierten Amidstickstoffatome bestätigt (vgl. Kapitel 4.3).

Aus Resten einer Lösung für kinetische Studien in DMSO (s. Kapitel 6.1.6) konnten nach einigen Wochen kleine, farblose Kristalle zur röntgenographischen Untersuchung erhalten werden.

L^2 kristallisiert mit einem fehlgeordneten DMSO als Gastmolekül ($\text{L}^2\cdot\text{DMSO}$) im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P4}_3 2_1 2$ (Nr. 96). Die Temperaturfaktoren

der Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0625$ und $wR2 = 0.1388$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von **L²-DMSO** sind in Tabelle 3-6 aufgelistet. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren und einer Darstellung der asymmetrischen Einheit mit allen Atombezeichnungen im Anhang in den Tabellen A-28 bis A-32 zu finden.

Tabelle 3-6: *Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von L²-DMSO.*

Verbindung	L ² -DMSO	
Summenformel	C ₂₃ H ₂₀ N ₈ O ₂ , C ₂ H ₆ S O	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	518.60	
Temperatur /K	103(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P4 ₃ 2 ₁ 2	
Gitterkonstanten	a = 9.9603(4) Å b = 9.9603(4) Å c = 24.7060(16) Å	α=β= γ = 90°
Zellvolumen / Å ³	2451.0(2)	
Formeleinheiten/EZ	4	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.405	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.178	
F(000)	1088	
Kristalldimensionen /mm ³	0.30 x 0.23 x 0.23	
Meßbereich /°	2.20 - 30.51	
Indizes	-9≤h≤10, 0≤k≤14, 0≤l≤35	
Gemessene Reflexe	21296	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3748 [R(int) = 0.0574]	
Vollständigkeit bis θ=28.29°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.8952	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	3748 / 0 / 229	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.057	
R-Werte für I > 2σ(I)	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1388	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0977, wR2 = 0.1640	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.521 and -0.268	

In der Elementarzelle von $L^2 \cdot DMSO$ befinden sich vier Formeleinheiten der Verbindung.

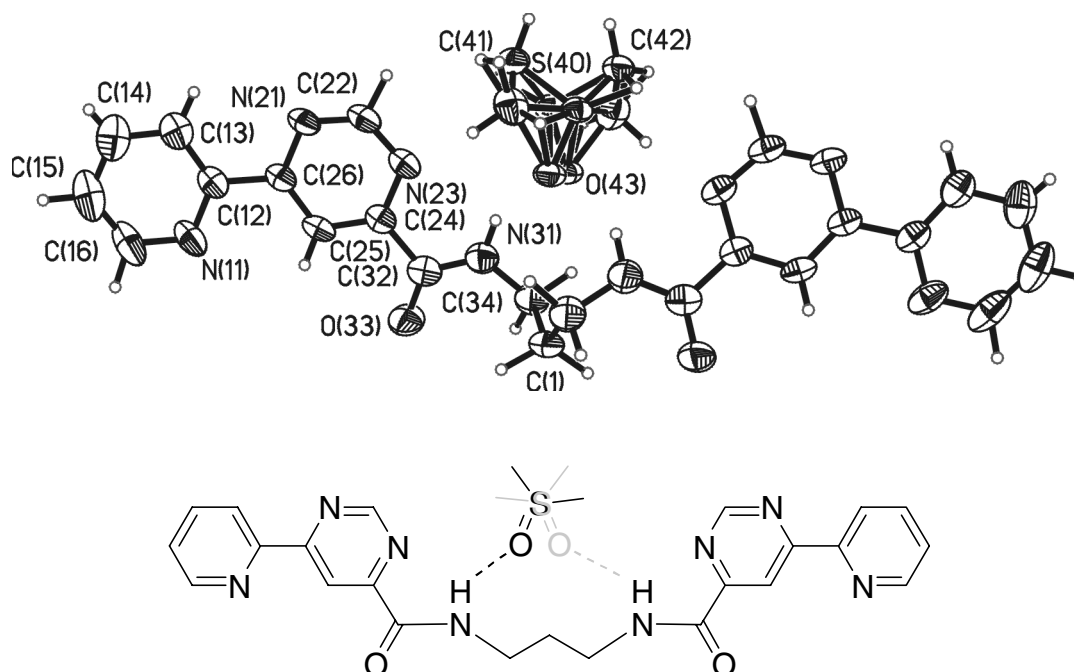


Abb. 3-13: Molekulare Struktur mit Nummerierung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, oben) und Strukturformel (unten) von $L^2 \cdot DMSO$.

Der Ligand liegt hier in gestreckter Form vor. Er fungiert als „Rezeptor“ für das eingeschlossene Lösungsmittel. Dabei koordinieren die Wasserstoffe der Amid-Stickstoffatome abwechselnd durch eine Bindung das gleichmäßig auf zwei Positionen fehlgeordnete Molekül DMSO ($O_{DMSO}-N_{Amid} = 2.684 \text{ \AA}$). Dieses liegt etwas abseits zweizähligen Achse durch C(1) über diesem Brückenatom. Wie bereits vom ähnlichen **L** bekannt ist, stehen die Pyridin- und Pyrimidinringe *transoid* mit einem Winkel von 1.4° . Das Amid-N und der benachbarte Pyrimidinstickstoff sind koplanar *cis*-orientiert, was die Existenz der einzigen intramolekularen Wasserstoffbrücke ($N_{Pym}-N_{Amid} = 2.692 \text{ \AA}$) nahe legt. Die Carbonylgruppe ist 10.7° aus der Ebene des angrenzenden Pyrimidinringes gedreht. Stärkere Abweichungen von planarer Anordnung finden sich im Bereich der Propylenbrücke. Während die äußeren Brückenatome noch mit kleinen Diederwinkeln von 5.65° gebunden sind, ist die Abweichung des mittleren Kohlenstoffatoms von der durch die Amidgruppe aufgespannte Ebene rund 85° . Der zentrale Bindungswinkel in der Propylenbrücke des Liganden beträgt $114.2^\circ(C(34)-C(1)-C(34A))$.

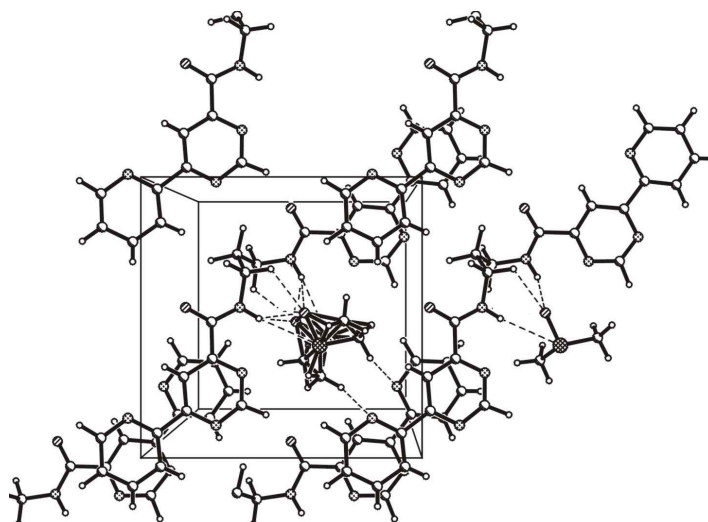
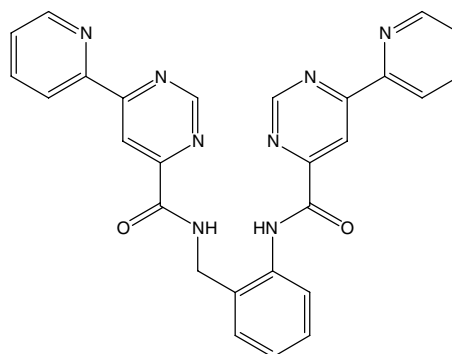


Abb. 3-14: Kugel-Stab-Darstellung der Kristallpackung. Blick auf die ab-Ebene.

Im Kristall liegen Stapelwechselwirkungen zwischen den L^2 -Molekülen in Kettenform vor (Pyridin-Pyrimidin-Abstand: 3.656 Å).

3.3.4.2.2 L^3 - Synthese und Kristallstruktur

Ähnlich wie die vorgenannte Verbindung, jedoch in niedrigerer Ausbeute (27%), war unter Verwendung von 2-Aminobenzylamin auch L^3 zugänglich. Dieser Ligand konnte ebenfalls umfassend charakterisiert werden. Die scharfen, IR-Banden liegen hier bei 1672 cm^{-1} (Amid(I)-C=O-) und 3312 cm^{-1} (Amid-NH-). Durch wiederholtes Umkristallisieren aus warmen Dichlormethan/Methanol-Gemischen konnte L^3 in Form von farblosen Einkristallen erhalten werden.



L^3 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0460$ und $wR2 = 0.0998$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von L^3 sind in Tabelle 3-7 aufgelistet.

Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren im Anhang in den Tabellen A-33 bis A-37 zu finden.

Tabelle 3-7: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von L^3 .

Verbindung	L^3	
Summenformel	$C_{27} H_{20} N_8 O_2$	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	488.51	
Temperatur /K	293(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 6.7791(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.724(4) Å	$\beta = 92.863(5)^\circ$
	c = 15.535(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen / Å ³	2284.9(8)	
Formeleinheiten/EZ	4	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.420	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.095	
F(000)	1016	
Kristalldimensionen /mm ³	0.41 x 0.10 x 0.01	
Meßbereich /°	1.87 - 25.00	
Indizes	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	13510	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4008 [R(int) = 0.0638]	
Vollständigkeit bis $\theta = 28.29^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.7451	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	4008 / 0 / 414	
Verwendete Reflexe	2543	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.020	
R-Werte für I > 2σ(I)	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0998	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0882, wR2 = 0.1181	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.216 and -0.206	

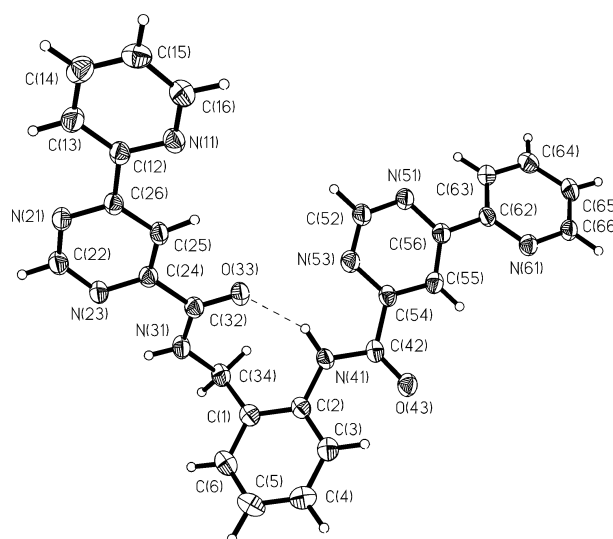


Abb. 3-15: Molekulare Struktur und Nummerierung von L^3 .

Die Elementarzelle enthält vier symmetrieabhängige Moleküle von L^3 , deren Struktur aus Abb. 3-15 ersichtlich ist. Während intramolekulare π - π -Stapelwechselwirkung nicht beobachtet werden kann, bestimmen mehrere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen die Konformation des Moleküls. Das Anilid-N-H bindet mit einem Abstand von 2.838(3)Å an das Benzylamid-O. Zwischen den Pyrimidinringen und den angrenzenden Amidgruppen ist eine Koplanarität zu beobachten, wobei beide Amid-N-H Gruppen relativ zum Pyrimidin-N *cis*-orientiert sind, was eine Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken nahelegt ($N_{\text{Pym}}-N_{\text{Amid}} = 2.658(3)\text{Å}$). Diese Konformation ist auch beim sterisch weniger anspruchsvoll substituierten Verbindungen mit diatomarer Brücke zu beobachten.^[131] Beide peripheren Pyridine sind *trans* zum benachbarten Pyrimidin-Stickstoff orientiert. Sie sind jedoch relativ frei beweglich, wobei der anilid-seitige Ring zum Pyrimidin fast coplanar (4.68°), der andere um 161.79° (Diederwinkel N(61)-C(62)-C(56)-N(51)) gedreht ist. Die Orientierung zweier Ligandenmoleküle zueinander wird durch eine weitere, intermolekulare Wasserstoffbrücke in L^3 bestimmt, welche O(43) aus der Anilid-Gruppe mit dem Wasserstoff der Benzylamin-Funktion (N31) verbindet (Abstand ($D\dots A = 2.919(3)\text{Å}$). Zudem sind intermolekulare π - π -Stapelwechselwirkungen mit Abständen von 3.5-3.8Å für die Kristallpackung mehrerer L^3 -Moleküle relevant. (s. Abb. 3-16)

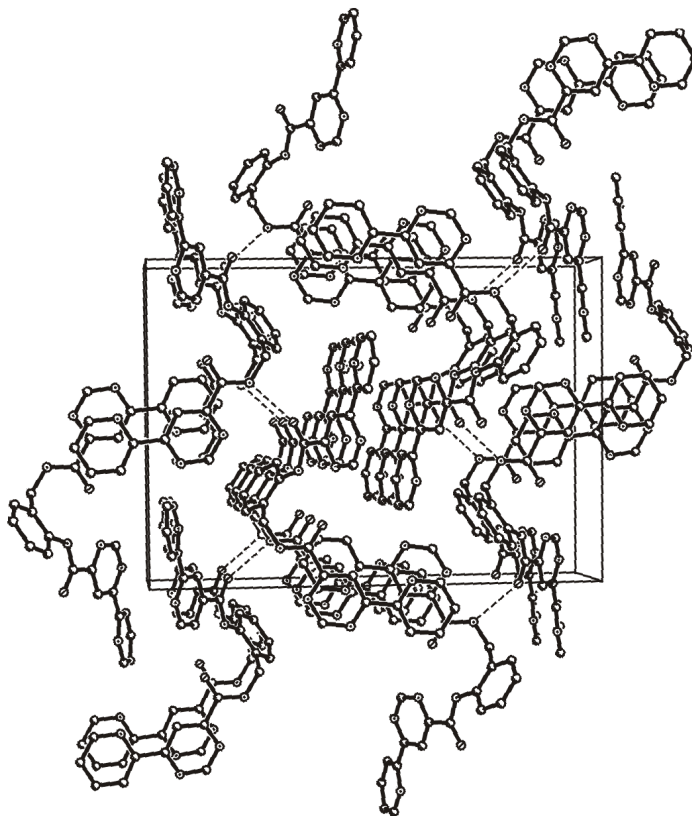
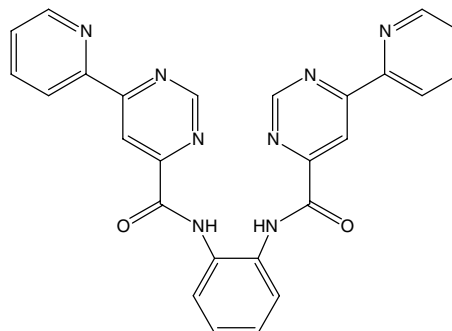


Abb. 3-16: Packung von L^3 , Blick in Richtung *a*-Achse.

3.3.4.2.3 Synthese von L⁴

Analog zu den vorangegangenen Fällen ist auch L⁴ darstellbar. Der Ligand konnte in einer Rohausbeute von 49 % durch den Einsatz von 1,2-Phenylendiamin erhalten werden. Als Nebenprodukt mit einem Anteil von ca. 15-20 % (Abschätzung aus spektrophotometrischen und massenspektrometrischen Untersuchungen) entsteht hier vor allem wie nach *Philipps* ^[132]



erwartet 2-(6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-yl)-1H-benzimidazol, welches dem sonst farblosen Produkt einen curryfarbenen Ton verleiht. Kleine Mengen analysenreiner Substanz wurden aus 1mM Lösung in DMSO durch Kristallisation erhalten. Röntgenographische Untersuchungen konnten jedoch nicht durchgeführt werden.

Diese Synthese demonstriert die breite Anwendbarkeit des Synthesekonzeptes. ^[133,134]

4 Synthese und Struktur von Metallkomplexen

Die mononuklearen Spezies aller behandelten Liganden sind Komplexe, die ausschließlich das strukturbestimmende Metallion M_S enthalten. Unterstrichen wird das durch die, aus der weitestgehend planaren N_4 -Koordination bedingte, geringe oder fehlende Aktivität bei funktionellen Untersuchungen (s. Kapitel 5). Außerdem ergeben sich in den meisten Fällen auch charakteristische chemische und spektroskopische Eigenschaften durch die spezielle Koordinationsumgebung an dieser Stelle.

Die Verfolgung und auch der Nachweis der Bildung von polynuklearen Komplexen ist, wie schon vom Liganden **L** (s. Kapitel 1.4 ^[39-42,135]) bekannt ist, schwieriger.

Zum Teil entziehen sich die Verbindungen durch Schwerlöslichkeit, andererseits aber auch durch gewisse Labilität z. B. bei massenspektrometrischen Untersuchungen einigen Methoden der Analyse. In besonderen Fällen gelang jedoch auch die Kristallisation und damit ein Erklärungsansatz durch die Röntgenstrukturanalyse.

4.1 Self-assembly von *dppm*- Cu^{2+} -Komplexen

Die Selbstorganisation von verschiedensten Komponenten zu einem supramolekularen Aggregat ist von vielen Faktoren abhängig. ^[136] Ein Aspekt bei der Untersuchung von Self-assemblies aus Liganden mit kinetisch weniger stabiler Metallionen sind hohe Konzentrationen. Durch sie wird die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes auf die des Produktes verlagert. Weiterhin kann der pH-Wert entscheidend sein, vor allem bei deprotoniert koordinierenden Liganden (s. a. Kapitel 4.3.2). Weiterhin kann sich die Wahl des Lösungsmittels als hilfreich für die Bildung von Produkten bestimmter Polarität erweisen. ^[54,122,137-140] Ausführlicher soll hier auf die genauen Steuerungsmechanismen des Self-assembly jedoch nicht eingegangen werden.

4.1.1 Mononukleare Komplexe

Vom Liganden 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (**dppm**) selbst sind Komplexe vieler Metallionen mit 1/1-Stöchiometrie bekannt. Diese fallen aus niederen Alkoholen und Acetonitril jedoch leicht aus. [52,54] Daher wurde im Lösungsmittelgemisch Wasser/DMSO 3/1 gearbeitet. [39-42,135,141]

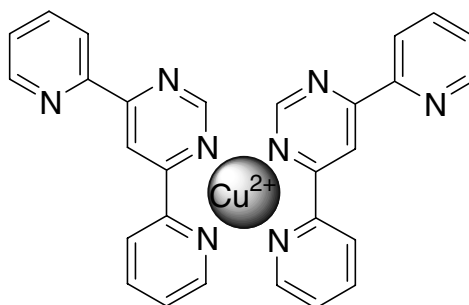


Abb. 4-1: Strukturformel des mononuklearen Cu/**dppm**-Komplexes durch Self-assembly.

Bei der Selbstorganisation von Kupferionen und **dppm** entspricht eine mononukleare Spezies dem Cu/**dppm** 1/2-Komplex. Es wurden spektrophotometrische Titrations durchgeführt, um die Bildung dieser Spezies nachzuweisen. Um dabei Ergebnisse in sinnvollen Extinktionsbereichen zu erhalten war es außerdem notwendig diese Untersuchungen in 1mm Quarzküvetten durchzuführen. Dadurch konnten die für die Assoziationsprozesse unabdingbaren hohen Konzentrationen erhalten bleiben.

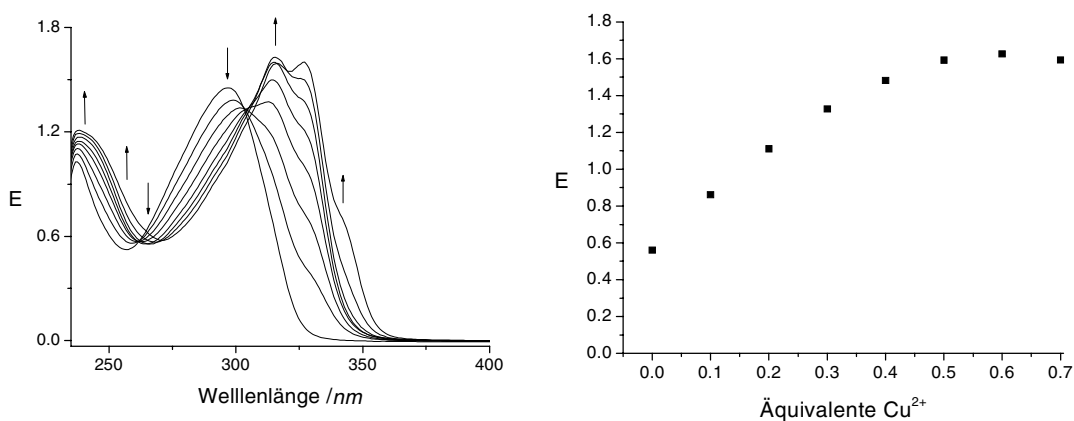


Abb. 4-2.: Spektrophotometrische Titration von **dppm** mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (links). Zunahme der Extinktion bei 316 nm (rechts). Bedingungen: **dppm** 0.75 mM, 3.75 mM Natriumdimethylphosphat(5 Äquivalente), 37.5 mM (50 Äquivalente MOPS pH 7.0), in Wasser/DMSO 3/1, 20 °C.

Zugesetztes Dimethylphosphat hatte hier weder Auswirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften noch auf die Komplexbildung (s. a. Kapitel 4.1.2. und 5.1.4).

Vorgelegt wurde eine bei pH 7.0 (50 Äquivalente MOPS-Puffer pro Äquivalent Ligand) gepufferte 0.75 mM Lösung des Liganden. Diese wurde mit 2 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in

Schritten zu je 0.1 Äquivalenten titriert und nach geeigneter Wartezeit von 5 Minuten wurden Spektren aufgenommen. Wiederholung der Messungen nach längerer Zeit führten zu identischen Ergebnissen.

Die Überlagerung der Absorptionsspektren läßt deutlich die Bildung des Cu/**dppm** 1/2-Komplexes erkennen. Dieser bildet sich bereits bei Raumtemperatur sehr schnell. Die Komplexbildung kann anhand der Abnahme der Absorptionsbanden bei 297 nm und 266 nm und Zunahme der Komplexbande bei 316 nm, die bei 0.5 Äquivalenten abgeschlossen ist, verfolgt werden. Man erhält scharfe isosbestische Punkte bei 304 nm und 261 nm, was die einheitliche Komplexbildung belegt.

Als Vergleich kann hier das strukturell ähnliche 3,5-Di-pyridin-2-yl-pyrazol (**dppz**) herangezogen werden. Wie aus Kristallstrukturen von Metallkomplexen mit Kupfer(II) und Nickel(II) von diesem und weiteren strukturell verwandten Liganden bekannt ist, bilden sich in diesen Fällen bevorzugt (2/2)_n-Komplexe.^[59-61,142] Im Allgemeinen tritt beim **dppz** sogar Dimerisierung zu tetranuklearen Spezies mit losen Metall-Metall-Kontakten auf.

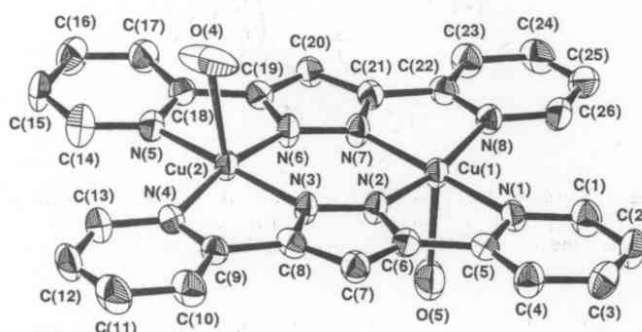


Abb. 4-3: Kupfer-**dppz**-Komplex. Koordinierte Sauerstoffatome stammen vom ClO_4^- .^[59]

Titriert man **dppz** spektrophotometrisch in DMSO, wie in der folgenden Abbildung gezeigt, entstehen bereits bei vergleichsweise kleinen Konzentrationen direkt 2/2-Komplexe, ohne die intermediäre Bildung eines 2/1 Komplexes oder anderer mononuklearer Spezies.

Beim **dppm**, einem Liganden mit leicht gewinkelter Anordnung der beiden Koordinationspolyeder, führt diese nichtlineare Konstitution allem Anschein nach dazu, daß die Bildung eines 2/2-Komplexes zu Gunsten der oben genannten mononuklearen Spezies ausbleibt. Ansatzweise kann dieses Verhalten auch beim 4-Amino-3,5-dipyridin-2-yl-1,2,4-triazol beobachtet werden. Hier bildet sich schon ein 2/1-Komplex, jedoch mit entgegengesetzter Ligandenorientierung.^[143]

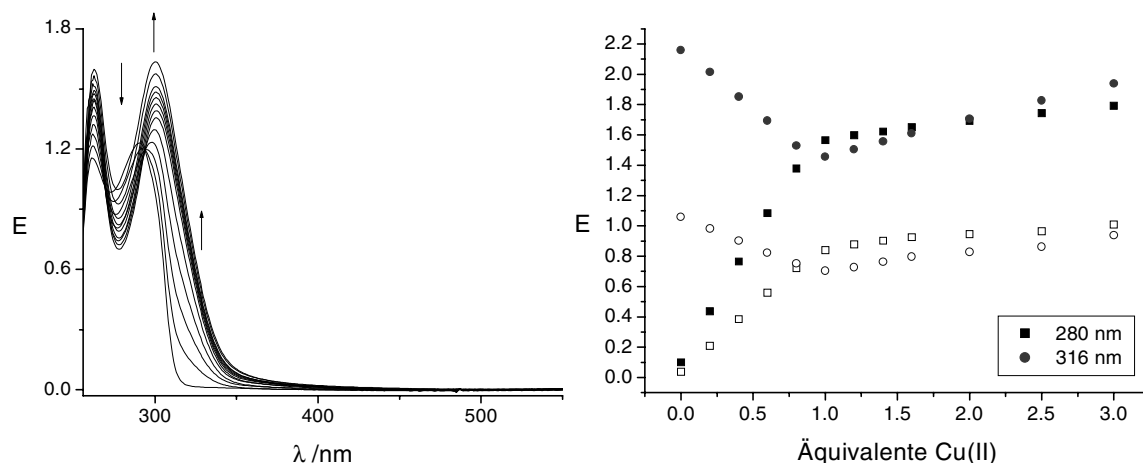


Abb. 4-4: Spektrophotometrische Titration von **dppz** 0.05 mM mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (links). Zunahme der Extinktion bei 280 nm und 316 nm (rechts, Symbole: offen 0.05mM geschlossen 0.1mM, 1cm Schichtdicke). Bedingungen: **dppz** 0.05 mM in DMSO, 20 °C.

Die Charakterisierung von Cu/**dppm**-Komplexen mit Hilfe von NMR gelingt wegen starker Linienverbreiterung durch den Paramagnetismus des Kupfers nicht. Jedoch sprechen auch erhobene kinetische Daten für die Bildung des erwarteten 1/2-Komplexes. (näheres s. Kapitel 5.1.4) Massenspektrometrisch läßt sich der Komplex aus Ansätzen des dreikernigen Komplexes mit schonenden Methoden wie MALDI nachweisen. Untersuchungen an gefällten Feststoffen wurden wegen zu erwartender Störungen, z.B. durch DMSO oder durch Überlagerung der IR-Banden mit freiem Nitrat nicht durchgeführt.^[144]

4.1.2 Trinukleare Komplexe

Die spektrophotometrischen Untersuchungen zur Bildung trinuklearer Spezies wurden analog zu den Versuchen zur Beobachtung der mononuklearen Komplexe durchgeführt. Dafür wurde eine Titration mit größeren Mengen Kupfer(II)-nitrat in Halbäquivalentschritten durchgeführt. Zusätzlich wurde Dimethylphosphat (5 Äquivalente analog zu späteren kinetischen Untersuchungen) als potentiell verbrückendes und einen dreikernigen Komplex stabilisierendes Substrat eingesetzt. Die glatte Bildung der dreikernigen Spezies wird hier durch die Zunahme der Banden bei 328 nm und 343 nm nahegelegt. Sie verändern sich bereits ab einem Verhältnis von Kupfer zu Ligand von 1.5 nicht mehr, was einer 3/2-Komplexspezies, wie sie in Abb. 4-5 dargestellt ist, entspricht.

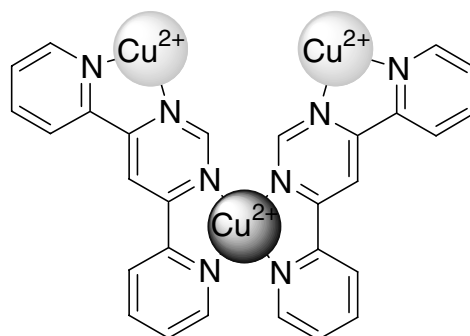


Abb. 4-5: Strukturformel des trinuklearen komplexen $\text{Cu}_3/\text{dppm}_2$ -Kations.

Da die Absorptionsbanden des 2/1-Komplexes von Cu^{2+} und **dppm** ebenfalls in diesem Bereich liegen, kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß sich nicht doch bei großem Überschuß Kupfer(II) Anteile dieses Komplexes in Lösung befinden.

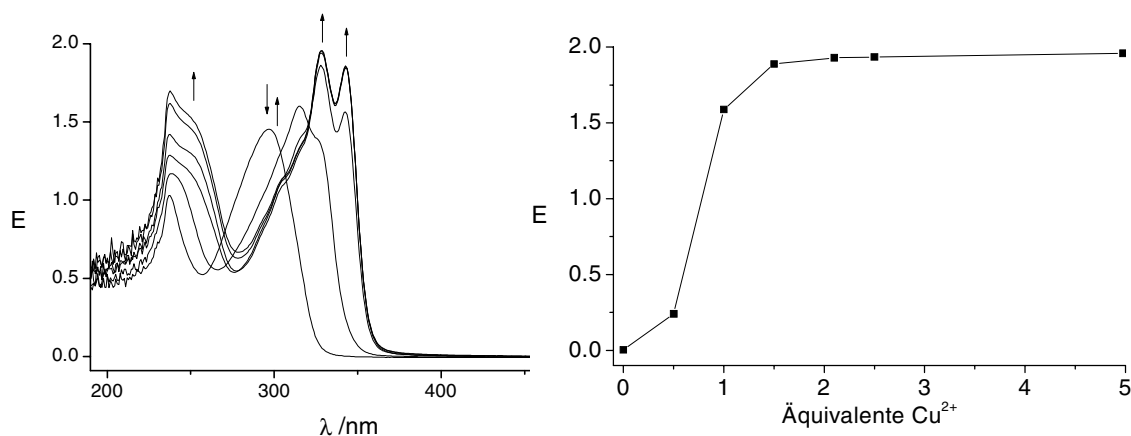


Abb. 4-6: Spektrophotometrische Titration von **dppm** mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Schritten zu 0.5 Äquivalenten (links). Zunahme der Extinktion bei 343 nm (rechts). Bedingungen: **dppm** 0.75 mM, 3.75 mM Natriumdimethylphosphat (5 Äquivalente), 37.5 mM (50 Äquivalente MOPS pH 7.0), in Wasser/DMSO 3/1, 20 °C.

Ein sicherer Beweis beispielsweise über die massenspektrometrische Detektion des trinuklearen Aggregats oder Kristallstrukturen war nicht möglich. Das MALDI-Massenspektrum aus einer Lösung unter den Bedingungen der kinetischen Untersuchungen zeigt allerdings das vom **dppm**/Cu 2/1-Komplex erwartete Signal ($m/z = 531$). Hier tritt offenbar, wie auch schon bei Komplexen von **L** und den im Folgenden besprochenen Komplexen, Abstraktion der funktionellen Metallionen ein. Zudem ist die Qualität der erhaltenen Spektren wegen der in Kapitel 4.2.2.2 genannten Hindernisse eher schlecht. Man erhält aufgrund der notwendigen hohen Energie des Lasers ebenfalls Peaks des 1/1 und 1/2 Komplexes.

4.2 Komplexchemie von L^1

Bei der Bildung von Komplexen stehen im Ligand L^1 , gegeben durch die geometrischen Verhältnisse, ebenfalls zwei Koordinationsumgebungen für Metall zur Verfügung. Bindung eines Metallions erfolgt über N_4 -Koordination von zwei Dipyridiylpyrimidin-Einheiten. Dabei kann zusätzlich die benachbarte Aminofunktion deprotoniert werden, was den Komplex durch stärkere Coulomb-Wechselwirkungen stabilisiert. Außerdem kann die relative Lage der *dppm*-Untereinheiten, und damit der weiteren Koordinationsstellen, durch die Wahl des Metalls gesteuert werden, ohne Störung durch Abstoßung von Pyrimidin-2-yl-Protonen befürchten zu müssen (Kapitel 1.4 und 4.3). [39-42]

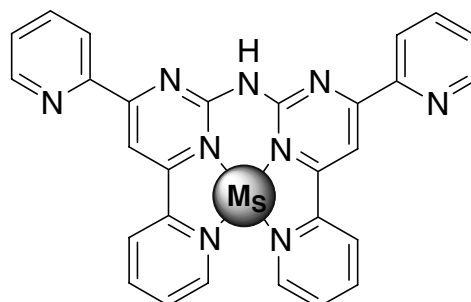


Abb. 4-7: Strukturformel der protonierten, mononuklearen Komplexe von L^1 .

4.2.1 Mononukleare Komplexe von L^1

4.2.1.1 Untersuchungen in Lösung

Die Bildung der mononuklearen Komplexe von L^1 gelingt wie bei L in reinem DMSO. Wegen der hohen Extinktion vor allem im UV-Bereich wurden die spektrophotometrischen Titrations bei einer Ligandkonzentration von 1.25×10^{-5} M ohne Zugabe von Base zur Deprotonierung durchgeführt.

Die Bildung des Kupfer(II)-Komplexes verläuft glatt unter Ausbildung vor allem eines breiten Maximums bei 433 nm. Weitere Maxima finden sich bei 298 nm, 333 nm und 350 nm. Die Bildung ohne weitere Zwischenstufen läßt sich durch die isobestischen Punkte bei 295 nm und 375 nm belegen. Die Aufnahme von fast genau einem Metalläquivalent bestätigt die Reinheit und die bereits bei der Synthese in anderen analytischen Untersuchungen gefundene außerordentliche Affinität des Liganden zu Kupfer(II).

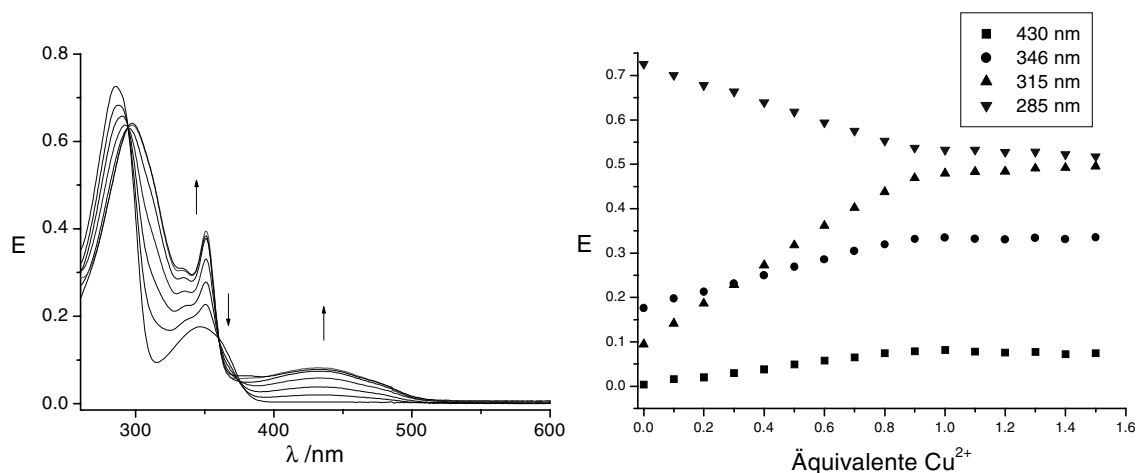


Abb. 4-8: Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $Cu(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.1 Äquivalenten (links). Zunahme der Extinktionen bei 430, 346, 315 und Abnahme bei 285 nm (rechts). Bedingungen: L^1 0.0125 mM, in DMSO, 25 °C.

Ähnlich gut läßt sich in 1.25×10^{-5} molarer Lösung die Komplexbildung von in 0.1 Äquivalentschritten zugesetztem Cobalt(II) erkennen. Sie findet unter gleichen Bedingungen statt. Dabei zeigen sich drei Maxima. Ein stark ausgeprägtes im UV-Bereich bei 293 nm und im Anschluß daran eine weitere Absorptionsbande bei 351 nm mit Ausbildung einer Schulter bei 371 nm. Das letzte Maximum im sichtbaren Bereich ist weniger markant und liegt bei etwa 420 nm. Ein isosbestischer Punkt findet sich bei knapp unter 290 nm. Die Bildung des Komplexes erfolgt nicht so glatt wie im Fall des Kupfer, weshalb ein Ansteigen der Komplexbande bis etwa 1.2 Äquivalente Metallzugabe zu verzeichnen ist.

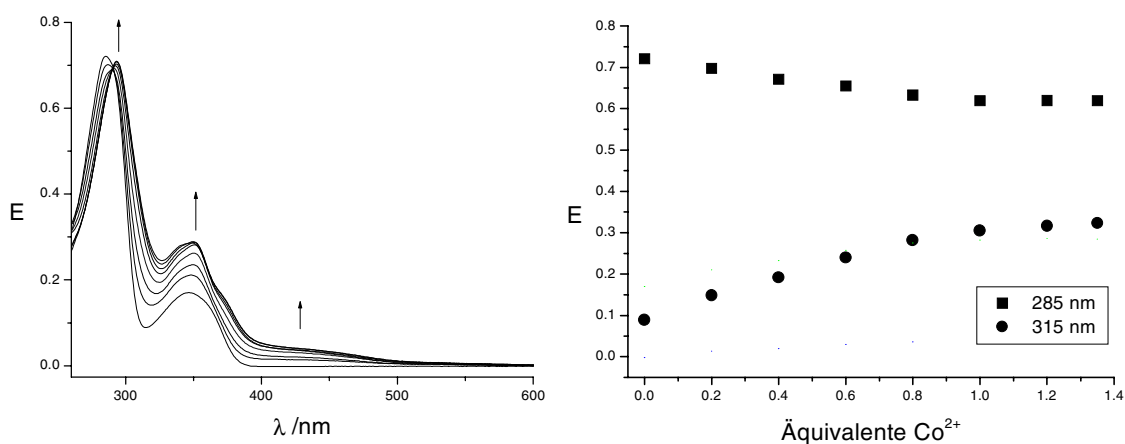


Abb. 4-9: Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $Co(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten (links). Zunahme der Extinktionen 315 nm und Abnahme bei 285 nm (rechts). Bedingungen: L^1 0.0125 mM, in DMSO, 25 °C.

Titration des Liganden mit Ni^{2+} in DMSO unter gleichen Bedingungen führt zu Spektren, deren Bandengegenüber denen des oben genannten Cobalt(II)-Komplexes leicht verbreitert sind. Die Maxima liegen bei 297 nm, 354 nm mit Schulter bei 377 nm und 433 nm mit einem isosbestischen Punkt bei 292 nm. Die Affinität des Liganden zu Nickel(II) ist der zu Kupfer(II) vergleichbar.

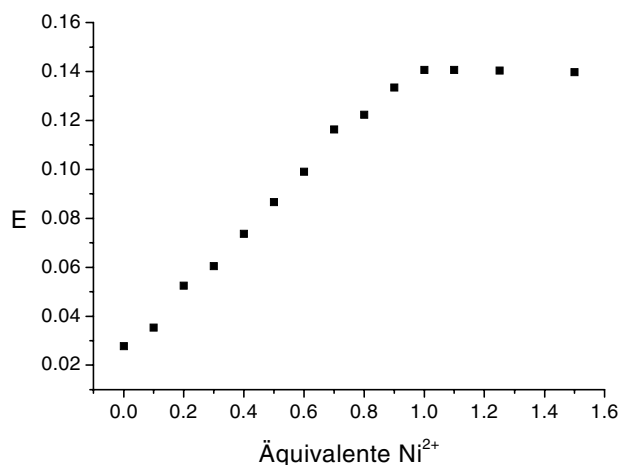


Abb. 4-10: Zunahme der Extinktionen bei 378 nm bei spektrophotometrischer Titration von L^1 mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Bedingungen: L^1 0.0125 mM, in DMSO, 25 °C.

Auch bei der Titration des Liganden mit Cobalt(III) sind Absorptionsspektren zu beobachten, die denen des Liganden mit Cobalt(II) ähneln. Das Maximum bei 350 nm ist jedoch über die sonst vorhandene Schulter hinweg verbreitert.

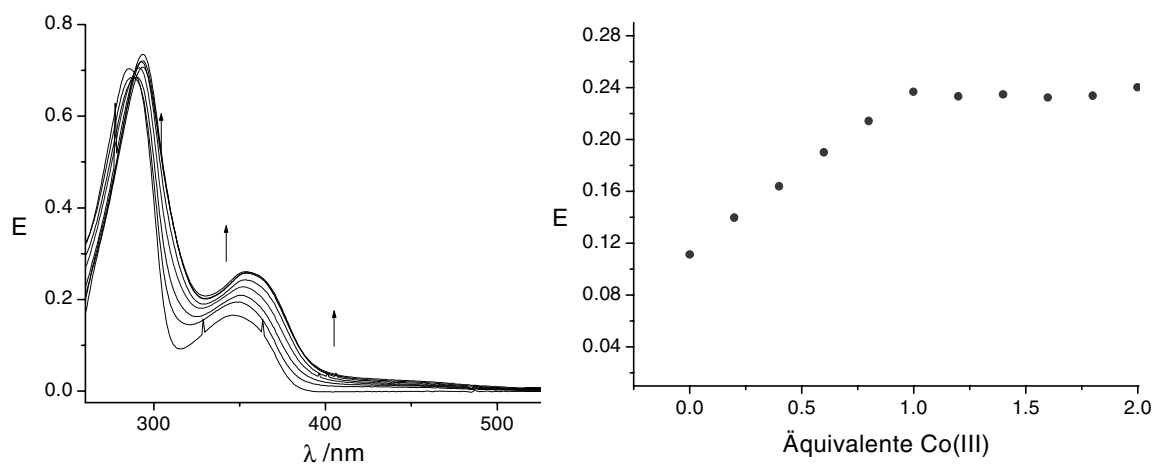


Abb. 4-11: Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten (links). Zunahme der Extinktionen bei 365 nm (rechts). Bedingungen: L^1 0.0125 mM, in DMSO, 25 °C.

Die Komplexbildung ist bei einem Äquivalent Co(III) abgeschlossen. Danach setzt langsam Rauschen in der Grundlinie der Spektren ein, was auf beginnende Fällung hindeutet, und eine Zunahme der Banden von freiem Cobalt ein. Die Komplexbildung erfordert in diesem Fall zudem drastische Bedingungen von einer Stunde bei 100° C für jede Zugabe von 0.2 Äquivalenten an $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

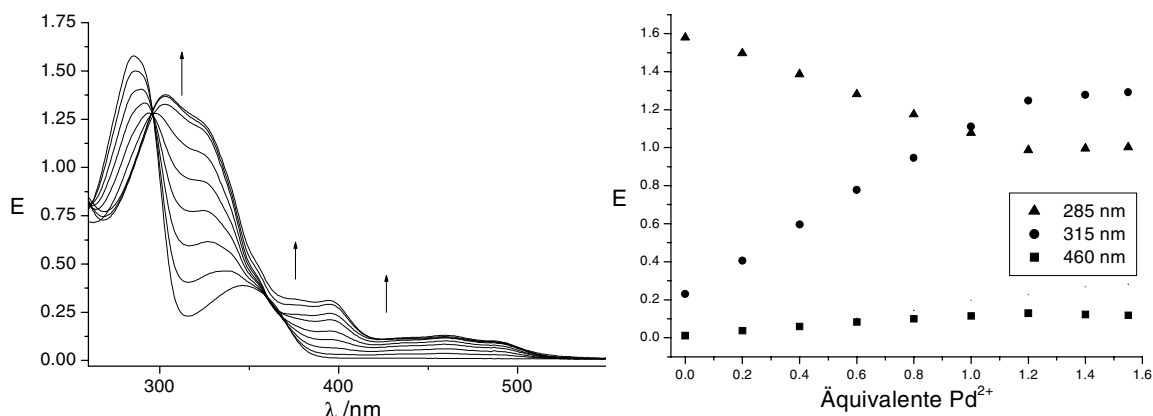


Abb. 4-12: Spektrophotometrische Titration von L^1 mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten (links). Zunahme der Extinktionen bei 460, 315 und Abnahme bei 285 nm (rechts). Bedingungen: L^1 0.025 mM, in DMSO, 25 °C.

Die Titration von L^1 mit Palladium(II)-Verbindungen bei 2.5×10^{-5} M in DMSO führt zum Anstieg mehrerer breiter Absorptionen vom UV-Bereich bis hin zu 550 nm, was dem Komplex seine gelb-orange Farbe verleiht. Maxima sind bei 304 nm, 322 nm, 461 nm und 485 nm zu beobachten. Die Komplexbildung erfolgt allerdings nicht so glatt wie beim Kupferkomplex und erfordert recht harsche Bedingungen von 60° C für 30 Minuten für jede Zugabe an Metalläquivalent. Ausbildung eines scharfen isosbestischen Punktes bei 300 nm und damit die Transformation in eine definierte Komplexspezies erfolgt jedoch auch hier.

4.2.1.2 Weitere Untersuchungen

Für die weitere Analytik wurde weitestgehend die schnelle und empfindliche MALDI-Massenspektrometrie angewandt. Häufig konnten direkt Lösungen aus den photometrischen Untersuchungen eingesetzt werden. Für die berechneten Peaks ist jeweils die neutral Form des Liganden angegeben.

Im MALDI- und LDI-Massenspektrum von Komplexen des Liganden **L**¹ zeigt sich im Fall von Kupfer(II)-Zugabe deutlich die Bildung einer einkernigen Spezies ($m/z=544$, berechnet für $C_{28}H_{19}CuN_9$; $m/z = 544.1$). Das Isotopenmuster stimmt mit dem für die Beteiligung eines Kupferions überein. Dieses Ergebnis kann sowohl aus DMSO als auch aus Wasser/DMSO 3/1-Gemisch in einem Bereich von pH 1 bis pH 13 erhalten werden, was die Stabilität des Komplexes unter diesen Bedingungen bestätigt. In diesen Fällen und auch bei Komplexen mit anderen Metallionen können jedoch die Protonierungsverhältnisse von **L**¹ mit dieser Methode nicht aufgeklärt werden, da die Bildung der Quasimolekülonen $[M^+]$, $[M+H^+]$ und $[M+H^+-H_2]$ von den Bedingungen abhängig ist und nur empirisch zugänglich ist. Ergebnisse aus stark mit Methanol verdünnten Lösungen von Proben der kinetischen Untersuchungen ergaben in der ESI-Massenspektrometrie Signale bei $m/z = 543$ mit korrektem Isotopenmuster, was ein Hinweis auf Deprotonierung unter diesen Bedingungen ist.

Auch der analoge Palladium(II)-Komplex kann ebenfalls mit Hilfe der Massenspektrometrie nachgewiesen werden, was den Weg zur Untersuchung des Metallaustauschs an der strukturellen Bindungsstelle eröffnet. ($m/z= 587$, berechnet für $C_{28}H_{19}N_9Pd$; $m/z = 587.1$)

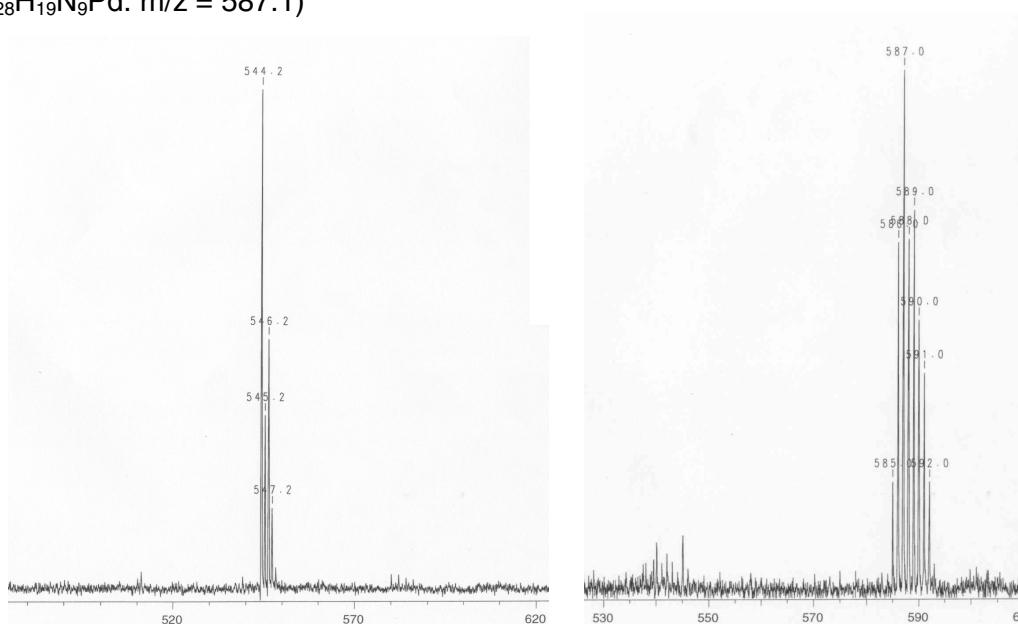


Abb. 4-13: Repräsentative MALDI-Massenspektren von **L**¹ mit einem Äquivalent $Cu(NO_3)_2$ (links) bzw. einem Äquivalent $Pd(CH_3CN)_4(BF_4)_2$ (rechts).

Außerdem ist zu beachten, daß bereits durch in der Ligandensynthese verwendetes Kupfer ein Anteil an mononuklearer Kupfer-Spezies detektierbar ist. Per MALDI-MS sind nach entsprechender Metallsalzzugabe auch die mononuklearen Komplexe anderer Metalle wie Co(II) (m/z (LDI) = 539, m/z (DIT) = 540, berechnet für $C_{28}H_{19}N_9Co$: $m/z = 540.1$), Co(III) (m/z (LDI) = 539, m/z (DIT) = 540) und Ni(II) (m/z (DIT) = 539, berechnet für $C_{28}H_{19}N_9Ni$: $m/z = 539.1$) nachweisbar. Dabei finden sich die Quasimolekülionenpeaks mit der jeweils erwarteten Isotopenverteilung. Proben mit 2.5 Äquivalenten Kupfer unter den Bedingungen der kinetischen Untersuchungen tauschen im Falle der drei letztgenannten Metallionen aus, was durch die deutliche Zunahme des Peaks bei $m/z = 544$ sichtbar ist.

4.2.2 Trinukleare Komplexe von L^1

4.2.2.1 Untersuchungen in Lösung

Zur Verfolgung der Bildung polynuklearer Komplexe von L^1 wurden, ausgehend vom *in situ* in DMSO gebildeten mononuklearen Kupfer(II)-Komplex Titrationen mit weiteren Äquivalenten Metall in einem Wasser/DMSO 3/1-Gemisch durchgeführt. Dabei wurde, wie in anschließenden funktionellen Untersuchungen, Puffer verwendet (50 Äquivalente HEPES pH 8.0). Um die zu erwartende Zunahme der Absorption bei Wellenlängen außerhalb der UV-Bereiches besser beobachten zu können wurde bei einer Konzentration von 5×10^{-5} M Ligand gearbeitet.

Die Zunahme der Absorptionsbanden bei 333 nm und 460 nm zeigen eine deutliche Tendenz zur Koordination weiterer Kupfer(II)-Ionen an. Am notwendigen Überschuß ist jedoch eine sehr schwache Komplexbildung zu erkennen, so daß die Stöchiometrie der Komplexbildung nicht geklärt werden kann. Auch der Einsatz von koordinierenden Anionen hatte keine bessere Komplexbildung zur Folge. Mit anderen strukturellen Metallionen wie Pd(II) und Ni(II) wurden ebenfalls keine befriedigenderen Ergebnisse erhalten.

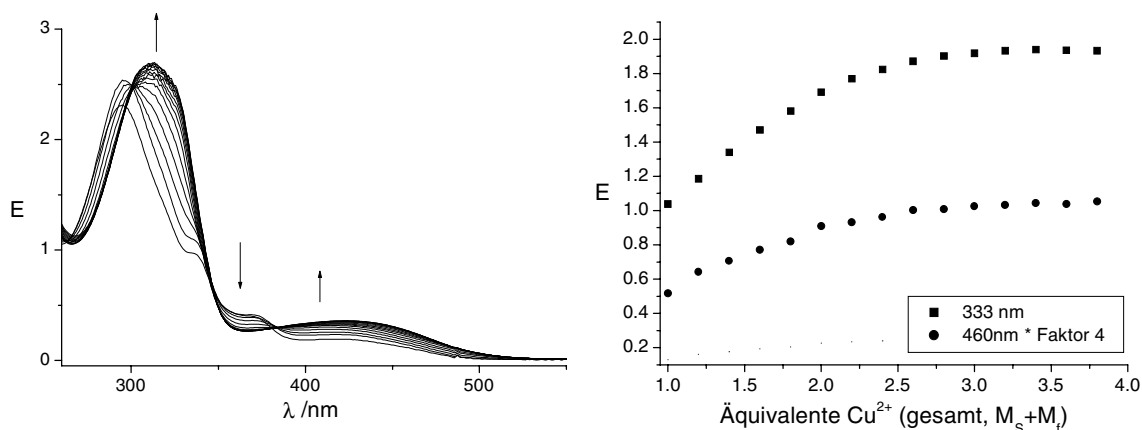


Abb. 4-14: Spektrophotometrische Titration von $[L^1-H]Cu^+$ mit $Cu(NO_3)_2$ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten. (links) Zunahme der Extinktion bei 333 nm und 460 nm (Faktor 4). (rechts), Bedingungen: 0.05 mM $[L^1-H]Cu^+$ (*in situ*), Wasser/DMSO 3/1, 2.5 mM Puffer (HEPES), pH 8.2, 20° C.

4.2.2.2 Weitere Untersuchungen

Direkte massenspektrometrische Untersuchung der trinuklearen Komplexe von L^1 ist im MALDI-MS schwierig.

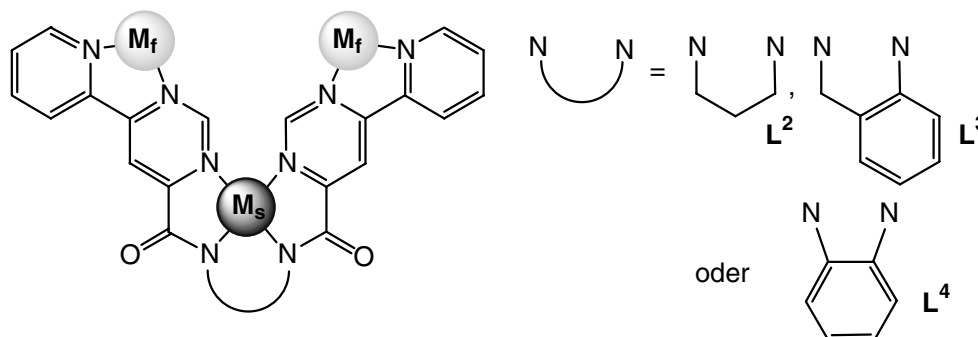
In wässrigen Lösungen mit hohem Chloridanteil kann der dreikernige Komplex mit einem anscheinend zusätzlichen verbrückenden Chloridion detektiert werden (m/z (LDI) = 706, berechnet für $C_{28}H_{18}ClCu_3N_9$; m/z = 705.9). Wird das pH mit starker Lauge angehoben verfärbt sich die fluorszierend-grüne Lösung nach gelb und man erhält zusätzlich die starke Ausbildung eines Massenpeaks bei m/z (LDI) = 1151. Dieses ist ein Hinweis auf die Bildung eines Komplexes, wenn auch unter Umständen nur im Massenspektrometer, aus drei Kupferionen und zwei deprotonierten Molekülen von L^1 (häufigster Isotopenpeak berechnet für $C_{56}H_{36}N_{18}Cu_3$; m/z = 1151.1).

Werden die zu UV-spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen verwendeten Lösungen direkt untersucht, findet Abstraktion der funktionellen Kupferionen statt. Dies lässt keine Schlüsse über die Bildung und Art der polynuklearen Komplexe zu. Hinzu kommen Eigenheiten bei der Messung, die eine Detektion erschweren. So können Anwesenheit von DMSO, die Zugabe von großen Mengen Puffer oder der Einsatz hoher Konzentrationen an Natriumionen, beispielsweise durch die Einstellungen des pH-Wertes von Puffer und Reaktionslösung, die Qualität der Spektren negativ beeinflussen. Zudem ist die Wahl der Matrix von Bedeutung. So wurden mit DHB nur mehrfachprotonierte Spezies detektiert, während mit SA oder 9-NA deutlich weniger störende Überlagerungen unterschiedlicher Peaks von Komplexen variabler Protolysegrade zu beobachten sind. Übersichtlichere Spektren erhält man bei Verzicht auf Puffer, was jedoch nur im Falle von

Untersuchungen zur Komplexbildung und Speziesverteilung problemlos möglich ist. So konnten die Spektren der mononuklearen Komplexe von L^1 mit Kupfer(II) ($m/z=544$) und Palladium(II) ($m/z= 586$) aus einer Mischung von Wasser/DMSO 3/1 erhalten werden. Sie dokumentieren zudem, daß sich der einmal gebildete Palladiumkomplex bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen nicht unter Austausch in den analogen Kupfer(II)-Komplex umwandelt.

4.3 Komplexchemie der Amidliganden L² bis L⁴

Die Komplexe der Amidliganden haben folgende Grundstruktur:



Die mononuklearen Komplexe bilden sich unter N_4 -Koordination des strukturellen Metallions M_S durch die beiden deprotonierten Amid-Stickstoffatome und die ihnen nahe gelegenen Pyrimidin-Heteroatome. Durch die Wahl des Metalls kann so abhängig von dessen Koordinationspräferenz und Ionenradius der Abstand der Bindungsstellen für funktionelle Metallionen variiert werden. Auch die Art der Brücke im Amidrückgrat hat bedeutenden Einfluß auf die Konformation der Komplexe.

Eine höhere Metallionenkonzentration ermöglicht die Komplexierung von weiteren, funktionellen Metallionen (M_f) durch die dem Bipyridin ähnlichen 4-Pyridin-2-yl-pyrimidin-Einheiten.

4.3.1 Mononukleare Komplexe mit strukturellem Metallion

4.3.1.1 Untersuchungen in Lösung

Die glatte Bildung der meisten mononuklearen Metallkomplexe erfolgt mit den Liganden L^2 , L^3 und L^4 in verdünnter DMSO-Lösung und kann leicht durch die spektrophotometrische Titration der jeweiligen Liganden mit M^{2+} -Salzen in Anwesenheit von 2 Äquivalenten NaOH unter Beobachtung des Absorptionsanstieges des MN_4 -Chromophors bei etwa 400nm verfolgt werden.

Auf diese Weise ist es auch möglich eine vorläufige Bestimmung der Reinheit des Liganden vorzunehmen.

Allgemein läßt sich eine starke Ähnlichkeit der Spektren aller Metallkomplexe der verschiedenen Liganden bis auf den verunreinigten L^4 und Metallionen mit stärkerer Eigenabsorption wie Nickel(II) oder Palladium(II) feststellen, so daß im Regelfall nur eine

Titration exemplarisch angeführt wird. Als Beispiel ist hier das Titrationsdiagramm des Kupfer(II)-Komplexes von L^2 (Abb. 4-15, links) gegeben.

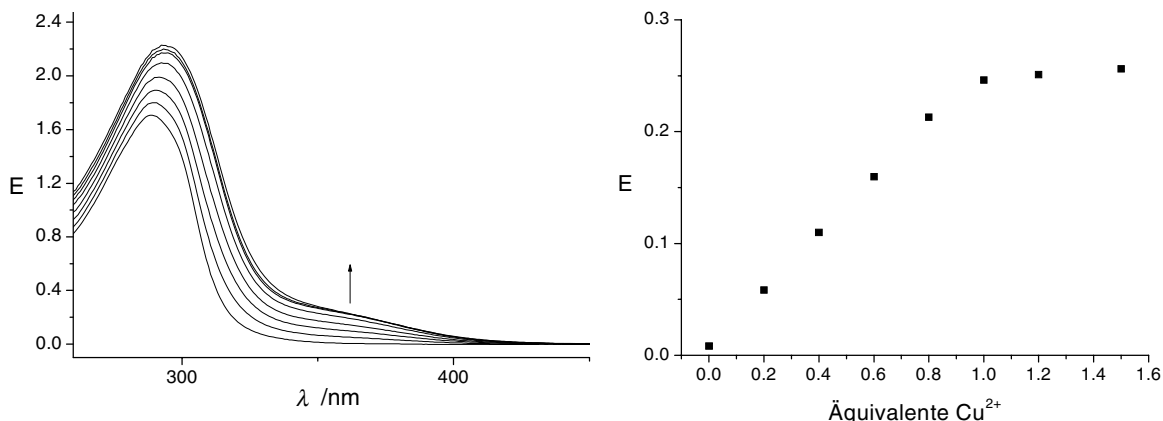


Abb. 4-15: Spektrophotometrische Titration von L^2 ($5 \times 10^{-5} M$) mit Kupfer(II)-Nitrat in DMSO mit 2 Äquivalenten NaOH. Spektren korrespondieren mit Zugaben von je 0.2 Äquivalenten Cu (0 bis 1.4 Äquivalente), $T=25^\circ C$. (links) Zunahme der Absorption bei 355 nm (rechts).

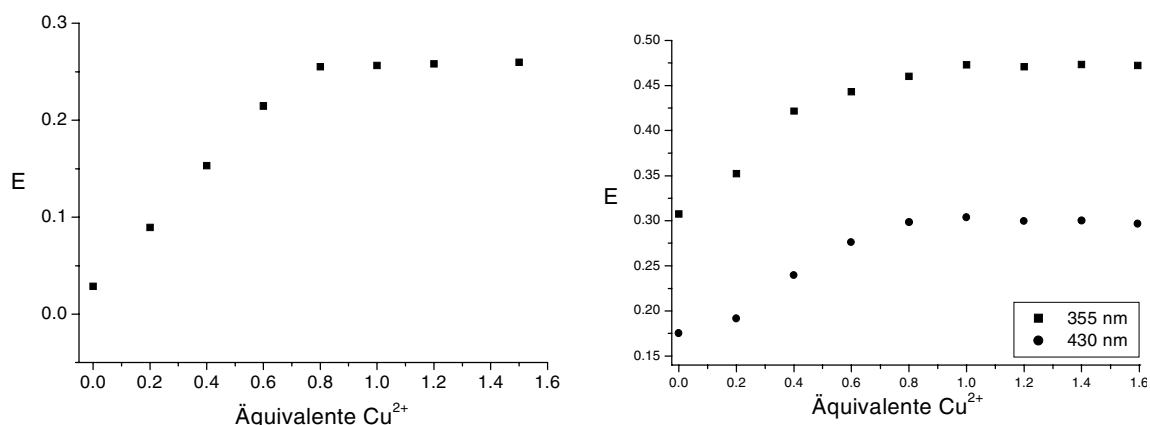


Abb. 4-16: Zunahme der Extinktion bei 380 nm resp. 355 nm und 430 nm bei spektrophotometrischer Titration von L^3 resp. L^4 mit $Cu(NO_3)_2$. Bedingungen: 0.05 mM L^4 in DMSO mit 2 Äquivalenten Natronlauge, $25^\circ C$.

Die Nickel(II)komplexe von L^3 und L^4 sind nach viertelstündigem Erhitzen, in reinem DMSO und unter Zuhilfenahme von Natronlauge durch Titration mit Nickel(II)-Nitrat nachweisbar.

Der Nickelkomplex von L^2 ist unter diesen Bedingungen bereits so schwer löslich, das Fällungen die Messung von UV-Spektren oder andern Analysemethoden mit definierter Konzentration verhindern.

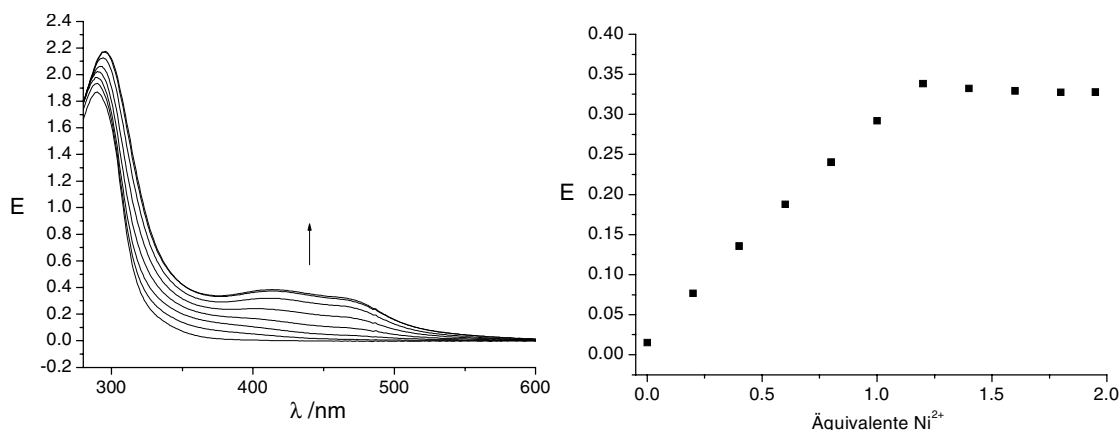


Abb. 4-17: Spektrophotometrische Titration von L^3 (5×10^{-5} M) mit Nickel(II)-Nitrat in DMSO mit 2 Äquivalenten NaOH. Spektren korrespondieren mit Zugaben von je 0.2 Äquivalenten Ni (0 bis 1.4 Äquivalente), $T=25^\circ\text{C}$. (links) Zunahme der Absorption bei 375 nm (rechts).

Das Spektrum des mononuklearen Nickel(II)-Komplexes von L^3 (voranstehende Abb. 4-17) ähnelt im Bereich kleiner Wellenlängen denen der Kupferkomplexe. Im Bereich zwischen 350 nm und 500 nm jedoch bildet sich eine breite Doppelbande mit Maxima bei 414 nm und 460 nm. Die Intensität dieser Absorptionen gleichen denen der 355 nm-Bande im Falle des Kupfers.

Diese charakteristische Absorptionsbande ist bereits innerhalb von Minuten mit der des Kupferkomplexes identisch, wenn 1.2 Äquivalente Kupfer(II)-Nitrat in wässriger 2 mM Lösung zugegeben werden, obschon der daraus ergebende Wasseranteil kleiner als 3% ist. Der Austausch des strukturellen Metalls kann hier also gut über die Veränderung spektrophotometrischen Eigenschaften erkannt werden.

Auch mit Ligand L^4 kann die glatte Bildung des Nickel(II)-Komplexes in verdünnter DMSO-Lösung beobachtet werden. Dabei werden in 5×10^{-5} M Lösung zwei Äquivalente Natronlauge zur Deprotonierung der Amidfunktionen zugegeben. Die Zunahme der Absorptionsbande bei 345 nm zeigt auch in diesem Fall, daß der Ligand in der Lösung der Rohsubstanz zu ca. 80-85% enthalten ist, wenn von quantitativer Komplexbildung ausgegangen wird.

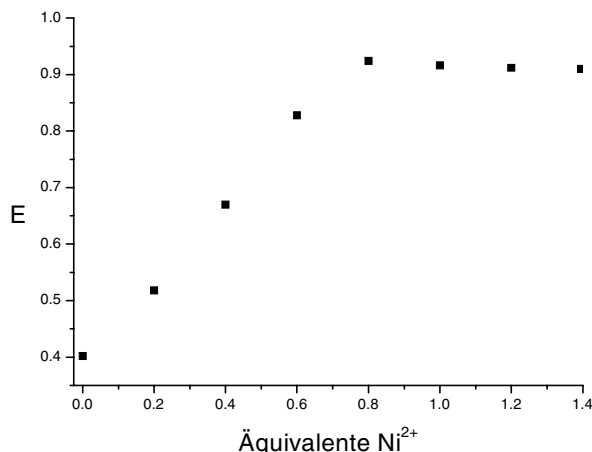


Abb. 4-18: Zunahme der Extinktion bei 345 nm spektrophotometrischer Titration von L^4 mit $Ni(NO_3)_2$. Bedingungen: 0.05 mM L^4 in DMSO mit 2 Äquivalenten Natronlauge, 25° C.

Harsche Bedingungen müssen zur Komplexbildung von Palladium(II) mit den Liganden L^2 , L^3 und L^4 angewendet werden um eine quantitative Ausbeute von $(L^2-2H)Pd$ zu gewährleisten (etwa 30 Minuten bei 100°C).

Bei den Komplexen von L^2 ist in diesen Konzentrationen die Löslichkeit im Grenzbereich. Schon nach mehreren Stunden setzt deutliche Trübung und später die im nächsten Kapitel beschriebene Fällung des mononuklearen Komplexes ein. Ausgedehnte Analytik in Lösungen hoher Konzentrationen, insbesondere NMR-spektroskopische Untersuchungen, sind hier daher unmöglich.

Das UV-Spektrum ähnelt dem des Kupferkomplexes mit stärker ausgeprägter Schulter im Bereich um 400 nm.

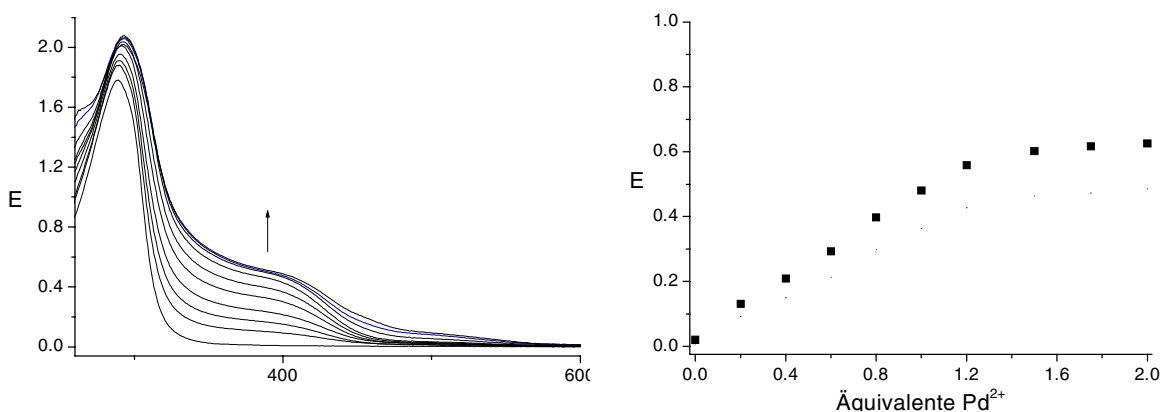


Abb. 4-19: Spektrophotometrische Titration von L^2 (5×10^{-5} M) mit $Pd(OAc)_2$ in DMSO mit 2 Äquivalenten NaOH. Spektren korrespondieren mit Zugaben von je 0.2 Äquivalenten Cu (0 bis 2.0 Äquivalente), T=25°C. (links) Zunahme der Absorption bei 355 nm (rechts).

Die Palladium(II)-Komplexe von L^3 verhalten sich in punkto Löslichkeit wie die von L^2 . Auch das UV-Spektrum weist keine weiteren Besonderheiten im Vergleich zu $(L^2-2H)Pd$ auf. Die langsame Komplexbildung kann hier anhand der etwas weiter in den langwelligen Spektralbereich ausgedehnten Bande bei 355 nm bis 400 nm verfolgt werden (Abb. 4-20).

Die Löslichkeit der Palladium(II)-Komplexe von L^4 stellte bei den Voruntersuchungen zur Komplexbildung mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie unter den allgemein verwendeten Bedingungen zunächst kein Problem dar. Das Spektrum weist die bei den übrigen Liganden erhaltene breite Schulter auf. Die schleppende Komplexbildung läßt sich gut durch Verfolgung der Absorption bei 305 nm oder 355 nm belegen.

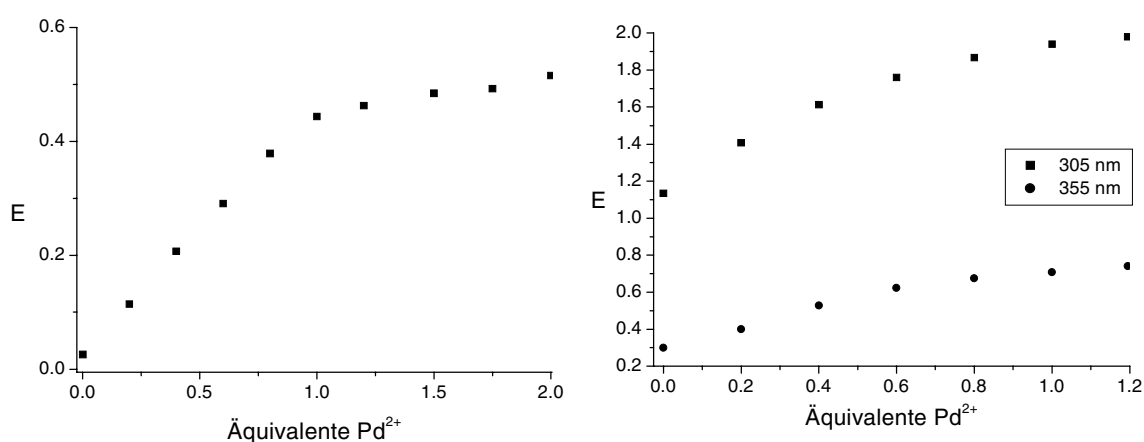


Abb. 4-20: Zunahme der Extinktion bei 390 nm resp. 305 nm und 355 nm bei spektrophotometrischer Titration von L^3 resp. L^4 mit $Pd(OAc)_2$. Bedingungen: 0.05 mM L^4 in DMSO mit 2 Äquivalenten Natronlauge, 25° C.

4.3.1.2 Weitere Untersuchungen

Ein mononuklearer Kupfer(II)-Komplex von L^2 als Feststoff wurde wie folgt dargestellt: L^2 wurde in Dichlormethan/DMSO 4/1 gelöst, eine Lösung von Kupfer(II)-Chlorid (1 Äquivalent) in Wasser und danach 2 Äquivalente einer wäßrigen NaOH-Lösung zugegeben, um die Deprotonierung der Amid-NH zu beschleunigen. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich rotbraune Kristalle von $(L^2-2H)Cu$ (**1**) (s. a. Kapitel 5.3.1.3). Die starke Amid-C=O IR-Bande des Liganden wird im diesem Komplex zu niedrigeren Wellenzahlen (1591 cm^{-1}) verschoben, was eine Cu-Koordination durch die deprotonierten Amidstickstoffatome bestätigt.

Das ESR-Spektrum von **1** in gefrorener DMSO-Lösung (139 K), $g_{\perp} = 2.07$ und $g_{\parallel} = 2.23$, $A_{\parallel} = 188$) ist dem von $[(L-H)Cu]^+$ ähnlich, jedoch wegen intermolekularer Wechselwirkungen schlecht aufgelöst.^[40] Diese ESR-Parameter sind typisch für eine N_4 -

Koordination eines Cu^{2+} durch zwei Amid-N und zwei neutrale N-Donoren in der Ebene. ^[145]

Ein mononuklearer Kupferkomplex von L^3 , $(\text{L}^3\text{-2H})\text{Cu}$ (**2**), wurde auf einem ähnlichen Weg wie für $(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}$ (**1**) beschrieben dargestellt. Auch seine IR-spektroskopische Daten sind mit N_4 -Koordination konsistent. Hier werden die C=O-IR-Banden des Liganden bei 1582 und 1599 cm^{-1} für koordiniertes Anilid und Amid gefunden.

In diesem Fall wurden die ESR-Parameter für *in situ* dargestellten Komplex in DMSO bei Raumtemperatur gemessen. Mit $g_{\perp} = 2.08$, $g_{\parallel} = 2.24$ und $A_{\parallel} = 187\text{ G}$ liegen die Werte auch hier im Bereich für die erwartete planare N_4 -Koordination des Kupfers

Aus Lösungen des Feststoffes können, wie auch aus den Lösungen der UV-spektroskopischen Untersuchungen in DMSO, LDI-Massenspektren mit korrektem Isotopenmuster erhalten werden ($m/z(\text{LDI}^+) = 548$, berechnet für $(\text{L}^3\text{-2H})^{63}\text{Cu}$: 549.1) zudem konnte die Konstitution durch eine Mikroanalyse bestätigt werden. Damit sind sämtliche erhobenen Daten für $(\text{L}^3\text{-2H})\text{Cu}$ mit einer vierzähligen N_4 -Koordination durch zwei deprotonierte Amid- und zwei Pyrimidin-Stickstoffatome konsistent.

Vom mononuklearen Kupferkomplex $(\text{L}^4\text{-2H})\text{Cu}$ können aus spektrophotometrischen Titrationslösungen auch massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Ein Spektrum der auf die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Weise *in situ* hergestellten Lösung in DMSO zeigt deutlich die Bildung der erwarteten einkernigen Spezies mit korrekter Isotopenverteilung ($m/z = 535$, berechnet für $(\text{L}^4\text{-2H})^{63}\text{Cu}$: $m/z = 535.1$).

Wie von **L** bekannt können ausschließlich mononukleare Komplexe sowohl dieses als auch der Liganden L^2 und L^3 durch MALDI-Massenspektrometrie detektiert werden (siehe dazu auch Kapitel 4.2.2.2). Die Signale für diese Verbindungen finden sich bei $m/z = 502$ bzw. $m/z(\text{LDI}) = 548$ (berechnet für $(\text{L}^2\text{-2H})^{63}\text{Cu}$: $m/z = 501.1$ und $(\text{L}^3\text{-2H})^{63}\text{Cu}$: $m/z = 549.1$).

Ein korrespondierender oranger Nickel(II)-Komplex $(\text{L}^2\text{-2H})\text{Ni}$ (**3**) wurde auf ähnliche Weise aus L^2 und Nickel(II)-Chlorid durch längeres Erhitzen bei 50°C als ein oranger Feststoff erhalten. Im IR-Spektrum von **3** weist eine starke Amid-C=O Bande bei 1597 cm^{-1} auf die deprotonierten Amidstickstoffatome hin. Eine quadratisch-planare Koordination von Ni(II) low spin ist sehr wahrscheinlich, wie die Kristallstruktur des Ni(II)-Komplexes von N, N'-Dipicolinyl-1,3-propandiamin beweist, in welcher der Pyrimidindonor durch Pyridin ersetzt ist. ^[146] Auch weitere Liganden ähnlicher Struktur folgen ebenfalls diesem Prinzip. Eine vollständige Charakterisierung von **3** wurde durch die schlechte

Löslichkeit des isolierten Komplexes sogar in heißem DMSO kompliziert, welche insbesondere die NMR-spektroskopische Untersuchung verhindert.

Von Nickel(II)-Komplexen der Liganden L^3 und L^4 werden die korrekten Signale im MALDI-Massenspektrum gefunden. Diese finden sich bei $m/z(\text{LDI}) = 544$ bzw. $m/z(\text{LDI}) = 530$ (berechnet für $(L^3-2H)^{58}\text{Ni}$: $m/z = 544.1$ und $(L^4-2H)^{58}\text{Ni}$: $m/z = 530.1$).

Ein ähnliches Löslichkeitsproblem stellte sich auch beim gelben Palladium(II)-Komplex, welcher sich aus L^2 und $[\text{Pd}(\text{II})(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ bildet und bei längerem Erhitzen als gelbe Fällung isoliert werden konnte. Für $(L^2-2H)\text{Pd}$ (**4**) wird auf der Grundlage des Infrarotspektrums (koord. Amid-C=O: 1596 cm^{-1}) eine den bereits abgehandelten Verbindungen **1**, **2** und **3** analoge Struktur vorgeschlagen. Die Mikroanalyse ist mit der Anwesenheit eines Kristallwassers konsistent.

Von diesem wie von weiteren *in situ* oder bei der Titration gebildeten Palladium(II)-Komplexen konnten ebenfalls die folgenden MALDI-Massenspektren mit korrekter Isotopenverteilung erhalten werden: $m/z = 544$, 592 , und 578 (berechnet für $(L^2-2H)^{106}\text{Pd}$: $m/z = 544.1$, $(L^3-2H)^{106}\text{Pd}$: $m/z = 592.0$ und $(L^4-2H)^{106}\text{Pd}$: $m/z = 578.0$).

Fällungen von Nickel und Palladiumkomplexen von L^3 und L^4 in analysenreiner Form für die IR-Spektroskopie und Mikroanalyse gelang nicht. Wiederum waren die Verbindungen schwer in gängigen Lösungsmitteln löslich. Da die UV-spektroskopischen Ergebnisse allerdings denen vom Amidliganden mit rein aliphatischer Propylen-Brücke ähnlich sind, ist auch hier von der erwarteten Koordination des strukturellen Metalls auszugehen.

Wenn auch zum Teil kein Nachweis der molekularen Struktur über Untersuchungen am Kristall möglich war, so geben die Erfahrungen mit ähnlichen Liganden im Arbeitskreis und Beispiele aus der Literatur auch im Fall von L^4 Anlaß zu der Annahme, daß sich ein Komplex mit jeweils doppelt N-amid- und pyrimidin-koordiniertem Metallion M_S bildet. Dies ist für eine Vielzahl von Metallionen in diversen Lösungsmitteln beschrieben. ^[147-152]

4.3.1.3 Kristall- und Molekülstruktur von (L²-2H)Cu (1).

(L²-2H)Cu (1) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Eine weitere Möglichkeit der Strukturlösung in Cc konnte auf Grund der guten Korrelation in der ersteren Lösung mit >0.9, den extremen Rotationsellipsoiden der aliphatischen Brückenatome, die klar auf deren Fehlordnung hindeuten und die Möglichkeiten zur Auffindung von Protonen an eben der Stelle in der Strukturlösung in C2/c ausgeschlossen werden. Zudem ist bei der Lösung der Struktur in Cc der Ort der höchsten Restelektronendichte auf den Bereich um den Propylenspacer konzentriert, was ebenfalls auf die Fehlordnung hindeutet. Insgesamt läßt sich so in der Raumgruppe C2/c eine insgesamt ausgewogenere Strukturlösung erzielen, die auch kleinere Standardabweichungen und Temperaturfaktoren ohne große Ausreißer zur Folge hat. Sie scheint also korrekt ausgewählt.

Die Wasserstoffe konnten aus den Differenzkarten der Fourieranalyse sogar an diffizilen Stellen lokalisiert werden. Ihre Temperaturfaktoren wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0361$ und $wR2 = 0.0813$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von **1** sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel können Tabelle 4-2 entnommen werden. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren im Anhang in den Tabellen A-38 bis A-42 zu finden.

Tabelle 4-1: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von (L³-2H)Cu (1).

Verbindung	(L ³ -2H)Cu (1)	
Summenformel	C ₂₃ H ₁₈ N ₈ O ₂ Cu	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	502.0	
Temperatur /K	190(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 20.4050(17) Å	α = 90°
	b = 9.4480(7) Å	β = 98.592(2)°
	c = 10.6408(8) Å	γ = 90°
Zellvolumen / Å ³	2284.9(8)	
Formeleinheiten/EZ	4	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.644	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	1.120	
F(000)	1028	
Kristalldimensionen /mm ³	0.24 x 0.21 x 0.15	
Meßbereich /°	2.38 - 30.51°	
Indizes	-29 ≤ h ≤ 28, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	9058	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3092	
Vollständigkeit bis θ=30.51°	99.7 %	

Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Variable	3092 / 0 / 200
Verwendete Reflexe	2413
Goodness-of-fit bezogen auf F^2	1.079
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0361$, $wR2 = 0.0813$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0555$, $wR2 = 0.0972$
Max. und Min. der Restelektronendichte [$e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.377 und -0.571

Der mononukleare Komplex **1** ist in Abb. 4-21 gezeigt. Er hat helikale Konformation mit einer zweizähligen Drehachse. Das Kupferatom besetzt eine spezielle Lage auf dieser C_2 -Achse. Das Ausmaß der helikalen Verdrehung, beschrieben durch den Wert des Diederwinkels zwischen den Pyrimidinringen, ist mit $26.1(9)^\circ$ etwas größer als in der Struktur von $[(L-H)Cu]^+$, in der dieser Winkel $18.5(2)^\circ$ beträgt. Aus diesem Grund ist auch der C(22)-H \cdots H-C(52)-Abstand zwischen den benachbarten Pyrimidinprotonen im vorliegenden Fall 0.1 \AA größer (2.27 \AA) als im zuvor untersuchten Komplex.

Das Zentralatom liegt direkt in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung aus vier Stickstoffatomen, die zu den zwei Pyrimidinringen und beiden Amidgruppen gehören. Die Cu-N_{Pym}-Abstände ($Cu(1)-N(23) = 2.015(2) \text{ \AA}$) sind signifikant länger als für Cu-N_{Amid} ($Cu(1)-N_{Amid} = 1.916(2) \text{ \AA}$). Die CuN₄-Einheit ist einer merklichen tetraedrischen Verzerrung unterworfen: Die Stickstoffatome sind um $0.232(1)$ bzw. $0.252(1) \text{ \AA}$ von der von ihnen aufgespannten Ebene (best plane) entfernt, während das Kupfer-Ion aus Symmetriegründen in der Ebene liegt. Der Winkel zwischen den koordinierten Pyrimidinstickstoffen N(23)-Cu(1)-N(23a) ist 100.8° , woraus ein Abstand der externen, nicht-koordinierenden Stickstoffatome N(21) und N(21a) von 5.450 \AA resultiert. Der sechsgliedrige Chelatring nimmt eine verdrehte Briefumschlag-Konformation an, in der das C(1)-Atom um $0.198(3) \text{ \AA}$ von der Ebene der anderen 5 Atome abweicht.

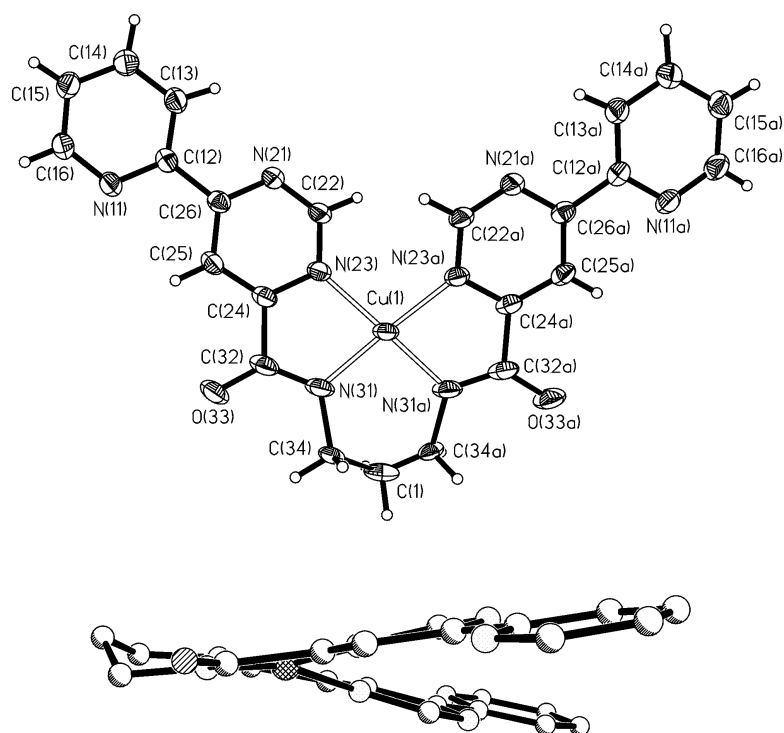


Abb. 4-21: Molekulare Struktur und Nummerierungsschema für **1** (Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, oben). Seitenansicht von **1** (unten). Darstellung einer der beiden Lagen.

Tabelle 4-2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

Cu(1)-N(31a)	1.9158(16)	N(31a)-Cu(1)-N(31)	97.15(10)
Cu(1)-N(23a)	2.0145(16)	N(31)-Cu(1)-N(23a)	165.69(7)
		N(31a)-Cu(1)-N(23a)	82.80(7)
		N(23a)-Cu(1)-N(23)	100.78(9)

Zwei Strukturen (a- und b-Form) von Kupfer(II)-Komplexen des verwandten Liganden N, N'-Picolinyl-1,3-propandiamin mit vierzähliger Koordination durch je zwei Amid-N und zwei Pyrimidin-N-Atome wurden bereits beschrieben [12]. In beiden Strukturen ist ein apikales Wassermolekül an das Metall koordiniert (Cu-O 2.37 \AA bzw. 2.27 \AA) und die Cu-Abstände sind (durchschnittlich Cu-N_{Amid} = 1.95 \AA und Cu-N_{Py} = 2.05 \AA) etwas länger als in **1**. Das Kupferatom ist jeweils 0.26 \AA bzw. 0.24 \AA über der Ebene aus den vier Stickstoffdonoren lokalisiert. Folglich ist die Konformation in beiden Fällen eher dachförmig und damit sehr verschieden von der für **1** gefundenen, jedoch ähnlich derer für den mehrkernigen Oxalatkomplex (L²-2H)Cu₃ (**5**) (s.Kapitel 4.3.2.3). Der intramolekulare Kontakt zwischen den zwei ortho-H-Atomen der Pyridylgruppen ist viel kürzer (1.95 \AA und 1.86 \AA) als der der korrespondierenden Pyrimidyl-H-Atome in **1**.

4.3.2 Trinukleare Komplexe

4.3.2.1 Untersuchungen in Lösung

Veränderungen in der Absorption von $(L^2-2H)Cu$ (10^{-4} M in Wasser/DMSO 3:1, 20mM MOPS-Puffer pH 6.8) bei Zugabe von überschüssigem Cu^{II} sind weniger signifikant als in reinem DMSO (s. Kapitel 4.3.1) und zeigen die Bildung polynuklearer Komplexe weniger deutlich. Dennoch war in Anwesenheit der verbrückenden Co-Liganden Oxalat und Phosphat, welche die Bildung trinuklearer Komplexe gut stabilisieren (s. a. Kapitel 5.2), das Extinktionsdiagramm bei 357 nm vereinbar mit der Bildung von dreikernigen Komplexen bei Zugabe von 3 Äquivalenten Kupfer(II).

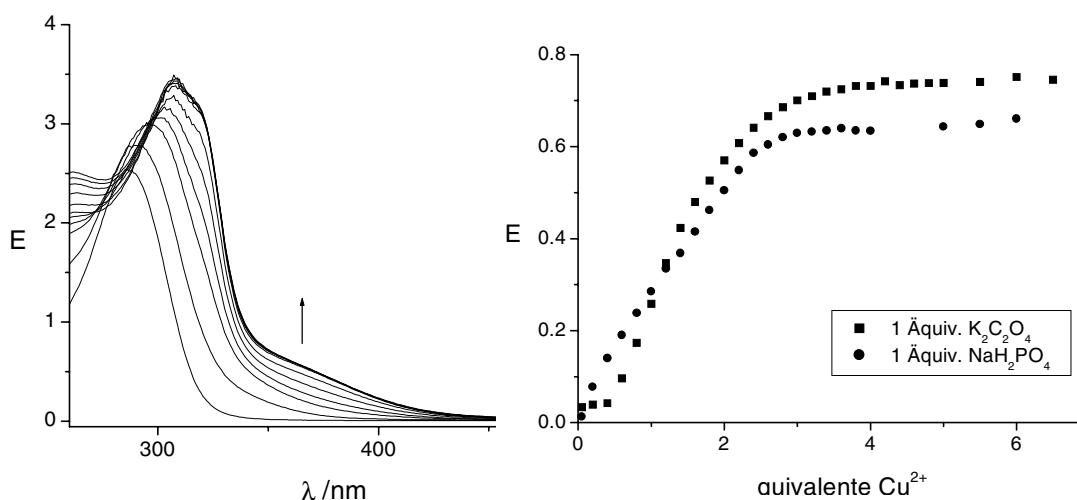


Abb. 4-22: Spektrophotometrische Titration von L^2 (10^{-4} M) mit Kupfer(II)-nitrat. Bedingungen: Wasser/DMSO 3/1 bei pH 6.8 (Puffer 20 mM 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (MOPS), $T = 25$ °C) in Gegenwart von NaH_2PO_4 . Zunahme der Extinktion bei 357 nm bei Einsatz von 0.1mM $K_2C_2O_4$ bzw. NaH_2PO_4 .

Außerdem war es möglich einen Oxalat-Komplex mit $(L^2-2H)Cu_3$ -Einheiten (s. Kapitel 4.3.2.2 und 4.3.2.3) zu isolieren. Weiterhin spricht die Geschwindigkeit der Phosphodiestererspaltung bei zunehmender Cu^{2+} -Konzentration für die Bildung einer dreikernigen Spezies in Lösung, obwohl ein Überschuß an Cu^{2+} für die quantitative Komplexbildung notwendig ist (s. Kapitel 5.1.6.1.1).

Für die reinen Kupferkomplexe der rigideren Liganden L^3 und L^4 konnten keine so eindeutigen spektroskopischen und kristallographischen Nachweise geführt werden. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, daß sich die dreikernigen Komplexe in gleicher Art bilden. Hinweise darauf finden sich ebenfalls bei kinetischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.1.6).

Die Bildung eines nickelhaltigen Komplexes der Formel $[(L^2-2H)NiCu_2]^{4+}$ mit L^2 konnte wegen der schnellen Fällung des mononuklearen Komplexes innerhalb von Minuten nicht verfolgt werden. Auch Versuche die trinuklearen Komplexe $[(L^3-2H)NiCu_2]^{4+}$ in Lösung zu erhalten schlugen auf Grund des schnellen Cu-Ni-Austausches an der vierzähligen Bindungsstelle fehl. Hinweise dazu finden sich in den veränderten UV-Spektren und bei Untersuchungen der erhaltenen Lösungen mit Hilfe der Massenspektrometrie (s. Kapitel 4.3.2.2). Kinetische Daten aus Lösungen des mononuklearen Nickelkomplexes mit weiterer Zugabe von 5 Äquivalenten Kupfer(II) unter den Standardbedingungen der kinetischen Untersuchungen sind mit denen des *in situ* gebildeten Kupferkomplexes $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ identisch (Näheres dazu in Kapitel 5.1.6). Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem von $[(L-H)NiCu_2]^{5+}$, bei dem weniger als 5% Austausch in Lösung auch nach mehreren Tagen zu beobachten ist.

Studien zu trinuklearen Komplexen $[(L^2-2H)PdCu_2]^{4+}$ wurden durch die schlechte Löslichkeit von $(L^2-2H)Pd$ in wäßrigen Medien erschwert. Wie im Fall der Kupferkomplexe ohne verbrückende Anionen als Coliganden ist auch hier die Bildung von dreikernigen Spezies erst bei sehr hohem Überschuß an Kupfer(II) für die funktionellen Koordinationsstellen abgeschlossen. Diese zeichnet sich in Wasser/DMSO 3/1 durch leichten Anstieg der Absorption bei 315 nm und einer von freiem Kupfer(II) überlagerten abnehmenden Bande bei 290 nm ab (Konzentration L^2 : 0.1mM, 20 mM MOPS-Puffer pH 6.8).

Weitere Informationen hierzu finden sich auch im funktionellen Teil der Arbeit (Kapitel 5.1.6).

4.3.2.2 Weitere Untersuchungen

Wenn zu einer Lösung von L^2 in Dichlormethan/Methanol zwei Äquivalente NaOH und drei Äquivalente $CuCl_2$ in Wasser, gefolgt von 0.5 Äquivalenten wäßriger Oxalatlösung, gegeben werden erhält man eine dunkelgrüne Lösung. Beim Stehen bei Raumtemperatur bilden sich daraus dunkelgrüne Einkristalle von **5** (s. Kapitel 4.3.2.3).

Die intensivste Bande im IR-Spektrum von **5** ist eher breit und hat ihren Schwerpunkt bei 1610 cm^{-1} , bei niedrigerer Wellenzahl als für verbrückendes und chelatisierendes Oxalat in einer $Cu^{II}(\mu-\eta_4:\eta_4-C_2O_4)Cu^{II}$ -Einheit in anderen Komplexen bei ca. 1650 cm^{-1} .^[153-155] Eine Schulter bei 1590 cm^{-1} kann N-koordiniertem Amid-C=O zugeschrieben werden.

Das ESR-Spektrum von polykristallinem **5** bei 120 K ist anisotrop mit breiten Signalen bei $g_{\perp} = 2.07$ und $g_{\parallel} = 2.22$.

In methanolischer Lösung zeigt das ESI-Massenspektrum von **5** einen Quasimolekülionenpeak eines dreifach geladenen Teilchens bei $m/z=1023.5$, was dem 12-kernigen Komplex mit drei durch Methanol ausgetauschten koordinierten Chloridionen entspricht (Berechneter häufigster Isotopenpeak für $[\text{C}_{99}\text{H}_{92}\text{Cl}_5\text{Cu}_{12}\text{N}_{32}\text{O}_{25}]^{3+}$: 1022.9). Dieses Signal zeigt außerdem das dafür korrekte Isotopenmuster. In MALDI-MS-Spektren wird lediglich das mononukleare Fragment $[(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}]^+$ ($m/z = 502$) mit korrektem Isotopenmuster für ein beteiligtes Kupferion gefunden.

Verfährt man wie oben, ersetzt jedoch die Oxalatlösung durch eine Lösung von Glycinhydroxamsäure (**GHA**) mit einem Äquivalent Natronlauge, so schlägt die Farbe der erhaltenen Mischung nach blau-grün um. Nach Zugabe weiterer Natronlauge bis pH 7-8 scheiden sich aus dem dunkelgrünen Filtrat nach zwei Tagen kleine nadelförmige Kristalle (**6**) ab, die röntgenographisch untersucht werden können.

Im IR-Spektrum der Kristalle findet sich keine, wie von Brown und Roche beschriebene Amid-N-H-Bande bei 2900 cm^{-1} mehr, die von der freien, unkoordinierten Form der Hydroxamsäure herrühren würde.^[156,157] Auch die Banden der **GHA** im Bereich der Carbonylschwingungen sind von 1621 cm^{-1} hin zum **5** analogen, breiten Hauptpeak bei 1607 cm^{-1} verschoben, wie es bei Koordination erwartet wird. Die Schulter bei ca. 1595 cm^{-1} kann auch hier N-koordiniertem Amid-C=O zugeschrieben werden.

Im ESI-Massenspektrum findet sich im Gegensatz zu Verbindung **5** kein Peak der intakten in diesem Fall sechskernigen Einheit von **6**. Hier finden sich neben dem, auch im MALDI detektierbaren, Signal für den protonierten mononuklearen Komplex bei $m/z = 502$ und weiteren Natrium und Kaliumspezies noch das Natrium-Addukt aus $(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}$ -Einheiten bei $m/z= 1025.4$ (Berechneter häufigster Isotopenpeak für $[\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Cu}_2\text{Na}]^+$: 1025.18).

Direkte massenspektrometrische Untersuchung der trinuklearen Komplexe von L^2 und L^3 sowohl mit Kupfer(II) als auch mit Palladium(II) ist im MALDI-MS nicht möglich. Hier findet, wie bereits von **L** und L^1 bekannt, Abstraktion der funktionellen Kupferionen statt. Das ermöglicht zwar die Untersuchung von Austauschphänomenen, läßt jedoch keine weiteren Schlüsse über die Bildung und Art der polynuklearen Komplexe zu.

Eine weitere gesonderte Analyse der mehrkernigen Komplexe von L^3 und L^4 fand nicht statt, jedoch zeigen die funktionellen Untersuchungen von L^3 (s. Kapitel 5) ein analoges

Verhalten zu L^2 , was den Schluß nahe legt, daß sich die erwarteten trinuklearen Komplexe mit $M_S=Cu(II)$, $Pd(II)$ wirklich *in situ* bilden. (s. Kapitel 4.3.2.3). Zudem finden sich auch in MALDI-Spektren aus den Reaktionslösungen der kinetischen Untersuchungen die gleichen Massenpeaks wie im Falle der bereits erwähnten mononuklearen Komplexe (s. Kapitel 4.3.1.2). Dieses ist auch im Fall der gemischten kupferhaltigen Komplexe mit Palladium(II) als strukturelles Metall ($m/z = 592$ bzw. 587) der Fall, jedoch setzt hier bereits 2 Stunden nach Ansetzen der Stammlösung (lediglich 5×10^{-4} M) merklich die Fällung ein, was weitere Untersuchungen verhindert.

Im Fall von Nickel(II) als strukturelle Metallion ist mit L^3 ausschließlich der mononukleare Kupfer(II)-Komplex im MALDI-Massenspektrum detektierbar. Hier findet also ein schneller Austausch mit dem angebotenen Cu^{2+} statt (s. Kapitel 4.3.1.1).

4.3.2.3 Kristallstruktur von $[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 34.83 H_2O$ (**5**)

$[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 34.83 H_2O$ (**5**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden.

Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Im Fall der enthaltenen Wassermoleküle wurde in den Differenz-Fourier-Analysen nur ein Teil der Protonen gefunden. Ihre Position sowie die Temperaturfaktoren wurden während weiterer Verfeinerungszyklen konstant gehalten. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome gelang anisotrop.

Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0465$ und $wR^2 = 0.1261$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von **5** sind in Tabelle 4-3 aufgelistet. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel können Tabelle 4-4 entnommen werden. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren im Anhang in den Tabellen A-43 bis A-47 zu finden.

Tabelle 4-3: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 34.83 H_2O$ (**5**).

Verbindung	$[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 34.83 H_2O$ (5)	
Summenformel	C ₉₆ H _{149.66} N ₃₂ O _{56.83} Cl ₈ Cu ₁₂	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	3707.50	
Temperatur /K	190(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 48.956(2) Å	α = 90°
	b = 20.7509(9) Å	β = 130.6600(10)°
	c = 36.1738(16) Å	γ = 90°
Zellvolumen / Å ³	27877(2)	
Formeleinheiten/EZ	8	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.767	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	2.045	
F(000)	15106	
Kristalldimensionen /mm ³	0.30 x 0.24 x 0.15	
Meßbereich /°	1.10 - 28.24°	
Indizes	-61 ≤ h ≤ 49, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 48	
Gemessene Reflexe	96393	
Symmetrieunabhängige Reflexe	32726	
Vollständigkeit bis θ=28.24°	94.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	32726 / 0 / 1951	
Verwendete Reflexe	23485	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.059	
R-Werte für I > 2σ (I)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1261	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1467	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.530 und -1.686	

Die Elementarzelle enthält 8 symmetrieabhängige, neutrale Moleküle **5** (Abb. 4-23), die keine intrinsische Symmetrie besitzen. Vier $(L^2-2H)Cu_3$ -Einheiten kombinieren sich mit verbrückenden Oxalat, Chlorid und Hydroxidionen zu einem zwölkernigen, nanometergroßen Komplex. Alle Cu(II) Ionen zeigen eine quadratisch-planare Koordination mit vier kurzen koordinativen Bindungen und zusätzlich ein bis zwei schwachen, axialen Kontakten. Im Komplex gibt es zwei Typen von Kupfer Ionen: vier davon besetzen jeweils die innere vierzählige N₄-Koordinationsstelle von L², die anderen acht sind „extern“ an die zweizähligen Pyridylpyrimidyl Einheiten gebunden. **5** besteht aus zwei $(L^2Cu_3)_2$ Paaren, die durch schwache axiale Kontakte von Kupfer zu verbrückenden Chloridionen verbunden sind. Innerhalb eines solchen Paares sind die $(L^2-2H)Cu_3$ Einheiten in sich stärker verknüpft. Dabei wird die Umgebung der „externen“ Kupferionen durch verbrückende Oxalat und Hydroxid Coliganden zur quadratisch-planaren Koordination vervollständigt, während zwei Chloridionen zusätzliche axiale Brücken bilden. Der verbrückende μ₄-Koordinationsmodus des Oxalat ohne Chelatbildung ist für Übergangsmetalle ungewöhnlich, wurde jedoch bereits bei 4d und 5d Metallionen beobachtet. Beide $[(L^2-2H)Cu_3] (\mu_4-C_2O_4) (\mu-OH)_2 (\mu-Cl)_2 [(L^2-2H)Cu_3]$ -Untereinheiten

haben eine dachförmige Struktur mit Diederwinkeln von 74° zwischen den zwei äquatorialen N_4 -Ebenen der strukturellen Kupferionen. (s. a. Abb. 4-23)

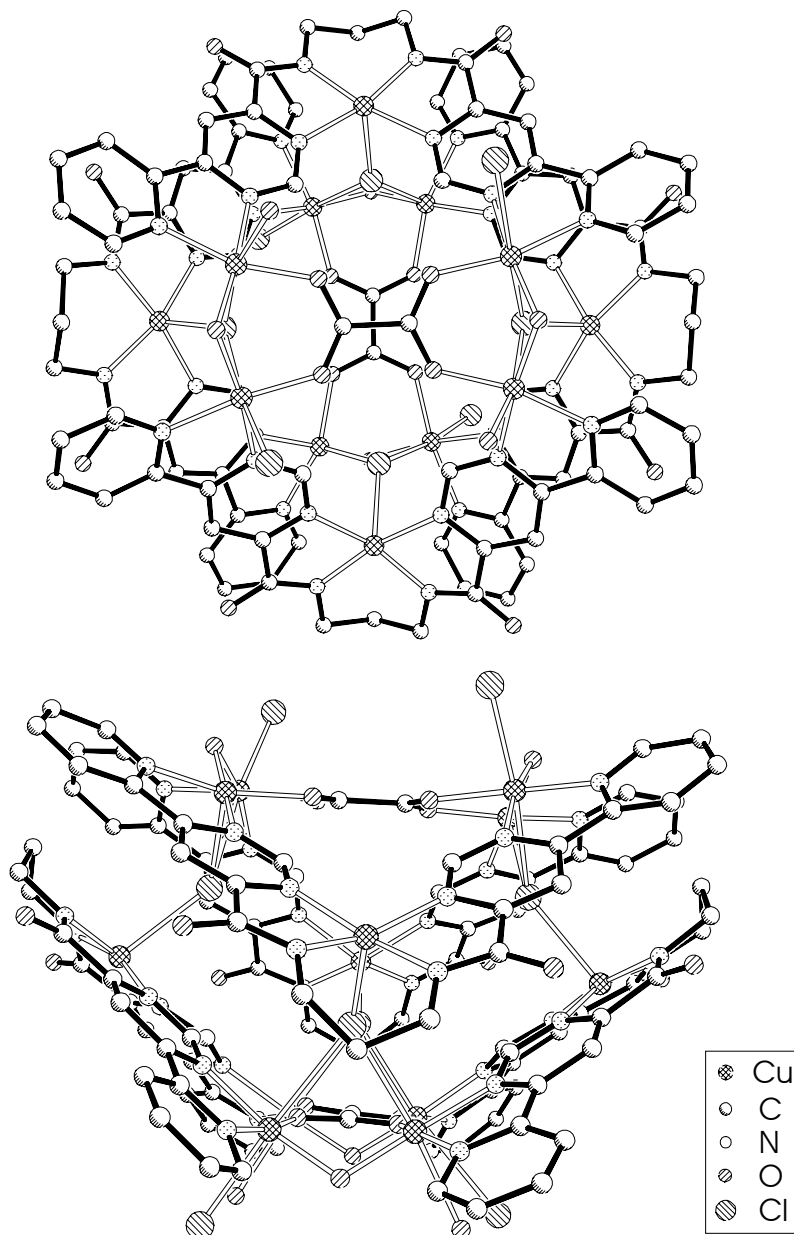


Abb. 4-23: Verschiedene Ansichten der molekularen Struktur von **5**.

Im Hinblick auf die Relevanz der konformativen Flexibilität am allosterischen Zentrum für die Bindung von Gastmolekülen und Katalyse durch $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ ist es von besonderem Interesse, die Strukturen der symmetrieunabhängigen $(L^2-2H)Cu_3$ Untereinheiten in **5** (Abb. 4-24) und vom mononuklearen Komplex $(L^2-2H)Cu$ (**1**) (Abb. 4-21) zu vergleichen. In der helical verzerrten Verbindung **1** ist die CuN_4 Einheit tetraedrisch verzerrt, allerdings liegt das Cu in der günstigsten Ebene der Stickstoffatome. Die Konformation der $(L^2-2H)Cu_3$ Einheiten in **5** ist davon grundlegend verschieden: Sie nehmen eine

schmetterlingsförmige Konformation an (Abb. 4-23, unten). Dabei weisen beide Pyridylpyrimidyl-, „Flügel“ mit einem Winkel von 29 bis 35° zwischen den Pyrimidinringen zur selben Seite der CuN₄ Ebene. Die Cu Ionen sind merklich um 0.20-0.33 Å über die mittlere N₄-Ebene angehoben und haben alle ein bis zwei schwache Kontakte zu axialen Chlorid- und Wasser-Liganden. Die benachbarten Pyrimidinprotonen kommen sich hier mit C_{pym}-H---H-C_{pym} von 2.08 – 2.15 Å näher als in **1** (2.27 Å). Verglichen mit **1** ist am strukturellen Cu Ion in **5** eine Verlängerung der koordinativen Bindungen in der Ebene zu beobachten. Insbesondere die Cu-N_{pym} Bindungen sind um 0.07-0.11 Å gestreckt (Cu-N_{amid} Bindungen um 0.03-0.045 Å). Dieses führt zu einem vergrößerten Abstand der externen Pyrimidin-N-Atome N(21) --- N(51) um 0.38-0.39 Å im Vergleich zu **1**. Der Abstand der funktionellen Cu Ionen im (L²-2H)Cu₃ ist in einem Bereich von 6.39 – 6.47 Å. Offenbar muß sich in **5**, um das verbrückende Oxalat aufzunehmen, im Gegensatz zu **1** die Koordinationssphäre des strukturellen Kupfer bedeutend umorganisieren. Damit ist **5** schon bekannten einkernigen Komplexverbindungen wie dem Kupfer(II)-Komplex von N, N'-Dipicolinyl-1,3-propandiamin und anderen Analoga in seiner Konformation ähnlich. ^[158-160]

Die 1,4-O,O-Verbrückung des Oxalat wird der häufig beobachteten, alternativen 1,3-O,O-Verbrückung wie im Falle der Carboxylate vorgezogen. Der 1,3-O,O-Abstand (2.24-2.25 Å) ist viel kürzer als der 1,4-O,O-Abstand mit 2.63-2.64 Å und benötigt daher einen viel kleineren Cu-Cu-Abstand als in Verbindung **5** beobachtet werden kann. Die sterische Abstoßung der beiden benachbarten Pyrimidin-H Atome sollte somit die untere Grenze für den Cu-Cu-Abstand bestimmen, vielleicht so auch den 1,3-O,O-Bindungsmodus des Carboxylat benachteiligen bzw. verhindern.

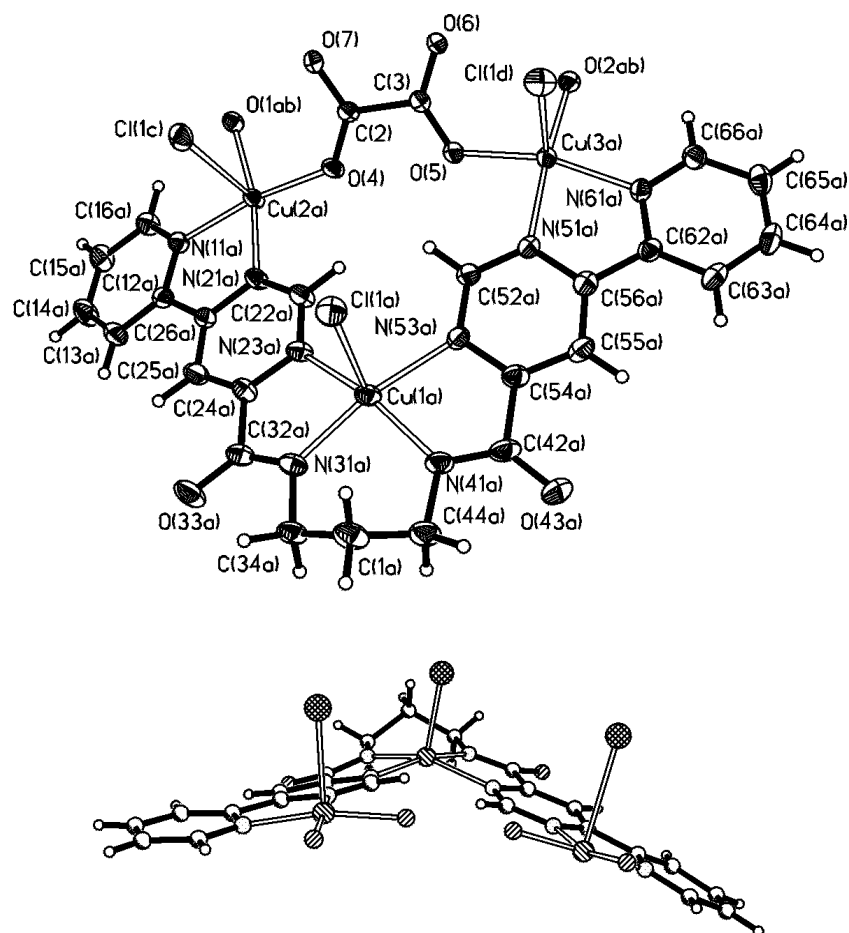


Abb. 4-24: $(L^2-2H)Cu_3(\mu-C_2O_4)(\mu-OH)_2$ – Untereinheit von **5**, Struktur und Nummerierungsschema (oben). Andere Ansicht der selben Untereinheit, der Übersichtlichkeit wegen werden lediglich die Donoren O(4) und O(5) des verbrückenden Oxalat gezeigt (unten).

Tabelle 4-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Cu(1a)-N(41a)	1.959(4)	N(31a)-Cu(1a)-N(41a)	92.83(15)
Cu(1a)-N(53a)	2.113(3)	N(31a)-Cu(1a)-N(23a)	80.08(14)
Cu(1a)-Cl(1a)	2.4749(13)	N(23a)-Cu(1a)-N(53a)	101.26(13)
Cu(1a)-Cu(2a)	6.1756(7)	O(2ab)-Cu(3a)-O(5)	94.06(13)
Cu(1a)-Cu(3a)	6.2022(7)	O(2ab)-Cu(3a)-N(61a)	94.90(14)
Cu(3a)-Cu(2a)	6.4484(7)	O(5)-Cu(3a)-N(61a)	162.15(14)
Cu(3a)-O(2ab)	1.922(3)	O(2ab)-Cu(3a)-N(51a)	173.36(14)
Cu(3a)-O(5)	1.945(3)	O(5)-Cu(3a)-N(51a)	89.14(13)
Cu(3a)-N(61a)	2.002(3)	N(61a)-Cu(3a)-N(51a)	80.49(14)
Cu(3a)-N(51a)	2.033(3)		
Cu(3a)-Cl(1d)	2.5549(12)		

4.3.2.4 Kristallstruktur von $[(L^2-2H)_2Cu_6(GHA-2H)_2(OH)_{0.5}(ClO_4)_{1.5}(Cl,ClO_4)(H_2O)_{4.32}](ClO_4) \cdot 10.64H_2O$ (**6**)

$[(L^2-2H)_2Cu_6(GHA-2H)_2(OH)_{0.5}(ClO_4)_{1.5}(Cl,ClO_4)(H_2O)_{4.32}](ClO_4) \cdot 10.64H_2O$ (**6**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden.

Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf das 1.2-fache des äquivalenten Temperaturfaktors des gebundenen Atoms festgesetzt. Im Fall der enthaltenen Wassermoleküle wurde in den Differenz-Fourier-Analysen nur ein Teil der Protonen gefunden. Ihre Position sowie die Temperaturfaktoren wurden während weiterer Verfeinerungszyklen konstant gehalten. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome gelang anisotrop.

Im Gegensatz zu **1** ist in diesem Fall durch die teilweise ungenaue oder unmögliche Lokalisation des Wasserstoffes und Fehlordnung der Anionen auch die Erhaltung der Ladungsbalance erschwert. Neben der gemeinsamen Besetzung einer Position durch je ein anteiliges Perchlorat (Besetzungsfaktor 0.18 mit anderer Position), Chlorid und Wasser-Teilchen, finden sich noch ein weiteres gleichmäßig zwischen zwei Positionen fehlgeordnetes Perchloration und eines auf einer speziellen Lage mit halber Besetzung. Dadurch fehlt insgesamt eine halbe negative Ladung, deren Ausgleich nicht durch auffindbare Gegenionen auszugleichen ist. Die größte lokale Restelektronendichte beträgt 1.8 \AA^{-3} . Damit bleibt als Locus für ein Anion allenfalls die erneute Teilbesetzung einer Position mit kupferkoordiniertem Wasser und einem daraus gebildeten Hydroxidion. Diese Lösung ist insofern befriedigend, als daß sich in der vorgenannten Struktur ebenfalls kupferkoordiniertes Hydroxid bei den Bedingungen der Kristallisation bildet. Zudem sind von anderen höhermolekularen Komplexen mit Kupfer(II)- und Hydroxamatbeteiligung die gleichen Probleme bekannt. Sie kristallisieren häufig mit fehlgeordneten Kristallwassermolekülen nicht genau bestimmbarer Protonierungsgrade. Auch die daraus folgende Ladungsdiskrepanz ist in diesen Fällen keine Seltenheit.^[161,162] Sogar Fälle unmöglicher Lokalisation von Perchloratanionen sind bekannt.^[163]

Die abschließenden Verfeinerungen dieses Strukturmodells mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierten gegen $R1 = 0.0465$ und $wR2 = 0.1261$. Kristalldaten, Meßbedingungen und Details der Strukturverfeinerung von **6** sind in Tabelle 4-5 aufgelistet. Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel können Tabelle 4-6 entnommen werden. Eine vollständige Liste aller Bindungslängen und -winkel ist zusammen mit den Lageparametern sowie den anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren im Anhang in den Tabellen A-48 bis A-52 zu finden.

Tabelle 4-5: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $[\text{Cu}_6(\text{L}^2\text{-2H})_2\text{Cu}_6(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl}, \text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}](\text{ClO}_4) \cdot 10.64\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

Verbindung	$[\text{Cu}_6(\text{L}^2\text{-2H})_2\text{Cu}_6(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl}, \text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}](\text{ClO}_4) \cdot 10.64\text{H}_2\text{O}$ (6)	
Summenformel	$\text{C}_{50} \text{H}_{75.42} \text{Cl}_{3.50} \text{Cu}_6 \text{N}_{20} \text{O}_{34.18}$	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	2008.92	
Temperatur /K	106(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 45.980(5) Å b = 12.5458(12) Å c = 26.557(3) Å	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 110.935(2)^\circ$
Zellvolumen / Å ³	14308(3)	
Formeleinheiten/EZ	8	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.865	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	1.989	
F(000)	8179	
Kristalldimensionen /mm ³	0.03 x 0.07 x 0.33	
Meßbereich /°	1.8 - 25.00	
Indizes	-54 ≤ h ≤ 50, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 31	
Gemessene Reflexe	27089	
Symmetrieunabhängige Reflexe	12585 [R(int) = 0.0720]	
Vollständigkeit bis $\theta=25.00^\circ$	99.99%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.7614	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	12585 / 256 / 1068	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.005	
R-Werte für I > 2σ (I)	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1366	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1203, wR2 = 0.1646	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.795 und -1.151	

Die Elementarzelle von $[\text{Cu}_6(\text{L}^2\text{-2H})_2\text{Cu}_6(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl}, \text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}](\text{ClO}_4) \cdot 10.64 \text{H}_2\text{O}$ (**6**) enthält 8 symmetrieabhängige, neutrale Moleküle (Abb. 4-25). Diese bestehen ihrerseits aus einem die Zahl „Acht“ beschreibenden Aggregat zweier durch Glycinhydroxamat (**GHA-2H**) verbrückter Untereinheiten $[(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}_3]^{4+}$ mit diversen koordinierten Anionen. Wie bereits von Verbindung **5** bekannt, haben alle Kupfer(II)-Ionen eine quadratisch-planare Koordination mit vier kurzen koordinativen Bindungen und ein bis zwei zusätzlichen schwachen, axialen Kontakten. Dem Grundkonzept dieser Ligandenart folgend, findet die Koordination zweier Kupfer(II)-Ionen durch die vierzähligen N₄-Koordinationsstellen der beiden beteiligten Moleküle von **L**² aus je zwei Pyrimidin-2-yl-N-Atomen und zwei deprotonierten Amid-Stickstoffen statt. Weitere vier Kupferionen werden an den Bipyridin-ähnlichen peripheren Bindungsstellen gebunden.

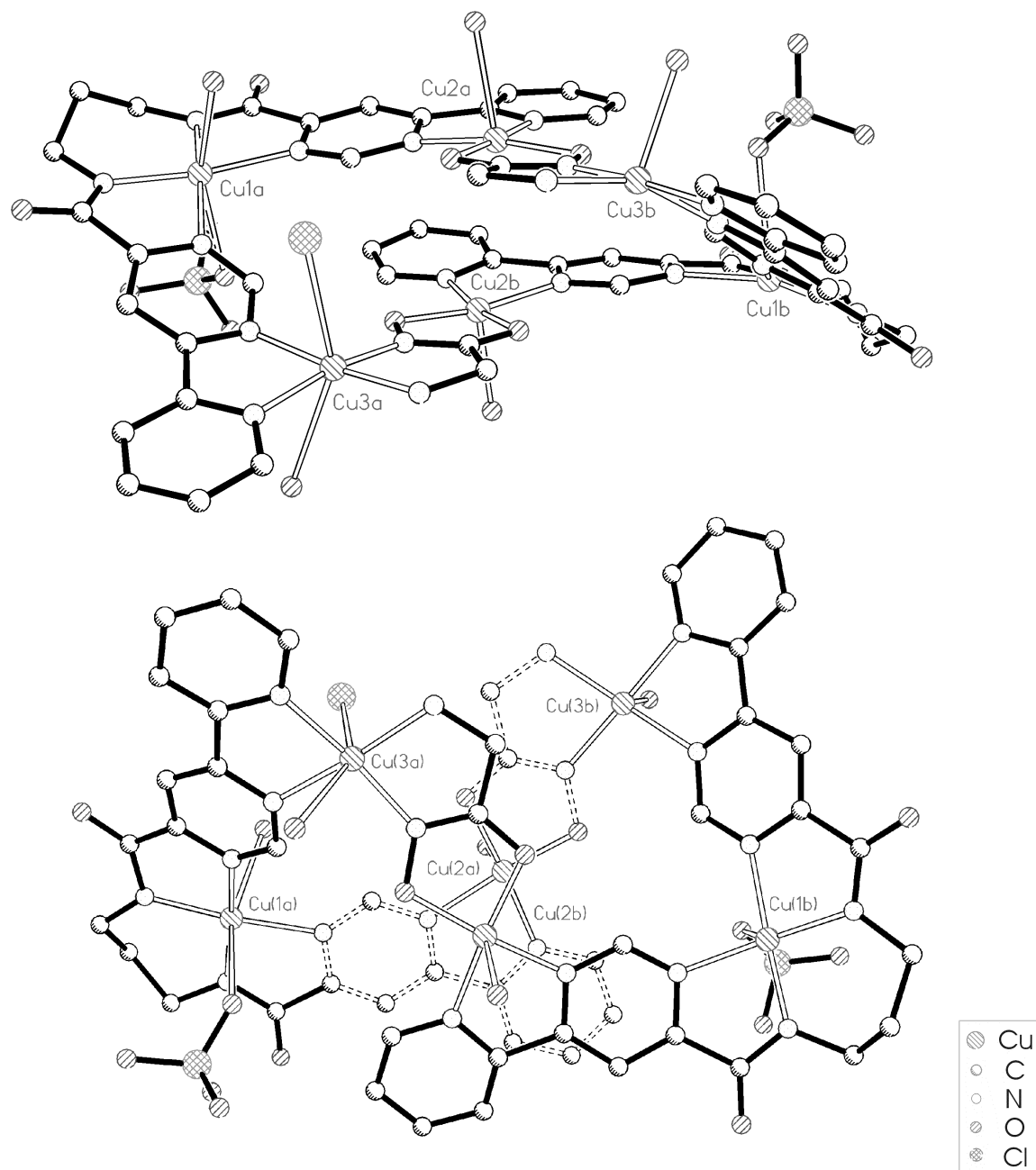


Abb. 4-25: Verschiedene Ansichten der molekularen Struktur von **6**.

Dabei sind die quadratisch-planaren Koordinationsumgebungen der peripheren Metallionen neben der Pyridinyl-pyrimidinyl- N_2 -Koordination für jeweils eines der funktionellen Metallionen vom O,O' -, für das zweite vom N,N' -Bindungsmodus unterschiedlicher Hydroxamationen bestimmt. Die Metall-Donor-Abstände sind den literaturbekannten Metallacrown-Komplexen ähnlich. Die Cu-O-Bindungen sind allerdings bei **6** leicht verkürzt, da in diesem Fall keine weitere Koordination des Hydroxylat-Sauerstoffatoms durch zusätzliche Metallionen wie bei Metallacrown-Komplexen vorhanden ist. ^[161,162]

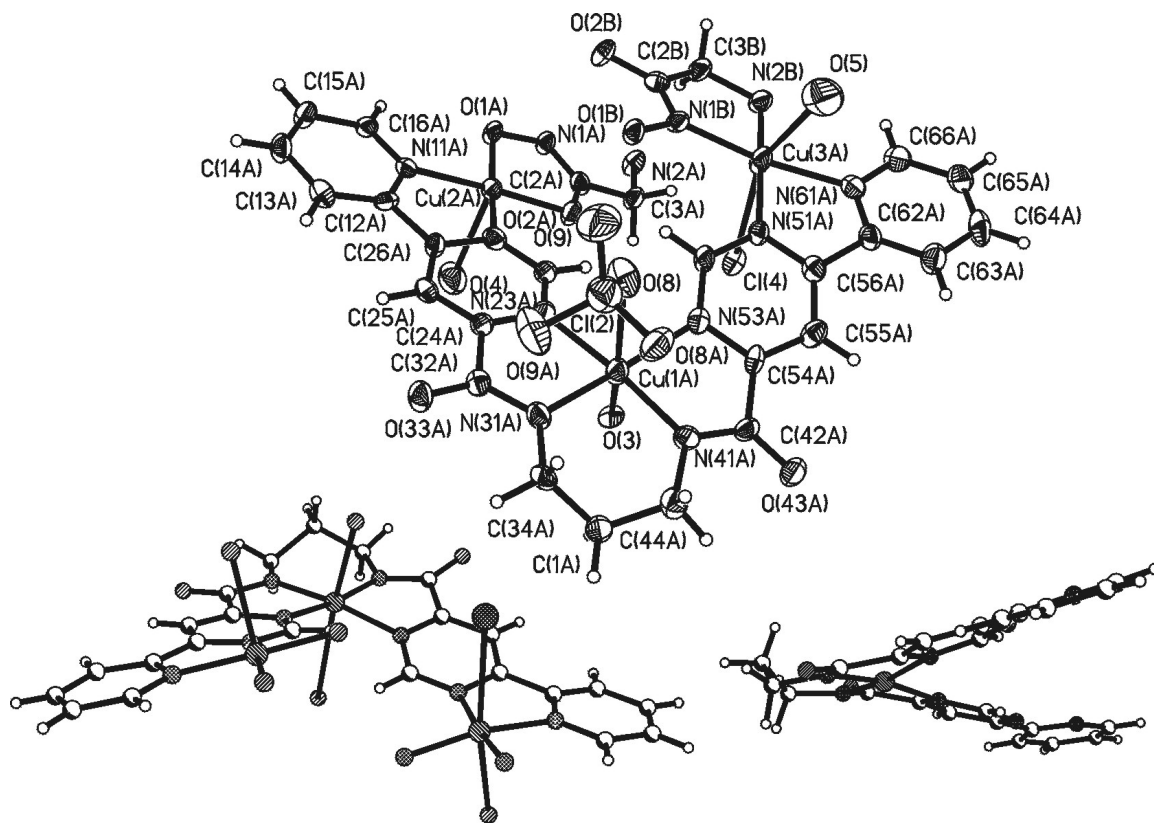


Abb. 4-26: $(L^2-2H)Cu_3(GHA-2H)_2$ – Untereinheit von **6** mit koordinierten Anionen. Struktur und Nummerierungsschema in Ellipsoiddarstellung der 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (oben). Weitere Ansichten der Untereinheit: Ansicht über die funktionellen Kupferionen hinweg (für die Übersichtlichkeit werden lediglich die Donoren O(1A) O(2A), N(1B) und N(2B) des koordinierenden Hydroxamat gezeigt - links unten, Ansicht rechts unten zeigt die zugehörige $(L^2-2H)Cu$ -Einheit von der Seite).

Tabelle 4-6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Cu(1A)-N(31A)	1.925(6)	Cu(3A)-N(1B)	1.941(6)	O(2A)-Cu(2A)-O(1A)	86.3(2)
Cu(1A)-N(41A)	1.950(6)	Cu(3A)-N(51A)	1.998(6)	O(2A)-Cu(2A)-N(11A)	176.5(2)
Cu(1A)-N(53A)	1.997(6)	Cu(3A)-N(2B)	2.012(6)	O(1A)-Cu(2A)-N(11A)	97.2(2)
Cu(1A)-N(23A)	2.066(6)	Cu(3A)-N(61A)	2.015(6)	O(2A)-Cu(2A)-N(21A)	95.7(2)
Cu(1A)-O(3)	2.636(6)	Cu(3A)-Cl(4)	2.800(4)	O(1A)-Cu(2A)-N(21A)	169.6(2)
Cu(1A)-O(8)	2.689(6)	Cu(3A)-O(5)	2.874(8)	N(11A)-Cu(2A)-N(21A)	80.9(2)
Cu(2A)-O(2A)	1.900(5)	N(31A)-Cu(1A)-N(41A)	97.1(3)	N(1B)-Cu(3A)-N(51A)	98.9(2)
Cu(2A)-O(1A)	1.908(5)	N(31A)-Cu(1A)-N(53A)	170.5(3)	N(1B)-Cu(3A)-N(2B)	83.6(2)
Cu(2A)-N(11A)	1.974(6)	N(41A)-Cu(1A)-N(53A)	81.6(3)	N(51A)-Cu(3A)-N(2B)	171.4(3)
Cu(2A)-N(21A)	2.003(6)	N(31A)-Cu(1A)-N(23A)	82.2(2)	N(1B)-Cu(3A)-N(61A)	167.7(3)
Cu(2A)-O(4)	2.373(6)	N(41A)-Cu(1A)-N(23A)	171.5(3)	N(51A)-Cu(3A)-N(61A)	80.8(2)
		N(53A)-Cu(1A)-N(23A)	100.5(2)	N(2B)-Cu(3A)-N(61A)	98.5(2)

Die peripheren Kupferionen mit N,N'-Bindungsmodus verfügen über einen weiteren Wasser- (2.297 Å von Cu(3b)) bzw. zwei zusätzliche Kontakte im Fall von Cu(3a) (Cl(4)

bzw. O(8) aus Perchloratbesetzung mit 2.800 Å und ein Wassermolekül (Cu(3a)-O(5): 2.874 Å). Die Koordination beider axialer Positionen ist im Bereich der Überlappung der beiden Komplexeinheiten aus Platzgründen (Abstand N(11a)-N(11b): 3.924 Å) nicht möglich. Hier ist nur die apikale Zusatzkoordination der Kupferionen Cu(2a) und Cu(2b) durch je ein Wassermolekül im Abstand von 2.344 bzw. 2.373 Å zu verzeichnen.

Eine stärkere Aufweitung des Liganden wird bei der in der Propylenbrücke fehlgeordneten Komplexuntereinheit beobachtet. Hier findet sich auch mit 2.301 Å ein größerer Abstand der Pyrimidinwasserstoffatome in 2-Stellung als bei der nicht fehlgeordneten Untereinheit mit 2.222 Å. In der letzten Einheit ist der Abstand dem in **1** sehr ähnlich (2.217 Å).

Dennoch ist ein wichtiger Unterschied zu **5** auffällig. Im Gegensatz zur Situation im oxalatverbrückten Komplex findet sich in **6** wie in Verbindung **1** die helical verzerrte Koordination des strukturellen Metallions. Dessen Bindungsabstände mit 1.923-2.195 für die Amid-Cu-Koordination und 2.002-2.066 Å im Falle der Pyridin-Cu-Bindungen sind nur wenig gegenüber denen in **1** (1.916 Å und 2.015 Å) geweitet.

Die stärkere Verdrillung des Liganden in **6**: 29° und 35°; in **1**: 26.13°) ist hier durch die Wechselwirkungen der verbrückenden Glycinhydroxamat-Moleküle bzw. der Kupferionen Cu(2a+b) zu erklären.

5 Kinetische Untersuchungen

5.1 Katalytische Phosphodiestererspaltung

5.1.1 Verwendetes Substrat

Bedingt durch ihre außerordentliche Stabilität stellen Phosphodiesterbindungen hohe Ansprüche an die Aktivität von Hydrolysekatalysatoren. Mit einfachen, nicht aktivierten Substraten wie Dimethylphosphat sind nur wenige Beispiele von dessen Hydrolyse durch Cobalt(III)^[164], Cer(IV)^[165-167] sowie Zirkonium(IV)^[165] bekannt. Die erfolgreiche Umesterung durch Übergangsmetallkomplexe wurde erst kürzlich beschrieben.^[35] Bei aktivierten Substraten erleichtert eine gute Abgangsgruppe die Spaltung, so daß auch potentielle Katalysatoren geringerer Aktivität eingehend untersucht werden können. Für die Nucleinsäuren finden daher anstelle von DNA das Bis(*p*-nitrophenyl)phosphat (BNPP) und anstelle von RNA der unsymmetrische Phosphodiester 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP) als Modellsubstrate Verwendung.

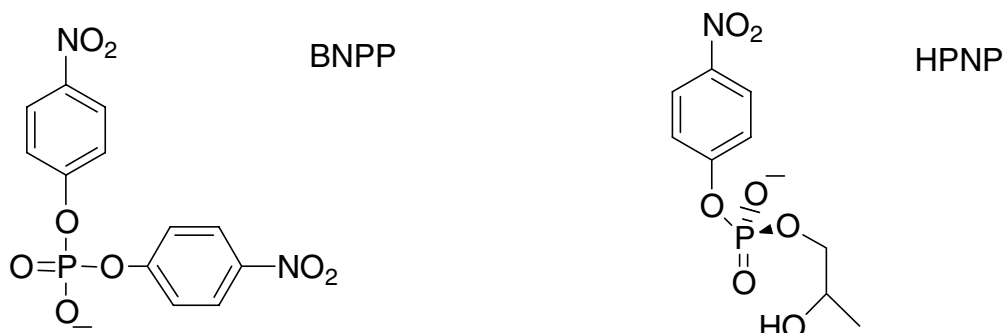


Abb. 5-1: Aktivierte Modellsubstrate für die Phosphodiestererspaltung von DNA und RNA.

Als verbesserte Abgangsgruppe fungiert in beiden Fällen *p*-Nitrophenol, welches zudem eine starke Absorption im UV-VIS-Bereich aufweist. Dadurch läßt sich die Kinetik der Spaltung dieser Verbindungen leicht spektrophotometrisch verfolgen.

5.1.2 Hydrolyse von 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP)

Zur Untersuchung der RNase-Aktivität wird häufig das aktivierte Substrat HPNP verwendet. Wie die RNA enthält es eine 2-Hydroxygruppe.

Die Darstellung von HPNP erfolgt nach einer Literaturvorschrift aus *p*-Nitrophenylphosphat mit einem Überschuß an Propylenoxid. Trennung vom Edukt und späterer Einsatz in kinetischen Studien erfolgt als Bariumsalz.^[168]

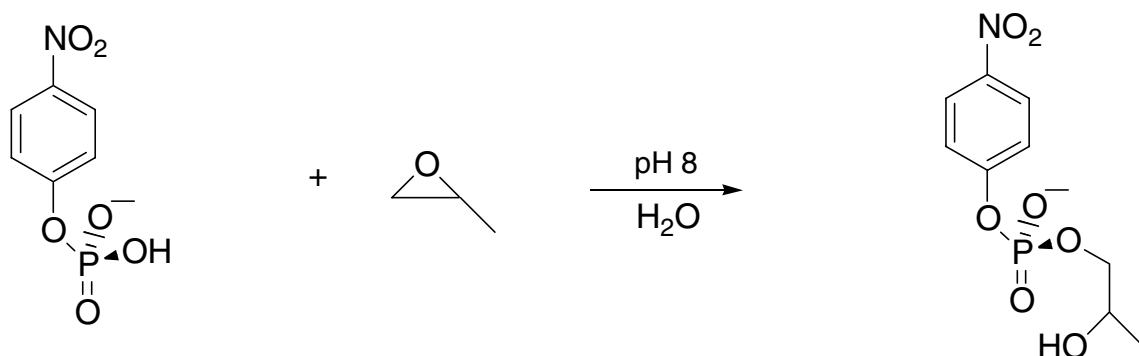


Abb. 5-2: Darstellung von HPNP.

Die Spontanhydrolyse von RNA verläuft anders als die von DNA. Die zusätzliche 2'-Hydroxygruppe im Ribosering der RNA ermöglicht im ersten Schritt der Hydrolyse die Bildung eines cyclischen Phosphodiester. Diesem folgt ein zweiter Schritt bei dem aus dem Zwischenprodukt einer oder beide möglichen Monoester – 2'- bzw. 3'-Monophosphatester - gebildet werden.

Das Modellsubstrat reagiert ebenfalls nach diesem Umesterungsmechanismus, bei dem Nitrophenol abgespalten und der cyclische Ester gebildet wird.^[169] Nur selten findet vollständige Spaltung unter Bildung der Analoga der oben genannten Monoester statt. Diese kann durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden.^[135]

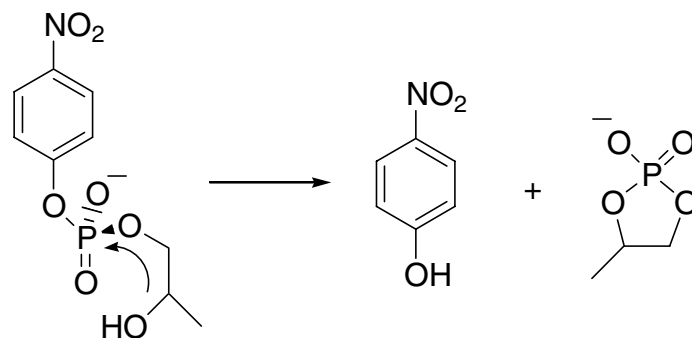


Abb. 5-3: Intramolekulare Cyclisierung von HPNP.^[169]

Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit von DNA und RNA bzw. deren Modellsubstraten lassen sich leicht durch die zusätzliche 2'-Hydroxygruppe in der RNA erklären. Diese kann als intramolekulares Nucleophil angreifen und ermöglicht dadurch eine Beschleunigung um den Faktor eine Million im Vergleich zu DNA.^[170]

Die Spontanhydrolyse ist aus diesem Grunde auch stark pH-abhängig. Solange die 2-Hydroxygruppe protoniert ist (pH < 7.5) läuft die Autohydrolyse nur sehr langsam ab. Wird bei erhöhtem pH das bessere Nucleophil Alkoholat verstärkt gebildet beschleunigt sich die intramolekulare Umesterung deutlich.^[171] Im Wasser/DMSO 3/1-System findet die drastische Zunahme der Reaktionsbeschleunigung mit dem pH-Wert im Gegensatz zu rein wäßrigen Reaktionslösungen erst ab pH ≈ 9-9.5 statt.

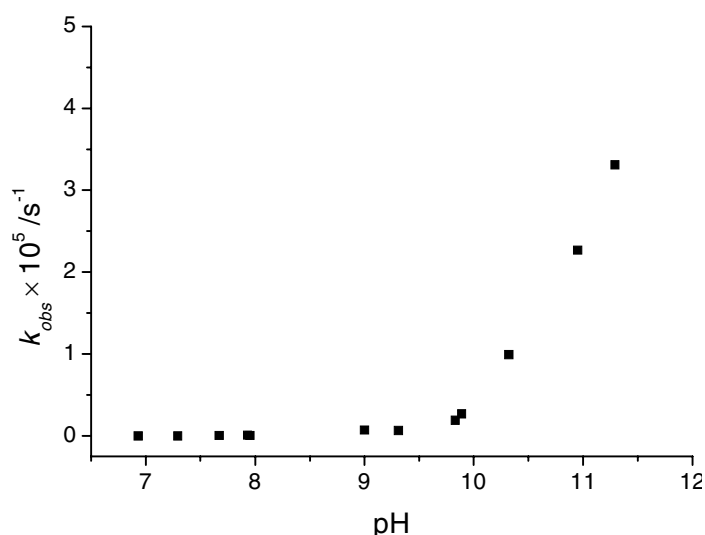


Abb. 5-4: pH-Abhängigkeit der autokatalytischen Umesterung von HPNP.

Bedingungen: 0.5 mM HPNP, 1.25 mM Puffer (2.5 Äquiv. MOPS, HEPES, AMPSO, CHES, CABS-Puffer), kleine Mengen NaOH zur pH-Adaption in Wasser/DMSO 3/1, 20 °C

Das im Reaktionsverlauf frei werdende *p*-Nitrophenol (NP) liegt in wäßriger und teilwäßriger Lösung im Gleichgewicht mit *p*-Nitrophenolat (NPat) vor, dessen Anteil mit dem pH steigt (s. Abb. 5-5).

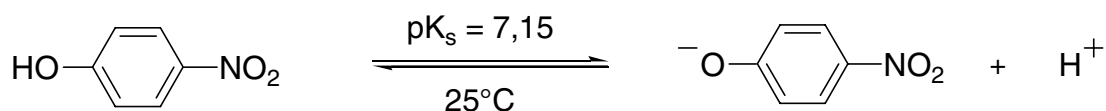


Abb. 5-5: pH-abhängiges Gleichgewicht zwischen NP und NPat.

Je nach Reaktionsbedingungen kann so die Konzentration an gebildetem Produkt spektrophotometrisch verfolgt werden. Im Sauren wird die Zunahme der Absorption durch *p*-Nitrophenol bei 320 nm (Extinktionkoeffizient $\epsilon_{320\text{nm}}=10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und im Alkalischen, oder als Alternative bei zu hoher Extinktion (nur bei $\text{pH} > 5.5$ möglich!) im UV-Bereich, die Bande bei etwa 400 nm ($\epsilon_{400\text{nm}} = 18700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet.

5.1.3 Kinetische Analyse der Hydrolysereaktion von HPNP

Die Gesamtkonzentration an Hydrolyseprodukt aus der Esterspaltung wird abhängig vom pH errechnet. Bei Messungen mit $\text{pH} < 5$ oder $\text{pH} > 9$ liegt das Gleichgewicht zwischen den möglichen Spezies fast vollständig auf einer Seite. Bei Messungen zwischen $\text{pH} 5.5$ und 9 müssen die Konzentrationen beider Spezies bestimmt oder aus einer detektierbaren Konzentration berechnet werden.

Die Produktverteilung zwischen *p*-Nitrophenol (NP) und *p*-Nitrophenolat (NPat) läßt sich durch die Henderson-Hasselbach-Gleichung (1) beschreiben.

$$-\text{pH} = \text{pK}_S + \log \frac{c(\text{NPat})}{c(\text{NP})} \quad (1)$$

Mit dem pK_S -Wert für *p*-Nitrophenol ($\text{pK}_S=7.15$) ist der zu verwendende Faktor bei $\text{pH} 7$ zur Berechnung der Gesamtkonzentration (NP_{ges}) aus der Extinktion bei 400 nm von *p*-Nitrophenolat 2.4.

Die jeweiligen Konzentrationen (*c*) von *p*-Nitrophenol (NP) bzw. *p*-Nitrophenolat erhält man mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes (2) aus der Extinktion (*E*) bei der UV-Spektroskopie.

$$E = \epsilon_\lambda c d \quad (d: \text{Schichtdicke in cm}) \quad (2)$$

Die Spaltungsreaktion selbst wird nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung behandelt, bei dem die Konzentration des Katalysators konstant ist (3).

$$-\frac{dc(\text{HPNP})}{dt} = \frac{dc(\text{NP}_{\text{ges}})}{dt} = k[\text{Kat}][\text{HPNP}] = k_{\text{obs}}[\text{HPNP}] \quad (3)$$

Bei Umsätzen $< 10\%$ kann auch die Substratkonzentration ($[\text{HPNP}]$) als konstant angesehen werden kann (Initialgeschwindigkeit), womit folgender Zusammenhang gilt:

$$k_{\text{obs}} = \frac{dc(\text{NP}_{\text{ges}})}{[\text{HPNP}]_0 dt} \quad (4)$$

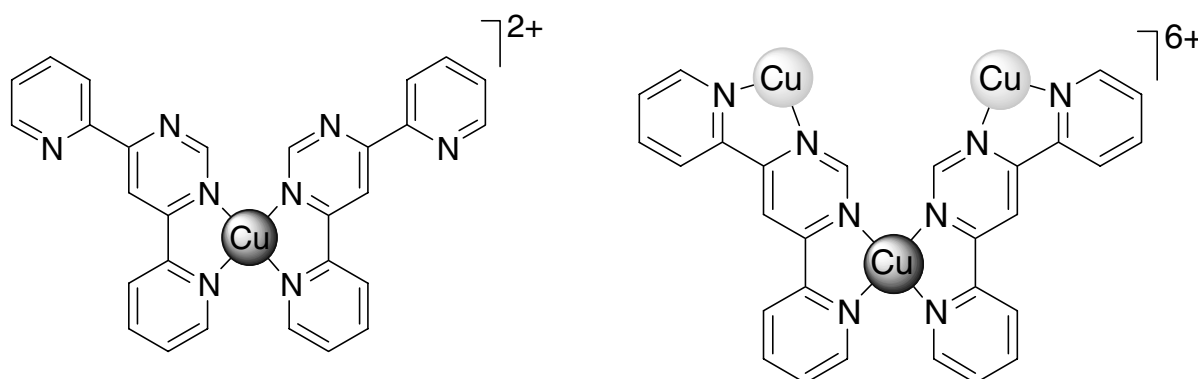
Die folgenden beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten der HPNP-Spaltung sind Mittelwerte einer Dreifachbestimmung mit maximal 15% Abweichung.

5.1.4 Umesterung von HPNP durch Cu/dppm- Self-Assembly

Neben direkten analytischen Methoden wie spektrophotometrischen Titrationsen wurde die Bildung und Konstitution der Kupfer(II)-Komplexe von **dppm** auch anhand ihrer Aktivität bei der Beschleunigung der HPNP-Spaltung untersucht.

Hierfür wurde die oben beschriebene Reaktion unter ähnlichen Bedingungen, wie sie aus der Untersuchung der Metallkomplexe von **L** bekannt sind, in 10 mm-Küvetten verfolgt. Als Lösungsmittelgemisch diente Wasser/DMSO 3/1 und die Verhältnisse von Katalysator zu Substrat 1/5 und von Katalysator/Puffer 1/50 wurden beibehalten. Lediglich die Konzentrationen insgesamt wurden erhöht um die Selbstorganisation des Katalysators mit Substratunterstützung zu begünstigen.

Bis zu einem Cu/**dppm**-Verhältnis von 0,5, bei welchen sich der Cu/**dppm** 1/2-Komplex ohne freie Koordinationsstellen bilden sollte, wird keine nennenswerte Aktivität festgestellt. Die apikale Bindung an das Kupferion ist nicht so stark wie die Bindungen zu Liganden in der planaren, näheren Umgebung. Das bedeutet, daß weder das Substrat für einen nucleophilen Angriff aktiviert wird, noch ein koordiniertes Hydroxid-Nucleophils aus Wasser erzeugt wird.



Wie aus der folgenden Abbildung zu erkennen ist, kann erst mit steigender Kupfer(II)-Konzentration eine signifikante Steigerung der Reaktionsbeschleunigung bis zu einem Cu/**dppm**-Verhältnis von 1,5 erzielt werden, was auf die Bildung eines Cu/**dppm** 3/2

Komplexes hindeutet. Die Aktivität ist mit $k_{\text{obs}}(\text{dppm-Komplex-2mM}) = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ allerdings im Vergleich zu $(\text{L-H})\text{Cu}_3^{5+}$ eine Größenordnung geringer ($k_{\text{obs}}((\text{L-H})\text{Cu}_3^{5+} - 0.1 \text{ mM}) = 2.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

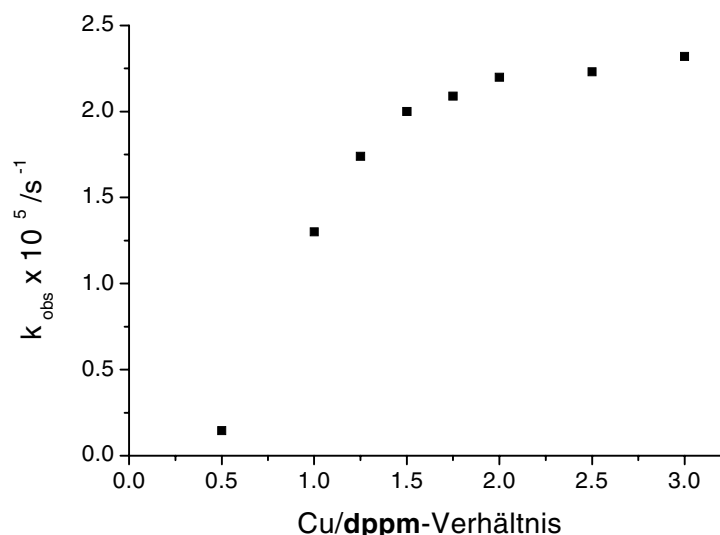


Abb. 5-6: Abhängigkeit der HPNP-Umesterung vom Cu/dppm-Verhältnis.

Bed.: dppm 2mM, 10 mM HPNP, pH=7.0 (50 Äq. MOPS-Puffer), in Wasser/DMSO 3/1, 20 °C.

Das Aktivitätsmaximum ist an dieser Stelle nahezu erreicht. Der leichte Anstieg bei größerem Kupferüberschuß kann auf die Bildung anderer aktiverer, beispielsweise zweikerniger, Spezies mit ähnlicher Aktivität zurückgeführt werden. Bleibt jedoch die Bildung des dinuklearen Komplexes aus, so ist die resultierende Menge an freiem Kupfer(II) in Lösung erheblich höher und hat in diesen hohen Konzentrationen einen nicht mehr vernachlässigbaren Einfluß auf die Aktivität ($k_{\text{obs}}(\text{Cu}^{2+} - 0.2 \text{ mM}) \approx 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Um diese Ergebnisse zu bestätigen und auch die Existenz der erwarteten Komplexe zu verifizieren waren zusätzliche spektrophotometrische Titrations notwendig (s. a. Kapitel 4.1). Ein sicher Beweis, beispielsweise über die massenspektrometrische Detektion des trinuklearen Aggregates, konnte nicht erbracht werden.

5.1.5 Umesterung von HPNP mit Komplexen von L¹

Da der Ligand nur in geringer Menge als Reinsubstanz zugänglich war und zudem sehr hohe Absorptionen verursacht, wurden die kinetischen Untersuchungen bei vergleichsweise kleinen Konzentrationen von max. $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ durchgeführt. Direkte Folge davon waren niedrige meßbare Geschwindigkeitswerte in Relation zu denen der Komplexe von L oder der im folgenden besprochenen Amidliganden L² und L³.

Die einkernigen Komplexe von L^1 haben eine kaum meßbare Aktivität. Mehrkernige Kupfer(II)-Komplexe von L^1 wie $[L^1-H]Cu_3^{5+}$, aber auch Kombinationen mit Palladium liegen nur wenig über der Aktivität der freien Metallionen, jedoch noch immer in deren Größenordnung (s. Abb. 5-7). Aus dem kinetischen Verhalten können hier aus den oben genannten Gründen keine Rückschlüsse auf die genaue Zusammensetzung der polynuklearen, Komplexe gezogen werden.

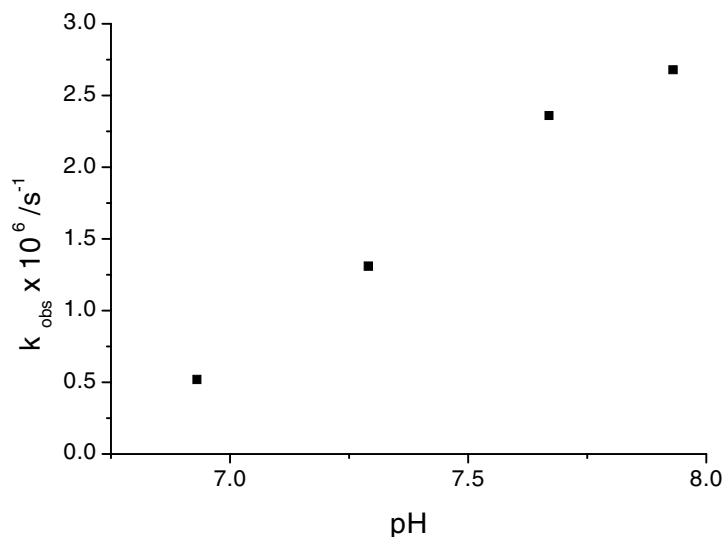


Abb. 5-7: pH-Abhängigkeit der HPNP-Umesterung vom $[L^1-H]Cu_3^{5+}$.

Bedingungen: 0.025 mM L^1 , 0.0875 mM $Cu(NO_3)_2$, 0.5 mM HPNP, 1.25 mM Puffer (50 Äq. MOPS bzw. HEPES), in Wasser/DMSO 3/1, 20 °C.

Versuche, weitere Metalle wie Ni(II), Zn(II), Mg(II) und Praseodym(III), sowohl als funktionelle als auch als strukturelle Metalle einzusetzen, lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Der Nachweis der Koordination war ebenfalls über kinetische Untersuchungen nicht möglich, außerdem lag die Aktivität stets im Bereich derer der freien Metallionen.

Ein Grund für die geringen Aktivitäten bei der Spaltung von HPNP könnte sein, daß aus sterischen Gründen nur ein funktionelles Metall koordiniert wird und keine Metall-Metall-Kooperativität vorliegt.

5.1.6 Funktionelle Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen mit Amidliganden L^2 und L^3

5.1.6.1 Katalytische Phosphodiesterspaltung

5.1.6.1.1 Auswertung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Cu^{2+} -Konzentration

Die RNase-Aktivität der Kupferkomplexe von L^2 und L^3 wurde mit Hilfe des RNA-Analogon 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP) untersucht.

Kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Cu-Konzentrationen wurden in gepuffertem Wasser/DMSO 3/1 Gemisch bei pH 6.8, 0.1 mM Ligand (L^2 bzw. L^3) und 0.5 mM HPNP durchgeführt. Wie in KAPITEL 5.1.3 beschrieben wurden die Anfangsgeschwindigkeiten der Umesterung aufgenommen und als Funktion der Kupferkonzentration aufgetragen (Abb. 5-8).

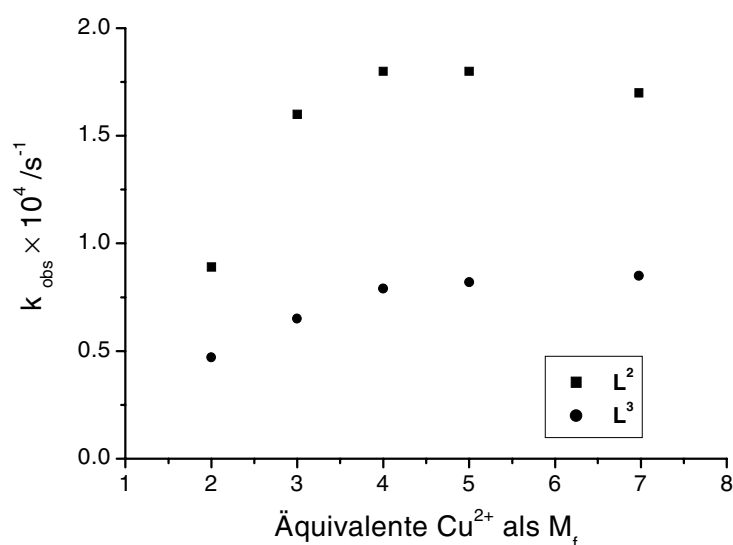


Abb. 5-8: k_{obs} für die Umesterung von HPNP durch Kupferkomplexe von L^2 und L^3 bei unterschiedlichen Kupfer(II)-Nitrat Konzentrationen. Bedingungen: 10^{-4} M L^2 bzw. L^3 , HPNP (5×10^{-4} M), Wasser/DMSO 3/1, pH 6.8, Puffer 20 mM 3-(N-morpholino)propansulfonsäure (MOPS), $T=25^\circ C$. $M_f = 2$ entspricht einer Gesamtkonzentration von 0.3 mM Cu^{2+} . Durchschnittswerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

Bei Kupfer-Konzentrationen < 0.3 mM (< 3 Äquivalente in Bezug auf L^n) trat in diesem Medium Fällung des mononuklearen Komplexes auf. Die maximale Aktivität wird bei etwa 0.5 mM Cu erreicht, was darauf hindeutet, daß ein Überschuß an Kupfer (5 Äquivalente) zur quantitativen Bildung von $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ bzw. $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ notwendig ist. Unter identischen Bedingungen wurde dieses Verhalten bereits am Beispiel des trinuklearen Kupferkomplexes von L beobachtet.^[39, 40]

Im Vergleich zu den erreichten Beschleunigungen durch die Komplexe (min. $k_{\text{obs}}=1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ist die Katalyse durch freie Cu^{2+} -Ionen vernachlässigbar klein ($k_{\text{obs}}=8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für 0.2 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in MOPS-gepufferter Wasser/DMSO 3/1-Mischung bei pH 6.8). Der schwache Rückgang der Aktivität bei Cu Konzentrationen >0.5 mM kann durch die kompetitive Bindung vom Substrat HPNP durch freies Cu^{2+} erklärt werden. Kinetische Daten bei Cu Konzentrationen <0.3 mM waren wegen Fällungen unterhalb dieser Cu^{2+} -Konzentration nur in einem Wasser/DMSO 1/1-Gemisch zugänglich.

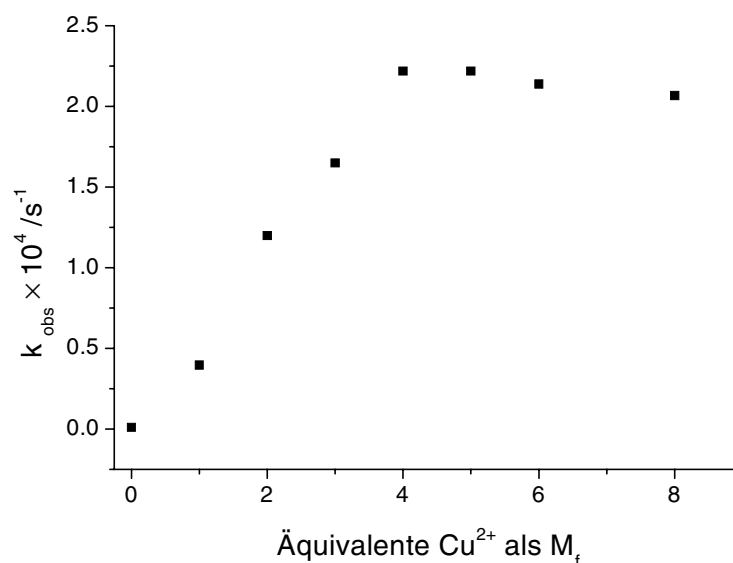


Abb. 5-9: k_{obs} für die Umesterung von HPNP durch Kupferkomplexe von L^2 bei unterschiedlichen Kupfer(II)nitrat Konzentrationen in Wasser/DMSO 1/1.

Bedingungen: 10^{-4} M $[(\text{L}^n-2\text{H})\text{Cu}]$ ($n=2,3$), HPNP ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$), Wasser/DMSO 1/1, pH 6.8, Puffer 20 mM 3-(N-morpholino)propansulfonsäure (MOPS), $T=25^\circ\text{C}$. Durchschnittswerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

Der mononukleare Komplex $(\text{L}^2-2\text{H})\text{Cu}$, welcher bei einem Verhältnis von 1:1 Kupfer zu Ligand quantitativ gebildet wird ist bei der HPNP Umesterung inaktiv, jedoch steigt die Aktivität bei Zugabe von mehr Kupfer an und erreicht ihr Maximum bei 5 Äquivalenten Cu.

Weitere in den folgenden Kapiteln besprochenen kinetische Studien wurden bei 0.1 mM Ligand (L^2 , L^3) und 0.5 mM Kupfer(II)-nitrat-Konzentration unter der Annahme durchgeführt, daß sich dabei der trinukleare Komplex $[(\text{L}^n-2\text{H})\text{Cu}_3]^{4+}$ ($n=2,3$) quantitativ bildet und in einer Konzentration von 0.1 mM zugegen ist.

5.1.6.1.2 Auswertung der pH-Abhängigkeit

Die pH-Abhängigkeit der Umesterung von HPNP wurde im Bereich von 6.5-7.2 untersucht. $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ und $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ zeigen eine ähnliche Abhängigkeit des k_{obs} vom pH und haben ihre maximale Aktivität bei pH 6.8 (Abb. 5-10).

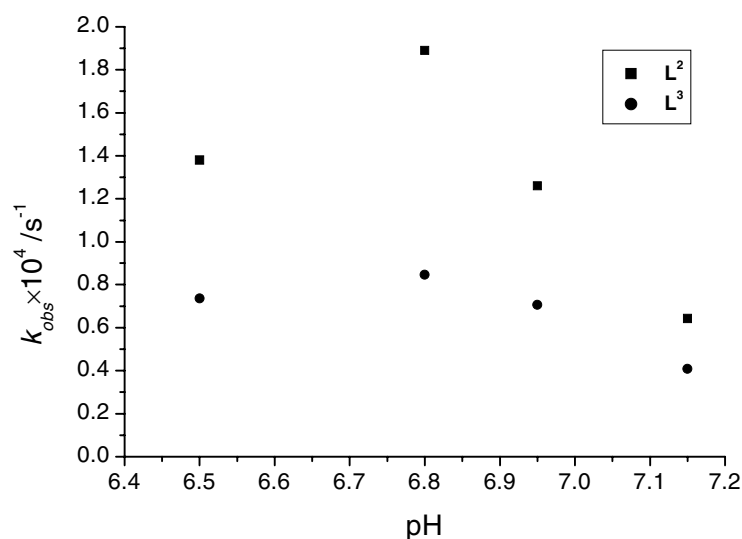


Abb. 5-10: pH-Abhängigkeit von k_{obs} für die Umesterung von HPNP (5×10^{-4} M) durch 10^{-4} M $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$).
Bedingungen: 10^{-4} M $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$) in situ hergestellt aus L^n und 5 Äquivalenten $Cu(NO_3)_2$, HPNP (5×10^{-4} M), Wasser/DMSO 3/1, $T=25^\circ C$, Puffer 20 mM 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (MOPS, pH 6.8 – 7.2) oder 20 mM 3-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (MES, pH 6.5). Mittelwerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

Eine mögliche Erklärung für diese pH Abhängigkeit ist die kompetitive Bindung vom Substrat HPNP und von OH^- an die freien Bindungsstellen der funktionellen Cu-Ionen. Ein kupferkoordiniertes Hydroxid Ion (pK_s von etwa 7 ist typisch für Cu-koordiniertes Wasser) könnte essentiell für die katalytische Aktivität des Komplexes sein, jedoch werden bei hohem pH freie Koordinationsstellen von beiden funktionellen Kupfer durch OH^- blockiert, was die Reaktivität verringert. Ein Reaktionsmechanismus, in dem freies OH^- als allgemeine Base fungiert und die Alkoholgruppe des HPNP deprotoniert, stimmt nicht mit dem beobachteten pH-Profil überein, da man eine erhöhte Aktivität mit steigender OH^- Konzentration erwarten würde.

5.1.6.1.3 Auswertung der Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsbeschleunigung der Cyclisierung von 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP) wurde ebenfalls untersucht. Dabei läßt sich anhand der k_{obs} -Werte bei pH 6.8 im Bereich von 15-25°C insbesondere für L^n eine Verdopplung der Beschleunigung der Umesterung bei Temperaturerhöhung um 10°C feststellen, die sich auf noch für höhere Temperaturen zumindest für L^3 weiter bestätigen läßt. Die Reaktion folgt also in diesen Bereichen dem Gesetz von Arrhenius.

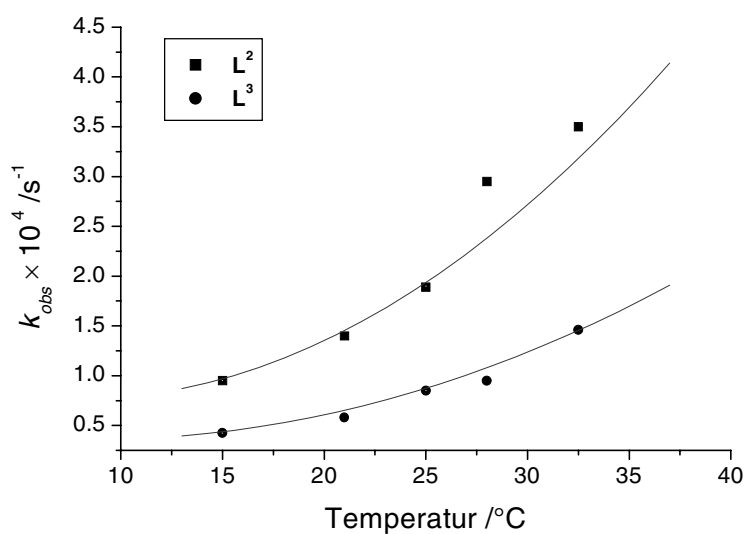


Abb. 5-11: Temperaturabhängigkeit der Cyclisierung von HPNP durch $[L^2-2H]Cu_3$ bzw. $[L^3-2H]Cu_3$. Bedingungen: 10^{-4} M $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$) *in situ* hergestellt aus L^n und 5 Äquivalenten $Cu(NO_3)_2$, HPNP (5×10^{-4} M), Wasser/DMSO 3/1, Puffer 20 mM 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (MOPS, pH 6.8). Mittelwerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

5.1.6.1.4 Abhängigkeit von der Komplexkonzentration

Die Abhängigkeit der katalytischen Leistung bei der Cyclisierung von HPNP durch Kupfer-Komplexe der Liganden L^2 und L^3 wurde unter den erarbeiteten Optimalbedingungen (das heißt, pH 6.8, 5 Äquivalente $Cu(NO_3)_2$) untersucht.

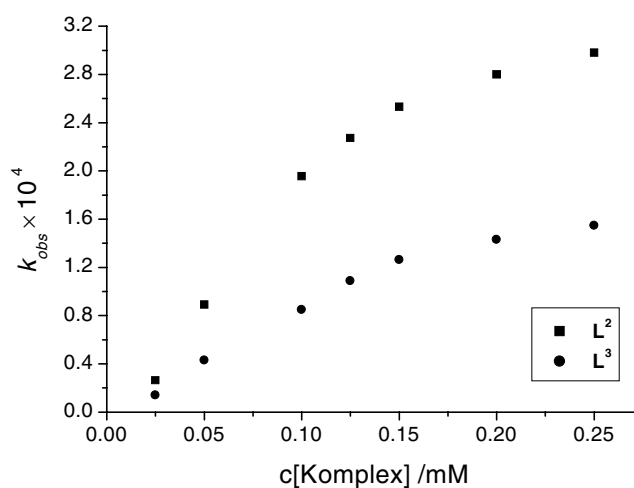


Abb. 5-12: Abhängigkeit der Cyclisierung von HPNP durch $[L^2-2H]Cu_3$ bzw. $[L^3-2H]Cu_3$ bei unterschiedlicher Katalysatorkonzentration.

Bedingungen: 10^{-4} M $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$) in situ hergestellt aus L^n und 6 Äquivalenten $Cu(NO_3)_2$, HPNP (5×10^{-4} M), Wasser/DMSO 3/1, $T=25^\circ C$, Puffer 20 mM 3-(N-Morpholino)propane sulfonsäure (MOPS, pH 6.8). Mittelwerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

Es zeigt sich, daß sich die katalytische Aktivität für Komplexe beider Liganden unter den im Allgemeinen verwendeten Bedingungen (Komplexkonzentration: 0.1 mM) in einem Bereich linearer Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration befindet. Dieser Bereich erstreckt sich von der kleinsten untersuchten Konzentration von 0.025 mM bis über 0.125 mM Fall des Liganden L^2 und bis zu einer Katalysatorkonzentration von wenigstens 0.15 mM bei L^3 . Wie schon die Abnahme der Aktivität bei erhöhter Kupfer-Ionenkonzentration kann dieses Verhalten auf die Bildung verbrückter Spezies erklärt werden. In diesem Fall kann ein freies Kupfer-Ion oder nicht substratkoordinierte funktionelle Kupfer-Ionen aus einem zweiten Komplexmolekül diese Störung im Katalysator-Substrat-Addukt-Gleichgewicht auslösen. Anlaß zu der Annahme von supramolekularen Spezies verschiedenster Art in größerem Ausmaß geben auch die erhaltenen Kristallstrukturen mit Coliganden, in denen sich bei hohen Konzentrationen höhere Aggregate gebildet haben (s. Kapitel 4.3.2., 4.3.2.3, 4.3.2.4).^[1,6,31] Dies kann auch der Fall sein, wenn ein Substrat bei hoher $[L^n-2H]Cu_3^{4+}$ -Konzentration durch zwei Katalysatormoleküle koordiniert wird.

5.1.6.1.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration (Michaelis-Menten-Kinetik)

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration wurde mit den *in situ* gebildeten dreikernigen Kupferkomplexen $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$) mit Hilfe eines Liquidhandling Roboters mit Photometer durchgeführt. Dadurch konnte innerhalb kurzer Zeit eine große Anzahl von Messungen unter identischen Bedingungen bewerkstelligt werden. Gestartet wurden die Reaktionen jeweils durch Zugabe des Substrates. Als Reaktionsbedingungen wurden erneut 0,1 mM Lösungen von $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$), aus L^n mit 5 Äquivalenten Kupfer(II)-nitrat hergestellt, in Wasser/DMSO 3/1 und 200 Äquivalenten MOPS-Puffer (pH 6.8) verwendet, die HPNP-Konzentration lag zwischen 0.2 und 2.5 mM.

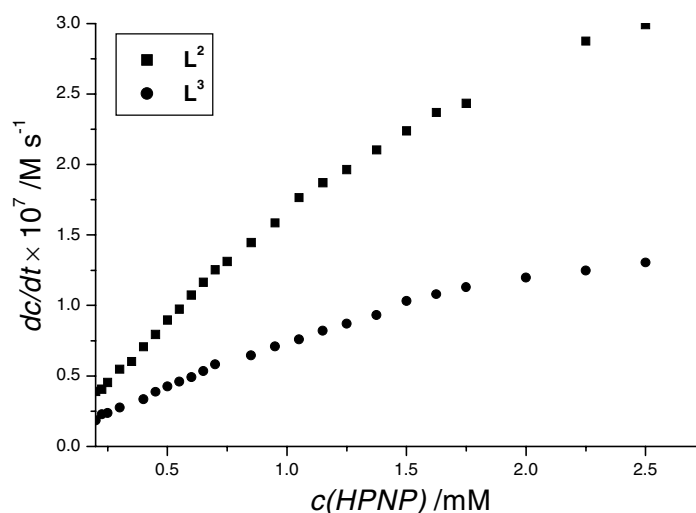


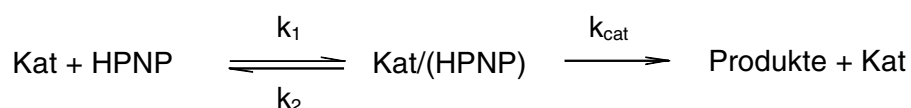
Abb. 5-13: Geschwindigkeit (dc/dt) der HPNP Umesterung durch 10^{-4} M $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ bzw. $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ bei unterschiedlicher Substratkonzentration.

Bedingungen: Wasser/DMSO 3:1, pH 6.8, Puffer 20 mM 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (MOPS) und $T=25^\circ\text{C}$. Durchschnittliche Werte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

Für nicht allzu hohe Substratkonzentrationen (bis zu 3 mM) wird ein linearer Anstieg der Aktivität bei der Spaltung von HPNP durch diese Komplex beobachtet. Bei sehr großem Substratüberschuß ist der Zusammenhang nicht mehr linear, was auf Substratsättigung hindeutet. Kinetisches Verhalten dieser Art wird bei Enzymen nach dem Zeitgesetz von Michaelis und Menten behandelt.

Bei HPNP-Konzentrationen >3 mM kann statt eines Plateaus für perfektes Michaelis-Menten Verhalten eine leichte Verringerung der Aktivität beobachtet werden (z. B. bei 5 mM HPNP ist dc/dt 90% des Wertes für 3 mM). Wiederum ist der Wettstreit von Substrat und Hydroxid um freie Koordinationstellen eine rationale Begründung, wobei nur bei gleichzeitiger Koordination von beidem - Substrat und Hydroxid - an $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$) eine hohe Reaktivität erreicht werden kann. Bei hoher HPNP Konzentration könnte sich eine inaktive mehr schwach gebundenes HPNP enthaltende $LCu_3(HPNP)_2$ Spezies bilden. Die Analyse der Daten nach Michaelis-Menten wurde daher unter der Annahme durchgeführt, daß die Konzentration dieser Spezies bei $[HPNP] < 2.5$ mM vernachlässigbar klein ist.

Die mathematische Beschreibung geht auf ein Modell zurück bei dem sich in einer, der Spaltung vorgelagerten, schnellen Gleichgewichtsreaktion ein Katalysator-Substrat-Addukt bildet, welches erst dann irreversibel zu den Produkten umgesetzt wird.



Liegt die Konzentration des Substrates im Sättigungsbereich, so bedeutet dies, daß der vorgelagerte Schritt quantitativ abläuft und die Geschwindigkeit nur noch vom eigentlichen Hydrolyseschritt abhängig ist. Dieser wird dadurch geschwindigkeitsbestimmend. Eine weitere Konzentrationserhöhung des Substrates bewirkt dann keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr, letztere kann nur durch Zugabe von mehr Katalysator gesteigert werden.

Im Fall eines solchen schnellen vorgelagerten Gleichgewichtes kann folgendes Zeitgesetz aufgestellt werden:

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{max}} \frac{[M]}{[M] + K_M} \quad (5)$$

Die Adduktkonzentration wird hierbei als konstant angenommen, d.h. es liegt ein Fließgleichgewicht vor, in dem Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit gleich sind.

Die Michaelis-Menten-Konstante K_M (s. a. Kapitel 1.3) setzt sich aus den Gleichgewichtskonstanten der Gesamtreaktion zusammen.

$$K_M = \frac{k_2 + k_{\text{cat}}}{k_1} \quad (6)$$

Unter der Voraussetzung einer im Vergleich zur Spaltungsreaktion schnellen Adduktbildung ($k_{\text{cat}} \ll k_2$), kann man K_M in die Gleichgewichtskonstante für das vorgelagerte Gleichgewicht umformen.

$$K_M \approx \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{K_{\text{HPNP}}} \quad (7)$$

Insgesamt erhält man mit Hilfe der Beziehung für V_{Max} (s. a. Kapitel 1.3)

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{max}} = k_{\text{cat}} [S]_0 \quad (8)$$

einen für diesen speziellen Fall gültigen Ausdruck:

$$\frac{1}{dc/dt} = \frac{1}{k_{\text{cat}} [\text{Kat}]} + \frac{1}{K_{\text{HPNP}} k_{\text{cat}} [\text{Kat}] [\text{HPNP}]_0} \quad (9)$$

Der obige Zusammenhang ermöglicht bei Auftragung der reziproken Geschwindigkeit gegen die reziproke Substratkonzentration in einem sogenannten Lineweaver-Burk-Diagramm die Ermittlung von K_{HPNP} und k_{cat} . Dabei ist K_{HPNP} die Gleichgewichtskonstante der vorgelagerten Reaktion, gibt also die Affinität des Substrates (HPNP) zum Metallkomplex an. K_{HPNP} erhält man als x-Achsenabschnitt.

Die für die Spaltungsreaktion von katalysatorgebundenem HPNP zu ermittelnde Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ist k_{cat} . Sie kann aus dem Ausdruck für den y-Achsenabschnitt $(k_{\text{cat}} [\text{Kat}])^{-1}$ ermittelt werden.

Die Auftragung nach Lineweaver Burk (Abb. 5-14) illustriert die lineare Abhängigkeit der reziproken Geschwindigkeit $(dc/dt)^{-1}$ von der reziproken Substratkonzentration für eine HPNP Konzentration im Bereich von 0.2 – 2.5 mM für die Kupferkomplexe von L^2 und L^3 .

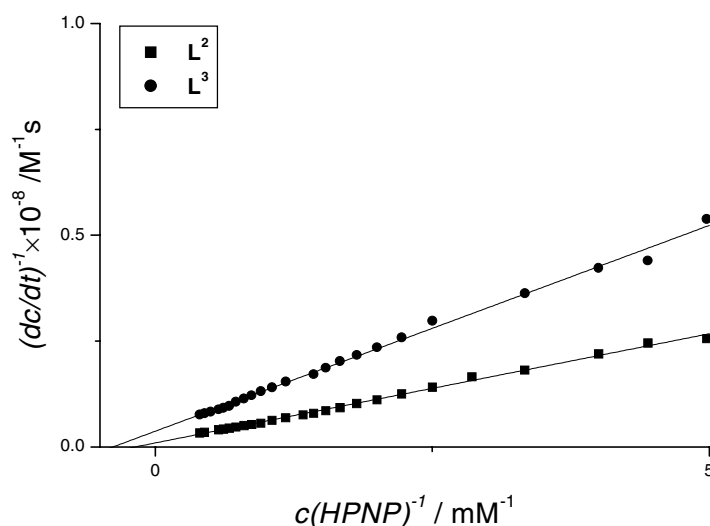


Abb. 5-14: Lineweaver-Burk Darstellung der katalytischen HPNP Umesterung. Abhängigkeit von $(dc/dt)^{-1}$ von $[HPNP]^{-1}$ abgeleitet aus Abb. 5-13.

Aus den Auftragungen in Abb. 5-14 können die Werte für k_{cat} (Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Umesterung von HPNP) und K_M (Michaelis Konstante) abgeleitet werden (Tabelle 5-1).

Während $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ das gebundene HPNP dreimal schneller als $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ umestert, bindet der letztere Komplex dieses Substrat etwa 1.6-mal effizienter.

Tabelle 5-1: Katalytische Umesterung von HPNP durch den Katalysator $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$). Werte für K_{HPNP} (Bildungskonstante für den Katalysator-HPNP-Komplex) und von k_{cat} (Geschwindigkeitskonstante für die Spaltung von katalysatorgebundenem HPNP), abgeleitet aus der Lineweaver-Burk Auftragung in Abb. 5-14.

Katalysator	K_{HPNP}, M^{-1}	k_{cat}, s^{-1}
$[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$	190	10×10^{-3}
$[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$	305	3.2×10^{-3}
$[(L-H)Cu_3]^{5+}$	170 ^[40]	17×10^{-3} ^[40]

Ein wichtiger struktureller Unterschied der sonst sehr ähnlichen Liganden L^2 und L^3 ist die dreiatomige Verbindung zwischen den Amid-Stickstoffatomen, ein $-CH_2CH_2CH_2-$ im Fall von L^2 und ein starreres $-CH_2CH=CH-$ Strukturmotiv bei L^3 . Dieses bedingt eine herabgesetzte strukturelle Flexibilität von Komplexen des letzteren Liganden.

Die kinetischen Parameter für den trinuklearen Komplex $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ sind denen von $[(L-H)Cu_3]^{5+}$ unter denselben Bedingungen sehr ähnlich. In diesem Fall ist jedoch eine übergreifende Diskussion der Reaktivitäten im Hinblick auf den rein konformativen Aspekt durch die höhere Ladung von $[(L-H)Cu_3]^{5+}$ erschwert. Diese könnte bedingt durch die erhöhte Lewis-Acidität der funktionellen Kupfer-Ionen einen positiven Einfluß auf die Reaktivität haben.

5.1.6.2 Allosterische Regulation

Die Untersuchung der katalytischen Komplexe von L^2 und L^3 auf ihre allosterische Regulierbarkeit bei Einsatz von unterschiedlichen strukturellen Metallen gestaltete sich im Gegensatz zu Komplexen von L kompliziert. Da die Palladiumkomplexe und der Nickelkomplex von L^2 schlecht löslich sind, ist eine vergleichende Betrachtung schwierig. Es können beispielsweise keine Untersuchungen bei höheren Komplexkonzentrationen und über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, da Niederschlagsbildung eintritt.

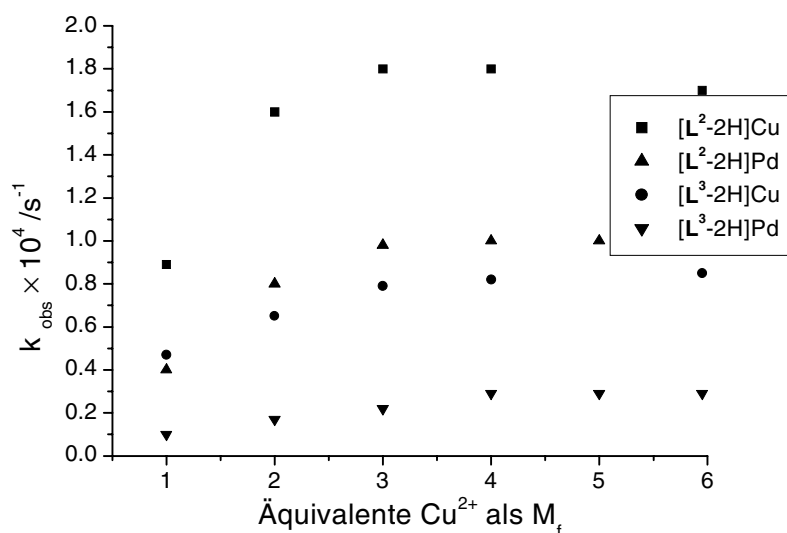


Abb. 5-15: Vergleich der Beschleunigung durch Komplexe von L^2 und L^3 mit verschiedenen strukturellen Metallionen ($M_S=Cu^{2+}$ resp. Pd^{2+}) in Abhängigkeit vom der Konzentration an Kupfer(II). Bedingungen: *in situ* hergestellte 4×10^{-4} M Lösung von $[L^n-2H]M_S$ ($n=2,3$), HPNP (5×10^{-4} M), Wasser/DMSO 3/1, pH 6.8, Puffer 20 mM 3-(N-morpholino)propansulfonsäure (MOPS), $T=25^\circ C$. $M_f = 2$ entspricht einer Gesamtkonzentration von 0.3 mM Cu^{2+} bzw. 0.1 mM Pd^{2+} und 0.2 mM Cu^{2+} . Durchschnittswerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

Im Vergleich mit den bereits behandelten Daten für Kupferkomplexe (Kapitel 5.1.5.1.1) verhalten sich die Palladiumkomplexe beider Liganden mit Kupfer in der Funktion der katalytischen Metallionen analog. Die Komplexbildung von trinuklearen, katalytisch aktiven Spezies ist bei $[(L^n-2H)PdCu_2]^{4+}$ ($n=2,3$) ähnlich verspätet abgeschlossen (ca. 4-5 Äquivalente Metall insgesamt), wie obige Abbildung zeigt. Vergleichbar mit den reinen

Kupferkomplexen ist außerdem die Abnahme der katalytischen Aktivität bei sehr hohem Überschuß an Cu^{2+} vor allem bei den aktiveren Komplexen von L^2 .

Tendenziell verzeichnet man für die palladiumhaltigen Komplexe durchweg niedrigere Aktivitäten bei der Spaltung von HPNP. Dies steht im guten Einklang mit dem aufgeweiteten Abstand der funktionellen Koordinationsstellen durch das größere Metallion im strukturellen Teil. Auch diese Beobachtung bestätigt die Gültigkeit des für L erarbeiteten Konzeptes.

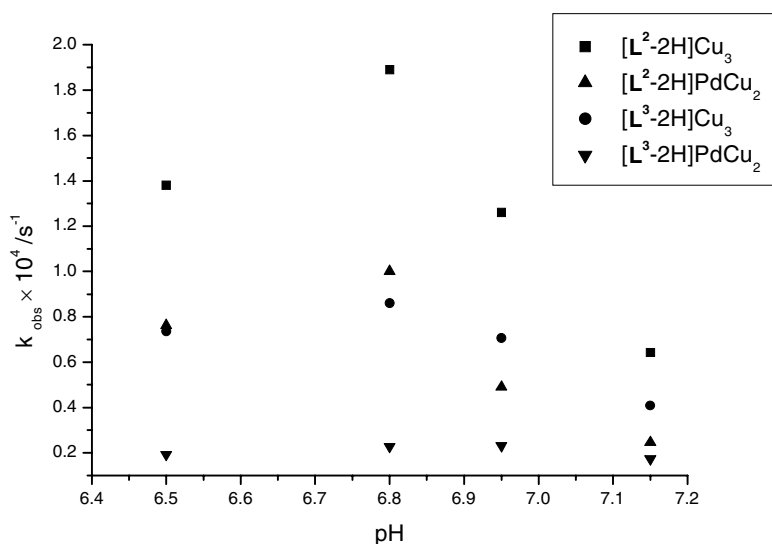


Abb. 5-16: Vergleich der Beschleunigung durch Komplexe von L^2 und L^3 mit verschiedenen strukturellen Metallionen ($M_S = \text{Cu(II)}$ resp. Pd(II)) in Abhängigkeit vom pH. Bedingungen: Komplexe aus *in situ* hergestellter 4×10^{-4} M Lösung von $[\text{L}^n-2\text{H}]M_S$ ($n=2,3$) mit weiteren und 4 Äquivalenten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, sonst analog Abb. 5-10

In der pH-Abhängigkeit verhalten sich die Komplexe trotz unterschiedlicher struktureller Metallionen sehr ähnlich. Die leichte Verschiebung bzw. Ausdehnung des pH-Optimums zu höheren pH-Werten für den $[(\text{L}^3-2\text{H})\text{PdCu}_2]^{4+}$ -Komplex ist etwas stärker ausgeprägt als schon beim kupferhaltigen Analogon.

Mit Nickelsalzen konnten mit L^3 zwar in reinem DMSO einkernige Komplexe gebildet werden, jedoch tauschten diese bei Zugabe von wässriger Kupfernitratlösung aus. (s. Kapitel 4.3.2.1) Man erhält innerhalb von Minuten den analogen mononuklearen, oder bei größeren Mengen Kupfer, den trinuklearen, Kupfer(II)-Komplex. Bestätigt wird dies neben den UV/VIS-Spektren, die identisch mit denen der Kupferkomplexe von L^3 sind, auch durch die mit Hilfe des Roboters gemessene RNase-Aktivität (s. a. Kapitel 5.3.1.1).

Mit Ausnahme der Nickelkomplexe zeigt sich hier also, wie bereits für L seit längerem bekannt, eine Möglichkeit der Regulation der Aktivität über an der Spaltungsreaktion nicht direkt beteiligte Metallionen. Diese haben Auswirkungen auf die Konformation des gesamten hydrolytisch wirksamen Komplexes und damit dessen katalytische Aktivität.

5.1.7 Reaktivität der Komplexe von L^2 und L^3 gegenüber anderen Substraten

Mit weiteren Substraten wie BNPP (Bis-*p*-nitrophenylphosphat), NPP (Dinatrium-*p*-nitrophenylphosphat), NPA (*p*-Nitrophenylacetat) und Glycin-*p*-nitroanillid zeigten die besprochenen Komplexe im Vergleich zu anderen Komplexen und im Gegensatz zur Katalyseleistung bei der Spaltung von HPNP nur geringe Aktivität. Die Bedingungen für diese Vergleichsexperimente orientierten sich an den erfolgreichen Voruntersuchungen zur RNase-Aktivität: 0.1mM Komplex, 0.5 mM Substrat, 20 mM Puffer, diverse pH, 20° C. Dieses Verhalten kann z. T. durch die Ergebnisse aus dem nachfolgenden Kapitel und die bereits erwähnten Kristallstrukturanalysen (Kapitel 4.3.2.3, 4.3.2.4) erklärt werden. Bei einigen dieser Substrate ist die Ähnlichkeit mit effektiven Inhibitoren sehr groß. Dadurch bedingt bilden sich zwar die notwendigen Komplex-Substrat-Addukte, jedoch ist deren katalytische Umsetzung nicht möglich.

5.2 Kompetitive Anionenbindung durch Komplexe der Amidliganden

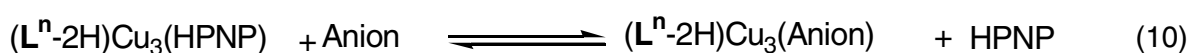
Ebenfalls mit Hilfe des Pipettier-Roboters wurde die Fähigkeit verschiedener Anionen, die katalytische Umesterung von HPNP durch $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ -Komplexe zu inhibieren, analysiert. Hierbei spielt offenbar die passende „Bissweite“ des Inhibitors eine wichtige Rolle. Kürzlich wurden auch die Anionenpräferenzen eines Dikupfer(II)-Kryptates untersucht und vergleichbar im Hinblick auf die Bißgröße der potentiell verbrückenden Anionen interpretiert. Bei den dort beschriebenen spektrophotometrischen Messungen zeigte sich eine starke Präferenz für verbrückende Anionen mit relativ kurzen Abständen der Donoratome von 2.3-2.4 Å. ^[172, 173]

Die Hemmung der HPNP-Spaltung durch $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ kann dementsprechend einer kompetitiven Bindung der Anionen an das katalytische Dikupferzentrum zugeschrieben werden. Eine nicht- bzw. unkompetitive Inhibierung (s. Kapitel 1.3.1) durch eine Wechselwirkung des Inhibitors mit dem allosterischen Kupferion ist unwahrscheinlich, da vom zentralen Kupferion angenommen wird, daß es seine stabile, planare N_4 -Koordination aufrecht erhält und die axialen Bindungsmöglichkeiten schwach und in verdünnter Lösung irrelevant sind. Wegen der oben genannten Komplikationen bei hohen HPNP-Konzentrationen (Kapitel 5.1.5.1.5) war es nicht möglich die Konstanz von V_{Max} bei

Anwesenheit eines Inhibitors und hohem Überschuß an HPNP direkt zu bestätigen. Abstraktion der funktionellen Kupferionen aus $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ durch kompetitive Komplexbildung kann für viele Anionen einfach durch ihre kleinen Bindungskonstanten zum Cu^{2+} ausgeschossen werden. Für andere ist die starke Inhibierung bei einem 1:1-Verhältnis von Inhibitor zu $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ -Komplex nicht einfach mit der Komplexierung eines Äquivalents Cu zu erklären da die Experimente bei einem L/Cu 1/5-Verhältnis durchgeführt wurden. Weiterhin traten bei Aufnahme von UV-Spektren vor und nach den kinetischen Messungen keine nennenswerten Veränderung oder Verschiebungen der Basislinie etwa durch Niederschlagsbildung auf.

Abb. 5-17 beinhaltet starke Inhibitoren, die die katalytische Beschleunigung der Umsetzung von HPNP um >50% erniedrigen, wenn sie in einer Konzentration von 0.5 mM (=5 Äquiv. relativ zu L^n und 1 Äquiv. relativ zu HPNP) anwesend sind. v_{rel} entspricht dem Verhältnis v/v_0 , wobei v die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit für die Umesterung von HPNP in Anwesenheit und v_0 in Abwesenheit eines inhibierenden Anions ist. v_{rel} wurde bei verschiedenen Inhibitor-Konzentrationen für sowohl für $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ (geschlossene Symbole) als auch für $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ (offene Symbole) bestimmt. In Abb. 5-18 wird eine Serie von weniger effektiven Inhibitoren präsentiert. Die Umesterungsgeschwindigkeit bei der Zugabe von 5mM Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- und BF_4^- (als Na^+ -oder K^+ -Salze) bleibt unverändert. Diese Beobachtung bestätigt, daß eine kleine Erhöhung der Ionenstärke ($\mu \approx 0.01$ M bei 20 mM MOPS Puffer) durch Zugabe von 5 mM eines Salzes die Reaktivität nicht signifikant beeinflusst.

Bei Annahme des einfachen kompetitiven Modells gilt:



Mit Hilfe der K_M -Werte von 10×10^{-3} M (L^2Cu_3) und 3.3×10^{-3} M (L^3Cu_3) konnten die Daten aus den Abbildungen 6-17 und 6-18 verwendet werden um die Bindungskonstanten K_I von L^nCu_3 für verschiedene inhibierende Anionen I durch Anpassen der folgenden Gleichung zu bestimmen:

$$v_{rel} = \frac{\left(1 + \frac{K_M}{[HPNP]}\right)}{\left(1 + \{1 + [I]K_I\} \frac{K_M}{[HPNP]}\right)} \quad (11)$$

Dieser Ausdruck wurde aus der Standardgleichung für enzymatische Reaktionsgeschwindigkeiten bei Anwesenheit eines kompetitiven Inhibitors abgeleitet. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, daß HPNP und Inhibitor im

Überschuß relativ zum Katalysator vorliegen. Im Fall von starken Inhibitoren bei kleinen Konzentrationen von I (Phosphat, Oxalat) wird dabei K_i unterschätzt. Die in Tabelle 6-2 angegebenen Bindungskonstanten der Anionen sind Mittelwerte von K_i bei verschiedenen Konzentrationen [I] des inhibierenden Anions (berechnet nach Gl. (11)).

Um zu überprüfen ob die Affinität der Anionen mit der mehr oder weniger guten Paßform des (potentiell) verbrückenden Anions zum Dikupferzentrum zusammenhängt, reicht es nicht aus, die bloßen K_i -Werte zu betrachten, da die Anionen zudem beispielsweise abhängig von ihrer Lewisbasizität sehr unterschiedliche Affinitäten zu Cu^{2+} Ionen haben. Daher müssen auch die in der Literatur beschriebenen Kupfer-Bindungskonstanten $K(\text{Cu}^{2+})$ für dieselben Anionen in Tab. 5-2 einbezogen werden. In vielen Fällen waren die Daten für die Ionenstärke der Reaktionslösungen (0.01 M) zugänglich, manche Werte mußten jedoch extrapoliert werden. Wenn $K((\text{L}^n\text{-2H})\text{Cu}_3)$ viel größer als $K(\text{Cu}^{2+})$ ist, ist eine Wechselwirkung des Anions mit beiden funktionellen Kupferionen wahrscheinlich.

Die HPNP Bindungskonstante von $(\text{L}^n\text{-2H})\text{Cu}_3$ wurde in Relation zur Affinitätskonstante von Ethyl-*p*-nitrophenylphosphat für den Kupfer(II)-Komplex von Triazacyclononan, der zwei freie, *cis*-orientierte Bindungsstellen hat, gesetzt. Für den letzteren Komplex wurde mit kinetischen Methoden in einer sorgfältigen Studie $K=15 \text{ M}^{-1}$ bei 51°C und $\mu = 0.5 \text{ M}$ abgeleitet.^[174] Bei einer niedrigeren Ionenstärke von $\mu = 0.01 \text{ M}$ unserer Reaktionslösungen würde somit ein höherer Wert von etwa 40 M^{-1} erwartet.^[175] Für $(2,2'\text{-Bipyridin})\text{Cu}^{2+}$ and Bis(*p*-nitrophenyl)phosphat wurde von einer Assoziationskonstante von $K = 20 \text{ M}^{-1}$ bei 75°C und $\mu = 0.1 \text{ M}$ berichtet.^[176] Studien zur Temperaturabhängigkeit der Bindungskonstanten von Phosphodiestern mit Cu^{2+} sind nicht bekannt. Für nicht-chelatisierende Anionen mit einer negativen Ladung wird oft eine Abnahme der Cu^{2+} -Bindungskonstante mit fallender Temperatur beobachtet.

Die HPNP-Bindungskonstanten von $[(\text{L}^n\text{-2H})\text{Cu}_3]^{4+}$ sind viel höher und sind mit einem Wert von 250 M^{-1} für verbrückende Koordination von HPNP zu einem zweikernigen Kupfer(II)-Calixaren Komplex bei 25°C in Wasser/EtOH 3:1, 20 mM Puffer vergleichbar.^[45] Cu^{2+} -Bindungskonstanten von Perrhenat ReO_4^- wurden unseres Wissens bislang nicht veröffentlicht. Es sollte wegen seiner niedrigen Basizität ($\text{p}K_s(\text{HReO}_4) = -1.3$ ^[177]) in wäßriger Lösung eine sehr niedrige Affinität zu Metall Ionen haben. Da die Umesterungsrate von HPNP (1mM) durch Cu^{2+} (0.25 mM) bei pH 6.8 und 25°C durch die Zugabe von 2.5 mM Perrhenat nicht verlangsamt wird, kann eine Cu^{2+} Bindungskonstante von Perrhenat unter diesen Bedingungen von $< 10 \text{ M}^{-1}$ angenommen werden. Ein Vergleich der Cu^{2+} - und $[(\text{L}^n\text{-2H})\text{Cu}_3]^{4+}$ -Bindungskonstanten zu Oxalat wird dadurch kompliziert, daß das Anion chelatisierend an Cu^{2+} , jedoch als nicht-chelatisierender, verbrückender Ligand an $[(\text{L}^n\text{-2H})\text{Cu}_3]^{4+}$ bindet. Eine mögliche Erklärung für die nahezu vollständige Inhibierung der Katalyse durch 0.5 Äquivalente Phosphat ist die Bildung

eines sehr stabilen $(L^2-2H)Cu_3(\mu-OH)(\mu_4-PO_4)(\mu-OH)Cu_3(L^2-2H)$ -Dimers in Lösung, vergleichbar mit dem $(L^2-2H)Cu_3(\mu-C_2O_4)(\mu-OH, Cl)Cu_3(L^2-2H)$ -Dimer in **5** im Festkörper.

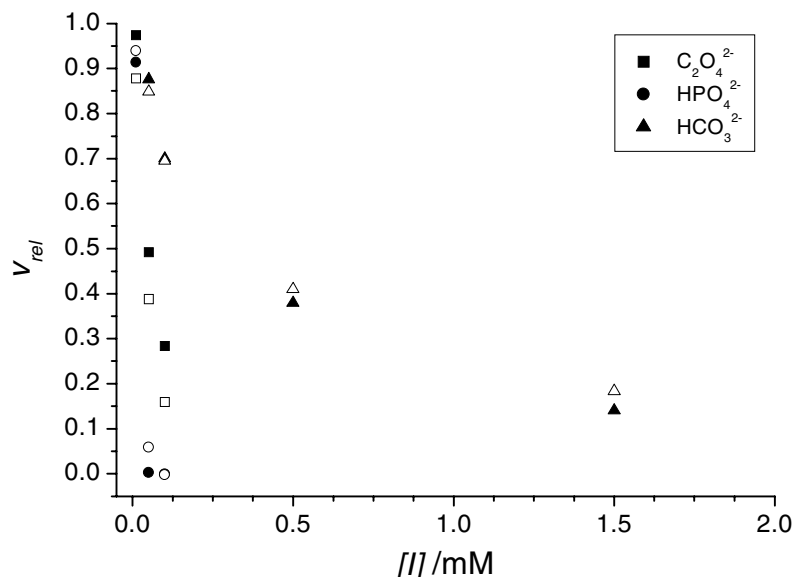


Abb. 5-17: Relative Geschwindigkeiten (v_{rel}) der Umesterung von HPNP durch $10^{-4} M [(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ (geschlossene Symbole) und $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ (offene Symbole) in Anwesenheit inhibierender Anionen in verschiedener Konzentration. v_{rel} entspricht dem Verhältnis v/v_0 , dabei ist v die beobachtete Geschwindigkeit der HPNP Umesterung in Anwesenheit und v_0 in Abwesenheit von inhibierendem Anion. Reaktionsbedingungen: Wasser/DMSO 3:1, pH 6.8, Puffer 20 mM 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (MOPS), $T=25^\circ C$, Mittelwerte von 3 kinetischen Messungen, reproduzierbar innerhalb von $\pm 15\%$.

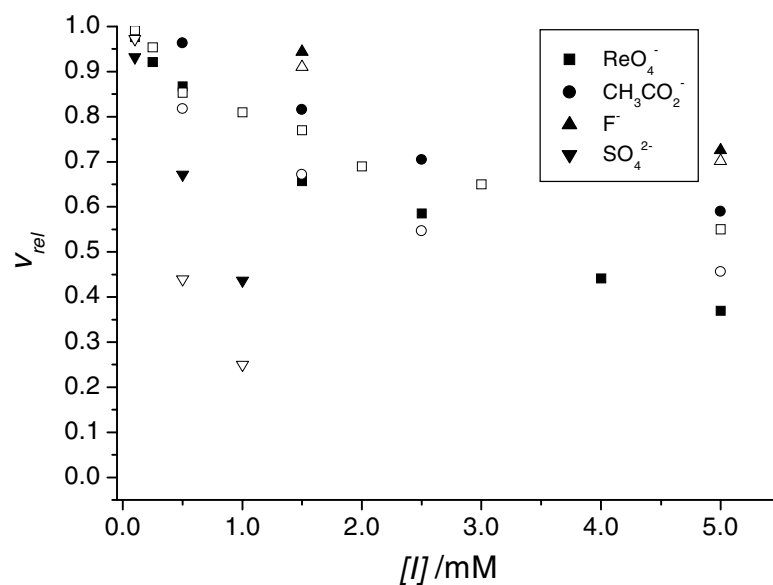


Abb. 5-18: Relative Geschwindigkeiten (v_{rel}) der Umesterung von HPNP durch $10^{-4} M [(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ (geschlossene Symbole) und $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ (offene Symbole) in Anwesenheit schwach inhibierender Anionen in verschiedener Konzentration. v_{rel} entspricht dem Verhältnis v/v_0 ,

F⁻, das „kleinste“ in Betracht kommende Anion, kann aus sterischen Gründen die beiden funktionellen Kupferionen nicht verbrücken. Dennoch ist die gefundene F⁻-Bindungskonstante K_1 an den Komplex etwa 7-mal höher als für Cu²⁺. Eine Erklärung dafür ist die starke Tendenz von F⁻ Wasserstoffbrücken zu bilden, in diesem Fall liegt daher die Vermutung einer Cu-F---H₂O-Cu-Wechselwirkung nahe.

Die [(L²-2H)Cu₃]⁴⁺-Bindungskonstanten für CH₃CO₂⁻ und HCO₃⁻ sind nur zwei bis vier-mal so groß wie für Cu²⁺. Im Festkörper beträgt der O-O-Abstand im „freien“ Acetat und Carbonat 2.17 bzw. 2.18 Å, ist als viel kürzer als der O-O-Abstand von 2.62-2.64 Å im verbrückenden Oxalat in Verbindung **5**. CH₃CO₂⁻ und HCO₃⁻ sind möglicherweise zu klein für verbrückende Koordination.

Im Gegensatz dazu haben die relativ großen tetraedrischen Anionen HPO₄²⁻, SO₄²⁻ und ReO₄⁻ eine 10-mal höhere Affinität zu den trinuklearen Komplexen als zu Cu²⁺. Da der O...O Abstand in den freien Anionen (2.45, 2.52, 2.80 Å) dem des O...O Abstandes in **5** nahekommt, erscheint eine verbrückende Koordination durchaus plausibel.

Tabelle 5-2. Anionenbindungskonstanten K für die (Lⁿ-2H)Cu₃-Komplexe und Cu²⁺, abgeleitet aus den in Abb. 5-17 und 5-18 beschriebenen Experimenten. K ist Mittelwert von mehreren nach Gleichung (2) für verschiedene Anionenkonzentrationen berechneten K₁, maximale Abweichung von K₁ ±15% von K. a) Werte für Ionenstärke μ = 0.01 M. b) Werte für Ionenstärke μ = 0.5 M. c) extrapoliert auf eine Ionenstärke μ = 0.01 M.

Anion	K [(L ² -2H)Cu ₃]	K [(L ³ -2H)Cu ₃]	K(Cu ²⁺) ^{a) [Lit]}
HPO ₄ ²⁻	> 10 ⁵	> 10 ⁵	10 ⁴ [178,179] c)
C ₂ O ₄ ²⁻	> 10 ⁴	> 10 ⁴	10 ^{5,4} [180]
HCO ₃ ⁻	4200	3900	1600 [181] d)
SO ₄ ²⁻	1300	3200	63 [182]
ReO ₄ ⁻	350	230	< 10
HPNP	190	305	15 ^{b)} [174]
CH ₃ CO ₂ ⁻	170	340	79 [175]
F ⁻	83	99	13 [183]

Ein Vergleich von [(L²-2H)Cu₃]⁴⁺ und [(L³-2H)Cu₃]⁴⁺ zeigt, daß der erste Komplex eine Präferenz für größere Anionen wie Perrhenat (Bißweite: 2.8 Å) hat, während der letztere kleinere Anionen (Bißweite: 2.4-2.5 Å) bevorzugt. Dieses könnte Folge der verminderten Flexibilität im (L³-2H)Cu₃ (hier ist der -CH₂CH₂CH₂- linker durch -CH₂CH=CH- ersetzt) sein, welches die Aufweitung des Cu-Cu-Abstandes für die Aufnahme von verbrückendem Perrhenat erschwert. Außerdem könnte dieser Effekt für die Reaktivitätsunterschiede bei der Umesterung von HPNP relevant sein. Die Bindungskonstanten von HPNP für (Lⁿ-2H)Cu₃ sind 5-8 mal höher als für mononukleare Kupferkomplexe. Die ist ein Indiz

dafür, daß die Wechselwirkung eher in Form einer verbrückenden als einer einzähnigen Koordination stattfindet.

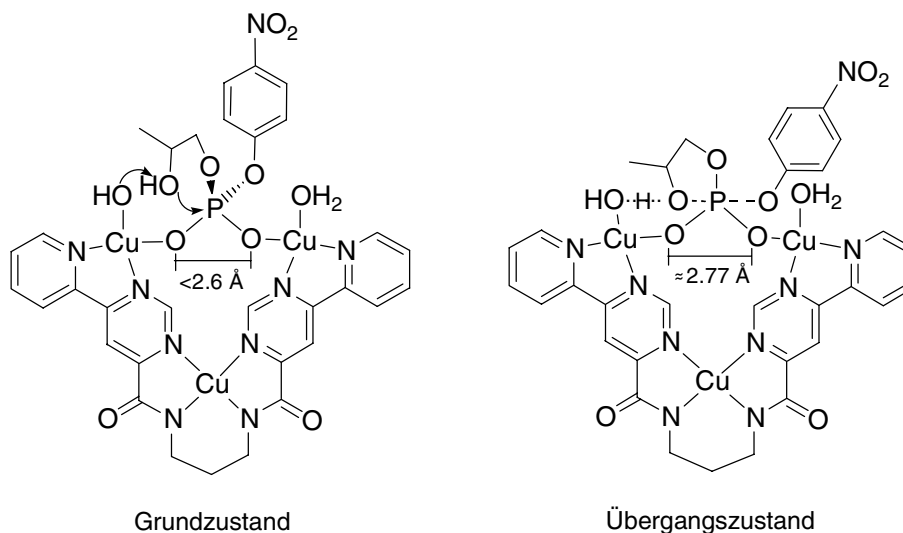


Abb. 5-19: Vorgeschlagener Mechanismus für die HPNP Umesterung durch $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ mit abgeschätzten O-O-Abständen im Grundzustand und Übergangszustand.

In Kristallstrukturen von phosphodiesterverbrückten Dikupfer(II) Komplexen sind die P-O-Bindungsabstände in der Größenordnung von 1.48 \AA , ähnlich dem Wert für „freie“ Phosphodiester. ^[184,185] Der O-P-O-Winkel ist nicht nahe 109° (wie für einen idealen PO_4^- Tetraeder angenommen) sondern weitet sich auf etwa 118° . Dennoch ist die $O \cdots O$ Distanz in diesen Komplexen kleiner als 2.6 \AA .

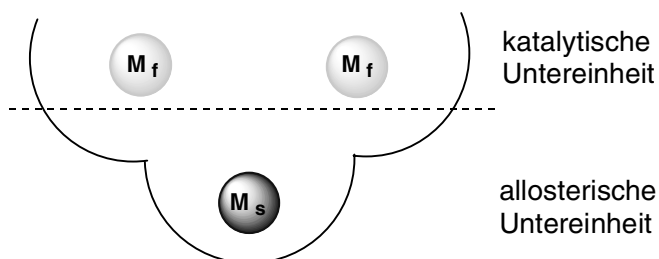
Ab initio Berechnungen von trigonal-bipyramidalen Übergangszuständen der Dimethylphosphatmethanolyse haben äquatoriale P-O-Abstände in der Gasphase von ca. 1.5 \AA ^[186,187] ergeben, jedoch führt die Koordination von beiden $O_{\text{äquatorial}}$ an ein divalentes Metallion wie Mg^{2+} zu einer signifikanten Verlängerung auf etwa 1.6 \AA ^[187]. Unter der Annahme, daß der $O_{\text{äquatorial}}-P-O_{\text{äquatorial}}$ -Winkel im Idealfall 120° beträgt, wäre der $O \cdots O$ -Abstand 2.77 \AA und damit sehr nah am Wert für ReO_4^- .

Auf der Grundlage dieser Überlegung sollte die effizientere Bindung (etwa um Faktor 1.5) von Perrhenat (repräsentiert ein „Übergangszustandanalogon“ der Umesterung von HPNP) durch $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ und der höheren Affinität (Faktor 1.6) von $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$ zum Substrat HPNP die Energieabstände zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand für die beiden Komplexe widerspiegeln (größere Lücke im Fall von $[(L^3-2H)Cu_3]^{4+}$). Dieses würde auch eine ausreichende Erklärung für den um den Faktor 3 höheren k_{cat} -Wert von $[(L^2-2H)Cu_3]^{4+}$ sein.

6 Zusammenfassung

In vielen Enzymen sind zwei oder mehr Metallionen an der selektiven Bindung und Umsetzung von Substraten beteiligt. Intermetallabstände und relative Orientierung der Koordinationspolyeder, Faktoren von entscheidender Bedeutung für das Zusammenwirken von zwei Metallen, werden in Enzymen durch das Proteinerückgrat bestimmt. Ein wichtiger Aspekt für die Enzymkatalyse im allgemeinen und speziell auch für zweikernige Metalloenzyme ist dabei die allosterische Regulation der Aktivität durch nicht kovalent gebundene Effektoren (Metallionen oder kleine Moleküle). Ein Beispiel ist die alkalische Phosphatase, die im aktiven Zentrum zwei funktionelle Zn^{2+} -Ionen enthält und deren Aktivität durch ein allosterische Mg^{2+} -Ion „eingeschaltet“ wird und durch Austausch von Mg^{2+} durch andere Metallionen moduliert wird.

Vor kurzem wurde in der Arbeitsgruppe Krämer der erste Prototyp eines synthetischen allosterischen Katalysators beschrieben, der durch eine dinukleare, katalytische Untereinheit mit funktionellen Metallionen M_f und eine allosterische Untereinheit mit einem strukturellen Metallion M_s charakterisiert ist.



Im Rahmen der Arbeit wurden nun weitere, allosterische Katalysatoren dieses Typs synthetisiert. Weiterhin sollten strukturelle und reaktionskinetische Untersuchungen einen Zugang zu der Frage eröffnen, wie das allosterische Metallion die Konformation und Dynamik der trinuklearen Komplexe und damit die katalytische Aktivität kontrolliert.

Vier neue Liganden $\text{L}^1 - \text{L}^4$ wurden in drei (L^1) bzw. vier Synthesestufen ausgehend von käuflichen Verbindungen dargestellt. Die Strukturen von $\text{L}^1 - \text{L}^3$ konnten röntgenographisch gesichert werden. Auf dem Weg zu L^1 wurden außerdem die Kristallstrukturen von zwei Kupfer-bis-biguanid-Komplexen erhalten.

Von L^1 konnten mononukleare Komplexe in Lösung nachgewiesen werden. Leider waren die Ausbeuten bei der Synthese von L^1 so gering, daß der Ligand nicht in ausreichender Menge für eingehende koordinationschemische und reaktionskinetische Untersuchungen zur Verfügung stand.

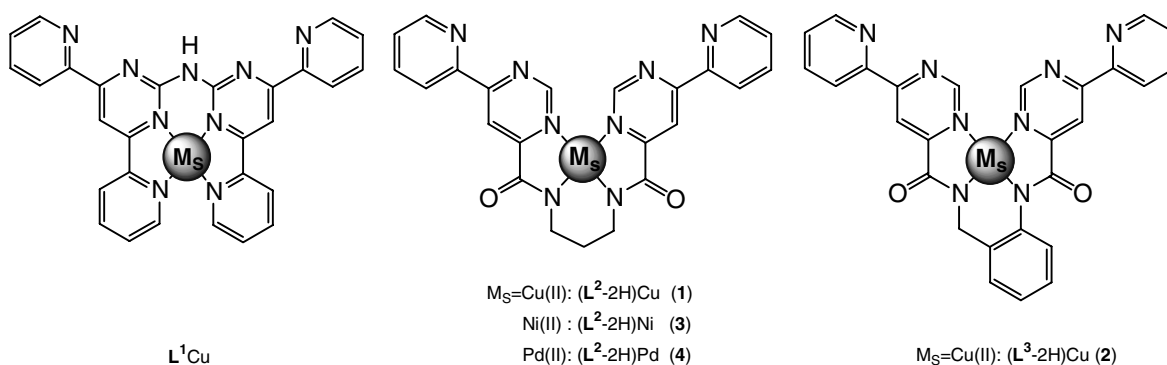


Abb. 6-1: Einkernige Komplexe von L^1 , L^2 und L^3 .

Von L^2 - L^4 wurden insgesamt sechs neue Koordinationsverbindungen (**1-6**) isoliert, darunter vier mononukleare Komplexe $(\text{L}^2\text{-2H})\text{M}_s$ ($\text{M}_s = \text{Cu}^{2+}$ (**1**), Ni^{2+} (**3**) und Pd^{2+} (**4**)) und $(\text{L}^3\text{-2H})\text{Cu}$ (**2**). **1** wurde kristallographisch charakterisiert, wodurch Einblicke in die strukturelle Rolle des Cu^{2+} -Ions erhalten wurden.

Besonders aufschlussreich sind aber die Kristallstrukturen der Verbindungen $[(\text{L}^2\text{-2H})_4\text{Cu}_{12}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-Cl})_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 34.83 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**) und $[\text{Cu}_6(\text{L}^2\text{-2H})_2(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl}, \text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}][\text{ClO}_4] \cdot 10.64 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**), welche trinukleare $(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}_3$ -Untereinheiten mit verbrückenden Anionen (Oxalat, Glycinhydroxamat) enthalten. Interessanterweise sind die Konformationen und die Abstände der funktionellen Cu^{2+} -Ionen unterschiedlich (**5**: dachförmig, $\text{Cu}(2a) \cdots \text{Cu}(3a)$ ca. 6.4 Å, **6**: helical, $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ ca. 6.1 Å).

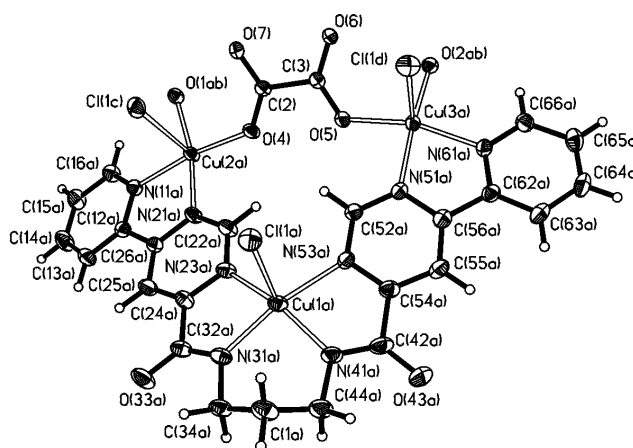


Abb. 6-2: $(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}_3(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ -Untereinheit des zwölfkernigen Komplexes **5**.

Dank dieser Strukturen konnte ein Gefühl für den zugänglichen Konformationsraum der $(\text{L}^2\text{-2H})\text{Cu}_3$ -Einheiten entwickelt werden.

Als katalytische Reaktionen wurde die Spaltung des Phosphodiesters und RNA-Analogons 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP) gewählt, bei der die beiden funktionellen Metallionen der Komplexe effizient zusammenwirken.

Eingehende reaktionskinetische Untersuchungen, die überwiegend unter Einsatz eines Hochdurchsatz-Pipettierroboters durchgeführt wurden, lieferten katalyserelevante, reaktionskinetische Parameter.

In den Komplexen $(L^2-2H)M_5Cu_2$ hat das allosterische Metallion starken Einfluß auf die Katalysatoraktivität. Mit $M_5=Cu^{II}$ ist die Aktivität doppelt so hoch wie mit $M_5=Pd^{II}$. Allerdings konnten, bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Pd-Komplexe von L^2 , hier nur sehr eingeschränkt Untersuchungen durchgeführt werden.

Auch die Struktur und Flexibilität des Liganden bestimmt die Aktivität: $(L^2-2H)Cu_3$ katalysiert die Spaltung des koordinierten HPNP etwa 2.3 mal schneller als $(L^3-2H)Cu_3$, während L^3Cu_3 das Substrat HPNP etwas besser bindet.

Umfangreiche reaktionskinetische Untersuchungen wurden schließlich auch zur kompetitiven Hemmung der $(L^2-2H)Cu_3$ -katalysierten HPNP-Spaltung durch verbrückend koordinierende Anionen durchgeführt. Die Hemmung durch Oxoanionen ist besonders effizient, wenn diese einen O...O - Abstand („Bißweite“) von 2.5 – 2.8 Å haben, der etwa dem des verbrückenden Oxalats in **5** entspricht.

Interessanterweise wird $(L^2-2H)Cu_3$ durch etwas größere Anionen (z. B. ReO_4^-), $(L^3-2H)Cu_3$ dagegen durch etwas kleinere Anionen effizienter gehemmt. Hieraus wird die Hypothese abgeleitet, daß $(L^2-2H)Cu_3$ den sterisch anspruchsvollen Übergangszustand der Spaltreaktion besser stabilisiert (Abb. 6-3), weil Konformationen mit größerem Abstand der funktionellen Cu^{2+} -Ionen, bedingt durch die Rückgrat-Flexibilität von L^2 , besser zugänglich und damit energie günstiger sind als in $(L^3-2H)Cu_3$.

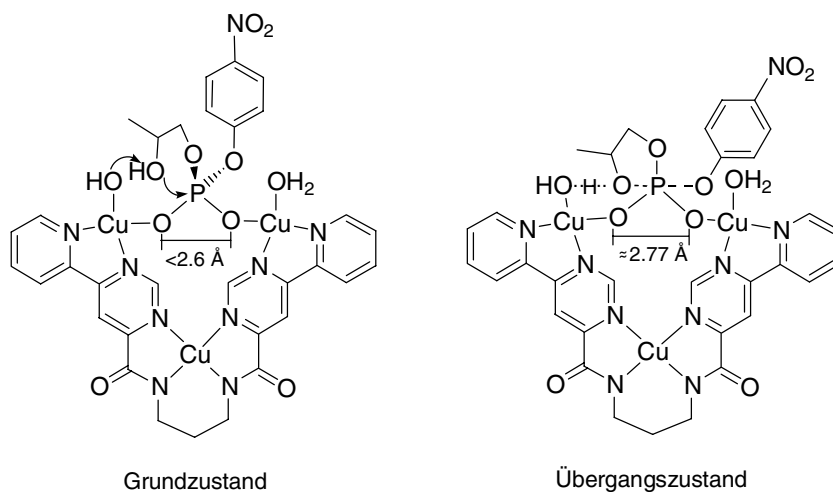


Abb. 6-3. Vorgeschlagener Mechanismus für die HPNP Umesterung durch $[(L^2-2H)Cu_3]^{2+}$ mit „Bißweiten“ der Phosphatgruppen (O...O-Abstand) im Grundzustand und Übergangszustand.

7 Experimenteller Teil

7.1 Spektroskopie und Analytik

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden an einem Gerät des Typs CHN-O-Rapid der Firma Heraeus im Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster oder im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg durchgeführt.

Schmelzpunkte:

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Kofler-Mikroheiztisch und einem Reichert-Jung-Regeltransformator als Temperaturregelung. Die Werte sind unkorrigiert.

NMR-Spektroskopie:

Die 300 MHz ^1H -NMR-Spektren wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster mit dem Gerät ARX 300 der Firma Bruker angefertigt. Am gleichen Gerät wurden bei 75 MHz auch die Standard ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden 200 MHz ^1H -NMR-Spektren wurden an der Universität Heidelberg mit dem Gerät Avance 200 der Firma Bruker angefertigt. Am selben Gerät wurden bei 50 MHz auch die Standard ^{13}C -NMR-Spektren erfaßt.

Die 2D-Spektren wurden ebenfalls mit den zuvor genannten Geräten aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu den Restwasserstoffsignalen der deuterierten Lösungsmittel (7.24 ppm für CDCl_3 , 2.49 ppm für DMSO-d_6 oder wenn dieses nicht möglich war, in Relation zu Tetramethylsilan angegeben) .

MALDI- bzw. LDI-Massenspektrometrie:

Diese Messungen wurden auf dem Flugzeitmassenspektrometer Bruker MALDI TOF BIFLEX II am Organisch-Chemischen Institut oder am BIFLEX III am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Als Matrix für MALDI-Messungen wurden Lösungen von Sinapinsäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, Dithranol oder 9-Nitroanthracen in Aceton verwendet.

ESI-Massenspektrometrie:

Die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem Finnigan TSQ-400 angefertigt.

EI-Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden auf einem MAT 212 der Firma Varian MAT am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster oder im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem VG ZAB-2F oder Finnigan TSQ-700 angefertigt. Die Elektronenenergie betrug in beiden Fällen 70eV.

FAB-Massenspektrometrie:

Die FAB-massenspektrometrischen Untersuchungen wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mit einem JEOL JMS-700 durchgeführt. Als Matrix wurde wenn nicht anders beschrieben 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet. An diesem Gerät wurden auch CI-Spektren mit *i*-Butan aufgenommen.

Infrarotspektroskopie:

Die IR-Spektren, die einen Wellenzahlbereich von 4000 - 400 cm⁻¹ erfassen, wurden an einem BIO-RAD Excalibur FTS 3000 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Als Trägersubstanz der Preßlinge diente Kaliumbromid.

UV/VIS-Spektroskopie:

Die photometrischen Titrations und kinetischen Messungen erfolgten mit einem Specord S100 UV/VIS-Spektrophotometer der Firma Carl Zeiss.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Bruker AXS CCD Smart 1000 Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator. Nach Absorptionskorrektur mit SADABS wurde die Strukturlösung und -verfeinerung mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie:

Die GC/MS-Läufe wurde auf einer Kombination der Geräte DANI 8521 (GC mit CP-Sil- CB , 0,32 mm, 50 m Säule) und ITD 800 (MS) der Firma Finnigan MAT am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Das jeweilige GC-Programm läßt sich wie im folgenden Beispiel aufschlüsseln:

GC/MS (60/00/10/250) : Anfangstemperatur: 60 °C, Wartezeit bei dieser Temperatur:
hier keine, Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min,
Endtemperatur: 250 °C

Chromatographie:

Zur Säulenchromatographie wurde Merck 60 Kieselgel (0.040-0.063 mm) oder Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 2 verwendet, die R_f -Werte wurden mit Macherey-Nagel Polygram SIL G/UV₂₅₄ bzw. Polygram ALOX G/UV₂₅₄ DC-Platten ermittelt. Detektion fand mit Hilfe von UV-Licht der Wellenlänge 254 nm statt. Die verwendeten Laufmittel sind beim jeweiligen Versuch mit angegeben.

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. Diese Messungen wurden ebenfalls am Anorganisch- Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

7.2 Umgang mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen

Alle Reaktionen, bei denen feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien wie Natriummethanolat eingesetzt wurden, wurden in unter Ölpumpenvakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Als Schutzgasatmosphäre wurde N₂ (99.996 %) oder Ar (99.996 %) verwendet.

7.3 Chemikalien

Die eingesetzten wasserfreien Lösungsmittel wurden bei der Firma Sigma-Aldrich erworben. Deuterierte Lösungsmittel wurden in Münster von der Firma Euriso-top, in Heidelberg von Deutero GmbH bezogen.

7.4 Arbeitsvorschriften

7.4.1 Synthesen von Ligand-Vorstufen

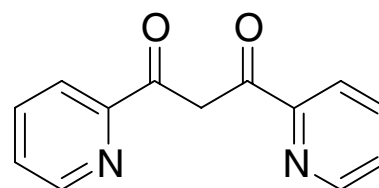
7.4.1.1 Darstellung des 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in Anlehnung an Levine/Sneed ^[93]

In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Stickstoff 6.40 g (0.115 mol) Natriummethanolat in 100 ml absolutem Diethylether suspendiert. Dann werden in 7 Minuten 15.10 g (0.1 mol) Pyridin-2-carbonsäureethylester (Ethylpicolinat), gelöst in 50 ml absolutem Diethylether, und 5 Minuten später 24.20 g (0.2 mol) 2-Acetylpyridin, ebenfalls in 50 ml absolutem Diethylether, hinzugegeben. Dabei bildet sich bald viel gelb-oranger Niederschlag. Man erhitzt die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen werden zur Hydrolyse über einen Zeitraum von ca. 10 Min. erst vorsichtig 6 g Essigsäure und dann 60 ml Wasser zugegeben, wobei nach etwa einer Viertelstunde ein weißer Niederschlag aus der zunächst gelben Lösung ausfällt. Man gibt noch 100 ml Diethylether zu und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 60 ml Diethylether extrahiert. Aus den vereinigten, über Magnesiumsulfat getrockneten Etherphasen kann nach Einengen auf das halbe Volumen und Aufbewahren über Nacht bei 5 °C das 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion als zu 98% reiner, weißer Feststoff abgesaugt werden. Die Trocknung erfolgt im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 14.63 g (0.65 mmol) 65% d. Theorie

Lit.: 63%

Schmelzpunkt: 106 °C (Lit.: 105-106 °C)



DC (Diethylether/Petrolether 1/1):

R_f (2-Acetylpyridin) = 0.63

R_f (Pyridin-2-carbonsäureethylester) = 0.2-0.25

R_f (1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion) = 0.0-0.35

1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion: C₁₃ H₁₀ N₂ O₂ , M = 226.2 g/mol

GC/MS (60/00/10/250): R_t = 23:44 min

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 4.91 (s, H₂C(C=O)₂), 7.40-7.36 (m, 2H, Py-4,4'), 7.83-7.75 (m, 2H, Py-5,5'), 8.12-8.00 (m, 2H, Py-6,6'), 8.54 (m, Py-H, HC=C(O)), 8.69 (m, 2H, Py-3,3')

MS (EI): $m/z = 226.1$ [M⁺]

MS (MALDI, DHB): $m/z = 226$ [M⁺], 227 [M+H⁺]

7.4.1.2 Darstellung des 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon in Anlehnung an Baraldi et al. ^[57]

Eine Mischung aus 1.54 g (20 mmol; 2 Äquivalente) Ammoniumacetat, 0.5 ml Essigsäure und 2.25g (9.96 mmol) 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in 30 ml Toluol wird 9.5 Stunden am Wasserabscheider gekocht, wobei sich der Sumpf schnell orange färbt. Beim Überführen in den Scheidetrichter fällt das Produkt bereits in Form feiner gelbe Nadeln aus. Die Mischung wird zweimal mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert und dann filtriert. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Mutterlauge fällt beim Einengen auf ein viertel des Ausgangsvolumens weiteres Produkt an. Die vereinigten Feststoffe werden an der Ölpumpe bei 65°C getrocknet. 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon ist gut in Chloroform und mäßig in Toluol, Methanol und Essigsäureethylester löslich. In der Mutterlauge der Reaktion bleiben Spuren von 2-Methyl-4,6-dipyridin-2-ylpyrimidin (m/z (EI) = 248) zurück.

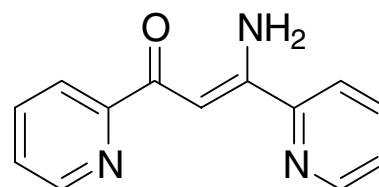
Aus einer 0.1 M Lösung in Chloroform bilden sich bei langsamer Verdunstung lange gelbe Nadeln, die röntgenographisch untersucht werden können.

Ausbeute: 1.61g (7.2 mmol) 72 % d. Th.

DC (Chloroform/Methanol 1/1): $R_f = 0.3$

3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon:

C₁₃ H₁₁ N₃ O , M = 225.3 g/mol



MS (EI): $m/z = 196.1$ [M-CO⁺], 225.1 [M⁺]

MS (CI): $m/z = 226.2$ [M+H⁺]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 7.30-7.40 (m, 2H, Py-5,5'), 7.70 (s, 1H, HC(C=O)), 7.75-7.83 (m, 2H, Py-4,4'), 8.15-8.35 (m, 2H, Py-3,3'), 8.75-8.80 (m, 2H, Py-6,6'), 10.41 (s, NH₂)

¹³C-NMR (75 Mhz, CDCl₃):

δ [ppm]: 110.36 (olefinisches C-H) 121.52, 122.04 (Py-3,3'), 125.69, 125.83 (Py-5,5'), 137.23, 137.30 (Py-4,4'), 148.84, 149.33 (Py-6,6'), 151.18 (Py-2), 158.50 (Py-2'), 189.021 (C-NH₂), 191.401 (C=O)

7.4.2 Darstellung der Liganden für Self-assembly-Untersuchungen

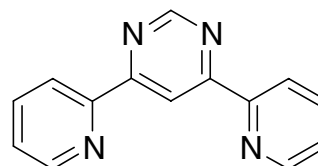
7.4.2.1 Darstellung des 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (*dppm*) in Anlehnung an Literaturvorschriften ^[53]

3.57 g (15.25 mmol) 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion werden in 45 g Formamid in der Wärme gelöst und 6 Stunden lang bei 180 °C unter Rückfluß erhitzt (VORSICHT ! BILDUNG VON KOHLENMONOXID !). Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser hinzugegeben und die schwarze Mischung mit 4 Portionen von je 60 ml Diethylether extrahiert. Das schwarze Öl, welches man aus den getrockneten organischen Phasen nach Entfernen des Lösungsmittels erhält, wird mit Diethylether/Petrolether 1/1-Gemisch als Elutionsmittel über 120 g Kieselgel chromatographiert. Aus den Produktfraktionen fällt beim Entfernen des Elutionsmittels das reine 4,6-Dipyridin-2-yl-pyrimidin (*dppm*) in Form weißer Nadeln aus.

Ausbeute: 0.547 g (2.28 mmol) 15 % d. Theorie ; Lit.: 35% (Sublimation)

Schmelzpunkt: 113 °C (Lit.: 113-114 °C)

dppm: C₁₄ H₁₀ N₄, M = 234.3



GC/MS (60/00/20/250): R_t = 20:14 min

GC/MS (60/00/10/250): R_t = 27:30 min

MS (EI): m/z (%) = 234 (100%) [M⁺]

MS (MALDI, 9-NA): $m/z = 234.1$ [M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 7.36 (m, 2H, Py-4), 8.07 (m, 2H, Py-5), 8.47 (m, 2H, Py-6), 8.74 (m, 2H, Py-3), 9.31 (d, 1H, Pym-5), 9.36 (d, 1H, Pym-2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 113.8 (Py-4), 121.6 (Py-5), 125.6 (Py-6), 136.9 (Py-3), 149.1 (Pym-5), 154.2(Py-2), 158.5(Pym-5), 164.0 (Pym-4 bzw. 6)

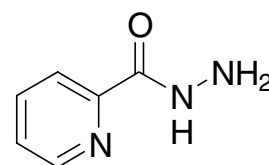
7.4.2.2 Darstellung des 3,5-Dipyridin-2-yl-pyrazol (dppz) in Anlehnung an Literaturvorschriften

7.4.2.2.1 Darstellung von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid ^[74]

1.0 g (4.42 mmol) 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion und 1.6 g Hydrazinhydrat (80%) (25.4 mmol; 6 Äquivalente) werden in 70 ml Toluol 24 Stunden am Wasserabscheider refluxiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels auf 15 ml kristallisiert Pyridin-2-carbonsäurehydrazid aus. Der weiße Feststoff sublimiert beim trocknen bei 50 °C im Ölpumpenvakuum und bildet röntgenographisch untersuchbare, farblose Kristalle.

Rohausbeute: 0.440 g (davon sublimiert: 7 mg)

Elementaranalyse ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$: 137.1 g/mol)



	C	H	N
ber.	52.55	5.14	30.64
gef.	52.45	5.18	30.23

MS (EI): $m/z = 137.1$ [M^+]

MS (CI): $m/z = 138.1$ [$M+H^+$]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ [ppm]: 2.60 (s, 2H, NH₂), 7.42 (dd, 1H, Py-5), 7.82 (dd, 1H, Py-4), 8.14 (d, 1H, Py-3), 8.53 (d, 1H, Py-6), 8.97 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

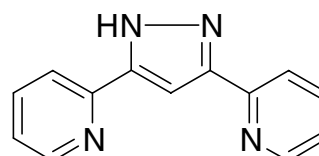
δ [ppm]: 121.9 (Py-3), 126.2 (Py-5), 137.1 (Py-4), 148.1, 148.8 (Py-2,6), 164.5 (C=O),

7.4.2.2 Darstellung von dppz aus 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion in Anlehnung an Ball et al. ^[55]

1.0 g (4.42 mmol) 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion werden unter gelindem Erwärmen in 38 ml technischem Ethanol gelöst. Danach werden 330 μ l Hydrazin-Hydrat (N₂H₄·H₂O(80%), d=1.03 g/ml, 5.44 mmol / 1.22 Äq.) hinzugegeben. Nach 2 Stunden Kochen unter Rückfluß hat sich sämtlicher Niederschlag gelöst und man läßt abkühlen. Die beige-weiße Fällung wird bei 5°C vervollständigt und das Rohprodukt aus 17 ml absolutem Ethanol umkristallisiert. Das reine Produkt fällt in weißen Nadeln an und wird an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 0.684 g (3.08 mmol) 70 % d. Theorie ; Lit.: 66%

dppz: C₁₃H₁₀N₄, M = 222.2 g/mol



MS (EI): m/z (%) = 221.9 (100) [M⁺]

MS (CI): m/z (%) = 223.2 (100) [M+H⁺], 445.3 [2M+H⁺]

7.4.3 Synthesen von Biguanid-Vorstufen

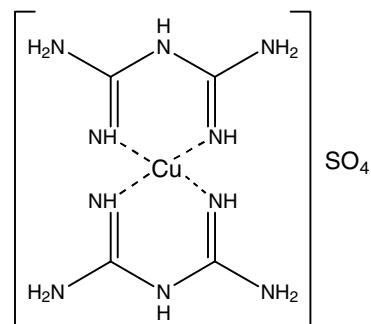
7.4.3.1 Darstellung von Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat nach Karipides^[66]

12.6 g (150 mmol) Dicyandiamid und 20.0 g (370 mol) Ammoniumchlorid werden separat 24 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet, innig vermischt und in ein im Ölbad bereits auf 170 °C vorgeheiztes Becherglas gegeben. Unter Rühren tritt nun nach ca. 20-25 Minuten Verflüssigung zu einer trüben Schmelze (NH₃-Entwicklung !) ein. Diese wird weitere 10 Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Schmelzkuchen

zerkleinert, in 75 ml vorgeheiztem Wasser auf ca. 90 °C gebracht und heiß filtriert. Den Filterkuchen (bestehend aus dem Nebenprodukt Ammelin) wäscht man zweimal mit 10 ml heißem Wasser.

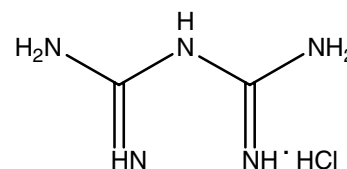
Das bereits aus dem Filtrat ausfallende Biguanid-Hydrochlorid wird durch Erhitzen auf ca. 75-85 °C wieder in Lösung gebracht. Nun wird unter Rühren langsam mit so viel ammoniakalischer Kupfer(II)-Sulfat-Lösung (aus 12 g (50 mmol) Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat und 16 ml konz. Ammoniak, alternativ durch lösen einer entsprechenden Menge Tetraammino-Kupfer(II)-Sulfat-Hydrat in einer minimalen Menge Wasser) versetzt bis eine anhaltende violette Färbung der überstehenden Lösung bestehen bleibt. Der sich beim Unterbrechen des Rührens absetzende rosa Niederschlag wird abfiltriert und mit 15-20 ml Wasser gewaschen. Das Kupfer(II)-bis-biguanid-sulfat wird im Trockenschrank bei 105 °C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 14.3 g (39.4 mmol) 26% d. Theorie.



7.4.3.2 Darstellung von Biguanid-hydrochlorid in Anlehnung an Kartipides et al. ^[66]

Diese Herstellungsvariante von Biguanid-hydrochlorid orientiert sich an der oben beschriebenen Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)\text{SO}_4$ nach Kartipides ^[66], jedoch wird die Lösung nicht mit Kupfer(II)-Sulfat versetzt. Statt dessen läßt man die wäßrige Lösung auf 30°C abkühlen und gibt 30 ml Diethylether zu. Durch Sättigung der wäßrigen Phase fällt das Biguanidhydrochlorid als weißer hygroskopischer Feststoff aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit 70 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.



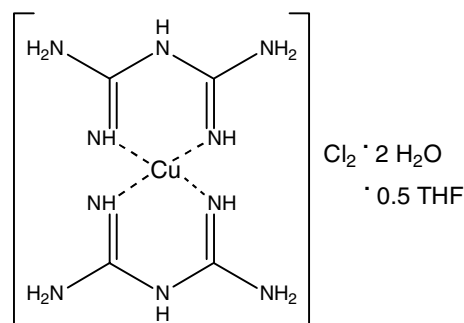
Ausbeute: 2.79 g (20.3 mmol) 14% d. Theorie.

MS (ESI): $m/z = 102.0$

Biguanid-hydrochlorid: $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_5\text{Cl}$, $M = 137.6\text{ g/mol}$, ber. für $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_5$: 102.07 g/mol

7.4.3.3 Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{THF}$

3.0 g (8.3 mmol) $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{SO}_4$ werden in 90 ml Wasser suspendiert, mit einer Lösung von 1.71g (7.0 mmol) Bariumchlorid in 10 ml Wasser versetzt, wobei sich die Lösung leicht violett zu färben beginnt. Nach 2.5 Stunden erhitzen auf ca. 55°C ist die Lösung tiefviolett und das ausgefallene Bariumsulfat (BaSO_4) wird abfiltriert. Bei Zugabe des gleichen Volumens an THF bildet



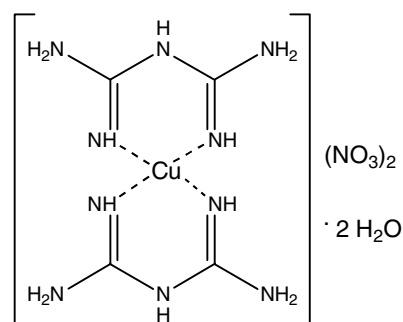
sich viel rosafarbener voluminöser Niederschlag, der an der Luft getrocknet wird. Der Feststoff ist in Methanol und Wasser gut löslich, jedoch nicht in Ethanol und THF. Mit Verlust des THF bei Raumtemperatur verfärbt sich der Feststoff langsam violett.

Nadelförmige, rosafarbene Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch Diffusion von THF in die vom Bariumsulfat befreite Lösung im Synthesegang erhalten. Sie haben die Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{THF}$.

Ausbeute: 2.15g (5.3mmol) 63 % d. Theorie

7.4.3.4 Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird analog zur zuvor beschriebenen Synthese aus 1.5g (4.15 mmol) $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{SO}_4$ und 1.03 g (3.9 mmol) Bariumnitrat in 50 ml Wasser durch 9 h refluxieren dargestellt. Nach filtrieren in der Hitze fällt beim Erkalten über Nacht $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus.

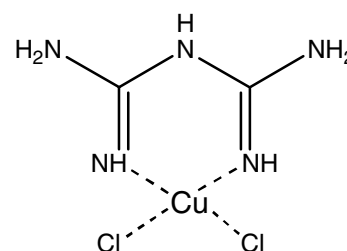


Durch Lösen in heißem DMSO und erhält man nach einigen Wochen bei Raumtemperatur violette, nadelförmige Kristalle, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden. Die Verbindung ist gut in DMSO und minimal in Alkoholen löslich.

Ausbeute: 0.142 g (0.3 mmol) 10 % d. Theorie

7.4.3.5 Darstellung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)\text{Cl}_2$

Beim Vereinigen einer Lösung von 235 mg $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$ (0.58 mmol) in 10 ml Methanol und 2 ml einer methanolischen Lösung von 100 mg (0.58 mmol) Kupfer(II)-Chlorid ändert sich die violette Farbe der Lösung mit fortschreitender Reaktion nach tiefblau. Nach wenigen Minuten fällt dann ein hellblauer Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

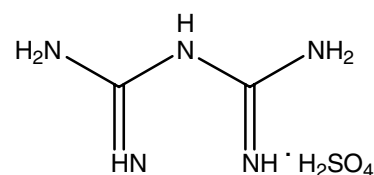


Ausbeute: 120 mg (0.51 mmol) 86 % d. Theorie

MS (ESI): $m/z = 199.2$ (ber. für $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)^{63}\text{CuCl}$: 199.0)
 $m/z = 277.1$ (ber. für $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)^{63}\text{Cu}(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$: 277.0)

7.4.3.6 Darstellung von Biguanid-sulfat nach Karipides ^[66]

25.0 g (69.3 mmol) des nach Karipides et al. synthetisierten $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{SO}_4$ kann durch viermaliges Umkristallisieren aus verdünnter Schwefelsäure und Wasser (10%ig, 10%ig, 5%ig, Wasser) in das weiße $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)\text{SO}_4$ -monohydrat überführt werden. Dieses geht beim Trocknen bei 105°C in die wasserfreie Form des Sulfates über.



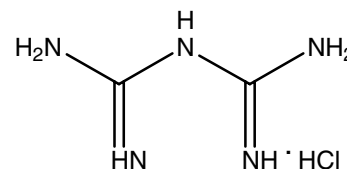
Ausbeute: 3.58 g (18.0 mmol) 13% d. Theorie.

Schmelzpunkt: 228°C (Lit.: 231°C) **MS** (ESI): m/z (%) = 102 $[\text{M}^+ - \text{H}^+]$ (100), 103 $[\text{M}^+]$ (10)

Biguanid-sulfat: $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$, $M = 199.2\text{ g/mol}$, ber. für $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5$: 103.09 g/mol

7.4.3.7 Darstellung von Biguanid-hydrochlorid nach Sakai et al. ^[70]

12.8 g (152 mmol) Dicyandiamid, 9.8 g (183 mmol) Ammoniumchlorid und 50.8 g Phenol werden in einem 100 ml-Rundkolben für 6 h auf ca. 125°C erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbt. Man läßt auf 75°C abkühlen und gibt nun 25 g (38 ml) 2-Propanol hinzu. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird der noch leicht rosafarbene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 15 ml 2-Propanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



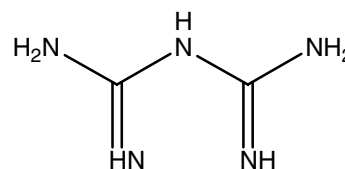
Ausbeute: 17.14 g (0.1247 mol) 82% d. Theorie, Lit. ^[70]: 95%

Biguanid-hydrochlorid: $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_5\text{Cl}$, $M = 137.6\text{ g/mol}$, ber. für $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_5$: 102.08 g/mol

MS(ESI): $m/z = 102.1$ $[\text{M}^+]$ **MS** (MALDI, DIT): $m/z = 102.1$ $[\text{M}^+]$

7.4.3.8 Darstellung von Biguanid aus dessen mineralisauren Salzen nach Karipides ^[69]

Zu einer Lösung von 4.0 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 80 ml absolutem Methanol werden unter Argon 2.0 g (14.7 mmol) Biguanid-hydrochlorid gegeben. Nach 2 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird noch 2 Stunden



refluxiert. Danach filtriert man heiß und wäscht das entstandene Natriumchlorid mit 5 ml frischen absoluten Methanol nach. Zur Vervollständigung der Fällung des Biguanides aus dem Filtrat fügt man 15 ml Diethylether hinzu. Der weiße Feststoff wird dreimal mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.38 g (13.7 mol) 93% d. Theorie ; Lit. ^[69]: 95%

Biguanid: C₂H₇N₅, M = 101,1 g/mol

MS (MALDI, DIT): $m/z = 101.1 [M^+]$

7.4.4 Heterocyclensynthesen von 2-substituierten Pyrimidinen

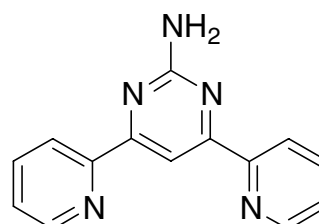
7.4.4.1 Darstellung des 2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin in Anlehnung an Literaturvorschriften ^[104,107,113]

2.26 g (10.0 mmol) 1,3-Dipyridin-2-yl-propan-1,3-dion werden mit 1.0 g (5.5 mmol, 1.1 Äquivalente Guanidin) Guanidincarbonat innig vermengt und anschließend bei 150°C für 90 Minuten geschmolzen. Nach ausreichendem Abkühlen werden noch in der Wärme 40 ml Ethanol zugegeben und die warme Lösung filtriert. Aus der auf die Hälfte einreduzierten braunen Lösung fällt das Produkt beim Aufbewahren bei 5°C in Form beiger Nadeln aus.

Ausbeute: 366 mg (1.47 mmol) 15 % d. Theorie

2-Amino-4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin:

C₁₄ H₁₁ N₅, M = 249,3 g/mol

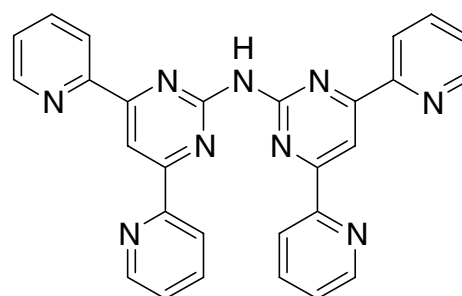


MS (EI): $m/z = 249.1$

HR-MS (EI)ber.: $m/z = 249.1014$ für $C_{14} H_{11} N_5$ gef.: $m/z = 249.1014 \pm 0.0$ mmu **1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ [ppm]: 5.33 (s, 2H, NH_2), 7.36 (dd, 2H, Py-5), 7.82 (dd, 2H, Py-4), 8.34 (d, 2H, Py-3), 8.61 (s, 1H, Pym-5), 8.75 (d, 2H, Py-6) **^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):** δ [ppm]: 105.18 (Pym-5), 121.64 (Py-3), 124.96 (Py-5), 136.80 (Py-4), 149.58 (Py-6), 154.55, 163, 165.38 (Pym-2,4, Py-2)

7.4.4.2 Darstellung von Bis-(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (L^1) in Anlehnung an Literaturvorschriften ^[104,107,113]

Unter Argon werden in einen Schlenkfinger 82.5 mg (0.817 mmol) Biguanid und 445 mg (1.969 mmol, 2.4 Äquivalente) 1,3-Dipyridin-2-ylpropan-1,3-dion eingewogen. Man erhitzt ca. 20 Minuten auf 160°C. Bereits bei 130°C beginnt die Mischung langsam braun zu werden und geht später bei etwa 150 °C braun-rot



vollständig in Lösung. Der Überschuss an 1,3-Dipyridin-2-ylpropan-1,3-dion wird bei 0.1-0.02 mbar und 50-140°C langsam absublimiert. Den Rückstand laugt man mit 10 ml Toluol aus und chromatographiert das vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt mit Aceton als Eluent an Aluminiumoxid (Aktivitätstufe II). Aus den Produktfraktionen fällt Bis-(4,6-dipyridin-2-yl-pyrimidin-2-yl)-amin (L^1) z.T. in primatischen Kristallen an, die röntgenographisch untersucht werden können. Das Produkt löst sich in DMSO.

Ausbeute: 19.8 mg (0.041 mmol) 5 % d. Theorie

DC (Aceton/1% TEA): $R_f = 0.2$

L^1 : $C_{28} H_{19} N_9$, $M = 481.5$ g/mol

MS (EI): m/z (%) = 403(25) [M-Py⁺], 481(100) [M⁺]

HR-MS(EI):

ber. für C₂₈H₁₉N₉ [M⁺]: m/z = 481.1763

gef.: 481.1776 +1.2 mmu

MS (MALDI, SA): m/z = 481 [M⁺]

MS (MALDI, SA+NaCl): m/z = 504 [M+Na⁺]

MS (MALDI, SA+Cu²⁺): m/z = 544 [M+⁶³Cu⁺]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/CH₃OD 4/1):

δ [ppm]: 7.70 (dd, 4H, Py-5), 8.11 (dd, 4H, Py-4), 8.68 (d, 4H, Py-3), 8.80 (d, 4H, Py-6),
9.11 (s, Pym-5)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃/CH₃OD 4/1):

δ [ppm]: 104 (Py-2), 109.62 (Pym-5), 123.98 (Py-5), 128.01 (Py-3), 138.93 (Py-4),
150.12 (Py-6), 158.56 (Pym-4), 209.62 (Pym-2)

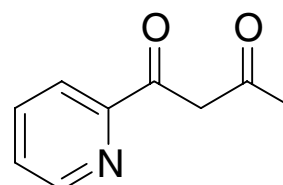
7.4.5 Synthese der Amid-Liganden - N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-x,y-diamin (L²⁻⁴)

7.4.5.1 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion ^[130]

In einer ausgeheizten Apparatur wird unter Stickstoff bei 0°C eine Mischung aus 15.1 g (0.1 mol) Pyridin-2-carbonsäureethylester (Ethylpicolinat) und 6.97g (0.12 mol) absolutem Aceton zu einer Suspension aus Natriumethylat (0.96%, 70.9g, 0.1 molar) in 25 ml THF abgetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung zunächst eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach 2 Stunden refluxiert. Nach der Hydrolyse des Natriumsalzes mit 7.2 g (0.12 mol) Essigsäure und 45 ml Wasser wird das THF abdestilliert. Der ölige Rückstand samt wässrigem Überstand werden mit viermal 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl wird danach im Vakuum (95-7°C, 0.3 Torr) destilliert und man erhält das Produkt als beige-weißen Feststoff.

Ausbeute: 11.9 g (72.9 mmol) 73% d. Theorie

Elementaranalyse (C₉H₉NO₂ : 163.2 g/mol)



	C	H	N
ber.	66.25	5.56	8.58
gef.	66.20	5.57	8.57

MS(EI): m/z (%) = 78 (80) [C₅H₄N]⁺, 148 (100) [M-CH₃]⁺, 163.0 (59) [M]⁺

¹H-NMR(CDCl₃, 200.13 MHz):

δ [ppm]: 2.23 (s, 3H, CH₃), 6.82 (s, 1H, C-H Enol), 7.40 (ddd, $J_{3,5}=1.0$ Hz, $J_{4,5}=7.7$ Hz, $J_{5,6}=4.8$ Hz, 1H, Py-5), 7.83 (td, $J_{3,4}=7.8$ Hz, $J_{4,6}=1.7$ Hz, 1H, Py-4), 8.07 (dt, 1H, Py-3), 8.65 (ddd, Py-6)

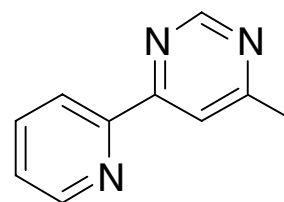
7.4.5.2 4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin in Anlehnung an Lafferty/Case ^[53]

Diese Verbindung wird nach einer modifizierten Literaturmethode von *Lafferty et al.* ^[53] synthetisiert. Eine Mischung aus 6.8 g 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion (41.7 mmol) und 75 ml Formamid wird 6 h gerade zum Rückfluß erhitzt (Das Ölbad sollte eine Temperatur von 210°C nicht überschreiten !). Nach dem Abkühlen werden 200 ml Wasser zugegeben und das Formamid abdestilliert. Im Rückstand verbleibt Picolylamid als Nebenprodukt. Das Destillat wird mit 100 ml Wasser versetzt und mit viermal mit 250 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lsg. gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Aceton/Hexan 1/10, $R_f = 0.65$) gereinigt.

Ausbeute: 3.0 g (17.5 mmol) 42% d. Theorie

Elementaranalyse ($C_{10}H_9N_3$: 171.2 g/mol)

	C	H	N
ber.	70.16	5.30	24.54
gef.	70.20	5.34	24.58



MS(EI): m/z (%) = 171.0 (100) $[M]^+$

¹H-NMR ($CDCl_3$, 200.13 MHz):

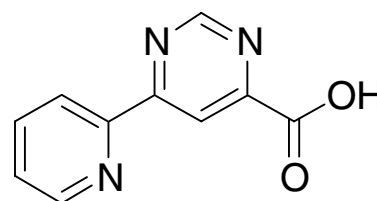
δ [ppm]: 2.62 (s, 3H, CH_3), 7.39 (ddd, $J_{3,5}=0.9$ Hz, $J_{4,5}=7.8$ Hz, $J_{4,6}=4.8$ Hz, 1H, Py-5), 7.85 (td, $J_{3,4}=7.8$ Hz, $J_{4,6}=1.7$ Hz, 1H, Py-4), 8.46 (d, 1H, Py-3), 8.70 (d, Py-6), 9.14 (s, Pym-2)

7.4.5.3 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure in Anlehnung an Sakamoto et al. ^[131]

Die Oxidation von 4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin kann entsprechend einer Vorschrift zur Darstellung von 6-Phenylpyrimidin-4-carbonsäure durchgeführt. Eine Mischung aus 1.0 g 4-Methyl-6-pyridin-2-yl-pyrimidin (5.84 mmol) und 1.04 g Selendioxid (9.37mmol, 1.6 Äquivalente) in 15 ml absolutem Pyridin wird 6 h refluxiert. Nach dem Abkühlen filtriert man das Selen ab, entfernt das Pyridin am Rotationsverdampfer und nimmt den Rückstand mit 8 ml 1N Natronlauge auf. Nach dem Waschen mit 15 ml Dichlormethan gibt man 8 ml 1N Salzsäure hinzu, wodurch ein schmutzig weißer Feststoff ausfällt, der nach dem Waschen mit Wasser im Trockenschrank getrocknet wird (130°C, 3h). Der resultierende Feststoff ist in Methanol, Ethanol und heißem Wasser nicht jedoch in heißem Chloroform löslich.

Ausbeute: 1.01 g (5.02 mmol) 86% d. Theorie

Elementaranalyse (C₁₀ H₇ N₃ O₂ : 201.2 g/mol)



	C	H	N
ber.	59.70	3.51	20.89
gef.	59.53	3.55	20.95

MS(EI): m/z (%)= 157.0 (100) [M-CO₂]⁺, 201.0 (45) [M]⁺

¹H-NMR (d₆-DMSO, 200.13 MHz):

δ [ppm]: 7.62 (ddd, J_{3,5}=0.9 Hz, J_{4,5}=7.7 Hz, J_{4,6}=4.8 Hz, 1H, Py-5), 8.06 (td, J_{3,4}=7.7 Hz, J_{4,6}=1.7 Hz, 1H, Py-4), 8.49 (d, 1H, Py-3), 8.83(ddd, 1H, Py-6), 8.80 (d, J_{2,5}=1.2 Hz, 1H, Pym-5), 9.45 (s, Pym-2)

7.4.5.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Amid-Liganden N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-diamin (L^{2-4})

Eine Suspension von 2 Äquivalenten der 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure und 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI, 2.2 Äquivalente) in einer Mischung aus 20 ml THF_{abs} und 7 ml DMF_{abs} werden 10-15 Minuten bis zur vollständigen Auflösung refluxiert. Nach der Zugabe des Diamins (1 Äquivalent) in 5 ml THF wird weiter für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in 30 ml Chloroform aufgenommen und mit je 20 ml ges. Ammoniumchlorid-Lsg. und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und entfernen des Chloroform fällt das Produkt als Feststoff an.

Mengenangaben zu Lösungsmitteln gelten für einen Ansatz von 0.5 mmol Diamin. Auf dieses beziehen sich auch die Angaben der Äquivalentmengen.

7.4.5.4.1 N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-1,3-propan-diamin (L^2)

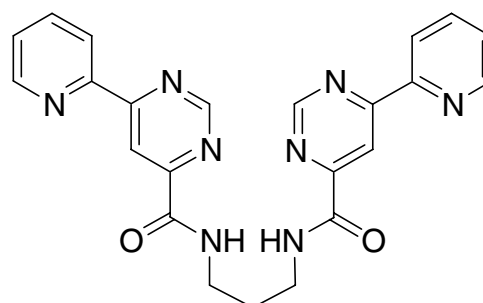
Nach der allgemeinen Vorschrift hergestelltes Rohprodukt aus 0.2 g (1 mmol) 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure, 0.18 g (1.1 mmol) CDI und 37 mg (0.5 mmol) 1,3-Propandiamin wird nach der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an Silica gereinigt. Dabei wird mit Chloroform (Elution mit wachsendem Methanol-Anteil mit bis zu 2%) als mobile Phase gearbeitet. Bei L^2 handelt sich um einen in Chloroform, Methylenchlorid, DMSO und Toluol löslichen und in Wasser unlöslichen weißen Feststoff.

Aus einer 1 mM Lösung in DMSO fallen bei längerem Stehen bei Raumtemperatur farblose Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 2.05 g (0.465 mmol) 93% d. Theorie

DC: $R_f = 0.26$ (CHCl₃), 0.42 (CH₂Cl₂/MeOH 97/3)

MS(FAB): m/z (%) = 441.3 (57) [M+H]⁺,
463.2 (22) [M+Na]⁺



Elementaranalyse (C₂₃H₂₀N₈O₂ : 440.5 g/mol)

	C	H	N
ber.	62.72	4.58	25.44
gef.	62.80	4.63	25.38

¹H-NMR(CDCl₃, 200.13 MHz):

δ [ppm]: 1.97 (m, ⁴J=6.2 Hz, 2H, β-CH₂), 3.64 (q, 4H, α-CH₂), 7.43 (ddd, J_{3,5}=1.1 Hz, J_{4,5}=7.8 Hz, J_{4,6}=4.8 Hz, 2H, Py-5), 7.87 (td, J_{3,4}=7.8 Hz, J_{4,6}=1.1 Hz, 2H, Py-4), 8.47 (tt, 2H, Py-3), 8.52 (t, ³J=6.2 Hz, 2H, NH), 8.77 (ddd, Py-6), 9.15 (d, J_{2,5}=1.4 Hz, 2H, Pym-5), 9.28 (d, 2H, Pym-2)

¹³C-NMR(CDCl₃, 75.47 MHz):

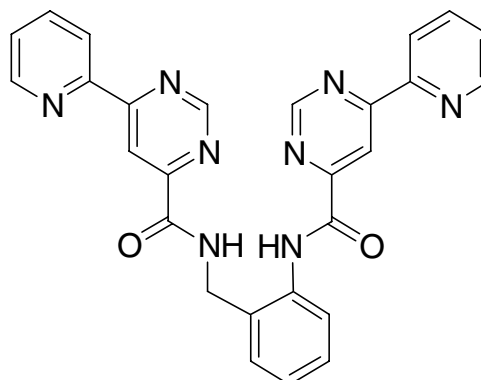
δ [ppm]: 29.82 (β-CH₂), 36.63 (α-CH₂), 114.98 (Pym-5), 121.84 (Py-3), 125.68 (Py-5), 137.03 (Py-4), 149.87 (Py-6), 153.36 (Py-2), 157.45, 157.61 (Pym-2,6), 163.47 (Pym-4), 165.34 (C=O).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1675 (Amid(I)-C=O), 3331 (Amid-N-H)

7.4.5.4.2 N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-2-aminobenzylamin (L³)

Nach der allgemeinen Vorschrift hergestelltes Rohprodukt aus 0.2 g (1 mmol) 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure, 0.18 g (1.1 mmol) CDI und 61 mg (0.5 mmol) 2-Aminobenzylamin wird zunächst grob gereinigt. Bei der Säulenchromatographie an Silica wird mit Chloroform (mit wachsendem Methanol-Anteil mit bis zu 2%) eluiert. Beim Produkt handelt es sich um einen in Chloroform, Methylenchlorid, DMSO löslichen und in Wasser unlöslichen beige-braunen Feststoff.



Nach dreimaligem Umkristallisieren aus einer 1/4 Methylenchlorid/Methanol-Mischung erhält man daraus nach einigen Tagen langsamer Evaporation bei Raumtemperatur farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 66 mg (13.5 mmol) 27% d. Theorie

DC: $R_f = 0.44$ (Aceton/Hexan 1/9)

Elementaranalyse ($C_{27}H_{20}N_8O_2$: 488.5 g/mol)

	C	H	N
ber.	66.39	4.13	22.94
gef.	66.57	4.20	22.77

MS(FAB): m/z (%) = 489.36 (31) $[M+H]^+$, 511.34 (12) $[M+Na]^+$

1H -NMR($CDCl_3$, 200.13 MHz):

δ [ppm]: 4.77 (d, $^3J=6.1$ Hz, 2H, CH_2), 7.27 (m, 1H, Ph-4), 7.37-7.49 (m, 4H, Py-5 + Ph-3,5), 7.87 (td, $J_{4,5}=7.8$ Hz, $J_{4,6}=1.7$ Hz, 2H, Py-4), 8.04 (d, $J_{5,6}=7.8$ Hz, 1H, Py-6), 8.48 (m, 2H, Py-3), 8.60 (t, 1H, NH aliphatic.), 8.78 (ddd, $J_{5,6}=4.7$ Hz, 2H, Py-6), 9.18 (d, $J_{2,5}=1.4$ Hz, 1H, Pym-2 oder 5), 9.20 (d, $J_{2,5}=1.4$ Hz, 1H, Pym-2 oder 5), 9.25 (d, $J_{2,5}=1.2$ Hz, 1H, Pym'-2 oder 5), 9.31 (d, $J_{2,5}=1.2$ Hz, Pym'-2 oder 5), 10.60 (s, 1H, NH arom.).

^{13}C -NMR($CDCl_3$, 75.47 MHz):

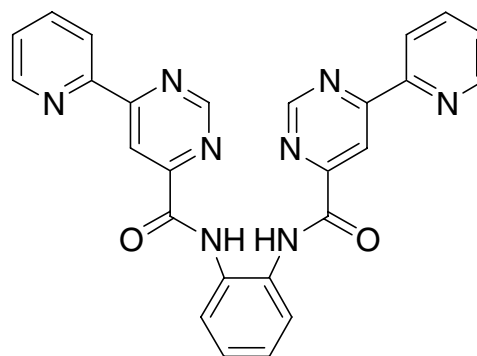
δ [ppm]: 29.82 (β - CH_2), 36.63 (α - CH_2), 114.98 (Pym-5), 121.84 (Py-3), 125.68 (Py-5), 137.03 (Py-4), 149.87 (Py-6), 153.36 (Py-2), 157.45, 157.61 (Pym-2,6), 163.47 (Pym-4), 165.34 (C=O).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1672 (Amid(I)-C=O), 3312 (Amid-N-H)

7.4.5.4.3 N, N'-Bis[4-(Pyridin-2-yl)-pyrimidin-6-carbonyl]-1,2-phenylendiamin (L⁴)

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 100 mg (0.5 mmol) 6-Pyridin-2-yl-pyrimidin-4-carbonsäure, 90 mg (0.55 mmol) CDI und 27 mg (0.25 mmol) 1,2-Phenylendiamin umgesetzt jedoch nach dem Aufnehmen in Chloroform nur mit Wasser gewaschen. Es handelt sich um einen in Chloroform, Methylenchlorid, DMSO löslichen und in Wasser unlöslichen beige-gelben Feststoff.



Rohausbeute: 59 mg (0.124 mmol)
49% d. Theorie

DC: $R_f = 0.24$ (CHCl₃), 0.1 (CH₂Cl₂/MeOH 1/1), 0.74 (Aceton)

MS(FAB): $m/z = 475.3$ (100) [M+H]⁺, 497.3(84) [M+Na]⁺

HR-MS(FAB):

ber. für C₂₆H₁₉N₈O₂ [M+H]⁺: $m/z = 475.1631$

gef.: 475.1634 +0.3 mmu

¹H-NMR(CDCl₃, 200.13 MHz):

δ [ppm]: 7.30-7.60 (m, 2+2H, Py-5, Ph-4/5), 7.80-7.95 (m, 2+2H, Py-4, Ph-3/6), 8.55 (d, 2H, Py-3), 8.80 (d, 2H, Py-6), 9.25, 9.30 (s, 2+2H, Pym-2,5), 10. (s, 2H, NH)

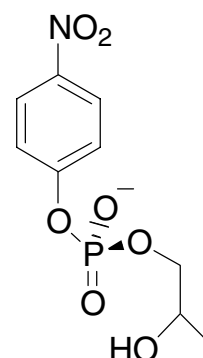
7.4.6 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP)^[168]

Aus einer Lösung von 3.58 g (9.65 mmol) *p*-Nitrophenylphosphat-Dinatriumsalz in 20 ml H₂O wird mit Hilfe einer mit Protonen beladene Austauschersäule (Amberlite IR-120) die freie Säure dargestellt. Das saure, hellgelbe Eluat wird mit konzentrierter NH₃-Lösung auf pH 8 eingestellt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit zusätzlich 40 ml (57 mmol) Propylenoxid 2 Tage lang unter Rückfluß auf 35°C erwärmt. Danach wird das überschüssige Propylenoxid am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine mit Protonen beladene Kationenaustauschersäule gegeben. Das erhaltene saure Eluat wird mit carbonatfreier Ba(OH)₂-Lösung neutralisiert (pH 7) und bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum auf 20 ml eingengt. Reste an freiem Edukt (*p*-Nitrophenylphosphat) werden als Bariumsalz durch die Zugabe von 40 ml Ethanol gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingengt und die so konzentrierte Lösung wird unter Rühren zu 300 ml eines Gemisches aus Aceton und Ethanol (10/1) getropft. Der anfallende weiße Feststoff wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (4.56 mmol) 42% d. Theorie

¹H-NMR(D₂O, 300.13 MHz):

δ [ppm]: 1.00 (d, 3H, CH₃CHOHCH₂R), 3.72 (m, 1H, CH₃CHOHCH₂R), 3.85 (m, 2H, CH₃CHOHCH₂R), 7.20 (d, 2H_{ar}), 8.06 (d, 2H_{ar})



7.4.7 Synthese von Metallkomplexen

7.4.7.1 Self-assembly von Cu/*dppm*-Komplexen

Die spektrophotometrischen Titrations zur Selbstorganisation werden wegen der hohen Extinktionen in 1mm Quarzküvetten durchgeführt. Dafür werden Stammlösungen des Liganden *dppm* (8 mM) in DMSO, 17.5 mM und 35 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1 M 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure-natriumsalz-Puffer (MOPS pH 7.1), 0.1 M Natriumdimethylphosphat in Wasser verwendet. Die gewünschten Anfangskonzentrationen von 0.75 mM *dppm*, 37.5 mM MOPS (50 Äquivalente bezogen auf den erwarteten Komplex), 3.75 mM Natriumdimethylphosphat (5 Äquivalente) werden aus geeigneten Mengen zum Reaktionsvolumen von 350 μl zusammenpipettiert. Die Titration zur genauen Verfolgung der Bildung des Cu/*dppm* 1/2-Komplexes wird mit 17.5 mM Cu^{2+} -Lösung in Schritten von 0.1 Äquivalenten durchgeführt. Für höhere Cu/*dppm*-Verhältnisse wird erneut mit 35 mM Cu^{2+} -Lösung in 0.25 Äquivalent-Schritten titriert. Die UV-Spektren verändern sich 7 Minuten nach der Zugabe nicht mehr. Alle Messungen erfolgen bei 20°C und die Absorptionen werden volumenkoriigiert.

Von den so erhaltenen Lösungen werden Massenspektren aufgenommen, die den mononuklearen Komplex (Cu/*dppm* 1/2-Komplex) nach Abstraktion der Metallionen aus der „funktionellen Untereinheit“ zeigen.

Cu/*dppm* 1/2-Komplex: $m/z = 531.0$
ber. für $\text{C}_{28} \text{H}_{20} \text{N}_8 \text{Cu}$: $m/z = 531.1$

7.4.7.2 Self-assembly von *dppz* mit Cu^{2+}

Für die spektrophotometrische Titration von *dppz* in DMSO werden folgende Stammlösungen in DMSO verwendet: 8 mM *dppz*, 2 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. In 1cm Küvetten wird bei Anfangskonzentrationen von 0.05 mM bzw. 0.1mM *dppz* in reinem DMSO in Schritten von 0.2 Äquivalenten mit Cu^{2+} -Lösung titriert. Nach Einstellung des Gleichgewichtes innerhalb von 5 Minuten wird ein UV-Spektrum aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei 20°C und die Absorptionen werden volumenkoriigiert.

7.4.7.3 Darstellung mononuklearer Komplexe von L^1

7.4.7.3.1 Untersuchungen in Lösung

Für die spektrophotometrische Titration der mononuklearen Komplexe von L^1 in Lösung wurden folgende Stammlösungen verwendet: 1 mM bzw. 5 mM L^1 , 2 mM $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ oder $Pd(CH_3CO_2)_2$ in DMSO.

Die Konzentrationen zu Beginn der Titration betragen wahlweise 0.0125 mM oder 0.025 mM L^1 . Dann wird in Schritten zu 0.1 oder 0.2 Äquivalenten mit einer Metallsalzlösung titriert. Die UV-Spektren sind bei Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} nach 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur, für Pd^{2+} nach 30 Minuten bei 60°C und für $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ nach 60 Minuten bei 100°C konstant. Die Aufnahme der Spektren erfolgt bei 25°C, so daß bei erhitzten Proben eine Abkühlungsperiode von 15 Minuten einzuhalten ist.

7.4.7.3.2 Weitere Untersuchungen

Die durch Titration oder unter gleichen Bedingungen aus stöchiometrischen Mengen *in situ* erhaltenen Lösungen werden mit Hilfe der MALDI-Massenspektrometrie untersucht.

ESI- und MALDI-MS-Daten der durch Titration synthetisierten Komplexe von L^1 mit

... $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$:

MS (MALDI, DIT): $m/z = 544.1 [M^+]$
ber.: 544.1, $[L^1]^{63}Cu (=C_{28}H_{19}CuN_9)$

MS (ESI): $m/z = 543.1 [M^+]$ für $(L^1-H)Cu^+$

... $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:

MS (MALDI, DIT): $m/z = 539.0 [M^+]$
ber.: 539.1, $[L^1]^{58}Ni (=C_{28}H_{19}NiN_9)$

MS (LDI): $m/z = 539.0 [M^+]$

... $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:

MS (MALDI, DIT): $m/z = 540.0 [M+H^+]$
ber.: 540.1, $[L^1]^{59}Co (=C_{28}H_{19}CoN_9)$

MS (LDI): $m/z = 539.0 [M+H^+-H_2]$

... Na₃[Co(NO₂)₆]:

MS (MALDI, DIT): $m/z = 540.0$ [M⁺]
ber.: 540.1095, [L¹]⁵⁹Co (=C₂₈H₁₉CoN₉)

MS (LDI): $m/z = 539.2$ [M+H⁺-H₂]

... Pd(CH₃CO₂)₂

MS (MALDI, DIT): $m/z = 586.1$ [M+H⁺-H₂]
ber.: 587.1, [L¹]¹⁰⁶Pd (=C₂₈H₁₉PdN₉)

7.4.7.4 Darstellung trinuklearer Komplexe von L¹

7.4.7.4.1 Untersuchungen in Lösung

Bei der spektrophotometrischen Titration der trinuklearen Komplexe von L¹ in Lösung geht man von 0.4 mM Lösungen der mononuklearen Komplexe von L¹ mit Kupfer(II)-Nitrat bzw. Palladium(II)-Acetat in DMSO aus. Dabei werden die im vorangehenden Kapitel 7.4.7.3.1 beschriebenen Bedingungen eingehalten. Als weitere Stammlösungen werden 50 mM N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-ethansulfonsäure-natriumsalz-Puffer (HEPES, pH 8.0) und 2 mM Cu(NO₃)₂·3H₂O in Wasser hergestellt. Diese werden zu folgenden Anfangskonzentrationen: 0.05 mM mononuklearer Komplex, 2.5 mM Puffer (50 Äquivalente) in Wasser/DMSO 3/1 zusammenpipettiert. Im Fall der koordinierenden Anionen werden zusätzlich entsprechende Mengen an 5 mM Kaliumdihydrogenphosphat- oder Natriumdimethylphosphatlösung eingesetzt. Das entspricht 5 Äquivalenten bei einer Konzentration von 0.25 mM in der Reaktionslösung. Für alle Versuche wird bei 25°C weiteres Cu(NO₃)₂ in Schritten zu 0.2 Äquivalenten hinzugefügt. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten werden bei den UV-Spektren keine Veränderungen mehr festgestellt.

7.4.7.4.2 Weitere Untersuchungen

MALDI-Massenspektren werden aus den in Kapitel 7.4.7.4.1 erhaltenen Lösungen angefertigt. Weitere MS-Spektren zum Metallaustausch in der strukturellen Untereinheit erhält man aus 0.1 mM oder 0.05 mM Lösungen in Wasser/DMSO 3/1 bei Verzicht auf Puffer und Einstellung der pH-Werte mit Hilfe von 0.1 M und 0.01 M Lösungen von Natriumhydroxid bzw. Salzsäure.

Man erhält ausschließlich Signale für die jeweiligen mononuklearen Quasimolekülonen.

Setzt man die mononukleare Nickel- oder Cobalt-Komplexe unter diesen oder den ähnlichen Bedingungen bei den kinetischen Untersuchungen (Kapitel 7.4.8.2) ein, so ist im MALDI-Spektrum die rasche Zunahme des Signals vom Kupfer(II)-Komplex ($m/z = 544$) zu beobachten.

Verwendung von CuCl_2 -Lösung und Zugabe von 5 Äquivalenten 0.1M NaCl-Lösung führt im MALDI-MS-Spektrum neben $m/z = 544$ zur Detektion eines chloridverbrückten trinuklearen Komplexes vom deprotonierten Liganden L^1 . Bei Erhöhung des pH-Wertes auf 9 mit 0.1 M Natronlauge erhält man das Signal für einen einfach geladenes Quasimolekülion der Zusammensetzung $(\text{L}^1\text{-H})/\text{Cu } 2/3$.

$[(\text{L}^1\text{-H})\text{Cu}_3]\text{Cl}^{4+}$ -Quasimolekülion:

MS (MALDI, DIT): $m/z = 705.9$ [M^+]
ber.: 705.9, für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_9\text{Cu}_3\text{Cl}$

$(\text{L}^1\text{-H})/\text{Cu } 2/3$ - Quasimolekülion:

MS (LDI): $m/z = 1151.1$ [M^+]
ber.: 1151.1, für $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_{18}\text{Cu}_3$

7.4.7.5 Darstellung mononuklearer Komplexe von L^2 , L^3 und L^4

7.4.7.5.1 Untersuchungen in Lösung

Für die Spektrophotometrische Titrations zur Kontrolle der Bildung der mononuklearen Komplexe von L^2 , L^3 und L^4 in Lösung werden folgende Stammlösungen verwendet: je 1mM Lösungen von L^2 , L^3 und L^4 in DMSO, 0.1 M wäßrige Natronlauge, 2 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Alternativ kann auch $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in DMSO eingesetzt werden.

Für jede Titration werden angemessene Mengen je eines der Liganden mit Natronlauge versetzt und mit DMSO auf 2 ml aufgefüllt. Die Anfangskonzentrationen sind somit: Ligand 0.05 mM, 0.1mM (2 Äquivalente) NaOH.

Diese Lösung wird in Schritten zu 0.2 Äquivalenten mit Metallsalzlösung titriert und nach jeder Zugabe ein UV-Spektrum aufgenommen. Die Wartezeiten beträgt dabei für die Kupferkomplexe von L^2 bis L^4 5 Minuten bei Raumtemperatur. Die Proben der Nickelkomplexe (L^3 und L^4) wurden 15 Minuten, die der Palladiumkomplexe (L^2 bis L^4) 30 Minuten auf 100°C erhitzt und 15 Minuten vor der Messung abkühlen lassen. Zur Auswertung wird eine Volumenkorrektur durchgeführt.

7.4.7.5.2 Weitere Untersuchungen

ESR-Spektren der mononuklearen Kupfer(II)-Komplexe von L^2 und L^3 werden in der Lösung gefällten Feststoffes bzw. *in situ*, analog den Titrationsen der mononuklearen Komplexe, hergestellten Lösung in DMSO erhalten (s. Kapitel 4.3.1.2).

MALDI-Massenspektren aus den Titrationslösungen in DMSO zeigen das Signal des jeweiligen mononuklearen Komplexes mit korrekter Isotopenverteilung (s. Kapitel 4.3.1.2).

7.4.7.5.2.1 Darstellung von $[(L^2-2H)Cu]$ (1)

Zu einer Lösung von 44 mg (0.1 mmol) L^2 in 10 ml einer 1/4 Mischung aus Methylenchlorid und Methanol werden langsam 100 μ l einer wäßrigen 1 M Lösung von Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Unter ständigem Rühren werden 200 μ l 1 M Natronlauge hinzugefügt worauf nach wenigen Minuten ein braunen Feststoff auszufallen beginnt. Dieser wird nach dem Abkühlen mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Komplex ist so gefällt unlöslich in Wasser und nur schlecht löslich in DMSO.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Ersetzen des Methanols in der Synthese durch DMSO nach 72 Stunden bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 41 mg (0.082 mmol) 82 % d. Theorie

Elementaranalyse ($C_{23}H_{18}N_8O_2Cu$: 502.0 g/mol)

	C	H	N
ber.	55.03	3.61	22.32
gef.	54.76	3.60	22.02

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1591 (Amid(I)-C=O)

UV/Vis (DMSO):

λ_{max} (ϵ): 295 (43455), 355 nm (4926) $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$

7.4.7.6 Darstellung von $[(L^3-2H)Cu] \cdot H_2O \cdot 0.5 CH_3OH$ (2)

Diese Verbindung kann ähnlich wie **1** als hellgrüner Feststoff aus 10.1 mg (0.02 mmol) L^3 in 6 ml Methylenchlorid/Methanol 1/4, 23 μ l einer 1 M wäßrigen Kupfer(II)-Nitrat-Lösung (1 M, 23 μ l) und 46 μ l Natriumhydroxid-Lösung (1M) synthetisiert werden. Nach dem Filtern und Waschen mit Methanol wird an der Ölpumpe getrocknet. **2** ist in DMSO löslich.

Ausbeute: 6.4 mg (0.011 mmol) 55 % d. Theorie

Elementaranalyse (ber. für $C_{27}H_{20}CuN_8O_3 \cdot 0.5CH_3OH$)

	C	H	N
ber.	56.55	3.80	19.19
gef.	56.84	3.85	18.55

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1599, 1582 (Amid(I)-C=O)

UV/Vis (DMSO):

λ_{max} (ϵ): 298 (43205), 380 nm (5162) $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$

MS (LDI): m/z = 548.4, 550.4 (ber. für $(L^3-2H)^{63}Cu$: 549.1)

MS (ESI): m/z (%) = 550.4 (100) [$(L^3-2H)^{63}Cu+H^+$], 552.4 (54) [$(L^3-2H)^{65}Cu+H^+$]

7.4.7.7 Darstellung von $[(L^2-2H)Ni]$ (3)

Zur Darstellung des Nickelkomplexes von L^2 wird analog zum Vorgehen beim Kupferkomplex verfahren. In diesem Fall muß jedoch 10 Minuten länger und stärker (50-55°C) erhitzt werden. Zusätzlich werden, wenn das Methylenchlorid entfernt ist, 5 ml Wasser in 1 ml Portionen hinzugefügt um die Fällung des orange Feststoffes zu vervollständigen. Anschließend wird mit Wasser gewaschen, filtriert und an der Ölpumpe getrocknet. Das Produkt ist unlöslich in den meisten gängigen Lösungsmitteln. Lediglich in DMF und DMSO lösen sich geringe Mengen.

Ausbeute: 43 mg (0.086 mmol) 86 % d. Theorie

Elementaranalyse ($C_{23}H_{18}N_8O_2$ Ni: 497.1 g/mol)

	C	H	N
ber.	54.28	3.65	22.54
gef.	55.57	3.71	22.39

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1597 (Amid(I)-C=O)**7.4.7.8 Darstellung von $[(L^2-2H)Pd] \cdot H_2O$ (4)**

Zu einer Lösung von 44 mg (0.1 mmol) L^2 in 10 ml einer 1/4 Mischung aus Methylenchlorid und Methanol werden unter Rühren bei 35°C nacheinander 0.1 mmol (44 mg gelöst in 3 ml Acetonitril) $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ und 200 μ l einer wässrigen 1 M Lösung von Lithiumhydroxid gegeben. Nach wenigen Minuten bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher aus der erkalteten Mischung abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Der Komplex ist in gängigen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich. Sehr schlechte Löslichkeit findet sich nur noch in DMSO und Nitrobenzol.

Ausbeute: 47 mg (0.083 mmol) 83 % d. Theorie**Elementaranalyse** ($C_{23}H_{20}N_8O_3$ Pd: 562.9 g/mol)

	C	H	N
ber.	49.08	3.58	19.91
gef.	49.07	3.44	19.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1596 (Amid(I)-C=O)**UV/Vis** (DMSO): λ_{max} (ϵ): 292 (41591), 400 nm (8544) $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$

7.4.7.9 Darstellung trinuklearer Komplexe von L^2 und L^3

Für die spektrophotometrischen Titration der trinuklearen Komplexe von L^2 und L^3 und in Lösung werden folgende Stammlösungen verwendet: je 1mM Lösungen von L^2 und L^3 in DMSO, 2 mM $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ oder $Pd(CH_3CO_2)_2$ in DMSO und $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, sowohl in DMSO als auch in Wasser. Nickel und Palladium müssen daraus als mononukleare Komplexe als 4×10^{-4} M vorgebildet werden (s. Kapitel 7.4.5.1). Die Kombination von L^2 mit Nickel ist wegen der schlechten Löslichkeit im Lösungsmittelgemisch hier nicht möglich. Kupferkomplexe bilden sich aus entsprechenden Mengen Ligand und 2 mM Kupfer(II)-Nitratlösung bei Zugabe des Puffers, daher kann hier auch direkt von 0 Äquivalenten Metall an titriert werden.

Als weitere Stammlösungen werden außerdem 0.2 M 3-(N-Morpholino)propansulfonsäurenatriumsalz-Puffer (MOPS-Puffer, pH 6.8), 5 mM Kaliumoxalat bzw. Natriumdihydrogenphosphat als verbrückende Anionen eingesetzt.

Die Titrations zur Verfolgung der Bildung der trinuklearen Komplexe werden bei folgenden Endkonzentrationen durchgeführt: 0.1mM Ligand resp. mononuklearer Komplex werden mit oder ohne verbrückendes Anion (0.1mM, 1 Äquivalent) in Anwesenheit von 200 Äquivalenten Puffer (20 mM) in Wasser/DMSO 3/1 in Schritten zu 0.2 Äquivalenten mit 2 mM wässriger $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ -Lösung titriert. Nach 10 Minuten bei 25°C in allen Fällen verändern sich die UV/VIS-Spektren nicht mehr und werden volumenkoriert ausgewertet.

MALDI-Massenspektren dieser Proben zeigen ausschließlich die mononukleare Komplexspezies (s. Kapitel 4.3.1.2 und 4.3.2.2).

Bei Zugabe von 1.2 Äquivalenten einer 2 mM Kupfer(II)-Nitratlösung in Wasser daraus folgender Wasseranteil 3%) kann im Fall des unter den Bedingungen der Titration in DMSO gebildeten Nickelkomplexes von L^3 bereits nach 15 Minuten nur noch das Signal des Kupferkomplexes beobachtet werden.

7.4.7.10 Darstellung von $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^2\text{-2H})_4(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-Cl})_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 34.83 \text{ H}_2\text{O}$ (5)

Bei 30°C werden zu einer Lösung von 44 mg (0.1 mmol) L^2 in 10 ml einer 1/4 Mischung aus Methylenchlorid und Methanol, 300 μl einer wäßrigen 1 M Lösung von Kupfer(II)-Chlorid und 200 μl Natronlauge (1 M) gegeben. Unter ständigem Rühren und Heizen auf 40°C werden 500 μl einer 0.1 M Natriumoxalat-Lösung hinzugefügt, worauf sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nach dem Abkühlen wird das pH auf 7-8 gestellt und die Lösung bei Raumtemperatur belassen. Nach 1-2 Tagen erhält man dunkelgrüne Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden können. Die Kristalle sind in Wasser und Methanol löslich und verlieren beim Trocknen an der Ölpumpe einen Teil des Kristallwassers, so daß in der analysierten Probe 11 Wasser verblieben sind.

Ausbeute: 71 mg (0.087 mmol) 87 % d. Theorie

Elementaranalyse ($\text{C}_{96}\text{H}_{102}\text{N}_{32}\text{O}_{33}\text{Cl}_8\text{Cu}_{12}$: 3278.2 g/mol)

	C	H	N
ber.	35.17	3.14	13.67
gef.	35.13	3.17	13.57

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1610 (verbrückendes Oxalat), 1590 (Amid(I)-C=O)

UV/Vis (DMSO):

λ_{max} (ϵ): 307 (31648), 318 nm (28884), 378 nm (3442) $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$

ESR (polykristallin, 120 K):

$g_{\perp} = 2.07$ und $g_{\parallel} = 2.22$.

MS (MALDI): $m/z = 502.1, 504.1$ [$(\text{L}^2\text{-2H})^{63}\text{Cu}$ bzw. $^{65}\text{Cu} + \text{H}^+$]

ber. für [$(\text{L}^2\text{-2H})^{63}\text{Cu} + \text{H}^+$]: 502.1

MS (ESI): $m/z = 1023.5$

ber. für häufigsten Isotopenpeak von $[\text{C}_{99}\text{H}_{92}\text{Cl}_5\text{Cu}_{12}\text{N}_{32}\text{O}_{25}]^{3+}$: 1022.9

7.4.7.11 Darstellung von $[(L^2-2H)_2Cu_6(GHA-2H)_2(OH)_{0.5}(ClO_4)_{1.5}(Cl, ClO_4)(H_2O)_{4.32}](ClO_4) \cdot 10.64H_2O$ (6)

44.1 mg (0.1 mmol) L^2 werden in 10 mL einer Mischung aus Methanol und Methylenchlorid bei 30°C gelöst und nacheinander mit wässrigen 1M Lösungen von Natriumhydroxid (0.2 ml, 0.2 mmol) und Kupfer(II)-perchlorat (0.3 mL, 0.3 mmol) versetzt. Die erhaltene Reaktionslösung wird gelinde weitererwärmt und nach 2 Minuten werden 2 mL einer Lösung von 9.0 mg (0.1mmol) Glycinhydroxamsäure (GHA) und Natriumhydroxid-Lösung (0.1 mL 1M Lösung, 0.1 mmol) hinzugefügt. Dabei schlägt die Farbe der Mischung nach blau-grün um. Das pH wird mit Natronlauge auf 7-8 gestellt und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Danach wird das dunkelgrüne Filtrat bei Raumtemperatur stehen lassen, wobei sich binnen 48 Stunden kleine grau-grüne Kristalle abscheiden, die röntgenographisch untersucht werden können.

Ausbeute: 76 mg (37.5 mmol) 38%

MS (MALDI, DIT): $m/z = 502.1 [M+H^+]$

ber.: $[L^2-2H]^{63}Cu$ 501.095

MS (LDI-TOF): m/z 502.1 $[M+H^+]$

ber.: $[L^2-2H]^{63}Cu$ 501.1

7.4.8 Kinetische Untersuchungen

7.4.8.1 Kinetische Untersuchung von Cu/*dppm*-Komplexen

Die Phosphodiesterase-Aktivität von Cu/*dppm*-Komplexen kann in 1 cm Küvetten (Reaktionsvolumen: 2 ml) untersucht werden. Dafür werden folgende Stammlösungen hergestellt: 8 mM *dppm* in DMSO, 25 mM Cu(NO₃)₂·3H₂O (1 Äquivalent = 160 µl), 1M Puffer 3-(N-Morpholino)propan-sulfonsäure-natriumsalz (MOPS, pH 6.9) und 100 mM HPNP in Wasser.

Endkonzentrationen: 2 mM *dppm*, 1.0 mM bis 6.0 mM Cu²⁺ (Cu/*dppm*-Verhältnis: 0.5 bis 3.0), 0.1 M MOPS-Puffer (pH 6.9, 50 Äquivalente pro Komplexmolekül) und 10 mM HPNP in Wasser/DMSO 3/1. Die Reaktion wird bei 20°C durch die Zugabe des Substrates gestartet. und die Freisetzung des *p*-Nitrophenolates durch Zunahme der Absorptionsbande bei 400 nm verfolgt.

7.4.8.2 Kinetische Untersuchung der trinuklearen Komplexe von L¹

Die Umesterung von HPNP durch Kupfer(II)- oder gemischte Palladium(II)-Kupferkomplexe wird in 1 cm Küvetten (Reaktionsvolumen: 2 ml) bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Auch Ansätze mit Nickel(II)-, Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Kupfer(II)-Komplexen werden in Analogie zu Kapitel 7.4.7.3.1 durchgeführt. Die verwendeten Stammlösungen sind: 0.4 mM mononukleare Komplexe von L¹ in DMSO (analog zu Kapitel 7.4.7.4.1 hergestellt), 2 mM Cu(NO₃)₂·3H₂O, 50 mM Puffer (MOPS pH 6.9 und pH 7.3, sowie HEPES pH 7.65 und pH 7.9) und 5 mM HPNP in Wasser. Wenn ausschließlich Kupfer verwendet wird kann auch Ligand und entsprechende Mengen Kupfersalz eingesetzt werden. Geeignete Mengen werden dann zu den Endkonzentrationen: 0.025 mM L¹ bzw. Komplex, 0.0875 mM bzw. 0.075 mM Cu(NO₃)₂ (entspricht 3.5 Äquivalenten Metall pro Ligandmolekül), 1.25 mM Puffer (50 Äquivalente MOPS bzw. HEPES entsprechender pH-Werte), in Wasser/DMSO 3/1 bei 20°C vereinigt. Die Umesterungsreaktion des in einer Endkonzentration von 0.5 mM zuletzt hinzugegebenen HPNP wird durch Aufnahme der Veränderung der Bande bei 400 nm per UV/VIS-Spektroskopie verfolgt und dem pH entsprechend ausgewertet.

Von den Reaktionslösungen werden MALDI-Spektren aufgenommen, die jedoch auch lediglich die Spektren der einzelnen mononuklearen Kupfer(II) bzw. Palladium(II)-Komplexe zeigen. (s.a. Kapitel 7.4.7.3)

7.4.9 Kinetische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen mit Amidliganden L^2 und L^3

7.4.9.1 Katalytische Phosphodiestererspaltung

7.4.9.1.1 pH-Abhängigkeit der Eigenhydrolyse von HPNP

Daten bis pH 7.5 wurden, bestätigt durch eine Vergleichsmessung bei pH 7 mit MOPS-Puffer (3-(N-Morpholino)propansulfonsäure-natriumsalz) in Wasser/DMSO 3/1, aus den Arbeiten von Ott^[135,165] und Deters^[171] übernommen. Für höhere pH-Werte werden Reaktionslösungen aus 500 μ l DMSO, 200 μ l Puffer, 1.1 ml Wasser (einschließlich der verwendeten zusätzlichen Menge 0.1M Natronlauge zur weiteren pH-Einstellung) und 200 μ l einer wäßrigen 5 mM HPNP-Lösung angefertigt. Die Wahl des entsprechenden Puffers richtet sich nach dem pH-Wert

(optional: pH 7.5-8.5 HEPES (N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-ethansulfonsäure), pH 8.5-9.0 AMPSO (3-([1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl]amino)-2-hydroxypropansulfonsäure), pH 9-10 CHES(2-(N-Cyclohexylamino)ethansulfonsäure). Das genaue pH wird vor und nach der Messung kontrolliert.

Die Verfolgung des Fortschrittes der Umesterungsreaktion erfolgt anhand der Absorption der freigesetzten *p*-Nitrophenolates bei 400 nm ($\epsilon = 18600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in 1cm Quarzküvetten. Die Gesamtkonzentration des Spaltungsproduktes wird unter Berücksichtigung des pH-abhängigen Gleichgewichtes zwischen *p*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenolat bei pH 6.8 ($pK_s = 7.15$) berechnet.

7.4.9.1.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Cu-Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Kupferionen wurden folgende Stammlösungen verwendet: je 1 mM Lösung von L^2 bzw. L^3 in DMSO, 2 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.2 M MOPS-Puffer (pH 6.8) und 5 mM HPNP in Wasser.

Daraus werden geeignete Mengen zu 2ml einer Reaktionslösung der folgenden Endkonzentrationen zusammenpipettiert: 0.1 mM L^2 bzw. L^3 , 0.3 bis 0.8 mM Cu^{2+} (3 bis 8 Äquivalente Cu^{2+}), 20 mM MOPS-Puffer (pH 6.8, 200 Äquivalente) und 0.5 mM HPNP (5 Äquivalente) in Wasser/DMSO 3/1, wobei Fehlmengen durch Zugabe der reinen Lösungsmittel ergänzt werden.

Die Zugabe des Substrates selbst startet als letzte Zugabe die Reaktion bei 25°C. Diese wird durch Aufnahme der Änderung der Absorption bei 400 nm verfolgt und dem pH entsprechend ausgewertet.

Die Lösungen werden nach der Reaktion durch MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Es findet sich das Signal des mononuklearen Komplexes.

Diese Untersuchung wurde für L^2 auch in einem Lösungsmittelgemisch Wasser/DMSO 1/1 durchgeführt. Dabei wird der mononukleare Kupfer(II)-Komplex (L^2 -2H)Cu aus adäquaten Mengen einer 1mM Lösung von L^2 und einem Äquivalent Cu^{2+} in reinem DMSO *in situ* hergestellt. Zusätzliche Stammlösungen für diese Untersuchung sind somit: 0.4 mM (L^2 -2H)Cu und 2 mM $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in DMSO.

7.4.9.1.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert

Die pH-Abhängigkeit wird unter Verwendung unterschiedlicher Puffersubstanzen untersucht. Zunächst werden daher folgende Stammlösungen angesetzt: je 1 mM Lösung von L^2 bzw. L^3 in DMSO, 2 mM $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 0.2 M Puffer (optional: MES (pH 6.5, 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure-natriumsalz), MOPS (pH 6.8, 6.95 und 7.15, 3-(N-Morpholino)propansulfonsäure-natriumsalz)) und 5 mM HPNP in Wasser.

Daraus werden geeignete Mengen zu 2ml einer Reaktionslösung der folgenden Endkonzentrationen zusammenpipettiert: 0.1 mM L^2 bzw. L^3 , 0.3 mM bis 0.8 mM Cu^{2+} (3 bis 8 Äquivalente Cu^{2+}), 20 mM eines Puffers (200 Äquivalente) und 0.5 mM HPNP in Wasser/DMSO 3/1, wobei Fehlmengen durch weiteres reines Lösungsmittel ergänzt werden. Die Zugabe des Substrates selbst startet als letzte Zugabe die Reaktion bei 25°C. Diese wird durch Aufnahme der Änderung der Absorption bei 400 nm verfolgt und dem pH entsprechend ausgewertet.

7.4.9.1.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Messungen zur Temperaturabhängigkeit werden bei den soweit gefundenen optimalen Bedingungen durchgeführt. Unter Verwendung der folgenden Stammlösungen: je 1 mM Lösung von L^2 bzw. L^3 in DMSO, 2 mM $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 0.2 M MOPS-Puffer (pH 6.8) und 5 mM HPNP in Wasser werden daraus durch Zusammenpipettieren geeigneter Mengen in der oben genannten Reihenfolge die Reaktionslösungen: 0.1 mM L^2 bzw. L^3 , 0.5 mM Cu^{2+} , 20 mM MOPS-Puffer (pH 6.8) und 0.5 mM HPNP in Wasser/DMSO 3/1 erhalten. Fehlmengen müssen mit reinen Lösungsmitteln ergänzt werden.

Der Ablauf der Umesterungsreaktion wird wie beschrieben bei 400 nm verfolgt. Dieses kann sowohl in 2 ml Lösung in 1cm Küvetten ab 15°C oder für Temperaturen von 25°C bis 32°C auch mit 200 µl in Mikrotiterplatten am Pipettierroboter (s. dazu Kapitel 7.4.9.1.6 und 7.4.9.1.8) durchgeführt werden.

7.4.9.1.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Komplexkonzentration

Diese Messungen können analog zu Kapitel 7.4.9.1.2 bei 25°C durchgeführt werden. In diesem Fall wird das 1/6-Verhältnis von L^2 bzw. L^3 zu Kupfer nicht verändert, jedoch die Endkonzentration an gebildetem Komplex. Zur Herstellung der Reaktionslösungen werden folgende Stammlösungen benötigt: je 1 mM Lösung von L^2 bzw. L^3 in DMSO, 2 mM und 4 mM $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 0.2 M MOPS-Puffer (pH 6.8) und 5 mM HPNP in Wasser. Diese werden zu jeweils 2 ml Reaktionslösungen folgender Endkonzentration vereinigt: 0.025 bis 0.25 mM L^2 oder L^3 , dementsprechend 0.15 mM bis 1.5 mM Cu^{2+} , 20 mM MOPS-Puffer (pH 6.8) und 0.5 mM HPNP in Wasser/DMSO 3/1.

Der Ablauf der Umesterungsreaktion ist wie beschrieben bei 400 nm zu verfolgen.

7.4.9.1.6 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration (Michaelis-Menten-Kinetik)

Die Untersuchungen zur Bestimmung von k_{cat} und K_M werden in Mikrotiterplatten durchgeführt. Der Pipettierroboter stellt dabei die Reaktionslösungen her.

Es werden folgende Stammlösungen verwendet: 0.4 mM $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2$ bzw. 3, aus L^2 bzw. L^3 in situ mit 5 Äquivalenten Cu^{2+} gebildet) in DMSO, 0.2 M MOPS-Puffer (pH 6.8) und 10 mM HPNP in Wasser.

Das Protokoll des Pipettierroboters beginnt mit der Erstellung einer Verdünnungsreihe von HPNP (0.8 mM bis 10 mM). Danach werden nacheinander angemessene Mengen der Komponenten (Komplexlösung, Puffer und Substrat) zu 200 µl Reaktionsvolumen zusammenpipettiert. Die Reaktion wird durch die Zugabe des Substrates gestartet und läuft bei 25°C ab. Die Konzentrationen in den Reaktionslösungen betragen: 0.1 mM $[(L^n-2H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2$ bzw. 3), 20 mM Puffer, zwischen 0.2 und 2.5 mM HPNP in Wasser/DMSO 3/1. Die Umesterung von HPNP wird spektrophotometrisch bei einer Wellenlänge von 405 nm ($\epsilon = 19500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für *p*-Nitrophenolat) verfolgt. Die Gesamtkonzentration des Spaltungsproduktes wird unter Berücksichtigung des pH-abhängigen Gleichgewichtes zwischen *p*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenolat bei pH 6.8 ($pK_s = 7.15$) berechnet.

7.4.9.1.7 Reaktivität der Komplexe von L² und L³ gegenüber anderen Substraten

Die Reaktionslösungen werden wie in Kapitel 7.4.9.1.3 beschrieben mit folgenden Konzentrationen hergestellt: 0.1 mM Lⁿ (n=2 bzw. 3), 0.5 mM Cu(NO₃)₂, 20 mM Puffer (alternativ MES (pH 5.5-6.5), MOPS (pH 6.5-7.5), HEPES (pH 7.5-8.5), AMPSO (pH 8.5-9.0), CHES(9.0-10)) und 0.5 mM Substrat in Wasser/DMSO 3/1. Als Substrate werden Bis(*p*-nitrophenyl)phosphat, Dinatrium-*p*-nitrophenylphosphat, Glycin-*p*-nitroanillid und *p*-Nitrophenylacetat verwendet. Der Verlauf der Hydrolysereaktion bei 25°C wird über Veränderung der Absorption bei 400 nm ermittelt.

7.4.9.1.8 Allosterische Regulation in Komplexen von L² und L³

Diese Messungen werden analog zu Kapitel 7.4.9.1.2 bzw. Kapitel 7.4.9.1.3 bei 25°C durchgeführt. Man setzt jedoch nicht nur Liganden und Kupfer ein, sondern bildet den Komplex mit strukturellem Metallion, d. h. in diesem Falle Palladium(II) und Kupfer(II) zunächst in für die Verdünnung auf 0.1 mM Endkonzentration in Wasser/DMSO 3/1 gerade ausreichender Konzentration *in situ* in DMSO (0.4mM). Die Bildung des Kupferkomplexes ginge wie bekannt bei Zugabe des Puffers bereits leicht vonstatten, im Falle des Palladiumkomplexes muß, wie bei der Titration der mononuklearen Komplexe (Kapitel 7.4.7.5), mit Hilfe von 2 Äquivalenten Natronlauge deprotoniert und in der Hitze mit Palladium(II)-Salz gebildet werden.

Die eingesetzten Lösungen der mononuklearen Komplexe sind: 0.4 mM (L²-2H)Cu bzw. (L³-2H)Cu, welche aus entsprechenden Mengen an 1 mM Lösungen der Liganden mit 2 mM Cu(NO₃)₂·3H₂O in DMSO und 0.1M wäßriger Natronlauge gebildet werden. Die analogen Palladiumkomplexe werden ähnlich mit 2 mM Lösungen von Palladiumacetat oder alternativ [Pd(CH₃CN)](BF₄)₂ in DMSO durch Erhitzen (40 Minuten) der Lösungen auf 80°C hergestellt.

Die Reaktionslösungen mit Palladiumbeteiligung werden mit MALDI-MS auf Metallaustausch untersucht und zeigen auch weit nach der kinetischen Untersuchung (min. 1 Stunde) keine prominenten Signale der mononuklearen Kupferkomplexe.

7.4.9.2 Kompetitive Anionenbindung durch Kupfer(II)-Komplexe von L^2 und L^3

Die Untersuchungen werden ähnlich denen zur Michaelis-Menten-Kinetik mit Hilfe des Pipettierroboters in Mikrotiterplatten durchgeführt. Die HPNP-Konzentration bleibt hier jedoch in allen Fällen gleich.

Folgende Stammlösungen werden hergestellt: 0,4 mM $[(L^n-H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2,3$, *in situ* aus L^2 bzw. L^3 mit 5 Äquivalenten Cu^{2+} gebildet) in DMSO, 0,2 M MOPS-Puffer (pH 6,8) und 5 mM HPNP und in Wasser. Die Inhibitoren werden als 4, 5, 10 und 20 mM wäßrige Lösungen angeboten. Dabei kommen folgende Metallsalze zum Einsatz: Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumoxalat, Kaliumperhenat, Natriumacetat, Natriumchlorid, Natriumfluorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumperchlorat, Natriumsulfat und Natriumtetrafluoroborat.

Der Pipettierroboter gibt angemessene Mengen Komplex, Puffer, Wasser und Inhibitor zusammen, so daß die Reaktion durch Zugabe von HPNP in einem Reaktionsvolumen von 200 μ l gestartet wird. Die Konzentrationen in den Reaktionslösungen bei 25°C betragen: 0,1 mM $[(L^n-H)Cu_3]^{4+}$ ($n=2$ oder 3), 20 mM Puffer, 0,5 mM HPNP und zwischen 0,01 mM bis 5 mM inhibierendes Anion (0,1 bis 50 Äquivalente bezogen auf den Metallkomplex) in Wasser/DMSO 3/1. Die Umesterung von HPNP wird auch hier spektrophotometrisch bei einer Wellenlänge von 405 nm ($\epsilon = 19500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für *p*-Nitrophenolat) verfolgt. Die Gesamtkonzentration des Spaltungsproduktes wird unter Berücksichtigung des pH-abhängigen Gleichgewichtes zwischen *p*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenolat bei pH 6,8 ($pK_s = 7,15$) berechnet.

A Anhang

A.1 Kristallstruktur von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid

A.1.1 Daten zur Aufnahme und Strukturlösung

Tabelle A-1: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.

Verbindung	Pyridin-2-carbonsäurehydrazid	
Summenformel	C ₆ H ₇ N ₃ O	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	137.15	
Temperatur /K	190(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 19.134(4) Å b = 3.8139(7) Å c = 17.921(3) Å	α=γ= 90° β=107.128(4)°
Zellvolumen / Å ³	1249.8(4)	
Formeleinheiten/EZ	8	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.458	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.105	
F(000)	576	
Kristalldimensionen /mm ³	0.06 x 0.16 x 0.41	
Meßbereich /°	2.23 - 28.37	
Indizes	-25≤h≤23, 0≤k≤5, 0≤l≤23	
Gemessene Reflexe	4713	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1533 [R(int) = 0.0266]	
Vollständigkeit bis θ=30.51°	99.1 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.8619	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	1533 / 0 / 119	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.073	
R-Werte für I > 2σ (I)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.1011	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1065	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.357 and -0.169	

A.1.2 Strukturbeschreibung

Pyridin-2-carbonsäurehydrazid (s. Abb. A-1) nimmt im Kristall eine planare Konformation ein, bei der alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome der primären Aminogruppe in einer Ebene liegen, wobei die durchschnittliche Abweichung nur 0.015 Å beträgt. Die vom Pyridinring beschriebene Ebene ist gegen die Carbonylhydrazin-Funktion um nur 2.8° geneigt. Die Orientierung der Carbonylgruppe ist trans zum Pyridin-Stickstoff, was sich durch die Coulomb-Wechselwirkungen dieser Gruppen erklären läßt. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht zu beobachten.

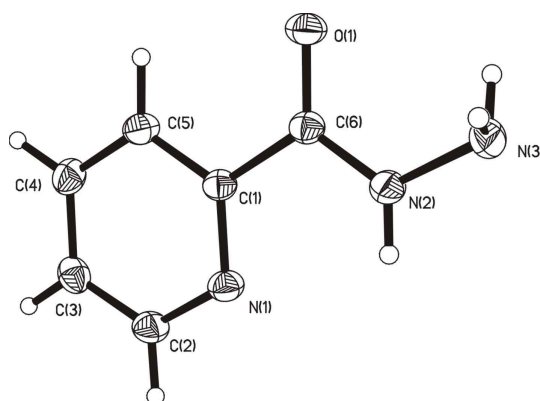


Abb. A-1: Asymmetrischen Einheit in Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind vergleichbar mit den für Pyridin-3-carbonsäurehydrazid - gefundenen. ^[75]

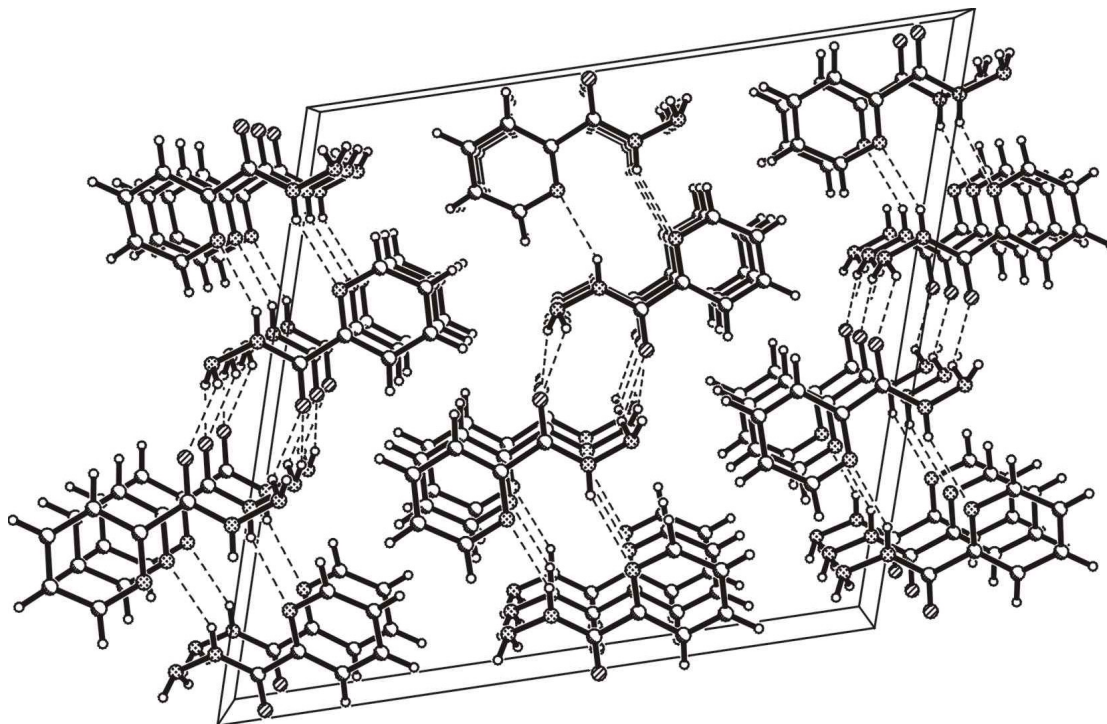


Abb. A-2: Intermolekulare Wasserstoffbrücken in Pyridin-2-carbonsäurehydrazid. Blick auf die ac-Ebene.

Intermolekulare Wasserstoffbrücken und π - π -Stapelwechselwirkungen bestimmen die Kristallpackung des Pyridin-2-carbonsäurehydrazid. Die Pyridin-2-carbonsäurehydrazid-Moleküle sind durch Wasserstoffbrücken zu nicht planaren Bändern angeordnet. Die Verknüpfung in einer Richtung über Pyridyl-N (Akzeptor) und sekundäres Hydrazid-N (Donor), in der anderen Richtung über Hydrazid-NH₂ (Donor) und Carbonyl-O (Akzeptor). Die Bänder wiederum sind gestapelt mit einem Schichtabstand von 3.81 Å. Damit unterscheidet sich diese

Substanz in der Kristallpackung deutlich vom Pyridin-3-carbonsäurehydrazid welches durch die Lage des Pyridindonors Ketten statt Molekülpaare bildet. Wechselwirkung zwischen den Ketten findet dort ausschließlich über die Aminofunktionen statt.

A.1.3 Strukturparameter für Pyridin-2-carbonsäurehydrazid

Tabelle A-2: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
N(1)	4025(1)	1284(3)	6955(1)	22(1)	C(2)	3486(1)	2536(3)	7216(1)	24(1)
N(2)	5102(1)	-1018(3)	6344(1)	23(1)	C(3)	2752(1)	2459(3)	6783(1)	24(1)
N(3)	5695(1)	-2335(3)	6102(1)	26(1)	C(4)	2560(1)	1054(3)	6042(1)	25(1)
O(1)	4249(1)	-2711(2)	5237(1)	26(1)	C(5)	3113(1)	-160(3)	5754(1)	23(1)
C(1)	3829(1)	-16(3)	6227(1)	19(1)	C(6)	4414(1)	-1370(3)	5895(1)	19(1)

Tabelle A-3: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.

N(1)-C(2)	1.3411(15)	N(3)-H(3NN)	0.908(19)	C(3)-C(4)	1.3778(17)
N(1)-C(1)	1.3415(14)	O(1)-C(6)	1.2372(14)	C(3)-H(3)	0.938(16)
N(2)-C(6)	1.3322(15)	C(1)-C(5)	1.3833(15)	C(4)-C(5)	1.3862(16)
N(2)-N(3)	1.4222(14)	C(1)-C(6)	1.5053(15)	C(4)-H(4)	0.994(16)
N(2)-H(2N)	0.850(18)	C(2)-C(3)	1.3899(17)	C(5)-H(5)	0.956(16)
N(3)-H(3N)	0.88(2)	C(2)-H(2)	0.952(16)		

Tabelle A-4: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.

C(2)-N(1)-C(1)	116.55(10)	C(5)-C(1)-C(6)	117.51(10)	C(5)-C(4)-H(4)	121.2(10)
C(6)-N(2)-N(3)	121.07(10)	N(1)-C(2)-C(3)	123.54(11)	C(1)-C(5)-C(4)	119.07(11)
C(6)-N(2)-H(2N)	121.2(11)	N(1)-C(2)-H(2)	115.0(9)	C(1)-C(5)-H(5)	118.8(9)
N(3)-N(2)-H(2N)	117.0(11)	C(3)-C(2)-H(2)	121.5(9)	C(4)-C(5)-H(5)	122.1(9)
N(2)-N(3)-H(3N)	105.8(11)	C(4)-C(3)-C(2)	119.03(11)	O(1)-C(6)-N(2)	123.15(10)
N(2)-N(3)-H(3NN)	107.2(10)	C(4)-C(3)-H(3)	120.6(10)	O(1)-C(6)-C(1)	120.49(10)
H(3N)-N(3)-H(3NN)	104.3(15)	C(2)-C(3)-H(3)	120.3(10)	N(2)-C(6)-C(1)	116.36(10)
N(1)-C(1)-C(5)	123.60(10)	C(3)-C(4)-C(5)	118.18(11)		
N(1)-C(1)-C(6)	118.88(10)	C(3)-C(4)-H(4)	120.7(10)		

Tabelle A-5: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	23(1)	26(1)	17(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)	C(2)	29(1)	27(1)	17(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
N(2)	20(1)	31(1)	17(1)	-3(1)	6(1)	2(1)	C(3)	27(1)	24(1)	25(1)	3(1)	12(1)	4(1)
N(3)	22(1)	34(1)	22(1)	0(1)	9(1)	5(1)	C(4)	20(1)	29(1)	25(1)	1(1)	5(1)	1(1)
O(1)	26(1)	34(1)	19(1)	-6(1)	7(1)	-1(1)	C(5)	22(1)	27(1)	19(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
C(1)	21(1)	19(1)	17(1)	1(1)	6(1)	-1(1)	C(6)	22(1)	20(1)	17(1)	1(1)	6(1)	-1(1)

Tabelle A-6: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von Pyridin-2-carbonsäurehydrazid.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(2N)	5198(8)	-300(40)	6813(10)	34(4)	H(3)	2394(9)	3340(40)	6995(9)	31(4)
H(3N)	5521(9)	-4160(50)	5801(10)	41(5)	H(4)	2038(9)	930(40)	5723(9)	36(4)
H(3NN)	5793(9)	-730(50)	5772(10)	35(4)	H(5)	3015(8)	-1110(40)	5240(9)	28(4)
H(2)	3641(8)	3530(40)	7725(9)	30(4)					

A.2 Kristallstruktur von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon

A.2.1 Daten zur Aufnahme und Strukturlösung

Tabelle A-7: Kristalldaten, Details zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.

Verbindung	3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon	
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O	
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	225.25	
Temperatur /K	100(2)	
Strahlung, λ /Å	0.71073	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 17.665(6) Å b = 8.649(3) Å c = 7.230(2) Å	α=β=γ= 90°
Zellvolumen / Å ³	1104.6(6)	
Formeleinheiten/EZ	4	
Dichte (ber.) /g·cm ³	1.354	
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.090	
F(000)	472	
Kristalldimensionen /mm ³	0.30 x 0.17 x 0.08	
Meßbereich /°	2.31 - 32.06	
Indizes	0 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 12, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	10320	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3675 [R(int) = 0.0347]	
Vollständigkeit bis θ=30.51°	98.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.9128	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Variable	3675 / 1 / 198	
Goodness-of-fit bezogen auf F ²	1.041	
R-Werte für I > 2σ (I)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1049	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1118	
Max. und Min. der Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.409 and 0.194	

A.2.2 Strukturbeschreibung

Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon liegt, ähnlich dem korrespondierenden Diketon in der Enamin-Form, in annähernd planarer Konformation vor. Dabei sind die Ebenen des an die Carbonylgruppe angrenzenden Pyridinringes und die Ebene aus C=O-Funktion mit angrenzendem Methin-Kohlenstoff um 4.9° trans-ständig gegeneinander verdreht. Koplanar zum einzigen Sauerstoffatom befindet sich die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke verbundene Aminogruppe in einem Donor-Akzeptorabstand (O(1)-N(3)) von 2.654 Å (Winkel über eingeschlossenen Wasserstoff: 130.20°).

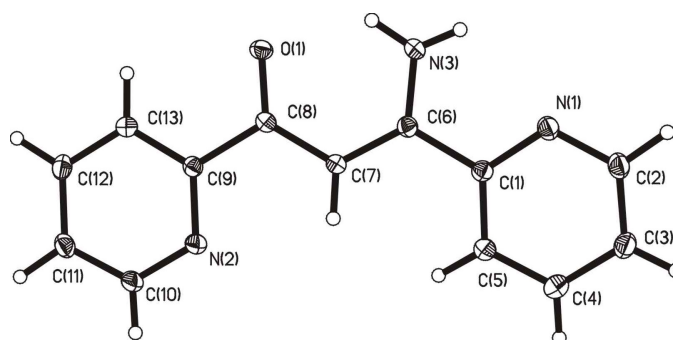


Abb. A-3: Asymmetrische Einheit von Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon in Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bis zum angrenzenden Kohlenstoffatom (C(6)) kann die Verbindung bei Abweichungen der Ebene aus allen bislang erwähnten Nicht-Wasserstoffatome von 0.0473 Å als annähernd planar bezeichnet werden. Der verbleibende Pyridinring ist um 13.2° aus dieser Ebene gedreht. Der dort enthaltene Stickstoff steht in einem Abstand von 2.650 Å cis zur Aminogruppe. Die Existenz der Doppelbindung zwischen C(6) und C(7) läßt sich neben der Lokalisierbarkeit der Wasserstoffatome der Amniogruppe leicht durch den verkürzten Bindungsabstand von 1.388 Å belegen. Im Vergleich dazu ist die normale Einfachbindung zum angrenzenden Aromaten 1.495 Å. Auffälligkeiten sind im Molekül nicht zu beobachten.

Bei der Anordnung der Moleküle im Kristall sind zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrücken der Carbonylfunktion zu Wasserstoffatomen an Aromaten und Aminofunktion von Bedeutung.

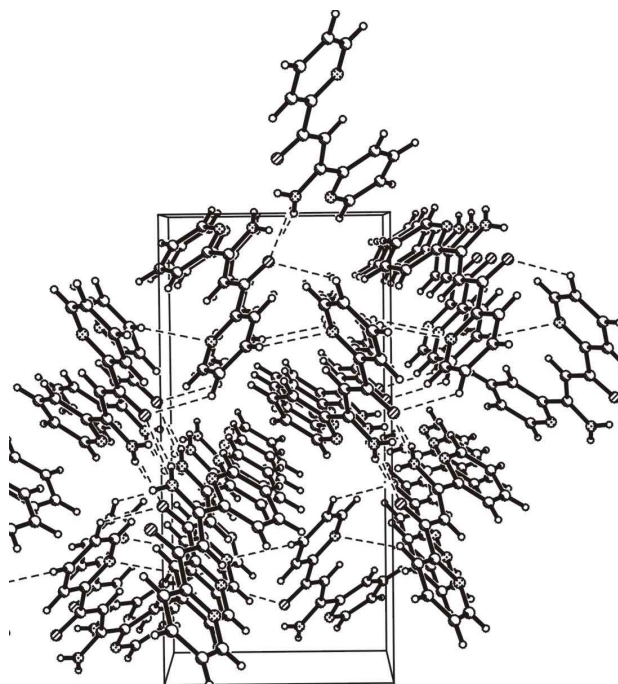


Abb. A-4: Kristallpackung von Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon. Blick in Richtung c-Achse.

A.2.3 Strukturparameter für 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon

Tabelle A-8: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(1)	8991(1)	4780(1)	1251(1)	15(1)	C(6)	9151(1)	3033(2)	4582(2)	13(1)
N(1)	9696(1)	2576(1)	7567(2)	16(1)	C(7)	8567(1)	2849(2)	3317(2)	14(1)
N(2)	7374(1)	2357(1)	786(2)	16(1)	C(8)	8528(1)	3744(1)	1668(2)	12(1)
N(3)	9702(1)	4079(1)	4374(2)	17(1)	C(9)	7900(1)	3416(1)	317(2)	13(1)
C(1)	9201(1)	2071(2)	6292(2)	14(1)	C(10)	6836(1)	2040(2)	-457(2)	18(1)
C(2)	9759(1)	1764(2)	9136(2)	18(1)	C(11)	6788(1)	2750(2)	-2178(2)	18(1)
C(3)	9351(1)	424(2)	9495(2)	19(1)	C(12)	7326(1)	3858(2)	-2637(2)	18(1)
C(4)	8851(1)	-108(2)	8157(2)	20(1)	C(13)	7890(1)	4197(2)	-1366(2)	15(1)
C(5)	8773(1)	726(2)	6529(2)	17(1)					

Tabelle A-9: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.

O(1)-C(8)	1.2497(15)	C(2)-C(3)	1.390(2)	C(8)-C(9)	1.5058(17)
N(1)-C(2)	1.3385(18)	C(2)-H(2)	0.97(2)	C(9)-C(13)	1.3921(18)
N(1)-C(1)	1.3437(17)	C(3)-C(4)	1.388(2)	C(10)-C(11)	1.390(2)
N(2)-C(10)	1.3371(18)	C(3)-H(3)	0.95(2)	C(10)-H(10)	0.902(18)
N(2)-C(9)	1.3473(17)	C(4)-C(5)	1.388(2)	C(11)-C(12)	1.390(2)
N(3)-C(6)	1.3362(17)	C(4)-H(4)	0.95(2)	C(11)-H(11)	1.01(2)
N(3)-H(3M)	0.84(2)	C(5)-H(5)	0.96(2)	C(12)-C(13)	1.387(2)
N(3)-H(3N)	0.89(3)	C(6)-C(7)	1.3884(18)	C(12)-H(12)	1.00(3)
C(1)-C(5)	1.3973(18)	C(7)-C(8)	1.4227(18)	C(13)-H(13)	0.941(19)
C(1)-C(6)	1.4933(18)	C(7)-H(7)	0.939(17)		

Tabelle A-10: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.

C(2)-N(1)-C(1)	117.75(12)	C(5)-C(4)-H(4)	120.9(13)	N(2)-C(9)-C(8)	118.23(12)
C(10)-N(2)-C(9)	117.44(12)	C(3)-C(4)-H(4)	120.3(13)	C(13)-C(9)-C(8)	119.00(11)
C(6)-N(3)-H(3M)	118.2(14)	C(4)-C(5)-C(1)	118.85(13)	N(2)-C(10)-C(11)	123.66(13)
C(6)-N(3)-H(3N)	117.5(15)	C(4)-C(5)-H(5)	121.0(13)	N(2)-C(10)-H(10)	116.0(12)
H(3M)-N(3)-H(3N)	123(2)	C(1)-C(5)-H(5)	120.1(13)	C(11)-C(10)-H(10)	120.4(11)
N(1)-C(1)-C(5)	122.59(12)	N(3)-C(6)-C(7)	122.99(12)	C(10)-C(11)-C(12)	118.45(13)
N(1)-C(1)-C(6)	115.15(11)	N(3)-C(6)-C(1)	115.34(11)	C(10)-C(11)-H(11)	119.8(13)
C(5)-C(1)-C(6)	122.25(12)	C(7)-C(6)-C(1)	121.66(11)	C(12)-C(11)-H(11)	121.7(13)
N(1)-C(2)-C(3)	123.50(13)	C(6)-C(7)-C(8)	121.65(11)	C(13)-C(12)-C(11)	118.63(13)
N(1)-C(2)-H(2)	115.2(12)	C(6)-C(7)-H(7)	120.8(11)	C(13)-C(12)-H(12)	118.1(14)
C(3)-C(2)-H(2)	121.3(12)	C(8)-C(7)-H(7)	117.6(11)	C(11)-C(12)-H(12)	123.3(14)
C(4)-C(3)-C(2)	118.46(13)	O(1)-C(8)-C(7)	124.17(12)	C(12)-C(13)-C(9)	119.04(12)
C(4)-C(3)-H(3)	120.0(13)	O(1)-C(8)-C(9)	117.39(11)	C(12)-C(13)-H(13)	120.6(12)
C(2)-C(3)-H(3)	121.5(13)	C(7)-C(8)-C(9)	118.44(11)	C(9)-C(13)-H(13)	120.3(12)
C(5)-C(4)-C(3)	118.83(13)	N(2)-C(9)-C(13)	122.76(12)		

Tabelle A-11: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	13(1)	17(1)	16(1)	1(1)	1(1)	-3(1)	C(6)	13(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
N(1)	14(1)	19(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	0(1)	C(7)	12(1)	15(1)	15(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
N(2)	15(1)	14(1)	19(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)	C(8)	11(1)	13(1)	13(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
N(3)	15(1)	19(1)	16(1)	2(1)	-4(1)	-5(1)	C(9)	12(1)	12(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	12(1)	14(1)	14(1)	0(1)	1(1)	0(1)	C(10)	16(1)	15(1)	24(1)	3(1)	-5(1)	-3(1)
C(2)	15(1)	23(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	1(1)	C(11)	18(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	-7(1)	-1(1)
C(3)	20(1)	22(1)	16(1)	4(1)	-1(1)	1(1)	C(12)	21(1)	17(1)	15(1)	1(1)	-4(1)	2(1)
C(4)	21(1)	18(1)	20(1)	3(1)	0(1)	-1(1)	C(13)	15(1)	15(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(5)	17(1)	17(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)							

Tabelle A-12: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von 3-Amino-1,3-dipyridin-2-yl-propenon.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(2N)	5198(8)	-300(40)	6813(10)	34(4)	H(3)	2394(9)	3340(40)	6995(9)	31(4)
H(3N)	5521(9)	-4160(50)	5801(10)	41(5)	H(4)	2038(9)	930(40)	5723(9)	36(4)
H(3NN)	5793(9)	-730(50)	5772(10)	35(4)	H(5)	3015(8)	-1110(40)	5240(9)	28(4)
H(2)	3641(8)	3530(40)	7725(9)	30(4)					

A.3 Strukturparameter weiterer Verbindungen

A.3.1 Strukturparameter für $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{THF}$

Tabelle A-13: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabw.) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{THF}$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	6919(1)	7223(1)	3115(1)	15(1)	N(15)	9631(4)	3192(1)	4685(1)	23(1)
Cu(2)	8435(1)	2210(1)	3055(1)	15(1)	N(16)	7647(4)	2811(1)	2462(1)	19(1)
Cl(1)	7204(1)	4332(1)	2534(1)	28(1)	N(17)	6841(3)	3230(1)	1499(1)	21(1)
Cl(2)	8110(1)	131(1)	3573(1)	26(1)	N(18)	6984(3)	2215(1)	1588(1)	18(1)
Cl(3)	5710(1)	1899(1)	145(1)	26(1)	N(19)	7780(3)	1610(1)	2438(1)	21(1)
Cl(4)	10376(1)	1684(1)	6011(1)	32(1)	N(20)	7031(4)	1208(1)	1457(1)	26(1)
O(1)	8969(4)	4313(1)	3905(1)	34(1)	C(1)	6276(4)	6033(1)	2575(1)	16(1)
O(2)	6341(4)	93(1)	2212(1)	30(1)	C(2)	7529(4)	6030(1)	3667(1)	17(1)
O(3)	5310(4)	3257(1)	215(1)	29(1)	C(3)	7494(4)	8418(1)	3663(1)	16(1)
O(4)	10794(4)	3060(1)	6023(1)	35(1)	C(4)	6361(4)	8420(1)	2557(1)	16(1)
N(1)	6247(3)	6607(1)	2515(1)	18(1)	C(5)	9571(4)	1639(1)	4238(1)	17(1)
N(2)	5668(4)	5654(1)	2131(1)	24(1)	C(6)	9439(4)	2738(1)	4281(1)	17(1)
N(3)	6908(3)	5758(1)	3115(1)	19(1)	C(7)	7175(4)	2764(1)	1875(1)	16(1)
N(4)	7637(3)	6602(1)	3708(1)	17(1)	C(8)	7276(4)	1663(1)	1856(1)	18(1)
N(5)	7983(4)	5648(1)	4126(1)	25(1)	O(5)	5470(4)	407(1)	440(1)	34(1)
N(6)	7589(4)	7843(1)	3712(1)	20(1)	C(9)	3496(8)	518(2)	621(3)	44(1)
N(7)	7901(4)	8797(1)	4123(1)	22(1)	C(10)	2333(7)	-6(2)	463(3)	54(1)
N(8)	6951(3)	8689(1)	3105(1)	16(1)	C(11)	3803(11)	-507(2)	584(4)	67(2)
N(9)	6206(4)	7842(1)	2517(1)	19(1)	C(12)	5797(6)	-221(2)	532(2)	40(1)
N(10)	5939(4)	8791(1)	2089(1)	21(1)	O(5A)	1124(19)	-373(5)	699(6)	24(4)
N(11)	9192(3)	1603(1)	3649(1)	20(1)	C(9A)	920(20)	256(7)	629(10)	23(4)
N(12)	9924(4)	1171(1)	4610(1)	26(1)	C(10A)	2890(30)	524(10)	685(16)	25(8)
N(13)	9665(3)	2182(1)	4545(1)	18(1)	C(11A)	4220(30)	54(9)	410(10)	29(5)
N(14)	9084(4)	2804(1)	3690(1)	19(1)	C(12A)	3230(30)	-497(11)	682(18)	37(10)

Tabelle A-14: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{THF}$.

Cu(1)-N(1)	1.938(2)	N(2)-C(1)	1.339(3)	N(8)-H(8)	0.84(3)	N(15)-H(15B)	0.83(4)
Cu(1)-N(6)	1.941(2)	N(2)-H(2A)	0.83(3)	N(9)-C(4)	1.306(3)	N(16)-C(7)	1.298(3)
Cu(1)-N(4)	1.945(2)	N(2)-H(2B)	0.72(4)	N(9)-H(9)	0.87(3)	N(16)-H(16)	0.77(4)
Cu(1)-N(9)	1.948(2)	N(3)-C(1)	1.376(3)	N(10)-C(4)	1.332(3)	N(17)-C(7)	1.338(3)
Cu(2)-N(16)	1.927(2)	N(3)-C(2)	1.391(3)	N(10)-H(10A)	0.77(3)	N(17)-H(17A)	0.86(4)
Cu(2)-N(11)	1.930(2)	N(3)-H(3)	0.91(3)	N(10)-H(10B)	0.74(3)	N(17)-H(17B)	0.81(3)
Cu(2)-N(19)	1.935(2)	N(4)-C(2)	1.291(3)	N(11)-C(5)	1.284(3)	N(18)-C(8)	1.378(3)
Cu(2)-N(14)	1.952(2)	N(4)-H(4)	0.81(3)	N(11)-H(11)	0.81(3)	N(18)-C(7)	1.383(3)
O(1)-H(100)	0.75(3)	N(5)-C(2)	1.337(3)	N(12)-C(5)	1.340(3)	N(18)-H(18)	0.84(3)
O(1)-H(101)	0.72(4)	N(5)-H(5A)	0.75(3)	N(12)-H(12A)	0.85(3)	N(19)-C(8)	1.293(3)
O(2)-H(200)	0.88(4)	N(5)-H(5B)	0.77(3)	N(12)-H(12B)	0.76(4)	N(19)-H(19)	0.77(4)
O(2)-H(201)	0.66(4)	N(6)-C(3)	1.299(3)	N(13)-C(6)	1.380(3)	N(20)-C(8)	1.341(3)
O(3)-H(300)	0.63(3)	N(6)-H(6)	0.84(4)	N(13)-C(5)	1.386(3)	N(20)-H(20A)	0.91(3)
O(3)-H(301)	0.78(4)	N(7)-C(3)	1.329(3)	N(13)-H(13)	0.92(3)	N(20)-H(20B)	0.81(3)
O(4)-H(400)	0.62(4)	N(7)-H(7A)	0.70(3)	N(14)-C(6)	1.293(4)		
O(4)-H(401)	0.96(5)	N(7)-H(7B)	0.88(3)	N(14)-H(14)	0.81(3)		
N(1)-C(1)	1.298(3)	N(8)-C(4)	1.375(3)	N(15)-C(6)	1.342(3)		
N(1)-H(1)	0.95(4)	N(8)-C(3)	1.386(3)	N(15)-H(15A)	0.83(4)		

Tabelle A-14: Fortsetzung.

O(5)-C(9)	1.418(6)	C(10)-H(102)	0.9900	O(5A)-C(12A)	1.457(18)	C(11A)-C(12A)	1.524(19)
O(5)-C(12)	1.442(4)	C(11)-C(12)	1.504(7)	C(9A)-C(10A)	1.469(17)	C(11A)-H(11A)	0.9900
C(9)-C(10)	1.457(6)	C(11)-H(111)	0.9900	C(9A)-H(9A1)	0.9900	C(11A)-H(11B)	0.9900
C(9)-H(91)	0.9900	C(11)-H(112)	0.9900	C(9A)-H(9A2)	0.9900	C(12A)-H(12A)	0.9900
C(9)-H(92)	0.9900	C(12)-H(121)	0.9900	C(10A)-C(11A)	1.512(19)	C(12A)-H(12B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.527(7)	C(12)-H(122)	0.9900	C(10A)-H(10A)	0.9900		
C(10)-H(101)	0.9900	O(5A)-C(9A)	1.429(15)	C(10A)-H(10B)	0.9900		

Tabelle A-15: Bindungswinkel [$^{\circ}$] (mit Standardabweichungen) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.

N(1)-Cu(1)-N(6)	179.66(10)	C(1)-N(1)-H(1)	108(2)	C(3)-N(7)-H(7A)	118(3)
N(1)-Cu(1)-N(4)	88.68(9)	Cu(1)-N(1)-H(1)	122(2)	C(3)-N(7)-H(7B)	116(2)
N(6)-Cu(1)-N(4)	91.66(10)	C(1)-N(2)-H(2A)	117(2)	H(7A)-N(7)-H(7B)	124(3)
N(1)-Cu(1)-N(9)	91.09(10)	C(1)-N(2)-H(2B)	114(3)	C(4)-N(8)-C(3)	127.8(2)
N(6)-Cu(1)-N(9)	88.57(9)	H(2A)-N(2)-H(2B)	127(4)	C(4)-N(8)-H(8)	117(2)
N(4)-Cu(1)-N(9)	179.71(10)	C(1)-N(3)-C(2)	127.3(2)	C(3)-N(8)-H(8)	115(2)
N(16)-Cu(2)-N(11)	179.29(10)	C(1)-N(3)-H(3)	115(3)	C(4)-N(9)-Cu(1)	130.36(19)
N(16)-Cu(2)-N(19)	88.74(10)	C(2)-N(3)-H(3)	117(3)	C(4)-N(9)-H(9)	109.4(18)
N(11)-Cu(2)-N(19)	90.91(9)	C(2)-N(4)-Cu(1)	130.93(19)	Cu(1)-N(9)-H(9)	120.2(18)
N(16)-Cu(2)-N(14)	92.13(9)	C(2)-N(4)-H(4)	105(2)	C(4)-N(10)-H(10A)	118(2)
N(11)-Cu(2)-N(14)	88.21(10)	Cu(1)-N(4)-H(4)	124(2)	C(4)-N(10)-H(10B)	120(2)
N(19)-Cu(2)-N(14)	178.99(10)	C(2)-N(5)-H(5A)	120(2)	H(10A)-N(10)-H(10B)	122(3)
H(100)-O(1)-H(101)	111(4)	C(2)-N(5)-H(5B)	123(2)	C(5)-N(11)-Cu(2)	130.52(19)
H(200)-O(2)-H(201)	96(4)	H(5A)-N(5)-H(5B)	115(3)	C(5)-N(11)-H(11)	108(2)
H(300)-O(3)-H(301)	104(4)	C(3)-N(6)-Cu(1)	130.5(2)	Cu(2)-N(11)-H(11)	121(2)
H(400)-O(4)-H(401)	101(5)	C(3)-N(6)-H(6)	108(2)	C(5)-N(12)-H(12A)	120(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	129.90(19)	Cu(1)-N(6)-H(6)	122(2)	C(5)-N(12)-H(12B)	113(3)
H(12A)-N(12)-H(12B)	127(3)	N(7)-C(3)-N(8)	114.0(2)	C(10)-C(11)-H(112)	110.7
C(6)-N(13)-C(5)	126.8(2)	N(9)-C(4)-N(10)	123.8(2)	H(111)-C(11)-H(112)	108.8
C(6)-N(13)-H(13)	118.2(18)	N(9)-C(4)-N(8)	121.1(2)	O(5)-C(12)-C(11)	106.8(3)
C(5)-N(13)-H(13)	115.0(18)	N(10)-C(4)-N(8)	115.1(2)	O(5)-C(12)-H(121)	110.4
C(6)-N(14)-Cu(2)	129.75(18)	N(11)-C(5)-N(12)	124.4(2)	C(11)-C(12)-H(121)	110.4
C(6)-N(14)-H(14)	106(2)	N(11)-C(5)-N(13)	121.9(2)	O(5)-C(12)-H(122)	110.4
Cu(2)-N(14)-H(14)	123(2)	N(12)-C(5)-N(13)	113.7(2)	C(11)-C(12)-H(122)	110.4
C(6)-N(15)-H(15A)	116(3)	N(14)-C(6)-N(15)	123.8(2)	H(121)-C(12)-H(122)	108.6
C(6)-N(15)-H(15B)	126(2)	N(14)-C(6)-N(13)	121.6(2)	C(9A)-O(5A)-C(12A)	106.3(13)
H(15A)-N(15)-H(15B)	117(3)	N(15)-C(6)-N(13)	114.6(2)	O(5A)-C(9A)-C(10A)	108.0(14)
C(7)-N(16)-Cu(2)	130.10(19)	N(16)-C(7)-N(17)	123.7(2)	O(5A)-C(9A)-H(9A1)	110.1
C(7)-N(16)-H(16)	113(3)	N(16)-C(7)-N(18)	121.6(2)	C(10A)-C(9A)-H(9A1)	110.1
Cu(2)-N(16)-H(16)	117(3)	N(17)-C(7)-N(18)	114.7(2)	O(5A)-C(9A)-H(9A2)	110.1
C(7)-N(17)-H(17A)	115(2)	N(19)-C(8)-N(20)	124.9(2)	C(10A)-C(9A)-H(9A2)	110.1
C(7)-N(17)-H(17B)	124(2)	N(19)-C(8)-N(18)	121.2(2)	H(9A1)-C(9A)-H(9A2)	108.4
H(17A)-N(17)-H(17B)	121(3)	N(20)-C(8)-N(18)	113.9(2)	C(9A)-C(10A)-C(11A)	103.1(15)
C(8)-N(18)-C(7)	127.3(2)	C(9)-O(5)-C(12)	106.3(3)	C(9A)-C(10A)-H(10A)	111.1
C(8)-N(18)-H(18)	116.5(18)	O(5)-C(9)-C(10)	108.0(4)	C(11A)-C(10A)-H(10A)	111.1
C(7)-N(18)-H(18)	116.1(18)	O(5)-C(9)-H(91)	110.1	C(9A)-C(10A)-H(10B)	111.1
C(8)-N(19)-Cu(2)	130.54(19)	C(10)-C(9)-H(91)	110.1	C(11A)-C(10A)-H(10B)	111.1
C(8)-N(19)-H(19)	112(3)	O(5)-C(9)-H(92)	110.1	H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.1
Cu(2)-N(19)-H(19)	118(3)	C(10)-C(9)-H(92)	110.1	C(10A)-C(11A)-C(12A)	98.9(16)
C(8)-N(20)-H(20A)	118(2)	H(91)-C(9)-H(92)	108.4	C(10A)-C(11A)-H(11A)	112.0
C(8)-N(20)-H(20B)	116(2)	C(9)-C(10)-C(11)	101.6(4)	C(12A)-C(11A)-H(11A)	112.0
H(20A)-N(20)-H(20B)	124(3)	C(9)-C(10)-H(101)	111.4	C(10A)-C(11A)-H(11B)	112.0
N(1)-C(1)-N(2)	124.0(2)	C(11)-C(10)-H(101)	111.4	C(12A)-C(11A)-H(11B)	112.0
N(1)-C(1)-N(3)	122.2(2)	C(9)-C(10)-H(102)	111.4	H(11A)-C(11A)-H(11B)	109.7
N(2)-C(1)-N(3)	113.8(2)	C(11)-C(10)-H(102)	111.4	O(5A)-C(12A)-C(11A)	106.8(15)
N(4)-C(2)-N(5)	125.1(3)	H(101)-C(10)-H(102)	109.3	O(5A)-C(12A)-H(12A)	110.4
N(4)-C(2)-N(3)	120.8(2)	C(12)-C(11)-C(10)	105.2(4)	C(11A)-C(12A)-H(12A)	110.4
N(5)-C(2)-N(3)	114.1(2)	C(12)-C(11)-H(111)	110.7	O(5A)-C(12A)-H(12B)	110.4
N(6)-C(3)-N(7)	124.6(2)	C(10)-C(11)-H(111)	110.7	C(11A)-C(12A)-H(12B)	110.4
N(6)-C(3)-N(8)	121.4(2)	C(12)-C(11)-H(112)	110.7	H(12A)-C(12A)-H(12B)	108.6

Tabelle A-16: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	18(1)	10(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)	N(13)	25(1)	17(1)	11(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
Cu(2)	21(1)	11(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	0(1)	N(14)	27(1)	9(1)	21(1)	1(1)	-4(1)	1(1)
Cl(1)	35(1)	15(1)	34(1)	-2(1)	3(1)	0(1)	N(15)	34(1)	15(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
Cl(2)	32(1)	15(1)	33(1)	0(1)	3(1)	1(1)	N(16)	27(1)	11(1)	18(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
Cl(3)	29(1)	32(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)	N(17)	32(1)	17(1)	16(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
Cl(4)	34(1)	43(1)	19(1)	5(1)	-1(1)	-1(1)	N(18)	25(1)	16(1)	12(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
O(1)	35(1)	34(1)	34(1)	7(1)	2(1)	-7(1)	N(19)	31(1)	10(1)	21(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
O(2)	37(1)	21(1)	34(1)	-2(1)	1(1)	2(1)	N(20)	44(2)	14(1)	20(1)	-3(1)	-6(1)	-3(1)
O(3)	27(1)	31(1)	28(1)	2(1)	-3(1)	0(1)	C(1)	16(1)	15(1)	19(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
O(4)	37(2)	37(2)	30(1)	-4(1)	0(1)	2(1)	C(2)	14(1)	17(1)	20(1)	1(1)	1(1)	0(1)
N(1)	23(1)	12(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	0(1)	C(3)	17(1)	12(1)	18(1)	0(1)	3(1)	0(1)
N(2)	34(1)	13(1)	25(1)	-1(1)	-8(1)	0(1)	C(4)	16(1)	15(1)	18(1)	1(1)	2(1)	0(1)
N(3)	25(1)	10(1)	23(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)	C(5)	17(1)	13(1)	22(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
N(4)	23(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)	C(6)	16(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(5)	39(2)	14(1)	23(1)	1(1)	-7(1)	0(1)	C(7)	14(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N(6)	31(1)	12(1)	16(1)	0(1)	-5(1)	1(1)	C(8)	19(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
N(7)	33(1)	12(1)	19(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)	O(5)	40(2)	24(1)	39(2)	-4(1)	6(1)	-4(1)
N(8)	19(1)	10(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)	C(9)	37(3)	33(2)	63(3)	7(2)	-1(3)	5(2)
N(9)	28(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	-7(1)	-1(1)	C(10)	51(3)	39(2)	73(4)	0(2)	-5(2)	-7(2)
N(10)	30(1)	12(1)	20(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)	C(11)	70(4)	24(2)	105(5)	6(3)	15(4)	-1(2)
N(11)	33(1)	10(1)	18(1)	0(1)	-4(1)	0(1)	C(12)	52(2)	30(2)	37(2)	-1(2)	2(2)	7(2)
N(12)	42(2)	18(1)	19(1)	2(1)	-6(1)	3(1)							

Tabelle A-17: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ THF}$.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(91)	2981	871	398	81(7)	H(8)	6970(40)	9063(13)	3110(17)	23(7)
H(92)	3427	595	1078	81(7)	H(9)	5690(50)	7747(12)	2156(16)	18(7)
H(101)	1907	2	19	81(7)	H(10A)	5600(50)	8655(14)	1777(15)	21(8)
H(102)	1163	-42	737	81(7)	H(10B)	6060(40)	9115(14)	2130(14)	16(8)
H(111)	3610	-678	1007	81(7)	H(11)	9150(50)	1253(15)	3556(15)	30(9)
H(112)	3652	-827	269	81(7)	H(12A)	10120(50)	1223(13)	4999(16)	28(8)
H(121)	6569	-290	919	81(7)	H(12B)	9890(50)	875(17)	4434(17)	41(11)
H(122)	6531	-389	172	81(7)	H(13)	9860(50)	2157(12)	4971(15)	20(8)
H(9A1)	40	416	958	60(40)	H(14)	8980(40)	3157(13)	3630(14)	13(7)
H(9A2)	346	351	214	60(40)	H(15A)	9340(50)	3524(17)	4546(17)	40(10)
H(10A)	3220	605	1129	60(40)	H(15B)	9730(50)	3162(15)	5069(19)	34(9)
H(10B)	2971	900	444	60(40)	H(16)	7620(50)	3134(16)	2579(18)	36(10)
H(11A)	5595	96	558	60(40)	H(17A)	6880(50)	3572(15)	1683(16)	28(9)
H(11B)	4195	55	-54	60(40)	H(17B)	6530(40)	3200(13)	1134(16)	20(8)
H(12A)	3497	-848	415	60(40)	H(18)	6580(40)	2218(12)	1214(15)	14(7)
H(12B)	3727	-578	1109	60(40)	H(19)	7900(50)	1282(16)	2533(18)	35(10)
H(1)	5810(50)	6697(14)	2105(17)	33(9)	H(20A)	6620(40)	1291(14)	1059(16)	25(8)
H(2A)	5350(50)	5797(14)	1789(15)	24(8)	H(20B)	6960(40)	881(14)	1615(15)	20(8)
H(2B)	5890(50)	5346(16)	2194(16)	31(10)	H(100)	8490(50)	4286(14)	3590(16)	20(9)
H(3)	6770(50)	5355(15)	3120(20)	43(9)	H(101)	9990(60)	4400(15)	3874(16)	27(10)
H(4)	8110(40)	6665(12)	4050(14)	9(7)	H(200)	6970(50)	154(13)	2567(16)	21(8)
H(5A)	8410(40)	5761(12)	4428(14)	6(7)	H(201)	5520(60)	229(18)	2299(19)	43(14)
H(5B)	8080(40)	5313(15)	4071(15)	21(8)	H(300)	5430(50)	2984(15)	161(18)	20
H(6)	7990(50)	7764(13)	4073(17)	24(9)	H(301)	4180(60)	3303(15)	184(16)	29(10)
H(7A)	8260(40)	8681(15)	4405(16)	19(9)	H(400)	10830(70)	2785(17)	6040(20)	35(14)
H(7B)	7990(40)	9175(15)	4017(14)	21(8)	H(401)	12160(70)	3163(17)	6050(20)	57(12)

A.3.2 Strukturparameter für $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

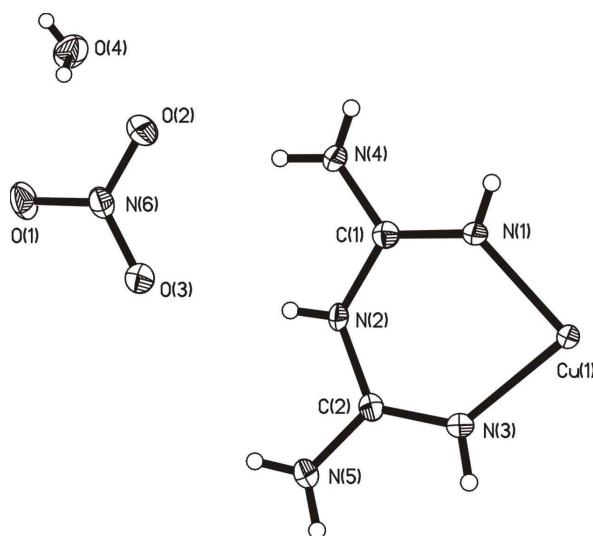


Abb. A-5: Asymmetrische Einheit von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle A-18: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5000	5000	5000	13(1)	N(3)	5338(7)	6622(2)	4605(1)	16(1)
O(1)	14080(7)	6975(2)	912(1)	28(1)	N(4)	10133(8)	4485(2)	2914(1)	18(1)
O(2)	13712(8)	5402(2)	1595(1)	32(1)	N(5)	6700(8)	8145(2)	3760(2)	23(1)
O(3)	11632(7)	7077(2)	2029(1)	27(1)	N(6)	13142(7)	6478(2)	1510(1)	19(1)
O(4)	11561(16)	4846(5)	-20(3)	32(1)	C(1)	8644(7)	5016(3)	3520(2)	15(1)
N(1)	7849(7)	4469(2)	4136(1)	16(1)	C(2)	6633(8)	6991(2)	3969(2)	15(1)
N(2)	7931(7)	6212(2)	3429(1)	16(1)					

Tabelle A-19: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(1)	1.935(2)	O(4)-H(01)	0.94(11)	N(3)-H(3)	0.80(4)
Cu(1)-N(1)#1	1.935(2)	O(4)-H(02)	0.62(10)	N(4)-C(1)	1.343(4)
Cu(1)-N(3)#1	1.967(2)	N(1)-C(1)	1.294(4)	N(4)-H(4A)	0.78(4)
Cu(1)-N(3)	1.967(2)	N(1)-H(1)	0.75(4)	N(4)-H(4B)	0.80(4)
O(1)-N(6)	1.251(3)	N(2)-C(1)	1.382(4)	N(5)-C(2)	1.355(4)
O(2)-N(6)	1.240(3)	N(2)-C(2)	1.383(4)	N(5)-H(5A)	0.76(4)
O(3)-N(6)	1.264(3)	N(2)-H(2)	0.71(4)	N(5)-H(5B)	0.83(4)
O(4)-O(4)#2	1.144(12)	N(3)-C(2)	1.294(4)		

Tabelle A-20: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

N(1)-Cu(1)-N(1)#1	180.000(1)	Cu(1)-N(1)-H(1)	120(3)	C(2)-N(5)-H(5B)	121(3)
N(1)-Cu(1)-N(3)#1	91.70(10)	C(1)-N(2)-C(2)	126.8(2)	H(5A)-N(5)-H(5B)	114(4)
N(1)#1-Cu(1)-N(3)#1	88.30(10)	C(1)-N(2)-H(2)	113(3)	O(2)-N(6)-O(1)	120.1(3)
N(1)-Cu(1)-N(3)	88.30(10)	C(2)-N(2)-H(2)	118(3)	O(2)-N(6)-O(3)	120.1(2)
N(1)#1-Cu(1)-N(3)	91.70(10)	C(2)-N(3)-Cu(1)	129.5(2)	O(1)-N(6)-O(3)	119.9(2)
N(3)#1-Cu(1)-N(3)	180.00(14)	C(2)-N(3)-H(3)	110(3)	N(1)-C(1)-N(4)	123.9(3)
O(4)#2-O(4)-H(01)	110(6)	Cu(1)-N(3)-H(3)	120(3)	N(1)-C(1)-N(2)	121.7(3)
O(4)#2-O(4)-H(02)	139(10)	C(1)-N(4)-H(4A)	121(3)	N(4)-C(1)-N(2)	114.3(3)
H(01)-O(4)-H(02)	107(10)	C(1)-N(4)-H(4B)	125(3)	N(3)-C(2)-N(5)	123.9(3)
C(1)-N(1)-Cu(1)	130.1(2)	H(4A)-N(4)-H(4B)	110(4)	N(3)-C(2)-N(2)	121.6(3)
C(1)-N(1)-H(1)	110(3)	C(2)-N(5)-H(5A)	120(3)	N(5)-C(2)-N(2)	114.4(3)

Verwendete Symmetrieoperationen:
 #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+2,-y+1,-z

Tabelle A-21: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
Cu(1)	16(1)	12(1)	12(1)	1(1)	3(1)	1(1)		N(3)	20(1)	13(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
O(1)	42(1)	24(1)	16(1)	4(1)	3(1)	-9(1)		N(4)	24(1)	17(1)	14(1)	2(1)	7(1)	3(1)
O(2)	48(2)	17(1)	29(1)	6(1)	13(1)	5(1)		N(5)	31(1)	15(1)	24(1)	4(1)	10(1)	0(1)
O(3)	36(1)	20(1)	25(1)	-1(1)	10(1)	-3(1)		N(6)	23(1)	17(1)	17(1)	2(1)	0(1)	-5(1)
O(4)	35(3)	34(3)	26(3)	-9(2)	4(2)	-3(2)		C(1)	13(1)	16(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)
N(1)	21(1)	12(1)	15(1)	1(1)	5(1)	4(1)		C(2)	14(1)	15(1)	15(1)	2(1)	0(1)	0(1)
N(2)	20(1)	15(1)	12(1)	4(1)	5(1)	1(1)								

Tabelle A-22: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)	
H(1)	8430(100)	3830(30)	4105(19)	16(9)		H(5A)	7920(120)	8340(40)	3430(20)	28(11)
H(2)	8740(110)	6450(30)	3100(20)	21(10)		H(5B)	6300(120)	8680(40)	4070(20)	35(11)
H(3)	4750(100)	7180(30)	4860(20)	17(9)		H(01)	13100(300)	5220(90)	350(60)	50(30)
H(4A)	11060(110)	3860(40)	2940(20)	24(10)		H(02)	12700(300)	4650(90)	-260(60)	40(30)
H(4B)	10950(100)	4830(30)	2560(20)	18(9)						

A.3.3 Strukturparameter für \mathbf{L}^1

Tabelle A-23: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von \mathbf{L}^1 .

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)	
N(1)	1946(5)	9457(6)	2492(1)	28(1)		C(14)	5426(6)	6034(8)	3421(2)	30(1)
N(2)	718(5)	9053(6)	3102(1)	22(1)		C(15)	977(6)	10300(6)	2192(2)	23(1)
N(3)	3075(5)	8084(6)	3082(1)	26(1)		C(16)	-1117(6)	11499(7)	1977(2)	24(1)
N(4)	-254(5)	9006(7)	4172(2)	34(1)		C(17)	-693(6)	11878(7)	1575(2)	29(1)
N(5)	4441(5)	6128(6)	4101(2)	30(1)		C(18)	663(6)	11366(7)	1504(2)	23(1)
N(6)	-272(5)	10725(6)	2296(2)	26(1)		C(19)	-2546(6)	11993(7)	2083(2)	24(1)
N(7)	1507(5)	10579(6)	1816(1)	24(1)		C(20)	-4725(7)	12987(7)	1828(2)	31(1)
N(8)	-3411(5)	12617(6)	1750(2)	29(1)		C(21)	-5215(7)	12790(8)	2227(2)	37(2)
N(9)	317(5)	12519(6)	780(2)	29(1)		C(22)	-4273(7)	12178(9)	2572(2)	38(2)
N(10)	1976(5)	5664(6)	1612(2)	28(1)		C(23)	-2930(7)	11819(8)	2496(2)	35(2)
N(11)	-264(5)	6390(5)	1802(2)	25(1)		C(24)	1198(6)	11710(6)	1084(2)	22(1)
N(12)	1452(5)	4896(5)	2288(1)	21(1)		C(25)	759(7)	12794(7)	391(2)	28(1)
N(13)	-3419(6)	7024(8)	2313(2)	39(1)		C(26)	2068(6)	12313(7)	283(2)	28(1)
N(14)	10(5)	3802(6)	3284(1)	28(1)		C(27)	2966(7)	11520(7)	591(2)	30(1)
N(15)	876(5)	6982(6)	979(2)	26(1)		C(28)	2533(6)	11209(7)	999(2)	28(1)
N(16)	3171(5)	5733(6)	1021(2)	26(1)		C(29)	971(6)	5673(7)	1909(2)	23(1)
N(17)	-91(5)	8785(7)	-85(1)	30(1)		C(30)	-1129(6)	6304(6)	2112(2)	22(1)
N(18)	4527(6)	5744(7)	-18(2)	35(1)		C(31)	-792(6)	5573(7)	2514(2)	24(1)
C(1)	1877(6)	8841(7)	2912(2)	21(1)		C(32)	537(6)	4832(7)	2586(2)	23(1)
C(2)	782(6)	8496(7)	3518(2)	22(1)		C(33)	-2553(6)	7062(7)	1999(2)	24(1)
C(3)	1958(6)	7664(7)	3724(2)	28(1)		C(34)	-4702(8)	7647(10)	2214(2)	47(2)
C(4)	3110(6)	7474(7)	3488(2)	26(1)		C(35)	-5180(7)	8301(7)	1816(2)	33(1)
C(5)	-476(6)	8882(7)	3742(2)	23(1)		C(36)	-4306(7)	8349(8)	1504(2)	35(2)
C(6)	-1350(7)	9565(9)	4379(2)	38(2)		C(37)	-2973(6)	7732(8)	1591(2)	32(1)
C(7)	-2650(7)	9926(8)	4177(2)	38(2)		C(38)	994(6)	3975(7)	3009(2)	24(1)
C(8)	-2863(7)	9731(8)	3731(2)	35(1)		C(39)	370(7)	3070(7)	3668(2)	30(1)
C(9)	-1764(6)	9177(7)	3509(2)	31(1)		C(40)	1717(7)	2515(7)	3804(2)	32(1)
C(10)	4381(6)	6519(7)	3673(2)	23(1)		C(41)	2725(7)	2706(7)	3523(2)	31(1)
C(11)	5550(7)	5227(8)	4271(2)	33(1)		C(42)	2361(6)	3437(7)	3122(2)	27(1)
C(12)	6635(7)	4692(8)	4040(2)	33(1)		C(43)	1979(6)	6155(7)	1187(2)	25(1)
C(13)	6568(7)	5110(8)	3605(2)	32(1)		C(44)	1008(6)	7412(7)	563(2)	22(1)

Tabelle A-23: Fortsetzung.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(45)	2192(6)	7015(7)	359(2)	23(1)	C(51)	-1370(7)	8744(9)	533(2)	42(2)
C(46)	3281(6)	6160(7)	607(2)	24(1)	C(52)	4589(6)	5617(7)	417(2)	26(1)
C(47)	-201(6)	8326(7)	326(2)	24(1)	C(53)	5663(8)	5237(9)	-199(2)	41(2)
C(48)	-1181(7)	9647(8)	-292(2)	34(1)	C(54)	6865(7)	4618(8)	30(2)	35(1)
C(49)	-2368(7)	10076(9)	-114(2)	36(1)	C(55)	6904(7)	4490(8)	474(2)	37(2)
C(50)	-2466(7)	9589(10)	306(2)	46(2)	C(56)	5716(6)	5008(8)	667(2)	30(1)

Tabelle A-24: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in L^1 .

N(1)-C(1)	1.388(7)	N(15)-C(43)	1.339(7)	C(24)-C(28)	1.390(8)
N(1)-C(15)	1.401(7)	N(15)-C(44)	1.347(7)	C(25)-C(26)	1.384(8)
N(2)-C(1)	1.323(7)	N(16)-C(46)	1.337(7)	C(26)-C(27)	1.360(8)
N(2)-C(2)	1.349(7)	N(16)-C(43)	1.342(7)	C(27)-C(28)	1.387(8)
N(3)-C(4)	1.335(7)	N(17)-C(47)	1.332(7)	C(30)-C(31)	1.369(8)
N(3)-C(1)	1.345(7)	N(17)-C(48)	1.341(8)	C(30)-C(33)	1.494(8)
N(4)-C(5)	1.330(7)	N(18)-C(53)	1.335(8)	C(31)-C(32)	1.393(8)
N(4)-C(6)	1.357(8)	N(18)-C(52)	1.342(7)	C(32)-C(38)	1.485(7)
N(5)-C(11)	1.329(8)	C(2)-C(3)	1.391(8)	C(33)-C(37)	1.384(8)
N(5)-C(10)	1.350(7)	C(2)-C(5)	1.484(8)	C(34)-C(35)	1.364(9)
N(6)-C(15)	1.316(7)	C(3)-C(4)	1.396(8)	C(35)-C(36)	1.343(9)
N(6)-C(16)	1.348(7)	C(4)-C(10)	1.484(8)	C(36)-C(37)	1.365(9)
N(7)-C(18)	1.335(7)	C(5)-C(9)	1.387(8)	C(38)-C(42)	1.386(8)
N(7)-C(15)	1.336(7)	C(6)-C(7)	1.368(10)	C(39)-C(40)	1.385(9)
N(8)-C(20)	1.340(8)	C(7)-C(8)	1.383(9)	C(40)-C(41)	1.374(9)
N(8)-C(19)	1.343(7)	C(8)-C(9)	1.383(8)	C(41)-C(42)	1.373(8)
N(9)-C(25)	1.333(7)	C(10)-C(14)	1.384(8)	C(44)-C(45)	1.391(8)
N(9)-C(24)	1.349(7)	C(11)-C(12)	1.385(9)	C(44)-C(47)	1.480(8)
N(10)-C(43)	1.367(7)	C(12)-C(13)	1.379(8)	C(45)-C(46)	1.393(8)
N(10)-C(29)	1.401(7)	C(13)-C(14)	1.376(8)	C(46)-C(52)	1.500(8)
N(11)-C(29)	1.317(7)	C(16)-C(17)	1.377(8)	C(47)-C(51)	1.388(9)
N(11)-C(30)	1.336(7)	C(16)-C(19)	1.494(8)	C(48)-C(49)	1.357(9)
N(12)-C(32)	1.340(7)	C(17)-C(18)	1.400(8)	C(49)-C(50)	1.366(9)
N(12)-C(29)	1.351(7)	C(18)-C(24)	1.469(8)	C(50)-C(51)	1.364(9)
N(13)-C(34)	1.327(9)	C(19)-C(23)	1.372(8)	C(52)-C(56)	1.348(8)
N(13)-C(33)	1.342(8)	C(20)-C(21)	1.374(9)	C(53)-C(54)	1.375(9)
N(14)-C(39)	1.326(7)	C(21)-C(22)	1.406(9)	C(54)-C(55)	1.372(9)
N(14)-C(38)	1.342(7)	C(22)-C(23)	1.364(9)	C(55)-C(56)	1.400(9)

Tabelle A-25: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von L^1 .

C(1)-N(1)-C(15)	133.0(5)	N(2)-C(2)-C(5)	115.1(5)	N(7)-C(15)-N(1)	111.3(5)
C(1)-N(2)-C(2)	115.3(5)	C(3)-C(2)-C(5)	122.6(5)	N(6)-C(16)-C(17)	122.7(5)
C(4)-N(3)-C(1)	117.1(5)	C(2)-C(3)-C(4)	117.3(5)	N(6)-C(16)-C(19)	116.5(5)
C(5)-N(4)-C(6)	116.3(5)	N(3)-C(4)-C(3)	120.7(5)	C(17)-C(16)-C(19)	120.7(5)
C(11)-N(5)-C(10)	117.0(5)	N(3)-C(4)-C(10)	118.2(5)	C(16)-C(17)-C(18)	116.8(5)
C(15)-N(6)-C(16)	115.1(5)	C(3)-C(4)-C(10)	121.0(5)	N(7)-C(18)-C(17)	121.1(5)
C(18)-N(7)-C(15)	116.3(5)	N(4)-C(5)-C(9)	123.5(5)	N(7)-C(18)-C(24)	118.4(5)
C(20)-N(8)-C(19)	117.2(5)	N(4)-C(5)-C(2)	115.3(5)	C(17)-C(18)-C(24)	120.5(5)
C(25)-N(9)-C(24)	117.8(5)	C(9)-C(5)-C(2)	121.1(5)	N(8)-C(19)-C(23)	122.9(6)
C(43)-N(10)-C(29)	134.4(5)	N(4)-C(6)-C(7)	124.4(6)	N(8)-C(19)-C(16)	115.5(5)
C(29)-N(11)-C(30)	114.2(5)	C(6)-C(7)-C(8)	118.0(6)	C(23)-C(19)-C(16)	121.5(5)
C(32)-N(12)-C(29)	115.1(4)	C(7)-C(8)-C(9)	119.1(6)	N(8)-C(20)-C(21)	123.8(6)
C(34)-N(13)-C(33)	117.3(6)	C(8)-C(9)-C(5)	118.6(5)	C(20)-C(21)-C(22)	117.6(6)
C(39)-N(14)-C(38)	118.3(5)	N(5)-C(10)-C(14)	122.3(5)	C(23)-C(22)-C(21)	118.9(6)
C(43)-N(15)-C(44)	115.2(5)	N(5)-C(10)-C(4)	115.9(5)	C(22)-C(23)-C(19)	119.4(6)
C(46)-N(16)-C(43)	117.6(5)	C(14)-C(10)-C(4)	121.8(5)	N(9)-C(24)-C(28)	121.2(5)
C(47)-N(17)-C(48)	116.7(5)	N(5)-C(11)-C(12)	124.1(5)	N(9)-C(24)-C(18)	116.5(5)
C(53)-N(18)-C(52)	116.5(5)	C(13)-C(12)-C(11)	118.4(6)	C(28)-C(24)-C(18)	122.3(5)
N(2)-C(1)-N(3)	127.2(5)	C(14)-C(13)-C(12)	118.5(6)	N(9)-C(25)-C(26)	124.0(5)
N(2)-C(1)-N(1)	119.9(5)	C(13)-C(14)-C(10)	119.7(5)	C(27)-C(26)-C(25)	118.3(5)
N(3)-C(1)-N(1)	112.9(5)	N(6)-C(15)-N(7)	127.9(5)	C(26)-C(27)-C(28)	119.0(6)
N(2)-C(2)-C(3)	122.3(5)	N(6)-C(15)-N(1)	120.8(5)	C(27)-C(28)-C(24)	119.7(5)

Tabelle A-25: Fortsetzung.

N(11)-C(29)-N(12)	128.2(5)	C(36)-C(37)-C(33)	119.0(6)	N(16)-C(46)-C(52)	117.5(5)
N(11)-C(29)-N(10)	120.1(5)	N(14)-C(38)-C(42)	121.6(5)	C(45)-C(46)-C(52)	121.6(5)
N(12)-C(29)-N(10)	111.7(5)	N(14)-C(38)-C(32)	115.8(5)	N(17)-C(47)-C(51)	121.9(5)
N(11)-C(30)-C(31)	124.5(5)	C(42)-C(38)-C(32)	122.6(5)	N(17)-C(47)-C(44)	117.3(5)
N(11)-C(30)-C(33)	115.9(5)	N(14)-C(39)-C(40)	123.2(6)	C(51)-C(47)-C(44)	120.7(5)
C(31)-C(30)-C(33)	119.6(5)	C(41)-C(40)-C(39)	118.4(5)	N(17)-C(48)-C(49)	124.8(6)
C(30)-C(31)-C(32)	115.9(5)	C(42)-C(41)-C(40)	118.9(6)	C(48)-C(49)-C(50)	117.7(6)
N(12)-C(32)-C(31)	122.1(5)	C(41)-C(42)-C(38)	119.6(6)	C(51)-C(50)-C(49)	119.4(6)
N(12)-C(32)-C(38)	117.8(5)	N(15)-C(43)-N(16)	126.4(5)	C(50)-C(51)-C(47)	119.4(6)
C(31)-C(32)-C(38)	120.1(5)	N(15)-C(43)-N(10)	120.7(5)	N(18)-C(52)-C(56)	123.4(5)
N(13)-C(33)-C(37)	121.6(6)	N(16)-C(43)-N(10)	112.9(5)	N(18)-C(52)-C(46)	114.8(5)
N(13)-C(33)-C(30)	116.4(5)	N(15)-C(44)-C(45)	122.9(5)	C(56)-C(52)-C(46)	121.7(5)
C(37)-C(33)-C(30)	121.9(5)	N(15)-C(44)-C(47)	116.1(5)	N(18)-C(53)-C(54)	124.2(6)
N(13)-C(34)-C(35)	123.7(6)	C(45)-C(44)-C(47)	121.0(5)	C(55)-C(54)-C(53)	118.4(6)
C(36)-C(35)-C(34)	118.7(6)	C(44)-C(45)-C(46)	117.0(5)	C(54)-C(55)-C(56)	117.9(6)
C(35)-C(36)-C(37)	119.7(6)	N(16)-C(46)-C(45)	120.8(5)	C(52)-C(56)-C(55)	119.5(5)

Tabelle A-26: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in L' .

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	24(3)	39(3)	21(2)	7(2)	2(2)	20(2)	C(20)	27(3)	30(3)	37(3)	0(2)	1(3)	0(3)
N(2)	16(2)	23(2)	26(2)	1(2)	4(2)	0(2)	C(21)	28(3)	41(3)	44(4)	2(3)	7(3)	11(3)
N(3)	22(3)	28(2)	26(2)	3(2)	0(2)	1(2)	C(22)	35(4)	48(4)	30(3)	8(3)	6(3)	14(3)
N(4)	24(3)	47(3)	31(3)	2(2)	6(2)	-7(2)	C(23)	32(4)	39(3)	34(3)	5(3)	0(3)	11(3)
N(5)	36(3)	29(2)	24(2)	0(2)	0(2)	9(2)	C(24)	21(3)	16(2)	27(3)	-4(2)	-1(2)	-2(2)
N(6)	24(3)	27(2)	27(2)	-2(2)	-3(2)	7(2)	C(25)	37(4)	26(3)	22(3)	1(2)	-1(3)	2(3)
N(7)	26(3)	26(2)	20(2)	-2(2)	-2(2)	4(2)	C(26)	33(3)	20(3)	31(3)	-4(2)	7(3)	-6(2)
N(8)	24(3)	32(3)	31(3)	4(2)	2(2)	7(2)	C(27)	27(3)	29(3)	36(3)	-3(3)	7(3)	-1(3)
N(9)	31(3)	24(2)	32(3)	3(2)	-2(2)	0(2)	C(28)	28(3)	29(3)	28(3)	1(2)	5(3)	5(3)
N(10)	16(2)	37(3)	34(3)	8(2)	5(2)	8(2)	C(29)	20(3)	26(3)	23(3)	-1(2)	4(2)	-5(2)
N(11)	25(3)	18(2)	30(2)	1(2)	2(2)	5(2)	C(30)	21(3)	15(2)	29(3)	-2(2)	-3(2)	-9(2)
N(12)	17(2)	21(2)	23(2)	-1(2)	1(2)	6(2)	C(31)	19(3)	25(3)	29(3)	-2(2)	7(3)	-1(2)
N(13)	25(3)	58(3)	35(3)	9(2)	10(2)	18(3)	C(32)	21(3)	24(3)	25(3)	-5(2)	5(2)	-5(2)
N(14)	22(3)	33(2)	29(2)	1(2)	4(2)	-4(2)	C(33)	29(3)	19(3)	24(3)	1(2)	6(3)	3(2)
N(15)	24(3)	20(2)	32(3)	2(2)	1(2)	5(2)	C(34)	41(4)	58(4)	46(4)	20(3)	16(3)	33(4)
N(16)	24(3)	24(2)	29(2)	1(2)	2(2)	0(2)	C(35)	26(3)	30(3)	41(3)	4(3)	3(3)	1(3)
N(17)	29(3)	36(3)	24(2)	1(2)	-1(2)	5(2)	C(36)	33(4)	43(4)	29(3)	5(3)	-2(3)	14(3)
N(18)	31(3)	41(3)	33(3)	10(2)	6(2)	12(2)	C(37)	21(3)	46(4)	28(3)	2(3)	3(3)	4(3)
C(1)	20(3)	20(2)	24(3)	-3(2)	2(2)	3(2)	C(38)	21(3)	23(3)	28(3)	-4(2)	3(3)	3(2)
C(2)	18(3)	24(3)	25(3)	-4(2)	1(2)	-4(2)	C(39)	33(4)	30(3)	27(3)	5(2)	8(3)	1(3)
C(3)	32(4)	29(3)	23(3)	2(2)	2(3)	-1(3)	C(40)	36(4)	29(3)	28(3)	8(2)	-3(3)	1(3)
C(4)	26(3)	27(3)	24(3)	-4(2)	1(2)	0(3)	C(41)	25(3)	29(3)	37(3)	2(2)	-5(3)	4(3)
C(5)	25(3)	22(3)	23(3)	-1(2)	4(2)	-2(2)	C(42)	23(3)	30(3)	28(3)	3(2)	5(3)	-1(2)
C(6)	35(4)	48(4)	34(3)	0(3)	17(3)	-10(3)	C(43)	22(3)	32(3)	21(3)	-2(2)	3(2)	-2(3)
C(7)	35(4)	32(3)	48(4)	0(3)	19(3)	3(3)	C(44)	22(3)	19(2)	26(3)	0(2)	3(2)	-2(2)
C(8)	25(3)	29(3)	51(4)	7(3)	5(3)	2(3)	C(45)	27(3)	15(2)	27(3)	1(2)	2(2)	-4(2)
C(9)	28(3)	33(3)	33(3)	2(2)	5(3)	3(3)	C(46)	26(3)	24(3)	22(3)	1(2)	1(2)	-3(2)
C(10)	26(3)	20(3)	23(3)	-4(2)	1(2)	3(2)	C(47)	20(3)	21(3)	30(3)	-3(2)	1(2)	2(2)
C(11)	40(4)	32(3)	27(3)	2(2)	-6(3)	7(3)	C(48)	28(3)	41(3)	32(3)	-2(3)	-7(3)	3(3)
C(12)	32(3)	33(3)	32(3)	-1(2)	-5(3)	11(3)	C(49)	24(3)	41(3)	39(3)	2(3)	-5(3)	6(3)
C(13)	31(4)	33(3)	34(3)	4(2)	9(3)	6(3)	C(50)	29(4)	61(4)	48(4)	12(3)	6(3)	10(3)
C(14)	28(3)	31(3)	30(3)	9(2)	0(3)	4(3)	C(51)	33(4)	57(4)	38(4)	14(3)	5(3)	15(3)
C(15)	21(3)	15(2)	30(3)	-1(2)	-1(2)	8(2)	C(52)	26(3)	26(3)	26(3)	3(2)	4(2)	-2(2)
C(16)	26(3)	20(3)	26(3)	3(2)	-1(3)	3(2)	C(53)	43(4)	51(4)	31(3)	10(3)	12(3)	12(3)
C(17)	27(3)	29(3)	29(3)	-1(2)	-5(3)	9(3)	C(54)	26(3)	44(3)	36(3)	3(3)	6(3)	6(3)
C(18)	20(3)	19(2)	29(3)	-3(2)	-3(2)	1(2)	C(55)	29(4)	41(3)	42(4)	1(3)	8(3)	0(3)
C(19)	24(3)	22(3)	27(3)	-4(2)	0(2)	-2(2)	C(56)	29(3)	35(3)	25(3)	4(2)	2(3)	5(3)

Tabelle A-27: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von L^1 .

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(3)	1975	7252	4007	23(7)	H(34)	-5310	7638	2430	39(3)
H(6)	-1207	9712	4679	39(3)	H(35)	-6094	8705	1761	39(3)
H(7)	-3371	10291	4335	39(3)	H(36)	-4607	8801	1231	39(3)
H(8)	-3732	9970	3582	39(3)	H(37)	-2356	7761	1378	39(3)
H(9)	-1888	9005	3210	39(3)	H(39)	-316	2920	3856	39(3)
H(11)	5600	4938	4565	39(3)	H(40)	1933	2027	4078	39(3)
H(12)	7390	4066	4175	39(3)	H(41)	3639	2345	3604	39(3)
H(13)	7278	4775	3440	39(3)	H(42)	3027	3571	2926	39(3)
H(14)	5356	6332	3128	39(3)	H(45)	2255	7307	69	23(7)
H(17)	-1280	12448	1362	23(7)	H(48)	-1118	9974	-579	39(3)
H(20)	-5340	13402	1599	39(3)	H(49)	-3090	10681	-273	39(3)
H(21)	-6137	13052	2268	39(3)	H(50)	-3273	9832	437	39(3)
H(22)	-4560	12020	2847	39(3)	H(51)	-1407	8452	823	39(3)
H(23)	-2280	11460	2722	39(3)	H(53)	5641	5308	-499	39(3)
H(25)	151	13342	179	39(3)	H(54)	7632	4293	-112	39(3)
H(26)	2327	12527	6	39(3)	H(55)	7696	4073	640	39(3)
H(27)	3856	11191	530	39(3)	H(56)	5704	4932	967	39(3)
H(28)	3133	10667	1213	39(3)	H(1)	2880(70)	9110(70)	2373(17)	22(14)
H(31)	-1413	5571	2725	23(7)	H(10)	2760(100)	5210(110)	1730(30)	70(30)

A.3.4 Strukturparameter für $L^2 \cdot \text{DMSO}$

Tabelle A-28: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von $L^2 \cdot \text{DMSO}$.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	2643(3)	2643(3)	5000	45(1)	C(25)	556(3)	7685(3)	4315(1)	41(1)
N(11)	-1710(2)	9374(3)	4240(1)	58(1)	C(26)	674(3)	9083(3)	4306(1)	38(1)
C(12)	-514(3)	9981(3)	4253(1)	42(1)	N(31)	2830(3)	4844(3)	4518(1)	58(1)
C(13)	-366(3)	11357(4)	4229(1)	53(1)	C(32)	1683(3)	5434(3)	4383(1)	47(1)
C(14)	-1499(5)	12147(5)	4195(1)	67(1)	O(33)	647(3)	4837(2)	4261(1)	61(1)
C(15)	-2747(4)	11541(5)	4184(1)	73(1)	C(34)	3056(4)	3400(4)	4493(2)	58(1)
C(16)	-2800(4)	10174(5)	4199(2)	73(1)	S(40)	6120(1)	6436(1)	4741(1)	36(1)
N(21)	1879(2)	9677(3)	4342(1)	44(1)	C(41)	5410(7)	7121(7)	5338(3)	56(2)
C(22)	2918(3)	8867(3)	4403(1)	47(1)	C(42)	7753(6)	6137(6)	5009(3)	50(2)
N(23)	2929(2)	7536(3)	4428(1)	44(1)	O(43)	5484(4)	5076(4)	4680(2)	41(1)
C(24)	1719(3)	6951(3)	4378(1)	40(1)					

Tabelle A-29: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in $L^2 \cdot \text{DMSO}$.

C(1)-C(34)	1.518(4)	N(21)-C(26)	1.341(3)	S(40)-C(41)#1	1.441(7)
C(1)-C(34)#1	1.518(4)	C(22)-N(23)	1.328(4)	S(40)-C(42)#1	1.451(6)
C(1)-H(1)	1.12(4)	C(22)-H(22)	1.07(3)	S(40)-O(43)	1.502(4)
N(11)-C(12)	1.337(4)	N(23)-C(24)	1.344(4)	S(40)-C(41)	1.774(6)
N(11)-C(16)	1.351(5)	C(24)-C(25)	1.378(4)	S(40)-C(42)	1.781(6)
C(12)-C(13)	1.380(5)	C(24)-C(32)	1.511(4)	S(40)-O(43)#1	2.006(4)
C(12)-C(26)	1.489(4)	C(25)-C(26)	1.397(4)	C(41)-H(41A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.378(5)	C(25)-H(25)	0.87(3)	C(41)-H(41B)	0.9800
C(13)-H(13)	0.94(4)	N(31)-C(32)	1.328(4)	C(41)-H(41C)	0.9800
C(14)-C(15)	1.382(7)	N(31)-C(34)	1.457(5)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(14)-H(14)	0.82(4)	N(31)-H(31)	0.94(5)	C(42)-H(42B)	0.9800
C(15)-C(16)	1.363(7)	C(32)-O(33)	1.228(4)	C(42)-H(42C)	0.9800
C(15)-H(15)	0.99(4)	C(34)-H(34A)	1.07(4)	O(43)-C(41)#1	1.664(8)
C(16)-H(16)	1.01(4)	C(34)-H(34B)	1.07(3)	O(43)-O(43)#1	1.681(8)
N(21)-C(22)	1.321(4)	S(40)-S(40)#1	1.355(2)	O(43)-S(40)#1	2.006(4)

Tabelle A-30: Bindungswinkel [$^{\circ}$] (mit Standardabweichungen) von L^2 DMSO.

C(34)-C(1)-C(34)#1	114.2(4)	C(24)-C(25)-H(25)	120(2)	C(41)#1-S(40)-C(42)	45.6(4)
C(34)-C(1)-H(1)	102(2)	C(26)-C(25)-H(25)	122(2)	C(42)#1-S(40)-C(42)	89.0(4)
C(34)#1-C(1)-H(1)	112(2)	N(21)-C(26)-C(25)	120.9(3)	O(43)-S(40)-C(42)	105.7(3)
C(12)-N(11)-C(16)	116.8(4)	N(21)-C(26)-C(12)	116.9(3)	C(41)-S(40)-C(42)	96.8(3)
N(11)-C(12)-C(13)	122.9(3)	C(25)-C(26)-C(12)	122.2(3)	S(40)#1-S(40)-O(43)#1	48.49(11)
N(11)-C(12)-C(26)	116.0(3)	C(32)-N(31)-C(34)	124.0(3)	C(41)#1-S(40)-O(43)#1	96.9(3)
C(13)-C(12)-C(26)	121.1(3)	C(32)-N(31)-H(31)	124(3)	C(42)#1-S(40)-O(43)#1	97.4(3)
C(14)-C(13)-C(12)	118.9(4)	C(34)-N(31)-H(31)	112(3)	O(43)-S(40)-O(43)#1	55.0(2)
C(14)-C(13)-H(13)	120(2)	O(33)-C(32)-N(31)	124.8(3)	C(41)-S(40)-O(43)#1	51.8(3)
C(12)-C(13)-H(13)	121(2)	O(33)-C(32)-C(24)	120.1(3)	C(42)-S(40)-O(43)#1	97.4(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.2(4)	N(31)-C(32)-C(24)	115.1(3)	S(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14)	124(3)	N(31)-C(34)-C(1)	114.5(3)	S(40)-C(41)-H(41B)	109.5
C(15)-C(14)-H(14)	116(3)	N(31)-C(34)-H(34A)	105(2)	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(16)-C(15)-C(14)	118.0(4)	C(1)-C(34)-H(34A)	102(2)	S(40)-C(41)-H(41C)	109.5
C(16)-C(15)-H(15)	124(2)	N(31)-C(34)-H(34B)	106.7(18)	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(14)-C(15)-H(15)	118(2)	C(1)-C(34)-H(34B)	104.6(18)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
N(11)-C(16)-C(15)	124.1(4)	H(34A)-C(34)-H(34B)	125(3)	S(40)-C(42)-H(42A)	109.5
N(11)-C(16)-H(16)	113(3)	S(40)#1-S(40)-C(41)#1	78.7(3)	S(40)-C(42)-H(42B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16)	123(3)	S(40)#1-S(40)-C(42)#1	78.7(3)	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(22)-N(21)-C(26)	116.1(3)	C(41)#1-S(40)-C(42)#1	133.7(4)	S(40)-C(42)-H(42C)	109.5
N(21)-C(22)-N(23)	128.4(3)	S(40)#1-S(40)-O(43)	89.01(15)	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
N(21)-C(22)-H(22)	120.5(18)	C(41)#1-S(40)-O(43)	68.8(3)	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
N(23)-C(22)-H(22)	111.0(18)	C(42)#1-S(40)-O(43)	149.6(3)	S(40)-O(43)-C(41)#1	53.8(3)
C(22)-N(23)-C(24)	114.9(3)	S(40)#1-S(40)-C(41)	52.8(2)	S(40)-O(43)-O(43)#1	77.91(17)
N(23)-C(24)-C(25)	122.2(3)	C(41)#1-S(40)-C(41)	131.4(2)	C(41)#1-O(43)-O(43)#1	102.4(3)
N(23)-C(24)-C(32)	117.0(3)	C(42)#1-S(40)-C(41)	45.7(3)	S(40)-O(43)-S(40)#1	42.51(12)
C(25)-C(24)-C(32)	120.8(3)	O(43)-S(40)-C(41)	105.2(3)	C(41)#1-O(43)-S(40)#1	56.9(3)
C(24)-C(25)-C(26)	117.4(2)	S(40)#1-S(40)-C(42)	53.0(2)	O(43)#1-O(43)-S(40)#1	47.08(12)

Verwendete Symmetrieeoperationen:

#1 y,x,-z+1

Tabelle A-31: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in L^2 DMSO.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	46(1)	46(1)	43(2)	-7(1)	7(1)	-13(2)
N(11)	33(1)	83(2)	59(2)	-25(2)	4(1)	0(1)
C(12)	36(1)	60(2)	31(1)	-13(1)	-1(1)	-1(1)
C(13)	52(2)	69(2)	36(1)	-3(1)	-7(1)	4(2)
C(14)	81(3)	80(3)	41(2)	-3(2)	-13(2)	26(2)
C(15)	62(2)	116(4)	40(2)	-20(2)	-13(2)	35(2)
C(16)	37(2)	116(4)	67(2)	-36(2)	-5(2)	13(2)
N(21)	32(1)	54(1)	46(1)	-13(1)	3(1)	-11(1)
C(22)	33(1)	61(2)	49(2)	-10(1)	5(1)	-11(1)
N(23)	33(1)	60(2)	40(1)	-9(1)	2(1)	-5(1)
C(24)	37(1)	50(2)	32(1)	-5(1)	3(1)	-4(1)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(25)	31(1)	57(2)	35(1)	-4(1)	2(1)	-13(1)
C(26)	32(1)	51(2)	31(1)	-11(1)	4(1)	-7(1)
N(31)	49(2)	56(2)	68(2)	14(1)	7(1)	-4(1)
C(32)	50(2)	54(2)	35(1)	-3(1)	1(1)	-8(1)
O(33)	63(1)	52(1)	69(2)	-9(1)	-20(1)	-11(1)
C(34)	52(2)	61(2)	60(2)	15(2)	16(2)	-3(2)
S(40)	39(1)	38(1)	32(1)	6(1)	-2(1)	-9(1)
C(41)	54(4)	68(4)	46(3)	-12(3)	-16(3)	3(3)
C(42)	40(3)	45(3)	66(4)	14(3)	-4(3)	-10(2)
O(43)	40(2)	37(2)	46(2)	0(2)	-5(2)	-12(2)

Tabelle A-32: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von L^2 DMSO.

	x	y	z	U(eq)
H(41A)	5585	6517	5644	77(9)
H(41B)	4439	7225	5290	77(9)
H(41C)	5814	8000	5411	77(9)
H(42A)	8212	6996	5066	77(9)
H(42B)	8270	5589	4754	77(9)
H(42C)	7676	5662	5355	77(9)
H(1)	1550(40)	2900(40)	5029(16)	80(12)
H(13)	490(40)	11750(40)	4216(14)	60(10)

	x	y	z	U(eq)
H(14)	-1490(40)	12960(40)	4158(16)	72(14)
H(15)	-3560(40)	12120(40)	4179(15)	69(12)
H(16)	-3670(40)	9650(40)	4187(16)	83(13)
H(22)	3920(30)	9260(30)	4421(12)	49(9)
H(25)	-220(30)	7280(30)	4298(12)	51(9)
H(31)	3600(50)	5310(50)	4630(20)	120(20)
H(34A)	2350(50)	3030(40)	4204(17)	92(15)
H(34B)	4120(30)	3260(30)	4467(13)	52(9)

A.3.5 Strukturparameter für L^3

Tabelle A-33: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von L^3 .

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(33)	2061(3)	6278(1)	8079(1)	37(1)	C(32)	1898(4)	6577(1)	8744(2)	29(1)
O(43)	587(3)	6850(1)	4963(1)	35(1)	C(34)	1573(4)	7537(1)	7963(2)	32(1)
N(11)	2631(3)	4353(1)	9790(1)	33(1)	C(1)	-366(4)	7499(1)	7437(2)	28(1)
N(21)	2311(3)	5687(1)	11157(1)	32(1)	C(6)	-1936(4)	7855(1)	7686(2)	34(1)
N(23)	1923(3)	6603(1)	10312(1)	32(1)	C(5)	-3708(4)	7867(1)	7217(2)	37(1)
N(31)	1622(3)	7184(1)	8760(2)	32(1)	C(4)	-3942(4)	7518(1)	6480(2)	36(1)
N(41)	948(3)	6759(1)	6435(1)	28(1)	C(3)	-2414(4)	7159(1)	6212(2)	31(1)
N(53)	4086(3)	6038(1)	6303(1)	33(1)	C(2)	-617(4)	7143(1)	6689(2)	27(1)
N(51)	6646(3)	5583(1)	5520(1)	33(1)	C(42)	1439(4)	6644(1)	5620(2)	27(1)
N(61)	5677(3)	5684(1)	3236(1)	31(1)	C(54)	3243(4)	6243(1)	5560(2)	27(1)
C(16)	2806(4)	3742(1)	9861(2)	39(1)	C(55)	4015(4)	6116(1)	4776(2)	29(1)
C(15)	3047(4)	3436(2)	10641(2)	40(1)	C(56)	5760(4)	5782(1)	4778(2)	27(1)
C(14)	3113(4)	3775(2)	11389(2)	41(1)	C(52)	5725(4)	5715(1)	6234(2)	36(1)
C(13)	2912(4)	4405(1)	11335(2)	37(1)	C(62)	6785(4)	5647(1)	3980(2)	28(1)
C(12)	2671(3)	4678(1)	10532(2)	29(1)	C(63)	8779(4)	5499(1)	4012(2)	35(1)
C(26)	2424(3)	5353(1)	10431(2)	27(1)	C(64)	9679(4)	5389(1)	3252(2)	40(1)
C(25)	2282(4)	5630(1)	9625(2)	30(1)	C(65)	8556(4)	5412(1)	2488(2)	36(1)
C(24)	2040(3)	6256(1)	9603(2)	28(1)	C(66)	6583(4)	5559(1)	2512(2)	31(1)
C(22)	2060(4)	6293(1)	11050(2)	34(1)					

Tabelle A-34: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in L^3 .

O(33)-C(32)	1.230(3)	N(51)-C(52)	1.332(3)	C(24)-C(32)	1.505(3)	C(54)-C(55)	1.377(3)
O(43)-C(42)	1.231(3)	N(51)-C(56)	1.344(3)	C(22)-H(22)	0.97(3)	C(55)-C(56)	1.387(4)
N(11)-C(16)	1.336(4)	N(61)-C(66)	1.336(3)	C(34)-C(1)	1.515(4)	C(55)-H(55)	0.92(2)
N(11)-C(12)	1.350(3)	N(61)-C(62)	1.348(3)	C(34)-H(34A)	1.04(3)	C(56)-C(62)	1.481(3)
N(21)-C(22)	1.337(3)	C(16)-C(15)	1.385(4)	C(34)-H(34B)	1.00(3)	C(52)-H(52)	1.00(3)
N(21)-C(26)	1.347(3)	C(16)-H(16)	1.01(3)	C(1)-C(6)	1.385(4)	C(62)-C(63)	1.388(4)
N(23)-C(22)	1.328(3)	C(15)-C(14)	1.373(4)	C(1)-C(2)	1.399(3)	C(63)-C(64)	1.377(4)
N(23)-C(24)	1.339(3)	C(15)-H(15)	0.98(3)	C(6)-C(5)	1.374(4)	C(63)-H(63)	0.95(3)
N(31)-C(32)	1.331(3)	C(14)-C(13)	1.378(4)	C(6)-H(6)	0.98(3)	C(64)-C(65)	1.379(4)
N(31)-C(34)	1.456(3)	C(14)-H(14)	0.97(3)	C(5)-C(4)	1.377(4)	C(64)-H(64)	0.96(3)
N(31)-H(31N)	0.87(3)	C(13)-C(12)	1.384(4)	C(5)-H(5)	0.98(3)	C(65)-C(66)	1.378(4)
N(41)-C(42)	1.349(3)	C(13)-H(13)	1.00(3)	C(4)-C(3)	1.377(4)	C(65)-H(65)	0.93(3)
N(41)-C(2)	1.420(3)	C(12)-C(26)	1.482(4)	C(4)-H(4)	0.99(3)	C(66)-H(66)	0.98(3)
N(41)-H(41N)	0.94(3)	C(26)-C(25)	1.390(3)	C(3)-C(2)	1.394(4)		
N(53)-C(52)	1.323(3)	C(25)-C(24)	1.369(4)	C(3)-H(3)	0.95(3)		
N(53)-C(54)	1.338(3)	C(25)-H(25)	0.95(3)	C(42)-C(54)	1.508(4)		

Tabelle A-35: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von L^3 .

C(16)-N(11)-C(12)	116.9(2)	C(14)-C(15)-C(16)	118.7(3)	C(24)-C(25)-C(26)	117.1(2)
C(22)-N(21)-C(26)	116.1(2)	C(14)-C(15)-H(15)	119.1(16)	C(24)-C(25)-H(25)	125.6(16)
C(22)-N(23)-C(24)	114.9(2)	C(16)-C(15)-H(15)	122.1(16)	C(26)-C(25)-H(25)	117.2(16)
C(32)-N(31)-C(34)	120.3(2)	C(15)-C(14)-C(13)	118.8(3)	N(23)-C(24)-C(25)	123.4(2)
C(32)-N(31)-H(31N)	119(2)	C(15)-C(14)-H(14)	121.7(17)	N(23)-C(24)-C(32)	117.7(2)
C(34)-N(31)-H(31N)	121(2)	C(13)-C(14)-H(14)	119.4(17)	C(25)-C(24)-C(32)	118.9(2)
C(42)-N(41)-C(2)	126.4(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.2(3)	N(23)-C(22)-N(21)	127.5(3)
C(42)-N(41)-H(41N)	115.0(18)	C(14)-C(13)-H(13)	120.3(17)	N(23)-C(22)-H(22)	115.9(15)
C(2)-N(41)-H(41N)	118.6(18)	C(12)-C(13)-H(13)	120.5(17)	N(21)-C(22)-H(22)	116.5(15)
C(52)-N(53)-C(54)	115.5(2)	N(11)-C(12)-C(13)	122.8(3)	O(33)-C(32)-N(31)	123.8(2)
C(52)-N(51)-C(56)	116.0(2)	N(11)-C(12)-C(26)	115.5(2)	O(33)-C(32)-C(24)	119.7(2)
C(66)-N(61)-C(62)	116.7(2)	C(13)-C(12)-C(26)	121.8(2)	N(31)-C(32)-C(24)	116.4(2)
N(11)-C(16)-C(15)	123.6(3)	N(21)-C(26)-C(25)	121.1(2)		
N(11)-C(16)-H(16)	117.1(17)	N(21)-C(26)-C(12)	117.1(2)		
C(15)-C(16)-H(16)	119.2(17)	C(25)-C(26)-C(12)	121.8(2)		

Tabelle A-35: Fortsetzung.

N(31)-C(34)-C(1)	114.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.3(3)	N(53)-C(52)-N(51)	127.7(3)
N(31)-C(34)-H(34A)	104.8(14)	C(4)-C(3)-H(3)	121.5(16)	N(53)-C(52)-H(52)	115.3(16)
C(1)-C(34)-H(34A)	110.4(14)	C(2)-C(3)-H(3)	118.1(16)	N(51)-C(52)-H(52)	117.0(17)
N(31)-C(34)-H(34B)	108.8(15)	C(3)-C(2)-C(1)	119.6(2)	N(61)-C(62)-C(63)	123.0(2)
C(1)-C(34)-H(34B)	107.7(14)	C(3)-C(2)-N(41)	120.8(2)	N(61)-C(62)-C(56)	116.1(2)
H(34A)-C(34)-H(34B)	111(2)	C(1)-C(2)-N(41)	119.6(2)	C(63)-C(62)-C(56)	120.9(2)
C(6)-C(1)-C(2)	118.5(2)	O(43)-C(42)-N(41)	125.6(2)	C(64)-C(63)-C(62)	118.8(3)
C(6)-C(1)-C(34)	118.5(2)	O(43)-C(42)-C(54)	120.5(2)	C(64)-C(63)-H(63)	120.2(16)
C(2)-C(1)-C(34)	123.0(2)	N(41)-C(42)-C(54)	113.8(2)	C(62)-C(63)-H(63)	121.0(16)
C(5)-C(6)-C(1)	121.8(3)	N(53)-C(54)-C(55)	122.1(2)	C(63)-C(64)-C(65)	118.8(3)
C(5)-C(6)-H(6)	122.1(15)	N(53)-C(54)-C(42)	116.9(2)	C(63)-C(64)-H(64)	121.3(18)
C(1)-C(6)-H(6)	116.0(15)	C(55)-C(54)-C(42)	121.0(2)	C(65)-C(64)-H(64)	119.7(18)
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(3)	C(54)-C(55)-C(56)	117.7(2)	C(66)-C(65)-C(64)	118.7(3)
C(6)-C(5)-H(5)	117.5(15)	C(54)-C(55)-H(55)	121.4(16)	C(66)-C(65)-H(65)	120.8(17)
C(4)-C(5)-H(5)	123.1(15)	C(56)-C(55)-H(55)	120.8(16)	C(64)-C(65)-H(65)	120.5(17)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(3)	N(51)-C(56)-C(55)	120.9(2)	N(61)-C(66)-C(65)	123.9(3)
C(3)-C(4)-H(4)	118.0(18)	N(51)-C(56)-C(62)	116.5(2)	N(61)-C(66)-H(66)	116.0(15)
C(5)-C(4)-H(4)	121.7(18)	C(55)-C(56)-C(62)	122.6(2)	C(65)-C(66)-H(66)	120.1(15)

Tabelle A-36: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in L^3 .

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(33)	52(1)	37(1)	23(1)	-2(1)	5(1)	8(1)	C(32)	26(1)	34(2)	25(2)	-1(1)	3(1)	1(1)
O(43)	46(1)	34(1)	25(1)	2(1)	4(1)	1(1)	C(34)	37(2)	31(2)	27(2)	-1(1)	8(1)	-2(1)
N(11)	30(1)	39(1)	30(1)	-4(1)	5(1)	2(1)	C(1)	33(1)	23(1)	28(1)	4(1)	8(1)	-4(1)
N(21)	30(1)	43(1)	23(1)	-4(1)	1(1)	3(1)	C(6)	41(2)	24(1)	37(2)	-2(1)	13(1)	-5(1)
N(23)	34(1)	38(1)	25(1)	-5(1)	1(1)	3(1)	C(5)	34(2)	26(2)	54(2)	1(1)	16(2)	-2(1)
N(31)	40(1)	34(1)	22(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)	C(4)	33(2)	29(2)	46(2)	6(1)	1(1)	-4(1)
N(41)	34(1)	31(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	4(1)	C(3)	38(2)	26(2)	29(2)	2(1)	4(1)	-4(1)
N(53)	46(1)	29(1)	24(1)	2(1)	4(1)	3(1)	C(2)	33(1)	23(1)	25(1)	4(1)	9(1)	-2(1)
N(51)	46(1)	30(1)	23(1)	0(1)	2(1)	4(1)	C(42)	35(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	-6(1)
N(61)	35(1)	33(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	0(1)	C(54)	35(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
C(16)	40(2)	39(2)	39(2)	-4(2)	7(1)	1(1)	C(55)	36(2)	28(2)	23(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
C(15)	34(2)	36(2)	50(2)	5(2)	6(1)	4(1)	C(56)	36(2)	21(1)	25(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(14)	39(2)	47(2)	39(2)	10(2)	4(1)	1(1)	C(52)	55(2)	30(2)	25(2)	0(1)	3(1)	7(1)
C(13)	37(2)	44(2)	29(2)	3(1)	3(1)	3(1)	C(62)	38(2)	23(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(12)	21(1)	40(2)	25(1)	-3(1)	3(1)	1(1)	C(63)	39(2)	37(2)	29(2)	-5(1)	-2(1)	5(1)
C(26)	21(1)	38(2)	24(1)	-3(1)	3(1)	1(1)	C(64)	35(2)	46(2)	39(2)	-8(1)	4(1)	11(1)
C(25)	26(1)	42(2)	22(1)	-4(1)	4(1)	2(1)	C(65)	42(2)	37(2)	28(2)	-7(1)	8(1)	1(1)
C(24)	24(1)	36(2)	24(1)	-2(1)	2(1)	1(1)	C(66)	40(2)	32(2)	21(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(22)	34(2)	39(2)	27(2)	-7(1)	1(1)	2(1)							

Tabelle A-37: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von L^3 .

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(16)	2730(40)	3496(14)	9309(18)	50(9)	H(6)	-1680(30)	8113(12)	8194(16)	30(7)
H(15)	3130(40)	2989(13)	10677(16)	34(7)	H(5)	-4750(40)	8136(12)	7423(16)	38(8)
H(14)	3200(40)	3579(13)	11953(18)	48(9)	H(4)	-5190(40)	7519(14)	6121(19)	55(9)
H(13)	2900(40)	4660(14)	11870(19)	53(9)	H(3)	-2530(40)	6930(12)	5689(17)	33(7)
H(31N)	1470(40)	7364(14)	9250(19)	50(9)	H(55)	3420(40)	6255(11)	4268(16)	30(7)
H(41N)	1740(40)	6561(14)	6863(19)	49(9)	H(52)	6340(40)	5559(13)	6788(19)	49(8)
H(25)	2440(40)	5375(12)	9140(17)	32(7)	H(63)	9520(40)	5480(12)	4545(17)	36(7)
H(22)	1920(30)	6535(12)	11568(16)	29(7)	H(64)	11070(40)	5328(13)	3242(18)	50(9)
H(34A)	1850(40)	7988(12)	8157(16)	32(7)	H(65)	9130(40)	5338(13)	1964(19)	47(9)
H(34B)	2640(40)	7383(12)	7595(16)	34(7)	H(66)	5760(40)	5586(12)	1977(17)	37(7)

A.3.6 Strukturparameter für (L²-2H)Cu (1)

Tabelle A-38: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von 1.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0	4029(1)	2500	30(1)	C(22)	-718(1)	6763(2)	3094(2)	32(1)
N(11)	-1871(1)	7290(2)	6552(2)	35(1)	C(24)	-840(1)	4760(2)	4255(2)	28(1)
N(21)	-1064(1)	7567(2)	3774(2)	31(1)	C(25)	-1205(1)	5512(2)	5009(2)	29(1)
N(23)	-573(1)	5389(2)	3310(1)	29(1)	C(26)	-1293(1)	6957(2)	4762(2)	27(1)
N(31)	-350(1)	2688(2)	3576(2)	38(1)	C(32)	-731(1)	3174(2)	4380(2)	37(1)
O(33)	-1006(1)	2522(2)	5166(2)	54(1)	C(34)	-140(3)	1154(7)	3572(6)	29(1)
C(12)	-1646(1)	7893(2)	5553(2)	27(1)	C(34A)	409(3)	1135(7)	1550(6)	32(1)
C(13)	-1710(1)	9330(2)	5285(2)	33(1)	C(1)	-151(2)	630(4)	2227(4)	37(1)
C(14)	-2027(1)	10183(2)	6059(2)	37(1)					
C(15)	-2269(1)	9580(2)	7075(2)	37(1)					
C(16)	-2172(1)	8140(2)	7280(2)	40(1)					

Tabelle A-39: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in 1.

Cu(1)-N(31)#1	1.9158(16)	N(31)-C(34)	1.511(7)	C(24)-C(25)	1.372(3)
Cu(1)-N(31)	1.9158(16)	O(33)-C(32)	1.238(2)	C(24)-C(32)	1.518(3)
Cu(1)-N(23)#1	2.0145(16)	C(12)-C(13)	1.390(3)	C(25)-C(26)	1.397(3)
Cu(1)-N(23)	2.0145(16)	C(12)-C(26)	1.480(3)	C(25)-H(25)	0.90(2)
N(11)-C(16)	1.329(3)	C(13)-C(14)	1.380(3)	C(34)-C(1)	1.512(7)
N(11)-C(12)	1.346(2)	C(13)-H(13)	0.92(2)	C(34)-H(34A)	0.9700
N(21)-C(22)	1.322(2)	C(14)-C(15)	1.378(3)	C(34)-H(34B)	0.9700
N(21)-C(26)	1.342(2)	C(14)-H(14)	0.99(3)	C(34A)-N(31)#1	1.477(7)
N(21)-N(21)#1	5.450(3)	C(15)-C(16)	1.388(3)	C(34A)-C(1)	1.516(7)
N(23)-C(22)	1.344(2)	C(15)-H(15)	0.89(3)	C(34A)-H(34C)	0.9700
N(23)-C(24)	1.351(2)	C(16)-H(16)	0.90(3)	C(34A)-H(34D)	0.9700
N(31)-C(32)	1.322(3)	C(22)-C(22)#1	3.361(4)	C(1)-H(1A)	1.07(5)
N(31)-C(34A)#1	1.477(7)	C(22)-H(22)	0.94(2)	C(1)-H(1B)	0.95(5)

Tabelle A-40: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von 1.

N(31)#1-Cu(1)-N(31)	97.15(10)	C(22)-N(23)-C(24)	116.64(17)	N(11)-C(12)-C(26)	116.66(17)
N(31)#1-Cu(1)-N(23)#1	82.80(7)	C(22)-N(23)-Cu(1)	132.10(13)	C(13)-C(12)-C(26)	120.42(16)
N(31)-Cu(1)-N(23)#1	165.69(7)	C(24)-N(23)-Cu(1)	111.25(12)	C(14)-C(13)-C(12)	119.13(19)
N(31)#1-Cu(1)-N(23)	165.69(7)	C(32)-N(31)-C(34A)#	110.8(3)	C(14)-C(13)-H(13)	123.8(14)
N(31)-Cu(1)-N(23)	82.80(7)	C(32)-N(31)-C(34)	122.0(3)	C(12)-C(13)-H(13)	117.1(14)
N(23)#1-Cu(1)-N(23)	100.78(9)	C(34A)#1-N(31)-C(34)	21.0(2)	C(15)-C(14)-C(13)	118.8(2)
C(16)-N(11)-C(12)	116.54(18)	C(32)-N(31)-Cu(1)	117.68(12)	C(15)-C(14)-H(14)	124.1(16)
C(22)-N(21)-C(26)	117.27(16)	C(34A)#1-N(31)-Cu(1)	129.5(3)	C(13)-C(14)-H(14)	117.0(16)
C(22)-N(21)-N(21)#1	36.75(11)	C(34)-N(31)-Cu(1)	120.1(3)	C(14)-C(15)-C(16)	118.0(2)
C(26)-N(21)-N(21)#1	141.79(12)	N(11)-C(12)-C(13)	122.86(18)	C(14)-C(15)-H(15)	122.8(17)
C(16)-C(15)-H(15)	119.1(17)	C(24)-C(25)-H(25)	120.8(14)	N(31)#1-C(34A)-C(1)	107.3(4)
N(11)-C(16)-C(15)	124.66(19)	C(26)-C(25)-H(25)	121.7(14)	N(31)#1-C(34A)-H(34C)	110.2
N(11)-C(16)-H(16)	115.4(17)	N(21)-C(26)-C(25)	121.15(17)	C(1)-C(34A)-H(34C)	110.2
C(15)-C(16)-H(16)	119.8(17)	N(21)-C(26)-C(12)	116.42(16)	N(31)#1-C(34A)-H(34D)	110.2
N(21)-C(22)-N(23)	125.71(17)	C(25)-C(26)-C(12)	122.43(16)	C(1)-C(34A)-H(34D)	110.2
N(21)-C(22)-C(22)#1	140.52(12)	O(33)-C(32)-N(31)	129.34(18)	H(34C)-C(34A)-H(34D)	108.5
N(23)-C(22)-C(22)#1	83.18(12)	C(33)-C(32)-C(24)	118.41(19)	C(34)-C(1)-C(34A)	116.1(3)
N(21)-C(22)-H(22)	118.7(14)	N(31)-C(32)-C(24)	112.24(16)	C(34)-C(1)-H(1A)	94.8(9)
N(23)-C(22)-H(22)	115.6(14)	N(31)-C(34)-C(1)	110.6(4)	C(34A)-C(1)-H(1A)	102.4(6)
C(22)#1-C(22)-H(22)	43.9(13)	N(31)-C(34)-H(34A)	109.5	C(34)-C(1)-H(1B)	108(3)
N(23)-C(24)-C(25)	121.52(16)	C(1)-C(34)-H(34A)	109.5	C(34A)-C(1)-H(1B)	112(3)
N(23)-C(24)-C(32)	115.45(17)	N(31)-C(34)-H(34B)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1B)	122(3)
C(25)-C(24)-C(32)	122.98(17)	C(1)-C(34)-H(34B)	109.5		
C(24)-C(25)-C(26)	117.45(16)	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.1		

Tabelle A-41: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 1.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	50(1)	15(1)	25(1)	0	7(1)	0	C(16)	53(1)	36(1)	34(1)	-3(1)	19(1)	-11(1)
N(11)	45(1)	30(1)	30(1)	-2(1)	14(1)	-11(1)	C(22)	48(1)	22(1)	28(1)	4(1)	12(1)	-1(1)
N(21)	42(1)	24(1)	28(1)	3(1)	11(1)	1(1)	C(24)	41(1)	21(1)	22(1)	2(1)	1(1)	-7(1)
N(23)	45(1)	19(1)	26(1)	1(1)	8(1)	-3(1)	C(25)	37(1)	27(1)	22(1)	3(1)	5(1)	-8(1)
N(31)	68(1)	16(1)	31(1)	3(1)	9(1)	-3(1)	C(26)	30(1)	25(1)	24(1)	0(1)	2(1)	-6(1)
O(33)	105(2)	24(1)	38(1)	2(1)	28(1)	-16(1)	C(32)	65(1)	19(1)	27(1)	1(1)	5(1)	-11(1)
C(12)	28(1)	30(1)	25(1)	2(1)	4(1)	-5(1)	C(34)	28(3)	16(2)	43(3)	10(2)	6(3)	0(2)
C(13)	35(1)	34(1)	32(1)	6(1)	10(1)	3(1)	C(34A)	45(3)	16(2)	34(2)	-3(2)	3(3)	0(3)
C(14)	39(1)	35(1)	38(1)	3(1)	10(1)	4(1)	C(1)	41(3)	16(2)	50(3)	1(2)	-11(2)	-3(1)
C(15)	41(1)	38(1)	34(1)	-7(1)	12(1)	-5(1)							

Tabelle A-42: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von 1.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(34A)	-437	584	3995	39(6)	H(25)	-1377(11)	5080(20)	5640(20)	35(6)
H(34B)	304	1056	4039	39(6)	H(14)	-2041(13)	11220(30)	5870(30)	54(8)
H(34C)	834	884	2037	39(6)	H(16)	-2290(13)	7730(30)	7980(20)	54(7)
H(34D)	377	698	718	39(6)	H(1A)	0	-420(60)	2500	92(15)
H(13)	-1525(11)	9660(20)	4600(20)	34(6)	H(1B)	-570(20)	830(50)	1760(50)	39(12)
H(22)	-562(11)	7160(20)	2390(20)	37(6)					
H(15)	-2465(13)	10080(30)	7620(30)	50(7)					

Verwendete Symmetrieoperationen: #1 -x,y,-z+1/2

A.3.7 Strukturparameter für $[(L^2-2H)_4Cu_{12}(\mu-C_2O_4)_2(\mu-OH)_4(\mu-Cl)_4Cl_4(H_2O)_2] \cdot 34.83 H_2O (5)$

Tabelle A-43: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von 5.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1A)	544(1)	-1608(1)	5024(1)	22(1)	O(1AB)	2397(1)	190(2)	7066(1)	20(1)
Cu(3A)	650(1)	1367(1)	4991(1)	20(1)	O(1CD)	1872(1)	-586(2)	3682(1)	26(1)
Cu(2A)	1985(1)	-346(1)	6746(1)	20(1)	O(2CD)	620(1)	-2492(1)	3742(1)	27(1)
Cu(1B)	2304(1)	1381(1)	4877(1)	18(1)	O(2AB)	851(1)	2220(1)	5176(1)	20(1)
Cu(3B)	2482(1)	325(1)	6628(1)	18(1)	N(11C)	2619(1)	-612(2)	4520(1)	25(1)
Cu(2B)	1176(1)	2247(1)	5043(1)	19(1)	N(21C)	2483(1)	-1018(2)	5063(1)	23(1)
Cu(1C)	2582(1)	-1751(1)	6283(1)	22(1)	N(23C)	2625(1)	-1325(2)	5799(1)	22(1)
Cu(3C)	1074(1)	-2529(1)	4393(1)	24(1)	N(31C)	3080(1)	-1440(2)	6754(1)	25(1)
Cu(2C)	2152(1)	-899(1)	4333(1)	24(1)	N(41C)	2635(1)	-2319(2)	6758(1)	28(1)
Cu(1D)	313(1)	1321(1)	3410(1)	22(1)	N(53C)	2096(1)	-2266(2)	5815(1)	21(1)
Cu(3D)	1527(1)	24(1)	3557(1)	23(1)	N(51C)	1519(1)	-2590(2)	5110(1)	22(1)
Cu(2D)	436(1)	-1634(1)	3611(1)	26(1)	N(61C)	948(1)	-3311(2)	4580(1)	25(1)
Cl(1A)	772(1)	-1560(1)	4583(1)	30(1)	N(61D)	1622(1)	664(2)	3234(1)	23(1)
Cl(2A)	1738(1)	112(1)	7133(1)	63(1)	N(53D)	1177(1)	721(2)	3404(1)	23(1)
Cl(1B)	1991(1)	348(1)	4487(1)	32(1)	N(51D)	748(1)	1216(2)	3415(1)	22(1)
Cl(2B)	1671(1)	3046(1)	5750(1)	43(1)	N(41D)	350(1)	2211(2)	3261(1)	25(1)
Cl(1C)	2216(1)	-773(1)	6213(1)	27(1)	N(31D)	-152(1)	1471(2)	3233(1)	26(1)
Cl(2C)	2239(1)	-2094(1)	4151(1)	39(1)	N(23D)	185(1)	371(2)	3442(1)	24(1)
Cl(1D)	716(1)	1336(1)	4347(1)	29(1)	N(21D)	219(1)	-763(2)	3516(1)	24(1)
Cl(2D)	0	-1558(1)	2500	49(1)	N(11D)	-43(1)	-1913(2)	3382(1)	27(1)
Cl(3)	63(1)	4001(1)	4653(1)	20(1)	N(61A)	138(1)	1664(2)	4577(1)	21(1)

Tabelle A-43: Fortsetzung.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
N(51A)	400(1)	499(2)	4813(1)	20(1)	C(1D)	-29(1)	2620(2)	3435(2)	30(1)
N(53A)	380(1)	-634(2)	4866(1)	21(1)	C(34D)	-313(1)	2105(2)	3150(2)	28(1)
N(41A)	21(1)	-1724(2)	4576(1)	25(1)	C(32D)	-338(1)	974(2)	3185(2)	28(1)
N(31A)	636(1)	-2508(2)	5234(1)	23(1)	C(24D)	-140(1)	349(2)	3319(2)	25(1)
N(23A)	1066(1)	-1523(2)	5708(1)	22(1)	C(22D)	355(1)	-186(2)	3545(2)	26(1)
N(21A)	1614(1)	-1058(2)	6383(1)	21(1)	C(25D)	-286(1)	-220(2)	3311(2)	29(1)
N(11A)	2251(1)	-1046(2)	7246(1)	20(1)	C(26D)	-108(1)	-786(2)	3391(2)	26(1)
N(11B)	946(1)	3019(2)	4610(1)	19(1)	C(12D)	-253(1)	-1434(2)	3323(2)	27(1)
N(21B)	1438(1)	2246(2)	4782(1)	19(1)	C(13D)	-587(1)	-1551(3)	3181(2)	38(1)
N(23B)	1859(1)	1875(2)	4713(1)	19(1)	C(14D)	-712(1)	-2183(3)	3078(2)	44(1)
N(31B)	2154(1)	1891(2)	4313(1)	21(1)	C(15D)	-506(1)	-2663(2)	3115(2)	38(1)
N(41B)	2792(1)	1265(2)	5114(1)	22(1)	C(16D)	-165(1)	-2515(2)	3280(2)	31(1)
N(53B)	2551(1)	982(2)	5567(1)	19(1)	C(66A)	29(1)	2274(2)	4461(2)	25(1)
N(51B)	2637(1)	576(2)	6246(1)	19(1)	C(65A)	-336(1)	2435(2)	4123(2)	31(1)
N(61B)	3014(1)	230(2)	7153(1)	20(1)	C(64A)	-587(1)	1951(2)	3901(2)	32(1)
O(33C)	3546(1)	-1027(2)	6816(1)	50(1)	C(63A)	-477(1)	1316(2)	4029(2)	29(1)
O(43C)	2428(1)	-3270(2)	6826(1)	46(1)	C(62A)	-113(1)	1190(2)	4366(2)	22(1)
O(43D)	621(1)	2859(2)	3061(1)	33(1)	C(56A)	39(1)	537(2)	4522(2)	23(1)
O(33D)	-650(1)	972(2)	3047(2)	43(1)	C(52A)	553(1)	-82(2)	4962(2)	22(1)
O(43A)	-512(1)	-1201(2)	4237(1)	43(1)	C(55A)	-162(1)	-15(2)	4394(2)	27(1)
O(33A)	1039(1)	-3204(1)	5857(1)	37(1)	C(54A)	18(1)	-595(2)	4579(2)	24(1)
O(33B)	1767(1)	2686(1)	3768(1)	26(1)	C(42A)	-184(1)	-1220(2)	4453(2)	29(1)
O(43B)	3361(1)	899(2)	5763(1)	28(1)	C(44A)	-163(1)	-2350(2)	4401(2)	32(1)
O(11)	1286(1)	-566(1)	3684(1)	30(1)	C(1A)	72(1)	-2858(2)	4438(2)	33(1)
O(8)	1743(1)	-1194(1)	4272(1)	26(1)	C(34A)	382(1)	-3047(2)	4958(2)	27(1)
O(10)	837(1)	-1237(1)	3701(1)	27(1)	C(32A)	939(1)	-2662(2)	5658(2)	25(1)
O(9)	1302(1)	-1821(1)	4326(1)	26(1)	C(24A)	1188(1)	-2101(2)	5927(2)	23(1)
O(4)	1653(1)	239(1)	6200(1)	24(1)	C(22A)	1289(1)	-1025(2)	5944(2)	25(1)
O(7)	2020(1)	777(1)	6139(1)	21(1)	C(25A)	1520(1)	-2177(2)	6382(2)	25(1)
O(5)	1106(1)	947(1)	5501(1)	22(1)	C(26A)	1730(1)	-1633(2)	6612(2)	21(1)
O(6)	1478(1)	1527(1)	5472(1)	21(1)	C(12A)	2084(1)	-1620(2)	7111(2)	21(1)
O(3C)	1353(1)	-3206(2)	4173(2)	55(1)	C(13A)	2222(1)	-2135(2)	7425(2)	29(1)
O(3D)	1066(2)	-496(4)	2740(2)	108(2)	C(14A)	2542(1)	-2047(2)	7899(2)	34(1)
C(16C)	2665(1)	-445(2)	4209(2)	30(1)	C(15A)	2713(1)	-1464(2)	8035(2)	30(1)
C(15C)	2993(1)	-221(2)	4369(2)	34(1)	C(16A)	2558(1)	-970(2)	7694(2)	24(1)
C(14C)	3279(1)	-170(2)	4858(2)	34(1)	C(16B)	723(1)	3424(2)	4586(2)	22(1)
C(13C)	3236(1)	-364(2)	5181(2)	30(1)	C(15B)	605(1)	3988(2)	4317(2)	26(1)
C(12C)	2901(1)	-578(2)	5000(2)	24(1)	C(14B)	725(1)	4144(2)	4074(2)	32(1)
C(26C)	2825(1)	-809(2)	5310(2)	22(1)	C(13B)	954(1)	3719(2)	4097(2)	30(1)
C(22C)	2398(1)	-1261(2)	5319(2)	24(1)	C(12B)	1057(1)	3164(2)	4363(1)	20(1)
C(25C)	3071(1)	-839(2)	5809(2)	26(1)	C(26B)	1318(1)	2696(2)	4439(1)	18(1)
C(24C)	2964(1)	-1113(2)	6042(2)	23(1)	C(22B)	1700(1)	1854(2)	4902(1)	20(1)
C(32C)	3224(1)	-1200(2)	6585(2)	31(1)	C(25B)	1445(1)	2715(2)	4193(1)	20(1)
C(34C)	3326(1)	-1521(3)	7285(2)	35(1)	C(24B)	1722(1)	2300(2)	4345(1)	19(1)
C(1C)	3125(1)	-1663(2)	7460(2)	32(1)	C(32B)	1890(1)	2305(2)	4118(1)	20(1)
C(44C)	2935(1)	-2307(2)	7286(2)	37(1)	C(34B)	2319(1)	1864(2)	4092(2)	24(1)
C(42C)	2415(1)	-2805(2)	6594(2)	30(1)	C(1B)	2573(1)	1297(2)	4278(2)	25(1)
C(54C)	2097(1)	-2761(2)	6060(2)	25(1)	C(44B)	2895(1)	1360(2)	4816(2)	26(1)
C(52C)	1802(1)	-2199(2)	5348(2)	23(1)	C(42B)	3041(1)	1031(2)	5553(2)	21(1)
C(55C)	1812(1)	-3186(2)	5836(2)	26(1)	C(54B)	2907(1)	898(2)	5818(1)	18(1)
C(56C)	1521(1)	-3091(2)	5348(2)	22(1)	C(52B)	2432(1)	792(2)	5791(1)	20(1)
C(62C)	1197(1)	-3503(2)	5046(2)	23(1)	C(55B)	3137(1)	675(2)	6291(2)	21(1)
C(63C)	1151(1)	-4053(2)	5214(2)	29(1)	C(56B)	2997(1)	539(2)	6508(1)	19(1)
C(64C)	844(1)	-4417(2)	4896(2)	31(1)	C(62B)	3211(1)	362(2)	7022(1)	19(1)
C(65C)	590(1)	-4219(2)	4420(2)	32(1)	C(63B)	3583(1)	359(2)	7354(2)	27(1)
C(66C)	650(1)	-3663(2)	4276(2)	30(1)	C(64B)	3757(1)	215(2)	7836(2)	30(1)
C(66D)	1839(1)	581(2)	3140(2)	28(1)	C(65B)	3560(1)	73(2)	7971(2)	29(1)
C(65D)	1865(1)	1027(2)	2880(2)	32(1)	C(66B)	3185(1)	89(2)	7617(2)	25(1)
C(64D)	1656(1)	1570(2)	2705(2)	28(1)	C(4)	1425(1)	-1014(2)	3988(2)	22(1)
C(63D)	1423(1)	1663(2)	2798(2)	27(1)	C(5)	1160(1)	-1395(2)	4006(2)	21(1)
C(62D)	1417(1)	1200(2)	3070(2)	23(1)	C(2)	1722(1)	659(2)	6028(1)	18(1)
C(56D)	1187(1)	1246(2)	3193(2)	22(1)	C(3)	1404(1)	1089(2)	5626(1)	18(1)
C(52D)	960(1)	727(2)	3506(2)	25(1)	O(1W)	2039(1)	-2709(2)	4773(2)	47(1)
C(55D)	992(1)	1787(2)	3118(2)	23(1)	O(2W)	2250(1)	2025(2)	6101(1)	37(1)
C(54D)	774(1)	1753(2)	3230(2)	22(1)	O(3W)	756(1)	-4393(2)	5829(2)	51(1)
C(42D)	563(1)	2330(2)	3174(2)	25(1)	O(4W)	1142(1)	3340(2)	2993(2)	53(1)
C(44D)	146(1)	2766(2)	3222(2)	32(1)	O(5W)	3120(1)	202(2)	8502(2)	47(1)

Tabelle A-43: Fortsetzung.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(6W)	-919(1)	3191(2)	2950(2)	72(1)	O(28W)	1502(7)	494(8)	4761(10)	97(8)
O(7W)	851(1)	-5613(2)	5640(2)	60(1)	O(29W)	1281(7)	-4(12)	4432(6)	94(8)
O(8W)	-45(1)	-4518(2)	4482(2)	63(1)	O(30W)	-1074(1)	-2107(3)	3735(3)	83(2)
O(9W)	4241(1)	-762(3)	7689(2)	85(2)	O(31W)	3285(1)	-3010(3)	8542(2)	60(2)
O(10W)	2681(2)	-3571(2)	7748(2)	69(2)	O(32W)	1500(2)	1826(4)	8091(3)	145(5)
O(11W)	378(1)	4114(2)	2773(2)	80(2)	O(33W)	1439(2)	1413(4)	7224(4)	135(4)
O(12W)	1441(1)	4446(2)	5715(2)	60(1)	O(34W)	1451(6)	1111(12)	7682(9)	43(7)
O(13W)	2588(1)	-4567(2)	6872(2)	54(1)	O(35W)	1261(7)	1204(13)	6647(10)	54(8)
O(14W)	1065(2)	4784(3)	3426(2)	93(2)	O(36W)	3493(2)	-2683(4)	8619(3)	20(3)
O(15W)	-1079(2)	33(3)	2921(2)	95(2)	O(37W)	895(2)	-4290(3)	3753(3)	78(2)
O(16W)	4406(2)	-959(3)	8553(2)	107(2)	O(38W)	3869(2)	-2180(4)	6794(2)	86(2)
O(17W)	987(2)	-6626(3)	6299(2)	102(2)	O(39W)	139(2)	-4059(5)	3095(3)	113(3)
O(18W)	2010(1)	3063(2)	3259(1)	37(1)	O(40W)	1000(4)	-3824(7)	3369(5)	38(4)
O(19W)	-972(1)	-131(3)	3910(2)	67(1)	O(41W)	503(6)	-4650(10)	3270(8)	71(6)
O(20W)	479(1)	-314(3)	2738(2)	67(1)	O(42W)	-135(9)	-3927(15)	2738(13)	44(8)
O(21W)	1381(2)	-469(3)	5225(2)	81(2)	O(43W)	1666(2)	-3711(2)	6666(2)	54(2)
O(22W)	1562(1)	3079(2)	2258(2)	65(1)	O(44W)	1868(6)	-3598(8)	6979(8)	23(6)
O(23W)	0	743(3)	2500	56(2)	O(45W)	444(2)	-2806(4)	2833(2)	112(4)
O(24W)	-403(2)	4110(4)	3493(2)	54(3)	O(46W)	0	-3498(14)	2500	36(9)
O(25W)	-337(3)	4198(6)	3715(5)	81(4)	O(47W)	280(5)	4786(5)	2014(5)	105(4)
O(26W)	128(2)	3943(4)	4777(2)	1(2)	O(48W)	89(5)	4693(6)	1901(5)	24(5)
O(27W)	1261(9)	320(10)	4533(10)	92(8)					

Tabelle A-44: Bindungslängen [Å] (mit Standardabweichungen) in 5.

Cu(1A)-N(31A)	1.955(3)	Cu(2B)-Cl(1D)	2.7548(11)	Cu(2D)-Cl(1A)	2.7465(12)
Cu(1A)-N(41A)	1.959(4)	Cu(1C)-N(41C)	1.956(4)	N(11C)-C(16C)	1.332(6)
Cu(1A)-N(23A)	2.106(3)	Cu(1C)-N(31C)	1.964(4)	N(11C)-C(12C)	1.341(6)
Cu(1A)-N(53A)	2.112(3)	Cu(1C)-N(23C)	2.089(4)	N(11C)-N(61C)	10.031(5)
Cu(1A)-Cl(1A)	2.4753(12)	Cu(1C)-N(53C)	2.101(3)	N(21C)-C(22C)	1.332(5)
Cu(1A)-Cu(2A)	6.1755(7)	Cu(1C)-Cl(1C)	2.6058(11)	N(21C)-C(26C)	1.357(5)
Cu(1A)-Cu(3A)	6.2021(7)	Cu(1C)-Cu(2C)	6.1640(8)	N(23C)-C(22C)	1.326(5)
Cu(1A)-Cu(1B)	10.9066(8)	Cu(1C)-Cu(3C)	6.1707(7)	N(23C)-C(24C)	1.350(5)
Cu(3A)-O(2AB)	1.922(3)	Cu(1C)-Cu(1D)	11.0265(8)	N(31C)-C(32C)	1.297(6)
Cu(3A)-O(5)	1.944(3)	Cu(3C)-O(2CD)	1.916(3)	N(31C)-C(34C)	1.467(6)
Cu(3A)-N(61A)	2.001(3)	Cu(3C)-O(9)	1.953(3)	N(41C)-C(42C)	1.302(6)
Cu(3A)-N(51A)	2.033(3)	Cu(3C)-N(61C)	2.004(4)	N(41C)-C(44C)	1.467(6)
Cu(3A)-Cl(1D)	2.5547(12)	Cu(3C)-N(51C)	2.031(4)	N(53C)-C(52C)	1.333(5)
Cu(3A)-Cu(2B)	3.0622(7)	Cu(3C)-O(3C)	2.429(4)	N(53C)-C(54C)	1.355(5)
Cu(3A)-Cu(2A)	6.4483(7)	Cu(3C)-Cu(2D)	3.1121(7)	N(51C)-C(52C)	1.326(5)
Cu(2A)-O(1AB)	1.898(3)	Cu(3C)-Cu(2C)	6.3903(7)	N(51C)-C(56C)	1.348(5)
Cu(2A)-O(4)	1.956(3)	Cu(2C)-O(1CD)	1.906(3)	N(61C)-C(66C)	1.334(6)
Cu(2A)-N(11A)	2.002(3)	Cu(2C)-O(8)	1.963(3)	N(61C)-C(62C)	1.346(6)
Cu(2A)-N(21A)	2.024(3)	Cu(2C)-N(11C)	2.005(4)	N(61D)-C(66D)	1.322(6)
Cu(2A)-Cl(2A)	2.5553(19)	Cu(2C)-N(21C)	2.023(4)	N(61D)-C(62D)	1.349(5)
Cu(2A)-Cu(3B)	3.0658(7)	Cu(2C)-Cl(2C)	2.6719(13)	N(61D)-N(11D)	10.051(5)
Cu(1B)-N(41B)	1.957(4)	Cu(2C)-Cu(3D)	3.1159(7)	N(53D)-C(52D)	1.333(6)
Cu(1B)-N(31B)	1.966(3)	Cu(1D)-N(31D)	1.947(4)	N(53D)-C(56D)	1.349(5)
Cu(1B)-N(53B)	2.108(3)	Cu(1D)-N(41D)	1.964(4)	N(51D)-C(52D)	1.331(5)
Cu(1B)-N(23B)	2.115(3)	Cu(1D)-N(23D)	2.096(4)	N(51D)-C(54D)	1.347(5)
Cu(1B)-Cl(1B)	2.4740(12)	Cu(1D)-N(51D)	2.127(4)	N(41D)-C(42D)	1.298(6)
Cu(1B)-Cu(2B)	6.1988(7)	Cu(1D)-Cl(1D)	2.5826(11)	N(41D)-C(44D)	1.466(5)
Cu(1B)-Cu(3B)	6.2060(7)	Cu(1D)-Cu(2D)	6.1570(8)	N(31D)-C(32D)	1.310(6)
Cu(3B)-O(1AB)	1.903(3)	Cu(1D)-Cu(3D)	6.2238(8)	N(31D)-C(34D)	1.461(5)
Cu(3B)-O(7)	1.979(3)	Cu(3D)-O(1CD)	1.912(3)	N(23D)-C(22D)	1.328(5)
Cu(3B)-N(61B)	1.994(3)	Cu(3D)-O(11)	1.954(3)	N(23D)-C(24D)	1.345(6)
Cu(3B)-N(51B)	2.034(3)	Cu(3D)-N(61D)	2.012(3)	N(21D)-C(22D)	1.339(5)
Cu(3B)-Cl(1C)	2.5682(11)	Cu(3D)-N(53D)	2.026(4)	N(21D)-C(26D)	1.350(6)
Cu(3B)-Cu(2B)	6.4749(7)	Cu(3D)-Cl(1B)	2.6402(13)	N(11D)-C(16D)	1.329(6)
Cu(2B)-O(2AB)	1.939(3)	Cu(3D)-Cu(2D)	6.4636(8)	N(11D)-C(12D)	1.342(6)
Cu(2B)-O(6)	1.961(3)	Cu(2D)-O(2CD)	1.911(3)	N(61A)-C(66A)	1.331(5)
Cu(2B)-N(11B)	1.997(3)	Cu(2D)-O(10)	1.950(3)	N(61A)-C(62A)	1.357(5)
Cu(2B)-N(21B)	2.031(3)	Cu(2D)-N(11D)	1.999(4)	N(61A)-N(11A)	10.083(5)
Cu(2B)-Cl(2B)	2.6608(14)	Cu(2D)-N(21D)	2.008(4)	N(51A)-C(52A)	1.333(5)

Tabelle A-44: Fortsetzung.

N(51A)-C(56A)	1.345(5)	O(7)-C(2)	1.259(5)	C(44A)-C(1A)	1.501(7)
N(53A)-C(52A)	1.329(5)	O(7)-O(6)	2.634(4)	C(1A)-C(34A)	1.508(6)
N(53A)-C(54A)	1.352(5)	O(5)-C(3)	1.250(5)	C(32A)-C(24A)	1.498(6)
N(41A)-C(42A)	1.309(6)	O(5)-O(6)	2.244(4)	C(24A)-C(25A)	1.374(6)
N(41A)-C(44A)	1.467(5)	O(6)-C(3)	1.239(5)	C(25A)-C(26A)	1.381(6)
N(31A)-C(32A)	1.301(6)	C(16C)-C(15C)	1.384(7)	C(26A)-C(12A)	1.479(6)
N(31A)-C(34A)	1.476(5)	C(15C)-C(14C)	1.369(7)	C(12A)-C(13A)	1.373(6)
N(23A)-C(22A)	1.333(5)	C(14C)-C(13C)	1.376(7)	C(13A)-C(14A)	1.388(7)
N(23A)-C(24A)	1.344(5)	C(13C)-C(12C)	1.384(6)	C(14A)-C(15A)	1.366(7)
N(21A)-C(22A)	1.329(5)	C(12C)-C(26C)	1.474(6)	C(15A)-C(16A)	1.390(6)
N(21A)-C(26A)	1.347(5)	C(26C)-C(25C)	1.370(6)	C(16B)-C(15B)	1.386(6)
N(11A)-C(16A)	1.318(5)	C(25C)-C(24C)	1.376(6)	C(15B)-C(14B)	1.377(7)
N(11A)-C(12A)	1.344(5)	C(24C)-C(32C)	1.501(6)	C(14B)-C(13B)	1.385(6)
N(11B)-C(16B)	1.335(5)	C(34C)-C(1C)	1.503(7)	C(13B)-C(12B)	1.369(6)
N(11B)-C(12B)	1.350(5)	C(1C)-C(44C)	1.511(7)	C(12B)-C(26B)	1.480(5)
N(11B)-N(61B)	9.964(5)	C(42C)-C(54C)	1.498(6)	C(26B)-C(25B)	1.382(6)
N(21B)-C(22B)	1.331(5)	C(54C)-C(55C)	1.381(6)	C(25B)-C(24B)	1.380(6)
N(21B)-C(26B)	1.342(5)	C(55C)-C(56C)	1.381(6)	C(24B)-C(32B)	1.493(6)
N(23B)-C(22B)	1.328(5)	C(56C)-C(62C)	1.476(6)	C(34B)-C(1B)	1.516(6)
N(23B)-C(24B)	1.356(5)	C(62C)-C(63C)	1.379(6)	C(1B)-C(44B)	1.514(6)
N(31B)-C(32B)	1.313(5)	C(63C)-C(64C)	1.378(6)	C(42B)-C(54B)	1.496(6)
N(31B)-C(34B)	1.457(5)	C(64C)-C(65C)	1.374(7)	C(54B)-C(55B)	1.376(6)
N(41B)-C(42B)	1.313(5)	C(65C)-C(66C)	1.377(6)	C(55B)-C(56B)	1.368(6)
N(41B)-C(44B)	1.474(5)	C(66D)-C(65D)	1.381(6)	C(56B)-C(62B)	1.468(5)
N(53B)-C(52B)	1.329(5)	C(65D)-C(64D)	1.367(7)	C(62B)-C(63B)	1.382(6)
N(53B)-C(54B)	1.351(5)	C(64D)-C(63D)	1.395(7)	C(63B)-C(64B)	1.384(6)
N(51B)-C(52B)	1.328(5)	C(63D)-C(62D)	1.389(6)	C(64B)-C(65B)	1.370(7)
N(51B)-C(56B)	1.350(5)	C(62D)-C(56D)	1.460(6)	C(65B)-C(66B)	1.396(6)
N(61B)-C(66B)	1.331(5)	C(56D)-C(55D)	1.384(6)	C(4)-C(5)	1.558(6)
N(61B)-C(62B)	1.350(5)	C(55D)-C(54D)	1.367(6)	C(4)-C(2)	7.393(6)
O(33C)-C(32C)	1.261(6)	C(54D)-C(42D)	1.506(6)	C(4)-C(3)	7.416(6)
O(43C)-C(42C)	1.252(5)	C(44D)-C(1D)	1.507(7)	C(5)-C(2)	7.279(6)
O(43D)-C(42D)	1.266(5)	C(1D)-C(34D)	1.508(6)	C(5)-C(3)	7.295(6)
O(33D)-C(32D)	1.260(6)	C(32D)-C(24D)	1.498(6)	C(2)-C(3)	1.543(5)
O(43A)-C(42A)	1.248(6)	C(24D)-C(25D)	1.371(6)	O(24W)-O(25W)	0.668(12)
O(33A)-C(32A)	1.251(5)	C(25D)-C(26D)	1.378(6)	O(27W)-O(29W)	0.80(3)
O(33B)-C(32B)	1.264(5)	C(26D)-C(12D)	1.466(6)	O(27W)-O(28W)	0.97(3)
O(43B)-C(42B)	1.250(5)	C(12D)-C(13D)	1.378(7)	O(28W)-O(29W)	1.41(3)
O(11)-C(4)	1.249(5)	C(13D)-C(14D)	1.392(7)	O(31W)-O(36W)	1.097(9)
O(11)-O(8)	2.243(4)	C(14D)-C(15D)	1.359(8)	O(33W)-O(35W)	1.71(3)
O(11)-O(10)	2.635(4)	C(15D)-C(16D)	1.389(7)	O(33W)-O(34W)	1.74(3)
O(8)-C(4)	1.238(5)	C(66A)-C(65A)	1.397(6)	O(37W)-O(41W)	1.71(2)
O(8)-O(9)	2.636(4)	C(65A)-C(64A)	1.370(7)	O(39W)-O(42W)	1.13(3)
O(10)-C(5)	1.246(5)	C(64A)-C(63A)	1.385(7)	O(42W)-O(46W)	1.65(4)
O(10)-O(9)	2.248(4)	C(63A)-C(62A)	1.379(6)	O(43W)-O(44W)	0.926(19)
O(9)-C(5)	1.247(5)	C(62A)-C(56A)	1.471(6)	O(46W)-O(42W)#1	1.65(4)
O(4)-C(2)	1.240(5)	C(56A)-C(55A)	1.379(6)	O(47W)-O(48W)	0.760(12)
O(4)-O(7)	2.244(4)	C(55A)-C(54A)	1.380(6)		
O(4)-O(5)	2.628(4)	C(54A)-C(42A)	1.509(6)		

Tabelle A-45: Bindungswinkel [°] (mit Standardabweichungen) von 5.

N(31A)-Cu(1A)-N(41A)	92.83(15)	N(53A)-Cu(1A)-Cu(2A)	81.43(9)	Cu(2A)-Cu(1A)-Cu(1B)	52.330(7)
N(31A)-Cu(1A)-N(23A)	80.12(14)	Cl(1A)-Cu(1A)-Cu(2A)	86.28(3)	Cu(3A)-Cu(1A)-Cu(1B)	49.822(7)
N(41A)-Cu(1A)-N(23A)	156.05(15)	N(31A)-Cu(1A)-Cu(3A)	163.25(11)	O(2AB)-Cu(3A)-O(5)	94.11(12)
N(31A)-Cu(1A)-N(53A)	165.97(15)	N(41A)-Cu(1A)-Cu(3A)	100.79(10)	O(2AB)-Cu(3A)-N(61A)	94.87(13)
N(41A)-Cu(1A)-N(53A)	80.29(14)	N(23A)-Cu(1A)-Cu(3A)	83.51(9)	O(5)-Cu(3A)-N(61A)	162.09(13)
N(23A)-Cu(1A)-N(53A)	101.25(13)	N(53A)-Cu(1A)-Cu(3A)	20.65(9)	O(2AB)-Cu(3A)-N(51A)	173.38(13)
N(31A)-Cu(1A)-Cl(1A)	101.62(11)	Cl(1A)-Cu(1A)-Cu(3A)	82.53(3)	O(5)-Cu(3A)-N(51A)	89.12(13)
N(41A)-Cu(1A)-Cl(1A)	111.48(12)	Cu(2A)-Cu(1A)-Cu(3A)	62.794(8)	N(61A)-Cu(3A)-N(51A)	80.50(14)
N(23A)-Cu(1A)-Cl(1A)	92.41(10)	N(31A)-Cu(1A)-Cu(1B)	124.95(11)	O(2AB)-Cu(3A)-Cl(1D)	89.93(10)
N(53A)-Cu(1A)-Cl(1A)	92.30(10)	N(41A)-Cu(1A)-Cu(1B)	132.68(11)	O(5)-Cu(3A)-Cl(1D)	95.95(9)
N(31A)-Cu(1A)-Cu(2A)	101.03(10)	N(23A)-Cu(1A)-Cu(1B)	67.50(9)	N(61A)-Cu(3A)-Cl(1D)	99.53(10)
N(41A)-Cu(1A)-Cu(2A)	154.89(11)	N(53A)-Cu(1A)-Cu(1B)	67.47(9)	N(51A)-Cu(3A)-Cl(1D)	95.49(10)
N(23A)-Cu(1A)-Cu(2A)	21.01(9)	Cl(1A)-Cu(1A)-Cu(1B)	40.83(3)	O(2AB)-Cu(3A)-Cu(2B)	37.71(9)

Tabelle A-45: Fortsetzung.

O(5)-Cu(3A)-Cu(2B)	79.02(8)	N(53B)-Cu(1B)-Cu(1A)	65.25(9)	Cu(1B)-Cu(2B)-Cu(3B)	58.590(8)
N(61A)-Cu(3A)-Cu(2B)	117.01(10)	N(23B)-Cu(1B)-Cu(1A)	65.55(9)	N(41C)-Cu(1C)-N(31C)	93.33(16)
N(51A)-Cu(3A)-Cu(2B)	148.88(10)	Cl(1B)-Cu(1B)-Cu(1A)	47.07(3)	N(41C)-Cu(1C)-N(23C)	164.23(15)
Cl(1D)-Cu(3A)-Cu(2B)	57.90(3)	Cu(2B)-Cu(1B)-Cu(1A)	51.540(7)	N(31C)-Cu(1C)-N(23C)	80.88(14)
O(2AB)-Cu(3A)-Cu(1A)	160.10(9)	Cu(3B)-Cu(1B)-Cu(1A)	48.648(6)	N(41C)-Cu(1C)-N(53C)	80.47(14)
O(5)-Cu(3A)-Cu(1A)	66.02(8)	O(1AB)-Cu(3B)-O(7)	94.03(12)	N(31C)-Cu(1C)-N(53C)	168.65(14)
N(61A)-Cu(3A)-Cu(1A)	103.99(10)	O(1AB)-Cu(3B)-N(61B)	93.00(13)	N(23C)-Cu(1C)-N(53C)	102.59(13)
N(51A)-Cu(3A)-Cu(1A)	23.54(9)	O(7)-Cu(3B)-N(61B)	157.03(13)	N(41C)-Cu(1C)-Cu(1C)	104.14(12)
Cl(1D)-Cu(3A)-Cu(1A)	93.11(3)	O(1AB)-Cu(3B)-N(51B)	170.38(13)	N(31C)-Cu(1C)-Cl(1C)	102.40(11)
Cu(2B)-Cu(3A)-Cu(1A)	132.039(16)	O(7)-Cu(3B)-N(51B)	89.22(12)	N(23C)-Cu(1C)-Cl(1C)	91.46(10)
O(2AB)-Cu(3A)-Cu(2A)	101.78(9)	N(61B)-Cu(3B)-N(51B)	80.68(14)	N(53C)-Cu(1C)-Cl(1C)	88.40(10)
O(5)-Cu(3A)-Cu(2A)	10.92(8)	O(1AB)-Cu(3B)-Cl(1C)	93.09(10)	N(41C)-Cu(1C)-Cu(2C)	158.31(11)
N(61A)-Cu(3A)-Cu(2A)	151.41(10)	O(7)-Cu(3B)-Cl(1C)	92.80(9)	N(31C)-Cu(1C)-Cu(2C)	101.72(11)
N(51A)-Cu(3A)-Cu(2A)	80.68(9)	N(61B)-Cu(3B)-Cl(1C)	108.62(10)	N(23C)-Cu(1C)-Cu(2C)	20.86(9)
Cl(1D)-Cu(3A)-Cu(2A)	103.53(3)	N(51B)-Cu(3B)-Cl(1C)	95.80(10)	N(53C)-Cu(1C)-Cu(2C)	81.94(9)
Cu(2B)-Cu(3A)-Cu(2A)	89.766(14)	O(1AB)-Cu(3B)-Cu(2A)	36.20(9)	Cl(1C)-Cu(1C)-Cu(2C)	87.92(3)
Cu(1A)-Cu(3A)-Cu(2A)	58.402(8)	O(7)-Cu(3B)-Cu(2A)	77.86(8)	N(41C)-Cu(1C)-Cu(3C)	101.16(11)
O(1AB)-Cu(2A)-O(4)	96.10(12)	N(61B)-Cu(3B)-Cu(2A)	119.09(10)	N(31C)-Cu(1C)-Cu(3C)	163.83(11)
O(1AB)-Cu(2A)-N(11A)	93.81(13)	N(51B)-Cu(3B)-Cu(2A)	153.32(10)	N(23C)-Cu(1C)-Cu(3C)	83.27(9)
O(4)-Cu(2A)-N(11A)	170.09(13)	Cl(1C)-Cu(3B)-Cu(2A)	62.14(3)	N(53C)-Cu(1C)-Cu(3C)	20.82(9)
O(1AB)-Cu(2A)-N(21A)	166.15(15)	O(1AB)-Cu(3B)-Cu(1B)	160.11(9)	Cl(1C)-Cu(1C)-Cu(3C)	81.12(3)
O(4)-Cu(2A)-N(21A)	89.71(12)	O(7)-Cu(3B)-Cu(1B)	66.52(8)	Cu(2C)-Cu(1C)-Cu(3C)	62.405(9)
N(11A)-Cu(2A)-N(21A)	80.57(13)	N(61B)-Cu(3B)-Cu(1B)	103.54(10)	N(41C)-Cu(1C)-Cu(1D)	130.64(12)
O(1AB)-Cu(2A)-Cl(2A)	98.14(11)	N(51B)-Cu(3B)-Cu(1B)	23.17(9)	N(31C)-Cu(1C)-Cu(1D)	123.13(11)
O(4)-Cu(2A)-Cl(2A)	86.80(10)	Cl(1C)-Cu(3B)-Cu(1B)	92.02(3)	N(23C)-Cu(1C)-Cu(1D)	63.56(9)
N(11A)-Cu(2A)-Cl(2A)	92.02(11)	Cu(2A)-Cu(3B)-Cu(1B)	134.892(16)	N(53C)-Cu(1C)-Cu(1D)	67.53(9)
N(21A)-Cu(2A)-Cl(2A)	94.72(11)	O(1AB)-Cu(3B)-Cu(2B)	101.65(9)	Cl(1C)-Cu(1C)-Cu(1D)	41.57(3)
O(1AB)-Cu(2A)-Cu(3B)	36.31(9)	O(7)-Cu(3B)-Cu(2B)	11.88(8)	Cu(2C)-Cu(1C)-Cu(1D)	51.094(7)
O(4)-Cu(2A)-Cu(3B)	77.92(9)	N(61B)-Cu(3B)-Cu(2B)	145.79(9)	Cu(3C)-Cu(1C)-Cu(1D)	50.478(7)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(3B)	110.34(10)	N(51B)-Cu(3B)-Cu(2B)	80.22(9)	O(2CD)-Cu(3C)-O(9)	96.63(13)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(3B)	134.41(10)	Cl(1C)-Cu(3B)-Cu(2B)	101.33(3)	O(2CD)-Cu(3C)-N(61C)	94.74(14)
Cl(2A)-Cu(2A)-Cu(3B)	127.51(5)	Cu(2A)-Cu(3B)-Cu(2B)	89.239(14)	O(9)-Cu(3C)-N(61C)	167.79(14)
O(1AB)-Cu(2A)-Cu(1A)	157.69(9)	Cu(1B)-Cu(3B)-Cu(2B)	58.482(8)	O(2CD)-Cu(3C)-N(51C)	172.99(15)
O(4)-Cu(2A)-Cu(1A)	66.03(8)	O(2AB)-Cu(2B)-O(6)	95.74(12)	O(9)-Cu(3C)-N(51C)	88.84(13)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(1A)	104.28(10)	O(2AB)-Cu(2B)-N(11B)	94.78(13)	N(61C)-Cu(3C)-N(51C)	80.18(14)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(1A)	23.71(9)	O(6)-Cu(2B)-N(11B)	169.05(13)	O(2CD)-Cu(3C)-O(3C)	93.92(15)
Cl(2A)-Cu(2A)-Cu(1A)	94.21(4)	O(2AB)-Cu(2B)-N(21B)	170.06(13)	O(9)-Cu(3C)-O(3C)	84.54(14)
Cu(3B)-Cu(2A)-Cu(1A)	122.765(16)	O(6)-Cu(2B)-N(21B)	89.26(12)	N(61C)-Cu(3C)-O(3C)	90.27(15)
O(1AB)-Cu(2A)-Cu(3A)	105.72(9)	N(11B)-Cu(2B)-N(21B)	80.81(13)	N(51C)-Cu(3C)-O(3C)	90.95(15)
O(4)-Cu(2A)-Cu(3A)	12.19(9)	O(2AB)-Cu(2B)-Cl(2B)	99.18(10)	O(2CD)-Cu(3C)-Cu(2D)	35.55(9)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(3A)	159.14(10)	O(6)-Cu(2B)-Cl(2B)	88.23(9)	O(9)-Cu(3C)-Cu(2D)	75.78(9)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(3A)	81.89(9)	N(11B)-Cu(2B)-Cl(2B)	87.10(10)	N(61C)-Cu(3C)-Cu(2D)	116.32(11)
Cl(2A)-Cu(2A)-Cu(3A)	78.23(4)	N(21B)-Cu(2B)-Cl(2B)	89.53(10)	N(51C)-Cu(3C)-Cu(2D)	143.53(10)
Cu(3B)-Cu(2A)-Cu(3A)	90.049(14)	O(2AB)-Cu(2B)-Cl(1D)	83.88(9)	O(3C)-Cu(3C)-Cu(2D)	119.52(12)
Cu(1A)-Cu(2A)-Cu(3A)	58.804(8)	O(6)-Cu(2B)-Cl(1D)	86.91(9)	O(2CD)-Cu(3C)-Cu(1C)	160.66(9)
N(41B)-Cu(1B)-N(31B)	92.54(14)	N(11B)-Cu(2B)-Cl(1D)	97.24(10)	O(9)-Cu(3C)-Cu(1C)	64.73(9)
N(41B)-Cu(1B)-N(53B)	80.61(14)	N(21B)-Cu(2B)-Cl(1D)	87.83(10)	N(61C)-Cu(3C)-Cu(1C)	104.27(11)
N(31B)-Cu(1B)-N(53B)	167.84(14)	Cl(2B)-Cu(2B)-Cl(1D)	174.50(4)	N(51C)-Cu(3C)-Cu(1C)	24.13(10)
N(41B)-Cu(1B)-N(23B)	157.45(14)	O(2AB)-Cu(2B)-Cu(3A)	37.33(8)	O(3C)-Cu(3C)-Cu(1C)	89.54(10)
N(31B)-Cu(1B)-N(23B)	80.21(13)	O(6)-Cu(2B)-Cu(3A)	76.40(8)	Cu(2D)-Cu(3C)-Cu(1C)	128.190(17)
N(53B)-Cu(1B)-N(23B)	102.34(13)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(3A)	114.10(10)	O(2CD)-Cu(3C)-Cu(2C)	104.95(10)
N(41B)-Cu(1B)-Cl(1B)	105.65(11)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(3A)	137.13(9)	O(9)-Cu(3C)-Cu(2C)	17.50(9)
N(31B)-Cu(1B)-Cl(1B)	101.63(10)	Cl(2B)-Cu(2B)-Cu(3A)	129.27(4)	N(61C)-Cu(3C)-Cu(2C)	151.96(11)
N(53B)-Cu(1B)-Cl(1B)	89.93(10)	Cl(1D)-Cu(2B)-Cu(3A)	51.77(3)	N(51C)-Cu(3C)-Cu(2C)	81.51(10)
N(23B)-Cu(1B)-Cl(1B)	96.74(9)	O(2AB)-Cu(2B)-Cu(1B)	160.43(8)	O(3C)-Cu(3C)-Cu(2C)	68.96(10)
N(41B)-Cu(1B)-Cu(2B)	154.59(10)	O(6)-Cu(2B)-Cu(1B)	66.08(8)	Cu(2D)-Cu(3C)-Cu(2C)	90.841(15)
N(31B)-Cu(1B)-Cu(2B)	101.04(10)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(1B)	103.84(10)	Cu(1C)-Cu(3C)-Cu(2C)	58.746(9)
N(53B)-Cu(1B)-Cu(2B)	81.94(9)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(1B)	23.21(9)	O(1CD)-Cu(2C)-O(8)	96.19(14)
N(23B)-Cu(1B)-Cu(2B)	20.83(9)	Cl(2B)-Cu(2B)-Cu(1B)	87.89(3)	O(1CD)-Cu(2C)-N(11C)	93.49(15)
Cl(1B)-Cu(1B)-Cu(2B)	92.63(3)	Cl(1D)-Cu(2B)-Cu(1B)	87.79(3)	O(8)-Cu(2C)-N(11C)	169.96(14)
N(41B)-Cu(1B)-Cu(3B)	100.90(10)	Cu(3A)-Cu(2B)-Cu(1B)	126.038(16)	O(1CD)-Cu(2C)-N(21C)	166.92(15)
N(31B)-Cu(1B)-Cu(3B)	163.42(10)	O(2AB)-Cu(2B)-Cu(3B)	105.00(9)	O(8)-Cu(2C)-N(21C)	89.87(13)
N(53B)-Cu(1B)-Cu(3B)	20.29(9)	O(6)-Cu(2B)-Cu(3B)	13.57(8)	N(11C)-Cu(2C)-N(21C)	80.11(15)
N(23B)-Cu(1B)-Cu(3B)	83.71(9)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(3B)	156.32(10)	O(1CD)-Cu(2C)-Cl(2C)	96.53(11)
Cl(1B)-Cu(1B)-Cu(3B)	84.17(3)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(3B)	81.50(9)	O(8)-Cu(2C)-Cl(2C)	89.90(10)
Cu(2B)-Cu(1B)-Cu(3B)	62.929(8)	Cl(2B)-Cu(2B)-Cu(3B)	77.13(3)	N(11C)-Cu(2C)-Cl(2C)	91.65(11)
N(41B)-Cu(1B)-Cu(1A)	133.31(10)	Cl(1D)-Cu(2B)-Cu(3B)	97.69(3)	N(21C)-Cu(2C)-Cl(2C)	95.06(10)
N(31B)-Cu(1B)-Cu(1A)	125.76(10)	Cu(3A)-Cu(2B)-Cu(3B)	89.585(14)	O(1CD)-Cu(2C)-Cu(3D)	35.36(10)

Tabelle A-45: Fortsetzung.

O(8)-Cu(2C)-Cu(3D)	76.18(9)	N(61D)-Cu(3D)-Cu(2D)	151.25(10)	C(66C)-N(61C)-Cu(3C)	125.1(3)
N(11C)-Cu(2C)-Cu(3D)	110.80(10)	N(53D)-Cu(3D)-Cu(2D)	79.54(10)	C(62C)-N(61C)-Cu(3C)	115.9(3)
N(21C)-Cu(2C)-Cu(3D)	137.10(10)	Cl(1B)-Cu(3D)-Cu(2D)	97.88(3)	C(66C)-N(61C)-N(11C)	139.1(3)
Cl(2C)-Cu(2C)-Cu(3D)	124.70(3)	Cu(2C)-Cu(3D)-Cu(2D)	89.455(15)	C(62C)-N(61C)-N(11C)	96.1(2)
O(1CD)-Cu(2C)-Cu(1C)	160.98(10)	Cu(1D)-Cu(3D)-Cu(2D)	58.025(9)	Cu(3C)-N(61C)-N(11C)	26.63(9)
O(8)-Cu(2C)-Cu(1C)	66.50(9)	O(2CD)-Cu(2D)-O(10)	95.19(13)	C(66D)-N(61D)-C(62D)	119.1(4)
N(11C)-Cu(2C)-Cu(1C)	103.53(11)	O(2CD)-Cu(2D)-N(11D)	93.98(15)	C(66D)-N(61D)-Cu(3D)	126.2(3)
N(21C)-Cu(2C)-Cu(1C)	23.60(10)	O(10)-Cu(2D)-N(11D)	166.73(14)	C(62D)-N(61D)-Cu(3D)	114.5(3)
Cl(2C)-Cu(2C)-Cu(1C)	91.47(3)	O(2CD)-Cu(2D)-N(21D)	172.86(15)	C(66D)-N(61D)-N(11D)	139.5(3)
Cu(3D)-Cu(2C)-Cu(1C)	127.635(17)	O(10)-Cu(2D)-N(21D)	90.67(13)	C(62D)-N(61D)-N(11D)	93.8(2)
O(1CD)-Cu(2C)-Cu(3C)	106.08(11)	N(11D)-Cu(2D)-N(21D)	80.94(15)	Cu(3D)-N(61D)-N(11D)	27.90(9)
O(8)-Cu(2C)-Cu(3C)	15.10(9)	O(2CD)-Cu(2D)-Cl(1A)	86.74(10)	C(52D)-N(53D)-C(56D)	118.6(4)
N(11C)-Cu(2C)-Cu(3C)	158.52(10)	O(10)-Cu(2D)-Cl(1A)	93.77(10)	C(52D)-N(53D)-Cu(3D)	128.1(3)
N(21C)-Cu(2C)-Cu(3C)	82.34(10)	N(11D)-Cu(2D)-Cl(1A)	96.30(11)	C(56D)-N(53D)-Cu(3D)	113.2(3)
Cl(2C)-Cu(2C)-Cu(3C)	77.63(3)	N(21D)-Cu(2D)-Cl(1A)	88.82(11)	C(52D)-N(51D)-C(54D)	116.3(4)
Cu(3D)-Cu(2C)-Cu(3C)	90.509(15)	O(2CD)-Cu(2D)-Cu(3C)	35.64(10)	C(52D)-N(51D)-Cu(1D)	134.0(3)
Cu(1C)-Cu(2C)-Cu(3C)	58.849(8)	O(10)-Cu(2D)-Cu(3C)	78.23(9)	C(54D)-N(51D)-Cu(1D)	109.2(3)
N(31D)-Cu(1D)-N(41D)	93.11(15)	N(11D)-Cu(2D)-Cu(3C)	114.56(11)	C(42D)-N(41D)-C(44D)	115.5(4)
N(31D)-Cu(1D)-N(23D)	80.79(15)	N(21D)-Cu(2D)-Cu(3C)	142.98(10)	C(42D)-N(41D)-Cu(1D)	118.5(3)
N(41D)-Cu(1D)-N(23D)	169.72(15)	Cl(1A)-Cu(2D)-Cu(3C)	57.37(3)	C(44D)-N(51D)-Cu(1D)	126.0(3)
N(31D)-Cu(1D)-N(51D)	165.42(15)	O(2CD)-Cu(2D)-Cu(1D)	162.03(10)	C(32D)-N(31D)-C(34D)	116.4(4)
N(41D)-Cu(1D)-N(51D)	80.21(14)	O(10)-Cu(2D)-Cu(1D)	67.05(9)	C(32D)-N(31D)-Cu(1D)	118.7(3)
N(23D)-Cu(1D)-N(51D)	103.77(14)	N(11D)-Cu(2D)-Cu(1D)	103.99(11)	C(34D)-N(31D)-Cu(1D)	124.9(3)
N(31D)-Cu(1D)-Cl(1D)	99.17(11)	N(21D)-Cu(2D)-Cu(1D)	23.65(10)	C(22D)-N(23D)-C(24D)	116.9(4)
N(41D)-Cu(1D)-Cl(1D)	102.72(11)	Cl(1A)-Cu(2D)-Cu(1D)	91.55(3)	C(22D)-N(23D)-Cu(1D)	132.8(3)
N(23D)-Cu(1D)-Cl(1D)	86.50(10)	Cu(3C)-Cu(2D)-Cu(1D)	131.650(17)	C(24D)-N(23D)-Cu(1D)	110.3(3)
N(51D)-Cu(1D)-Cl(1D)	94.95(10)	O(2CD)-Cu(2D)-Cu(3D)	103.74(10)	C(22D)-N(21D)-C(26D)	118.4(4)
N(31D)-Cu(1D)-Cu(2D)	101.62(11)	O(10)-Cu(2D)-Cu(3D)	11.05(9)	C(22D)-N(21D)-Cu(2D)	127.7(3)
N(41D)-Cu(1D)-Cu(2D)	161.73(11)	N(11D)-Cu(2D)-Cu(3D)	155.74(10)	C(26D)-N(21D)-Cu(2D)	113.9(3)
N(23D)-Cu(1D)-Cu(2D)	20.98(10)	N(21D)-Cu(2D)-Cu(3D)	82.60(10)	C(16D)-N(11D)-C(12D)	119.5(4)
N(51D)-Cu(1D)-Cu(2D)	82.94(9)	Cl(1A)-Cu(2D)-Cu(3D)	101.07(3)	C(16D)-N(11D)-Cu(2D)	125.6(3)
Cl(1D)-Cu(1D)-Cu(2D)	85.69(3)	Cu(3C)-Cu(2D)-Cu(3D)	89.194(15)	C(12D)-N(11D)-Cu(2D)	114.9(3)
N(31D)-Cu(1D)-Cu(3D)	160.76(11)	Cu(1D)-Cu(2D)-Cu(3D)	59.035(8)	C(16D)-N(11D)-N(61D)	136.1(3)
N(41D)-Cu(1D)-Cu(3D)	100.27(11)	Cu(1A)-Cl(1A)-Cu(2D)	132.65(5)	C(12D)-N(11D)-N(61D)	99.3(2)
N(23D)-Cu(1D)-Cu(3D)	83.85(10)	Cu(1B)-Cl(1B)-Cu(3D)	130.21(5)	Cu(2D)-N(11D)-N(61D)	25.08(9)
N(51D)-Cu(1D)-Cu(3D)	20.08(9)	Cu(3B)-Cl(1C)-Cu(1C)	125.42(5)	C(66A)-N(61A)-C(62A)	118.7(4)
Cl(1D)-Cu(1D)-Cu(3D)	91.36(3)	Cu(3A)-Cl(1D)-Cu(1D)	139.06(5)	C(66A)-N(61A)-Cu(3A)	125.4(3)
Cu(2D)-Cu(1D)-Cu(3D)	62.940(8)	Cu(3A)-Cl(1D)-Cu(2B)	70.33(3)	C(62A)-N(61A)-Cu(3A)	115.5(3)
N(31D)-Cu(1D)-Cu(1C)	130.29(11)	Cu(1D)-Cl(1D)-Cu(2B)	132.69(5)	C(66A)-N(61A)-N(11A)	141.6(3)
N(41D)-Cu(1D)-Cu(1C)	125.93(10)	Cu(2A)-O(1AB)-Cu(3B)	107.49(15)	C(62A)-N(61A)-N(11A)	97.1(2)
N(23D)-Cu(1D)-Cu(1C)	63.78(10)	Cu(2C)-O(1CD)-Cu(3D)	109.41(17)	Cu(3A)-N(61A)-N(11A)	27.01(8)
N(51D)-Cu(1D)-Cu(1C)	62.97(9)	Cu(2D)-O(2CD)-Cu(3C)	108.81(15)	C(52A)-N(51A)-C(56A)	118.3(3)
Cl(1D)-Cu(1D)-Cu(1C)	48.03(3)	Cu(3A)-O(2AB)-Cu(2B)	104.96(14)	C(52A)-N(51A)-Cu(3A)	127.6(3)
Cu(2D)-Cu(1D)-Cu(1C)	49.611(7)	C(16C)-N(11C)-C(12C)	118.8(4)	C(56A)-N(51A)-Cu(3A)	114.1(3)
Cu(3D)-Cu(1D)-Cu(1C)	49.489(7)	C(16C)-N(11C)-Cu(2C)	125.2(3)	C(52A)-N(53A)-C(54A)	116.2(3)
O(1CD)-Cu(3D)-O(11)	96.00(14)	C(12C)-N(11C)-Cu(2C)	116.0(3)	C(52A)-N(53A)-Cu(1A)	133.5(3)
O(1CD)-Cu(3D)-N(61D)	94.25(14)	C(16C)-N(11C)-N(61C)	138.9(3)	C(54A)-N(53A)-Cu(1A)	110.1(3)
O(11)-Cu(3D)-N(61D)	162.54(14)	C(12C)-N(11C)-N(61C)	99.7(2)	C(42A)-N(41A)-C(44A)	116.2(4)
O(1CD)-Cu(3D)-N(53D)	175.29(14)	Cu(2C)-N(11C)-N(61C)	22.41(9)	C(42A)-N(41A)-Cu(1A)	118.7(3)
O(11)-Cu(3D)-N(53D)	88.66(13)	C(22C)-N(21C)-C(26C)	118.1(4)	C(44A)-N(41A)-Cu(1A)	124.8(3)
N(61D)-Cu(3D)-N(53D)	81.08(14)	C(22C)-N(21C)-Cu(2C)	127.3(3)	C(32A)-N(31A)-C(34A)	115.0(3)
O(1CD)-Cu(3D)-Cl(1B)	88.48(11)	C(26C)-N(21C)-Cu(2C)	114.5(3)	C(32A)-N(31A)-Cu(1A)	119.3(3)
O(11)-Cu(3D)-Cl(1B)	90.51(11)	C(22C)-N(23C)-C(24C)	116.2(4)	C(34A)-N(31A)-Cu(1A)	125.6(3)
N(61D)-Cu(3D)-Cl(1B)	103.88(11)	C(22C)-N(23C)-Cu(1C)	133.4(3)	C(22A)-N(23A)-C(24A)	116.8(4)
N(53D)-Cu(3D)-Cl(1B)	92.12(11)	C(24C)-N(23C)-Cu(1C)	110.2(3)	C(22A)-N(23A)-Cu(1A)	132.7(3)
O(1CD)-Cu(3D)-Cu(2C)	35.24(10)	C(32C)-N(31C)-C(34C)	115.4(4)	C(24A)-N(23A)-Cu(1A)	110.5(3)
O(11)-Cu(3D)-Cu(2C)	77.99(9)	C(32C)-N(31C)-Cu(1C)	117.9(3)	C(22A)-N(21A)-C(26A)	118.5(3)
N(61D)-Cu(3D)-Cu(2C)	117.82(11)	C(34C)-N(31C)-Cu(1C)	126.3(3)	C(22A)-N(21A)-Cu(2A)	127.3(3)
N(53D)-Cu(3D)-Cu(2C)	147.51(10)	C(42C)-N(41C)-C(44C)	115.9(4)	C(26A)-N(21A)-Cu(2A)	114.1(3)
Cl(1B)-Cu(3D)-Cu(2C)	58.97(3)	C(42C)-N(41C)-Cu(1C)	117.9(3)	C(16A)-N(11A)-C(12A)	119.3(3)
O(1CD)-Cu(3D)-Cu(1D)	162.19(10)	C(44C)-N(41C)-Cu(1C)	125.5(3)	C(16A)-N(11A)-Cu(2A)	125.0(3)
O(11)-Cu(3D)-Cu(1D)	66.44(9)	C(52C)-N(53C)-C(54C)	116.6(4)	C(12A)-N(11A)-Cu(2A)	115.6(3)
N(61D)-Cu(3D)-Cu(1D)	103.50(10)	C(52C)-N(53C)-Cu(1C)	133.6(3)	C(16A)-N(11A)-N(61A)	138.4(2)
N(53D)-Cu(3D)-Cu(1D)	22.51(10)	C(54C)-N(53C)-Cu(1C)	109.8(3)	C(12A)-N(11A)-N(61A)	98.4(2)
Cl(1B)-Cu(3D)-Cu(1D)	88.74(3)	C(52C)-N(51C)-C(56C)	119.1(4)	Cu(2A)-N(11A)-N(61A)	22.03(8)
Cu(2C)-Cu(3D)-Cu(1D)	131.621(17)	C(52C)-N(51C)-Cu(3C)	126.1(3)	C(16B)-N(11B)-C(12B)	118.9(3)
O(1CD)-Cu(3D)-Cu(2D)	105.01(11)	C(56C)-N(51C)-Cu(3C)	114.7(3)	C(16B)-N(11B)-Cu(2B)	125.1(3)
O(11)-Cu(3D)-Cu(2D)	11.57(9)	C(66C)-N(61C)-C(62C)	118.9(4)	C(12B)-N(11B)-Cu(2B)	115.7(3)

Tabelle A-45: Fortsetzung.

C(16B)-N(11B)-N(61B)	136.2(2)	O(6)-O(5)-O(4)	89.66(13)	O(33D)-C(32D)-C(24D)	119.0(4)
C(12B)-N(11B)-N(61B)	97.7(2)	C(3)-O(6)-Cu(2B)	128.6(3)	N(31D)-C(32D)-C(24D)	113.1(4)
Cu(2B)-N(11B)-N(61B)	25.23(8)	C(3)-O(6)-O(5)	25.7(2)	N(23D)-C(24D)-C(25D)	121.7(4)
C(22B)-N(21B)-C(26B)	118.5(3)	Cu(2B)-O(6)-O(5)	103.18(14)	N(23D)-C(24D)-C(32D)	116.9(4)
C(22B)-N(21B)-Cu(2B)	128.0(3)	C(3)-O(6)-O(7)	64.5(2)	C(25D)-C(24D)-C(32D)	121.4(4)
C(26B)-N(21B)-Cu(2B)	113.5(3)	Cu(2B)-O(6)-O(7)	165.08(15)	N(23D)-C(22D)-N(21D)	124.7(4)
C(22B)-N(23B)-C(24B)	116.6(3)	O(5)-O(6)-O(7)	90.25(13)	C(24D)-C(25D)-C(26D)	118.5(4)
C(22B)-N(23B)-Cu(1B)	133.0(3)	N(11C)-C(16C)-C(15C)	121.6(5)	N(21D)-C(26D)-C(25D)	119.5(4)
C(24B)-N(23B)-Cu(1B)	110.4(3)	C(14C)-C(15C)-C(16C)	119.7(5)	N(21D)-C(26D)-C(12D)	115.3(4)
C(32B)-N(31B)-C(34B)	115.7(3)	C(15C)-C(14C)-C(13C)	118.9(5)	C(25D)-C(26D)-C(12D)	125.1(4)
C(32B)-N(31B)-Cu(1B)	118.7(3)	C(14C)-C(13C)-C(12C)	118.7(5)	N(11D)-C(12D)-C(13D)	121.8(4)
C(34B)-N(31B)-Cu(1B)	125.6(3)	N(11C)-C(12C)-C(13C)	122.2(4)	N(11D)-C(12D)-C(26D)	119.9(5)
C(42B)-N(41B)-C(44B)	116.5(4)	N(11C)-C(12C)-C(26C)	114.2(4)	C(13D)-C(12D)-C(26D)	123.5(4)
C(42B)-N(41B)-Cu(1B)	118.7(3)	C(13C)-C(12C)-C(26C)	123.5(4)	C(12D)-C(13D)-C(14D)	118.2(5)
C(44B)-N(41B)-Cu(1B)	124.5(3)	N(21C)-C(26C)-C(25C)	120.2(4)	C(15D)-C(14D)-C(13D)	119.7(5)
C(52B)-N(53B)-Cu(1B)	115.8(3)	N(21C)-C(26C)-C(12C)	114.8(4)	C(14D)-C(15D)-C(16D)	119.9(5)
C(52B)-N(53B)-Cu(1B)	134.1(3)	C(25C)-C(26C)-C(12C)	125.0(4)	N(11D)-C(16D)-C(15D)	121.7(5)
C(54B)-N(53B)-Cu(1B)	110.0(3)	N(23C)-C(22C)-N(21C)	125.2(4)	N(61A)-C(66A)-C(65A)	121.8(4)
C(52B)-N(51B)-C(56B)	118.5(4)	C(26C)-C(25C)-C(24C)	117.7(4)	C(64A)-C(65A)-C(66A)	118.9(4)
C(52B)-N(51B)-Cu(3B)	127.9(3)	N(23C)-C(24C)-C(24C)	122.5(4)	C(65A)-C(62A)-C(63A)	119.9(4)
C(56B)-N(51B)-Cu(3B)	113.6(3)	N(23C)-C(24C)-C(32C)	116.6(4)	C(62A)-C(63A)-C(64A)	118.2(4)
C(66B)-N(61B)-C(62B)	118.7(4)	C(25C)-C(24C)-C(32C)	120.9(4)	N(61A)-C(62A)-C(63A)	122.4(4)
C(66B)-N(61B)-Cu(3B)	125.4(3)	O(33C)-C(32C)-N(31C)	128.6(4)	N(61A)-C(62A)-C(56A)	113.9(4)
C(62B)-N(61B)-Cu(3B)	115.8(3)	O(33C)-C(32C)-C(24C)	117.5(4)	C(63A)-C(62A)-C(56A)	125.4(4)
C(66B)-N(61B)-N(11B)	135.8(3)	N(31C)-C(32C)-C(24C)	113.8(4)	N(51A)-C(56A)-C(55A)	120.1(4)
C(62B)-N(61B)-N(11B)	95.0(2)	N(31C)-C(34C)-C(1C)	111.7(4)	N(51A)-C(56A)-C(62A)	115.6(4)
Cu(3B)-N(61B)-N(11B)	32.14(8)	C(34C)-C(1C)-C(44C)	113.2(4)	C(55A)-C(56A)-C(62A)	124.3(4)
C(4)-O(11)-Cu(3D)	127.3(3)	N(41C)-C(44C)-C(1C)	112.3(4)	N(53A)-C(52A)-N(51A)	112.3(4)
C(4)-O(11)-O(8)	25.5(2)	O(43C)-C(42C)-N(41C)	128.5(4)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	118.0(4)
Cu(3D)-O(11)-O(8)	101.77(15)	O(43C)-C(42C)-C(54C)	118.0(4)	N(53A)-C(54A)-C(55A)	121.9(4)
C(4)-O(11)-O(10)	64.7(2)	N(41C)-C(42C)-C(54C)	113.4(4)	N(53A)-C(54A)-C(42A)	116.8(4)
Cu(3D)-O(11)-O(10)	168.03(17)	N(53C)-C(54C)-C(55C)	121.9(4)	C(55A)-C(54A)-C(42A)	121.3(4)
O(8)-O(11)-O(10)	90.16(14)	N(53C)-C(54C)-C(42C)	116.6(4)	O(43A)-C(42A)-N(41A)	128.7(4)
C(4)-O(8)-Cu(2C)	129.5(3)	C(55C)-C(54C)-C(42C)	121.4(4)	O(43A)-C(42A)-C(54A)	118.8(4)
C(4)-O(8)-O(11)	25.7(2)	N(51C)-C(52C)-N(53C)	124.7(4)	N(41A)-C(42A)-C(54A)	112.4(4)
Cu(2C)-O(8)-O(11)	103.84(15)	C(56C)-C(55C)-C(54C)	117.7(4)	N(41A)-C(44A)-C(1A)	111.3(4)
C(4)-O(8)-O(9)	64.1(2)	N(51C)-C(56C)-C(55C)	119.9(4)	C(44A)-C(1A)-C(34A)	112.5(4)
Cu(2C)-O(8)-O(9)	166.07(16)	N(51C)-C(56C)-C(62C)	114.8(4)	N(31A)-C(34A)-C(1A)	111.5(3)
O(11)-O(8)-O(9)	89.84(14)	C(55C)-C(56C)-C(62C)	125.3(4)	O(33A)-C(32A)-N(31A)	128.3(4)
C(5)-O(10)-Cu(2D)	126.5(3)	N(61C)-C(62C)-C(63C)	121.4(4)	O(33A)-C(32A)-C(24A)	118.5(4)
C(5)-O(10)-O(9)	25.7(2)	N(61C)-C(62C)-C(56C)	114.5(4)	N(31A)-C(32A)-C(24A)	113.2(4)
Cu(2D)-O(10)-O(9)	100.89(14)	C(63C)-C(62C)-C(56C)	124.1(4)	N(23A)-C(24A)-C(25A)	122.2(4)
C(5)-O(10)-O(11)	64.1(2)	C(64C)-C(63C)-C(62C)	119.3(4)	N(23A)-C(24A)-C(32A)	116.8(4)
Cu(2D)-O(10)-O(11)	169.35(16)	C(65C)-C(64C)-C(63C)	119.1(4)	C(25A)-C(24A)-C(32A)	121.0(4)
O(9)-O(10)-O(11)	89.76(14)	C(64C)-C(65C)-C(66C)	118.9(4)	N(21A)-C(22A)-N(23A)	124.6(4)
C(5)-O(9)-Cu(3C)	129.1(3)	N(61C)-C(66C)-C(65C)	122.3(5)	C(24A)-C(25A)-C(26A)	117.6(4)
C(5)-O(9)-O(10)	25.6(2)	N(61D)-C(66D)-C(65D)	122.1(4)	N(21A)-C(26A)-C(25A)	120.2(4)
Cu(3C)-O(9)-O(10)	104.15(15)	C(64D)-C(65D)-C(66D)	119.7(4)	N(21A)-C(26A)-C(12A)	115.1(3)
C(5)-O(9)-O(8)	64.4(2)	C(65D)-C(64D)-C(63D)	119.0(4)	C(25A)-C(26A)-C(12A)	124.7(4)
Cu(3C)-O(9)-O(8)	160.50(17)	C(62D)-C(63D)-C(64D)	118.1(4)	N(11A)-C(12A)-C(13A)	122.2(4)
O(10)-O(9)-O(8)	90.04(13)	N(61D)-C(62D)-C(63D)	122.0(4)	N(11A)-C(12A)-C(26A)	114.2(3)
C(2)-O(4)-Cu(2A)	128.7(3)	N(61D)-C(62D)-C(56D)	114.8(4)	C(13A)-C(12A)-C(26A)	123.4(4)
C(2)-O(4)-O(7)	26.3(2)	C(63D)-C(62D)-C(56D)	123.2(4)	C(12A)-C(13A)-C(14A)	118.2(4)
Cu(2A)-O(4)-O(7)	102.52(14)	N(53D)-C(56D)-C(55D)	119.3(4)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	119.6(4)
C(2)-O(4)-O(5)	64.1(2)	N(53D)-C(56D)-C(62D)	116.2(4)	C(14A)-C(15A)-C(16A)	118.9(4)
Cu(2A)-O(4)-O(5)	166.70(16)	C(55D)-C(56D)-C(62D)	124.5(4)	N(11A)-C(16A)-C(15A)	121.9(4)
O(7)-O(4)-O(5)	90.39(13)	N(51D)-C(52D)-N(53D)	125.0(4)	N(11B)-C(16B)-C(15B)	121.7(4)
C(2)-O(7)-Cu(3B)	127.3(3)	C(54D)-C(55D)-C(56D)	118.2(4)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	119.4(4)
C(2)-O(7)-O(4)	25.9(2)	N(51D)-C(54D)-C(55D)	122.3(4)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	118.5(4)
Cu(3B)-O(7)-O(4)	101.44(13)	N(51D)-C(54D)-C(42D)	116.6(4)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	119.5(4)
C(2)-O(7)-O(6)	63.7(2)	C(55D)-C(54D)-C(42D)	121.0(4)	N(11B)-C(12B)-C(13B)	121.9(4)
Cu(3B)-O(7)-O(6)	168.98(15)	O(43D)-C(42D)-N(41D)	129.0(4)	N(11B)-C(12B)-C(26B)	113.7(3)
O(4)-O(7)-O(6)	89.53(13)	O(43D)-C(42D)-C(54D)	117.1(4)	C(13B)-C(12B)-C(26B)	124.2(4)
C(3)-O(5)-Cu(3A)	125.9(3)	N(41D)-C(42D)-C(54D)	113.9(4)	N(21B)-C(26B)-C(25B)	120.3(4)
C(3)-O(5)-O(6)	25.5(2)	N(41D)-C(44D)-C(1D)	111.6(4)	N(21B)-C(26B)-C(12B)	115.7(4)
Cu(3A)-O(5)-O(6)	100.44(13)	C(44D)-C(1D)-C(34D)	111.9(4)	C(25B)-C(26B)-C(12B)	123.9(3)
C(3)-O(5)-O(4)	64.2(2)	N(31D)-C(34D)-C(1D)	111.2(4)	N(23B)-C(22B)-N(21B)	124.9(4)
Cu(3A)-O(5)-O(4)	169.88(15)	O(33D)-C(32D)-N(31D)	127.9(4)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	117.5(4)

Tabelle A-45: Fortsetzung.

N(23B)-C(24B)-C(25B)	121.7(4)	C(64B)-C(65B)-C(66B)	118.6(4)	O(4)-C(2)-C(5)	92.6(2)
N(23B)-C(24B)-C(32B)	116.6(3)	N(61B)-C(66B)-C(65B)	122.1(4)	O(7)-C(2)-C(5)	92.1(2)
C(25B)-C(24B)-C(32B)	121.6(3)	O(8)-C(4)-O(11)	128.8(4)	C(3)-C(2)-C(5)	84.5(2)
O(33B)-C(32B)-N(31B)	127.3(4)	O(8)-C(4)-C(5)	116.2(3)	O(4)-C(2)-C(4)	103.3(2)
O(33B)-C(32B)-C(24B)	118.8(4)	O(11)-C(4)-C(5)	115.0(4)	O(7)-C(2)-C(4)	81.0(2)
N(31B)-C(32B)-C(24B)	113.8(3)	O(8)-C(4)-C(2)	89.4(2)	C(3)-C(2)-C(4)	84.9(2)
N(31B)-C(34B)-C(1B)	111.9(3)	O(11)-C(4)-C(2)	99.7(3)	C(5)-C(2)-C(4)	12.16(5)
C(44B)-C(1B)-C(34B)	111.7(4)	C(5)-C(4)-C(2)	79.7(2)	O(6)-C(3)-O(5)	128.8(4)
N(41B)-C(44B)-C(1B)	111.1(4)	O(8)-C(4)-C(3)	100.2(3)	O(6)-C(3)-C(2)	115.8(3)
O(43B)-C(42B)-N(41B)	128.5(4)	O(11)-C(4)-C(3)	88.9(3)	O(5)-C(3)-C(2)	115.4(3)
O(43B)-C(42B)-C(54B)	118.2(4)	C(5)-C(4)-C(3)	79.5(2)	O(6)-C(3)-C(5)	95.7(2)
N(41B)-C(42B)-C(54B)	113.3(4)	C(2)-C(4)-C(3)	11.96(4)	O(5)-C(3)-C(5)	90.1(2)
N(53B)-C(54B)-C(55B)	122.2(4)	O(10)-C(5)-O(9)	128.7(4)	C(2)-C(3)-C(5)	83.3(2)
N(53B)-C(54B)-C(42B)	117.0(3)	O(10)-C(5)-C(4)	116.1(3)	O(6)-C(3)-C(4)	84.9(2)
C(55B)-C(54B)-C(42B)	120.8(4)	O(9)-C(5)-C(4)	115.1(4)	O(5)-C(3)-C(4)	101.1(2)
N(51B)-C(52B)-N(53B)	125.3(4)	O(10)-C(5)-C(2)	99.7(3)	C(2)-C(3)-C(4)	83.2(2)
C(56B)-C(55B)-C(54B)	118.1(4)	O(9)-C(5)-C(2)	82.3(2)	C(5)-C(3)-C(4)	12.12(5)
N(51B)-C(56B)-C(55B)	119.8(4)	C(4)-C(5)-C(2)	88.1(2)	O(29W)-O(27W)-O(28W)	105(5)
N(51B)-C(56B)-C(62B)	115.7(4)	O(10)-C(5)-C(3)	88.6(2)	O(27W)-O(28W)-O(29W)	33(2)
C(55B)-C(56B)-C(62B)	124.5(4)	O(9)-C(5)-C(3)	93.1(2)	O(27W)-O(29W)-O(28W)	42(3)
N(61B)-C(62B)-C(63B)	122.2(4)	C(4)-C(5)-C(3)	88.4(2)	O(35W)-O(33W)-O(34W)	138.2(13)
N(61B)-C(62B)-C(56B)	114.2(3)	C(2)-C(5)-C(3)	12.15(4)	O(39W)-O(42W)-O(46W)	98(2)
C(63B)-C(62B)-C(56B)	123.5(4)	O(4)-C(2)-O(7)	127.8(4)	O(42W)-O(46W)-O(42W)	#1115(3)
C(62B)-C(63B)-C(64B)	118.4(4)	O(4)-C(2)-C(3)	116.2(3)		
C(65B)-C(64B)-C(63B)	119.8(4)	O(7)-C(2)-C(3)	115.9(3)		

Verwendete Symmetrieeoperationen: #1 -x,y,-z+1/2

Tabelle A-46: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 5.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1A)	23(1)	18(1)	21(1)	-3(1)	13(1)	-6(1)	N(61D)	27(2)	25(2)	23(2)	3(1)	19(2)	0(1)
Cu(3A)	16(1)	17(1)	22(1)	2(1)	9(1)	0(1)	N(53D)	25(2)	23(2)	23(2)	4(1)	17(2)	3(1)
Cu(2A)	18(1)	17(1)	17(1)	4(1)	7(1)	-2(1)	N(51D)	24(2)	24(2)	19(2)	3(1)	14(2)	3(1)
Cu(1B)	18(1)	21(1)	17(1)	3(1)	12(1)	2(1)	N(41D)	22(2)	24(2)	27(2)	4(1)	15(2)	6(1)
Cu(3B)	16(1)	21(1)	15(1)	3(1)	9(1)	2(1)	N(31D)	22(2)	30(2)	25(2)	-2(2)	15(2)	3(2)
Cu(2B)	21(1)	18(1)	21(1)	6(1)	15(1)	5(1)	N(23D)	20(2)	27(2)	20(2)	0(1)	11(2)	1(1)
Cu(1C)	24(1)	22(1)	17(1)	2(1)	11(1)	0(1)	N(21D)	18(2)	27(2)	23(2)	2(1)	12(2)	-1(1)
Cu(3C)	25(1)	20(1)	22(1)	3(1)	14(1)	-3(1)	N(11D)	25(2)	30(2)	20(2)	3(1)	12(2)	-4(2)
Cu(2C)	21(1)	28(1)	22(1)	6(1)	14(1)	2(1)	N(61A)	18(2)	24(2)	19(2)	3(1)	11(2)	2(1)
Cu(1D)	20(1)	23(1)	23(1)	2(1)	14(1)	3(1)	N(51A)	17(2)	21(2)	22(2)	0(1)	12(2)	0(1)
Cu(3D)	27(1)	21(1)	29(1)	9(1)	22(1)	7(1)	N(53A)	17(2)	22(2)	22(2)	-1(1)	12(2)	-1(1)
Cu(2D)	23(1)	22(1)	32(1)	2(1)	17(1)	-1(1)	N(41A)	22(2)	21(2)	25(2)	-5(1)	12(2)	-8(1)
Cl(1A)	33(1)	34(1)	27(1)	1(1)	22(1)	0(1)	N(31A)	29(2)	18(2)	24(2)	-5(1)	18(2)	-6(1)
Cl(2A)	61(1)	74(1)	55(1)	4(1)	38(1)	3(1)	N(23A)	24(2)	20(2)	20(2)	-2(1)	14(2)	-6(1)
Cl(1B)	41(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	21(1)	-5(1)	N(21A)	22(2)	18(2)	16(2)	2(1)	9(2)	-2(1)
Cl(2B)	40(1)	37(1)	33(1)	-5(1)	16(1)	3(1)	N(11A)	19(2)	21(2)	15(2)	2(1)	10(1)	0(1)
Cl(1C)	31(1)	20(1)	32(1)	-4(1)	20(1)	1(1)	N(11B)	18(2)	19(2)	17(2)	0(1)	10(1)	0(1)
Cl(2C)	40(1)	31(1)	40(1)	-2(1)	23(1)	7(1)	N(21B)	18(2)	20(2)	16(2)	1(1)	10(1)	2(1)
Cl(1D)	30(1)	35(1)	17(1)	-5(1)	14(1)	-8(1)	N(23B)	19(2)	19(2)	18(2)	1(1)	12(2)	1(1)
Cl(2D)	60(1)	50(1)	38(1)	0	32(1)	0	N(31B)	23(2)	22(2)	18(2)	2(1)	14(2)	2(1)
Cl(3)	18(1)	21(1)	18(1)	2(1)	11(1)	3(1)	N(41B)	23(2)	27(2)	21(2)	2(1)	16(2)	2(1)
O(1AB)	21(2)	18(2)	17(1)	1(1)	10(1)	-1(1)	N(53B)	16(2)	23(2)	15(2)	1(1)	9(1)	1(1)
O(1CD)	31(2)	27(2)	26(2)	6(1)	21(2)	8(2)	N(51B)	19(2)	18(2)	18(2)	2(1)	11(2)	2(1)
O(2CD)	28(2)	23(2)	23(2)	0(1)	14(1)	-1(1)	N(61B)	20(2)	19(2)	18(2)	2(1)	11(2)	2(1)
O(2AB)	21(2)	19(1)	22(2)	0(1)	14(1)	0(1)	O(33C)	24(2)	95(3)	23(2)	-12(2)	12(2)	-16(2)
N(11C)	27(2)	24(2)	31(2)	3(2)	22(2)	5(2)	O(43C)	62(2)	33(2)	26(2)	6(1)	22(2)	-10(2)
N(21C)	22(2)	21(2)	24(2)	3(1)	15(2)	2(1)	O(43D)	33(2)	26(2)	44(2)	9(1)	26(2)	6(1)
N(23C)	21(2)	20(2)	21(2)	0(1)	13(2)	2(1)	O(33D)	28(2)	39(2)	66(3)	-2(2)	32(2)	3(2)
N(31C)	22(2)	33(2)	15(2)	-1(1)	10(2)	1(2)	O(43A)	23(2)	35(2)	55(2)	-2(2)	19(2)	-8(1)
N(41C)	34(2)	26(2)	18(2)	1(1)	14(2)	-1(2)	O(33A)	38(2)	18(2)	34(2)	-1(1)	14(2)	-6(1)
N(53C)	25(2)	18(2)	20(2)	3(1)	15(2)	1(1)	O(33B)	28(2)	30(2)	25(2)	9(1)	19(1)	6(1)
N(51C)	25(2)	18(2)	25(2)	3(1)	17(2)	2(1)	O(43B)	20(2)	38(2)	27(2)	7(1)	16(1)	6(1)
N(61C)	28(2)	22(2)	27(2)	-2(1)	19(2)	-3(1)	O(11)	26(2)	25(2)	42(2)	15(1)	23(2)	7(1)

Tabelle A-46: Fortsetzung.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(8)	21(2)	29(2)	25(2)	6(1)	13(1)	0(1)	C(1A)	38(3)	24(2)	27(2)	-9(2)	17(2)	-12(2)
O(10)	23(2)	25(2)	33(2)	10(1)	18(1)	3(1)	C(34A)	30(2)	18(2)	28(2)	-7(2)	17(2)	-9(2)
O(9)	24(2)	25(2)	25(2)	9(1)	14(1)	-1(1)	C(32A)	28(2)	19(2)	28(2)	-4(2)	18(2)	-7(2)
O(4)	18(1)	21(1)	21(1)	7(1)	8(1)	-2(1)	C(24A)	28(2)	17(2)	24(2)	-1(2)	17(2)	-1(2)
O(7)	20(1)	20(1)	22(1)	6(1)	12(1)	4(1)	C(22A)	27(2)	19(2)	21(2)	2(2)	12(2)	-3(2)
O(5)	17(1)	21(1)	22(2)	6(1)	10(1)	1(1)	C(25A)	28(2)	19(2)	28(2)	1(2)	17(2)	-3(2)
O(6)	18(1)	21(1)	20(1)	7(1)	11(1)	3(1)	C(26A)	22(2)	19(2)	23(2)	3(2)	16(2)	1(2)
O(3C)	38(2)	44(2)	84(3)	-23(2)	40(2)	-5(2)	C(12A)	20(2)	21(2)	21(2)	1(2)	13(2)	0(2)
O(3D)	71(4)	143(6)	82(4)	-43(4)	37(3)	-19(4)	C(13A)	30(2)	22(2)	31(2)	8(2)	18(2)	2(2)
C(16C)	31(2)	36(2)	29(2)	5(2)	22(2)	3(2)	C(14A)	35(3)	28(2)	27(2)	12(2)	15(2)	7(2)
C(15C)	38(3)	37(3)	45(3)	4(2)	35(3)	3(2)	C(15A)	28(2)	33(2)	18(2)	5(2)	10(2)	4(2)
C(14C)	38(3)	32(2)	47(3)	-2(2)	34(3)	-1(2)	C(16A)	25(2)	25(2)	18(2)	1(2)	13(2)	0(2)
C(13C)	28(2)	26(2)	36(3)	-2(2)	22(2)	-2(2)	C(16B)	23(2)	19(2)	24(2)	-1(2)	15(2)	-1(2)
C(12C)	24(2)	20(2)	27(2)	0(2)	17(2)	2(2)	C(15B)	24(2)	21(2)	35(2)	3(2)	20(2)	4(2)
C(26C)	23(2)	18(2)	28(2)	-1(2)	17(2)	3(2)	C(14B)	32(2)	25(2)	42(3)	17(2)	25(2)	11(2)
C(22C)	22(2)	24(2)	26(2)	2(2)	16(2)	1(2)	C(13B)	30(2)	28(2)	40(3)	14(2)	26(2)	7(2)
C(25C)	24(2)	27(2)	26(2)	-6(2)	15(2)	-3(2)	C(12B)	14(2)	22(2)	18(2)	2(2)	9(2)	3(2)
C(24C)	24(2)	21(2)	25(2)	-6(2)	16(2)	0(2)	C(26B)	15(2)	20(2)	15(2)	1(1)	7(2)	1(1)
C(32C)	26(2)	34(2)	22(2)	-6(2)	12(2)	1(2)	C(22B)	22(2)	18(2)	19(2)	3(2)	13(2)	4(2)
C(34C)	31(2)	45(3)	21(2)	-2(2)	13(2)	-1(2)	C(25B)	20(2)	19(2)	19(2)	4(2)	12(2)	1(2)
C(1C)	36(3)	37(2)	18(2)	-5(2)	16(2)	-2(2)	C(24B)	19(2)	18(2)	16(2)	-1(1)	10(2)	-3(2)
C(44C)	42(3)	36(3)	21(2)	1(2)	16(2)	-2(2)	C(32B)	19(2)	21(2)	16(2)	0(1)	11(2)	-2(2)
C(42C)	41(3)	24(2)	23(2)	4(2)	20(2)	1(2)	C(34B)	25(2)	27(2)	26(2)	1(2)	19(2)	2(2)
C(54C)	36(2)	19(2)	25(2)	3(2)	23(2)	3(2)	C(1B)	28(2)	28(2)	24(2)	-2(2)	20(2)	0(2)
C(52C)	27(2)	20(2)	22(2)	4(2)	16(2)	1(2)	C(44B)	23(2)	33(2)	23(2)	4(2)	16(2)	2(2)
C(55C)	35(2)	20(2)	30(2)	4(2)	24(2)	2(2)	C(42B)	23(2)	20(2)	22(2)	-1(2)	14(2)	2(2)
C(56C)	29(2)	19(2)	26(2)	4(2)	21(2)	3(2)	C(54B)	20(2)	18(2)	19(2)	-2(1)	14(2)	-1(2)
C(62C)	28(2)	20(2)	28(2)	2(2)	21(2)	0(2)	C(52B)	16(2)	22(2)	17(2)	2(2)	9(2)	1(2)
C(63C)	34(2)	20(2)	36(3)	4(2)	24(2)	0(2)	C(55B)	18(2)	23(2)	21(2)	2(2)	12(2)	2(2)
C(64C)	37(3)	23(2)	38(3)	2(2)	26(2)	-5(2)	C(56B)	19(2)	16(2)	18(2)	2(1)	10(2)	2(1)
C(65C)	31(2)	25(2)	44(3)	-3(2)	25(2)	-7(2)	C(62B)	19(2)	18(2)	15(2)	2(1)	9(2)	1(2)
C(66C)	32(2)	24(2)	33(2)	2(2)	20(2)	-1(2)	C(63B)	19(2)	32(2)	24(2)	6(2)	12(2)	4(2)
C(66D)	33(2)	31(2)	33(2)	2(2)	26(2)	4(2)	C(64B)	19(2)	37(2)	23(2)	4(2)	9(2)	4(2)
C(65D)	39(3)	33(2)	38(3)	0(2)	31(2)	-2(2)	C(65B)	28(2)	33(2)	17(2)	5(2)	10(2)	5(2)
C(64D)	39(3)	26(2)	30(2)	1(2)	27(2)	-5(2)	C(66B)	26(2)	25(2)	22(2)	4(2)	15(2)	4(2)
C(63D)	31(2)	26(2)	27(2)	5(2)	21(2)	0(2)	C(4)	26(2)	20(2)	22(2)	0(2)	16(2)	0(2)
C(62D)	24(2)	24(2)	18(2)	3(2)	12(2)	0(2)	C(5)	25(2)	19(2)	22(2)	1(2)	17(2)	0(2)
C(56D)	24(2)	22(2)	18(2)	2(2)	13(2)	0(2)	C(2)	17(2)	17(2)	15(2)	-1(1)	8(2)	-3(1)
C(52D)	28(2)	23(2)	26(2)	7(2)	19(2)	5(2)	C(3)	18(2)	16(2)	16(2)	0(1)	9(2)	0(1)
C(55D)	25(2)	21(2)	21(2)	2(2)	14(2)	0(2)	O(1W)	33(2)	44(2)	54(2)	2(2)	23(2)	2(2)
C(54D)	22(2)	23(2)	19(2)	1(2)	12(2)	1(2)	O(2W)	33(2)	36(2)	44(2)	1(2)	25(2)	-7(1)
C(42D)	22(2)	25(2)	21(2)	2(2)	11(2)	5(2)	O(3W)	41(3)	33(2)	70(3)	3(2)	32(3)	-2(2)
C(44D)	31(2)	26(2)	37(3)	2(2)	21(2)	8(2)	O(4W)	39(2)	47(2)	49(2)	18(2)	18(2)	-3(2)
C(1D)	30(2)	28(2)	31(2)	-4(2)	19(2)	4(2)	O(5W)	51(2)	55(2)	48(2)	0(2)	39(2)	3(2)
C(34D)	24(2)	28(2)	33(2)	-1(2)	19(2)	5(2)	O(6W)	64(3)	61(3)	52(3)	3(2)	21(2)	21(2)
C(32D)	25(2)	32(2)	30(2)	-1(2)	19(2)	4(2)	O(7W)	39(3)	50(3)	71(3)	-3(2)	28(3)	2(2)
C(24D)	22(2)	31(2)	20(2)	-2(2)	13(2)	2(2)	O(8W)	76(3)	49(2)	77(3)	1(2)	56(3)	-5(2)
C(22D)	24(2)	24(2)	27(2)	-1(2)	15(2)	0(2)	O(9W)	64(3)	83(4)	63(3)	-11(3)	22(3)	13(3)
C(25D)	23(2)	32(2)	36(3)	-1(2)	20(2)	-1(2)	O(10W)	127(4)	30(2)	40(2)	4(2)	51(3)	-2(2)
C(26D)	22(2)	29(2)	25(2)	2(2)	15(2)	-1(2)	O(11W)	78(3)	50(3)	92(4)	18(3)	47(3)	-6(2)
C(12D)	25(2)	31(2)	24(2)	4(2)	15(2)	-2(2)	O(12W)	50(3)	51(3)	76(3)	10(2)	39(3)	-3(2)
C(13D)	29(3)	39(3)	47(3)	9(2)	26(2)	-1(2)	O(13W)	84(3)	42(2)	57(3)	-3(2)	56(3)	-4(2)
C(14D)	29(3)	43(3)	54(3)	13(2)	25(3)	-7(2)	O(14W)	92(4)	90(4)	93(4)	15(3)	59(4)	14(3)
C(15D)	33(3)	32(2)	37(3)	5(2)	18(2)	-9(2)	O(15W)	63(3)	73(4)	120(5)	16(3)	47(4)	-2(3)
C(16D)	28(2)	28(2)	27(2)	3(2)	14(2)	-3(2)	O(16W)	132(5)	75(4)	67(4)	3(3)	45(4)	33(4)
C(66A)	28(2)	23(2)	29(2)	2(2)	21(2)	3(2)	O(17W)	107(5)	71(4)	81(4)	12(3)	40(4)	-10(3)
C(65A)	33(2)	29(2)	33(2)	5(2)	22(2)	11(2)	O(18W)	47(2)	36(2)	34(2)	4(1)	29(2)	-3(2)
C(64A)	20(2)	41(3)	30(2)	4(2)	15(2)	9(2)	O(19W)	47(2)	96(4)	63(3)	26(3)	38(2)	17(2)
C(63A)	18(2)	38(2)	28(2)	-1(2)	14(2)	-1(2)	O(20W)	58(3)	100(4)	48(3)	-22(2)	36(2)	-25(3)
C(62A)	21(2)	26(2)	24(2)	0(2)	17(2)	0(2)	O(21W)	77(4)	87(4)	58(3)	3(3)	34(3)	-7(3)
C(56A)	22(2)	27(2)	20(2)	1(2)	14(2)	1(2)	O(22W)	87(3)	54(3)	37(2)	5(2)	33(2)	27(2)
C(52A)	20(2)	22(2)	22(2)	0(2)	13(2)	-2(2)	O(23W)	55(4)	73(4)	30(3)	0	23(3)	0
C(55A)	18(2)	32(2)	29(2)	-4(2)	14(2)	-4(2)	O(24W)	39(4)	73(6)	5(3)	-1(3)	-5(3)	30(4)
C(54A)	23(2)	25(2)	21(2)	-2(2)	14(2)	-5(2)	O(27W)	150(20)	55(14)	110(20)	1(11)	100(20)	4(14)
C(42A)	24(2)	33(2)	24(2)	-4(2)	12(2)	-13(2)	O(28W)	160(20)	40(9)	150(20)	-21(11)	120(20)	-41(11)
C(44A)	26(2)	28(2)	27(2)	-1(2)	10(2)	-9(2)	O(29W)	111(17)	103(17)	28(8)	4(10)	27(9)	-40(14)

Tabelle A-46: Fortsetzung.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(30W)	39(3)	59(3)	135(6)	-34(4)	49(4)	-19(3)	O(38W)	78(5)	103(6)	58(4)	2(4)	36(4)	34(4)
O(31W)	50(3)	82(4)	45(3)	-4(3)	30(3)	1(3)	O(39W)	90(6)	125(7)	100(7)	-66(6)	51(6)	-32(5)
O(32W)	101(5)	111(6)	59(4)	47(4)	-20(4)	-54(5)	O(43W)	49(4)	45(3)	52(4)	18(2)	27(4)	2(2)
O(33W)	61(4)	78(5)	177(10)	-16(5)	39(5)	-2(4)	O(45W)	164(8)	126(6)	68(5)	48(4)	86(5)	93(6)
O(37W)	69(4)	68(4)	83(5)	-19(4)	44(4)	-13(3)	O(47W)	81(11)	107(7)	113(8)	54(6)	58(7)	15(6)

Tabelle A-47: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von 5.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(16C)	2469	-481	3869	33(2)	H(34G)	-460	2096	3248	33(3)	H(14B)	652	4534	3895	33(2)
H(15C)	3020	-104	4140	33(2)	H(34H)	-474	2209	2798	33(3)	H(13B)	1039	3812	3930	33(2)
H(14C)	3502	-2	4972	33(2)	H(22D)	589	-175	3647	33(2)	H(22B)	1780	1534	5142	33(2)
H(13C)	3433	-353	5523	33(2)	H(25D)	-506	-224	3251	33(2)	H(25B)	1346	3003	3928	33(2)
H(22C)	2157	-1399	5143	33(2)	H(13D)	-728	-1209	3154	33(2)	H(34C)	2453	2269	4165	33(3)
H(25C)	3309	-676	5987	33(2)	H(14D)	-939	-2280	2983	33(2)	H(34D)	2127	1830	3734	33(3)
H(34E)	3469	-1123	7444	33(3)	H(15D)	-593	-3093	3029	33(2)	H(1C)	2442	894	4222	33(3)
H(34F)	3495	-1879	7381	33(3)	H(16D)	-16	-2852	3322	33(2)	H(1D)	2656	1267	4092	33(3)
H(1E)	2945	-1319	7343	33(3)	H(66A)	203	2609	4613	33(2)	H(44C)	3079	1037	4908	33(3)
H(1F)	3297	-1656	7820	33(3)	H(65A)	-409	2874	4048	33(2)	H(44D)	3003	1794	4880	33(3)
H(44E)	3109	-2648	7374	33(3)	H(64A)	-836	2051	3661	33(2)	H(52B)	2180	812	5611	33(2)
H(44F)	2842	-2402	7455	33(3)	H(63A)	-648	975	3888	33(2)	H(55B)	3386	617	6461	33(2)
H(52C)	1793	-1845	5174	33(2)	H(52A)	806	-104	5153	33(2)	H(63B)	3716	453	7254	33(2)
H(55C)	1816	-3532	6011	33(2)	H(55A)	-418	4	4183	33(2)	H(64B)	4013	214	8071	33(2)
H(63C)	1328	-4179	5546	33(2)	H(44A)	-388	-2309	4058	33(3)	H(65B)	3676	-33	8299	33(2)
H(64C)	809	-4800	5004	33(2)	H(44B)	-229	-2482	4598	33(3)	H(66B)	3047	-4	7710	33(2)
H(65C)	376	-4462	4195	33(2)	H(1A)	168	-2695	4285	33(3)	H(6)	736	-2536	3030	50
H(66C)	474	-3525	3947	33(2)	H(1B)	-76	-3244	4254	33(3)	H(7)	924	-6456	6493	50
H(66D)	1982	202	3254	33(2)	H(34A)	287	-3184	5118	33(3)	H(8)	-110	-4406	4704	50
H(65D)	2026	957	2823	33(2)	H(34B)	510	-3417	4960	33(3)	H(9)	4590	-713	8516	50
H(64D)	1669	1878	2524	33(2)	H(22A)	1211	-617	5786	33(2)	H(10)	35	-4987	4592	50
H(63D)	1273	2033	2678	33(2)	H(25A)	1603	-2588	6532	33(2)	H(11)	1486	4028	5684	50
H(52D)	956	354	3655	33(2)	H(13A)	2102	-2539	7321	33(2)	H(12)	2924	184	8387	50
H(55D)	1008	2173	2992	33(2)	H(14A)	2642	-2390	8128	33(2)	H(13)	1109	-6337	6311	50
H(44G)	-41	2885	2875	33(3)	H(15A)	2933	-1398	8357	33(2)	H(14)	2111	2337	6017	50
H(44H)	311	3138	3396	33(3)	H(16A)	2678	-566	7786	33(2)	H(15)	1926	2903	3414	50
H(1G)	-139	3018	3436	33(3)	H(16B)	643	3322	4758	33(2)					
H(1H)	158	2476	3776	33(3)	H(15B)	443	4265	4300	33(2)					
H(1C)2372(12)	470(20)	7140(17)	12(13)		H(4C)985(15)	2240(30)	5450(20)	36(16)		H(3)	780(20)	-5430(40)	5740(30)	60(30)
H(2C)1790(14)	-830(20)	3529(19)	18(15)		H(1)	624(16)	-4320(30)	5820(20)	40(20)	H(4)	620(20)	-5710(30)	5360(30)	60(20)
H(3C)619(16)	-2610(30)	3530(20)	47(18)		H(2)4182(17)	-480(30)	7400(20)	54(19)		H(5)1298(18)	4350(30)	5720(30)	50(20)	

A.3.8 Strukturparameter für $[\text{Cu}_6(\text{L}^2\text{-2H})_2(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl},\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}](\text{ClO}_4)\cdot 10.64 \text{ H}_2\text{O}$ (6)

Tabelle A-48: Lageparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \times 10^3$] aller Nichtwasserstoffatome (mit Standardabweichungen) von **6**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1A)	-18(1)	12942(1)	1386(1)	30(1)	C(16A)	1124(2)	9263(5)	320(3)	23(2)
Cu(2A)	1001(1)	11494(1)	563(1)	24(1)	C(15A)	1056(2)	8184(6)	241(3)	29(2)
Cu(3A)	1268(1)	14614(1)	2321(1)	37(1)	C(14A)	782(2)	7801(6)	276(3)	31(2)
Cu(1B)	2243(1)	8789(1)	1272(1)	23(1)	C(13A)	582(2)	8506(6)	396(3)	27(2)
Cu(2B)	1321(1)	11010(1)	1998(1)	23(1)	C(12A)	670(2)	9577(5)	490(3)	22(2)
Cu(3B)	1849(1)	13257(1)	409(1)	22(1)	C(26A)	484(2)	10364(5)	649(3)	23(2)
O(33A)	-400(1)	10125(4)	783(2)	31(1)	C(25A)	197(2)	10215(5)	692(3)	22(2)
O(43A)	-276(1)	15776(4)	1765(2)	35(1)	C(24A)	75(2)	11017(5)	900(3)	23(2)
O(33B)	1805(1)	6109(3)	1436(2)	31(1)	C(22A)	497(2)	12088(5)	983(3)	25(2)
O(43B)	3090(1)	9786(4)	1419(3)	54(2)	C(32A)	-248(2)	10975(5)	918(3)	24(2)
O(1A)	1397(1)	11562(3)	484(2)	25(1)	C(34A)	-645(2)	11961(6)	1108(3)	26(2)
O(2A)	1039(1)	12992(4)	673(2)	29(1)	C(1A)	-771(2)	13110(6)	1004(3)	30(2)
O(1B)	1134(1)	12257(4)	2142(2)	27(1)	C(44A)	-610(2)	13849(6)	1474(3)	33(2)
O(2B)	1637(1)	11948(3)	1938(2)	27(1)	C(42A)	-144(2)	14920(6)	1744(3)	25(2)
O(3)	-28(1)	14016(4)	527(2)	25(2)	C(54A)	198(2)	14853(5)	1935(3)	25(2)
O(4)	648(2)	11817(4)	-325(2)	50(2)	C(55A)	396(2)	15635(6)	2229(3)	29(2)
O(5)	1338(2)	14131(5)	3416(3)	64(2)	C(56A)	716(2)	15459(5)	2393(3)	25(2)
O(6)	1586(1)	10343(4)	2866(2)	37(1)	C(52A)	625(2)	13815(5)	2004(3)	27(2)
O(7)	1683(1)	12985(5)	-504(2)	44(2)	C(62A)	960(2)	16258(5)	2673(3)	28(2)
O(1W)	2345(2)	5646(6)	2787(3)	92(3)	C(63A)	904(2)	17133(6)	2931(3)	38(2)
O(2W)	-710(2)	9125(5)	1362(3)	69(2)	C(64A)	1144(2)	17868(7)	3149(4)	49(3)
O(3W)	-165(2)	17915(5)	1957(3)	62(2)	C(65A)	1426(2)	17656(6)	3114(3)	37(2)
O(4W)	748(2)	13731(5)	-767(3)	65(2)	C(66A)	1471(2)	16733(6)	2864(3)	33(2)
O(5W)	1308(1)	14662(5)	-722(3)	51(2)	C(3B)	1789(2)	13799(5)	2068(3)	29(2)
O(6W)	95(1)	12518(5)	-237(3)	50(2)	C(2B)	1569(2)	12898(6)	2049(3)	24(2)
O(7W)	1068(2)	12202(5)	3104(3)	57(2)	C(16B)	727(2)	10119(6)	2063(3)	30(2)
O(8W)	1323(2)	11171(4)	-565(3)	57(2)	C(15B)	498(2)	9344(6)	1984(3)	35(2)
O(9W)	1380(3)	9580(5)	-1280(4)	128(5)	C(14B)	543(2)	8365(6)	1791(3)	33(2)
O(8)	203(1)	11798(4)	2301(2)	41(2)	C(13B)	814(2)	8165(5)	1706(3)	29(2)
O(9)	204(2)	10496(5)	2922(3)	62(2)	C(12B)	1031(2)	8958(5)	1788(3)	25(2)
O(10)	1832(1)	8682(3)	259(2)	37(1)	C(26B)	1326(2)	8852(5)	1680(3)	21(2)
O(11)	2132(1)	7453(5)	9(3)	73(3)	C(25B)	1450(2)	7909(5)	1574(3)	24(2)
O(12)	1680(1)	6888(3)	130(2)	37(2)	C(24B)	1724(2)	7983(5)	1471(3)	22(2)
O(13)	1652(2)	7948(5)	-605(2)	101(4)	C(22B)	1731(2)	9796(5)	1580(3)	23(2)
O(25)	2589(2)	8259(8)	3267(3)	49(3)	C(32B)	1910(2)	7018(5)	1417(3)	26(2)
O(26)	2311(2)	9341(6)	2534(3)	65(3)	C(34B)	2405(2)	6476(5)	1407(4)	34(2)
O(27)	2137(2)	9110(7)	3254(3)	75(4)	C(1B)	2713(3)	6887(8)	1757(5)	42(4)
O(28)	2104(2)	7725(6)	2653(3)	62(3)	C(1BA)	2674(5)	6777(16)	1190(9)	6(7)
O(25A)	2190(5)	9608(11)	2729(9)	31(8)	C(44B)	2865(2)	7723(6)	1498(4)	36(2)
O(26A)	2084(5)	8097(17)	3150(9)	44(9)	C(42B)	2811(2)	9601(6)	1306(3)	30(2)
O(27A)	2361(6)	7937(15)	2563(9)	40(9)	C(54B)	2585(2)	10500(5)	1092(3)	23(2)
O(28A)	2588(4)	8710(20)	3388(9)	33(10)	C(55B)	2674(2)	11460(5)	953(3)	25(2)
N(11A)	936(1)	9944(4)	450(2)	21(1)	C(56B)	2443(2)	12227(5)	727(3)	21(2)
N(21A)	629(1)	11326(4)	782(2)	25(1)	C(52B)	2078(2)	11051(5)	816(3)	22(2)
N(23A)	231(1)	11957(4)	1064(3)	27(2)	C(62B)	2495(2)	13297(5)	541(3)	19(2)
N(31A)	-336(2)	11885(5)	1081(3)	27(2)	C(63B)	2779(2)	13648(6)	542(3)	28(2)
N(41A)	-277(1)	13969(5)	1584(3)	31(2)	C(64B)	2802(2)	14646(6)	350(3)	33(2)
N(53A)	318(2)	13933(5)	1819(3)	28(2)	C(65B)	2539(2)	15276(6)	159(3)	33(2)
N(51A)	825(2)	14540(4)	2276(2)	24(1)	C(66B)	2259(2)	14886(5)	175(3)	26(2)
N(61A)	1238(2)	16037(5)	2651(2)	26(2)	C(3A)	1356(2)	14469(5)	592(3)	28(2)
N(11B)	985(1)	9949(4)	1956(2)	21(1)	C(2A)	1287(2)	13281(6)	596(3)	25(2)
N(21B)	1478(2)	9786(4)	1708(2)	22(1)	Cl(1)	1822(1)	7743(1)	-55(1)	27(1)
N(23B)	1854(1)	8939(4)	1443(2)	21(1)	Cl(2)	0	11166(2)	2500	46(1)
N(31B)	2179(2)	7303(4)	1377(2)	24(1)	Cl(3)	2292(1)	8598(2)	2939(1)	38(1)
N(41B)	2673(2)	8696(4)	1342(3)	29(2)	Cl(4)	959(1)	15555(2)	1314(1)	30(1)
N(53B)	2288(1)	10295(4)	1030(2)	23(1)	O(10W)	599(2)	4961(8)	-5(4)	79(3)
N(51B)	2143(1)	12006(4)	660(2)	21(1)	O(11W)	240(2)	16033(8)	978(4)	76(3)
N(61B)	2238(2)	13916(4)	369(3)	25(2)	Cl(5)	597(3)	15505(9)	845(5)	46(4)
N(1A)	1483(1)	12648(4)	506(3)	24(2)	O(52)	506(7)	14484(1)	968(13)	40(8)
N(2A)	1646(2)	14644(4)	477(3)	29(2)	O(53)	601(9)	15420(30)	315(9)	54(10)
N(1B)	1325(1)	13136(4)	2161(3)	24(1)	O(54)	388(9)	16330(30)	867(17)	59(12)
N(2B)	1689(2)	14804(4)	2259(3)	29(2)	O(55)	881(9)	15820(50)	1250(20)	90(30)

Tabelle A-49: Bindungslängen [\AA] (mit Standardabweichungen) in **6**.

Cu(1A)-N(31A)	1.925(6)	O(1B)-N(1B)	1.399(7)	N(1B)-C(2B)	1.296(9)
Cu(1A)-N(41A)	1.950(6)	O(2B)-C(2B)	1.292(8)	N(2B)-C(3B)	1.492(9)
Cu(1A)-N(53A)	1.997(6)	O(8)-Cl(2)	1.461(6)	C(16A)-C(15A)	1.389(10)
Cu(1A)-N(23A)	2.066(6)	O(9)-Cl(2)	1.446(6)	C(15A)-C(14A)	1.385(11)
Cu(1A)-O(3)	2.636(6)	O(10)-Cl(1)	1.434(5)	C(14A)-C(13A)	1.389(10)
Cu(1A)-O(8)	2.689(6)	O(11)-Cl(1)	1.421(6)	C(13A)-C(12A)	1.398(10)
Cu(1A)-Cu(3A)	5.9199(15)	O(12)-Cl(1)	1.430(5)	C(12A)-C(26A)	1.462(10)
Cu(1A)-Cu(2A)	6.1106(14)	O(13)-Cl(1)	1.412(6)	C(26A)-C(25A)	1.380(10)
Cu(1A)-Cu(2B)	6.2642(15)	O(25)-Cl(3)	1.396(6)	C(25A)-C(24A)	1.361(10)
Cu(1A)-Cu(3B)	9.8209(16)	O(26)-Cl(3)	1.450(6)	C(24A)-C(32A)	1.503(10)
Cu(2A)-O(2A)	1.900(5)	O(27)-Cl(3)	1.430(7)	C(34A)-C(1A)	1.541(10)
Cu(2A)-O(1A)	1.908(5)	O(28)-Cl(3)	1.434(7)	C(1A)-C(44A)	1.517(11)
Cu(2A)-N(11A)	1.974(6)	O(25A)-Cl(3)	1.397(11)	C(42A)-C(54A)	1.475(11)
Cu(2A)-N(21A)	2.003(6)	O(26A)-Cl(3)	1.416(11)	C(54A)-C(55A)	1.374(10)
Cu(2A)-O(4)	2.373(6)	O(27A)-Cl(3)	1.416(12)	C(55A)-C(56A)	1.395(11)
Cu(2A)-Cu(2B)	3.6119(14)	O(28A)-Cl(3)	1.461(12)	C(56A)-C(62A)	1.491(10)
Cu(2A)-Cu(3B)	4.6240(13)	N(11A)-C(16A)	1.343(9)	C(62A)-C(63A)	1.367(10)
Cu(2A)-Cu(3A)	5.8752(14)	N(11A)-C(12A)	1.349(9)	C(63A)-C(64A)	1.397(12)
Cu(2A)-Cu(1B)	6.3213(14)	N(21A)-C(22A)	1.343(9)	C(64A)-C(65A)	1.359(12)
Cu(3A)-N(1B)	1.941(6)	N(21A)-C(26A)	1.363(8)	C(65A)-C(66A)	1.386(11)
Cu(3A)-N(51A)	1.998(6)	N(21A)-N(51A)	5.500(8)	C(3B)-C(2B)	1.507(10)
Cu(3A)-N(2B)	2.012(6)	N(23A)-C(22A)	1.324(9)	C(16B)-C(15B)	1.390(11)
Cu(3A)-N(61A)	2.015(6)	N(23A)-C(24A)	1.368(9)	C(15B)-C(14B)	1.375(11)
Cu(3A)-Cl(4)	2.800(4)	N(31A)-C(32A)	1.335(9)	C(14B)-C(13B)	1.370(11)
Cu(3A)-O(5)	2.874(8)	N(31A)-C(34A)	1.453(9)	C(13B)-C(12B)	1.369(10)
Cu(3A)-Cu(2B)	4.6244(12)	N(41A)-C(42A)	1.338(9)	C(12B)-C(26B)	1.489(10)
Cu(3A)-Cu(3B)	6.7441(15)	N(41A)-C(44A)	1.463(10)	C(26B)-C(25B)	1.385(10)
Cu(3A)-Cu(1B)	9.4941(14)	N(53A)-C(52A)	1.324(9)	C(25B)-C(24B)	1.385(10)
Cu(1B)-N(31B)	1.923(5)	N(53A)-C(54A)	1.359(9)	C(24B)-C(32B)	1.519(10)
Cu(1B)-N(41B)	1.924(7)	N(51A)-C(52A)	1.313(9)	C(34B)-C(1B)	1.480(14)
Cu(1B)-N(23B)	2.003(6)	N(51A)-C(56A)	1.340(9)	C(1B)-C(44B)	1.552(14)
Cu(1B)-N(53B)	2.030(6)	N(61A)-C(62A)	1.330(10)	C(42B)-C(54B)	1.504(10)
Cu(1B)-O(10)	2.681(6)	N(61A)-C(66A)	1.340(10)	C(54B)-C(55B)	1.364(10)
Cu(1B)-Cu(2B)	5.9402(13)	N(11B)-C(16B)	1.334(9)	C(55B)-C(56B)	1.400(10)
Cu(1B)-Cu(3B)	6.0817(12)	N(11B)-C(12B)	1.362(9)	C(56B)-C(62B)	1.480(9)
Cu(2B)-O(1B)	1.889(5)	N(21B)-C(22B)	1.325(9)	C(62B)-C(63B)	1.377(10)
Cu(2B)-O(2B)	1.921(5)	N(21B)-C(26B)	1.351(8)	C(63B)-C(64B)	1.370(10)
Cu(2B)-N(21B)	1.966(6)	N(21B)-N(51B)	5.565(8)	C(64B)-C(65B)	1.382(11)
Cu(2B)-N(11B)	2.011(6)	N(23B)-C(22B)	1.326(9)	C(65B)-C(66B)	1.389(11)
Cu(2B)-O(6)	2.344(5)	N(23B)-C(24B)	1.354(8)	C(3A)-C(2A)	1.526(9)
Cu(2B)-Cu(3B)	6.2430(13)	N(31B)-C(32B)	1.325(10)	Cl(2)-O(9)#1	1.446(6)
Cu(3B)-N(1A)	1.944(6)	N(31B)-C(34B)	1.453(9)	Cl(2)-O(8)#1	1.461(6)
Cu(3B)-N(61B)	2.008(6)	N(41B)-C(42B)	1.321(9)	Cl(4)-Cl(5)	1.687(14)
Cu(3B)-N(2A)	2.012(6)	N(41B)-C(44B)	1.478(9)	O(10W)-O(53)#2	1.03(2)
Cu(3B)-N(51B)	2.024(6)	N(53B)-C(52B)	1.326(9)	O(11W)-O(54)	0.92(4)
Cu(3B)-O(7)	2.292(6)	N(53B)-C(54B)	1.340(9)	O(11W)-Cl(5)	1.919(16)
O(33A)-C(32A)	1.256(8)	N(51B)-C(52B)	1.336(8)	Cl(5)-O(55)	1.418(15)
O(43A)-C(42A)	1.244(8)	N(51B)-C(56B)	1.353(9)	Cl(5)-O(53)	1.419(15)
O(33B)-C(32B)	1.249(8)	N(61B)-C(66B)	1.339(9)	Cl(5)-O(52)	1.422(14)
O(43B)-C(42B)	1.232(9)	N(61B)-C(62B)	1.350(9)	Cl(5)-O(54)	1.430(15)
O(1A)-N(1A)	1.414(7)	N(1A)-C(2A)	1.288(9)	O(53)-O(10W)#3	1.03(2)
O(2A)-C(2A)	1.280(9)	N(2A)-C(3A)	1.487(9)		

Tabelle A-50: Bindungswinkel [$^\circ$] (mit Standardabweichungen) von **6**.

N(31A)-Cu(1A)-N(41A)	97.1(3)	N(31A)-Cu(1A)-O(8)	89.9(2)	O(8)-Cu(1A)-Cu(3A)	79.15(12)
N(31A)-Cu(1A)-N(53A)	170.5(3)	N(41A)-Cu(1A)-O(8)	100.3(2)	N(31A)-Cu(1A)-Cu(2A)	102.08(18)
N(41A)-Cu(1A)-N(53A)	81.6(3)	N(53A)-Cu(1A)-O(8)	81.2(2)	N(41A)-Cu(1A)-Cu(2A)	155.91(19)
N(31A)-Cu(1A)-N(23A)	82.2(2)	N(23A)-Cu(1A)-O(8)	88.2(2)	N(53A)-Cu(1A)-Cu(2A)	81.77(18)
N(41A)-Cu(1A)-N(23A)	171.5(3)	O(3)-Cu(1A)-O(8)	159.93(19)	N(23A)-Cu(1A)-Cu(2A)	20.82(16)
N(53A)-Cu(1A)-N(23A)	100.5(2)	N(31A)-Cu(1A)-Cu(3A)	156.25(19)	O(3)-Cu(1A)-Cu(2A)	67.77(13)
N(31A)-Cu(1A)-O(3)	102.2(2)	N(41A)-Cu(1A)-Cu(3A)	105.49(18)	O(8)-Cu(1A)-Cu(2A)	94.25(13)
N(41A)-Cu(1A)-O(3)	94.1(2)	N(53A)-Cu(1A)-Cu(3A)	23.97(18)	Cu(3A)-Cu(1A)-Cu(2A)	58.439(17)
N(53A)-Cu(1A)-O(3)	87.2(2)	N(23A)-Cu(1A)-Cu(3A)	76.56(17)	N(31A)-Cu(1A)-Cu(2A)	111.77(19)
N(23A)-Cu(1A)-O(3)	77.8(2)	O(3)-Cu(1A)-Cu(3A)	83.60(14)	N(41A)-Cu(1A)-Cu(2B)	145.43(19)

Tabelle A-50: Fortsetzung.

N(53A)-Cu(1A)-Cu(2B)	66.74(18)	N(2B)-Cu(3A)-Cl(4)	92.7(2)	N(31B)-Cu(1B)-Cu(2A)	113.30(19)
N(23A)-Cu(1A)-Cu(2B)	40.35(18)	N(61A)-Cu(3A)-Cl(4)	87.22(18)	N(41B)-Cu(1B)-Cu(2A)	148.17(17)
O(3)-Cu(1A)-Cu(2B)	97.75(14)	N(1B)-Cu(3A)-O(5)	92.5(2)	N(23B)-Cu(1B)-Cu(2A)	40.00(15)
O(8)-Cu(1A)-Cu(2B)	62.62(13)	N(51A)-Cu(3A)-O(5)	78.1(2)	N(53B)-Cu(1B)-Cu(2A)	65.79(17)
Cu(3A)-Cu(1A)-Cu(2B)	44.499(15)	N(2B)-Cu(3A)-O(5)	110.2(2)	O(10)-Cu(1B)-Cu(2A)	59.44(11)
Cu(2A)-Cu(1A)-Cu(2B)	33.911(14)	N(61A)-Cu(3A)-O(5)	75.4(2)	Cu(2B)-Cu(1B)-Cu(2A)	34.083(14)
N(31A)-Cu(1A)-Cu(3B)	121.39(18)	Cl(4)-Cu(3A)-O(5)	152.86(16)	Cu(3B)-Cu(1B)-Cu(2A)	43.725(13)
N(41A)-Cu(1A)-Cu(3B)	136.06(18)	N(1B)-Cu(3A)-Cu(2B)	5.80(18)	N(31B)-Cu(1B)-Cu(3A)	126.27(18)
N(53A)-Cu(1A)-Cu(3B)	63.76(18)	N(51A)-Cu(3A)-Cu(2B)	93.57(15)	N(41B)-Cu(1B)-Cu(3A)	126.55(17)
N(23A)-Cu(1A)-Cu(3B)	41.33(16)	N(2B)-Cu(3A)-Cu(2B)	89.16(16)	N(23B)-Cu(1B)-Cu(3A)	46.28(15)
O(3)-Cu(1A)-Cu(3B)	59.87(14)	N(61A)-Cu(3A)-Cu(2B)	164.37(18)	N(53B)-Cu(1B)-Cu(3A)	59.29(17)
O(8)-Cu(1A)-Cu(3B)	100.17(13)	Cl(4)-Cu(3A)-Cu(2B)	106.10(6)	O(10)-Cu(2B)-Cu(3A)	95.55(10)
Cu(3A)-Cu(1A)-Cu(3B)	42.293(15)	O(5)-Cu(3A)-Cu(2B)	89.23(13)	Cu(2B)-Cu(1B)-Cu(3A)	22.724(11)
Cu(2A)-Cu(1A)-Cu(3B)	20.520(10)	N(1B)-Cu(3A)-Cu(2A)	36.46(18)	Cu(3B)-Cu(1B)-Cu(3A)	45.011(13)
Cu(2B)-Cu(1A)-Cu(3B)	38.183(12)	N(51A)-Cu(3A)-Cu(2A)	90.10(17)	Cu(2A)-Cu(1B)-Cu(3A)	37.223(12)
O(2A)-Cu(2A)-O(1A)	86.3(2)	N(2B)-Cu(3A)-Cu(2A)	87.02(18)	O(1B)-Cu(2B)-O(2B)	85.5(2)
O(2A)-Cu(2A)-N(11A)	176.5(2)	N(61A)-Cu(3A)-Cu(2A)	155.27(18)	O(1B)-Cu(2B)-N(21B)	169.4(2)
O(1A)-Cu(2A)-N(11A)	97.2(2)	Cl(4)-Cu(3A)-Cu(2A)	68.39(6)	O(2B)-Cu(2B)-N(21B)	92.9(2)
O(2A)-Cu(2A)-N(21A)	95.7(2)	O(5)-Cu(3A)-Cu(2A)	125.39(13)	O(1B)-Cu(2B)-N(11B)	99.5(2)
O(1A)-Cu(2A)-N(21A)	169.6(2)	Cu(2B)-Cu(3A)-Cu(2A)	37.935(16)	O(2B)-Cu(2B)-N(11B)	171.7(2)
N(11A)-Cu(2A)-N(21A)	80.9(2)	N(1B)-Cu(3A)-Cu(1A)	76.17(18)	N(21B)-Cu(2B)-N(11B)	80.9(2)
O(2A)-Cu(2A)-O(4)	88.6(2)	N(51A)-Cu(3A)-Cu(1A)	27.70(16)	O(1B)-Cu(2B)-O(6)	102.3(2)
O(1A)-Cu(2A)-O(4)	102.9(2)	N(2B)-Cu(3A)-Cu(1A)	148.50(19)	O(2B)-Cu(2B)-O(6)	99.0(2)
N(11A)-Cu(2A)-O(4)	90.2(2)	N(61A)-Cu(3A)-Cu(1A)	106.42(18)	N(21B)-Cu(2B)-O(6)	88.3(2)
N(21A)-Cu(2A)-O(4)	87.4(2)	Cl(4)-Cu(3A)-Cu(1A)	70.06(6)	N(11B)-Cu(2B)-O(6)	86.5(2)
O(2A)-Cu(2A)-Cu(2B)	91.41(17)	O(5)-Cu(3A)-Cu(1A)	94.76(13)	O(1B)-Cu(2B)-Cu(2A)	91.78(16)
O(1A)-Cu(2A)-Cu(2B)	94.58(16)	Cu(2B)-Cu(3A)-Cu(1A)	71.701(19)	O(2B)-Cu(2B)-Cu(2A)	80.99(16)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(2B)	88.71(17)	Cu(2A)-Cu(3A)-Cu(1A)	62.404(16)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(2A)	77.66(17)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(2B)	75.17(18)	N(1B)-Cu(3A)-Cu(3B)	58.28(18)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(2A)	92.16(17)
O(4)-Cu(2A)-Cu(2B)	162.45(17)	N(51A)-Cu(3A)-Cu(3B)	127.70(17)	O(6)-Cu(2B)-Cu(2A)	165.93(14)
O(2A)-Cu(2A)-Cu(3B)	60.49(16)	N(2B)-Cu(3A)-Cu(3B)	47.01(18)	O(1B)-Cu(2B)-Cu(3A)	25.18(15)
O(1A)-Cu(2A)-Cu(3B)	26.02(13)	N(61A)-Cu(3A)-Cu(3B)	131.17(18)	O(2B)-Cu(2B)-Cu(3A)	60.51(14)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(3B)	122.93(17)	Cl(4)-Cu(3A)-Cu(3B)	65.79(7)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(3A)	152.46(17)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(3B)	155.43(17)	O(5)-Cu(3A)-Cu(3B)	141.02(14)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(3A)	124.63(16)
O(4)-Cu(2A)-Cu(3B)	97.45(16)	Cu(2B)-Cu(3A)-Cu(3B)	63.437(18)	O(6)-Cu(2B)-Cu(3A)	102.16(14)
Cu(2B)-Cu(2A)-Cu(3B)	97.83(3)	Cu(2A)-Cu(3A)-Cu(3B)	42.293(14)	Cu(2A)-Cu(2B)-Cu(3A)	90.15(3)
O(2A)-Cu(2A)-Cu(3A)	40.34(16)	Cu(1A)-Cu(3A)-Cu(3B)	101.50(2)	O(1B)-Cu(2B)-Cu(1B)	152.04(15)
O(1A)-Cu(2A)-Cu(3A)	96.97(15)	N(1B)-Cu(3A)-Cu(1B)	23.97(18)	O(2B)-Cu(2B)-Cu(1B)	67.11(14)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(3A)	139.00(17)	N(51A)-Cu(3A)-Cu(1B)	121.57(16)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(1B)	26.19(17)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(3A)	78.34(17)	N(2B)-Cu(3A)-Cu(1B)	59.95(16)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(1B)	107.07(16)
O(4)-Cu(2A)-Cu(3A)	123.42(14)	N(61A)-Cu(3A)-Cu(1B)	157.29(18)	O(6)-Cu(2B)-Cu(1B)	88.26(13)
Cu(2B)-Cu(2A)-Cu(3A)	51.92(2)	Cl(4)-Cu(3A)-Cu(1B)	100.14(7)	Cu(2A)-Cu(2B)-Cu(1B)	78.75(2)
Cu(3B)-Cu(2A)-Cu(3A)	78.95(2)	O(5)-Cu(3A)-Cu(1B)	103.91(14)	Cu(3A)-Cu(2B)-Cu(1B)	127.53(2)
O(2A)-Cu(2A)-Cu(1A)	71.96(16)	Cu(2B)-Cu(3A)-Cu(1B)	29.749(15)	O(1B)-Cu(2B)-Cu(3B)	94.45(16)
O(1A)-Cu(2A)-Cu(1A)	155.52(14)	Cu(2A)-Cu(3A)-Cu(1B)	40.606(12)	O(2B)-Cu(2B)-Cu(3B)	34.74(16)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(1A)	104.72(17)	Cu(1A)-Cu(3A)-Cu(1B)	96.286(16)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(3B)	78.60(17)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(1A)	23.80(16)	Cu(3B)-Cu(3A)-Cu(1B)	39.627(10)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(3B)	137.49(17)
O(4)-Cu(2A)-Cu(1A)	87.98(17)	N(31B)-Cu(1B)-N(41B)	97.6(2)	O(6)-Cu(2B)-Cu(3B)	129.34(14)
Cu(2B)-Cu(2A)-Cu(1A)	75.37(2)	N(31B)-Cu(1B)-N(23B)	82.2(2)	Cu(2A)-Cu(2B)-Cu(3B)	47.20(2)
Cu(3B)-Cu(2A)-Cu(1A)	131.88(2)	N(41B)-Cu(1B)-N(23B)	162.5(3)	Cu(3A)-Cu(2B)-Cu(3B)	75.07(2)
Cu(3A)-Cu(2A)-Cu(1A)	59.157(16)	N(31B)-Cu(1B)-N(53B)	170.5(3)	Cu(1B)-Cu(2B)-Cu(3B)	59.831(15)
O(2A)-Cu(2A)-Cu(1B)	117.57(16)	N(41B)-Cu(1B)-N(53B)	82.5(2)	O(1B)-Cu(2B)-Cu(1A)	41.93(15)
O(1A)-Cu(2A)-Cu(1B)	42.38(14)	N(23B)-Cu(1B)-N(53B)	100.7(2)	O(2B)-Cu(2B)-Cu(1A)	116.36(15)
N(11A)-Cu(2A)-Cu(1B)	65.64(17)	N(31B)-Cu(1B)-O(10)	90.4(2)	N(21B)-Cu(2B)-Cu(1A)	131.63(18)
N(21A)-Cu(2A)-Cu(1B)	129.07(17)	N(41B)-Cu(1B)-O(10)	115.1(2)	N(11B)-Cu(2B)-Cu(1A)	65.07(16)
O(4)-Cu(2A)-Cu(1B)	127.76(16)	N(23B)-Cu(1B)-O(10)	82.4(2)	O(6)-Cu(2B)-Cu(1A)	120.81(14)
Cu(2B)-Cu(2A)-Cu(1B)	67.17(2)	N(53B)-Cu(1B)-O(10)	81.0(2)	Cu(2A)-Cu(2B)-Cu(1A)	70.71(2)
Cu(3B)-Cu(2A)-Cu(1B)	65.382(18)	N(31B)-Cu(1B)-Cu(2B)	104.15(18)	Cu(3A)-Cu(2B)-Cu(1A)	63.800(18)
Cu(3A)-Cu(2A)-Cu(1B)	102.171(19)	N(41B)-Cu(1B)-Cu(2B)	145.69(18)	Cu(1B)-Cu(2B)-Cu(1A)	147.79(2)
Cu(1A)-Cu(2A)-Cu(1B)	141.18(2)	N(23B)-Cu(1B)-Cu(2B)	23.77(15)	Cu(3B)-Cu(2B)-Cu(1A)	103.482(18)
N(1B)-Cu(3A)-N(51A)	98.9(2)	N(53B)-Cu(1B)-Cu(2B)	80.34(17)	N(1A)-Cu(3B)-N(61B)	175.6(3)
N(1B)-Cu(3A)-N(2B)	83.6(2)	O(10)-Cu(1B)-Cu(2B)	91.24(11)	N(1A)-Cu(3B)-N(2A)	83.0(2)
N(51A)-Cu(3A)-N(2B)	171.4(3)	N(31B)-Cu(1B)-Cu(3B)	155.21(19)	N(61B)-Cu(3B)-N(2A)	95.7(2)
N(1B)-Cu(3A)-N(61A)	167.7(3)	N(41B)-Cu(1B)-Cu(3B)	104.49(17)	N(1A)-Cu(3B)-N(51B)	99.2(2)
N(51A)-Cu(3A)-N(61A)	80.8(2)	N(23B)-Cu(1B)-Cu(3B)	80.19(15)	N(61B)-Cu(3B)-N(51B)	80.3(2)
N(2B)-Cu(3A)-N(61A)	98.5(2)	N(53B)-Cu(1B)-Cu(3B)	22.08(17)	N(2A)-Cu(3B)-N(51B)	156.6(3)
N(1B)-Cu(3A)-Cl(4)	104.8(2)	O(10)-Cu(1B)-Cu(3B)	70.12(10)	N(1A)-Cu(3B)-O(7)	96.1(2)
N(51A)-Cu(3A)-Cl(4)	78.69(19)	Cu(2B)-Cu(1B)-Cu(3B)	62.558(15)	N(61B)-Cu(3B)-O(7)	88.4(2)

Tabelle A-50: Fortsetzung.

N(2A)-Cu(3B)-O(7)	103.5(2)	C(56A)-N(51A)-N(21A)	145.1(5)	N(53A)-C(54A)-C(42A)	116.2(6)
N(51B)-Cu(3B)-O(7)	99.4(2)	Cu(3A)-N(51A)-N(21A)	88.78(19)	C(55A)-C(54A)-C(42A)	124.1(6)
N(1A)-Cu(3B)-Cu(2A)	5.82(16)	C(62A)-N(61A)-C(66A)	118.7(7)	C(54A)-C(55A)-C(56A)	118.3(7)
N(61B)-Cu(3B)-Cu(2A)	175.23(17)	C(62A)-N(61A)-Cu(3A)	114.9(5)	N(51A)-C(56A)-C(55A)	120.4(7)
N(2A)-Cu(3B)-Cu(2A)	88.52(17)	C(66A)-N(61A)-Cu(3A)	126.3(6)	N(51A)-C(56A)-C(62A)	114.5(7)
N(51B)-Cu(3B)-Cu(2A)	94.92(16)	C(16B)-N(11B)-C(12B)	118.1(6)	C(55A)-C(56A)-C(62A)	125.0(7)
O(7)-Cu(3B)-Cu(2A)	92.90(14)	C(16B)-N(11B)-Cu(2B)	127.3(5)	N(51A)-C(52A)-N(53A)	124.9(7)
N(1A)-Cu(3B)-Cu(1B)	75.09(17)	C(12B)-N(11B)-Cu(2B)	114.6(5)	N(61A)-C(62A)-C(63A)	123.2(7)
N(61B)-Cu(3B)-Cu(1B)	104.35(17)	C(22B)-N(21B)-C(26B)	118.5(6)	N(61A)-C(62A)-C(56A)	113.8(6)
N(2A)-Cu(3B)-Cu(1B)	148.04(18)	C(22B)-N(21B)-Cu(2B)	124.9(5)	C(63A)-C(62A)-C(56A)	123.0(8)
N(51B)-Cu(3B)-Cu(1B)	24.09(16)	C(26B)-N(21B)-Cu(2B)	116.4(5)	C(62A)-C(63A)-C(64A)	118.3(8)
O(7)-Cu(3B)-Cu(1B)	101.71(15)	C(22B)-N(21B)-N(51B)	34.5(4)	C(65A)-C(62A)-C(63A)	118.4(8)
Cu(2A)-Cu(3B)-Cu(1B)	70.893(18)	C(26B)-N(21B)-N(51B)	140.4(4)	C(64A)-C(65A)-C(66A)	120.3(8)
N(1A)-Cu(3B)-Cu(2B)	33.88(19)	Cu(2B)-N(21B)-N(51B)	98.59(19)	N(61A)-C(66A)-C(65A)	121.0(8)
N(61B)-Cu(3B)-Cu(2B)	142.21(18)	C(22B)-N(23B)-C(24B)	117.7(6)	N(2B)-C(3B)-C(2B)	111.1(6)
N(2A)-Cu(3B)-Cu(2B)	91.48(17)	C(22B)-N(23B)-Cu(1B)	129.9(5)	O(2B)-C(2B)-N(1B)	124.4(7)
N(51B)-Cu(3B)-Cu(2B)	78.65(17)	C(24B)-N(23B)-Cu(1B)	112.1(5)	O(2B)-C(2B)-C(3B)	119.1(7)
O(7)-Cu(3B)-Cu(2B)	125.82(14)	C(32B)-N(31B)-C(34B)	118.2(6)	N(1B)-C(2B)-C(3B)	116.5(6)
Cu(2A)-Cu(3B)-Cu(2B)	34.971(16)	C(32B)-N(31B)-Cu(1B)	117.9(5)	N(11B)-C(16B)-C(15B)	122.6(7)
Cu(1B)-Cu(3B)-Cu(2B)	57.611(14)	C(34B)-N(31B)-Cu(1B)	123.8(5)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	118.4(8)
N(1A)-Cu(3B)-Cu(3A)	53.59(18)	C(42B)-N(41B)-C(44B)	118.3(7)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	119.4(8)
N(61B)-Cu(3B)-Cu(3A)	122.37(17)	C(42B)-N(41B)-Cu(1B)	116.5(5)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	119.7(7)
N(2A)-Cu(3B)-Cu(3A)	52.70(18)	C(44B)-N(41B)-Cu(1B)	124.8(5)	N(11B)-C(12B)-C(13B)	121.7(7)
N(51B)-Cu(3B)-Cu(3A)	110.24(17)	C(52B)-N(53B)-C(54B)	117.9(6)	N(11B)-C(12B)-C(26B)	113.8(6)
O(7)-Cu(3B)-Cu(3A)	139.70(16)	C(52B)-N(53B)-Cu(1B)	131.3(5)	C(13B)-C(12B)-C(26B)	124.5(6)
Cu(2A)-Cu(3B)-Cu(3A)	58.760(17)	C(54B)-N(53B)-Cu(1B)	110.8(4)	N(21B)-C(26B)-C(25B)	120.8(7)
Cu(1B)-Cu(3B)-Cu(3A)	95.363(17)	C(52B)-N(51B)-C(56B)	118.2(6)	N(21B)-C(26B)-C(12B)	113.5(6)
Cu(2B)-Cu(3B)-Cu(3A)	41.494(13)	C(52B)-N(51B)-Cu(3B)	126.9(5)	C(25B)-C(26B)-C(12B)	125.7(6)
N(1A)-Cu(3B)-Cu(1A)	21.78(16)	C(56B)-N(51B)-Cu(3B)	114.5(4)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	116.9(6)
N(61B)-Cu(3B)-Cu(1A)	155.48(17)	C(52B)-N(51B)-N(21B)	34.1(4)	N(23B)-C(24B)-C(25B)	121.3(6)
N(2A)-Cu(3B)-Cu(1A)	62.30(17)	C(56B)-N(51B)-N(21B)	138.8(4)	N(23B)-C(24B)-C(32B)	115.2(6)
N(51B)-Cu(3B)-Cu(1A)	115.27(17)	Cu(3B)-N(51B)-N(21B)	97.5(2)	C(25B)-C(24B)-C(32B)	123.3(6)
O(7)-Cu(3B)-Cu(1A)	106.39(15)	C(66B)-N(61B)-C(62B)	118.5(7)	N(21B)-C(22B)-N(23B)	124.3(6)
Cu(2A)-Cu(3B)-Cu(1A)	27.596(14)	C(66B)-N(61B)-Cu(3B)	125.7(5)	O(33B)-C(32B)-N(31B)	129.6(7)
Cu(1B)-Cu(3B)-Cu(1A)	91.944(14)	C(62B)-N(61B)-Cu(3B)	115.8(4)	O(33B)-C(32B)-C(24B)	118.8(7)
Cu(2B)-Cu(3B)-Cu(1A)	38.336(12)	C(2A)-N(1A)-O(1A)	113.3(6)	N(31B)-C(32B)-C(24B)	111.4(6)
Cu(3A)-Cu(3B)-Cu(1A)	36.206(11)	C(2A)-N(1A)-Cu(3B)	118.7(5)	N(31B)-C(34B)-C(1B)	106.9(7)
N(1A)-O(1A)-Cu(2A)	107.6(4)	O(1A)-N(1A)-Cu(3B)	128.0(4)	C(34B)-C(1B)-C(44B)	116.0(9)
C(2A)-O(2A)-Cu(2A)	107.0(4)	C(3A)-N(2A)-Cu(3B)	111.6(4)	N(41B)-C(44B)-C(1B)	111.2(7)
N(1B)-O(1B)-Cu(2B)	109.6(4)	C(2B)-N(1B)-O(1B)	113.3(5)	O(43B)-C(42B)-N(41B)	129.2(7)
C(2B)-O(2B)-Cu(2B)	107.1(5)	C(2B)-N(1B)-Cu(3A)	117.7(5)	O(43B)-C(42B)-C(54B)	118.1(6)
Cl(2)-O(8)-Cu(1A)	122.2(3)	O(1B)-N(1B)-Cu(3A)	129.0(4)	N(41B)-C(42B)-C(54B)	112.7(7)
Cl(1)-O(10)-Cu(1B)	119.4(3)	C(3B)-N(2B)-Cu(3A)	110.5(4)	N(53B)-C(54B)-C(55B)	121.9(7)
C(16A)-N(11A)-C(12A)	119.2(6)	N(11A)-C(16A)-C(15A)	121.9(7)	N(53B)-C(54B)-C(42B)	116.1(6)
C(16A)-N(11A)-Cu(2A)	126.1(5)	C(14A)-C(15A)-C(16A)	119.3(7)	C(55B)-C(54B)-C(42B)	122.0(7)
C(12A)-N(11A)-Cu(2A)	114.6(5)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	119.1(7)	C(54B)-C(55B)-C(56B)	117.9(7)
C(22A)-N(21A)-C(26A)	118.9(6)	C(14A)-C(13A)-C(12A)	118.8(7)	N(51B)-C(56B)-C(55B)	119.8(6)
C(22A)-N(21A)-Cu(2A)	126.6(5)	N(11A)-C(12A)-C(13A)	121.7(7)	N(51B)-C(56B)-C(62B)	114.9(6)
C(26A)-N(21A)-Cu(2A)	114.1(5)	N(11A)-C(12A)-C(26A)	115.6(6)	C(55B)-C(56B)-C(62B)	125.4(7)
C(22A)-N(21A)-N(51A)	34.1(4)	C(13A)-C(12A)-C(26A)	122.7(7)	N(53B)-C(52B)-N(51B)	124.4(7)
C(26A)-N(21A)-N(51A)	140.8(4)	N(21A)-C(26A)-C(25A)	119.5(6)	N(61B)-C(62B)-C(63B)	122.1(6)
Cu(2A)-N(21A)-N(51A)	101.2(2)	N(21A)-C(26A)-C(12A)	113.0(6)	N(61B)-C(62B)-C(56B)	114.0(6)
C(22A)-N(23A)-C(24A)	117.7(6)	C(25A)-C(26A)-C(12A)	127.4(6)	C(63B)-C(62B)-C(56B)	123.8(7)
C(22A)-N(23A)-Cu(1A)	132.3(5)	C(24A)-C(25A)-C(26A)	118.7(7)	C(64B)-C(63B)-C(62B)	119.4(8)
C(24A)-N(23A)-Cu(1A)	110.0(5)	C(25A)-C(24A)-N(23A)	121.3(7)	C(63B)-C(64B)-C(65B)	119.0(8)
C(32A)-N(31A)-C(34A)	119.2(6)	C(25A)-C(24A)-C(32A)	122.8(6)	C(64B)-C(65B)-C(66B)	119.1(7)
C(32A)-N(31A)-Cu(1A)	117.0(5)	N(23A)-C(24A)-C(32A)	115.6(6)	N(61B)-C(66B)-C(65B)	121.9(7)
C(34A)-N(31A)-Cu(1A)	123.0(5)	N(23A)-C(22A)-N(21A)	123.6(6)	N(2A)-C(3A)-C(2A)	110.5(6)
C(42A)-N(41A)-C(44A)	118.8(6)	O(33A)-C(32A)-N(31A)	128.0(7)	O(2A)-C(2A)-N(1A)	125.4(6)
C(42A)-N(41A)-Cu(1A)	115.0(5)	O(33A)-C(32A)-C(24A)	118.6(6)	O(2A)-C(2A)-C(3A)	118.6(6)
C(44A)-N(41A)-Cu(1A)	125.1(5)	N(31A)-C(32A)-C(24A)	113.4(6)	N(1A)-C(2A)-C(3A)	116.0(6)
C(52A)-N(53A)-C(54A)	118.4(6)	N(31A)-C(34A)-C(1A)	111.2(6)	O(13)-Cl(1)-O(11)	109.3(5)
C(52A)-N(53A)-Cu(1A)	130.2(5)	C(44A)-C(1A)-C(34A)	112.5(7)	O(13)-Cl(1)-O(12)	109.9(4)
C(54A)-N(53A)-Cu(1A)	111.4(5)	N(41A)-C(44A)-C(1A)	113.3(6)	O(11)-Cl(1)-O(12)	109.1(3)
C(52A)-N(51A)-C(56A)	118.3(7)	O(43A)-C(42A)-N(41A)	127.6(7)	O(13)-Cl(1)-O(10)	110.0(4)
C(52A)-N(51A)-Cu(3A)	124.6(5)	O(43A)-C(42A)-C(54A)	120.9(7)	O(11)-Cl(1)-O(10)	108.5(4)
C(56A)-N(51A)-Cu(3A)	114.0(5)	N(41A)-C(42A)-C(54A)	111.5(6)	O(12)-Cl(1)-O(10)	110.0(3)
C(52A)-N(51A)-N(21A)	36.3(4)	N(53A)-C(54A)-C(55A)	119.7(7)	O(9)#1-Cl(2)-O(9)	109.0(6)

Tabelle A-50: Fortsetzung

O(9)#1-Cl(2)-O(8)#1	105.9(4)	O(27A)-Cl(3)-O(28)	54.9(10)	O(55)-Cl(5)-O(52)	110(3)
O(9)-Cl(2)-O(8)#1	110.9(4)	O(27)-Cl(3)-O(28)	108.7(5)	O(53)-Cl(5)-O(52)	106(2)
O(9)#1-Cl(2)-O(8)	110.9(4)	O(25)-Cl(3)-O(26)	110.7(5)	O(55)-Cl(5)-O(54)	102(3)
O(9)-Cl(2)-O(8)	105.9(4)	O(25A)-Cl(3)-O(26)	38.8(9)	O(53)-Cl(5)-O(54)	110(2)
O(8)#1-Cl(2)-O(8)	114.2(5)	O(26A)-Cl(3)-O(26)	143.8(10)	O(52)-Cl(5)-O(54)	113(2)
O(25)-Cl(3)-O(25A)	129.7(10)	O(27A)-Cl(3)-O(26)	76.5(9)	O(55)-Cl(5)-Cl(4)	15(3)
O(25)-Cl(3)-O(26A)	105.4(11)	O(27)-Cl(3)-O(26)	108.6(5)	O(53)-Cl(5)-Cl(4)	112.1(18)
O(25A)-Cl(3)-O(26A)	112.5(10)	O(28)-Cl(3)-O(26)	106.5(5)	O(52)-Cl(5)-Cl(4)	99.1(15)
O(25)-Cl(3)-O(27A)	81.2(12)	O(25)-Cl(3)-O(28A)	26.3(10)	O(54)-Cl(5)-Cl(4)	116.3(19)
O(25A)-Cl(3)-O(27A)	112.2(10)	O(25A)-Cl(3)-O(28A)	108.6(10)	O(55)-Cl(5)-O(11W)	112(3)
O(26A)-Cl(3)-O(27A)	111.7(10)	O(26A)-Cl(3)-O(28A)	106.6(10)	O(53)-Cl(5)-O(11W)	121.6(18)
O(25)-Cl(3)-O(27)	1.6(5)	O(27A)-Cl(3)-O(28A)	104.8(16)	O(52)-Cl(5)-O(11W)	85.8(15)
O(25A)-Cl(3)-O(27)	70.1(10)	O(27)-Cl(3)-O(28A)	89.5(12)	O(54)-Cl(5)-O(11W)	27.2(18)
O(26A)-Cl(3)-O(27)	54.6(9)	O(28)-Cl(3)-O(28A)	135.9(10)	Cl(4)-Cl(5)-O(11W)	122.4(8)
O(27A)-Cl(3)-O(27)	163.2(11)	O(26)-Cl(3)-O(28A)	104.8(11)	O(10W)#3-O(53)-Cl(5)	150(3)
O(25)-Cl(3)-O(28)	111.7(5)	Cl(5)-Cl(4)-Cu(3A)	136.0(4)	O(11W)-O(54)-Cl(5)	108(3)
O(25A)-Cl(3)-O(28)	115.3(10)	O(54)-O(11W)-Cl(5)	45.3(15)		
O(26A)-Cl(3)-O(28)	60.3(10)	O(55)-Cl(5)-O(53)	116(3)		

Tabelle A-51: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] (mit Standardabweichungen) in 6.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1A)	22(1)	24(1)	44(1)	-11(1)	14(1)	-5(1)	N(31A)	22(4)	30(3)	30(4)	-8(3)	10(3)	-6(3)
Cu(2A)	18(1)	19(1)	34(1)	-4(1)	9(1)	-4(1)	N(41A)	15(3)	28(3)	47(4)	-9(3)	10(3)	-4(3)
Cu(3A)	22(1)	20(1)	68(1)	-16(1)	14(1)	-5(1)	N(53A)	28(4)	23(3)	32(4)	-7(3)	10(3)	0(3)
Cu(1B)	24(1)	13(1)	32(1)	2(1)	9(1)	0(1)	N(51A)	28(4)	15(3)	27(4)	-2(3)	7(3)	-2(3)
Cu(2B)	25(1)	16(1)	30(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)	N(61A)	25(4)	24(3)	24(4)	2(3)	4(3)	-3(3)
Cu(3B)	22(1)	14(1)	33(1)	0(1)	12(1)	-3(1)	N(11B)	24(4)	22(3)	19(3)	2(3)	8(3)	3(3)
O(33A)	29(3)	25(3)	42(4)	-8(2)	16(3)	-8(2)	N(21B)	29(4)	15(3)	21(4)	-1(2)	7(3)	-3(3)
O(43A)	31(3)	26(3)	49(4)	-8(3)	16(3)	1(3)	N(23B)	29(4)	16(3)	17(3)	2(2)	4(3)	2(3)
O(33B)	42(4)	12(2)	46(4)	2(2)	24(3)	-2(2)	N(31B)	25(4)	15(3)	32(4)	-3(3)	12(3)	0(3)
O(43B)	21(3)	26(3)	111(6)	5(3)	22(4)	1(3)	N(41B)	34(4)	14(3)	37(4)	-1(3)	10(3)	0(3)
O(1A)	23(3)	11(2)	41(3)	0(2)	13(3)	-3(2)	N(53B)	23(4)	14(3)	29(4)	-3(3)	6(3)	1(3)
O(2A)	25(3)	21(3)	46(4)	-9(2)	16(3)	0(2)	N(51B)	20(3)	17(3)	23(4)	0(3)	6(3)	-3(3)
O(1B)	22(3)	18(2)	41(3)	-7(2)	11(3)	-3(2)	N(61B)	27(4)	16(3)	33(4)	-1(3)	12(3)	-5(3)
O(2B)	33(3)	14(2)	41(3)	3(2)	20(3)	3(2)	N(1A)	22(4)	15(3)	38(4)	-3(3)	13(3)	-4(3)
O(3)	33(4)	18(3)	20(3)	12(3)	5(3)	7(3)	N(2A)	30(4)	18(3)	46(4)	1(3)	23(3)	-3(3)
O(4)	62(5)	39(3)	37(4)	1(3)	4(3)	-3(3)	N(1B)	17(3)	18(3)	34(4)	0(3)	7(3)	0(3)
O(5)	45(4)	52(4)	88(6)	1(4)	15(4)	-13(3)	N(2B)	20(4)	19(3)	44(4)	-2(3)	8(3)	-1(3)
O(6)	30(3)	46(3)	32(3)	5(3)	10(3)	5(3)	C(16A)	21(4)	26(4)	22(4)	-3(3)	6(3)	4(3)
O(7)	45(4)	56(4)	40(4)	-15(3)	25(3)	-25(3)	C(15A)	33(5)	22(4)	37(5)	-3(3)	16(4)	3(4)
O(1W)	140(8)	72(5)	51(5)	-4(4)	17(5)	-38(5)	C(14A)	34(5)	20(4)	40(5)	-6(3)	14(4)	-7(4)
O(2W)	71(5)	65(4)	76(5)	1(4)	34(4)	-24(4)	C(13A)	26(4)	30(4)	26(4)	0(3)	12(4)	-10(4)
O(3W)	56(5)	45(4)	88(6)	-3(4)	28(4)	-6(3)	C(12A)	19(4)	24(4)	22(4)	3(3)	5(3)	6(3)
O(4W)	46(4)	59(4)	74(5)	24(4)	2(4)	-15(4)	C(26A)	26(4)	16(3)	25(4)	-2(3)	8(3)	-2(3)
O(5W)	30(4)	47(4)	73(5)	0(3)	14(3)	3(3)	C(25A)	20(4)	23(4)	24(4)	-1(3)	8(3)	-7(3)
O(6W)	24(3)	65(4)	57(4)	20(3)	10(3)	3(3)	C(24A)	17(4)	19(3)	33(5)	-1(3)	8(3)	-3(3)
O(7W)	62(5)	44(4)	79(5)	-17(3)	41(4)	-11(3)	C(22A)	17(4)	20(4)	37(5)	-3(3)	7(4)	-3(3)
O(8W)	100(6)	21(3)	66(5)	-12(3)	51(4)	-12(3)	C(32A)	29(5)	21(4)	22(4)	2(3)	8(4)	-1(3)
O(9W)	291(15)	37(4)	128(8)	13(4)	162(10)	21(6)	C(34A)	17(4)	29(4)	32(5)	-4(3)	8(4)	-8(3)
O(8)	49(4)	38(3)	37(4)	0(3)	17(3)	-17(3)	C(1A)	23(4)	33(4)	35(5)	-7(4)	13(4)	-2(4)
O(9)	74(5)	57(4)	45(4)	13(3)	10(4)	21(4)	C(44A)	31(5)	30(4)	41(5)	-7(4)	18(4)	-7(4)
O(10)	51(4)	18(3)	46(4)	-4(2)	24(3)	-2(3)	C(42A)	21(4)	25(4)	30(5)	-2(3)	13(4)	4(3)
O(11)	65(5)	31(3)	158(8)	1(4)	80(6)	-5(3)	C(54A)	35(5)	14(3)	29(5)	-4(3)	15(4)	-2(3)
O(12)	46(4)	16(2)	59(4)	1(3)	32(3)	-7(3)	C(55A)	30(5)	21(4)	42(5)	1(4)	19(4)	0(4)
O(13)	179(10)	56(5)	26(4)	11(3)	-14(5)	-31(5)	C(56A)	29(5)	16(4)	28(5)	2(3)	9(4)	-5(3)
O(25)	30(5)	56(6)	63(6)	22(5)	18(4)	5(4)	C(52A)	22(4)	16(3)	42(5)	-9(3)	12(4)	-7(3)
O(26)	95(8)	55(5)	29(5)	11(4)	4(5)	-13(5)	C(62A)	31(5)	20(4)	30(5)	-3(3)	5(4)	-4(3)
O(27)	67(7)	109(9)	47(6)	-2(5)	17(5)	49(6)	C(63A)	38(5)	29(4)	46(6)	-9(4)	16(5)	-3(4)
O(28)	56(6)	78(6)	53(6)	-11(5)	21(5)	-37(5)	C(64A)	54(7)	34(5)	54(7)	-24(4)	13(5)	-13(5)
N(11A)	16(3)	23(3)	21(4)	-2(3)	4(3)	-1(3)	C(65A)	33(5)	27(4)	44(6)	-7(4)	5(4)	-8(4)
N(21A)	20(3)	24(3)	29(4)	0(3)	5(3)	-4(3)	C(66A)	32(5)	23(4)	40(5)	3(4)	7(4)	-3(4)
N(23A)	20(4)	24(3)	39(4)	-6(3)	12(3)	-2(3)	C(3B)	30(5)	17(3)	37(5)	4(3)	10(4)	3(3)

Tabelle A-51: Fortsetzung

C(2B)	28(4)	26(4)	15(4)	7(3)	4(3)	4(3)	C(55B)	15(4)	22(4)	35(5)	-6(3)	6(4)	-3(3)
C(16B)	32(5)	24(4)	33(5)	-2(3)	12(4)	4(4)	C(56B)	22(4)	17(3)	21(4)	-9(3)	6(3)	-7(3)
C(15B)	35(5)	28(4)	50(6)	2(4)	25(4)	1(4)	C(52B)	23(4)	18(3)	25(4)	-5(3)	11(3)	-8(3)
C(14B)	35(5)	27(4)	43(5)	8(4)	21(4)	-3(4)	C(62B)	23(4)	16(3)	23(4)	-5(3)	14(3)	-7(3)
C(13B)	38(5)	17(4)	37(5)	1(3)	18(4)	-2(4)	C(63B)	26(4)	28(4)	30(5)	-7(3)	10(4)	-6(4)
C(12B)	38(5)	18(3)	21(4)	4(3)	11(4)	-4(3)	C(64B)	41(5)	26(4)	44(5)	-10(4)	28(4)	-18(4)
C(26B)	28(4)	18(3)	18(4)	3(3)	8(3)	-3(3)	C(65B)	45(5)	19(4)	42(5)	-4(4)	25(4)	-13(4)
C(25B)	30(5)	15(3)	30(5)	1(3)	13(4)	-3(3)	C(66B)	32(5)	16(3)	27(4)	-3(3)	6(4)	-5(3)
C(24B)	31(5)	16(3)	19(4)	1(3)	10(4)	1(3)	C(3A)	25(4)	17(4)	42(5)	-3(3)	11(4)	1(3)
C(22B)	30(5)	16(3)	21(4)	1(3)	8(4)	-3(3)	C(2A)	19(4)	25(4)	32(5)	-8(3)	9(4)	-7(3)
C(32B)	41(5)	15(4)	19(4)	-1(3)	6(4)	1(4)	Cl(1)	35(1)	19(1)	28(1)	1(1)	12(1)	-6(1)
C(34B)	37(5)	14(3)	52(6)	2(4)	18(4)	-1(4)	Cl(2)	49(2)	43(2)	45(2)	0	14(2)	0
C(1B)	33(7)	28(6)	59(9)	9(6)	7(6)	11(5)	Cl(3)	33(1)	41(1)	34(1)	-6(1)	8(1)	0(1)
C(44B)	20(4)	22(4)	64(6)	-3(4)	13(4)	1(4)	Cl(4)	38(2)	22(1)	35(2)	-1(1)	18(1)	3(1)
C(42B)	27(5)	22(4)	42(5)	-4(4)	13(4)	1(4)	O(10W)	57(6)	107(8)	51(6)	-14(6)	-7(5)	12(6)
C(54B)	18(4)	14(3)	31(5)	-1(3)	2(3)	-2(3)	O(11W)	63(7)	102(8)	63(7)	-3(6)	23(5)	-8(6)

Tabelle A-52: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] der Wasserstoffatome von **6**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(16A)	1309	9528	282	32(4)	H(15B)	316	9489	2062	32(4)	H(105)	1460	13716	3793	50
H(15A)	1197	7713	164	32(4)	H(14B)	386	7831	1717	32(4)	H(106)	1794	10044	2996	50
H(14A)	730	7066	219	32(4)	H(13B)	852	7480	1591	32(4)	H(2O5)	1564	14442	3518	50
H(13A)	390	8266	413	32(4)	H(25B)	1351	7243	1572	32(4)	H(2O6)	1507	10592	3196	50
H(25A)	86	9566	579	32(4)	H(22B)	1831	10462	1587	32(4)	H(107)	1528	13611	-662	50
H(22A)	599	12757	1072	32(4)	H(34C)	2407	6315	1042	49(7)	H(2O7)	1560	12574	-538	50
H(34A)	-638	11728	1469	49(7)	H(34D)	2354	5815	1561	49(7)	H(12W)	-550	9617	1174	50
H(34B)	-788	1147	836	49(7)	H(1C)	2857	6275	1880	51	H(13W)	-392	18077	1775	50
H(1A)	-741	13389	677	49(7)	H(1D)	2690	7210	2081	51	H(14W)	849	13036	-780	50
H(1B)	-997	1310	935	49(7)	H(44C)	3074	7913	1758	49(7)	H(24W)	554	13692	-1062	50
H(44A)	-710	1455	1396	49(7)	H(44D)	2892	7411	1175	49(7)	H(15W)	1067	14606	-841	50
H(44B)	-640	13567	1801	49(7)	H(55B)	2886	11602	1008	32(4)	H(16W)	41	13247	-507	50
H(55A)	316	1627	2318	32(4)	H(52B)	1868	10904	771	32(4)	H(17W)	1261	11646	3203	50
H(52A)	705	1315	1935	32(4)	H(63B)	2957	13202	674	32(4)	H(27W)	1188	12921	3302	50
H(63A)	706	17238	2961	32(4)	H(64B)	2996	14901	348	32(4)	H(18W)	1401	10625	-618	50
H(64A)	1112	1850	3318	32(4)	H(65B)	2549	15967	20	32(4)	H(10W)	526	4457	313	50
H(65A)	1594	1814	3262	32(4)	H(66B)	2078	15319	44	32(4)	H(11W)	509	15863	1096	50
H(66A)	1669	16593	2842	32(4)	H(3C)	1180	14830	313	49(7)					
H(3A)	2001	1360	2313	49(7)	H(3D)	1380	14784	946	49(7)					
H(3B)	1796	1391	1703	49(7)	H(103)	-194	14185	265	50					
H(16B)	698	10795	2200	32(4)	H(2O3)	89	14403	592	50					

Literaturverzeichnis

- ¹ L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg **1996**.
- ² *CD-Römpf Chemie Lexikon V1.0*, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York **1995**
- ³ W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart **1995**
- ⁴ S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford **1995**
- ⁵ T. Kreuzig, *Kurzlehrbuch Biochemie / Biochemie Kurzlehrbuch zum Gegenstandskatalog*, 8. korr. Auflage, Jungjohann Verlagsgesellschaft, Neckarsulm **1994**
- ⁶ P. Karlson, D. Doenecke, J. Koolman, *Kurzes Lehrbuch zur Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*, 14. neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1994**
- ⁷ E.-I. Ochai, *J. Chem. Educ.* **1991**, *65*, 943.
- ⁸ T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8935.
- ⁹ F. Wiegender, K. H. Seifart, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 218.
- ¹⁰ R. J. P. Williams, *Polyhedron* **1987**, *6*, 61.
- ¹¹ N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2158.
- ¹² E. Jarbi, M. B. Carr, R. D. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, *268*, 998.
- ¹³ A. Volbeda, A. Lahm, F. Sakiyama, D. Suck, *EMBO J.* **1991**, *10*, 1607-1618.
- ¹⁴ N. Sträter, T. Klabunde, P. Tucker, H. Witzel, B. Krebs, *Science* **1995**, *268*, 1489.
- ¹⁵ S. J. Lippard, *Science* **1995**, *268*, 996.
- ¹⁶ C. Eicken, C. Gerdemann, B. Krebs, *Acc. Biol. Res.* **2002**, *35*, 183.
- ¹⁷ B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. J. Hol., *Protein Sci.* **1993**, *2*, 576.
- ¹⁸ K. A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. J. Hol., *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **1994**, *19*, 302.
- ¹⁹ T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nature Struct. Biol.*, **1998**, *5*, 1084.
- ²⁰ J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature*, **1983**, *306*, 284.
- ²¹ H. Eklund, C.-I. Brändén, *Zinc Enzymes*, Vol. 5, Wiley and sons, New York **1983**
- ²² E. E. Kim, H. W. Wyckoff, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 449.
- ²³ M. Ruf, K. Weiss, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9288.
- ²⁴ H. Witzel, W. Berg, O. Creutzenberg, A. Karreh in *Zinc Enzymes, Vol. 1*, Hrsg.: I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret, M. Zeppezauer, Birkhäuser, Boston **1986**, 295.
- ²⁵ A. Messerschmidt, A. Rossi, R. Ladenstein, R. Huber, M. Bolognesi, G. Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazzi-Agró, *J. Mol. Biol.* **1989**, *206*, 513.

- ²⁶ D. E. Fenton, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 277, 1349.
- ²⁷ J. B. Vincent, M. W. Crowder, B. A. Averill, *TIBS* **1992**, 17, 105.
- ²⁸ J. M. Sowadski, M. D. Handschumacher, H. M. K. Murthy, B. A. Foster, H. W. Wyckoff, *J. Mol. Biol.* **1985**, 186, 417.
- ²⁹ J. E. Coleman, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1992**, 21, 441.
- ³⁰ A. L. Lehninger, *Prinzipien der Biochemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1987**.
- ³¹ J. Hallbach, *Klinische Chemie für den Einstieg*, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **2001**.
- ³² E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
- ³³ M.-H. Le Du, C. Lamoure, B. H. Muller, O. V. Bulgakov, E. Lajeunesse, A. Menez, J.-C. Boulain, *J. Mol. Biol.* **2002**, 316, 941.
- ³⁴ J. E. Murphy, T. T. Tibitts, E. R. Kantrowitz, *J. Mol. Biol.* **1995**, 253, 604.
- ³⁵ U. Kühn, S. Warzeska, H. Pritzkow, R. Krämer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8125.
- ³⁶ B. Ahlers, K. Cammann, S. Warzeska, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2270.
- ³⁷ W. H. Chapman Jr., R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5462.
- ³⁸ F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1617.
- ³⁹ I. O. Fritsky, R. Ott, R. Krämer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3403; I. O. Fritsky, R. Ott, R. Krämer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3255.
- ⁴⁰ I. O. Fritsky, R. Ott, H. Pritzkow, R. Krämer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1221.
- ⁴¹ I. O. Fritsky, R. Ott, H. Pritzkow, R. Krämer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 346, 111.
- ⁴² L. Kovbasyuk, M. Hoppe, H. Pritzkow, R. Krämer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 5, 1353.
- ⁴³ A. Scarso, U. Scheffer, M. Göbel, Q. B. Broxterman, B. Kaptein, F. Formaggio, C. Toniolo, P. Scrimin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 5144.
- ⁴⁴ Kirby, A.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 706.
- ⁴⁵ P. Molenveld, J. F. L. Engbersen, H. Kooijman, A. L. Spek, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6726.
- ⁴⁶ D. J. Brown, "The Pyrimidines in Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1962**, 16, 116; "The Pyrimidines Supplement I", **1970**, 16, 86; "The Pyrimidines ..." *ibid.* **1994**, 52, 168.
- ⁴⁷ H. Bredereck, R. Gompper, H. Herlinger, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2832.
- ⁴⁸ A. R. Katritzky, T. I. Yousaf, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 2087.
- ⁴⁹ K. Takagi, A. Bajnati, M. Hubert-Habart, *J. Heterocyclic Chem.* **1990**, 27, 1565.
- ⁵⁰ N. R. El-Rayyes, *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, 19, 415.
- ⁵¹ T. Nishio, T. Tokunaga, Y. Omote, *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, 22, 405.
- ⁵² K. P. Strotmeyer, *Diplomarbeit*, Münster **1998**.
- ⁵³ J. J. Lafferty, F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1591.
- ⁵⁴ I. G. Phillips, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 371.
- ⁵⁵ P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1415.

- 56 M. Ferles, R. Liboska, P. Trska, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **1990**, *55*, 1228
- 57 P. G. Baraldi, D. Simoni, S. Manfredi, *Synthesis* **1983**, 902.
- 58 S. Takagi, T. Sahashi, K. Sako, K. Mizuno, M. Kurihara, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **2002**, 628.
- 59 M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, S. Kawata, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 4099.
- 60 J. Pons, X. Lopez, J. Casabo, F. Teixidor, A. Caubet, J. Rius, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 61.
- 61 J. Casabo, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401.
- 62 X. Hua, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5791.
- 63 I. G. Phillips, P.J. Steel, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 3.
- 64 T. Ishida, T. Kawakami, S. Mitsubori, T. Nogami, K. Yamaguchi, H. Iwamura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3177.
- 65 T. Ishida, S.-I. Mitsubori, T. Nogami, H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 345.
- 66 D. Karipides, W. C. Conrad, *Inorg. Synth.* **1963**, *58*, 56.
- 67 S. H. M Söntjens, J. T. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, M. H. P. van Genderen, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3887.
- 68 P. Ray, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 313.
- 69 D. Karipides, W. C. Conrad, *Inorg. Synth.* **1963**, *58*, 58.
- 70 J. Sakai, M. Uohama, Dainippon Ink and Chemicals Inc., JP 11071339 A2 19990316, **1999**
- 71 F. Kurzer, E. D. Pitchfork, *Fortschr. chem. Forsch*, Bd. 10/3, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York **1968**, 375.
- 72 L. C. Y. Woo, V. G. Yuen, K. H. Thompson, J. H. McNeill, C. Orvig, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 251.
- 73 D. Sen, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2900.
- 74 J. Pons, X. López, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F. J. Sánchez, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2839.
- 75 T. N. Bhat, T. P. Singh, M. Vijayan, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2921.
- 76 G.S. Hanan, D. Volkmer, U.S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929.
- 77 D.M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1931.
- 78 G.S. Hanan, U.S. Schubert, D. Volkmer, E. Riviere, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169.
- 79 G.S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 765.
- 80 H. Bredereck, R. Gompper, G. Morlock, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 942.
- 81 T. J. J. Müller, R. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1967.

- 82 M. I. J. Polson, J. A. Lotoski, K. O. Johansson, N. J. Taylor, G. S. Hanan, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2549.
- 83 K. O. Johansson, J. A. Lotoski, C. C. Tong, G. S. Hanan, *Chem. Commun.* **2000**, 819.
- 84 Y. Fang, M. I. J. Polson, G. S. Hanan, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5.
- 85 J.-M. Lehn, R. Zeissel, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1511.
- 86 C. H. L. Kennard, G. Smith, E. J. O'Reilly, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L113.
- 87 K. N. Goswami, S. K. Datta, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 399.
- 88 L. Coghi, M. Lanfranchi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 69.
- 89 K. N. Goswami, *Z. Kristallogr.* **1965**, 122, 473.
- 90 S. Guha, D. Banerjea, *Trans. Met. Chem.* **1991**, 16, 441.
- 91 D. Banerjea, *Trans. Met. Chem.* **1982**, 7, 25.
- 92 P. Lemoine, M. Chiadmi, V. Bissery, A. Tomas, B. Viossat, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1430.
- 93 R. Levine, J. K. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5614.
- 94 A. Alberola, C. Andrés, A. González Ortega, P. Pedrosa, M. Vicente, *Synthetic Commun.* **1987**, 17, 1309.
- 95 A. Miller, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4072.
- 96 F. H. Curd, W. Graham, F. L. Rose, *J. Chem. Soc.* **1948**, 594.
- 97 A. Kreuzberger, M. Sellheim, *Chemiker-Ztg.* **1984**, 108, 253.
- 98 H. Bredereck, F. Effenberger, H. Bosch, *Ber. dt. Chem. Ges., Chem. Ber.* **1964**, 97, 3397.
- 99 A. Kreuzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6017.
- 100 C. A. C. Haley, P. Maitland, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3155.
- 101 W. Broadbent, L.A. McArdle, F. L. Rose, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 689.
- 102 G. Menichi, M. Hubert-Habart, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, 21, 209.
- 103 A. Kreuzberger, U.-H. Tesch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3255.
- 104 W. Wendlin, A. Harler, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 1479.
- 105 R. P. Mariella, J. J. Zelko, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 647.
- 106 J. H. Clarke, J. P. English, P. S. Winnek, H. W. Marson, Q. P. Cole, J. W. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 68, 96.
- 107 Z. Buděšínský, V. Musil, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1961**, 26, 2865.
- 108 F. L. Rose, G. Swain, *J. Chem. Soc.* **1945**, 689.
- 109 A. Combes, C. Combes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1892**, 7, 788.
- 110 E. Longo, M. Mugnaioni, *Boll. Chim. Farm.* **1961**, 100, 430.
- 111 P. N. Evans, *J. Prakt. Chem.* **1893**, 47, 489.
- 112 A. v. Merkatz, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1919**, 52, 869.
- 113 W. Wendlin, K. Scherzmann, K. Schweiger, A. Fuchsgruber, *Monatsh. Chem.* **1983**, 114, 1371.
- 114 P. D. Jones, T. E. Glass, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 2265.

- ¹¹⁵ V. G. Vodopyanov, V. G. Golov, Y. I. Dergunov, M. G. Ivanov, N. A. Popova, Y. I. Mikhailov, SU 973531 A1 19821115, **1982**.
- ¹¹⁶ C. S. Marvel, L. E. Coleman jr., G. P. Scott, *J. Org. Chem.* **1955**, *22*, 1785.
- ¹¹⁷ J. P. Bowen, T. P. Robinson, T. Ehlers, D. Goldsmith, J. Arbiser U. S. 2002/0040029 A1, **2002**, WO 0146110 A2 200110628, PCT Int. Appl. **2001**.
- ¹¹⁸ A. Facchinetti, N. Marsich, A. Camus, F. Ugozzoli, C. Massera, A. M. Manotti Lanfredi, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 162.
- ¹¹⁹ P. Akhter, P. Fitzsimmons, B. Hathaway, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 308.
- ¹²⁰ L.-P. Wu, M. E. Keniry, B. Hathaway, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 35.
- ¹²¹ G. A. van Albada; I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m179.
- ¹²² E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 67.
- ¹²³ E. C. Constable, M. A. M. Daniels, M. G. B. Drew, D. A. Tocher, J. V. Walker, P. D. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1947.
- ¹²⁴ E. C. Constable, J. V. Walker, D. A. Tocher, M. A. M. Daniels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 768.
- ¹²⁵ E. C. Constable, M. J. Hannon, P. Harverson, M. Neuburger, D. R. Smith, V. F. Wanner, L. A. Whall, M. Zehnder, *Polyhedron* **2000**, *19*, 23
- ¹²⁶ T. Renouard, R.-A. Fallahpour, Md. K. Humphrey-Baker, S. I. Gorelesky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367.
- ¹²⁷ J. Concepción, O. Just, A. M. Leiva, B. Loeb, W. S. Rees jr., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5937.
- ¹²⁸ H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, C. J. Nichols, S. J. Rettig, A. K. W. Stephens, C. Orvig, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 414.
- ¹²⁹ R. Paul, G. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4596.
- ¹³⁰ K. Micko, *Monatsh. Chem.* **1896**, *17*, 442.
- ¹³¹ J. Lin, J.-Y. Zhang, Y. Xu, X.-K. Ke, Z. Guo, *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 192.
- ¹³² M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393.
- ¹³³ M. Hoppe unveröffentlichte Arbeiten zur Dissertation.
- ¹³⁴ R. Krämer, I. O. Fritsky, H. Pritzkow, L. A. Kovbasyuk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1307.
- ¹³⁵ R. Ott, *Dissertation*, Heidelberg **2001**
- ¹³⁶ J.-M. Lehn, *Supramolekular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**
- ¹³⁷ P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140.
- ¹³⁸ K. Aoki, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10997.
- ¹³⁹ R. L. Paul, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *PNAS* **2002**, *99*, 4883.
- ¹⁴⁰ E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft; T. Kulke, *Chem. Commun.* **1998**, 2659.
- ¹⁴¹ A. Vishnyakov, G. Widmalm, A. Laaksonen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 144.
- ¹⁴² R. Krämer, L. A. Kovbasyuk, H. Pritzkow, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 516.

- ¹⁴³ A. J. JIRCITANO, S. O. SOMMERER, K. A. ABOUD, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 434.
- ¹⁴⁴ H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, L. Lezama, *Inorganica Chim Acta* **2000**, 310, 217 und zit. Lit.
- ¹⁴⁵ J. Peisach, W. E. Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.* **1974**, 165, 691.
- ¹⁴⁶ M. Tamura, Y. Kajikawa, N. Azuma, H. Tani, K. Tajima, K. Kanaori, K. Makino, T. Takayama, *Acta Cryst.* **1999**, C55, 719.
- ¹⁴⁷ L. A. Kovbasyuk unveröffentlichte Arbeiten.
- ¹⁴⁸ S. K. Dutta, U. Beckmann, E. Bill, T. Weyermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3355.
- ¹⁴⁹ J. M. Rowland, M. M. Olmstead, P. K. Marscharak, *Acta. Cryst.* **2001**, E57, m368.
- ¹⁵⁰ S.-T. Mak, V. W.-W. Yam, C.-M. Che, T. C. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2555.
- ¹⁵¹ R. L. Chapman, F. S. Stephens, R.S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 52, 169.
- ¹⁵² R. L. Chapman, F. S. Stephens, R.S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 43, 29.
- ¹⁵³ Warzeska, S.; Krämer, R.; *Chem. Ber.* **1995**, 128, 115.
- ¹⁵⁴ K. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 41, 155.
- ¹⁵⁵ N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1584.
- ¹⁵⁶ M. Arnold, D. A. Brown, O. Deeg, W. Errington, W. Haase, K. Herlihy, T. J. Kemp, H. Nimir, R. Werner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2920.
- ¹⁵⁷ D. A. Brown, A. L. Roche, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2199.
- ¹⁵⁸ F. S. Stephens, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 88, 7.
- ¹⁵⁹ S. Tsuboyama, T. Sakurai, K. Kobayashi, K.; N. Azuma, Y. Kajikawa, K. Ishizu, *Acta. Cryst.* **1984**, B40, 466.
- ¹⁶⁰ F. S. Stephens, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 57, 43.
- ¹⁶¹ A. J. Stemmler, J. W. Kampf, M. L. Kirk, B. H. Atasi, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2807.
- ¹⁶² A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11962.
- ¹⁶³ R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chemie* **1993**, 105, 764.
- ¹⁶⁴ J. H. Kim, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9792.
- ¹⁶⁵ R. Ott, *Diplomarbeit*, Münster **1998**
- ¹⁶⁶ R. A. Moss, K. G. Ragunathan, *Chem. Commun.* **1998**, 1871.
- ¹⁶⁷ R. A. Moss, H. Morales-Rojas, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1791.
- ¹⁶⁸ D. M. Brown, D. A. Usher, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6558-6564.
- ¹⁶⁹ J. Sumaoka, Y. Azuma, M. Komiyama, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 205.
- ¹⁷⁰ J. K. Bashkin, L.A. Jenkins, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 16, 77.
- ¹⁷¹ R. Deters, *Diplomarbeit*, Münster **1996**.
- ¹⁷² L. Fabrizzi, P. Pallavicini, L. Parodi, A. Taglietti, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 238, 5.

- ¹⁷³ Amendola, V.; Fabrizzi, L.; Mangano, C.; Pallavicini, P.; Poggi, A.; Taglietti, A.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 821.
- ¹⁷⁴ K. Deal, J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2792.
- ¹⁷⁵ G. Liang, R. Tribolet, H. Sigel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2877.
- ¹⁷⁶ J. R. Morrow, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3387.
- ¹⁷⁷ N. Bailey, A. Carrington, K. Lott, M. Symons, *J. Chem. Soc.* **1960**, 290.
- ¹⁷⁸ D. Banerjea, T. Kaden, H. Sigel, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2586.
- ¹⁷⁹ J. Zhao, B. Song, N. Saha, A. Saha, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 185.
- ¹⁸⁰ A. McAuley, G. Nancollas, *Trans. Farad. Soc.* **1960**, 56, 1165.
- ¹⁸¹ R. Zuehelke, D. Kester, *Marine Chem.* **1983**, 13, 203. Unter Berücksichtigung der ionenstärke-abhängigen Cu²⁺-Bindungskonstante K (für Acetat) extrapolierter Wert für $\mu = 0.01$ M.
- ¹⁸² P. Hemmes, S. Petrucci, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 467.
- ¹⁸³ S. Gifford, W. Cherry, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1434.
- ¹⁸⁴ K. Yamaguchi, F. Akagi, S. Fujinami, M. Suzuki, M. Shionoya, S. Suzuki, *Chem. Commun.* **2001**, 375.
- ¹⁸⁵ M. Wall, R. C. Hynes, J. Chin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1633.
- ¹⁸⁶ T. Uchimaru, S. Tsuzuki, J. W. Storer, K. Tanabe, K. Taira, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1835.
- ¹⁸⁷ T. Uchimaru, M. Uebayasi, K. Tanabe, K. Taira, *FASEB J.* **1993**, 7, 137.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

K. P. Strotmeyer, I. O. Fritsky, R. Ott, H. Pritzkow, R. Krämer,
Supramol. Chem. **2003**, im Druck.

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

Herrn Prof. Dr. Bernt Krebs und all seinen Arbeitskreismitgliedern, vor allem meinen alten Laborkollegen, gilt mein Dank für die stete Gesprächs- und Hilfsbereitschaft.

Meinen „Heidelberger“ Laborkolleginnen der ersten Stunde Frau Ulrike Kühn und Frau Dr. Reina Roll, geb. Ott, und auch den beiden „Kleinen“ - Frau Nora Härdle und Herrn Andreas Füßl - danke ich für die harmonische und die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre. Hier seien auch die „übrigen“ Kollegen und Angestellten des Arbeitskreises mit eingeschlossen. Ich danke allen für ihre Engelsgeduld mit mir in den heißen Phasen der Arbeit.

Herrn Dr. Igor Fritsky, danke ich nicht nur für seinen Einsatz bei der Synthese der Glycinhydroxamsäure, sondern vor allem für die Hilfe und Kooperation bei komplizierteren Kristallstrukturen und fruchtbare Diskussionen bei Synthesefragen.

Ich danke Herrn H. Rabeneck, Frau B. Wippich und Herrn Dr. H. Luftmann für die Aufnahme diverser MS-Daten während meiner Zeit in Münster. Bei der Heidelberger Abteilung für Massenspektrometrie des OCI gilt mein Dank - vor allem für die Aufnahme vieler 'unmöglicher' und -zähliger MALDI-Massenspektren - Frau A. Seith und natürlich ebenfalls Frau B. Flock und den Herren N. Nieth und Dr. J. Gross.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. H. Pritzkow für die Begutachtung unzähliger Kristalle. Bei den übrigen Angestellten der Institute, die mir behilflich waren die Arbeitsbedingungen so günstig wie möglich zu gestalten, möchte ich mich weniger nametlich, aber dennoch nicht weniger herzlich bedanken.

Markus Hoppe danke ich für seine Bemühungen um die Erhaltung von humanistischem Geist und um die Aufrechterhaltung von Allgemeinbildung in schwierigen Zeiten. Bei ihm und Frau Ulrike Kühn bedanke ich mich ebenfalls für die Durchsicht des Manuskriptes.

Frau Dr. Reina Roll, geb. Ott danke ich für ihre Mithilfe beim Kampf gegen die Langeweile bei Heimfahrten sowie Tücken der Photometrie und vieler anderer Dingen des Lebens, wie beispielsweise die fachgerechte Zubereitung eines panierten Schnitzels und natürlich für die Besprechung und Durchsicht des Manuskriptes.

Ich danke Sir Alexander Graham Bell, den Gebrüdern Wright und Konrad Zuse, deren Errungenschaften die Wege nach Bochum, Nordamerika und Südafrika vergleichsweise kurz erscheinen ließen.

Bei all meinen verstreuten und daheimgebliebenen Freunden möchte ich mich für ihre Geduld mit mir und der Chemie bedanken.

Meinen Eltern danke ich für das Ermöglichen dieser Ausbildung und ihre weitere, uneingeschränkte Unterstützung vor allem in den unerfreulicheren Zeiten des Studiums. Außer bei den finanziellen Dingen schließt das natürlich auch meine Schwester mit ein.

Das allergrößte Dankeschön gilt natürlich, - immer wieder auf's Neue - meiner Frau Ute für ihre bedingungslose, liebevolle Unterstützung und Hilfe.

Erklärungen gemäß § 7 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) ich erkläre hiermit, 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, 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 02.06.2003

.....
(Kai P. Strotmeyer)

