

**Bioanorganische Modelle für zweikernige Nucleasen:  
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität**

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

vorgelegt von  
Ulrike Kühn  
aus Marl

2003



# INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Ulrike Kühn

aus Marl

**Bioanorganische Modelle für zweikernige Nucleasen:  
Synthese, Struktur und katalytische Aktivität**

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

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2003

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

Herrn Prof. Dr. Roland Krämer, unter dessen Leitung diese Arbeit durchgeführt wurde, danke ich für zahlreiche Anregungen zu meiner Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die materielle Unterstützung.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1	Wirkungsweise von Enzymen .....	1
1.2	Metalloenzyme und Modellkomplexe.....	2
1.3	Phosphatesterspaltung durch das Klenow-Fragment der DNA-Polymerase I.....	5
1.4	Untersuchungen zum Klenow Fragment .....	7
1.5	Modellsysteme für das Klenow-Fragment .....	10
1.6	Substraterkennung an zweikernigen aktiven Zentren .....	11
1.7	Substraterkennung bei Enzymen mit zweikernigem aktiven Zentrum .....	12
1.8	Makrocyclische Liganden.....	13
1.9	Eigenschaften makrocyclischer Polyazaliganden und ihrer Metallkomplexe.....	14
1.10	Zweikernige, makrocyclische Komplexe als Nucleasemodelle.....	16
1.10.1	Das Modellsystem $L^1M_2$ .....	16
1.10.2	Das Modellsystem $L^2M_2$ .....	16
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>ZWEIKERNIGE MAKROCYCLISCHE KOMPLEXE ALS STRUKTURELLE UND FUNKTIONELLE NUCLEASE-MODELLE</b> .....	<b>20</b>
3.1	Darstellung des Makrocyclus $L^1$ .....	20
3.2	Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ (1).....	21
3.3	Synthese und Struktur des Zink(II)-Komplexes $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$ (2) 25	
3.4	Katalytische Aktivität von $L^2M_2$ -Komplexen .....	29
3.5	Darstellung des Makrocyclus $L^2$ .....	30
3.6	Umesterung von Phosphatestern mit $L^2Cu_2$ als Katalysator.....	31
3.6.1	Variation des Metallions in $L^2M_2$ -Komplexen.....	34
3.6.2	Variation von Lösungsmittel, Basen und Säuren .....	38
3.6.3	Aktivierte und nichtaktivierte Phosphatester .....	40
3.6.4	Der Reaktionsmechanismus .....	41
3.7	$[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_3$ (3) – ein Übergangszustand- Analogon der Phosphodiesterpaltung.....	43
3.8	Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2][L^2Cu_2Cl_2]$ (4) 48	

<b>4</b>	<b>GEPRÄGTE POLYMERE .....</b>	<b>51</b>
4.1	Das Prinzip der geprägten Polymere.....	51
4.2	Die Anfänge der geprägten Polymere.....	52
4.3	Katalyse mit geprägten Polymeren.....	53
4.4	Vorteile, Nachteile und Anwendungen.....	54
4.5	Auf dem Weg zu geprägten Dipyridylamin-Kupfer(II)-Polymeren.....	55
4.6	Darstellung des Liganden $L^3$ .....	56
4.7	Struktur des Liganden $L^3$ (5) .....	57
4.8	Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^3_2Cu(ClO_4)_2] \cdot C_4H_{10}O$ (6).....	60
4.9	Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ (7).....	64
4.10	Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$ (8) .....	69
4.11	$L^3Cu$ zur Prägung katalytischer Polymere .....	73
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG: .....</b>	<b>74</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>78</b>
5.1	Analysenmethoden .....	78
5.2	Ausgangsverbindungen.....	79
5.2.1	Darstellung von Pyridin-2,6-dicarbaldehyd .....	80
5.2.2	Darstellung von 1,4-Diamino-2-butin .....	80
5.2.3	Darstellung von 2,6-Bis(tosyloxymethyl)pyridin .....	82
5.2.4	Darstellung von 3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.110,14]-octacosa-1(27),2,8,10,12,14(28),15,21,23,25-decaen-5,18-diin .....	83
5.2.5	Darstellung von 3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.110,14]-octacosa-1(27),10,12,14(28),23,25-hexaen-5,18-diin ( $L^1$ ).....	83
5.2.6	Darstellung von $L^2$ .....	84
5.2.7	Darstellung von $[L^1Cu_2(NO_3)_4]_2$ (1).....	86
5.2.8	Darstellung von $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$ (2) .....	86
5.2.9	Darstellung von Natriumdimethylphosphat .....	86
5.2.10	Herstellung der Reaktionslösungen für die Kinetiken .....	87
5.2.10.1	Vergleich von Metallkomplexen $L^1M_2$ und $L^2M_2$ .....	87
5.2.10.2	Vergleich von Substraten .....	88
5.2.10.3	Variation von Lösungsmittel, Basen und Säuren .....	88
5.2.11	Darstellung von $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_3$ (3) .....	89
5.2.12	Darstellung von $[L^2(\mu-Cl)Cl_2][L^2Cu_2Cl_2]Cl_3 \cdot MeOH$ (4) .....	89
5.3	Synthese des Liganden $L^3$ .....	90
5.3.1	Darstellung von $[L^3_2Cu(ClO_4)_2] \cdot C_4H_{10}O$ (6).....	92

5.3.2	Darstellung von $[\text{L}^3_2\text{Cu}_2(\mu\text{-P}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (7).....	92
5.3.3	Darstellung von $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})]$ (8).....	92
5.3.4	Copolymerisation mit $\text{L}^3\text{Cu}$ -Komplexen .....	93
<b>6</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>94</b>
<b>6.1</b>	<b>Strukturparameter der röntgenographisch untersuchten Verbindungen.....</b>	<b>94</b>
6.1.1	Strukturparameter von $[\text{L}^1\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$ (1).....	94
6.1.2	Strukturparameter von $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (2).....	97
6.1.3	Strukturparameter von $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ (3).....	99
6.1.4	Strukturparameter von $[\text{L}^2\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2][\text{L}^2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_3$ (4) .....	102
6.1.5	Strukturparameter von $\text{L}^3$ (5) .....	106
6.1.6	Strukturparameter von $[\text{L}^3_2\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (6) .....	108
6.1.7	Strukturparameter von $[\text{L}^3_2\text{Cu}_2(\mu\text{-P}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (7).....	110
6.1.8	Strukturparameter von $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})]$ (8) .....	113



Abb. 1.1: Substratspezifität von Enzymen <sup>□</sup> .....	1
Abb. 1.2: Metallkomplex-Oligonucleotid-Konjugat für die sequenzspezifische Spaltung einer komplementären Nucleinsäure .....	3
Abb. 1.3: Aktives Zentrum der Violetten Sauren Phosphatase in Säugetieren nach Lundqvist <sup>□</sup> .....	4
Abb. 1.4: Violette Saure Phosphatase nach Lundqvist .....	4
Abb. 1.5: Allgemeine Struktur von DNA-Polymerasen <sup>□</sup> .....	5
Abb. 1.6: Aktives Zentrum der 3'-5' Exonuclease <sup>□</sup> .....	6
Abb. 1.7: Phosphatesterhydrolyse am Klenow-Fragment der DNA-Polymerase I.....	7
Abb. 1.8: Komplex mit 1,1- $\mu$ -O-Verbrückung durch einen Phosphodiester nach Lippard <sup>[53]</sup> . 10	
Abb. 1.9: Zweizentren-Mechanismus der Hydrolyse von Harnstoff durch Urease <sup>[63]</sup> .....	11
Abb. 1.10: Schematische Darstellung der Bildung eines Kaskadenkomplexes durch Komplexierung eines anionischen Substrats.....	12
Abb. 1.11: Verschiedene Makrocyclen .....	13
Abb. 1.12: Schematische Darstellung des möglichen Katalysezyklus der ATP-Hydrolyse durch den Liganden OBISDIEN nach Lehn <sup>[78]</sup> .....	14
Abb. 1.13: Verschiedene Polyaza-Makrocyclen <sup>[76]</sup> .....	15
Abb. 1.14: Ligand <b>L</b> <sup>1</sup> .....	16
Abb. 1.15: Entatischer Zustand bei <b>L</b> <sup>2</sup> .....	16
Abb. 1.16: a) Ligand <b>L</b> <sup>2</sup> b) Allgemeine Struktur verbrückter Cu-Komplexe von <b>L</b> <sup>2</sup> .....	17
Abb. 1.17: Carbonat- und Nitrat-verbrückte Strukturen von <b>L</b> <sup>2</sup> Cu <sub>2</sub> .....	18
Abb. 3.1: Darstellung des makrocyclischen Liganden <b>L</b> <sup>1</sup> .....	20
Abb. 3.2: Struktur von [ <b>L</b> <sup>1</sup> Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	23
Abb. 3.3: Struktur von [ <b>L</b> <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	27
Abb. 3.4: Berry-Pseudorotation .....	28
Abb. 3.5: Darstellung des makrocyclischen Liganden <b>L</b> <sup>2</sup> .....	30
Abb. 3.6: Umesterung von Dimethylphosphat in d <sub>4</sub> -Methanol.....	31
Abb. 3.7: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren einer Reaktionslösung mit 50 mM DMP und 2mM <b>L</b> <sup>2</sup> Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> in D <sub>3</sub> COD bei 25°C. a) verbreitertes Dublett des (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> b) entstandenes CH <sub>3</sub> OD c) CD <sub>2</sub> HOD-Pentett des deuterierten Methanols. ....	31
Abb. 3.8: LDI-Spektrum der Reaktionslösung aus Abb. 3.7 nach 10 Tagen.....	32
Abb. 3.9: Katalytische Spaltung von DMP durch <b>L</b> <sup>2</sup> Cu <sub>2</sub> .....	33
Abb. 3.10: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>L</b> <sup>2</sup> M <sub>2</sub> -Komplexen (Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ) mit DMP .....	35

Abb. 3.11: Umesterung von DMP in Gegenwart von $L^2Cu_2$ und Methanolat bzw. Säure nach 21 Tagen .....	39
Abb. 3.12: Postulierter Reaktionsmechanismus der Umesterung an $L^2Cu_2$ .....	41
Abb. 3.13: Struktur von $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2]^{3+}$ .....	45
Abb. 3.14: Mechanismus der Phosphodiesterhydrolyse durch den Exonucleaseabschnitt der DNA Polymerase I. ( $R^1 = 3'$ -desoxyribosyl, $R^2 = 5'$ -desoxyribosyl, $R^3 = H$ ).....	47
Abb. 3.15: Komplexfragment $[Cu(OH)(OMe)_2(CH_3CN)_2]^-$ und berechnete Struktur von $[(CH_3O)_3PO_2]^{2-}$ .....	47
Abb. 3.16: Struktur von $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2][L^2Cu_2Cl_2]^{3+}$ .....	50
Abb. 3.17: Struktur von <b>4 a</b> ) $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$ <b>b</b> ) $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$ .....	51
Abb. 3.18: Aufsicht auf <b>4 a</b> ) $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$ <b>b</b> ) $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$ .....	52
Abb. 4.1: Das Prägen eines Polymers mit verschiedenen Bindungsstellen durch ein Templat	51
Abb. 4.2: Kovalente ( <b>a</b> ) und nichtkovalente ( <b>b</b> ) Bindung von Templatmolekülen .....	52
Abb. 4.3: Struktur des Phosphinatkomplexes und des Übergangszustandes der Hydrogenierung von Ketonen .....	54
Abb. 4.4: Darstellung von Dipyridin-2-yl-(4-vinyl-benzyl)-amin $L^3$ .....	56
Abb. 4.5: Struktur von $L^3$ .....	59
Abb. 4.6: Struktur von $[L^3_2Cu](ClO_4)_2$ ( <b>6</b> ).....	62
Abb. 4.7: Struktur von $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ( <b>7</b> ).....	66
Abb. 4.8: Zentrale Koordinationseinheit von <b>7</b> .....	67
Abb. 4.9: Struktur von $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$ ( <b>8</b> ) .....	71
Abb. 4.10: Copolymere bei der Polymerisation von $L^3$ -Komplexen.....	73
Abb. 4.11: D,L-Phenylalaninethylester und die Phosphatester- bzw. Phosphat-Templete.....	73
Abb. 5.1: Synthese von Dipyridin-2-yl-(4-vinylbenzyl)-amin $L^3$ .....	90
Abb. 6.1: Struktur von Komplex $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ ( <b>1</b> ) .....	94
Abb. 6.2: Struktur des Komplexkations $[L^1Zn_2(NO_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ( <b>2</b> ).....	97
Abb. 6.3: Struktur des Komplexkations $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2]^{3+}$ ( <b>3</b> ).....	99
Abb. 6.4: Struktur des Komplexkations $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$ und $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$ ( <b>4</b> ) .....	102
Abb. 6.5: Struktur des Liganden $L^3$ .....	106
Abb. 6.6: Struktur von Komplex $[L^3_2Cu(ClO_4)_2]$ ( <b>6</b> ).....	108
Abb. 6.7: Struktur von $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ ( <b>7</b> ).....	110
Abb. 6.8: Struktur von $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$ ( <b>8</b> ) .....	113

Tab. 3.1: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und -verfeinerung von <b>1</b> .....	22
Tab. 3.2: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von <b>1</b> .....	24
Tab. 3.3: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>2</b> .....	26
Tab. 3.4: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von <b>2</b> .....	29
Tab. 3.5: Spaltung von DMP durch verschiedene Metallkomplexe.....	34
Tab. 3.6: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>3</b> .....	44
Tab. 3.7: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von <b>3</b> .....	46
Tab. 3.8: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>4</b> .....	49
Tab. 3.9: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von <b>4</b> .....	52
Tab. 4.1: <sup>1</sup> H-NMR-Signale von L <sup>3</sup> in DMSO-D <sub>6</sub> .....	56
Tab. 4.2: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>5</b> .....	58
Tab. 4.3: Atomabstände und Bindungswinkel von <b>5</b> .....	59
Tab. 4.4: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>6</b> .....	61
Tab. 4.5: Atomabstände und Bindungswinkel von <b>6</b> .....	63
Tab. 4.6: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>7</b> .....	65
Tab. 4.7: Atomabstände und Bindungswinkel von <b>7</b> .....	68
Tab. 4.8: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von <b>8</b> .....	69
Tab. 4.9: Atomabstände und Bindungswinkel von <b>8</b> .....	72
Tab. 6.1: Atomkoordinaten( x 10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>1</b> .....	94
Tab. 6.2: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>1</b> .....	94
Tab. 6.3: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für Komplex <b>1</b> .....	96
Tab. 6.4: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>1</b> .....	96
Tab. 6.5: Koordinaten der Wasserstoffatome( x 10 <sup>4</sup> ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex <b>1</b> .....	96
Tab. 6.6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>2</b> .....	97
Tab. 6.7: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>2</b> .....	97
Tab. 6.8: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für Komplex <b>2</b> .....	97
Tab. 6.9: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>2</b> .....	98
Tab. 6.10: Koordinaten der Wasserstoffatome und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für Komplex <b>2</b> .....	98

Tab. 6.11: Atomkoordinaten [ $\times 10^3$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>3</b> .....	99
Tab. 6.12: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>3</b> .....	100
Tab. 6.13: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>3</b> .....	100
Tab. 6.14: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>3</b> ..	101
Tab. 6.15: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex <b>3</b> .....	101
Tab. 6.16: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>4</b> .....	102
Tab. 6.17: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>4</b> .....	103
Tab. 6.18: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>4</b> .....	103
Tab. 6.19: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>4</b> .....	104
Tab. 6.20: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex <b>4</b> .....	105
Tab. 6.21: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für <b>5</b> .....	106
Tab. 6.22: Bindungsabstände mit Standardabweichung für <b>5</b> .....	106
Tab. 6.23: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für <b>5</b> .....	106
Tab. 6.24: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für <b>5</b> .....	107
Tab. 6.25: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für <b>5</b> .....	107
Tab. 6.26: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>6</b> .....	108
Tab. 6.27: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>6</b> .....	108
Tab. 6.28: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>6</b> .....	108
Tab. 6.29: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>6</b> .....	109
Tab. 6.30: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex <b>6</b> .....	109
Tab. 6.31: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>7</b> .....	110

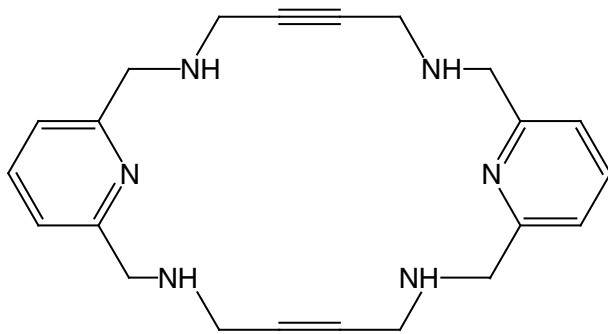
---

Tab. 6.32: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>7</b> .....	111
Tab. 6.33: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für Komplex <b>7</b> .....	111
Tab. 6.34: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>7</b> .....	112
Tab. 6.35: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für Komplex <b>7</b> .....	113
Tab. 6.36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>8</b> .....	114
Tab. 6.37: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex <b>8</b> .....	114
Tab. 6.38: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für Komplex <b>8</b> .....	114
Tab. 6.39: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex <b>8</b> .....	115
Tab. 6.40: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für Komplex <b>8</b> .....	115

## Abkürzungsverzeichnis

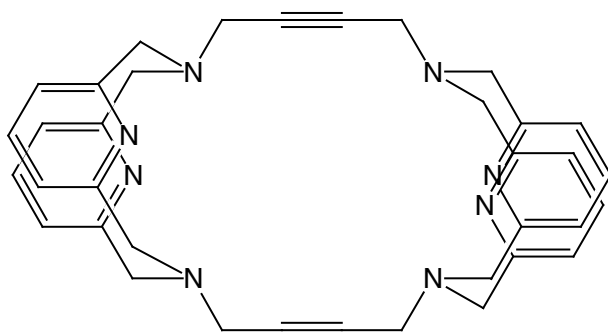
Chemikalien:

**L<sup>1</sup>**

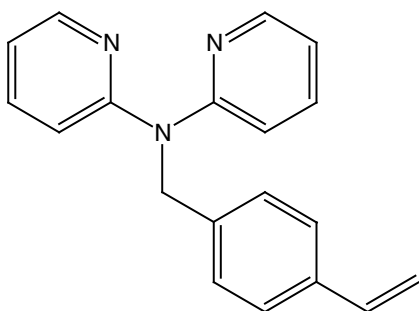


3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.1<sup>10,14</sup>]-octacosan-1(27),10,12,14(28),23,25-hexaen-5,18-diin

**L<sup>2</sup>**

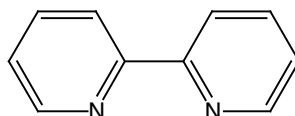


**L<sup>3</sup>**

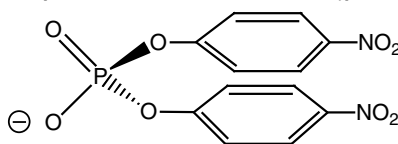


Dipyridin-2-yl-(4-vinylbenzyl)-amin

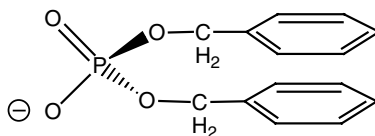
**Bipy** 2,2'-Bipyridin



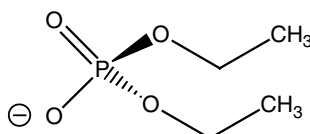
**BNPP** Natrium-Bis-(p-nitrophenyl)phosphat bzw. **HBNPP** Bis(p-nitrophenyl)phosphat



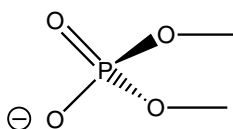
**DBP** Natrium-Dibenzylphosphat



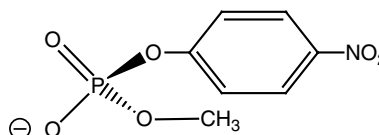
**DEP** Natrium-Diethylphosphat



**DMP** Natrium-Dimethylphosphat



**MNPP** Lithium-Methylnitrophenylphosphat



Weitere Abkürzungen:

DNA	Desoxyribonucleinsäure
ESR	Electron Spin Resonance
IR	Infrarot
LDI	Laser Desorption/Ionisation
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
RNA	Ribonucleinsäure
TSA	Transition state analog, Übergangszustandsanalogon
UV/Vis	UltraViolett/Visible (Wellenlängenbereich)

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett

“Es macht die Wüste schön”,  
sagte der kleine Prinz,  
“daß sie irgendwo einen Brunnen birgt.”  
Antoine de Saint-Exupéry: *Der kleine Prinz*



# 1 Einleitung

## 1.1 Wirkungsweise von Enzymen

Für jedes der vielen tausend verschiedenen Moleküle in einer Zelle sind theoretisch zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten vorhanden. Davon findet nur ein geringer Teil tatsächlich statt. Welche Reaktionen im Endeffekt ablaufen, wird in großem Maß durch Enzyme bestimmt, die als Katalysatoren wirken.

Die Katalysatorwirkung eines Enzyms ist oft sehr spezifisch für eine bestimmte Reaktion. Nur die Reaktionspartner erreichen das aktive Zentrum, während andere Moleküle aufgrund ihrer abweichenden Größe, Struktur oder Ladung nicht in die Reaktionstaschen gelangen. Ein geläufiges Bild für diese Selektivität ist das des Schlüssel-Schloss-Prinzips, welches Emil Fischer im Jahre 1894 prägte.<sup>[1]</sup> In dieser ersten Vorstellung liegt das aktive Zentrum als räumlich starre Matrix vor, die nur solche Substrate bindet, die zu ihrer Eigenstruktur wie ein Schlüssel zum Schloss passen (Abb. 1.1, oberer Teil).

In der moderneren Anpassungstheorie (*induced fit theory*) von 1958 beschrieb Koshland, dass Enzym und Substrat in der Lage sind, gegenseitige Strukturveränderungen zu induzieren, während der Enzym-Substrat-Komplex ausgebildet wird (Abb. 1.1, unterer Teil).

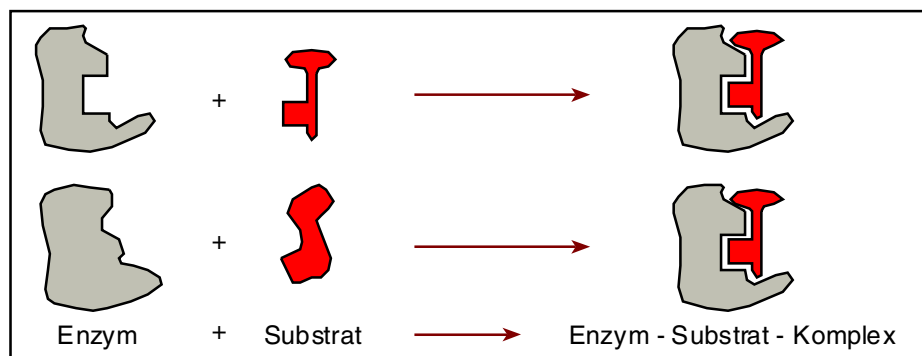


Abb. 1.1: Substratspezifität von Enzymen<sup>[2]</sup>

oben: Schlüssel-Schloß-Theorie; unten: Anpassungstheorie

An dem aktiven Zentrum gebundene Reaktanden können durch die räumliche Nähe viel schneller reagieren als in der Lösung. Die Reaktivität wird zusätzlich häufig gesteigert durch die Anwesenheit eines Metall-Ions, welches als Lewis-Säure unbesetzte Orbitale in der Valenzelektronenschale besitzt und unter Bildung einer Donor-Akzeptor-Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann. Infolgedessen wird die für die Reaktion nötige Aktivierungsenergie gesenkt, und auch Reaktionen können ablaufen, die ansonsten durch die in einer Zelle herrschenden Bedingungen energetisch gehemmt sind.

Schon 1946 erkannte Pauling <sup>[3,4]</sup>, dass eine stärkere Bindung des Enzyms zum Übergangszustand als zu den Edukten und Produkten die katalytische Wirkung erklärt. Die verstärkte Bindung wird hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen erzielt.<sup>[5]</sup>

Ein genauso wichtiger Faktor ist die im Enzym vorgegebene räumliche Orientierung der Moleküle (Präorganisation). Ein Vergleich der *ab initio* Modellrechnungen von Reaktionen in Lösung und im Enzym zeigte, dass Enzym-Dipole räumlich bestens zur Stabilisierung des Übergangszustandes positioniert sind, während sich in wässriger Lösung die Dipole erst ausrichten müssen.<sup>[6]</sup>

P. A. Kollman zeigte anhand der Berechnung der Senkung der Aktivierungsenergie für verschiedene Reaktionen, unter anderem für die Hydrolyse von Peptidbindungen durch Trypsin, dass mit Hilfe dieser beiden Ansätze die Katalysewirkung in diesen speziellen Fällen erklärt werden kann.<sup>[7]</sup>

## 1.2 Metalloenzyme und Modellkomplexe

Einige auch industriell interessante Reaktionen kleiner Moleküle werden enzymatisch mit größerer Regio- und Stereoselektivität sowie unter weit mildereren Bedingungen durchgeführt, als dies auf klassisch-chemischem Wege möglich ist.

Die Natur nutzt simple, immer wiederkehrende Strukturen und wandelt sie für spezielle Zwecke ab. Die Erforschung der innewohnenden Prinzipien verspricht also eine weitgefächerte Anwendbarkeit. Da das Verhalten der Metall-Ionen in Proteinen nicht getrennt von den Eigenschaften des Metalls an sich betrachtet werden kann, ist es sinnvoll, aktive Zentren synthetisch nachzuahmen und zu studieren. In Proteinen können Veränderungen der Koordinationsgeometrie und der näheren chemischen Umgebung nicht ohne weiteres vorgenommen werden. Mit Modellsystemen können sowohl Fragestellungen der Reaktivität und Reaktionsmechanismen als auch der räumlichen Struktur oder magnetischer Aspekte untersucht werden. Verschiedene Modellkomplexe binden z.B. reversibel Sauerstoff<sup>[8]</sup> oder spalten Phosphatester<sup>[9,10,11]</sup>. Eine Anwendungsmöglichkeit für letztere ist die Beseitigung von Phosphatester-Pestiziden und entsprechenden Kampfstoffen.<sup>[12]</sup> Neben der Hydrolyse von Phosphatestern können natürlich mit Hilfe von Metallkomplexen auch gezielt neue Phosphatester hergestellt werden, z.B. durch Esteraustauschreaktionen.

Die gezielte hydrolytische Spaltung der Nucleinsäuren DNA und RNA birgt ein Potenzial für das Design neuartiger Medikamente. Deswegen findet die Hydrolyse von DNA-Analoga wie

Bis-*p*-nitrophenylphosphat (BNPP) durch Übergangsmetallkomplexe großes Interesse. Die Spaltung von BNPP bei pH 7 konnte beispielsweise durch  $\text{Co}^{3+}$ -Verbindungen (bei 50 °C <sup>[13]</sup>) auf das  $10^{10}$ -fache beschleunigt werden, durch  $\text{La}^{3+}$ -Verbindungen (25 °C, mit Wasserstoffperoxid <sup>[14]</sup>) auf das  $10^9$ -fache, mit Ce(IV) in mizellaren Lösungen (35 °C <sup>[15]</sup>) auf das  $2 \times 10^9$ -fache. Mit einem Zr(IV)-Komplex konnte die Hydrolyse  $10^9$ -fach beschleunigt werden.<sup>[16]</sup> Verknüpft man nun einen solchen Metallkomplex über einen Linker mit einer kurzen DNA-Sequenz, so sollte es möglich sein, einen DNA-Strang spezifisch an der dazu komplementären Stelle zu spalten (siehe Abb. 1.2). Während solche Konjugate aus antisense-Oligonucleotiden und Metallkomplexen für die sequenzspezifische RNA-Spaltung mehrfach publiziert wurden <sup>[17,18,19,20,21,22]</sup>, wurde bisher nur ein Beispiel für die sequenzspezifische Hydrolyse von Einzelstrang-DNA (40mer) beschrieben<sup>[23]</sup>.

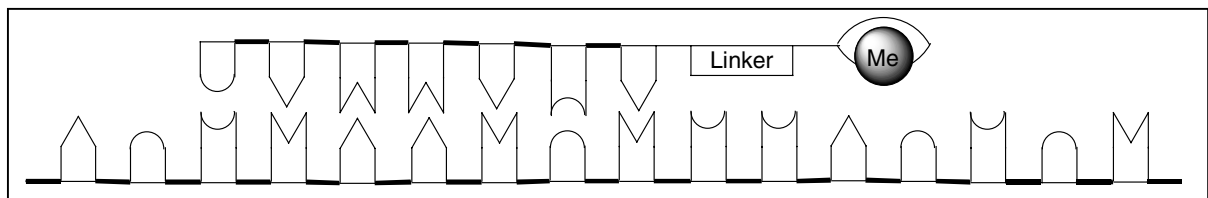


Abb. 1.2: Metallkomplex-Oligonucleotid-Konjugat für die sequenzspezifische Spaltung einer komplementären Nucleinsäure

Unterschiedliche Metallionen - insbesondere  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und die Metalle der ersten Übergangsmetallreihe (3d-Metalle) - können einem Enzym Aktivität verleihen, und welche in natura darin vorkommen, ist nicht immer geklärt. In einem aktiven Zentrum natürlicherweise vorhandene Metalle können manchmal durch andere ausgetauscht werden, ohne dass die Aktivität verloren geht. <sup>[24]</sup> Je nachdem, woraus die Violette Saure Phosphatase extrahiert wird, enthält sie in Kidneybohnen <sup>[25]</sup> oder Süßkartoffeln <sup>[26]</sup> ein  $Fe^{III}Zn^{II}$ -Zentrum und in der Rindermilch ein  $Fe_2(\mu-O)$ -Zentrum (siehe Abb. 1.3, 1.4).

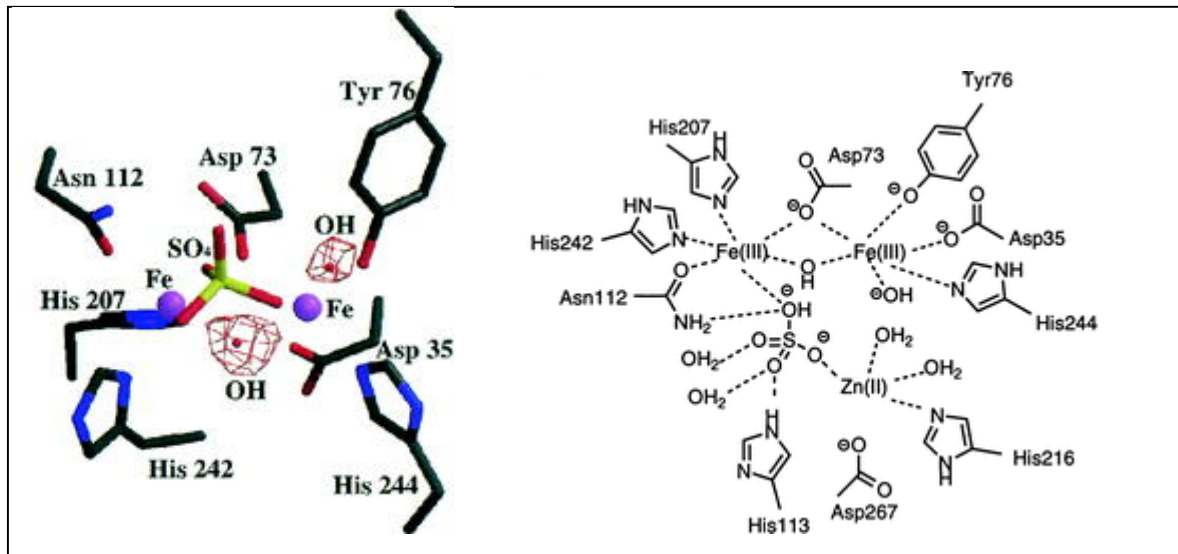


Abb. 1.3: Aktives Zentrum der Violetten Sauren Phosphatase in Säugetieren nach Lundqvist<sup>[27]</sup>



Abb. 1.4: Violette Saure Phosphatase nach Lundqvist

### 1.3 Phosphatesterspaltung durch das Klenow-Fragment der DNA-Polymerase I

In der Natur findet die Hydrolyse von Phosphatesterbindungen durch Phosphoesterasen statt. Die enzymatische Katalyse dieses Prozesses ist chemisch sehr interessant, da er unkatalsiert besonders träge abläuft.

DNA-Polymerasen werden in vier Familien eingeteilt, pol I, pol  $\alpha$ , pol  $\beta$  und Reverse Transkriptase. In allen Fällen ähnelt der Aufbau der Polymerase-Domäne dem einer rechten Hand, und so wird differenziert zwischen Handflächen-, Finger- und Daumen-Unterdomänen (siehe Abb. 1.5).

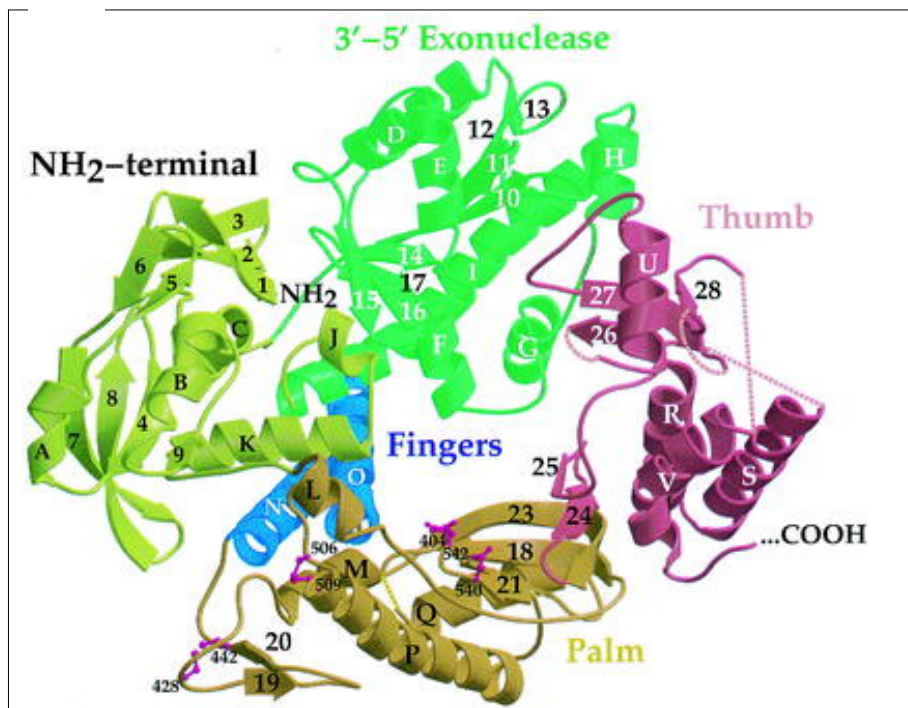


Abb. 1.5: Allgemeine Struktur von DNA-Polymerasen<sup>[28]</sup>

Die Polymerase I aus *Escherichia coli* dient häufig als Musterbeispiel um den Mechanismus der DNA-Replikation zu verstehen. Dieses Enzym dient drei Aufgaben, die auf unterschiedlichen Domänen angesiedelt sind: der Polymerase-Domäne, der 3'-5'-Exonuclease-Domäne und der 5'-3'-Exonuclease-Domäne. Eine partielle Proteolyse spaltet das Enzym in zwei Fragmente. Das aminoterminalen Fragment enthält die 5'-3'-Exonuclease und das große carboxyterminale Fragment, auch Klenow-Fragment genannt<sup>[29]</sup>, die DNA-Polymerase und die 3'-5'-Exonuclease.

Im Klenow-Fragment der DNA-Polymerase I binden Duplex-DNA-Stränge an dem aktiven Zentrum der Polymerase-Domäne (*Palm* in Abb. 1.5), weitere Nucleotide werden angefügt, Pyrophosphat und danach das verlängerte DNA-Substrat freigesetzt. Die ca. 30 Å entfernte 3'-5'-Exonuclease-Domäne bindet Einzelstrang-DNA und schneidet mismatched (falsch zugeordnete) Basenpaare aus.

Die hydrolytische Spaltung von Phosphodiesterbindungen der DNA durch das Enzym verläuft an einem zweikernigen aktiven Zentrum mit den Metallen  $Mg^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ , statt derer je nach Extraktionsquelle auch  $Co^{2+}$  oder  $Mn^{2+}$  als Cofaktoren dienen können.

Verschiedene Kristallstrukturuntersuchungen an Substratanaloga- und Produktkomplexen<sup>[30]</sup> halfen beim Verständnis des Reaktionsmechanismus.

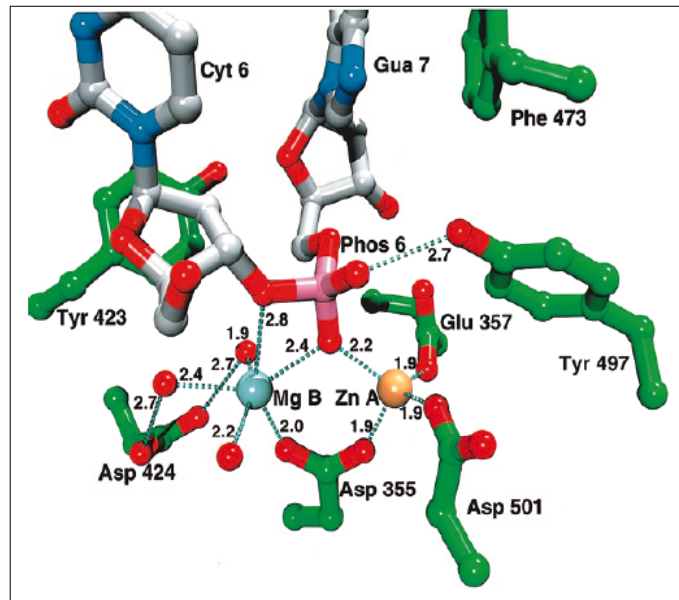


Abb. 1.6: Aktives Zentrum der 3'-5' Exonuclease<sup>[31]</sup>

*In vitro* bindet ein  $Zn^{2+}/Mg^{2+}$ -Zentrum das verbrückende Phosphat. Während das Lewis-saure  $Zn^{2+}$ -Ion den  $pK_S$  eines koordinierten Wassermoleküls absenkt und den Angriff des entstehenden Hydroxids auf den Phosphatester steuert, stabilisiert das  $Mg^{2+}$ -Ion die Alkoholat-Abgangsgruppe. Der trigonal-bipyramidale Übergangszustand am Phosphor bei dieser  $S_N2$ -Reaktion ist stark stabilisiert (siehe Abb. 1.7).<sup>[32,33]</sup> Der Abstand der beiden Metallionen in der DNA-Polymerase I aus *Escherichia coli* beträgt 3.8 Å.

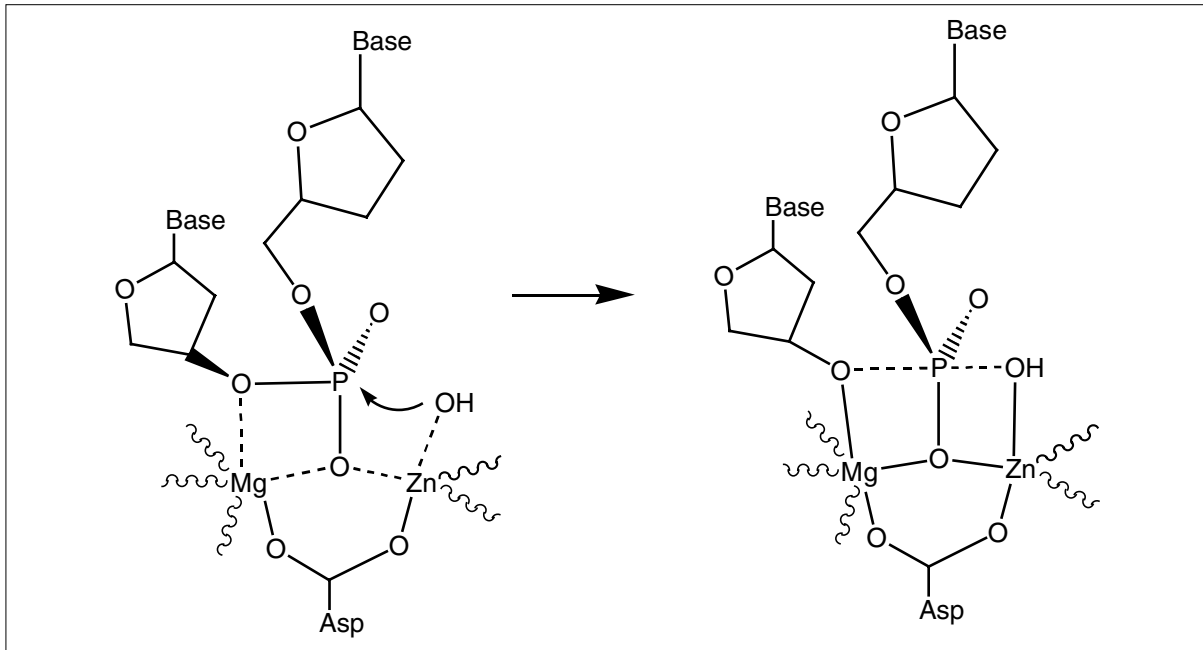


Abb. 1.7: Phosphatesterhydrolyse am Klenow-Fragment der DNA-Polymerase I

Der Mechanismus scheint stellvertretend für die Phosphoryltransferprozesse durch dinucleare Enzyme im Allgemeinen zu sein, deren Metallionen 3.8-4.0 Å voneinander entfernt sind.<sup>[34, 35, 36]</sup> Er wird sowohl für die Phosphatesterspaltung durch die Alkalische Phosphatase angenommen<sup>[33]</sup>, als auch für Restriktionsendonucleasen<sup>[37]</sup>, für DNA-Polymerasen<sup>[38]</sup>, und wurde als möglicher Mechanismus der RNA-Spaltung durch Ribozyme<sup>[34]</sup> vorgeschlagen.

## 1.4 Untersuchungen zum Klenow Fragment

Die bisherige Forschung am Klenow-Fragment der DNA-Polymerase I verlief nicht ohne auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnisse. So sind für das Verständnis des Reaktionsmechanismus der Phosphatesterspaltung die Verhältnisse im aktiven Zentrum unabdingbar. Erste Schwierigkeiten traten wegen der unterschiedlichen Besetzung der beiden möglichen Bindungsstellen für Metallionen auf.

Die ersten Röntgenstrukturanalysen der 3'-5'-Exonuclease-Domäne des Klenow Fragments wiesen zwei Metallionen mit koordiniertem Thymidinmonophosphat ( $\text{TMP}^{2-}$ ) als Substratanalogon auf.<sup>[39]</sup> Ohne  $\text{TMP}^{2-}$  wurde nur ein Metallion gefunden.<sup>[39,40]</sup> Untersuchungen des Enzyms in Lösung mit  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$  als Cofaktor durch kinetische, optische und EPR-Methoden lassen wieder auf zwei gebundene Metallionen schließen.<sup>[41;42]</sup> Die Verwendung dieser schwereren Kationen im Vergleich zu dem natürlich gebundenen  $\text{Mg}^{2+}$  erleichtert die Charakterisierung des Metallions und seine Unterscheidung von aus der Lösung stammenden Wassermolekülen. Daraufhin kann durch Subtraktion der Elektronendichte des Enzyms von der durch Komplexierung mit einem schwereren Metall erhaltenen Daten die Position des  $\text{Mg}^{2+}$  bestimmt werden.<sup>[43]</sup> Die Verwendung der eher

thiophilen  $Mn^{2+}$ -Ionen statt  $Mg^{2+}$ -Ionen beschleunigt auch die Hydrolyse von Substratanaloga, in denen Schwefel den Sauerstoff ersetzt. [44]

Jedoch ist es laut J.A. Cowan et al. [45] fraglich, ob in den in einer Zelle herrschenden Metallionenkonzentrationen von 0.5 mM  $Mg^{2+}$  das Enzym überhaupt mit zwei Metallen im aktiven Zentrum vorliegt. Beispielsweise besitzt die *Staphylococcal* Nuclease ein mononucleares aktives Zentrum [46] und katalysiert ebenfalls die Phosphatesterspaltung, warum also benötigt die 3'-5'-Exonuclease-Domäne ein dinucleares Zentrum? Überlegungen von Warshel et al. [47] zufolge funktioniert statt eines metallgebundenen  $OH^-$ -Liganden ein externes Hydroxid-Ion als Nucleophil, was auch bei einem einzelnen Metallion A geschieht. Metallion B dient zur elektrostatischen Stabilisierung der vom Hydroxid zum Phosphat übergegangenen negativen Ladung. In einem Modell für einkernige Enzyme erfüllt ein einziges Kation diese beiden Aufgaben.

Da die Katalyse im Enzym natürlich in Lösung stattfindet, muss bei einigen Untersuchungen auf abweichende Bedingungen hingewiesen werden. Inwieweit die Abweichung der Ergebnisse einer Gasphasenberechnung gegenüber dem natürlichen Reaktionsweg ins Gewicht fallen, ist bedenkenswert. [47]

Alle Vorschläge zum Reaktionsmechanismus beruhen auf kinetischen und strukturellen Daten, die bei hohen Konzentrationen von (Übergangs-) Metallionen (z.B. 50 mM  $Mg^{2+}$ ) oder Ammoniumsulfat entstanden. Aus der hohen natürlichen Konzentration von 0.5 mM  $Mg^{2+}$  resultiert eine mäßig hohe Affinität von  $K_d \sim 0.1 - 1.0$  mM bei typischen  $Mg^{2+}$ -Bindungsstellen. Die Dissoziationskonstanten der beiden Koordinationsstellen im Klenow Fragment liegen laut Cowans kalorimetrischen und kinetischen Studien bei 0.48 mM bzw. 22 mM  $Mg^{2+}$  sowie bei 0.34 bzw. 18 mM  $Mn^{2+}$ .

Die Bindung möglichst naturgetreuer Substrate am aktiven Zentrum sollte über seine Besetzung Zeugnis geben. Tatsächlich existieren eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen der 3'-5'-Exonuclease des Klenow Fragments mit DNA-Substraten anstelle ihrer Analoga. [31,40,48] Brautigam und Steitz [49] gelang es, durch niedrigen pH und Temperaturerniedrigung einen Komplex aus dem Klenow Fragment und einem Einzelstrang-DNA-Substrat zu stabilisieren und die Struktur auf 2.1 Å aufzulösen. Die beiden  $Zn^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Ionen im aktiven Zentrum wurden eindeutig nachgewiesen. Die Verwendung der analogen R- und S-Isomeren Phosphorthioat-DNA zeigte beim R-Isomer auch bei zwanzigfachem  $Mg^{2+}$ -Überschuss die Bevorzugung von  $Zn^{2+}$  an beiden Bindungsstellen und ein Sinken der Hydrolysegeschwindigkeit auf ein fünfzehntel. Das S-Isomer verhindert die Bindung von Metallionen bei pH 5.5 vollständig, vermutlich indem es durch seine Größe Bindungsstelle A blockiert und gleichzeitig durch seine negative Ladung Ligand Asp355 von seiner Position an Bindungsstelle B verdrängt. Daher sinkt die Hydrolysegeschwindigkeit um den Faktor 6000 bei pH 8.

Eher von der biologischen Seite geführte Studien betrachten zusätzlich den Einfluss der Seitenketten auf den Reaktionsmechanismus.



Um die Bindung zu DNA-Substraten zu verstärken, können durch gezielte Mutation die Aminosäuren der mit dem Substrat wechselwirkenden Seitenkette substituiert werden. So konnte D. Millar 2002 anhand der zeitlich aufgelösten Fluoreszenzanisotropie die Auswirkungen mehrerer Mutationen beobachten.<sup>[50]</sup> Anscheinend helfen die Proteinseitenketten, welche mit dem vom Terminus gesehen zweiten oder dritten Nucleotid reagieren, bei mehreren Aufgaben. Sie können sowohl das Substrat am aktiven Zentrum verankern oder das Phosphat positionieren als auch in der Vorbereitung der Hydrolyse die Aufspaltung des Duplexstrangs unterstützen.

## 1.5 Modellsysteme für das Klenow-Fragment

Der im vorhergehenden Kapitel 1.4 beschriebene Mechanismus für die effiziente Spaltung von Nucleinsäuren (sowie weitere Arbeiten zu künstlichen DNAsen <sup>[51,52,23]</sup>) inspirierte die hier vorliegenden Untersuchungen an Komplexen des Liganden  $L^2$  als Modellsystem des aktiven Zentrums.

Ein erster struktureller Modellkomplex für die ungewöhnliche 1,1- $\mu$ -O-Verbrückung eines Phosphodiesters wie im Klenow-Fragment wurde 2000 von Lippard <sup>[53]</sup> vorgestellt (siehe Abb. 1.8). Verschiedene zweikernige Metallkomplexe mit der Fähigkeit, aktivierte Phosphodiester zu spalten oder RNA intramolekular umzuestern, wurden untersucht. <sup>[54,55]</sup> Bei keinem von ihnen ist jedoch nachweisbar, dass der Reaktionsmechanismus dem oben beschriebenen Weg folgt. Ebenso wenig ist mit einem der verwendeten zweikernigen Komplexe die Spaltung einfacher Dialkylphosphodiester oder DNA-Oligonucleotide unter milden Bedingungen möglich.

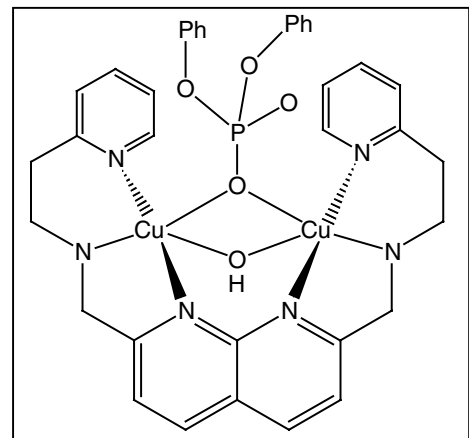


Abb. 1.8: Komplex mit 1,1- $\mu$ -O-Verbrückung durch einen Phosphodiester nach Lippard <sup>[53]</sup>

## 1.6 Substraterkennung an zweikernigen aktiven Zentren

Katalytische Systeme mit zwei oder mehr Metall-Ionen sind sowohl in der Biologie (Methanmonooxygenasen, Aminopeptidasen <sup>[28,56]</sup>, Ureasen <sup>[57]</sup>, Phosphoesterasen <sup>[33,58]</sup>) als auch in der Chemie (Sharpless Epoxidierung <sup>[59]</sup>, Corey's Chemzyme <sup>[60,61]</sup>) bekannt.

Werden die Reaktanden an zwei Zentren koordiniert, hat dies eine sehr hohe Selektivität und Reaktivität zur Folge. <sup>[62]</sup> Beispielsweise wurde 1995 von Lippard ein Modell für den Reaktionsmechanismus der Urease veröffentlicht, in dem sich Harnstoff an einem der Nickelatome des aktiven Zentrums anlagert und so positioniert, dass ein Hydroxidion vom zweiten Nickelzentrum angreifen kann (siehe Abb. 1.9). Die Hydrolyse zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  verläuft so  $10^{14}$  mal schneller als die Autohydrolyse. <sup>[63]</sup>

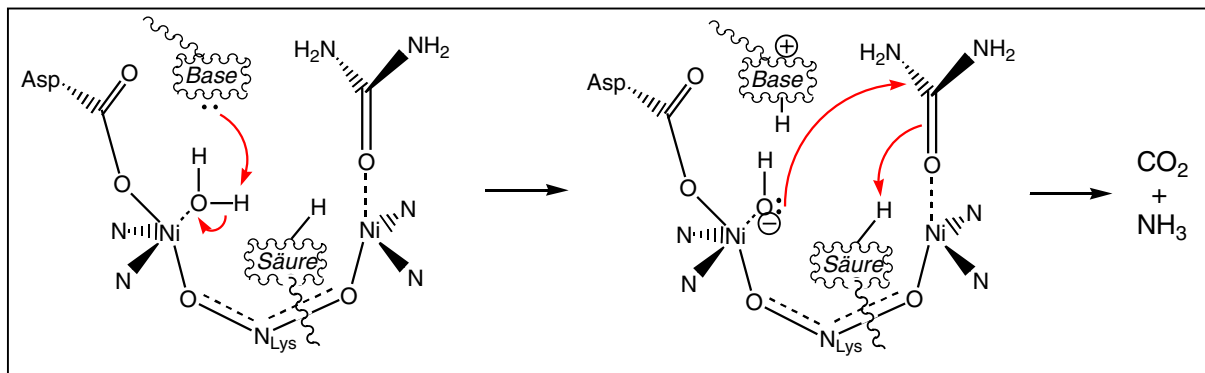


Abb. 1.9: Zweizentren-Mechanismus der Hydrolyse von Harnstoff durch Urease <sup>[63]</sup>

Neben homodinuclearen Zentren gibt es auch heterodinucleare Zentren. Sie kommen beispielsweise in der Violetten Sauren Phosphatase (Fe, Zn), und menschlicher Proteinphosphatase 1 (Mn, Fe) vor. <sup>[64]</sup> Um diesen Zustand in einem Komplex nachzuahmen, benötigt man meist einen asymmetrischen Liganden.

## 1.7 Substraterkennung bei Enzymen mit zweikernigem aktiven Zentrum

Wichtig für eine gute Erkennung eines Substrats durch einen „Wirt“ ist eine möglichst große Kontaktfläche. Dann kann der Wirt das Gastmolekül so umhüllen, dass zahlreiche nichtkovalente Wechselwirkungen zum Tragen kommen und dadurch die Struktur des Substrats wahrgenommen werden kann. Viele Rezeptoren besitzen auf die Größe der zu erkennenden Substrate zugeschnittene Hohlräume.

Für die Erkennung von Kationen wird dieses Konzept seit der Entdeckung der komplexierenden Eigenschaften der ersten Kronenether im Jahre 1967 <sup>[65]</sup> erfolgreich angewandt.

Die ersten dinuclearen makrocyclischen Komplexe wurden im Jahre 1970 von *Busch* <sup>[66]</sup> und *Stotz* vorgestellt. <sup>[67]</sup> Der Abstand der Metall-Ionen wird durch geeignetes Design der Liganden bestimmt.

Durch selektive Bindung von Anionen werden sogenannte Kaskadenkomplexe gebildet. Diese Bezeichnung wird für di- oder polynucleare Komplexe mit eingeschlossenen Substraten verwendet <sup>[68,69,70,71,72,73,74]</sup>. Der Ligand bindet Metallionen, die dann mit verbrückenden Substraten in Wechselwirkung treten können. Durch Anionen werden die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen herabgesetzt und der Komplex stabilisiert, sodass die Affinität für anionische Substrate höher ist als die der mononuclearen Komplexe.

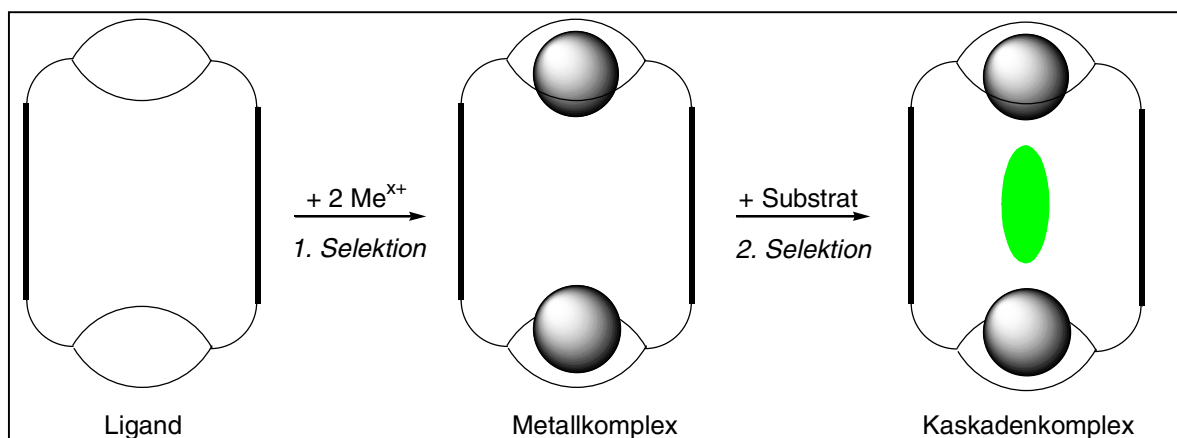


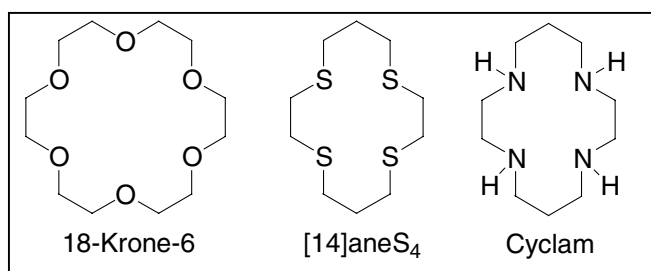
Abb. 1.10: Schematische Darstellung der Bildung eines Kaskadenkomplexes durch Komplexierung eines anionischen Substrats

Die Bildung von Kaskadenkomplexen ist also zweifach selektiv: einerseits mittels Selektion des Metallkations durch die chelatbildenden Untereinheiten des Liganden und andererseits wegen der Selektion des meist anionischen Substrats durch die Art und räumliche Anordnung der Kationen (siehe Abb. 1.10). Die Komplexierung beeinflusst auch die Reaktivität der eingeschlossenen Substrate.

## 1.8 Makrocyclische Liganden

Makrocyclische Liganden bilden oft sehr stabile Komplexe mit Metallionen und können zusätzlich hohe Selektivitäten zeigen.

Kinetisch ist die Komplexbildung makrocyclischer Liganden leichter zu kontrollieren als die vergleichbarer linearer Liganden, da erstere weniger flexibel sind und sich weniger leicht falten. Eigenschaften und Struktur der Komplexe hängen stark von der Größe des Ringes sowie der Zahl und Art der Donor-Atome ab. Kronenether enthalten nur Sauerstoff als Donor-Atom und bilden als harte Liganden neben Übergangsmetallkomplexen auch Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallen (Abb. 1.11, links). Schwefelhaltige Makrocyclen sind weiche Liganden und zeigen eine signifikante Affinität zu weichen Metallionen (z. B. Cu(II), Pd(II), Ag(I) und Hg(II) (Abb. 1.11, mitte). Cyclische Polyamine sind bei weitem basischer und werden leicht protoniert. Sie koordinieren bevorzugt 3d-Übergangsmetallionen.

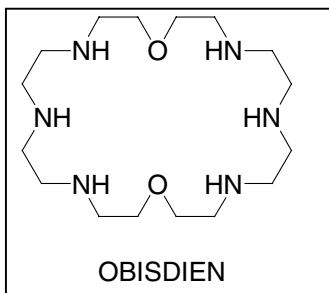


Cyclam ist gut für die planare Koordination eines  $M^{2+}$ -Ions geeignet, wobei die Komplexbildungskonstanten in der Reihe  $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$  abnehmen (Abb. 1.11, rechts).<sup>[75]</sup>

Abb. 1.11: Verschiedene Makrocyclen

## 1.9 Eigenschaften makrocyclischer Polyazaliganden und ihrer Metallkomplexe

Makrocyclische Polyazaliganden können sowohl in ihrer protonierten Form als auch als Metallkomplex Anionen aufnehmen und Reaktionen gebundener Substrate beschleunigen <sup>[76]</sup>. Protonierte Polyazamakrocyclen aktivieren Substrate über Wasserstoffbrücken und elektrostatische Wechselwirkungen. Ihre hohe positive Ladungsdichte ermöglicht die Komplexierung anionischer Substrate und sorgt für eine gute Wasserlöslichkeit.



Zweikernige Cobalt(II)-Komplexe des Hexaazaliganden OBISDIEN beispielsweise oxidieren anorganische und organische Substrate mit gleichzeitig vorhandenem molekularem Sauerstoff. <sup>[77]</sup> Dieser Ligand katalysiert in seiner protonierten Form ebenfalls die Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosindiphosphat (ADP) und zum Monophosphat. Der

schematische Kreislauf der katalytischen ATP-Hydrolyse nach Hosseini und Lehn ist in Abb. 1.12 dargestellt. <sup>[78]</sup> Durch die Bildung reaktiver Phosphoramidat-Zwischenstufen ist auch die Phosphorylierung verschiedener Substrate möglich. <sup>[79]</sup>

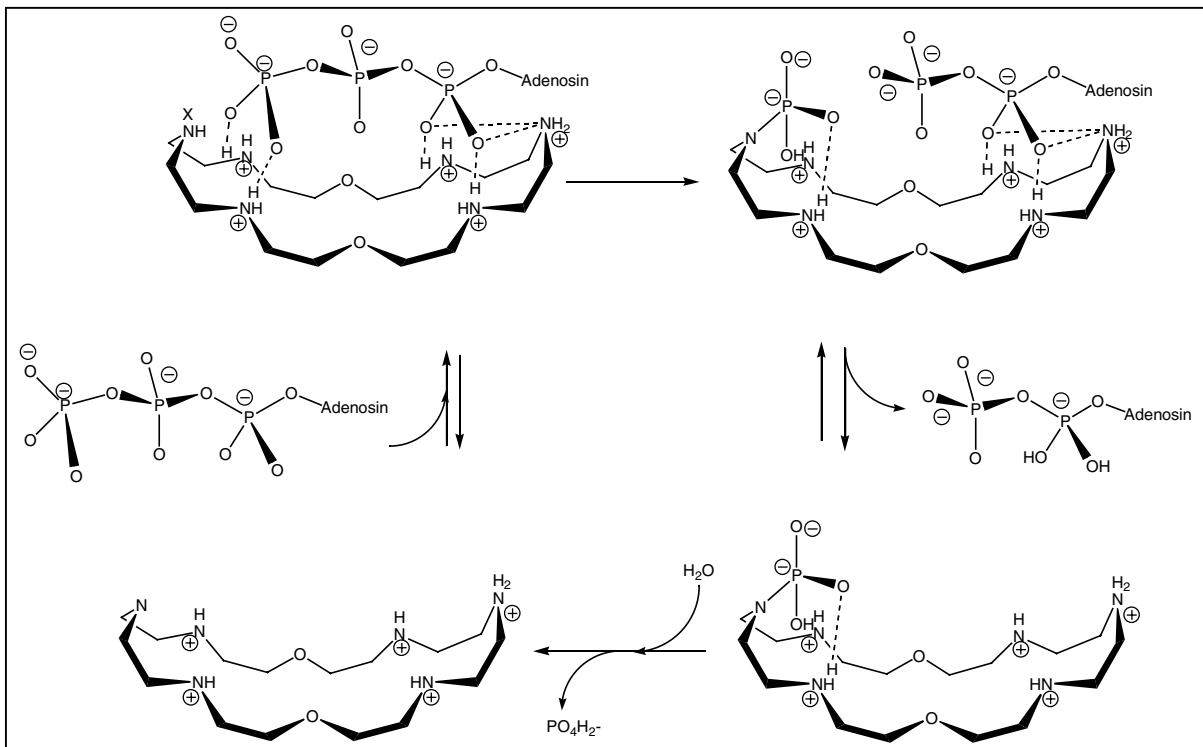


Abb. 1.12: Schematische Darstellung des möglichen Katalysezyklus der ATP-Hydrolyse durch den Liganden OBISDIEN nach Lehn <sup>[78]</sup>

Da die Katalyse stark von einer selektiven Aufnahme der Substrate und der Freigabe der entstehenden Produkte abhängt, wird der Grundkörper des Makrocyclus variiert, um eine

möglichst starke Bindung des Substrates und eine schwache Bindung des Produktes zu erreichen. Anionen mit passender Größe, Form und Ladung binden gerne als Brücke zwischen den Metall-Ionen eines Komplexes.

Die Stabilität eines solchen Phosphat-verbrückten Cu(II)-Komplexes wird aber durch Anwesenheit von Hydroxid-Ionen gesenkt <sup>[76]</sup>, welche ebenfalls am Metall koordinieren. Dementsprechend kann die Affinität zu einem Substrat sehr von dem pH-Wert abhängig sein. Bei den Hexaazamakrocyclen OBISDIEN (siehe vorherige Seite), BMXD, BPBD und BFBD (siehe Abb. 1.13) liegt die höchste Bindungskonstante im Bereich der sechsfach protonierten Liganden. Hier ist die Anzahl der Wasserstoffbrücken zu einem Substrat wie  $\text{PO}_4^{3-}$  optimal. Weitere Protonen führen zur Protonierung des Substrats und schwächen die Bindung durch Coulombkräfte ebenso, wie sie die Anzahl der für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehenden Sauerstoffatome verringern.

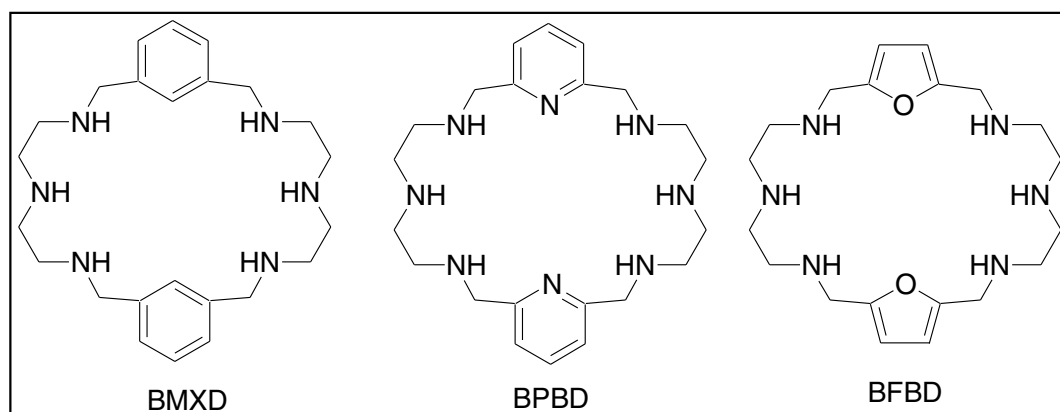


Abb. 1.13: Verschiedene Polyaza-Makrocyclen <sup>[76]</sup>

Das Einbringen neuer Ligandenarme in einen Makrocyclus kann sowohl die Komplexstabilität als auch die Selektivität im Vergleich zum Grundkörper ändern <sup>[80]</sup>. Da zusätzliche Chelatringe entstehen können, wird die Metallkoordination meist verbessert. Liganden mit Carboxymethyl- oder Alkylphosphonat-Armen an den Stickstoffatomen können verwendet werden als paramagnetische Kontrastmittel (in Form der Lanthanidkomplexe <sup>[81]</sup>), als radioaktive Tumor-Marker (Komplexe mit dreiwertigen Radionucliden <sup>[82]</sup>) oder Rezeptor für giftige Schwermetalle. <sup>[83]</sup>

## 1.10 Zweikernige, makrocyclische Komplexe als Nucleasemodelle

### 1.10.1 Das Modellsystem $L^1M_2$

Mit dem Liganden  $L^1$  (siehe Abb. 1.14) liegt ein Makrocyclus vor, der dinucleare Komplexe bildet<sup>[84]</sup>. Er legt einerseits die Entfernung zweier komplexierter Metallzentren in einem gewissen Maß fest, andererseits aber ist der Ligand durch die mögliche Verdrillung bzw. Knicken flexibel. Aufgrund der deswegen variablen Metallabstände von (3.7 – 6.3 Å (bei  $[Co_2L^1(\mu-OH)(CH_3CN)(ClO_4)]^{2+}$ <sup>[85]</sup> bzw.  $[Cu_2L^1(DMSO)_4]^{4+}$ <sup>[86]</sup>) können unterschiedlich große Substrate wie  $CH_3CO_2^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ <sup>[87]</sup>,  $NO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $OH^-$ <sup>[85]</sup> verbrückend gebunden werden.

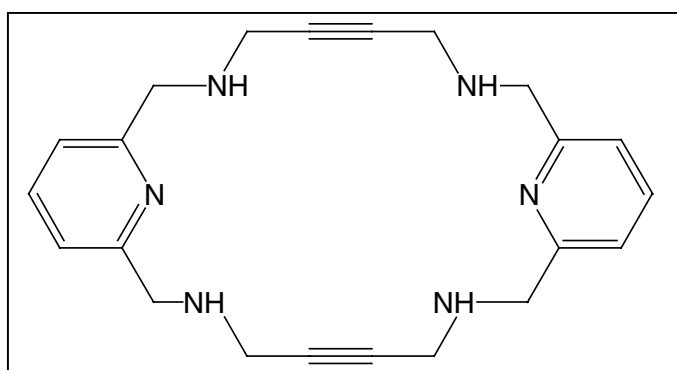


Abb. 1.14: Ligand  $L^1$

### 1.10.2 Das Modellsystem $L^2M_2$

Zweikernige Komplexe des Oktaaza-Makrocyclus  $L_2$  sind weniger flexibel, da die Metallionen in höherem Maße präorganisiert sind. Für den Komplex  $L^2M_2$  wird ein „entatischer“ Zustand<sup>[88]</sup> postuliert, wenn beide Metallionen koordinativ mit Coliganden (Solvens oder Anionen) abgesättigt sind<sup>(85)</sup>. (Abb. 1.15).

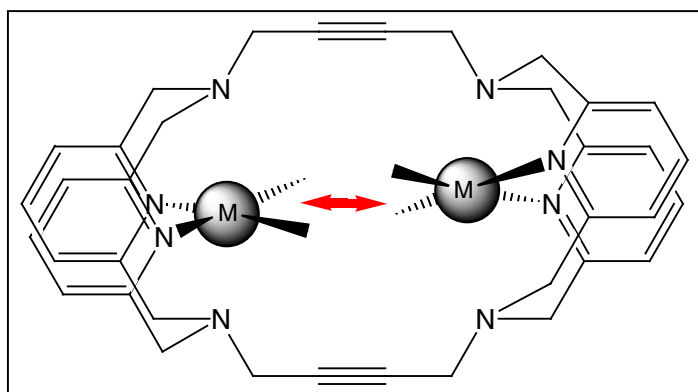


Abb. 1.15: Entatischer Zustand bei  $L^2$



Dieser Zustand innerer Spannung kann durch den Einschluß verbrückender Substrate aufgehoben werden, weswegen  $L^2Cu_2$  zu diesen eine außerordentlich hohe Affinität besitzt (Abb. 1.16).

Bei vorhergehenden Röntgenstrukturanalysen zweikerniger verbrückter Cu(II)-Komplexe des erstmals von Dr. Sabine Warzeska synthetisierten Oktaazamacrocyclus  $L^2$  [88] lag der Abstand der beiden Metallzentren zwischen 3.5 und 5 Å. Somit ist eine Entfernung der Metallzentren ähnlich zu der im Klenow-Fragment (ca. 4 Å) gegeben.

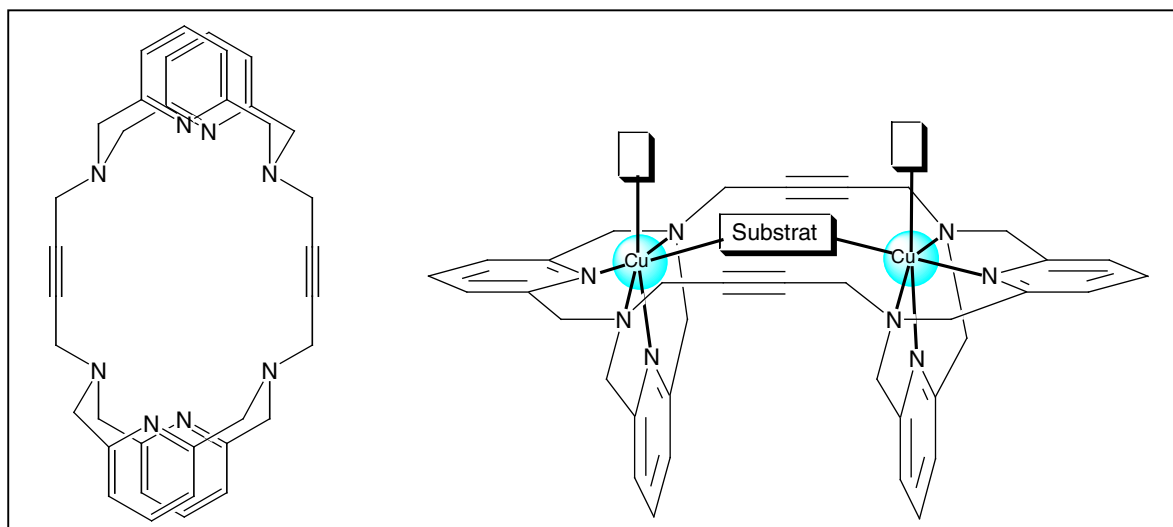


Abb. 1.16: a) Ligand  $L^2$

b) Allgemeine Struktur verbrückter Cu-Komplexe von  $L^2$

Die Cu(II)-Koordination der  $L^2Cu_2$ -Komplexe ist längsverzerrt oktaedrisch, wobei eine vierzählige Koordination durch den Liganden vorliegt und weitere zwei Bindungsstellen von Gegenionen oder Lösungsmittelmolekülen eingenommen werden können. Wegen der räumlichen Anforderungen des Liganden sind die Cu-N-Bindungen zu den aliphatischen Stickstoff-Donoren von  $L^2$  verlängert.

Von Sabine Warzeska erhaltene Kristallstrukturen von  $L^2Cu_2$  mit den Oxoanionen Carbonat ( $[L^2Cu_2(\mu-CO_3)(CH_3OH)]^{2+}$ ) und Nitrat ( $[L^2Cu_2(\mu-NO_3)(NO_3)]^{2+}$ ) [85] (Abb. 1.17) weisen eine Verbrückung auf, die der Phosphodiesterkoordination in Oligonucleotid-Komplexen des Klenow-Fragment gefundenen ähnlich ist. Die Nitrat-verbrückte Struktur führte zu der Überlegung, dass die ebenfalls schwach koordinierend Phosphodiester möglicherweise in ähnlicher Weise an  $L^2Cu_2$  koordinieren könnten.

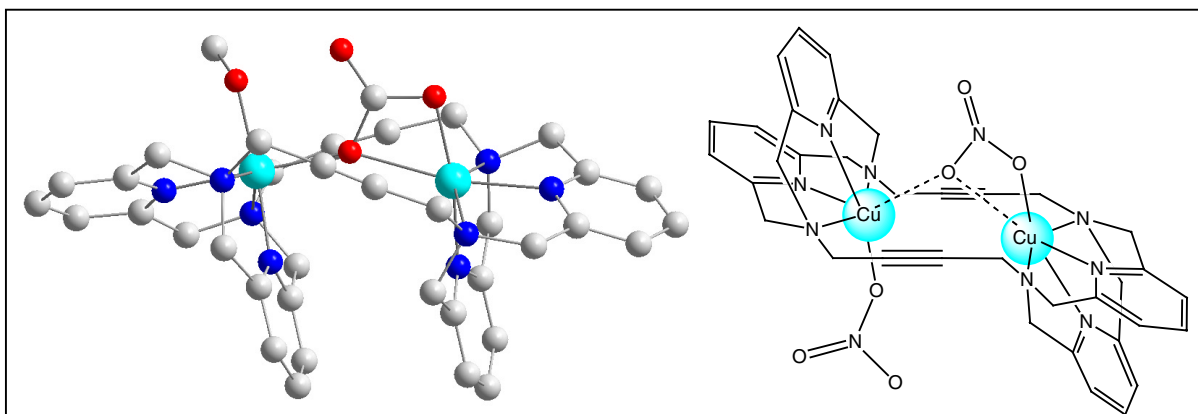


Abb. 1.17: Carbonat- und Nitrat-verbrückte Strukturen von  $L^2Cu_2$

Die bei der Carbonatstruktur von dem Liganden  $L^2$  eingenommene Konformation erlaubt die unmittelbare Nachbarschaft des koordinierten Methanols zum Carbonat. Eine solche räumliche Nähe ist für eine mögliche Reaktion zweier koordinierter Substrate unabdingbar.

Diese Strukturen gaben also Anlass zu der hier vorliegenden Untersuchung der  $L^1Cu_2$ - und  $L^2Cu_2$ -Komplexe als Modelle für das Klenow-Fragment.

## 2 Zielsetzung

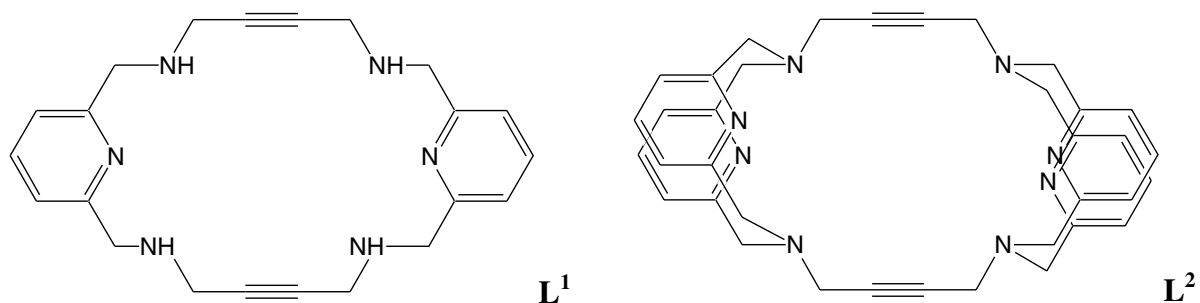
Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung zweikerniger Metallkomplexe der makrocyclischen Liganden  $L^1$  und  $L^2$  sowie die kinetische Untersuchung ihrer katalytischen Fähigkeiten. Insbesondere wurde die Anwendbarkeit der  $L^1M_2$ - und  $L^2M_2$ -Komplexe als Modelle für die 3'-5'-Exonucleasedomäne des Klenow Fragments der DNA-Polymerase I aus *E. coli* überprüft.

Besonderer Augenmerk wurde dabei gelegt auf den Einfluss

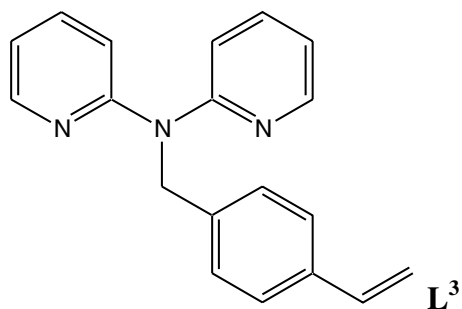
- unterschiedlicher Metalle sowie
- zusätzlicher verbrückender Gruppen mit verschieden großem sterischen Anspruch am Liganden

auf die Umsetzung verschiedener Substrate.

Wichtig für ein Verständnis der Komplex-Substrat-Wechselwirkung ist die kristallographische Charakterisierung der Komplexe.



Darüber hinaus wurde der Dipyridylligand  $L^3$  synthetisiert und charakterisiert sowie einführende Untersuchungen mit ihm durchgeführt.  $L^3$  ist für die Anwendung im Bereich der geprägten Polymere geeignet. Die Darstellung von Metallkomplexen mit  $L^3$  und ihre Charakterisierung war ebenfalls ein wichtiger Teil der Arbeit.



### 3 Zweikernige makrocyclische Komplexe als strukturelle und funktionelle Nuclease-Modelle

#### 3.1 Darstellung des Makrocyclus $L^1$

Durch eine templatfreie [2+2]-Schiffbase-Kondensation von Pyridin-2,6-dialdehyd <sup>[89]</sup> und 1,4-Diamino-2-butin <sup>[90]</sup> in Methanol entsteht ein Makrocyclus, welcher durch anschließende Reduktion der Iminogruppen (Abb. 3.1) mit Natriumborhydrid in Eisessig in  $L^1$  überführt werden kann. Die Synthese wurde 1995 von *S. Warzeska* und *R. Krämer* beschrieben <sup>[84]</sup>.

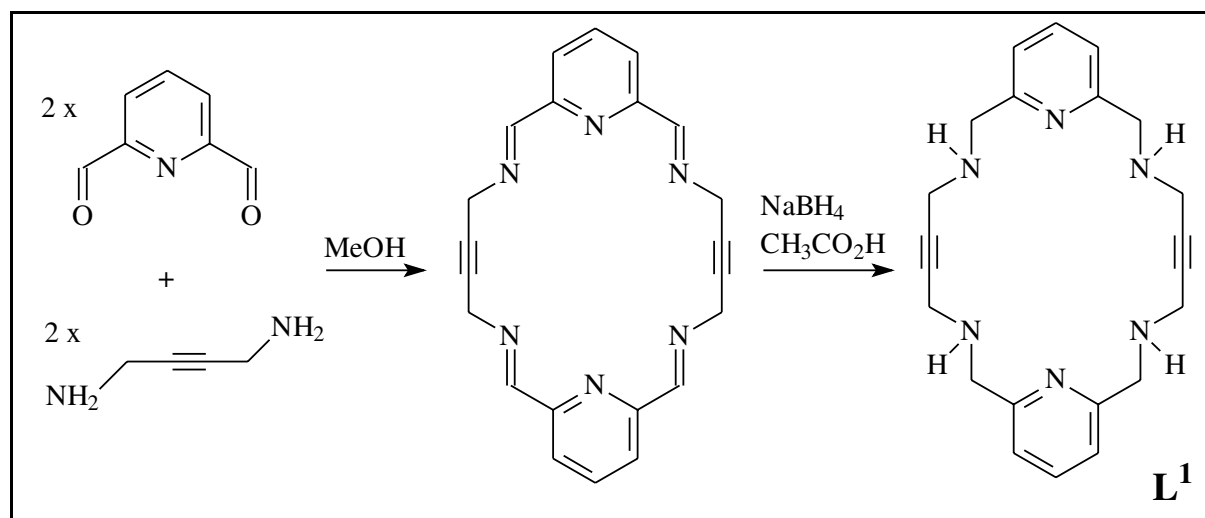


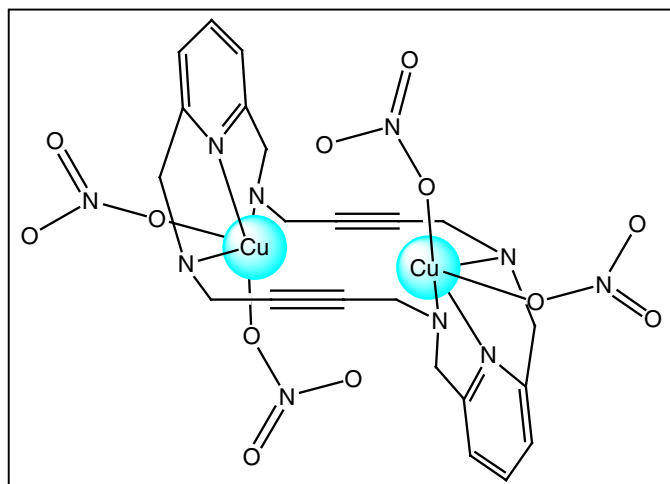
Abb. 3.1: Darstellung des makrocyclischen Liganden  $L^1$

$L^1$  ist aus zwei 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin-Einheiten aufgebaut, die durch zwei starre  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ -Spacer verbunden sind. Weitere ditope Liganden dieses Typs, in denen zwei 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin-Einheiten jedoch durch flexiblere Spacergruppen verknüpft sind, sind ebenfalls literaturbekannt <sup>[91]</sup>.

### 3.2 Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ (1)

#### Kristallisation von $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ (1)

Eine Lösung von  $L^1$  und zwei Äquivalenten Kupfer(II)-nitrat Trihydrat in Methanol wurde vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen wachsen blaue Kristalle an der Pseudo-Phasengrenze.



#### Strukturlösung und -verfeinerung

Der Komplex  $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$  (1) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Auswahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\bar{P}1$  erfolgte anhand der E-Wert-Statistik und wurde im Laufe der Strukturanalyse bestätigt. Die Positionen der Kupferatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich die Hälfte des Komplexes  $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ . Die zweite Hälfte des Komplexes wird durch Symmetrieoperationen erzeugt. Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0395$  und  $wR2 = 0.1034$  für  $I > 2\sigma(I)$ . Tab. 3.1 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.2 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.1-7.5 im Anhang aufgeführt.

Tab. 3.1: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und -verfeinerung von **1**

Summenformel	$C_{22}H_{26}Cu_2N_{10}O_{12}$
Molmasse	749.61 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Zelldimensionen	a = 0.71073 Å b = 8.3438 Å c = 8.3503 Å $\alpha = 97.609^\circ$ $\beta = 111.002^\circ$ $\gamma = 103.618^\circ$
Zellvolumen	692.692(2) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	1
Dichte (berechnet)	1.797 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.619 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	0.46 x 0.32 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Bruker AXS SMART 1000
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-K $\alpha$ -Strahlung)
Meßtemperatur	173 K
Meßmethode	$\omega$ -scan
Gemessener Bereich	$1.99^\circ \leq \theta \leq 28.29^\circ$
Indizes	$-11 \leq h \leq 10$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $0 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	9132
Zahl der unabhängigen Reflexe	3354
Davon beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3354
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXL-97, SHELXS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Parameter	260
Goodness-of-fit	1.0059
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1034
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1044
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0543P)^2 + 1.22P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	1.0000 und 0.6269 e.Å <sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

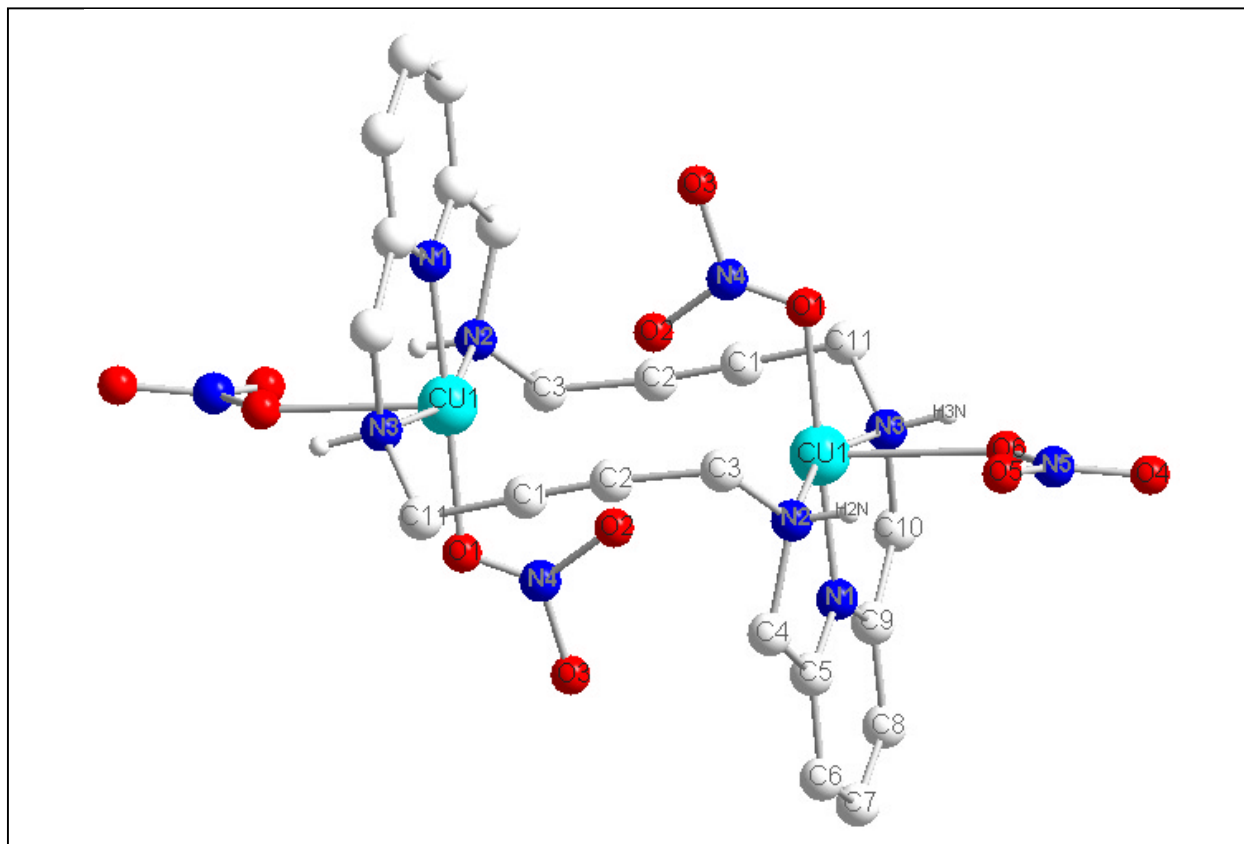


Abb. 3.2: Struktur von  $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$

Die trikline Elementarzelle von **1** enthält eine Formeleinheit des dinuclearen Komplexkations  $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ .

Abb. 3.2 zeigt die Struktur von **1** mit den Atombezeichnungen. Die beiden Metallzentren des Komplexes sind kristallographisch äquivalent und können durch Inversion am Molekülzentrum ineinander überführt werden. Das makrocyclische Grundgerüst liegt in einer Sesselform vor.

Die beiden vom Makrocyclus koordinierten Metallzentren in Abb. 3.2 besitzen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung wobei eines der koordinierenden Nitrationen nur schwach bindet und sein Atom O6 einen Abstand von 2.46 Å zu Cu1 besitzt. Durch Einbeziehung von O6 ergibt sich die Koordinationszahl 5 für die beiden Kupferzentren. Das Sauerstoffatom O2 ist mit 2.64 Å bzw. 2.96 Å zu weit von den Kupfer(II)-Ionen entfernt, um als Brücke zu gelten.

Bei dem von Dr. S. Warzeska erhaltenen Komplex  $[L^2Cu_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  <sup>[85]</sup> führt die Verwendung des schwach koordinierenden Nitrats zu einer Verbrückung der Kupferionen und damit zu einer Sechsfachkoordination der Metallionen. Der Abstand zum verbrückenden Sauerstoff beträgt dabei 2.50 Å bzw. 2.52 Å. Hier deutet sich an, dass der Ligand  $L^1$  weniger zur oxo-Verbrückung neigt als  $L^2$ , da Komplexe wie  $L^1Cu_2$  flexibler sind. Für eine Verwendung als Modell des Klenow-Fragments ist aber eine höhere Neigung,

verbrückende Substrate einzuschließen, notwendig.

Tab. 3.2: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von **I**

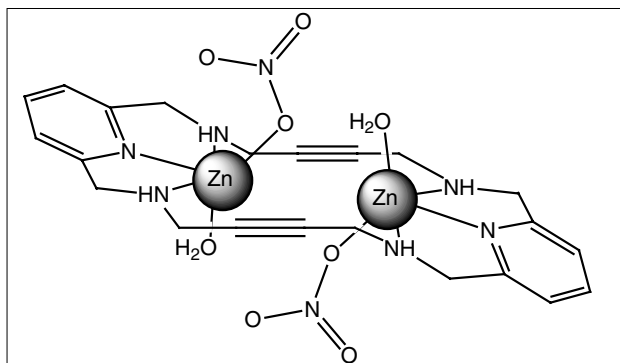
Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1 --- Cu1#	4.936(3)	O1 - Cu1 - N1	178.75(1)
Cu1 - O1	1.963(1)	O1 - Cu1 - N2	97.84(9)
Cu1 - O6	2.457(1)	O1 - Cu1 - N3	97.24(9)
Cu1 --- O2	2.643(2)	N1 - Cu1 - N3	82.31(8)
Cu1 --- O2#	2.961(1)	N1 - Cu1 - O6	88.71(0)
Cu1 - N1	1.921(2)	O1 - Cu1 - O6	90.06(0)
Cu1 - N2	2.047(2)	N1 - Cu1 - N3	82.31(8)
Cu1 - N3	2.054(2)	N2 - Cu1 - N3	160.14(9)



### 3.3 Synthese und Struktur des Zink(II)-Komplexes $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$ (2)

#### Kristallisation von $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$ (2)

Eine Lösung von  $L^1$  und zwei Äquivalenten Zink(II)nitrat Hexahydrat in Methanol wird vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen wachsen farblose Kristalle an der Pseudo-Phasengrenze.



#### Strukturlösung und -verfeinerung

Der Komplex  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$  (2) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Auswahl der Raumgruppe  $P2(1)/n$  erfolgte anhand der E-Wert-Statistik und wurde im Laufe der Strukturanalyse bestätigt. Die Positionen der Zinkatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich die Hälfte des Komplexes  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$ . Die zweite Hälfte des Komplexes wird durch Symmetrieoperationen erzeugt. Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0454$  und  $wR2 = 0.1061$  für  $I > 2\sigma(I)$ . Tab. 3.3 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.4 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.6-7.10 im Anhang aufgeführt.

Tab. 3.3: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von 2

Summenformel	Zn <sub>2</sub> N <sub>10</sub> C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>14</sub>
Molmasse	781.26 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (no. 14)
Zelldimensionen	a = 8.230(2) Å b = 12.760(3) Å c = 15.320(3) Å β = 101.50(3) °
Zellvolumen	1576.53(9) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	2
Dichte (berechnet)	1.646 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.604 mm <sup>-1</sup>
Diffraktometer	Siemens P3
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-K <sub>α</sub> -Strahlung)
Meßtemperatur	293 K
Meßmethode	ω-scan
Gemessener Bereich	4.45° ≤ θ ≤ 26.01°
Indizes	-10 ≤ h ≤ 10 , -15 ≤ k ≤ 15 , -18 ≤ l ≤ 18
Zahl der gemessenen Reflexe	3029
Zahl der unabhängigen Reflexe	2204
Davon beobachtet [I > 2σ(I)]	2204
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXL-97, SHELXS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	3029
Parameter	271
Goodness-of-fit	1.034
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1061
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0722, wR2 = 0.1192
Wichtungsfaktor	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,055P) <sup>2</sup> + 1.395P] P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	0.45 und -0.335 e.Å <sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

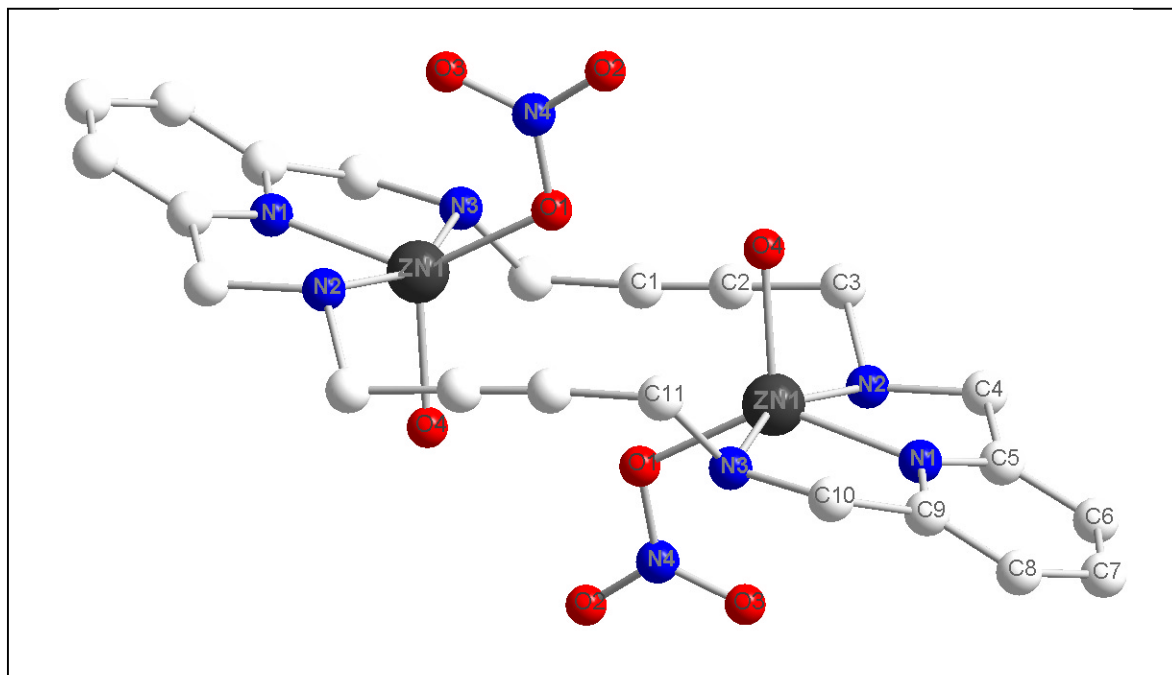


Abb. 3.3: Struktur von  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2]^{2+}$

Die monokline Elementarzelle von **2** enthält zwei Formeleinheiten des dinuclearen Komplexkations  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2]^{2+}$  und zwei Nitrationen.

Abb. 3.3 zeigt die Struktur von **2** mit den Atombezeichnungen. Die beiden Metallzentren des Komplexes sind kristallographisch äquivalent und können durch Inversion am Molekülzentrum ineinander überführt werden.

Die beiden vom Makrocyclus koordinierten Metallzentren in Abb. 3.3 sind fünffach koordiniert und besitzen eine eher quadratisch-pyramidale Umgebung.

Eine Komplexverbindung der Koordinationszahl 5 für die beiden Kupferzentren wie  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2]^{2+}$  (**2**) kann durch die trigonale Bipyramide mit  $D_{3h}$ -Symmetrie oder die quadratische Pyramide mit  $C_{4v}$ -Symmetrie beschrieben werden. Beide Koordinationspolyeder stellen Grenzfälle dar, die sich über den Berry-Mechanismus ineinander überführen lassen (Abb. 3.4). Die meisten fünffach koordinierten Komplexe liegen in einer verzerrten Zwischenform vor. Der Grad der Verzerrung wird nach Addison und Reedijk<sup>[92]</sup>, aufbauend auf ein Modell von Muetterties<sup>[93]</sup>, berechnet.

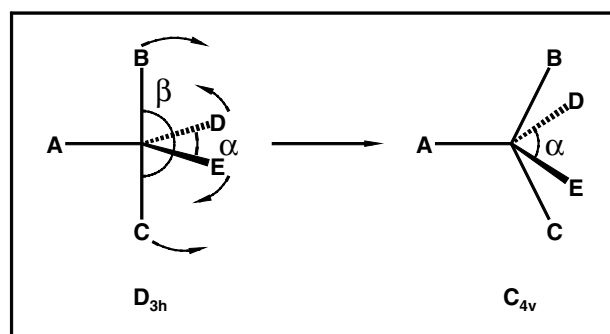


Abb. 3.4: Berry-Pseudorotation

Eine ideale quadratische Pyramide mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ist durch die Beziehung  $\alpha = \beta = 180^\circ$  oder  $(\beta - \alpha) = 0^\circ$  charakterisiert. In vielen Komplexen ist das Zentralatom in Richtung von Atom A verschoben, wodurch  $\alpha$  und  $\beta$  kleiner als  $180^\circ$  werden. In einer idealen trigonalen Bipyramide mit  $D_{3h}$ -Symmetrie sind die Winkel  $\alpha = 120^\circ$  und  $\beta = 180^\circ$ . Winkel  $\beta$  ist als der größere der beiden definiert. Hier berechnet sich der Wert  $(\beta - \alpha)$  zu  $60^\circ$ . Um einen fünffach koordinierten Komplex zwischen diesen beiden Grenzfällen beschreiben zu können, definiert man einen geometrischen Faktor  $\tau = (\beta - \alpha) / 60^\circ$ . Für den Grenzfall einer  $C_{4v}$ -Symmetrie ist  $\tau = 0$ , während sich für eine perfekte trigonale Bipyramide  $\tau = 1$  ergibt.

Wendet man diese Berechnungsmethode auf die Geometrie von Zn1 in **2** an, so ergibt sich mit den Winkeln  $\beta = 157.6^\circ$  (N2-Zn1-N3) und  $\alpha = 136.66^\circ$  (N1-Zn1-O1) aus Tab. 3.4 der Wert  $\tau = 0.349$  für Zn1. Das Metallzentrum ist also tatsächlich eher verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben.

Der Abstand Zn1 - Zn1# von 4.83 Å ähnelt dem der beiden Metallzentren aus  $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$  (**1**) (Kap. 3.2) mit 4.94 Å. Unterschiede sind in der Konformation des Makrocyclus zu finden, welche hier annähernd planar ist und bei **1** sesselförmig. Mit einer Bindungslänge Zn1-O1# von 3.65 Å kann das Nitration nicht als verbrückend angesehen werden.

Die Bindungen zwischen Ligand und Zentralatom sind bei  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(OH_2)_2](NO_3)_2$  (**2**) jeweils um 0.1 – 0.15 Å länger als die „in-plane“-Abstände im Kupfer(II)komplex **1**. Die Entfernung des Wassermoleküls zum Zentralatom (Zn1-O4) beträgt 1.95 Å.

Die vorliegende Röntgenstruktur ist die erste eines Zinkkomplexes des Liganden  $L^1$ , in der die Zinkionen unverbrückt sind. Bislang wurde von C. Wendelstorf  $[Zn_4(L^1)_2(\mu-OH)_2(CN)_2](ClO_4)_4 \cdot 4CH_3CN$  veröffentlicht.<sup>[95]</sup>

Da eine Reihe von Enzymen Zinkionen in ihrem aktiven Zentrum enthalten, sind Kristallstrukturen von Zinkkomplexen wesentlich für die Aufklärung ihrer Wirkungsweise. Sie sind meist schwieriger zu erhalten als die besser kristallisierenden Kupferkomplexe, bei denen man eine durch die Komplexbildung veränderte Koordination des Metallions sofort anhand einer Farbänderung der Lösung erkennen kann.

Die Tatsache, dass das Nitration nicht verbrückend wirkt, deutet auf eine eher schlechte Anwendbarkeit von Komplex **2** als Modell für Phosphoesterasen. Nitrat neigt meist nicht zur verbrückenden Koordination, genauso wie Phosphodiester. Zu einer Nitratverbrückung fähige Komplexe sind also besser als **2** als Mimetika des Klenow-Fragments geeignet.

Tab. 3.4: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von **2**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Zn1 --- Zn1#	4.832(1)	O1 - Zn1 - N1	136.66(1)
Zn1 - O4	1.953(4)	O1 - Zn1 - N2	95.28(1)
Zn1 - O1	2.018(3)	O1 - Zn1 - N3	93.99(1)
Zn1 --- O1#	3.646(1)	O4 - Zn1 - O1	113.77(1)
Zn1 --- O3	2.733(4)	O4 - Zn1 - N1	109.56(1)
Zn1 - N1	2.028(3)	O4 - Zn1 - N3	99.64(1)
Zn1 - N3	2.194(3)	O4 - Zn1 - N2	95.19(1)
Zn1 - N2	2.200(3)	N1 - Zn1 - N2	79.58(1)
		N1 - Zn1 - N3	79.67(1)
		N2 - Zn1 - N3	157.60(1)

### 3.4 Katalytische Aktivität von $L^2M_2$ -Komplexen

Die Fähigkeiten verschiedener Metallkomplexe  $L^1M_2$  zur Katalyse der Umesterung von Phosphatestern, insbesondere Natriumdihydrogenphosphat (DMP), wurde per  $^1H$ -NMR-Spektren untersucht. Bei den Kobalt(II)- und Zink(II)-Komplexen des Liganden  $L^1$  erfolgte keine Reaktionsbeschleunigung.

Der Kupfer(II)-Komplex  $L^1Cu_2(NO_3)_4$  (**1**) koordinierte dem  $^1H$ -NMR-Spektrum zufolge den Phosphatester, was an einer deutlichen Verbreiterung des Substratpeaks zu erkennen ist. Er katalysierte mit  $k_{cat} = \sim 2 \cdot 10^{-7} s^{-1}$  die Umesterung allerdings deutlich weniger als der mitsamt der Reaktion und ihrer Analytik in Kapitel 3.6 ausführlich besprochene Komplex  $L^2Cu_2(NO_3)_4$ .

Frühere Untersuchungen mit Komplex  $L^1Zn_2$  und dem Carbonsäureester-Substrat *p*-Nitrophenylacetat zeigten eine mit einkernigen Zinkkomplexen vergleichbare Aktivität, also keinen kooperativen Effekt der beiden Zinkionen bei der Hydrolyse von Carbonsäureestern.<sup>[94]</sup>

### 3.5 Darstellung des Makrocyclus $L^2$

Zur Darstellung des Makrocyclus  $L^2$  wurden zwei Äquivalente 2,6-Bis(tosyloxymethyl)pyridin in Acetonitril mit Natriumcarbonat als Base vier Tage bei Raumtemperatur mit  $L^1$  umgesetzt (Abb. 3.5). Durch Vorbehandlung der Suspension im Ultraschallbad<sup>[95]</sup> wurde die Ausbeute von  $L^2$  gegenüber der 1996 von *S. Warzeska* und *R. Krämer*<sup>[88]</sup> veröffentlichten Reaktion auf 49 % gesteigert.

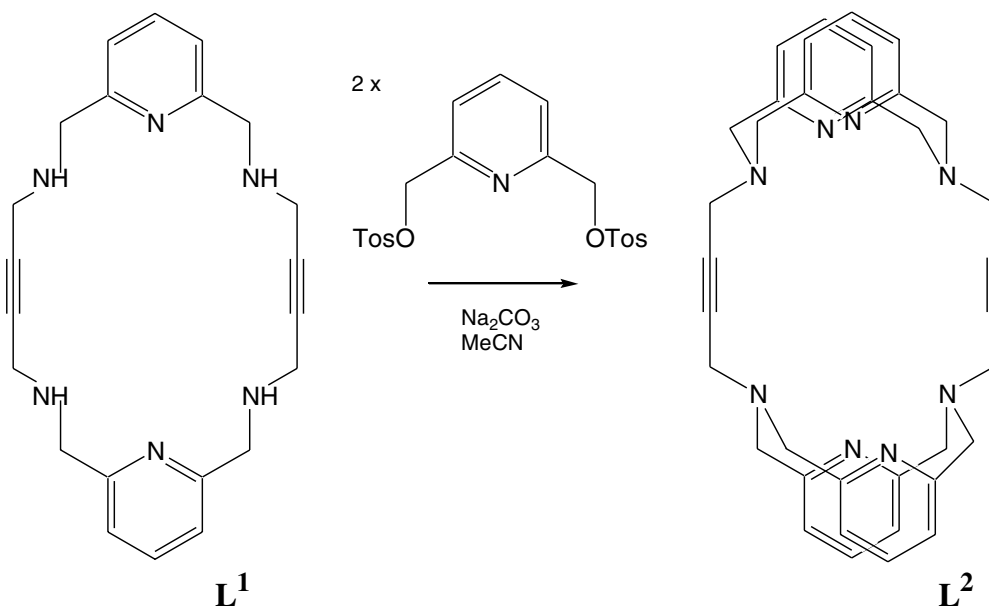


Abb. 3.5: Darstellung des makrocyclischen Liganden  $L^2$

### 3.6 Umesterung von Phosphatestern mit $L^2Cu_2$ als Katalysator

Die starke Affinität des Komplexes  $L^2Cu_2$  zu verbrückendem Hydroxid verhindert die Anlagerung eines verbrückenden Phosphatesters und damit dessen Hydrolyse in wässriger Lösung. Daher wurden die Untersuchungen zur Phosphatesterspaltung im Lösungsmittel Methanol durchgeführt.

Eine Verbrückung durch Methanolat ist offenbar sterisch ungünstiger als die durch Hydroxid und erfordert ein stark basisches Medium. Bei einer Titration des Komplexes  $L^2Cu_2$  mit Natriummethanolat ergab sich ein Maximum der Katalyseaktivität für die Umesterung von Dimethylphosphat in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten Methanolat (siehe auch Kap. 3.6.2).

Methanol bzw. Methanolat kann als Nucleophil wirken und den Phosphatester im Sinne einer Esteraustauschreaktion spalten. Die Umesterung von Dimethylphosphat (DMP) wurde in  $d_4$ -Methanol durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

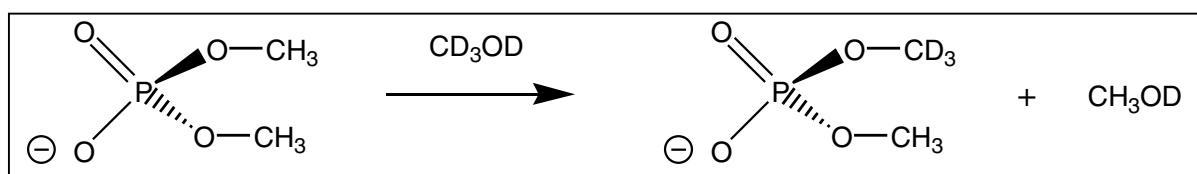


Abb. 3.6: Umesterung von Dimethylphosphat in  $d_4$ -Methanol

Bereits nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur erfolgte eine durch  $L^2Cu_2$  katalysierte Umesterung des DMP, bei der O-deutrieretes Methanol  $CH_3OD$  (Singulett bei 3.39 ppm) freigesetzt wird.

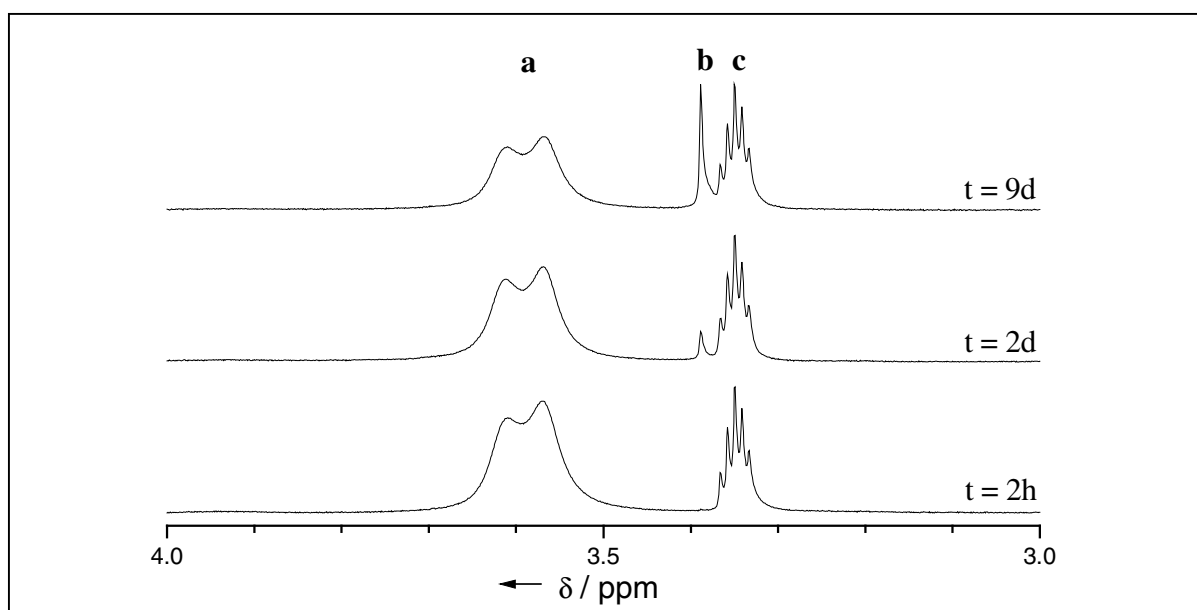


Abb. 3.7:  $^1H$ -NMR-Spektren einer Reaktionslösung mit 50 mM DMP und 2mM  $L^2Cu_2(NO_3)_4$  in  $D_3COD$  bei 25°C. a) verbreitertes Dublett des  $(CH_3O)_2PO_2^-$  b) entstandenes  $CH_3OD$  c)  $CD_2HOD$ -Pentett des deuterierten Methanols.

Die Methylprotonen in  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-$  (Dublett durch Kopplung mit  $^{31}\text{P}$ ) liefern im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal, das aufgrund der Wechselwirkung mit dem in geringeren Mengen vorhandenen paramagnetischen  $\text{Cu}(\text{II})$  verbreitert ist. Der koordinierte Phosphatester tauscht auf der NMR-Zeitskala schnell aus. Bei Temperaturen von bis zu  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  wurde keine Signalaufspaltung beobachtet.

Das Umesterungsprodukt  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CD}_3\text{O})\text{PO}_2^-$  wurde per LDI-Spektrum nachgewiesen (siehe Abb. 3.7). Eine 10 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrte Reaktionslösung weist Massenpeaks des Edukts  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-$  bei  $m/z$ : 125.1 und des Produkts  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CD}_3\text{O})\text{PO}_2^-$  bei  $m/z$ : 128.1 in dem nach den  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen erwarteten Verhältnis auf. Für längere Reaktionszeiten (20 Tage) findet man auch den Massenpeak  $m/z$ : 131.1 des zweifach umgeesterten Produkts  $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-$ .

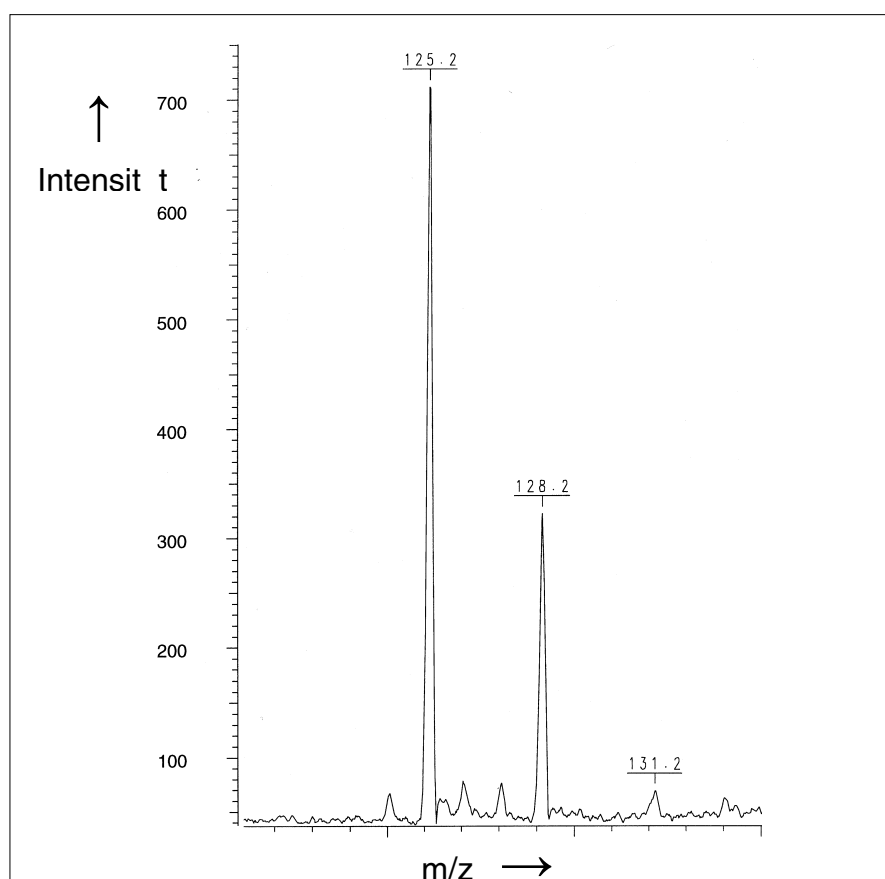


Abb. 3.8: LDI-Spektrum der Reaktionslösung aus Abb. 3.7 nach 10 Tagen

Einen Hinweis auf  $(\text{CH}_3\text{O})\text{PO}_3^{2-}$ , das Produkt einer Spaltung der C-O-Bindung mit nucleophilem Angriff am Kohlenstoff, gibt es nicht. Ebenso wenig konnte das für diesen Reaktionsweg erwartete Produkt Dimethylether  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das Methylsignal des Ethers würde bei 3.2 ppm erwartet.

Die Turnoverzahl wurde anhand der Integration der Peakflächen der jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren abgeleitet. Das Freisetzen des Methanols durch die Umesterung verläuft während



der ersten zehn Tage linear und entspricht 7 Turnover nach 9 Tagen ohne Verlust der Katalysatoraktivität (Abb. 3.9). Im weiteren Verlauf sinkt die Rate wegen der um die Anbindung am Katalysator konkurrierenden Produkte  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CD}_3\text{O})\text{PO}^{2-}$  und  $(\text{CD}_3\text{O})_2\text{PO}^{2-}$ . Die Umesterungsgeschwindigkeit des  $\text{L}^2\text{Cu}_2$ -gebundenen Substrates DMP beträgt  $k_{\text{cat}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , was einer Halbwertszeit des gebundenen DMP bei  $25^\circ \text{ C}$  von 21 Stunden entspricht.

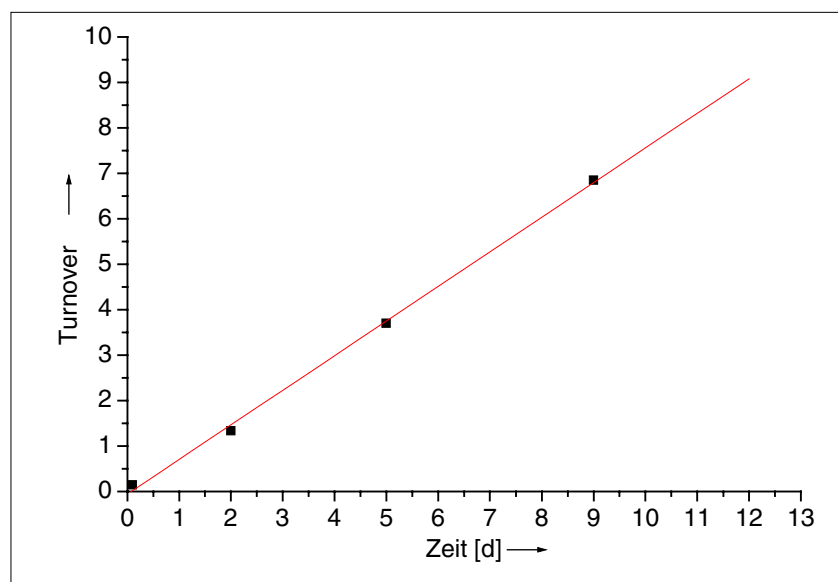


Abb. 3.9: Katalytische Spaltung von DMP durch  $\text{L}^2\text{Cu}_2$

Die Reaktionslösungen enthielten durch Kristallisation gereinigtes  $\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4$  (2 mM) sowie 25 Äquivalente Natriumdimethylphosphat (50 mM) in  $d_4$ -Methanol. Wie sich durch die ähnlichen Umesterungsgeschwindigkeiten bei Konzentrationen von 20 mM und 50 mM DMP zeigte, ist bei diesen Bedingungen der Katalysator mit dem Substrat gesättigt.

Da keine Daten für die metallkatalysierte Umesterung von DMP in Methanol erhältlich waren, müssen die erhaltenen Werte mit denen für wässrige Systeme verglichen werden. Die geschätzte Geschwindigkeitskonstante für eine unkatalysierte P-O-Bindungsspaltung durch Hydroxid-Ionen bei pH7 und  $25^\circ \text{ C}$  liegt bei  $10^{-18} \text{ s}^{-1}$  [96]. Die P-O-Bindungsspaltung mit  $\text{L}^2\text{Cu}_2$  in  $d_4$ -Methanol ist  $10^{13}$ -fach schneller. Andere Untersuchungen hatten die hydrolytische Spaltung von DMP mit Hilfe stark Lewis-saurer drei- oder vierwertiger Metalle und ihrer Komplexe zum Thema [97,98,99]. Diese Reaktionen wurden oft stöchiometrisch oder mit Metallüberschuss und bei höheren Temperaturen oder niedrigem pH durchgeführt. In der folgenden Tabelle (Tab. 3.5) werden die mit Hilfe des Komplexes  $\text{L}^2\text{Cu}_2$  erhaltenen Ergebnisse mit einigen dieser Untersuchungen verglichen.

Tab. 3.5: Spaltung von DMP durch verschiedene Metallkomplexe

	$L^2Cu_2$	$L^2Cu_2$	Co(III)	Ce(IV)	Mo(IV)
$t_{1/2}^{DMP}$	21 h	2 h	40 d <sup>[97]</sup>	22 min <sup>[98]</sup>	18 d <sup>[99]</sup>
<b>T</b>	20°C	60°C	60°C	60°C	70°C
	in Methanol	in Methanol	pH 5.9	pH 1.8	pH 4.0

### 3.6.1 Variation des Metallions in $L^2M_2$ -Komplexen

Von mehreren Metallionen wurden Komplexe  $L^2M_2$  ( $M = Zn^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ) *in situ* oder wenn möglich kristallin dargestellt und auf ihre Phosphodiesterasenaktivität hin untersucht:

Eine Reihe verschiedener Metallionen wurden mit dem Liganden  $L^2$  komplexiert und dann auf mögliche Katalysatoreigenschaften hin untersucht. Zu ihnen gehören

- $Zn^{2+}$  als  $L^2Zn_2(NO_3)_4$
- $Co^{2+}$  als  $L^2Co_2(NO_3)_4$
- $Fe^{2+}$  als  $L^2Fe_2(NO_3)_4$
- $Mg^{2+}$  als  $L^2Mg_2(NO_3)_4$
- $Ni^{2+}$  als  $L^2Ni_2(NO_3)_4$
- $Ni^{2+}$  mit  $Cu^{2+}$  als  $L^2CuNiCl_4$  und
- $Cu^{2+}$  als  $L^2Cu_2(NO_3)_4$

Ob die zweikernigen Komplexe entstanden sind, kann man an Signalfeldaufspaltungen oder -verbreiterungen im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Liganden erkennen (siehe Abb. 3.10).

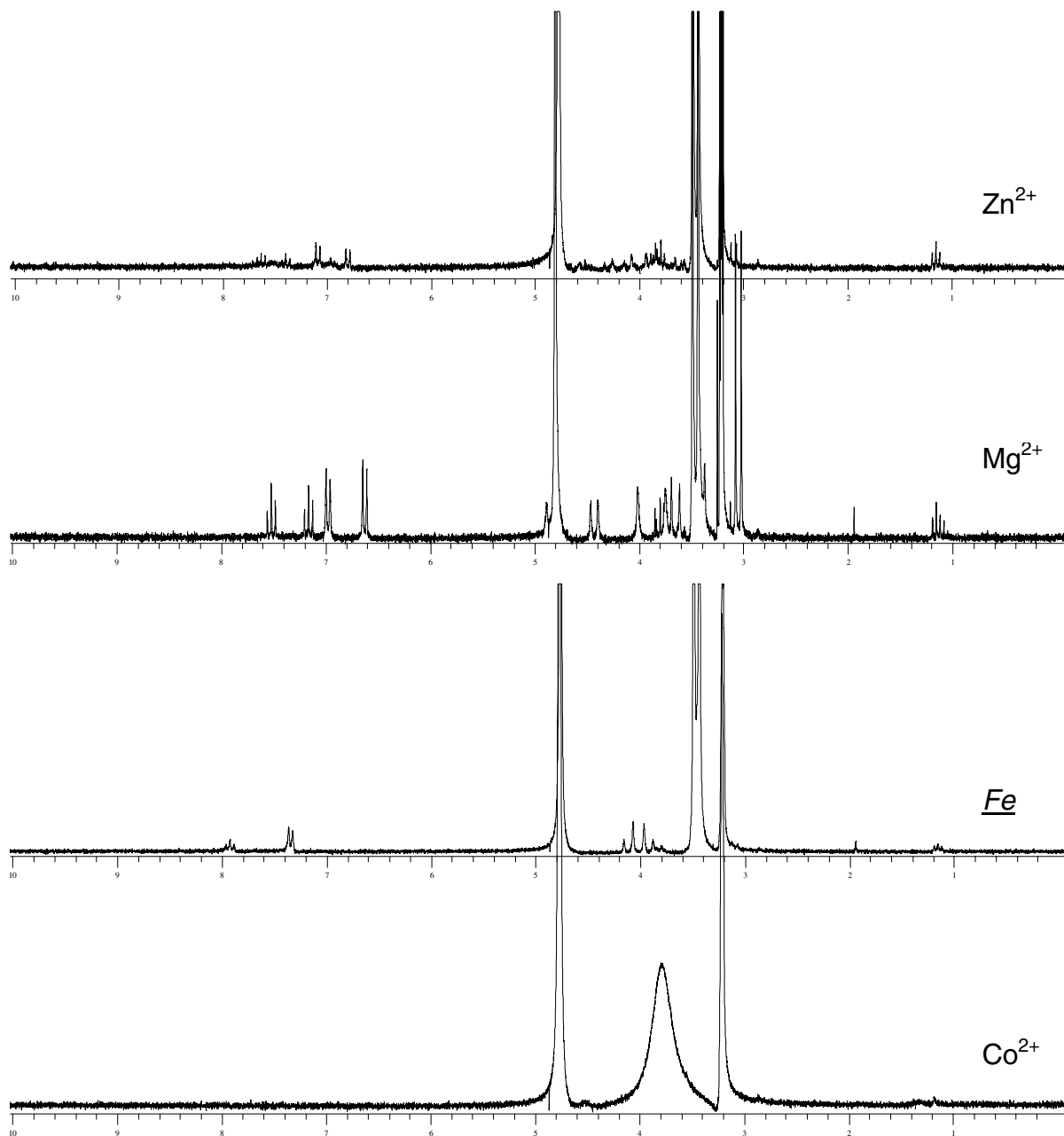


Abb. 3.10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{L}^2\text{M}_2$ -Komplexen ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) mit DMP

In Abb. 3.10 sieht man gut die unterschiedliche Verschiebung der kleinen Komplexsignale von  $\text{L}^2\text{M}_2$  mit den Metallionen  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  (bei 6-8 ppm für die Pyridinwasserstoffatome und bei 3.7-4.6 ppm für die Methylenwasserstoffatome) in deuteriertem Methanol. Ein direkter Vergleich mit den Signalen des Liganden in demselben Lösungsmittel ist nicht möglich, da dieser nur in deuteriertem Chloroform löslich ist.

Auffällig ist der im Vergleich zum Liganden doppelte Satz von Signalen der  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Komplexe, während der  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplex offenbar eine höhere Symmetrie aufweist.

Komplexe von  $L^2$  mit  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  oder  $Fe^{2+}$  fördern die Umesterung nur sehr gering oder gar nicht. Bei den  $Co(II)$ -Komplexen kommt erschwerend hinzu, dass sie aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit nicht reproduzierbar hergestellt werden konnten.

Auch der  $Mg(II)$ -Komplex katalysiert nicht. Da  $Mg^{2+}$  im Gegensatz zu  $Cu^{2+}$  eine harte Lewisäure ist, wurde als Base Natriummethanolat zugegeben, was allerdings ebenfalls keine gesteigerte Umesterung zur Folge hatte.

Die  $Ni(II)$ - und  $Cu(II)$ -Komplexe koordinieren Dimethylphosphat, was anhand der verbreiterten Phosphatpeaks bei 3.6 ppm ersichtlich ist. Jedoch katalysieren weder der  $Ni(II)$ - noch der gemischt kernige Komplex die Umesterung. Das einzige katalytisch wirksame System ist das des  $Cu(II)$ -Komplexes, dessen Wirksamkeit durch Zugabe geringer Mengen Base (siehe Kap. 3.6.2) noch gesteigert werden kann.

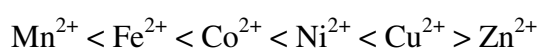
In einem Kontrollexperiment wurden sowohl freies Kupfer(II) als auch der Bispyridylkomplex  $BipyCu(NO_3)_2$  eingesetzt, die beide keine katalytische Wirkung zeigten.

Verhalten mit DMP	$L^2Cu_2$	$L^2Mg_2$	$L^2Zn_2$	$L^2Co_2$	$L^2Fe_2$	$L^2CuNi$	$L^2Ni_2$
Umesterung	++	-	-	-	-	-	-
Farbe	türkis	farblos	farblos	orange	gelb	blau	farblos

Verantwortlich für die verschiedenen Eigenschaften der Komplexe  $L^2M_2$  ist die unterschiedliche Lewis-Acidität der Metalle, möglicherweise aber auch die unterschiedliche Struktur der Komplexe.

Die in der 3',5'-Exonuclease des Klenow-Fragments natürlich vorkommenden Cofaktoren  $Mg^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  katalysieren im Komplex mit  $L^2$  nicht die Umesterung von Dimethylphosphat. Dies zeugt von den Unterschieden zwischen dem Enzym, in dem natürlich die weitere Umgebung eine große Rolle spielt, und dem Modellkomplex. Bei Enzymmodellen zeigen jedoch häufig von den normalen Cofaktoren abweichende Metallionen eine höhere Aktivität.

Die herausragende Stellung von  $L^2Cu_2$  in diesen Experimenten spiegelt auch die Stabilität der Komplexe mit Kupfer(II) im Vergleich mit anderen Metallen wieder. Laut der Irving-Williams-Reihe gilt allgemein für die Stabilitätskonstanten von Komplexen eines Liganden<sup>[100]</sup>:



Die außergewöhnliche Stabilität von Kupfer(II)-Komplexen ist auf die durch die Jahn-Teller-Verzerrung bedingten sehr kurzen Metall-Ligand-Bindungen zurückzuführen. Im tetragonal verzerrten Komplex sind die vier in der Ebene liegenden Ligandatome stark gebunden,

während die Bindung zu Ligandatomen in axialen Positionen schwächer ist. Dieses Verhalten kommt dem in Kap. 3.6.4 beschriebenen Reaktionsmechanismus entgegen, da sich in einer äquatorialen Position ein Phosphat-Sauerstoffatom befindet und sozusagen als „Anker“ des Phosphatesters dient.

Verglichen mit den Komplexen des Liganden  $L^1$  zeigen  $L^2M_2$ -Komplexe eine höhere Katalyseaktivität. Dies liegt an der stärkeren Definition des Abstands der Metallatome und ihrer Koordinationspolyeder durch Ligand  $L^2$ .

ESR-Spektren von  $L^2Cu_2$  deuten mit ihrem hohen  $g_{\perp}$  auf eine verzerrt oktaedrische Umgebung des Komplexes hin ( $g_{\perp} = 2.14$ , bei  $CuN_4O_2$ -Koordination  $g_{\perp} 2.165^{[101]}$ ). Obwohl eine kristalline Probe von  $L^2Cu_2$  verwendet und in gefrorener Lösung gemessen wurde (77 K), war die Auflösung des Spektrums nicht zur Bestimmung weiterer Werte ausreichend. Dies ist möglicherweise auch auf leichte Unterschiede in der Koordination der beiden Cu(II)-Zentren zurückzuführen.

Bei Zugabe von DMP entsteht ein bei weitem komplexeres Spektrum mit  $g_{\perp} = 2.17$ . Die Wechselwirkung mit dem Substrat führt offenbar zu einer Nichtäquivalenz der Kupfer(II)-Ionen, so wie es in Abb. 3.12 vorgeschlagen wird.

### 3.6.2 Variation von Lösungsmittel, Basen und Säuren

In der Phosphodiestererspaltung durch das Klenow-Fragment wirkt ein metallgebundenes Hydroxid als Nucleophil. Dieses entsteht bei der Deprotonierung von koordiniertem Wasser, was die pH-Abhängigkeit erklärt. Die Wahl des Lösungsmittels hat deswegen große Auswirkungen.

Der Modellkomplex  $L^2Cu_2$  besitzt eine sehr hohe Neigung, verbrückendes Hydroxid zu binden, wodurch die verbrückende Koordination des Phosphatester-Substrats verhindert wird. Wie Untersuchungen von Sabine Warzeska zeigten, liegt in Wasser der Komplex OH-verbrückt vor ( $pK_S (Cu-OH_2) = 1.6$ ).<sup>[85]</sup> Bei Anwesenheit von 200 Äquivalenten Wasser (bezogen auf  $L^2Cu_2$ ) in der methanolischen Lösung ist die Umesterung auf 1/6 verlangsamt, bei noch größeren Mengen erfolgt keine messbare Reaktion mehr. Da geringe Mengen von enthaltenem Wasser noch nicht zur vollständigen Inhibierung des Komplexes führten, sondern bei den hier in Lösung vorliegenden Konzentrationen erst ein Verhältnis Methanol/Wasser von 4:1, liegt durch Wasserspuren in deuteriertem Methanol noch keine größere Beeinflussung vor. Eine Hydrolyse im Lösungsmittel Wasser findet auch bei Zugabe einer starken Säure wie Salpetersäure (um die OH-Verbrückung zu verhindern) nicht statt. Dies kann durch eine nicht vollständige Aufhebung der Hydroxidverbrückung oder durch das Fehlen des Nucleophils verursacht sein.

In Methanol sollte DMP bei weitem basischer<sup>[102]</sup> als in Wasser ( $pK_S = 0.8$ ) sein und die Bildung von Cu-koordiniertem Methanolat fördern. Bei Zugabe der Basen Triethylamin oder Natriummethanolat (je 1 Äquivalent) verschmälern sich die  $^1H$ -NMR-Peaks des DMP, vermutlich da es als verbrückendes Substrat an  $L^2Cu_2$  durch Methanolat verdrängt wird. Entsprechend sinkt die Umsetzung auf ein Drittel im Fall des Triethylamins und wird durch Zugabe von mehr als 4 Äquivalenten Natriummethanolat ganz verhindert.

Die maximale Aktivität des Komplexes  $L^2Cu_2$  wird in Anwesenheit von 0.5 Äquivalenten Methanolat erzielt, was einer Erhöhung um 20 % (verglichen mit der Reaktion ohne zusätzliche Base) entspricht (siehe Abb. 3.11). Bei dieser Methanolatkonzentration ist also das Optimum gegeben zwischen der Deaktivierung des katalysierenden Komplexes durch die Brückenbildung und der Aktivierung der Reaktion durch ein großes Angebot an Methanolat als Nucleophil für die Phosphatmesterung.

Die Anwesenheit schwacher stickstoffhaltiger Basen wie Collidin oder Pyridin (2 Äquivalente) steigert die Spaltungsrate nicht.

In Übereinstimmung mit der Annahme eines Methanolations als Nucleophil der Umesterung wirkt sich die Gegenwart einer Säure negativ aus. Wird durch Zugabe von einem Äquivalent Salpetersäure die Protonenkonzentration der Lösung erhöht<sup>[102]</sup>, so reduziert sich die Reaktionsgeschwindigkeit auf ein Drittel (Abb. 3.11).

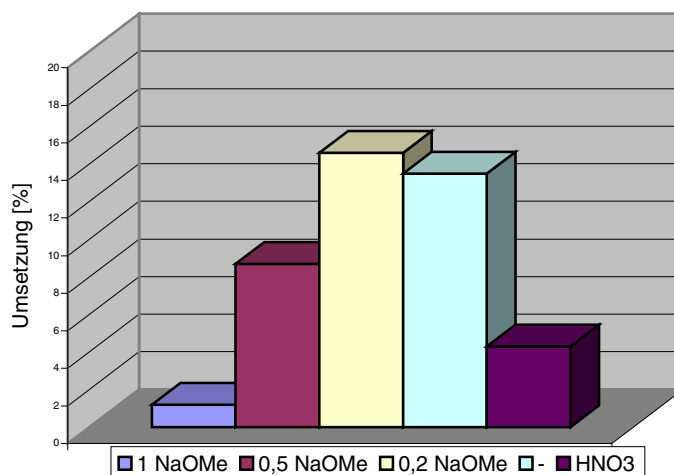


Abb. 3.11: Umesterung von DMP in Gegenwart von  $L^2Cu_2$  und Methanolat bzw. Säure nach 21 Tagen

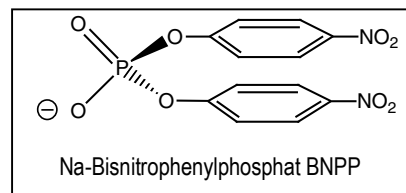
In deuteriertem Ethanol verläuft die Umesterung von DMP langsamer als in  $d_4$ -Methanol und gleich schnell wie die Umesterung von Natriumdiethylphosphat in  $d_4$ -Methanol. Die Koordination am Komplex  $L^2Cu_2$  ist bei Ethylgruppen also ungünstiger als bei den kleineren Methylgruppen. Dieser Effekt könnte für selektive Reaktionen ausgenutzt werden.

### 3.6.3 Aktivierte und nichtaktivierte Phosphatester

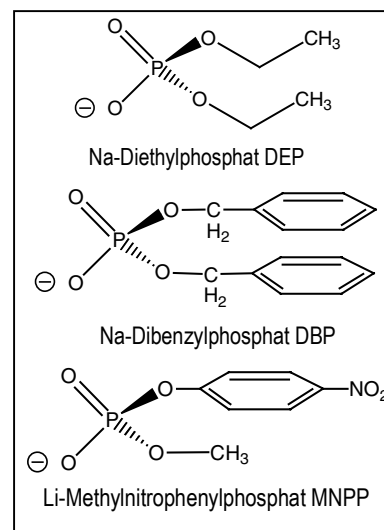
Nun ist es interessant, die Umesterungsgeschwindigkeit des nichtaktivierten Phosphatesters DMP mit der eines aktivierten zu vergleichen. Als aktivierter Phosphatester diene das Natriumsalz von Bis-(p-nitrophenyl)phosphat (BNPP).

Wie an der Breite der Arylwasserstoffpeaks des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen ist, koordiniert BNPP an dem Cu-Komplex. Die Umesterungsgeschwindigkeit beträgt nur

$k_{\text{cat}} = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , was für eine gute Abgangsgruppe wie Nitrophenolat überraschend gering ist. Wie ein Molekülnachbau zeigte, kann sich mit BNPP zwar leicht das „unreaktive Isomer“ entsprechend Schritt **A** aus Abb. 3.12 bilden, die Umwandlung in die nachfolgende reaktive Stufe **B** wird aber durch die Abstoßung zwischen den sperrigen Nitrophenylgruppen und den Methylengruppen des Liganden behindert.



Das Diethyl- und Dibenzylphosphat ebenso wie der gemischte Phosphatester Methylnitrophenylphosphat MNPP werden katalytisch umgeestert, wenn auch bei weitem langsamer als DMP und bei einer höheren Temperatur. Die Umesterungsgeschwindigkeiten liegen bei  $k_{\text{cat}} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  für das Dibenzylphosphat bei 25 °C sowie bei  $k_{\text{cat}} = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für die Freisetzung von p-Nitrophenolat bzw.  $k_{\text{cat}} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für Methanolat aus MNPP bei 55 °C. Hinter der Verwendung von Dibenzylphosphat stand die Überlegung, dass eine  $\pi$ -stacking-Wechselwirkung zwischen



dem Benzylring und dem Pyridylring des Liganden die Koordination des Substrats und den Übergangszustand stabilisiert und somit die Reaktion beschleunigt. Anscheinend lässt die Struktur des Liganden  $L^2$  die dafür nötige Überlappung nicht zu.

Mit dem vorliegenden System wurde somit der unseres Wissens nach erste nichtenzymatische Katalysator veröffentlicht <sup>[103]</sup>, der spezifisch einen nichtaktivierten Dialkylphosphatester spaltet und bei dem aktivierten (Nitrophenyl-)Analogon nur eine sehr geringe Aktivität zeigt. Letztere Substrate sind gewöhnlich um mehrere Größenordnungen reaktiver als die Dialkylphosphate.



### 3.6.4 Der Reaktionsmechanismus

Die in den vorangegangenen Kapiteln aufgeführten experimentellen Beobachtungen stehen im Einklang mit dem Reaktionsmechanismus aus Abb. 3.12. Zur Koordination des Phosphats ist der unverbrückte Komplex  $L^2Cu_2$  nötig, also dürfen in der Reaktionslösung weder große Mengen von Hydroxid-, noch von Methanolationen gegenwärtig sein. Ebenfalls behindert die Zugabe von Säure die Umesterung, da so die Bildung des als Nucleophil wirkenden Methanolats behindert wird. Die  $\mu$ -Oxo-Verbrückung des Phosphats wird während der Umesterung beibehalten.

Nach unserem mechanistischen Vorschlag geht im unreaktiven Isomer der Phosphodiester wie bei Stufe **A** in Abb. 3.12 eine verbrückende Koordination mit  $L^2Cu_2$  ein und befindet sich im Gleichgewicht mit dem reaktiven  $H_3COP$ -koordinierten Isomer (**B**). Die nun folgende Deprotonierung des Cu-koordinierten Methanols und der nucleophile Angriff am Phosphoratom findet im trigonal-bipyramidalen Übergangszustand (oder Intermediat) (**C**) statt. Die resultierenden Produkte sind  $(CH_3O)(CD_3O)PO_2^-$  und  $CH_3OH$  (**D**).

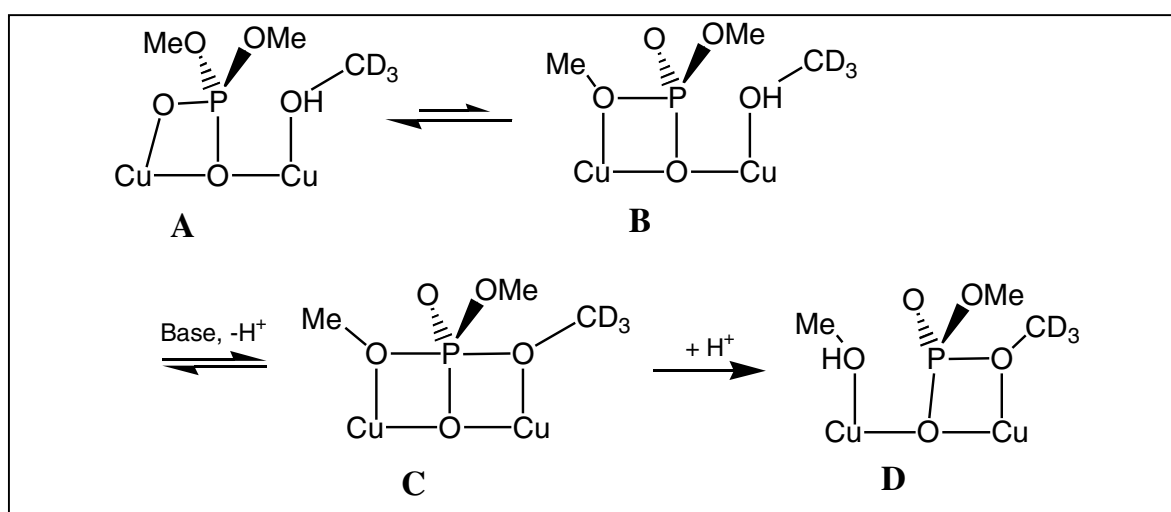


Abb. 3.12: Postulierter Reaktionsmechanismus der Umesterung an  $L^2Cu_2$

Bei Vorlage eines Substrats mit sperrigen Abgangsgruppen wie BNPP ist laut  $^1H$ -NMR die Bildung eines unreaktiven Isomers entsprechend **A** möglich. Die weitere Reaktion zu **B** ist aber offenbar durch die Abstoßung zwischen den Nitrophenylgruppen und den Methylengruppen des Liganden behindert.

Im Enzym (Abb. 1.4, 1.5) wird in einem mit dem Isomer **B** vergleichbarer Reaktionsschritt das Protein durch sekundäre Wechselwirkungen am DNA-Strang fixiert. Im Fall des  $L^2Cu_2$  ist hingegen das unreaktive Isomer **A** vermutlich energetisch bei weitem vor **B** bevorzugt, da  $P-O^-$  ein besserer  $\sigma$ -Donor ist als  $P-OCH_3$ . Wäre es möglich, das Dimethylphosphat im

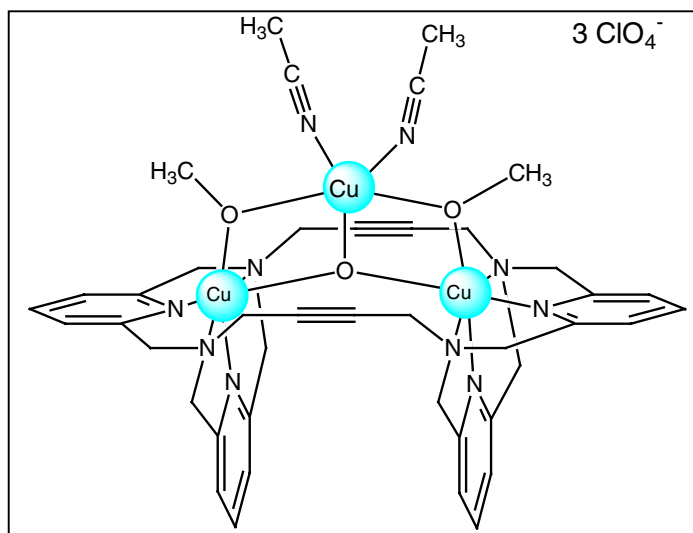
Zustand B zu stabilisieren, so sollte die Umesterungsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen steigen.

Erfreulicherweise konnte bei den hier vorliegenden Untersuchungen ein Einkristall des dreikernigen Komplexes  $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$  röntgenographisch untersucht werden <sup>[103]</sup>, dessen Struktur Hinweise auf die Übergangszustands-Stabilisierung bei der Dimethylphosphat-Methanolyse durch  $\text{L}^2\text{Cu}_2$  liefert <sup>[104]</sup>. Auf die Struktur wird in Kap. 3.7 eingegangen.

### 3.7 $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ (3) – ein Übergangszustand-Analogon der Phosphodiesterspaltung

#### Kristallisation von $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ (3)

Durch Überschichten einer Lösung aus  $\text{L}^2$  in Acetonitril und drei Äquivalenten Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat in Methanol mit Diethylether werden blaugrüne Einkristalle der Verbindung **3** erhalten.



#### Strukturlösung und -verfeinerung

Die Komplexverbindung  $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$  (**3**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Aus den Reflexionsbedingungen ergab sich die Raumgruppe  $Pnma$ , die im Verlauf der Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Positionen der Kupferatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich die Hälfte des Komplexkations  $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$  sowie drei Perchlorat-Anionen. Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0386$  und  $wR2 = 0.1003$  für  $I > 2\sigma(I)$ . Tab. 3.6 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.7 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.11-7.15 im Anhang aufgeführt.

Tab. 3.6: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von **3**

Summenformel	$C_{44}H_{52}Cl_3Cu_3N_{11}O_{15}$
Molmasse	1271.94 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Zelldimensionen	a = 18.8716(10) Å b = 18.4126(9) Å c = 14.8895(8) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5173.7(5) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	4
Dichte (berechnet)	1.633 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.455 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	0.24 x 0.18 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Bruker AXS SMART 1000
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-K $\alpha$ -Strahlung)
Meßtemperatur	173 K
Meßmethode	$\omega$ -scan
Gemessener Bereich	$1.74^\circ \leq \theta \leq 25.70^\circ$
Indizes	$0 \leq h \leq 23, 0 \leq k \leq 22, 0 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	30253
Zahl der unabhängigen Reflexe	5083
Davon beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5083
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXTL-97, SHELXTS-97 <sup>[105,106]</sup>
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Parameter	462
Goodness-of-fit	1.005
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.1003
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1141
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0626P)^2 + 3.36P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	1.364 und -1.052 eÅ <sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

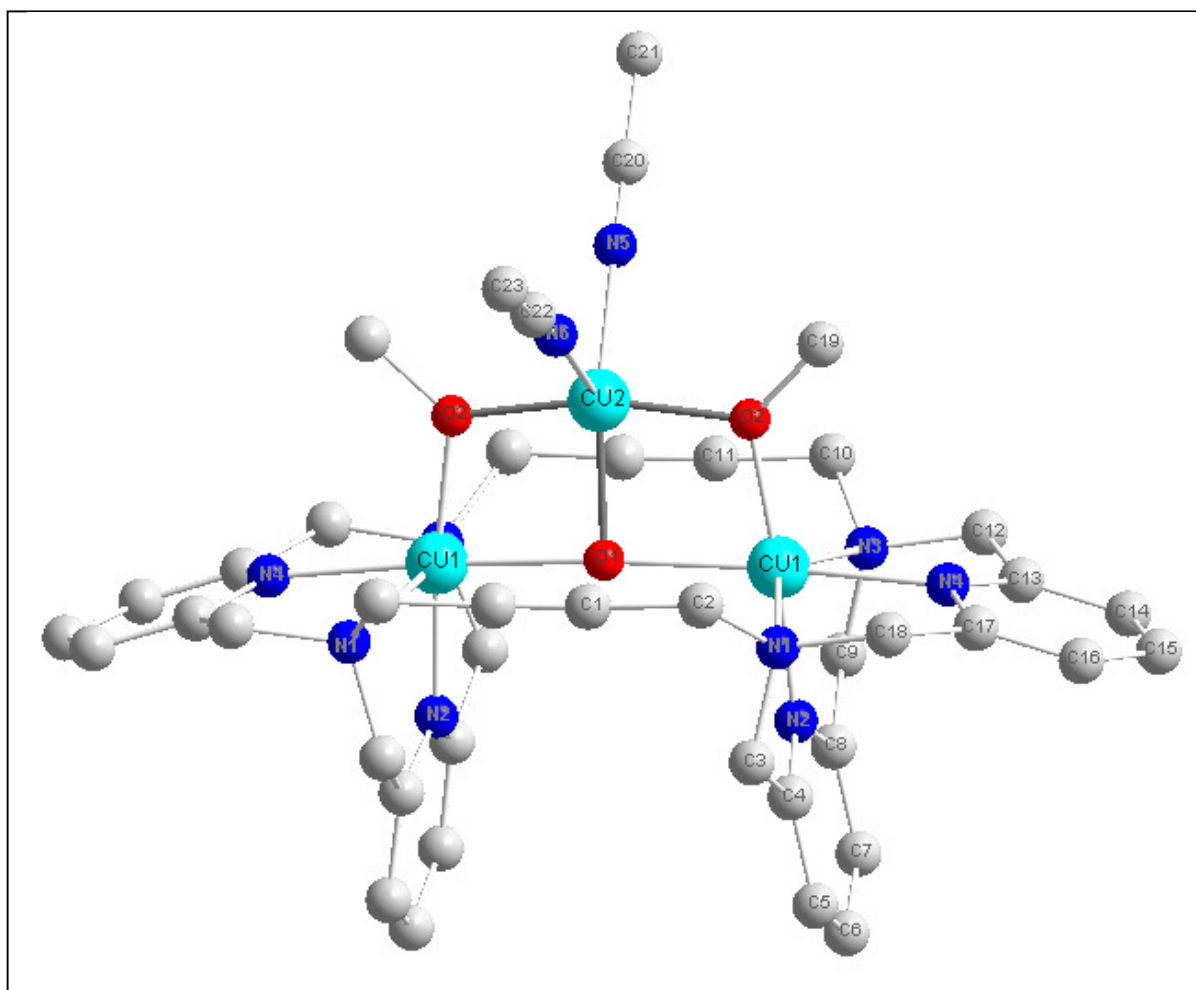


Abb. 3.13: Struktur von  $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2]^{3+}$

Die orthorhombische Elementarzelle von **3** enthält vier Formeleinheiten des trinuclearen Kations  $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2]^{3+}$  sowie zwölf Perchlorat-Anionen.

In dem Komplexkation sind zwei sechsfach koordinierte Kupfer(II)-Ionen über eine  $\mu-(Cu(OH)(OMe)_2(MeCN)_2)^-$ -Untereinheit verbrückt. Abb. 3.13 zeigt die Struktur von **3** mit den Atombezeichnungen. Die beiden Metallzentren des Komplexes sind kristallographisch äquivalent, da sie durch Inversion am Molekülzentrum ineinander überführt werden können. Das makrocyclische Grundgerüst liegt in einer Wannenförmigkeit vor.

Die beiden vom Makrocyclus sowie den verbrückenden Hydroxid- und Methanolat-Ionen koordinierten Metallzentren Cu1 in Abb. 3.13 sind verzerrt oktaedrisch umgeben. Unter Einbeziehung eines fünften, Jahn-Teller-bedingten, schwach gebundenen Acetonitrilliganden, wird die Koordination des Kupferatoms Cu2 der  $\mu-(Cu(OH)(OMe)_2(MeCN)_2)^-$ -Untereinheit von einer quadratisch-planaren Struktur in Richtung einer trigonalen Bipyramide verzerrt.

Tab. 3.7: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von **3**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1 - Cu1	4.328	Cu1 - O1 - Cu1#	170.20(2)
Cu1 - Cu2	3.0021(6)	O1 - Cu1 - O2	78.91(1)
Cu1 - O1	2.1718(5)	O1 - Cu1 - N2	96.15(1)
Cu1 - O2	1.872(2)	O1 - Cu1 - N4	174.94(1)
Cu1 - N1	2.393(3)	O2 - Cu1 - N2	174.52(1)
Cu1 - N2	1.952(3)	O2 - Cu1 - N4	103.49(1)
Cu1 - N3	2.337(3)	N1 - Cu1 - N3	147.70(1)
Cu1 - N4	2.147(3)	N2 - Cu1 - N4	81.62(1)
Cu2 - O1	1.984(3)	Cu2 - O1 - Cu1	92.40(9)
Cu2 - O2	1.902(2)	Cu1 - O2 - Cu2	105.40(1)
Cu2 - N5	2.017(4)	Cu1 - Cu2 - Cu1#	92.24(2)
Cu2 - N6	2.296(5)	O2 - Cu2 - O2#	165.85(1)
		O2 - Cu2 - O1	83.17(7)
		O2 - Cu2 - N5	94.97(8)
		O2 - Cu2 - N6	95.03(9)
		N5 - Cu2 - N6	89.90(2)
		O1 - Cu2 - N5	149.89(2)
		O1 - Cu2 - N6	120.21(2)
		C19 - O2 - Cu1	126.5(2)
		C19 - O2 - Cu2	127.2(2)

Während eine Vielzahl von Phosphaten und Phosphonatestern als Übergangszustandanaloga für die Hydrolyse von Estern und Amiden verfügbar ist, sind solche Analoga für die Phosphodiester-spaltung kaum bekannt. Eines seltenes Beispiel mit für den trigonal-bipyramidalen Übergangszustand eines speziellen Phosphatesters geeigneter Struktur ist Tris(cyclopentanolato)oxovanadium(V) <sup>[107]</sup>. Der dreikernige Komplex  $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{ClO}_4)_3$  (**3**) (Abb. 3.13) kann als Analogon des dimetallstabilisierten Übergangszustandes der Dimethylphosphat-Methanolyse durch  $\text{L}^2\text{Cu}_2$  angesehen werden. Die Ähnlichkeit wird deutlich, wenn man den Komplex in die zweikernige Untereinheit  $\text{L}^2\text{Cu}_2$  und ein  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{OMe})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^-$ -Komplexanion sowie die verbrückenden Hydroxid- und Methanolatgruppen unterteilt.

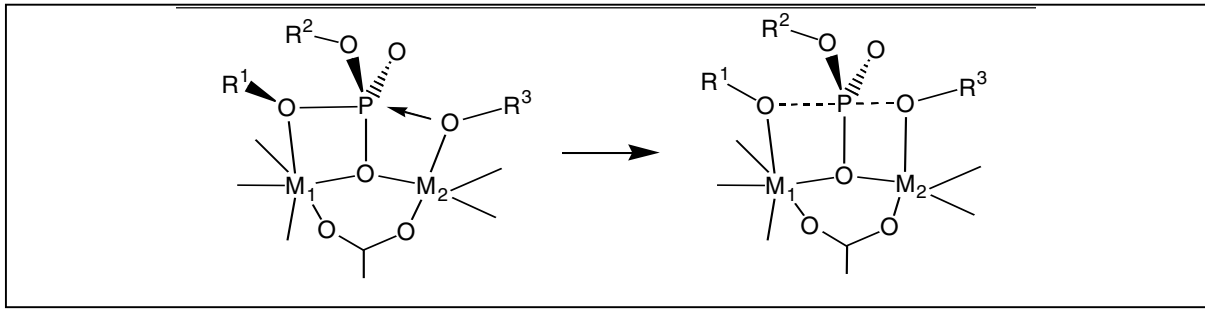


Abb. 3.14: Mechanismus der Phosphodiesterhydrolyse durch den Exonucleaseabschnitt der DNA Polymerase I. ( $R^1 = 3'$ -desoxyribosyl,  $R^2 = 5'$ -desoxyribosyl,  $R^3 = H$ )

Zu einem direkten Vergleich mit der Struktur des Anions kann eine ab-initio berechnete Gasphasenstruktur von  $[(CH_3O)_3PO_2]^{2-}$ , einer energiereichen Zwischenstufe der Dimethylphosphat-Methanolyse<sup>[108,1]</sup>, herangezogen werden (siehe Abb. 3.15). Ob die Phosphodiester-spaltung tatsächlich über einen Übergangszustand oder eine energiereiche Zwischenstufe erfolgt, ist umstritten. Rechnungen an Gasphasenstrukturen favorisieren oft die Zwischenstufe.

Das Cu(II) der Kristallstruktur entspricht dem Phosphor der berechneten Struktur, wenn auch die Koordination am Kupferatom zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal liegt. Die Bindungsparameter des T-förmigen  $P(OMe)_2O$  und des  $Cu(OMe)_2OH$  Fragments sind ähnlich. Als größter Unterschied ist die im Vergleich zu der 1.98 Å langen Cu-OH-Bindung kürzere entsprechende äquatoriale P-O-Bindung mit 1.67 Å zu nennen.

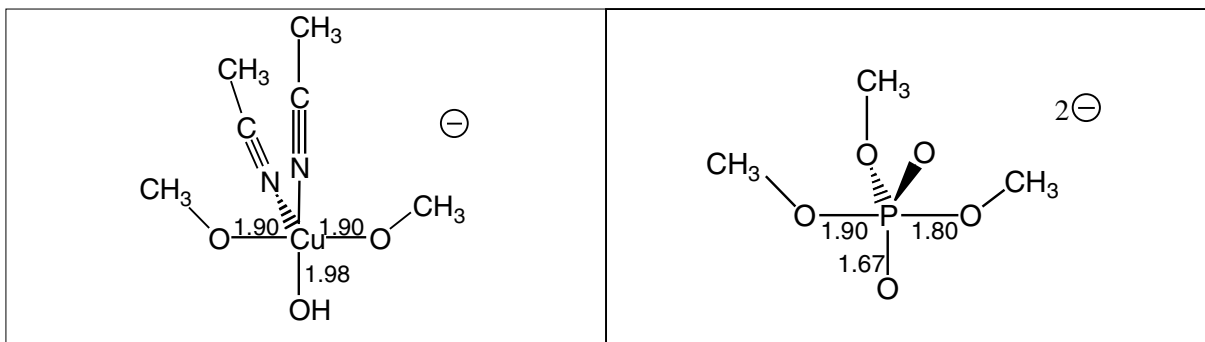
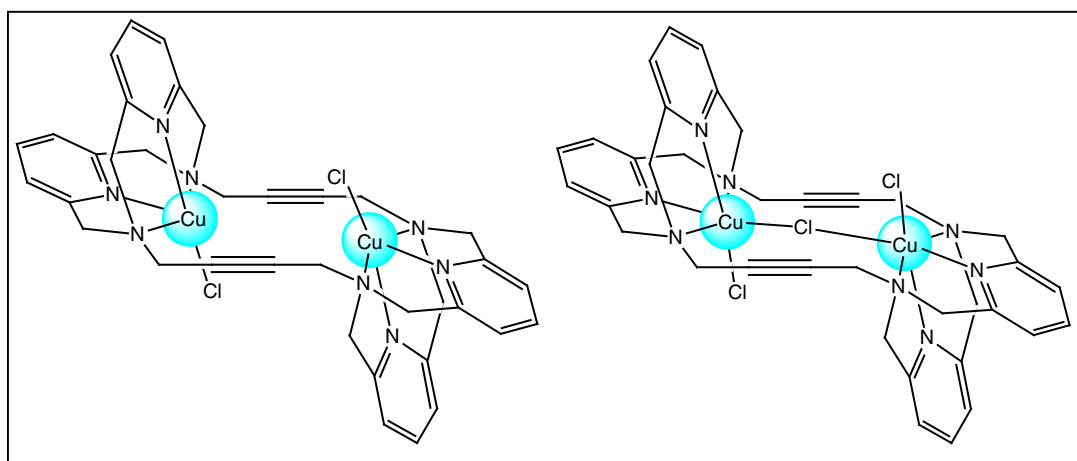


Abb. 3.15: Komplexfragment  $[Cu(OH)(OMe)_2(CH_3CN)_2]^-$  und berechnete Struktur von  $[(CH_3O)_3PO_2]^{2-}$

### 3.8 Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[\text{L}^2\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2][\text{L}^2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]$ (4)

#### Kristallisation von $[\text{L}^2\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2][\text{L}^2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{MeOH}$ (4)

Eine Lösung von  $\text{L}^2$  und zwei Äquivalenten wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in Methanol wird vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach einem Tag wachsen grüne Einkristalle an der Pseudo-Phasengrenze.



#### Strukturlösung und -verfeinerung

Die Komplexverbindung  $[\text{L}^2\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2][\text{L}^2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{MeOH}$  (4) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Auswahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 erfolgte anhand der E-Wert-Statistik und konnte im Verlauf der Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden. Die Positionen der Kupferatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils die Hälfte der Komplexkationen  $[\text{L}^2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]^+$  und  $[\text{L}^2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ , drei Chloridionen sowie fehlgeordnete Methanolmoleküle. Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0448$  und  $wR2 = 0.1183$  für  $I > 2\sigma(I)$ . Tab. 3.8 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.9 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie



die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.16-7.20 im Anhang aufgeführt.

Tab. 3.8: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von 4

Summenformel	$C_{36}H_{36}Cl_{3.5}Cu_2N_8, MeOH$
Molmasse	954.09 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	$a = 12.9202 \text{ \AA}$ $b = 13.6523 \text{ \AA}$ $c = 14.2675 \text{ \AA}$ $\alpha = 114.8220^\circ$ $\beta = 90.2770^\circ$ $\gamma = 116.4370^\circ$
Zellvolumen	$1987.5(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	2
Dichte (berechnet)	$1.594 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$1.352 \text{ mm}^{-1}$
Kristalldimensionen	$0.42 \times 0.40 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$ ( Mo- $K_\alpha$ -Strahlung)
Meßtemperatur	190 K
Meßmethode	$\omega$ -scan
Gemessener Bereich	$1.82^\circ \leq \theta \leq 32.53^\circ$
Indizes	$-18 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 18, 0 \leq l \leq 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	35079
Davon beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	13289
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXTL-97, SHELXTS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	13289
Parameter	583
Goodness-of-fit	1.075
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0448, wR2 = 0.1183$
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0598, wR2 = 0.1278$
Wichtungsfaktor	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0772 P)^2 + 0 P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	$1.345$ und $-0.915 \text{ e.\AA}^{-3}$

## Strukturbeschreibung

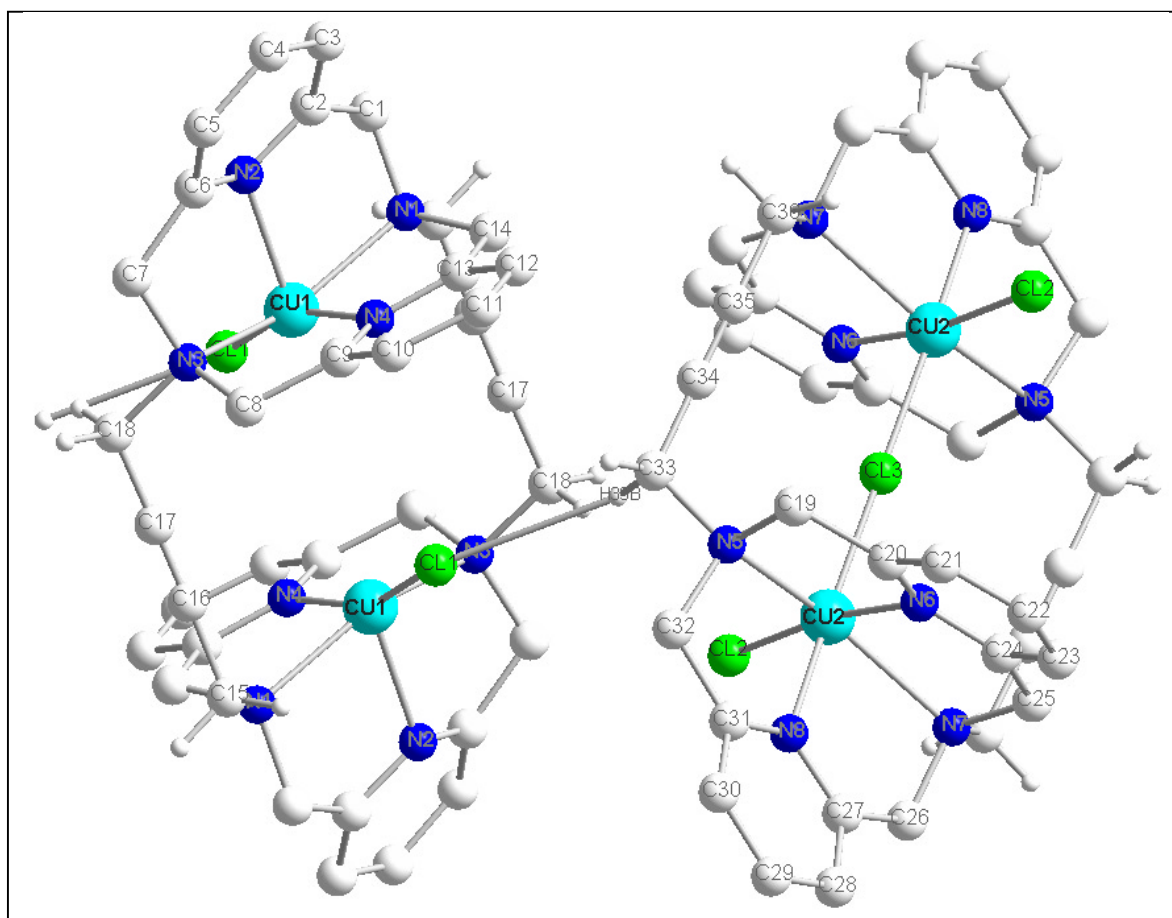


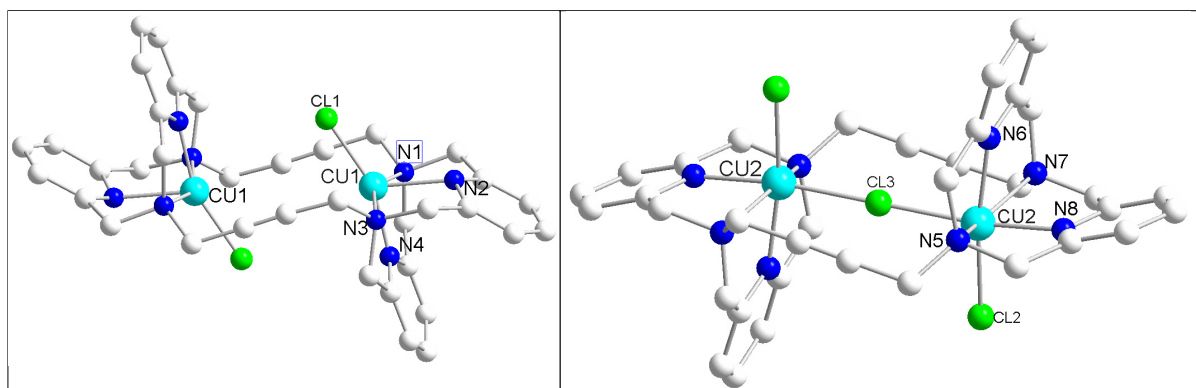
Abb. 3.16: Struktur von  $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2][L^2Cu_2Cl_2]^{3+}$

Die trikline Elementarzelle von **4** enthält zwei Formeleinheiten der Komplexkationen  $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$  und  $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$  sowie fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Die beiden Metallzentren der Komplexkationen sind jeweils kristallographisch äquivalent und können durch Inversion am Molekülzentrum ineinander überführt werden.

In dem Komplexkation  $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$  liegen zwei über eine  $\mu-Cl$ -Untereinheit verbrückte sechsfach koordinierte Kupfer(II)-Ionen vor. Das makrocyclische Grundgerüst liegt in einer Sesselform vor. Abb. 3.17a) zeigt die Struktur von **4a** mit den Atombezeichnungen.

In dem Komplexkation  $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$  sind die beiden Kupfer(II)-Ionen demgegenüber unverbrückt und somit fünffach koordiniert. Das makrocyclische Grundgerüst liegt ebenfalls in einer Sesselform vor. Abb. 3.17b) zeigt die Struktur von **4b** mit den Atombezeichnungen.

Wie in Abb. 3.16 angedeutet ist, werden die beiden verschiedenen Komplexkationen über zwei schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Chloridliganden Cl1 des Moleküls **4a** und dem  $CH_2$ -Wasserstoffatom H33B von **4b** ( $Cl1 \cdots C33 = 3.626 \text{ \AA}$ ) sowie Cl2 von **4b** und H7A von **4a** ( $Cl2 \cdots C7 = 3.626 \text{ \AA}$ ) miteinander zu einer Kette verknüpft.

Abb. 3.17: Struktur von **4a**)  $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$ b)  $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$ 

Wie bei Komplex **2** (Kap. 3.3) kann auch hier bei  $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$  (**4**) die Entscheidung über die Koordinationsgeometrie der Metallionen nach der Methode von Addison und Reedijk<sup>[109]</sup> bestimmt werden. Wendet man diese Berechnungsmethode auf die Geometrie von Cu1 in **4a** an, so ergibt sich mit den Winkeln  $\beta = 206.9^\circ$  (N1-Cu1-N3) und  $\alpha = 158.0^\circ$  (N4-Cu1-Cl1) aus Tab. 3.9 der Wert  $\tau = 0.815$  für Cu1. Da bei der perfekten quadratischen Pyramide  $\tau = 0$  und bei der perfekten trigonale Bipyramide  $\tau = 1$  ist, ist das Metallzentrum also verzerrt trigonalbipyramidal umgeben.

Im Unterschied zu der Bipyramide von **4a** liegt bei dem Chlorid-verbrückten Kation **4b** eine oktaedrische Koordination vor. Das Chloridion liegt in einer Entfernung Cu2-Cl3 von 2.32 Å als Inversionszentrum genau zwischen den beiden Metallionen. Auch die Entfernung des nichtverbrückenden Chloridions zum Metallion Cu2-Cl2 ist mit 2.26 Å größer als die entsprechende Entfernung Cu1-Cl1 von 2.19 Å in **4a**, was sich durch die insgesamt höhere Koordinationszahl erklärt.

Der für die Metallionen und das verbrückende Ion zur Verfügung stehende Platz wird durch die Form des Makrocyclus determiniert. Aufgrund des Raumanpruchs des verbrückenden Chloridions weitet sich die „Bissweite“ der Zange aus N5 und N7 auf Cu2-N5 = 2.40 Å und Cu2-N7 = 2.37 Å im Vergleich zu je ca. 2.18 Å bei **4a**. Die Entfernung der in der Molekülebene liegenden Pyridinatome N8 bzw. N2 zu den Metallatomen ist in der verbrückten Struktur **4b** mit Cu2-N8 = 2.03 Å kürzer als in der unverbrückten **4a** mit Cu1-N2 = 2.17 Å, so wie es durch das zusätzliche Ion zu erwarten war.

Überraschenderweise unterscheidet sich trotz der  $\mu$ -Cl-Verbrückung der Abstand Cu2-Cu2 von **4b** mit 4.63 Å kaum von dem Cu1-Cu1-Abstand 4.75 Å in dem unverbrückten **4a**. Allerdings wird durch das verbrückende Chlorid-Ion der Abstand zwischen den Alkinspacern von 6.17 Å beim unverbrückten Kation **4a** stark aufgeweitet auf 6.71 Å bei **4b**. (Siehe Abb. 3.18, die Alkinspacer sind parallel zur Papierebene.)

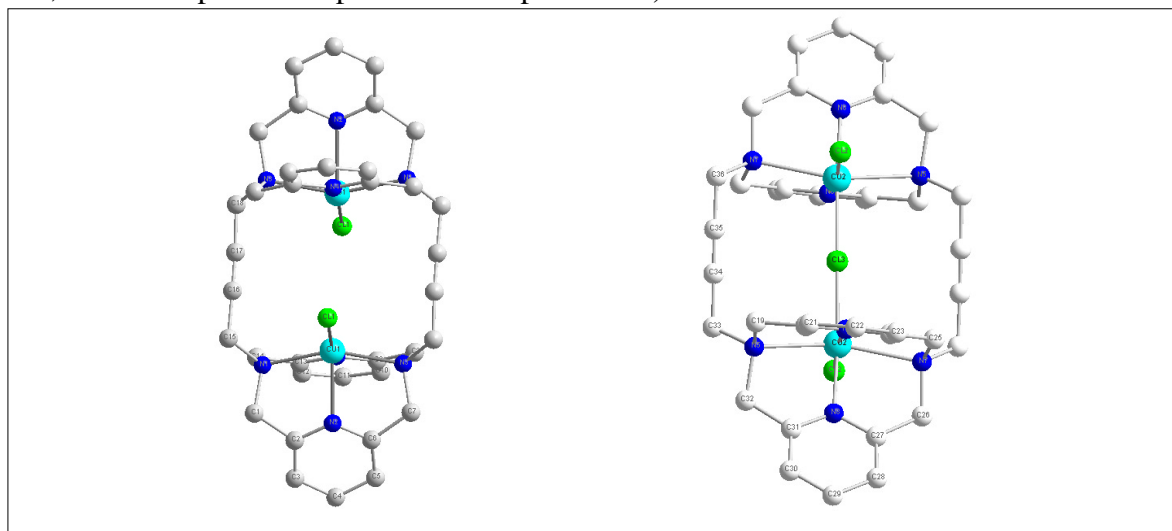


Abb. 3.18: Aufsicht auf **4a**)  $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$

b)  $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$

Dass der unverbrückte und der verbrückte Komplex nebeneinander vorliegen, deutet auf eine ähnliche Stabilität der Komplexe **4a** und **4b** hin. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da die  $L^2Cu_2$ -Komplexe stark dazu neigen, dem entatischen Zustand durch Einschluss eines verbrückenden Ions auszuweichen. Offenbar ist das Chloridion für das starre Gerüst des Liganden  $L^2$  schon zu groß, und kann nur unter Aufwand einer hohen zum Überwinden der sterischen Wechselwirkungen nötigen Energie die Kupferionen verbrücken.

Tab. 3.9: Atomabstände und Bindungswinkel am Metallzentrum von **4**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1 --- Cu1	4.746(2)	N1 - Cu1 - N3	153.10(6)
Cu2 --- Cu2	4.630(1)	N2 - Cu1 - N4	84.81(6)
Cu1 - N1	2.1882(2)	N2 - Cu1 - N3	79.37(6)
Cu1 - N2	2.1781(2)	N3 - Cu1 - N4	81.02(6)
Cu1 - N3	2.1751(2)	N2 - Cu1 - Cl1	117.20(4)
Cu1 - N4	1.9523(2)	N3 - Cu1 - Cl1	102.31(5)
Cu1 - Cl1	2.1858(5)	N4 - Cu1 - Cl1	157.99(5)
Cu2 - N5	2.4026(2)	N4 - Cu1 - N1	81.36(6)
Cu2 - N6	2.0543(2)	N2 - Cu1 - N1	78.95(6)
Cu2 - N7	2.3691(2)	Cu2 - Cl3 - Cu2	180.0
Cu2 - N8	2.0324(2)	N6 - Cu2 - N7	77.89(7)
Cu2 - Cl2	2.2584(6)	N8 - Cu2 - N6	79.54(6)
Cu2 - Cl3	2.3151(3)	N8 - Cu2 - N7	78.83(6)

	N6 - Cu2 - N5	77.57(6)
	N7 - Cu2 - N5	149.04(6)
	N8 - Cu2 - N5	78.41(6)
	Cl2 - Cu2 - N5	105.45(4)
	N6 - Cu2 - Cl2	171.86(5)
	Cl2 - Cu2 - N7	96.64(4)
	N8 - Cu2 - Cl2	93.56(5)
	Cl3 - Cu2 - N5	95.77(4)
	N6 - Cu2 - Cl3	91.61(4)
	Cl3 - Cu2 - N7	103.50(4)
	N8 - Cu2 - Cl3	170.24(5)
	Cl2 - Cu2 - Cl3	95.560(2)

## 4 Geprägte Polymere

Die selektiven Bindungsmöglichkeiten geprägter Polymere („imprinted Polymers“) sind sowohl für die Anwendung als Absorbentien als auch für die Katalyse interessant. Beispielsweise werden sie als stationäre Phasen in der HPLC eingesetzt und dienen dort auch zur Racemattrennung.<sup>[110,111]</sup> Eine weitere Applikation dieser biomimetischen Materialien ist der Einsatz in chemischen oder Bio-Sensoren<sup>[112]</sup>. Im Vergleich zu den für ähnliche Zwecke eingesetzten Antikörpern besitzen geprägte Polymere den Vorteil, bei weitem stabiler zu sein. Sie sind unempfindlicher gegenüber Säuren und Basen, organischen Lösungsmitteln und erhöhten Temperaturen. Darüber hinaus sind sie einfacher und billiger herzustellen, und können exakt auf eine Anwendung zugeschnitten sowie jahrelang<sup>[113]</sup> gelagert werden.

### 4.1 Das Prinzip der geprägten Polymere

Mit Hilfe der „Imprinting-Technik“ kann ein Substrat oder auch der Übergangszustand einer Reaktion in ein Polymer eingeprägt werden (siehe Abb. 4.1). Dafür wird um die als Matrizen (Templat) wirkenden Moleküle herum vernetzend polymerisiert, und diese werden anschließend wieder herausgelöst. Im Polymer bleibt ein Abdruck („Imprint“) von vorgegebener Form und mit zur Wechselwirkung fähigen Gruppen zurück.<sup>[114,115]</sup>

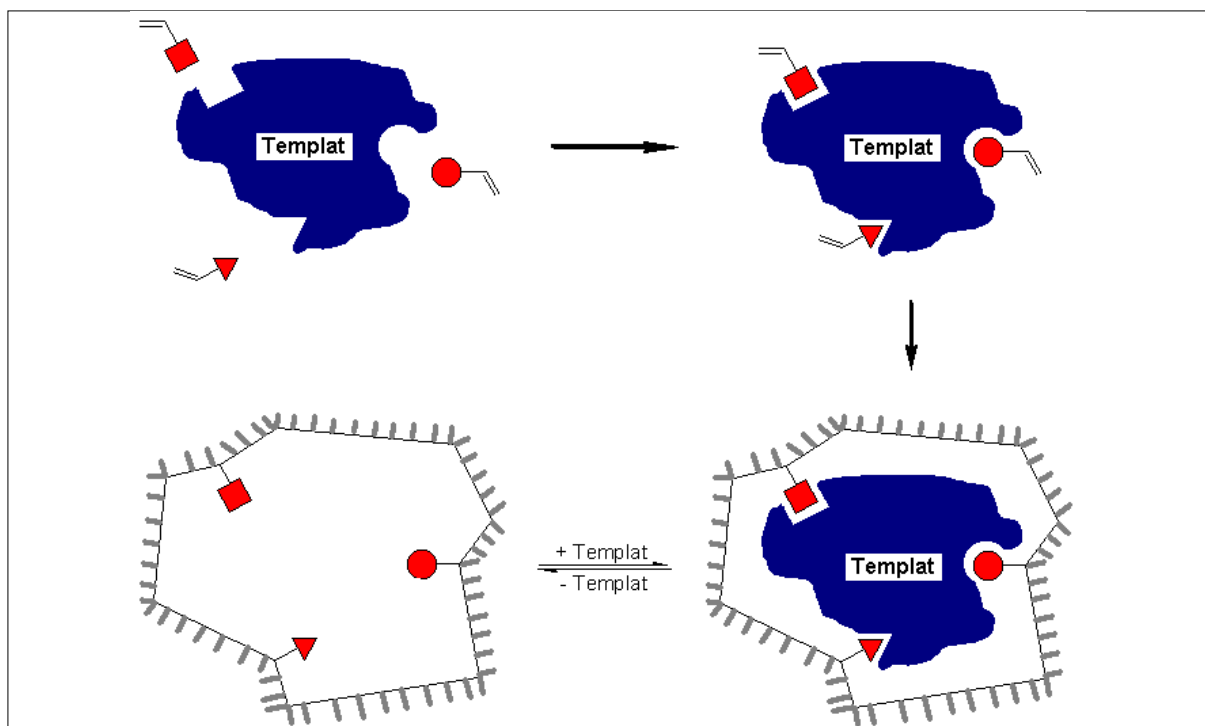


Abb. 4.1: Das Prägen eines Polymers mit verschiedenen Bindungsstellen durch ein Templat

## 4.2 Die Anfänge der geprägten Polymere

Nachdem L. Pauling bei Enzymen die Bedeutung der Form für die Selektivität erkannte, fällt F.H. Dickey 1949 als erstes geprägtes Material mit Methylorange behandeltes Kieselgel.<sup>[116,117]</sup> Da die Selektivität wenig ausgeprägt war und leicht wieder verloren ging, wurde die Arbeit daran bald wieder eingestellt.

Die Idee wurde von G. Wulff wieder aufgenommen, und 1972 wurden dann die ersten geprägten organischen Polymere mit guter Selektivität in seinem Arbeitskreis hergestellt.<sup>[118]</sup>

Das Templat Phenyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid wurde mit zwei Molekülen 4-Vinylphenylboronsäure verestert und in Gegenwart eines Vernetzers wie Ethylendimethacrylat und eines Inertlösungsmittels, welches für eine gute Porösität sorgt, radikalisch verestert (siehe Abb. 4.2(a)). Die Bindungsstelle verfügt über den Vorteil, schnell und reversibel mit Diolen zu reagieren, sodass das Templat durch Behandeln mit Wasser oder Methanol wieder zu 95 % abgespalten und ausgewaschen werden kann.

Der entstandene Hohlraum kann durch Behandeln mit einem Racemat mit den Templatmolekülen dahingehend überprüft werden, ob bevorzugt das als Matrize verwendete Enantiomer aufgenommen wird. Die Selektivität und damit der korrekte Aufbau des entstandenen Hohlrums wird mittels des Trennfaktors  $\alpha$ , dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten von D- und L-Form  $K_D/K_L$  zwischen Lösung und Polymer, bestimmt. Nach umfangreichen Optimierungen<sup>[119,120,121,122]</sup> konnten  $\alpha$ -Werte von 6 erhalten und das Polymer mit 70 % *ee* mit der D-Form angereichert werden.

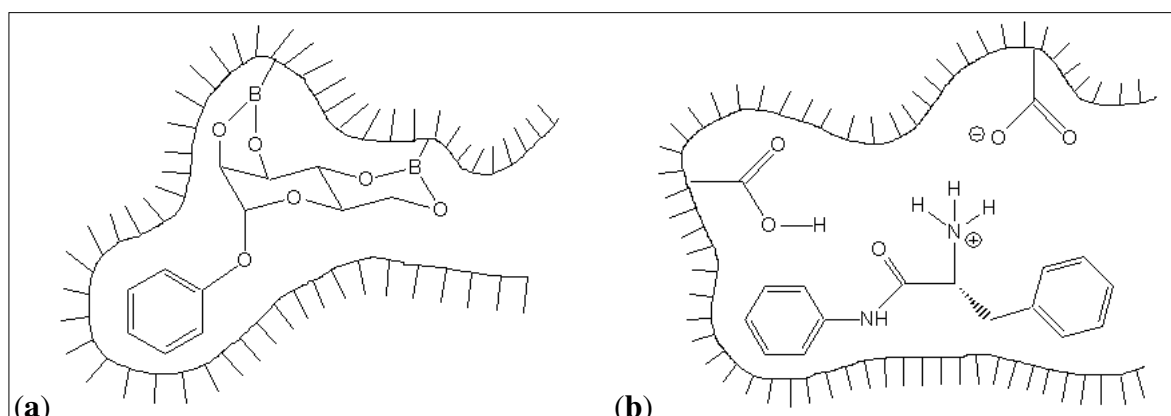


Abb. 4.2: Kovalente (a) und nichtkovalente (b) Bindung von Templatmolekülen

Neben einer solchen kovalenten Bindung von Templaten haben K. Mosbach et al. 1988<sup>[123]</sup> die Prägung durch ausschließlich nichtkovalente Wechselwirkungen eingeführt. Das von ihnen als Templat verwendete L-Phenylanilin-anilid geht mit einem Molekül der als Monomer verwendeten Acrylsäure eine elektrostatische Wechselwirkung und mit einem anderen eine Wasserstoffbrückenbindung ein (siehe Abb. 4.2(b)). Es konnten ähnlich hohe

Selektivitäten wie bei der oben erwähnten Racematspaltung mit Phenyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid erzielt werden.

Die meisten Versuche werden mittlerweile mit macroporösen Polymeren durchgeführt, deren große innere Oberfläche (100-600 m<sup>2</sup>/g) eine gute Zugänglichkeit ebenso wie gute thermische und mechanische Stabilität aufweist. Bei einem Ausmaß der Verknüpfung der Polymerketten (*cross links*) von unter ca. 10 % sind die Reaktionstaschen nicht formstabil genug, um selektiv zu wirken. Eine Verknüpfung von 50-66 % äußert sich besonders bei der Verwendung des üblichen Ethyldimethacrylat als Cross-Linker in einem überraschenden Anstieg der Selektivität.<sup>[124]</sup>

Die als Matrizen verwendeten Substanzen reichen inzwischen von Zuckern über Diole, Dicarbonsäuren, Phosphonate, Peptide sowie Aminosäurederivaten bis zu Proteinen.<sup>[125]</sup>

### **4.3 Katalyse mit geprägten Polymeren**

Sowohl Polymere, deren Prägung mit kovalent gebundenen Templaten durchgeführt wurde, als auch die nichtkovalente Variante ist zur Katalyse fähig. Mit Hilfe von Übergangszustandsanaloga (*transition state analogs*, TSA) synthetisierte katalytisch aktive Polymere wurden u.a. als künstliche Esterasen eingesetzt, die die Esterhydrolyse ca. hundertfach beschleunigen.<sup>[126]</sup> Mittels geeigneter Template kann auch die Enantioselektivität gesteigert werden.<sup>[127]</sup> Eine dem Übergangszustand angepasste Form des Hohlraums alleine reicht noch nicht für eine befriedigende Beschleunigung einer Reaktion aus; dafür sind zusätzlich noch die katalytisch wirksamen Gruppen der Bindungsstellen notwendig.

Der Fortschritt gegenüber den anfänglich kaum nachweisbaren selektiven katalytischen Fähigkeiten der Polymere ist beträchtlich: z.B. kann die Hydrolyse von Diphenylcarbonat durch ein von Kim *et al.* mit dem TSA Diphenylphosphat geprägten Polymer mehr als 100fach gegenüber einer vergleichbaren Lösung oder 28fach verglichen mit dem Kontrollpolymer beschleunigt werden.<sup>[128]</sup>

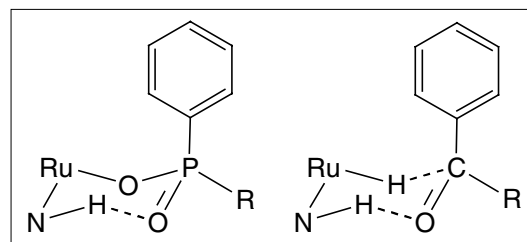
Das erste katalytisch aktive Polymer mit Metallkomplexen wurde 1987 von Mosbach und Leonhardt mit dem Produkt als Templat hergestellt.<sup>[129]</sup> Spätere Versuche dieser Arbeitsgruppe nutzten ein Übergangszustandsanalogon als Templat.<sup>[130]</sup>

Die Nutzung von zur Katalyse fähigen geprägten metallorganischen Polymeren wurde in neuerer Zeit besonders erfolgreich von K. Severin betrieben.



Severin und Polborn studierten die katalytische Reduktion von Ketonen mit Phenylphosphinaten als TSA und Rutheniumkomplexen als katalytisch wirksames Zentrum.<sup>[131]</sup> Die Reduktion von Benzophenon verlief dreifach schneller als mit dem Kontrollpolymer, und im Vergleich mit anderen Ketonen wurde dieses Edukt schneller umgesetzt. Es wird angenommen, dass der Wasserstofftransfer über einen sechsgliedrigen Übergangszustand mit verläuft (siehe Abb. 4.3)

Abb. 4.3: Struktur des Phosphinatkomplexes und des Übergangszustandes der Hydrogenierung von Ketonen



Geprägte Polymere mit Rutheniumkomplexen wurden von Severin et al. auch erfolgreich für die asymmetrische Reduktion<sup>[132]</sup>, die Epoxidierung von Alkenen und die Oxidation von Alkoholen und Alkanen zu Ketonen<sup>[133]</sup> eingesetzt.

#### 4.4 Vorteile, Nachteile und Anwendungen

Bei einer Fixierung des Templatmoleküls über koordinative Bindungen kann die Bindungsstärke über die äußeren Bedingungen gut kontrolliert werden.<sup>[134]</sup> Zum ersten Mal wurde dies 1984 von Fujii et al. zur Darstellung enantioselektiver Polymere genutzt. Arnold et al. setzten Kupferkomplexe von polymerisierbarer Iminodiessigsäure zur Bindung von Imidazolgruppen<sup>[135]</sup> oder Kupfer(II)-Triazacyclononankomplexe<sup>[136]</sup> zur Bindung von Glucose sowie freien Aminosäuren<sup>[137]</sup> ein.

Die Hydrolyse von Aminosäureestern in Gegenwart eines mit einem chiralen Phosphatanalogon von Phenylalanin als TSA geprägten Polymers führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2.5 verglichen mit dem Kontrollpolymer bzw. 10 verglichen mit Monomer.<sup>[113]</sup>

Bei neueren Untersuchungen fanden Markowitz *et al.*, dass ein mit L-Phenylalanin geprägtes Kieselgel die Hydrolyse des D-Enantiomers von Arginin 34mal mehr beschleunigt als die des L-Enantiomers. Dies ist die höchste Enantioselektivität, die bis dato veröffentlicht wurde.<sup>[138]</sup>

Als Festphasenpolymere für die Ionenextraktion werden bislang Kieselgel oder organische Polymere wie Polystyroldivinylbenzol (PS-DVB) eingesetzt. Ein großer Nachteil bei der Verwendung besagter Polymere liegt in der eher schlechten Reaktionskontrolle bei der

Derivatisierung. Die Polymerisierung bereits funktionalisierter Monomere und die nachfolgende Herstellung von kugelförmigen Partikeln (*beaded particles* oder *beads*) ist daher eine aussichtsreiche Strategie, diese Probleme zu überwinden. <sup>[139]</sup>

#### **4.5 Auf dem Weg zu geprägten Dipyridylamin-Kupfer(II)-Polymeren**

Die Koordinationschemie des Dipyridylamins mit Kupfer wurde schon vor einiger Zeit detailliert von B. Hathaway et al. <sup>[140]</sup> und Thompson und Whitney (Cu(I) mit Ethen) <sup>[141,142]</sup> beschrieben.

Dipyridylamin wird heutzutage als Alternative zu Diimin-Liganden untersucht, deren Komplexe als Olefinpolymerisationskatalysatoren Anwendung finden. <sup>[143]</sup> Durch die Vielzahl der Variationsmöglichkeiten des Liganden, z.B. Substitutionen an den Pyridylringen oder am Aminstickstoff, ist eine gezielte Beeinflussung der Reaktivität der Übergangsmetallkomplexe möglich. Dipyridylcarbamid-funktionalisierte Polymere können für die Festphasenextraktion von Metallen wie Quecksilber oder Palladium aus Lösungen verwendet werden. <sup>[139]</sup>

Im folgenden wird die Synthese und Charakterisierung von Kupfer(II)-Komplexen eines Dipyridylamin-Liganden beschrieben, der durch eine Vinylgruppe funktionalisiert ist. Dadurch können die Komplexe in ein Polymer eingebaut werden.

Als Coliganden dienen Phosphate und Phosphonate, die als Übergangszustandsanaloga der Esterhydrolyse oder im weitesten Sinne auch der Phosphatesterhydrolyse betrachtet werden können.

## 4.6 Darstellung des Liganden L<sup>3</sup>

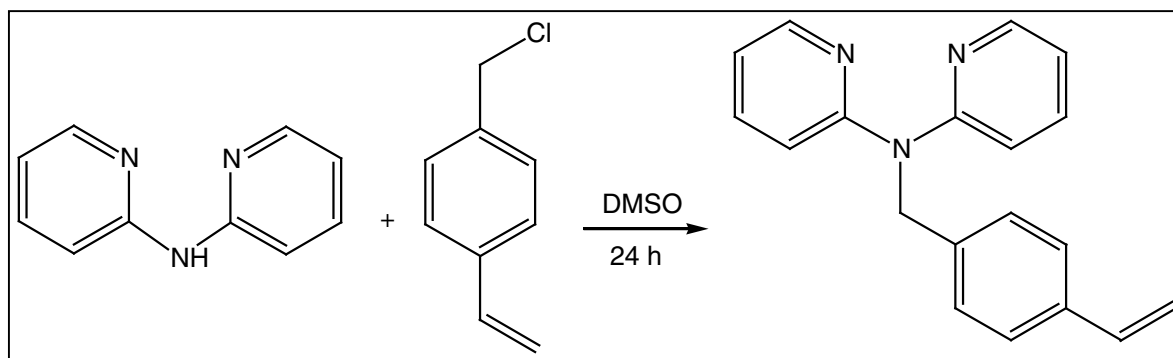


Abb. 4.4: Darstellung von Dipyridin-2-yl-(4-vinyl-benzyl)-amin L<sup>3</sup>

Die Darstellung des neuen Liganden L<sup>3</sup> erfolgte in Anlehnung an eine Literatursynthese für N-substituierte Dipyridylamine. <sup>[144]</sup> Als Lösungsmittel wurde nach einigen Fehlschlägen DMSO gewählt. Darin wird N,N-Dipyridylamin in Gegenwart eines Überschusses an Kaliumhydroxid bei RT mit 4-Vinylbenzylchlorid umgesetzt. Das Produkt fällt nach Versetzen der Lösung mit Wasser als Niederschlag aus und wird in Hexan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0.246 g (0.86 mol, 86 %)

**MS (ED):** m/z = 287.2 (M<sup>+</sup>, 74 %), 209.2 (Py(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)N<sup>+</sup>, 100 %)

**UV-Vis:** λ<sub>max</sub> (ε in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, aufgenommen in Ethanol):

257 nm (1.4·10<sup>3</sup>), 274 nm (1.2·10<sup>3</sup> Schulter), 288 nm (0.63·10<sup>3</sup> Schulter), 295 nm (0.72·10<sup>3</sup>), 311 nm (0.74·10<sup>3</sup>)

Tab. 4.1: <sup>1</sup>H-NMR-Signale von L<sup>3</sup> in DMSO-D<sub>6</sub>

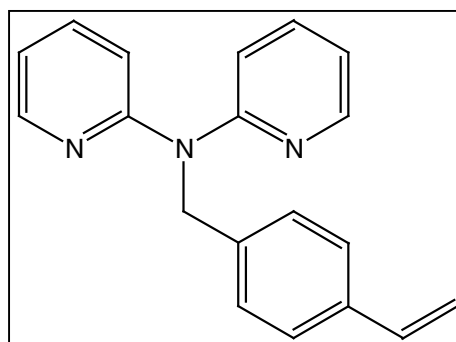
δ [ppm]	Intensität	Multiplizität	Zuordnung
8.27	2 H	ddd	CH <sub>Py</sub>
7.63	2 H	ddd	CH <sub>Py</sub>
7.15-7.40	6 H	m	CH <sub>Ar</sub> , CH <sub>Py</sub>
6.94	2 H	ddd	CH <sub>Py</sub>
6.65	1 H	dd	CH
5.74	1 H	d	CH <sub>2</sub>
5.41	2 H	s	CH <sub>2</sub>
5.18	1 H	d	CH <sub>2</sub>

## 4.7 Struktur des Liganden $L^3$ (5)

### Kristallisation von $L^3$ (5)

Eine Lösung von 287 mg (1 mmol)  $L^3$  in 20 mL Hexan wurde bei 50°C bereitet und einige Stunden bei RT stengelassen. Nach einigen Tagen bei 5°C entstehen gelbliche Kristalle.

Ausbeute: 232 mg (81 %)



### Strukturlösung und -verfeinerung

Der Ligand  $L^3$  (5) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Aus den Reflexionsbedingungen (hkl:  $h + k = 2n$ ,  $h0l: l = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe C2/c. Die Lageparameter aller Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich der Ligand  $L^3$ . Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0498$  und  $wR2 = 0.1318$  für  $I > 2\sigma(I)$ . Tabelle 4.2 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.21-7.25 im Anhang aufgeführt.

Tab. 4.2: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von 5

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>
Molmasse	287.36 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 10.2801(6) Å b = 17.2857(1) Å c = 17.1987(1) Å α = 90° β = 90.0200(1)° γ = 90°
Zellvolumen	3056.2(3) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	8
Dichte (berechnet)	1.249 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.075 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	0.40 x 0.38 x 0.20 mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Bruker AXS SMART 1000
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-K <sub>α</sub> -Strahlung)
Meßtemperatur	190 K
Meßmethode	ω-scan
Gemessener Bereich	2.31° ≤ θ ≤ 32.06°
Indizes	-15 ≤ h ≤ 15 , 0 ≤ k ≤ 25 , 0 ≤ l ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	14426
Zahl der unabhängigen Reflexe	5128
Davon beobachtet [I>2σ(I)]	5128
Strukturlösung	Programmsysteme SHELXTL-97, SHELXTS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	5128
Parameter	267
Goodness-of-fit	1.0059
Endgültige R-Werte[I>2σ(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1318
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1469
Wichtungsfaktor	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0812P) <sup>2</sup> + 1.22P] P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	0.472 und -0.232 eÅ <sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

Die monokline Elementarzelle von **5** enthält acht Formeleinheiten des Liganden L<sup>3</sup>.

Abb. 4.2 zeigt die Struktur von **5** mit den Atombezeichnungen.

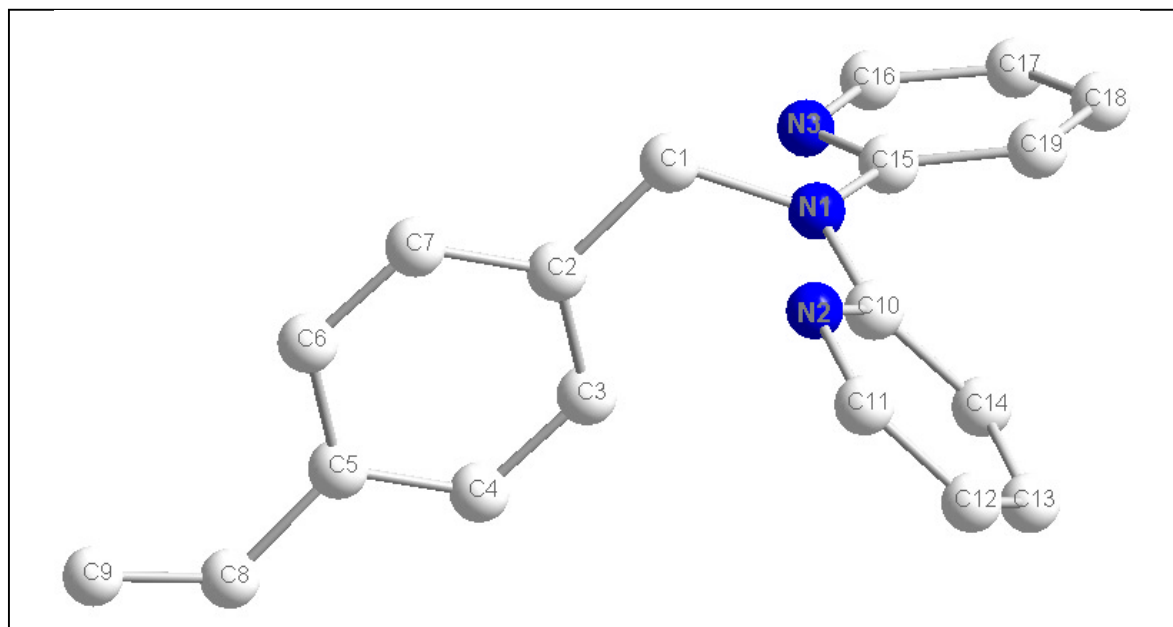


Abb. 4.5: Struktur von L<sup>3</sup>

Das Stickstoffatom N1 ist planar umgeben, was auf die für Dipyridylaminliganden normale sp<sup>2</sup>-Hybridisierung hindeutet.<sup>[139,145]</sup> Die Winkelsumme bei N1 beläuft sich auf 359.89°.

Aufgrund ihrer sterischen Abstoßung liegen die beiden Pyridinringe etwas verdreht zueinander und nicht coplanar vor. Die Stickstoffatome der Pyridinringe sind zum N-Benzylsubstituenten hin ausgerichtet, während sie in den Kupferkomplexen **6 - 8** zueinander weisen. Betrachtet man den Benzolring, so steht dieser in etwa senkrecht zu den Ebenen der Pyridinringe.

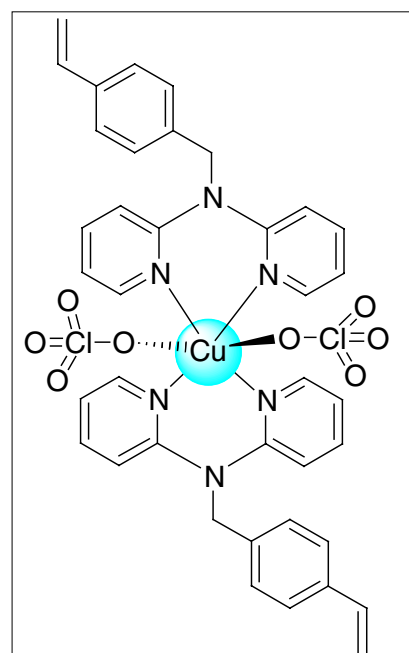
Tab. 4.3: Atomabstände und Bindungswinkel von **5**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
N1-C15	1.3998(1)	C15-N1-C10	123.47(9)
N1-C10	1.4042(1)	C15-N1-C1	118.39(9)
N1-C1	1.4652(1)	C10-N1-C1	118.00(9)
N2-C10	1.3354(1)	C10-N2-C11	117.60(1)
N2-C11	1.3409(2)	C15-N3-C16	117.79(1)
N3-C15	1.3363(1)	N1-C1-C2	114.53(9)
N3-C16	1.3425(2)		
C1-C2	1.5093(2)		

## 4.8 Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes $[L^3_2Cu(ClO_4)_2] \cdot C_4H_{10}O$ (6)

### Kristallisation von $[L^3_2Cu(ClO_4)_2] \cdot C_4H_{10}O$ (6)

Eine Lösung von  $L^3$  und einem Äquivalent Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat in einem Acetonitril/Ethanol-Gemisch (2:1) wurde vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach zwei Wochen wachsen dünne bräunliche Nadeln an der Pseudo-Phasengrenze.



### Strukturlösung und -verfeinerung

Die Komplexverbindung  $[L^3_2Cu](ClO_4)_2 \cdot C_4H_{10}O$  (6) kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Aus den Reflexionsbedingungen ergab sich die Raumgruppe  $P\bar{1}$ , die im Verlauf der Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Positionen der Kupferatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich das komplexe dimere Kation  $[L^3_2Cu]^{2+}$  sowie zwei Perchlorat-Anionen und ein Diethylethermolekül. Das Kupferion befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum, weswegen eines der beiden Ligandmoleküle durch Inversion bestimmt wurde. Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0381$  und  $wR2 = 0.1045$  für  $I > 2\sigma(I)$ . Tabelle 4.4 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.5 enthalten. Die Lageparameter der Atome

sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.26-7.30 im Anhang aufgeführt.

Tab. 4.4: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von **6**

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
Molmasse	911.27 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9.0685 Å b = 9.5374 Å c = 13.4501 Å $\alpha$ = 80.602° $\beta$ = 71.482° $\gamma$ = 71.283°
Zellvolumen	692.6(9) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	1
Dichte (berechnet)	1.452 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.715 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	0.36 x 0.29 x 0.11 mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Bruker AXS SMART 1000
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-K $\alpha$ -Strahlung)
Meßtemperatur	190 K
Meßmethode	$\omega$ -scan
Gemessener Bereich	2.26° ≤ $\theta$ ≤ to 32.04°
Indizes	-12 ≤ h ≤ 13 , -13 ≤ k ≤ 14 , 0 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	18482
Zahl der unabhängigen Reflexe	6961
Davon beobachtet [I>2 $\sigma$ (I)]	6961
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXTL-97, SHELXTS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	6961
Parameter	352
Goodness-of-fit	1.052
Endgültige R-Werte[I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.1045
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1119
Wichtungsfaktor	w = 1/[ $\sigma^2(F_o^2)$ + (0.0655P) <sup>2</sup> + 0.26P] P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3



Größtes Maximum und Minimum  
der Restelektronendichte

0.575 und -0.295 e.Å<sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

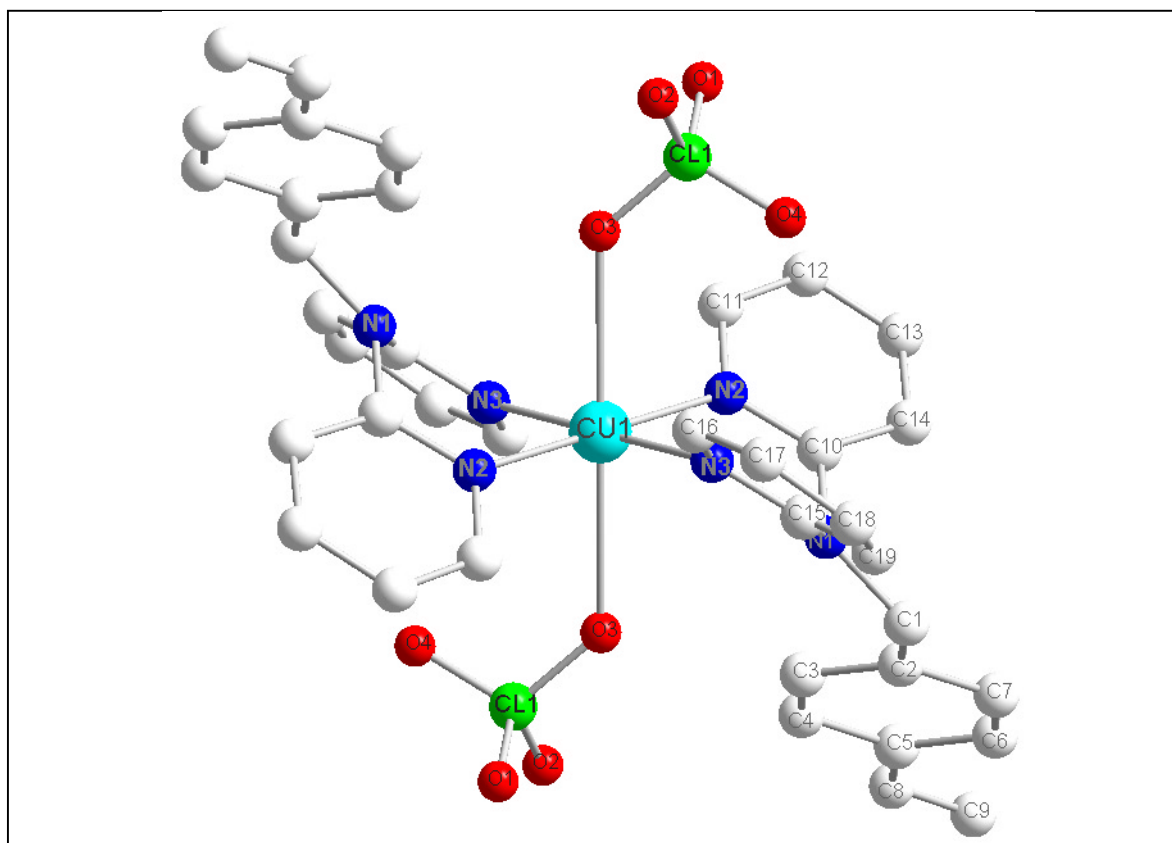


Abb. 4.6: Struktur von  $[L^3_2Cu](ClO_4)_2$  (**6**)

Die trikline Elementarzelle von **6** enthält eine Formeleinheit des mononuclearen Kations  $[L^3_2Cu]^{2+}$  sowie zwei Perchlorat-Anionen und ein Diethylethermolekül.

In dem Komplexkation wird ein Kupfer(II)-Ion von zwei Ligandmolekülen jeweils über ihre beiden Pyridingruppen koordiniert. Abb. 4.3 zeigt die Struktur von **6** mit den Atombezeichnungen. Die beiden Ligandmoleküle des Komplexes sind kristallographisch äquivalent und können über das als Inversionszentrum wirkende Cu(II)-Ion ineinander überführt werden. Dadurch liegen auch die vier Stickstoffatome in einer perfekten Ebene um das Metallzentrum.

Bei näherer Betrachtung der direkten Umgebung des Kupfer(II)-Ions Cu1 in Abb. 4.2 findet man noch die Atome O3 und O3# der Perchlorat-Gegenionen in einem Abstand von jeweils 2.52 Å. Durch Einbeziehung von O3 und O3# ergibt sich die Koordinationszahl 6 für das Kupferzentrum und eine gestreckt oktaedrische Umgebung, was typisch für sechsfach koordinierte Kupferkomplexe ist. Die Perchlorationen stehen nicht genau senkrecht zu der equatorialen Ebene, sondern sind etwas mehr zu der freien Seite der Pyridinringe gerichtet, was man an den Winkeln  $N2-Cu1-O3 = 84.63^\circ$  und  $N3-Cu1-O3 = 91.27^\circ$  ablesen kann.

Das Stickstoffatom N1 ist im Vergleich zu der vorigen Struktur **5** ein wenig aus seiner planaren Umgebung entrückt; die Winkelsumme beträgt 352.18°.

Eine recht ähnliche Struktur wurde 2002 von Schindler<sup>[146]</sup> veröffentlicht; die Vinylbenzylgruppe ist darin durch eine Pyridylgruppe ersetzt.

Tab.4.5: Atomabstände und Bindungswinkel von **6**

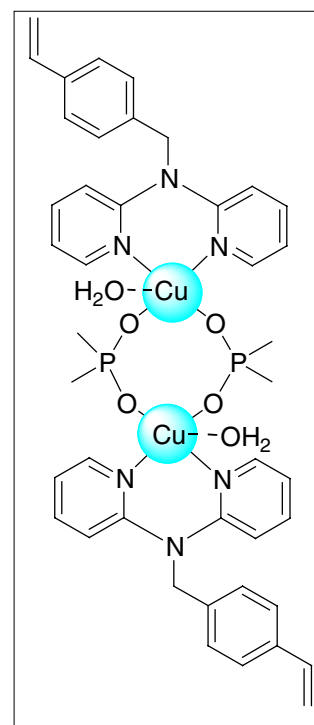
Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1 - N3	1.9888(1)	N3 - Cu1 - N2	86.21(5)
Cu1 - N2	2.0177(1)	N3 - Cu1 - N2#	93.79(5)
Cu1 - O3	2.526(2)	N2-Cu1-O3	84.63(0)
		N3-Cu1-O3	91.27(0)
		O3-Cu1-O3#	180.0
		C1 - N1 - C10	117.21(1)
		C1 - N1 - C15	116.94(0)
		C10 - N1 - C15	118.03(1)

## 4.9 Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(μ-P(O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7)

### Kristallisation von

### [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(μ-P(O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7)

Eine Lösung von L<sup>3</sup> mit jeweils einem Äquivalent Kupfer(II)nitrat Trihydrat und Dimethylphosphonsäure sowie zehn Äquivalenten Natronlauge in Methanol wurde vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach zwei Wochen wachsen kleine blaue Kristalle an der Pseudo-Phasengrenze.



### Strukturlösung und -verfeinerung

Die Komplexverbindung [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(μ-P(O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Aus den Reflexionsbedingungen (hkl: h + k = 2n, h0l: l = 2n) ergab sich die Raumgruppe C2/c, die im Verlauf der Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Positionen der Kupferatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich zwei Hälften des Komplexkations [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(μ-P(O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sowie zwei Nitrat-Anionen und zwei Wassermoleküle. Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen R1 = 0.0394 und wR2 = 0.1065 für I > 2σ(I). Tabelle 4.6 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.31-7.35 im Anhang aufgeführt.

Tab. 4.6: Kristalldaten und Details der Strukturlösung und Strukturverfeinerung von 7

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P, NO <sub>3</sub>
Molmasse	523.96 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 25.104 Å b = 18.517 Å c = 21.703 Å α = γ = 90° β = 109.521°
Zellvolumen	9508.9(2) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	16
Dichte (berechnet)	1.464 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.030 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	0.26 x 0.26 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Bruker AXS SMART 1000
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-Kα-Strahlung)
Meßtemperatur	190 K
Meßmethode	ω-scan
Gemessener Bereich	1.9° ≤ θ ≤ 30.54°
Indizes	-35 ≤ h ≤ 33 , 0 ≤ k ≤ 26 , 0 ≤ l ≤ 31
Zahl der gemessenen Reflexe	44376
Zahl der unabhängigen Reflexe	14324
Davon beobachtet [I>2σ(I)]	14324
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXTL-97, SHELXTS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	14324
Parameter	784
Goodness-of-fit	1.033
Endgültige R-Werte[I>2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.1056
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0648, wR2 = 0.1236
Wichtungsfaktor	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0619P) <sup>2</sup> + 6.87P] P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	0.914 und -0.486 e.Å <sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

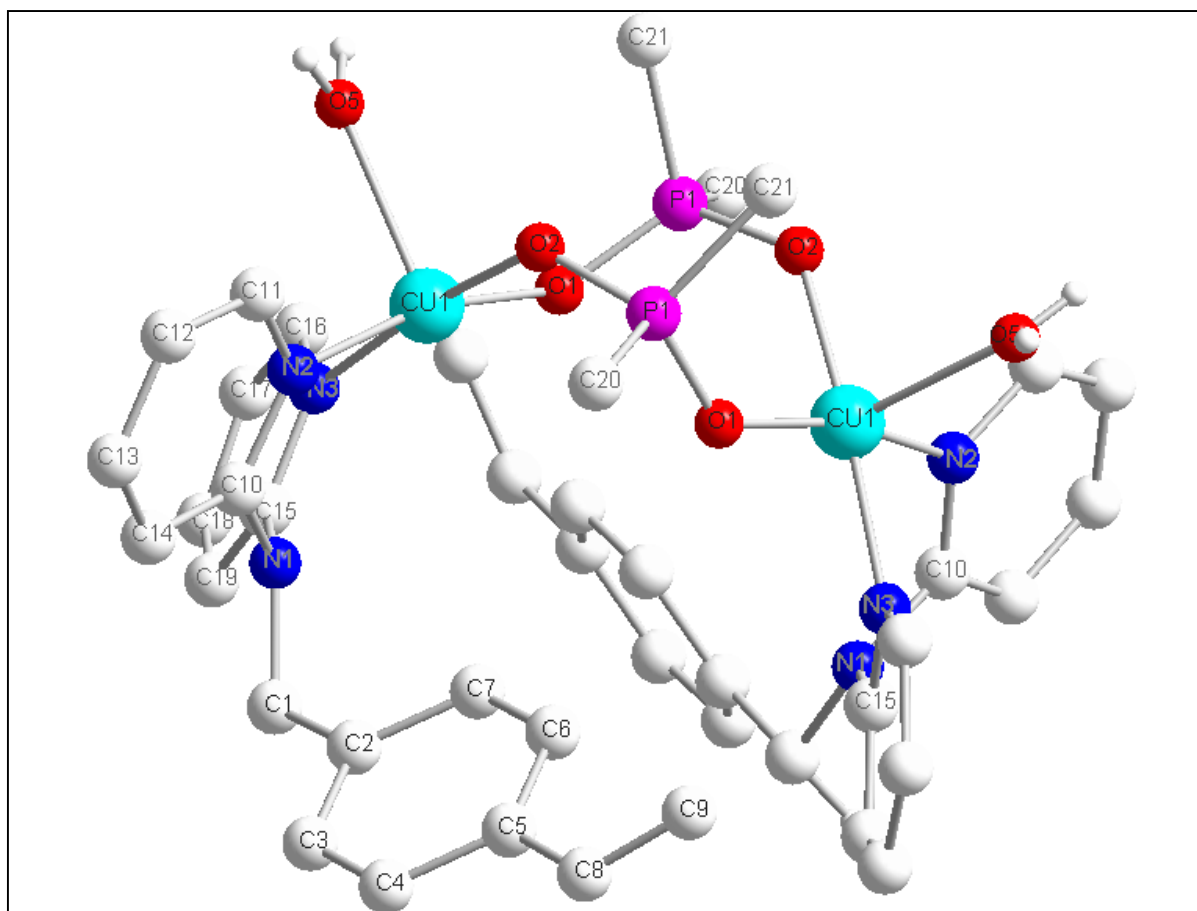
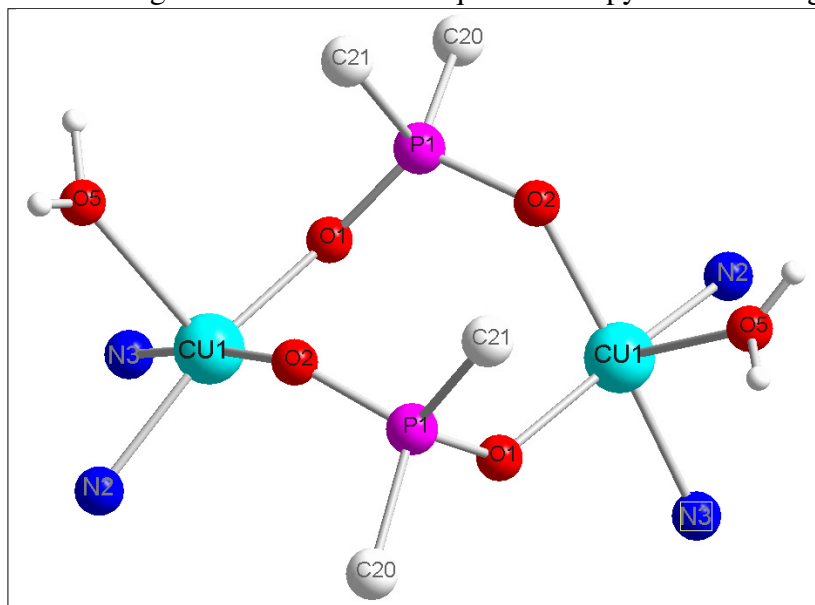


Abb. 4.7: Struktur von  $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2]^{2+}$  (**7**)

Die monokline Elementarzelle von **7** enthält acht Formeleinheiten des dinuclearen Kations  $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2]^{2+}$ , sowie je sechzehn Nitrat-Anionen und Wassermoleküle. Das Dimer liegt in zwei in den Bindungsparametern geringfügig voneinander verschiedenen Formen vor. Der größte Unterschied zwischen beiden liegt in den Winkeln der Phosphatbrücke,  $131.79^\circ$  bei P1-O1-Cu1 gegenüber  $133.15^\circ$  bei P2-O3-Cu2 sowie  $131.45^\circ$  bei P1-O2-Cu1# gegenüber  $126.53^\circ$  bei P2-O4-Cu2#. Ansonsten stimmen die Winkel bis auf  $0.5^\circ$  überein.

In dem Komplexkation sind zwei fünffach koordinierte Kupfer(II)-Ionen über zwei  $\mu$ -Phosphatuntereinheiten verbrückt. Abb. 4.4 zeigt die Struktur von **7** mit den Atombezeichnungen. Die beiden Metallzentren des Komplexes sind kristallographisch äquivalent, da sie durch Inversion am Molekülzentrum ineinander überführt werden können

Das vom Liganden und den beiden Phosphatbrücken „in-plane“ koordinierte Metallzentrum in Abbildung 4.4 hat eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung. Das apikale Atom O5



eines Wassermoleküls koordiniert in einem Abstand von 2.26 Å an Cu1 (analog befindet sich in dem nahezu identischen zweiten Dimer O6 in einem Abstand von 2.27 Å zu Cu2). Die beiden Kupferzentren eines Dimers sind 4.47 Å (Cu1) bzw. 4.31 Å (Cu2) voneinander entfernt.

Abb. 4.8: Zentrale Koordinationseinheit von **7**

Das Stickstoffatom N1 weicht auch hier nur wenig aus seiner planaren Umgebung. Die Winkelsumme über die umgebenden Atome beträgt 356.06°.

Diese Struktur zeigt, dass der Komplex in der Lage ist, Phosphinat verbückend zu koordinieren.

Die von Thompson et al. veröffentlichte Struktur von Dimethylphosphinat mit Kupfer(II)  $\{\text{Cu}_3[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2]_6\}_x$  enthält demgegenüber zu Ketten verknüpfte Trimetalleinheiten mit jeweils doppelter Dimethylphosphinat-Verbrückung.<sup>[147]</sup> Die Koordination der Kupferatome ist dabei verzerrt quadratisch planar für eines der Metallionen und verzerrt quadratisch-pyramidal für die zweite Spezies, über die die Kette verknüpft ist. Der Abstand des axialen Sauerstoffatoms ist mit 2.505 Å länger als der Abstand Cu1 - O5 von 2.260 Å in Struktur **7**. Die Bindungsabstände an der Basis dieser Pyramide hingegen stimmen mit 1.948 Å gegenüber 1.938 Å in **7** recht gut miteinander überein.

Strukturen mit weiteren Kupfer(II)-Diorganophosphinaten weisen meist lineare Ketten mit doppelt Phosphinat-verbrückten Metallionen auf<sup>[148,149,150,151]</sup> oder sind zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft.<sup>[152]</sup>

Der hier vorliegende Komplex **7** ist der erste Kupfer(II)-Komplex von Dimethylphosphinat, der nicht mit linear verknüpften Untereinheiten, sondern als Dimer vorliegt. Ursache dafür ist vermutlich die sterische Hinderung durch die Ligandmoleküle. Ein Beispiel für ein weiteres Phosphinat-verknüpftes Dimer entstand mit dem tripodalen Phosphinat-Liganden Nitrilotris(methylenphenylphosphinsäure) unter A. Orlandini.<sup>[153]</sup> Jeweils einer der Arme des  $(\text{O}_2\text{PPhCH}_2)_3\text{N}$ -Liganden dient als Brücke für den dimeren Nickelkomplex, die beiden anderen koordinieren über ein Sauerstoffatom am Nickel. Die Abstände des Metallions zu den

Sauerstoffatomen der verbrückenden Phosphinatgruppe sind mit ca. 2.06 Å natürlich etwas größer als die entsprechenden Werte von 1.938 Å (Cu1-O1 bzw. Cu1-O2) bei dem Kupferkomplex **7**. Auch der Winkel O1-P1-O2 der Phosphinatbrücke ist mit 117.9° größer als 115.55° (O2-P1-O1) von **7**.

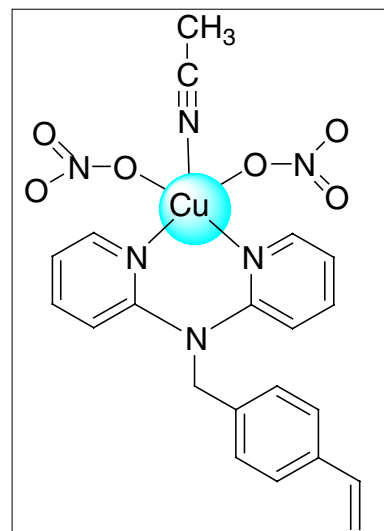
Tab.4.7: Atomabstände und Bindungswinkel von **7**

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1 --- Cu1#	4.465(3)	O1 - Cu1 - O2#	94.75(6)
Cu1 - O1	1.9383(1)	O1 - Cu1 - N3	86.63(6)
Cu1 - O2#	1.9389(1)	O2# - Cu1 - N3	173.16(6)
Cu1 - N3	2.0068(2)	O1 - Cu1 - N2	165.58(6)
Cu1 - N2	2.0113(2)	O2# - Cu1 - N2	91.27(6)
Cu1 - O5	2.2602(2)	N3 - Cu1 - N2	85.91(6)
P1 - O2	1.5186(1)	O1 - Cu1 - O5	97.63(6)
P1 - O1	1.5234(1)	O2# - Cu1 - O5	91.40(6)
Cu2 --- Cu2#	4.391(3)	N3 - Cu1 - O5	95.06(7)
Cu2 - O3	1.9333(1)	N2 - Cu1 - O5	95.31(6)
Cu2 - O4#	1.9484(1)	O2 - P1 - O1	115.54(8)
Cu2 - N5	2.0109(2)	C21 - P1 - C20	106.36(12)
Cu2 - N6	1.9988(2)	P1 - O1 - Cu1	131.78(8)
Cu2 - O6	2.2709(2)	P1 - O2 - Cu1#	131.44(8)
P2 - O3	1.5202(1)	C1 - N1 - C10	117.03(2)
P2 - O4	1.5205(1)	C1 - N1 - C15	118.70(2)
		C10 - N1 - C15	120.32(2)
		C10 - N2 - Cu1	120.71(1)
		C11 - N2 - Cu1	119.95(1)
		C15 - N3 - Cu1	120.66(1)
		P2 - O3 - Cu2	133.14(9)
		P2 - O4 - Cu2#	126.52(9)

## 4.10 Synthese und Struktur des Kupfer(II)-Komplexes [L<sup>3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] (8)

### Kristallisation von [L<sup>3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] (8)

Durch Überschichten einer grünen Lösung aus L<sup>3</sup> und einem Äquivalent Kupfer(II)nitrat Trihydrat in Acetonitril mit Diethylether werden blaugüne Einkristalle der Verbindung 8 erhalten.



### Strukturlösung und -verfeinerung

Die Komplexverbindung [L<sup>3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] (8) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Aus den Reflexionsbedingungen (hkl: k+l = 2n; h0l: l = 2n; 0k0: k = 2n) ergab sich die Raumgruppe P2<sub>(1)</sub>/c, die im Verlauf der Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Positionen der Kupferatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt. Die Lageparameter aller anderen Atome ergaben sich durch sukzessive Verfeinerungszyklen aus den Differenz-Fourier-Synthesen.

Die Verfeinerung des Strukturmodells verwendet für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope und für alle Wasserstoffatome isotrope Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden auf das 1.5-fache bei Methyl-Kohlenstoffatomen bzw. das 1.2-fache des Temperaturfaktors des jeweils gebundenen Atoms bei allen anderen Atomen festgelegt.

Die abschließende Verfeinerung konvergierte gegen R1 = 0.0295 und wR2 = 0.0818 für I > 2σ(I). Tabelle 4.8 enthält weitere Daten zur Strukturbestimmung, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Die Lageparameter der Atome sowie die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sind mit den vollständigen Abstands- und Winkellisten in den Tabellen 7.36-7.40 im Anhang aufgeführt.



Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Molmasse	515.97 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>(1)</sub> /c
Zelldimensionen	a = 12.8453 Å b = 10.6097 Å c = 16.452 Å α = 90° β = 92.074° γ = 90°
Zellvolumen	2240.7(5) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	4
Dichte (berechnet)	1.529 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.026 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	0.38 x 0.32 x 0.32 mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Bruker AXS SMART 1000
Wellenlänge	0.71073 Å ( Mo-K <sub>α</sub> -Strahlung)
Meßtemperatur	190 K
Meßmethode	ω-scan
Gemessener Bereich	2.28° ≤ θ ≤ 32.03°
Indizes	-18 ≤ h ≤ 19 , 0 ≤ k ≤ 15 , 0 ≤ l ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	25470
Zahl der unabhängigen Reflexe	7478
Davon beobachtet [I>2σ(I)]	7478
Strukturlösung	Patterson-Methode des Programmsystems SHELXTL-97, SHELXTS-97
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	7478
Parameter	387
Goodness-of-fit	1.049
Endgültige R-Werte[I>2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0818
Endgültige R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0856
Wichtungsfaktor	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0463P) <sup>2</sup> + 0.60P] P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Größtes Maximum und Minimum der Restelektronendichte	0.435 und -0.256 e.Å <sup>-3</sup>

## Strukturbeschreibung

Die monokline Elementarzelle von **8** enthält vier Formeleinheiten des mononuklearen Komplexes  $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$ .

Abb. 4.9 zeigt die Struktur von **8** mit den Atombezeichnungen.

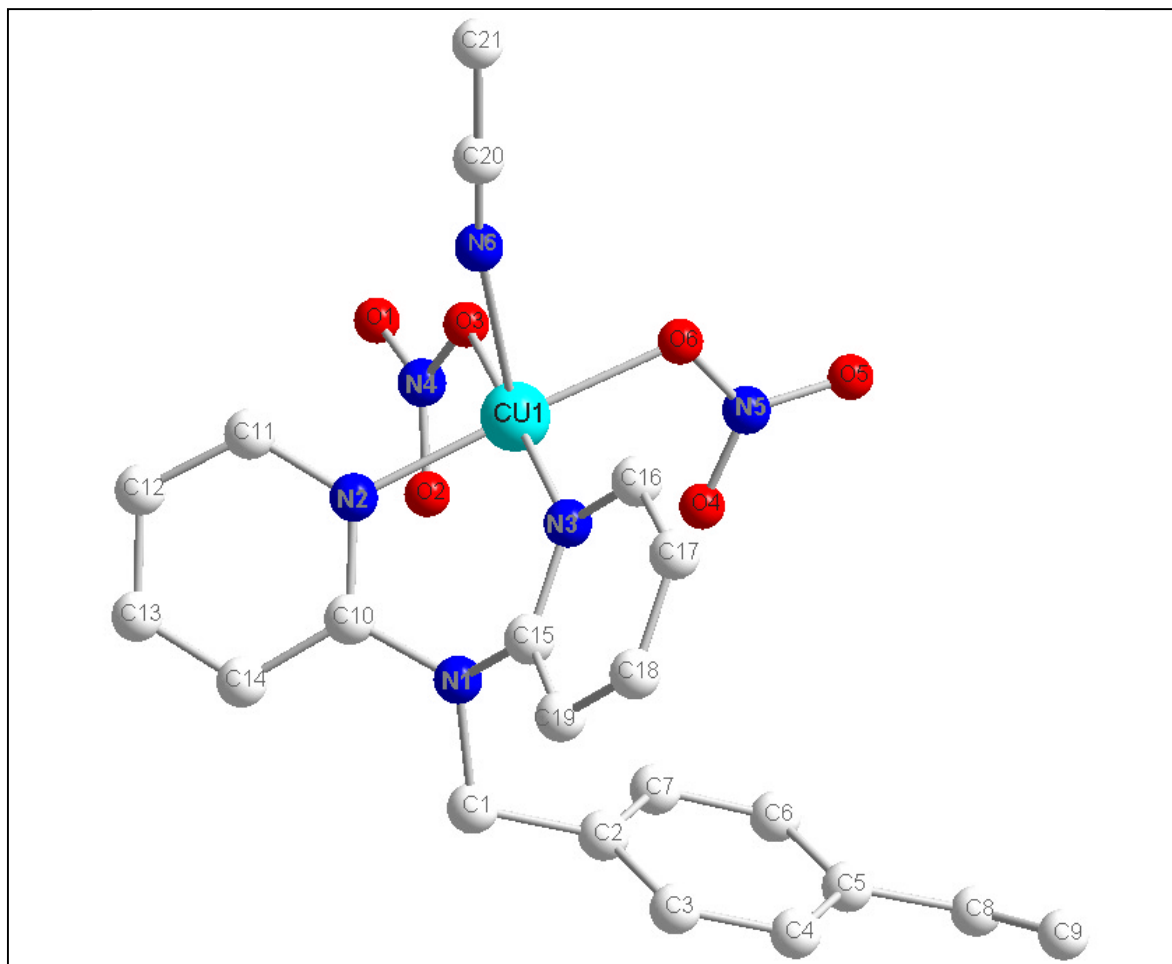


Abb. 4.9: Struktur von  $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$  (**8**)

Das vom Liganden und den Nitrationen „in-plane“ koordinierte Metallzentrum in Abbildung 4.6 besitzt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung. Das apikale Atom N6 eines Acetonitrilmoleküls befindet sich in einem Abstand von 2.32 Å zu Cu1.

Die Winkelsumme am Atom N1 beträgt 355.72° und deutet auf eine nahezu planare Umgebung hin.

Die Bissweite der Pyridylgruppen des Liganden  $L^3$  beträgt 2.739 Å.

Ein mononuklearer, quadratisch-planarer LPd(II)-Komplex, in dem der Vinylbenzylarm von  $L^3$  durch eine 1-Phenylethylgruppe ersetzt ist, findet sich bei Kempe<sup>[154]</sup>. Die in-plane Bindungsparameter am Metallzentrum sind vergleichbar.

Tab.4.9: Atomabstände und Bindungswinkel von 8

Abstände der Atome [Å]		Winkel zwischen den Atomen [°]	
Cu1 - N2	1.9963(1)	N3 - Cu1 - N2	86.99(4)
Cu1 - N3	1.9827(1)	N2 - Cu1 - O6	177.24(4)
Cu1 - O3	1.9700(9)	N3 - Cu1 - O6	92.83(4)
Cu1 - O6	2.0069(1)	O3 - Cu1 - O6	87.83(4)
Cu1 - N6	2.3216(1)	O3 - Cu1 - N3	174.13(4)
N1 - C10	1.4006(2)	O3 - Cu1 - N2	92.07(4)
N1 - C15	1.4109(2)	N2 - Cu1 - N6	99.63(4)
N1 - C1	1.4835(2)	N3 - Cu1 - N6	95.57(4)
		O3 - Cu1 - N6	90.30(4)
		O6 - Cu1 - N6	83.12(4)
		C10 - N1 - C15	119.31(9)
		C10 - N1 - C1	119.23(1)
		C15 - N1 - C1	117.17(1)

#### 4.11 L<sup>3</sup>Cu zur Prägung katalytischer Polymere

Polymerisationen mit dem Liganden L<sup>3</sup> wurden im Arbeitskreis Sellergren (Universität Mainz) vorgenommen. Die Komplexe L<sup>3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und L<sup>3</sup><sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(μ-PO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurden dazu mit Divinylbenzol DVB bzw. Ethylenglycoldimethylacrylat EDMA copolymerisiert. Zum Lösen diente ein Gemisch aus Methanol, THF und DMF. Die Lösung wurde im Wasserbad bei 50 °C innerhalb von 24 h polymerisiert.

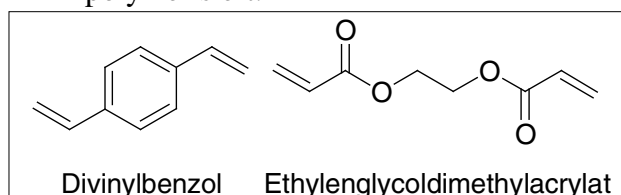


Abb. 4.10: Copolymere bei der Polymerisation von L<sup>3</sup>-Komplexen

Aus den so erhaltenen Polymeren kann nach vorläufigen Ergebnissen<sup>[155]</sup> das Kupfer zu ca. 50 % mit EDTA entfernt werden. Die anschließende Wiederaufnahme von Cu<sup>2+</sup> bei gelang bei dem mit L<sup>3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhaltenen Polymer zu 100 % und beim polymerisierten Phosphinatkomplex zu 55 %.

Bei der Untersuchung der Hydrolyse von Methylacetat konnte kein Einfluss der Polymere beobachtet werden.

Der Abnahme des pH-Werts bei der Hydrolyse von D/L-Phenylalaninethylester nach zu urteilen, verursachen die mit einem analogen Phosphatester oder Phosphat geprägten Polymere von L<sup>3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eine geringfügige Beschleunigung der Reaktion (siehe auch Abb. 4.11). Diese Beobachtungen müssen jedoch noch durch weitere Experimente bestätigt werden.

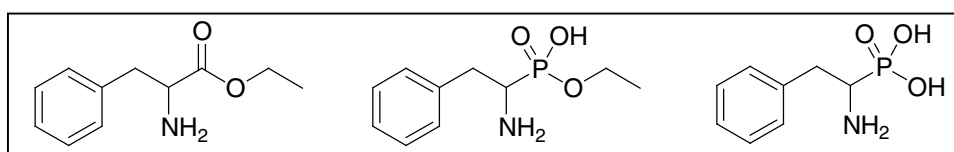
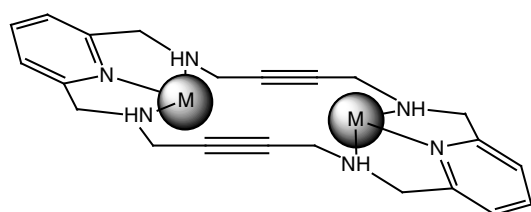
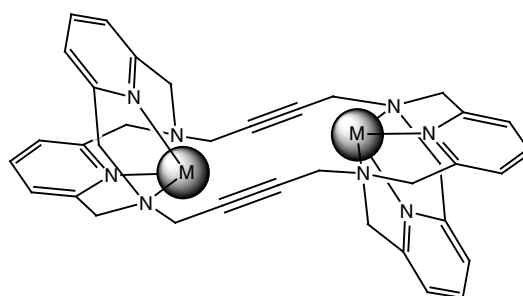


Abb. 4.11: D,L-Phenylalaninethylester und die Phosphatester- bzw. Phosphat-Template

## 5 Zusammenfassung:

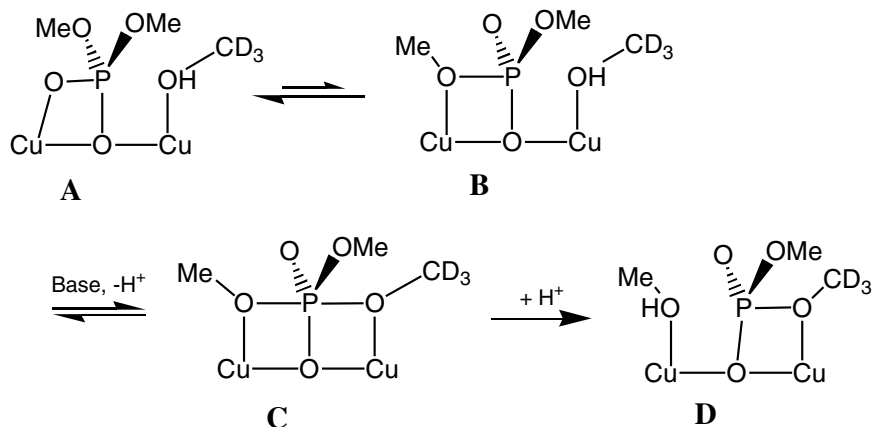
Die Funktionsweise von Enzymen mit zweikernigem aktiven Zentrum in der DNA-Hydrolyse (z. B. Polymerasen) ist noch nicht vollständig geklärt. Funktionelle Modellkomplexe für hydrolytische Metalloenzyme sind neben ihrem Einsatz in der Erforschung von Reaktionsmechanismen als künstliche Restriktionsenzyme z. B. in der Medizin oder Biotechnologie einsetzbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dinucleare Metallkomplexe der beiden makrocyclischen Liganden  $L^1$  und  $L^2$  dargestellt. Diese haben sich aufgrund der Metall-Metallabstände bereits als besonders geeignet erwiesen. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte sowohl kristallographisch als auch durch spektroskopische Methoden. Es wurden eingehende reaktionskinetische Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Komplexe  $L^1M_2$  und  $L^2M_2$  (s. u.) durchgeführt, insbesondere bezüglich der Spaltung von Phosphodiestern. Dabei macht man sich die hohe Affinität der Metallkomplexe gegenüber verbrückenden Substraten zu Nutze.

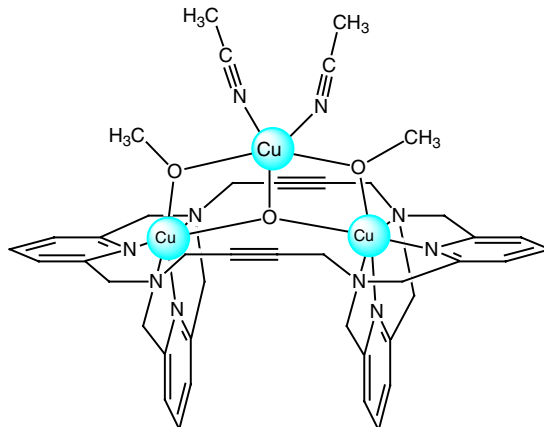
 $L^1M_2$  $L^2M_2$ 

Der Kupfer(II)-Komplex von  $L^2$  stellte sich als der katalytisch aktivste der verschiedenen  $LM_2$ -Komplexe heraus. Seine Aktivität gegenüber unterschiedlichen Substraten wurde untersucht und führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass  $L^2Cu_2$  spezifisch die Umesterung kleiner nichtaktivierter Dialkylphosphate beschleunigt. Der nichtaktivierte Phosphatester Dimethylphosphat wird in Deuteromethanol durch  $L^2Cu_2$  umgeestert. Für die Umesterung von Dimethylphosphat ist dies das erste veröffentlichte Beispiel <sup>[103]</sup>.

Die Ergebnisse unterstützen den Reaktionsmechanismus (s. u.), der in ähnlicher Weise für die Hydrolyse der Phosphodiesterbindung in DNA durch die 3',5'-Exonucleaseeinheit der DNA-Polymerase I vorgeschlagen wird.



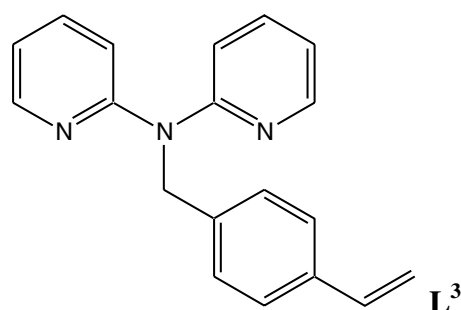
Die Röntgenstruktur  $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$  (**3**) (s. u.) kann als erstes Analogon des Übergangszustandes der Phosphatmesterung dienen, wenn man die  $\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Untereinheit als Phosphatanalogon versteht.



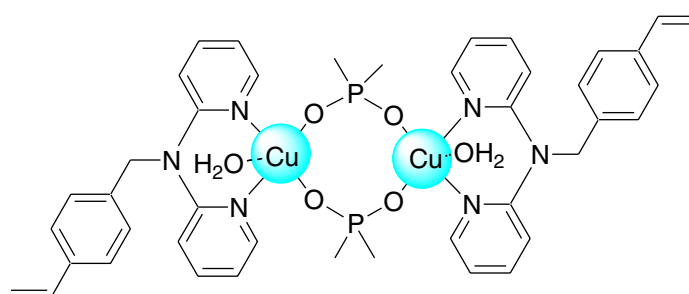
Der Komplex  $\text{L}^2\text{Cu}_2$  kann also als erstes funktionelles Modellsystem für die DNA-Polymerase I und weitere Phosphoryltransferenzymen, die nach analogem Mechanismus arbeiten, betrachtet werden.

Ein weiteres Arbeitsgebiet war die Synthese eines Liganden, der in einem geprägten Polymer verwendbar ist. Die selektiven Bindungsmöglichkeiten geprägter Polymere entstehen dadurch, dass bei der Polymerisation durch ein Templat eine spezifische Reaktionsstasche vorgebildet wird. Durch Variation des Templats kann die Katalyse verschiedener Reaktionen unter Beibehaltung der Monomerbausteine erreicht werden. Andererseits kann auch die Art der Bindungsstelle durch die Wahl eines entsprechenden Monomers variiert werden. Neben der Anwendung des edukt- oder produktgeprägten Polymers zur Katalyse von Reaktionen ist auch die Absorption von Metallen aus Lösungen mit geprägten Polymers technisch interessant.

Zu diesem Zweck wurde der Ligand  $L^3$  (s. u.) synthetisiert. Er konnte kristallin dargestellt werden (5).



Die Fähigkeit des Liganden  $L^3$  stabile Metallkomplexe zu bilden, konnte anhand der Kupfer(II)-Komplexe  $[L^3_2Cu](ClO_4)_2 \cdot C_4H_{10}O$  (6) und  $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$  (8) gezeigt werden. Sie wurden kristallographisch und UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Ebenso konnte eine Möglichkeit der Substratanbindung an unpolymerisierten  $L^3Cu$ -Komplexen anhand der Röntgenstruktur des doppelt substratverbrückten  $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  (7) (s. u.) belegt werden.



Die Polymerisation von  $L^3Cu$ -Komplexen mit einem Copolymer wurden im AK Sellergren, Mainz, erfolgreich durchgeführt. Aus diesen Polymeren können Kupfer(II)-Ionen reversibel mit EDTA entfernt werden, d.h. die Kupfer(II)-Ionen sind auch in Polymerform sterisch zugänglich.

Mit Phosphaten oder Phosponaten als Templat behandelte Polymere können z. B. als Katalysatoren für die Hydrolyse von Estern dienen, da ihre Struktur dem Übergangszustand bzw. Intermediat der Reaktion ähnelt. Darüberhinaus ist auch Katalyse mit produktgeprägten Polymeren möglich, also z. B. bezogen auf (7) bei Reaktionen mit Phosphinaten als Produkt.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Analysenmethoden

- Elementaranalysen:

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

- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie:

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC200 Spektrometer (200.1 MHz) im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg angefertigt. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu den Restwasserstoffsignalen der deuterierten Lösungsmittel (3.35 ppm für  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 7.26 ppm für  $\text{CDCl}_3$ , 1.93 ppm für  $\text{CD}_3\text{CN}$  und 4.72 ppm für  $\text{D}_2\text{O}$ ) angegeben.

- UV/Vis-Spektroskopie:

Die Elektronenspektren wurden mit dem Dioden-Array UV-VIS Spektrometer Specord S100 (Analytik Jena) aufgenommen. Die Messungen erfolgten in 1cm-Quarzküvetten bei 20 °C.

- Röntgenographische Messungen:

Die Messung der Reflexintensitäten von Komplex  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  (**2**) erfolgte mit einem Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung, parallelem Graphit-Monochromator und Szintillationszähler oder einem Flächenzähler der Firma STOE. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS auf einem VAX-Cluster der Firma Digital Equipment Corporation im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Alle weiteren Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Bruker AXS SMART 1000 Flächenzähler ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ , Graphit Monochromator) im  $\omega$ -Scan. Alle Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe gegen F2 verfeinert.

\* Massenspektroskopie:

Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. J. Gross von der massenspektroskopischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes an folgenden Geräten angefertigt:

ESI: Finnigan TSQ-700 (70 eV)

EI: VG ZAB-2F

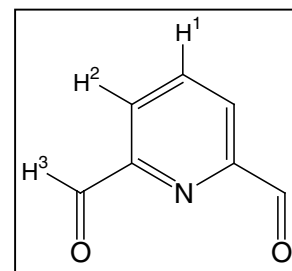
LDI, MALDI, Type: TOF-MS Bruker Biflex

## 5.2 Ausgangsverbindungen

Für die Reaktionen, Synthesen und Messungen wurden käufliche Chemikalien und Lösungsmittel von Fluka, Aldrich oder Riedel-de-Haën eingesetzt. Ihr Reinheitsgrad betrug mindestens 98%. Deuterierte Lösungsmittel für die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen wurden von Deutero bezogen.

### 5.2.1 Darstellung von Pyridin-2,6-dicarbaldehyd

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift <sup>[156]</sup> werden 10 g (72 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin in 160 ml Dioxan gelöst. Nach der Zugabe von 7.95 g (72 mmol) Selendioxid wird die orange bis rötliche Lösung 16 h bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C unter Rühren erhitzt. Das sich als schwarzes Pulver abscheidende elementare Selen wird von dem entstandenen Produkt



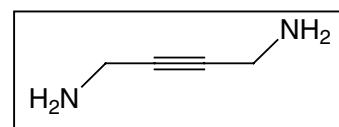
mit Hilfe einer Kieselgel-Flash-Säule (Laufmittel: Ethylacetat) abgetrennt. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Rotationsverdampfer wird der weiße, kristalline Feststoff erhalten, der aus einem Petrolether/Chloroform- Gemisch in einer Ausbeute von 8.69 g (65 mmol, 91 % <sup>[95]</sup>) umkristallisiert werden kann.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm]: 10.15 (s, 2 H, H<sup>3</sup>), 8.16 (m, 2 H, H<sup>2</sup>), 8.06 (m, 1 H, H<sup>1</sup>)

### 5.2.2 Darstellung von 1,4-Diamino-2-butin

Nach der Literaturvorschrift <sup>[157]</sup> werden 114 g (0.68 mol, 2.2 Äq.) Kaliumphthalimid in 500 ml Dimethylformamid suspendiert und langsam mit 30 ml (37.8 g, 0.31 mol) 1,4-Dichlorbutin versetzt.



Diese Mischung wird 7 h bei 70 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit 800 ml Wasser behandelt. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 103 g (0.29 mol, 96 %) 1,4-Diphthalimido-2-butin als hellbraunen Feststoff, der ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird. Diese Stufe ist längere Zeit lagerfähig, sollte jedoch vor der weiteren Umsetzung nochmalig untersucht werden.

Zu einer Suspension von 50 g (0.15 mol) des erhaltenen 1,4- Diphthalimido-2-butin in 150 ml Ethanol werden 14.1 ml Hydrazin-Hydrat (14.1 g, 0.3 mol) vorsichtig zugetropft. Beim anschließenden Refluxieren entsteht eine schwer zu rührende, gallertartige, gelbliche Masse. Nachdem man diese portionsweise mit 300 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und aufgeköcht hat, löst sich die Masse unter Gasentwicklung teilweise wieder auf. Das ungelöste

Phthalhydrazin wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft, mit absolutem Ethanol aufgenommen und erneut eingengt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis das Rohprodukt vollständig von Wasser befreit ist. Der verbleibende, braune Feststoff wird mit wenig absolutem Methanol 30 min unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird das Produkt abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 20.8 g (0.13 mol, 85 %) 1,4-Diamino-2-dihydrochlorid.

Zur Freisetzung des Amins aus dem Hydrochlorid werden 3 g (0.02 mol) 1,4-Diamino-2-butin-dihydrochlorid in 100 ml heißem absoluten Methanol gelöst. Nach Abkühlung gibt man eine Lösung von 2.16 g (0.04 mol) Natriummethylat in 20 ml absoluten Methanol hinzu und erhitzt für 10 min. Die Mischung wird bis zur Trockne eingengt. Durch Versetzen mit absolutem Ethanol und anschließendem Einengen bis zur Trockne wird das Produkt vom Restwasser befreit. Zum Lösen des Amins wird der Rückstand mit Dichlormethan versetzt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das unlösliche Natriumchlorid wird zusammen mit dem MgSO<sub>4</sub> abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der leicht gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 37-39 °C wird in einer Ausbeute von 1.4 g (0.0166 mol, 83 %) <sup>[95]</sup> erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (freies Amin) (300 MHz, D<sub>2</sub>O):

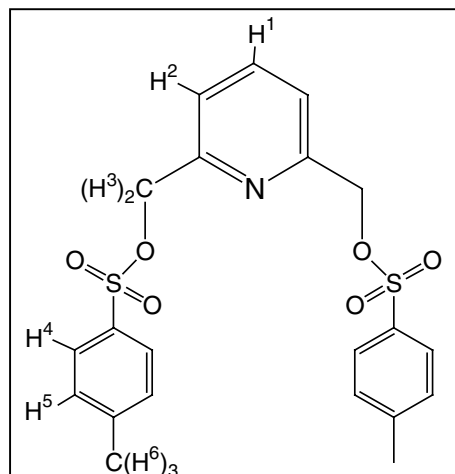
δ[ppm]: 3.19 (s, 4 H)

**<sup>1</sup>H-NMR** (Hydrochlorid) (300 MHz, D<sub>2</sub>O)

δ[ppm]: 3.65 (s, 4H)

### 5.2.3 Darstellung von 2,6-Bis(tosyloxymethyl)pyridin

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Literaturvorschrift <sup>[158]</sup>. Zu einer Lösung von 3.23 g (0.023 mol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin in 35 ml absolutem Tetrahydrofuran werden 5 g (0.063 mol) frisch gemörseretes Kaliumhydroxidpulver zugefügt. Unter Eiskühlung tropft man zu dieser Mischung eine Lösung von 9.8 g (0.051 mol, 2.2 Äq.) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 60 ml absolutem Tetrahydrofuran. Der Reaktionsansatz wird 5 h bei 0 °C und anschließend 12 h



bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Waschlösung und das Filtrat werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Zurück bleiben 8.88 g (0.019 mol, 86 %<sup>[95]</sup>) eines weißen, kristallinen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 122-124 °C, der ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden kann.

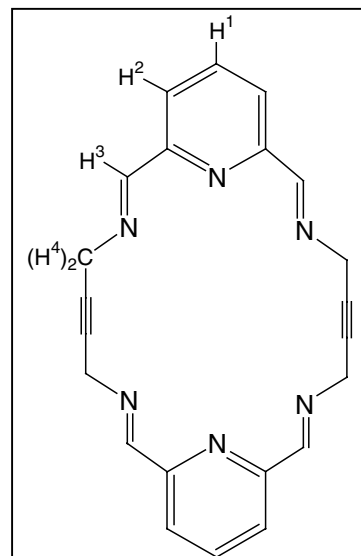
**MS** (70 eV):  $m/z = 447$  ( $M^+$ , 1.7 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$ [ppm]: 7.73 (d, 4 H,  $J_{5-4} = 7.8$  Hz, H<sup>5</sup>), 7.62 (t, 1 H,  $J_{1-2} = 7.8$  Hz, H<sup>1</sup>), 7.26 (d, 6 H,  $J_{2-1/4-5} = 7.8$  Hz, H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>), 4.99 (s, 4 H, H<sup>3</sup>), 2.37 (s, 6 H, H<sup>6</sup>)

### 5.2.4 Darstellung von 3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.110,14]-octacosa-1(27),2,8,10,12,14(28),15,21,23,25-decaen-5,18-diin

Der Literaturvorschrift <sup>[84]</sup> folgend werden (maximale Ansatzgröße) 2.0 g (14.8 mmol) Pyridin-2,6-dicarbaldehyd in 50 ml absolutem Methanol gelöst und unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 1.24 g (14.8 mmol) 1,4-Diamino-2-butin in 10 ml Methanol (abs.) bei Raumtemperatur hinzugegotft. Aus der anfänglich klaren orangen Lösung fällt nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag aus, der nach weiteren 15 min Rühren abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen werden kann. Nach dem Trocknen am Ölpumpenvakuum erhält man das weiße, luftempfindliche Produkt in einer Ausbeute von 4.38 g (12 mmol, 81 %).

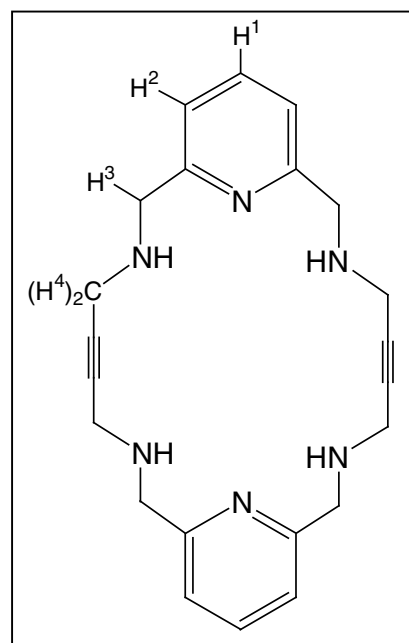


<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm]: 9.11 (s, 4 H, H<sup>3</sup>), 8.1 (d, 4 H, J<sub>2-1</sub> = 7.8 Hz, H<sup>2</sup>), 7.82 (t, 2 H, J<sub>1-2</sub> = 7.8 Hz, H<sup>1</sup>), 4.8 (s, 8 H, H<sup>4</sup>)

### 5.2.5 Darstellung von 3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.110,14]-octacosa-1(27),10,12,14(28),23,25-hexaen-5,18-diin (L<sup>1</sup>)

Entsprechend der Literaturvorschrift <sup>[84]</sup> werden unter heftigem Rühren vorsichtig 3.2 g (0.084 mol) Natriumborhydrid in 150 ml konz. Essigsäure bei 5 °C eingebracht. Anschließend wird eine Suspension von 2.00 g (0.0055 mol) des Makrocyclus aus Kap 5.2.4 in 100 ml Chloroform langsam unter Eiskühlung hinzugegotft. Das Reaktionsgemisch wird langsam mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zugabe von 700 ml Wasser wird der Ansatz viermal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die gesammelten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf 20 ml eingengt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt über eine Flash-Kieselgelsäule mit einem 1:1 Gemisch von Chloroform und Methanol als Laufmittel. Die Flash-Säule ist beendet, sobald das Eluat eine gelbe Farbe annimmt. Nach



dem Einengen am Rotationsverdampfer kristallisiert das Produkt in farblosen, flechtenförmigen Nadeln aus. Zur besseren Handhabung wird es wiederum in 20 ml Chloroform gelöst und in 500 ml Petrolether unter langsamen Rühren ausgefällt, abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.67 g (45 mmol, 81 %)

**Schmelzpunkt:** 182-184 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm]: 7.57 (t, 2 H, J<sub>1-2</sub> = 7.6 Hz, H<sup>1</sup>), 7.15 (d, 4 H, J<sub>2-1</sub> = 7.6 Hz, H<sup>2</sup>), 3.95 (s, 8 H, H<sup>3</sup>), 3.5 (s, 8 H, H<sup>4</sup>), 2.14 (s, 4 H, NH)

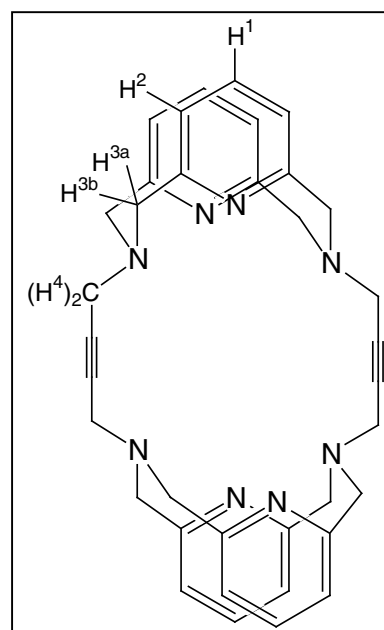
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)

δ[ppm]: 7.67 (t, 2 H, J<sub>1-2</sub> = 7.6 Hz, H<sup>1</sup>), 7.24 (d, 4 H, J<sub>2-1</sub> = 7.9 Hz, H<sup>2</sup>), 3.91 (s, 8 H, H<sup>3</sup>), 3.45 (s, 8 H, H<sup>4</sup>)

**MS** (70 eV): m/z = 374 (M<sup>+</sup>, 14 %)

### 5.2.6 Darstellung von L<sup>2</sup>

In Anlehnung an die Literaturvorschrift <sup>[158]</sup> wird eine Suspension in einer Ansatzgröße von maximal 250 mg (0.67 mmol) L<sup>1</sup>, 0.6 g (0.134 mmol) 2,6-Bis(tosyloxymethyl)pyridin und 5 g (46 mmol) Natriumcarbonat in 100 ml Acetonitril zwei Stunden im Ultraschallbad behandelt und anschließend vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Natriumcarbonat wird abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Die Waschlösung wird mit dem Filtrat vereinigt und auf ein Endvolumen von 50 ml eingengt. Dann werden 20 ml Wasser unter Rühren zugegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Dieser wird



abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Acetonitril und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Möglicherweise kristallisiert L<sup>2</sup> als Dihydrat. Bei einer Temperatur von 220 °C zersetzen sich die Kristalle. <sup>[95]</sup>

**Ausbeute:** 191 mg (0.33 mmol, 49 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ[ppm]: 7.11 (t, 4 H,  $J_{1-2} = 7.6$  Hz, H<sup>1</sup>), 6.80 (d, 8 H,  $J_{2-1} = 7.6$  Hz, H<sup>2</sup>), 4.69 (d, 8 H,  $J_{3a/b-3b/a} = 12.3$  Hz, H<sup>3a/3b</sup>), 3.97 (d, 8 H,  $J_{3b/a-3a/b} = 12.3$  Hz, H<sup>3b/a</sup>), 3.93 (s, 8 H, H<sup>4</sup>)

Wie man anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums erkennen kann, ist durch die starre Konformation der aliphatischen Stickstoffe eine Inversion nicht möglich, so daß die geminalen CH<sub>2</sub>-Protonen chemisch nicht äquivalent sind und als Dubletts erscheinen.

**MS** (MALDI-TOF):  $m/z = 581$  (M+H)<sup>+</sup>,  $736$  (M+DHB)<sup>+</sup>

**UV-Vis**  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, aufgenommen in Chloroform): 260 nm ( $9.6 \times 10^3$ )



### 5.2.7 Darstellung von $[\text{L}^1\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]_2$ (1)

Eine Lösung von 4 mg (0.01 mmol)  $\text{L}^1$  und 4.8 mg (0.02 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 1.5 mL Methanol wird vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen wachsen blaue Kristalle an der Pseudo-Phasengrenze.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in MeOH/MeCN 1:1):

260 nm ( $11 \cdot 10^3$ )

290 nm ( $4.5 \cdot 10^3$ )

654 nm ( $3.2 \cdot 10^2$ )

### 5.2.8 Darstellung von $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ (2)

Eine Lösung von 4 mg (0.01 mmol)  $\text{L}^1$  und 6 mg (0.02 mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 3 mL Methanol wird vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen wachsen farblose Kristalle an der Pseudo-Phasengrenze.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in MeOH/MeCN 1:1,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/L):

215 nm ( $2.4 \cdot 10^3$ )

265 nm ( $1.2 \cdot 10^3$ )

### 5.2.9 Darstellung von Natriumdimethylphosphat

In Anlehnung an die Literaturvorschrift <sup>[159]</sup> werden 14 g (0.1 mol) Trimethylphosphat mit 4 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 80 %iger ethanolischer Lösung gemischt und vier Stunden stehengelassen. Ethanol und Wasser werden mittels Rotationsverdampfer vorsichtig entfernt, das Gemisch neigt zum Schäumen. Nach Zugabe von 15 ml Aceton wird die Suspension zur Trockene eingengt. Das quantitativ erhaltene Natriumdimethylphosphat wird noch einmal mit 2 ml Ethanol im Ultraschall suspendiert und daraufhin als weißes Pulver abzentrifugiert. Nach dem Waschen mit Diethylether und Trocknen im Vakuum wird das Salz im Exsikkator aufbewahrt.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{D}_3\text{COD}$ )

$\delta$ [ppm]: 3.46 (2, 6 H,  $J_{1-2} = 10.8$  Hz, H)

### 5.2.10 Herstellung der Reaktionslösungen für die Kinetiken

Allgemein wurden die Lösungen aus frisch hergestellten Stammlösungen zusammengemischt. Eine typische Reaktion war die von Natriumdimehylphosphat mit dem Komplex  $L^2Cu_2$  als Katalysator in  $d_4$ -Methanol, welche auch bei den anderen Reaktionen jeweils als Vergleich angesetzt wurde. Die Lösung für  $^1H$ -NMR-Kinetiken wurde folgendermaßen hergestellt:

2 mg (0.002 mmol) des kristallinen Komplexes  $L^2Cu_2(NO_3)_4$  werden mittels Ultraschallbad in 300  $\mu$ l  $d_4$ -Methanol gelöst, eine Lösung aus 7.65 mg (0.05 mmol, 25 eq.) NaDMP in 200  $\mu$ l  $d_4$ -Methanol dazugegeben und alles mit  $d_4$ -Methanol auf 1 ml aufgefüllt. Diese Mengen sind für Messungen mit handelsüblichen 5mm-NMR-Rohren gut geeignet.

Bei den Untersuchungen zu dem Einfluß verschiedener Zusätze wurden vor dem Auffüllen auf 1 ml entsprechende Mengen der Lösungen weiterer Substanzen zugegeben.

Soweit nicht anders erwähnt, diente  $d_4$ -Methanol als Lösungsmittel

Verwendetes Natriummethanolat- $D_3$  wurde frisch aus Natrium und  $d_4$ -Methanol hergestellt.

#### 5.2.10.1 Vergleich von Metallkomplexen $L^1M_2$ und $L^2M_2$

Beim Vergleich verschiedener Metallkomplexe miteinander wurden ein Verhältnis von  $L^1M_2$ - bzw.  $L^2M_2$ -Komplex zu Substrat DMP von 1:25 gewählt. Die Metallkomplexe wurden durch Überschichten methanolischer Lösungen von Ligand und Metallsalz in stöchiometrischen Mengen mit Diethylether kristallin gewonnen. Die verwendeten Mengen der Metallkomplexe waren wie folgt:

$L^1Cu_2$ : 1.5 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^1Zn_2$ : 1.5 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^1Co_2$ : 1.5 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2Cu_2$ : 2 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2Mg_2$ : 1.8 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2Zn_2$ : 2 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2Co_2$ : 1.9 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2Fe_2$ : 1.9 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2CuNi$ : 2 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

$L^2Ni_2$ : 2 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

### 5.2.10.2 Vergleich von Substraten

Zu 2 mg (0.002 mmol) des Metallkomplex  $L^2Cu_2(NO_3)_4$  wird eine entsprechende Menge das Substrats gegeben und in 1 mL  $d_4$ -Methanol gelöst. Das Lösen verläuft häufig besser, wenn nicht die einzelnen Substanzen, sondern ihr Gemisch vor der Zugabe des Lösungsmittels vorliegt.

Bei verschiedenen Substraten wurde wegen einer geringeren Löslichkeit ein Verhältnis von Komplex zu Substrat von 1:10 statt 1:25 gewählt. Die verwendeten Mengen der Metallkomplexe waren wie folgt:

DMP: 7.5 mg ( $5 \times 10^{-5}$  mol)

BNPP: 5.4 mg ( $1 \times 10^{-5}$  mol), größere Mengen führten zu einem Niederschlag

DEP: 7.6 mg ( $5 \times 10^{-5}$  mol)

MNPP: 12.5 mg ( $5 \times 10^{-5}$  mol)

DBP: 6 mg ( $2 \times 10^{-5}$  mol), größere Mengen führten zu einem Niederschlag

### 5.2.10.3 Variation von Lösungsmittel, Basen und Säuren

Zu 2 mg ( $2 \times 10^{-6}$  mol) des Metallkomplex  $L^2Cu_2(NO_3)_4$  sowie 7.65 mg ( $5 \times 10^{-5}$  mol, 25 eq.) NaDMP wird 1 ml des Lösungsmittels gegeben. Hierzu dienen  $d_4$ -Methanol, deuteriertes Wasser oder  $d_6$ -Ethanol.

Einer solchen methanolischen Lösung wurde je ein Äquivalent Base in Bezug auf  $L^2Cu_2(NO_3)_4$  zugegeben, um deren Einfluss zu beurteilen. Die verwendeten Mengen waren:

Collidin: 10  $\mu$ l 0.2m Lsg. ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

Pyridin: 10  $\mu$ l 0.2m Lsg. ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

Triethylamin: 10  $\mu$ l 0.2m Lsg. ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

NaOCD<sub>3</sub> : z.B. 20  $\mu$ l ( $4 \times 10^{-7}$  mol), 50  $\mu$ l ( $1 \times 10^{-6}$  mol), 100  $\mu$ l ( $2 \times 10^{-6}$  mol), 200  $\mu$ l ( $2 \times 10^{-6}$  mol) einer frisch hergestellten 0.02 m Lösung. Natürlich wurde erst nach Zugabe des Methanolats auf 1 mL aufgefüllt. HNO<sub>3</sub>: 10  $\mu$ l 0.2m Lsg. ( $2 \times 10^{-6}$  mol)

Zur Bestimmung des Einflusses von Wasserspuren in  $d_4$ -Methanol wurden den methanolischen Reaktionslösungen vor dem Auffüllen auf 1 mL unterschiedliche Mengen

deuteriertes Wasser zugegeben: 8  $\mu\text{l}$  ( $4.4 \times 10^{-4}$  mol) (1 %), 40  $\mu\text{l}$  ( $2.2 \times 10^{-3}$  mol) (5 %), 80  $\mu\text{l}$  ( $4.4 \times 10^{-3}$  mol) (10 %), 200  $\mu\text{l}$  ( $1 \times 10^{-2}$  mol) (25 %).

### 5.2.11 Darstellung von $[\text{L}^2\text{Cu}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ (3)

Durch Überschichten einer türkisen Lösung aus 5.8 mg (0.01 mmol)  $\text{L}^2$  in 1 mL Acetonitril und 11.1 mg (0.03 mol)  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 1 mL Methanol mit Diethylether werden blaugrüne Einkristalle der Verbindung 3 erhalten.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in MeOH/MeCN 1:1,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/L):

207 nm ( $1.7 \cdot 10^3$ )

259 nm ( $1.2 \cdot 10^3$ )

332 nm ( $2.5 \cdot 10^2$ )

### 5.2.12 Darstellung von $[\text{L}^2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2][\text{L}^2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{MeOH}$ (4)

Durch Überschichten einer grünen Lösung aus 5.8 mg (0.01 mmol)  $\text{L}^2$  in 1.5 mL Acetonitril und 2.7 mg (0.02 mol) wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  in 0.5 mL Methanol mit Diethylether werden dunkelgrüne Einkristalle der Verbindung 4 erhalten.

### 5.3 Synthese des Liganden L<sup>3</sup>

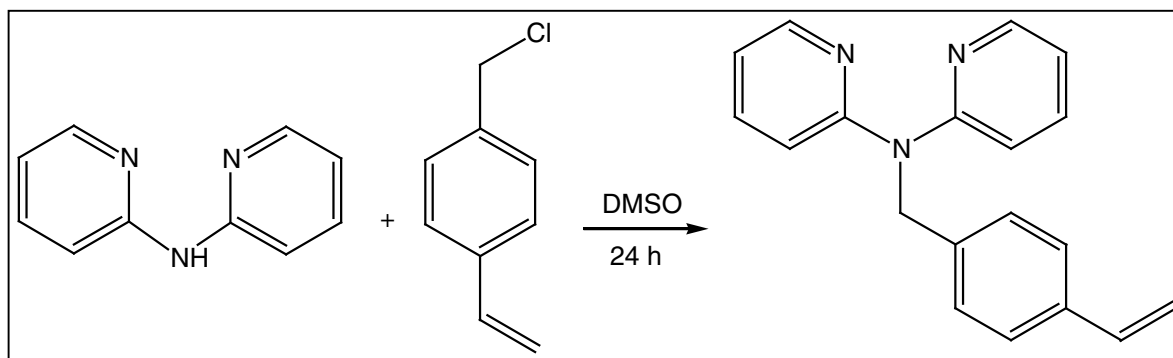


Abb. 5.1: Synthese von Dipyridin-2-yl-(4-vinylbenzyl)-amin L<sup>3</sup>

Die Synthese des Liganden L<sup>3</sup> erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen für N-substituierte Dipyridylamine. <sup>[160,161]</sup>

0,28 g (5 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 ml DMSO suspendiert und mit 0,17 g (1 mmol) N,N-Dipyridylamin versetzt, woraufhin sich die Suspension gelb verfärbt. Nach der Zugabe von 150  $\mu$ l (1 mmol) 4-Vinylbenzylchlorid wird für 24 h bei RT gerührt. Die Vollständigkeit der Reaktion wird per Dünnschichtchromatographie überprüft (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 9:1). Dann werden 5 mL Wasser zugegeben, woraufhin ein beiger Niederschlag ausfällt. Dieser wird mit 3 mL Hexan zum Kochen erhitzt und wieder langsam auf RT abgekühlt. Die Hexanphase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10 mL Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf die Hälfte eingengt. Nach mehreren Tagen bei 0°C entstehen gelbliche Kristalle des Liganden L<sup>3</sup> (5).

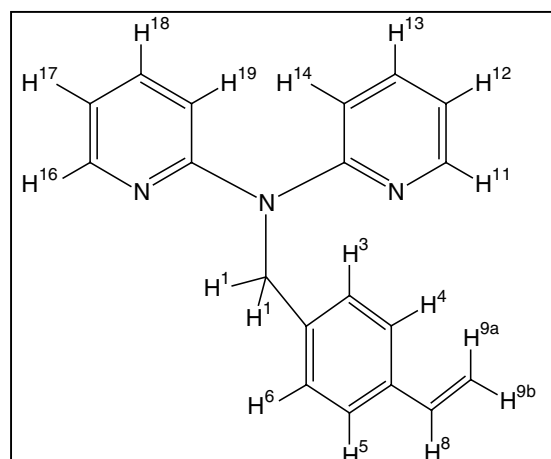
**Ausbeute:** 0.246 g (0.86 mmol, 86 %)

**MS (EI):** m/z = 287.2 (M<sup>+</sup>, 74 %) , 209.2 (Py(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)N<sup>+</sup>, 100 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Die Benennung der Wasserstoffatome erfolgte analog der aus den Röntgenstrukturuntersuchungen.

**$\delta$ [ppm]:** 8.31 (ddd, 2 H,  $J = 4.8$  Hz, H<sup>11</sup>, H<sup>16</sup>),  
7.51 (ddd, 2 H,  $J = 7.75, 1.8$  Hz, H<sup>13</sup>,



H<sup>18</sup>), 7.10-7.40 (m, 6 H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>14</sup>, H<sup>19</sup>), 6.84 (ddd, 2 H,  $J = 7.2, 2.2, 0.9$  Hz, H<sup>12</sup>, H<sup>17</sup>), 6.62 (dd, 1H,  $J = 17.6$  Hz, 10.7 Hz, H<sup>8</sup>), 5.67 (d, 1 H,  $J = 17.5$  Hz, H<sup>9a</sup>), 5.49 (s, 2 H, H<sup>1</sup>), 5.17 (d, 1 H,  $J = 10.7$  Hz, H<sup>9b</sup>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, DMSO-D6)

$\delta$ [ppm]: 8.27 (ddd, 2 H,  $J = 4.9$  Hz, 2.0 Hz, 0.9 Hz, H<sup>16</sup>, H<sup>11</sup>), 7.63 (ddd, 2 H,  $J = 8.4$  Hz, 7.3 Hz, 2.0 Hz, H<sup>13</sup>, H<sup>18</sup>), 7.25-7.40 (m, 4 H, H<sup>3</sup>-H<sup>6</sup>) 7.21 (ddd, 2 H,  $J = 8.3, 0.9$  Hz, H<sup>14</sup>, H<sup>19</sup>), 6.94 (ddd, 2 H,  $J = 7.3, 2.2, 0.9$  Hz, H<sup>12</sup>, H<sup>17</sup>), 6.65 (dd, 1H,  $J = 17.6$  Hz, 10.9 Hz, H<sup>8</sup>), 5.74 (d, 1 H,  $J = 17.5$  Hz, H<sup>9a</sup>), 5.41 (s, 2 H, H<sup>1</sup>), 5.18 (d, 1 H,  $J = 10.9$  Hz, H<sup>9b</sup>).

**UV-Vis:**  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ , aufgenommen in Methanol):

207 nm ( $1.6 \cdot 10^3$ )  
253 nm ( $1.4 \cdot 10^3$ )  
287 nm ( $0.67 \cdot 10^3$  Schulter)  
295 nm ( $0.75 \cdot 10^3$ )  
303nm ( $0.74 \cdot 10^3$ )

$\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in  $M^{-1}cm^{-1}$ , aufgenommen in Ethanol):

257 nm ( $1.4 \cdot 10^3$ )  
274 nm ( $1.2 \cdot 10^3$  Schulter)  
288 nm ( $0.63 \cdot 10^3$  Schulter)  
295 nm ( $0.72 \cdot 10^3$ )  
311 nm ( $0.74 \cdot 10^3$ )

CHN-Analyse: berechnet: C: 79.41 % H: 5.96 % N: 14.62 %  
gefunden: C: 79.27 % H: 6.01 % N: 14.56 %

### 5.3.1 Darstellung von $[\text{L}^3_2\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (6)

Eine Lösung von 8.7 mg (0.03 mmol)  $\text{L}^3$  in 4 mL Acetonitril wird mit 11.1 mg (0.03 mmol)  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 2 ml Ethanol versetzt und vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach zwei Wochen wachsen dünne bräunliche Nadeln an der Pseudo-Phasengrenze.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in MeOH,  $c = 2.5 \cdot 10^{-8}$  Mol/L):

207 nm ( $1.15 \cdot 10^3$ )

253 nm ( $1.01 \cdot 10^3$ )

288 nm ( $0.47 \cdot 10^3$ , Schulter)

296 nm ( $0.52 \cdot 10^3$ )

306 nm ( $0.49 \cdot 10^3$ , Schulter)

### 5.3.2 Darstellung von $[\text{L}^3_2\text{Cu}_2(\mu\text{-P}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (7)

Eine Lösung von 8.7 mg (0.03 mmol)  $\text{L}^3$  in 2 mL Methanol wird mit 7.5 mg (0.03 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 1 ml Methanol, 3 mg (0.03 mmol) Dimethylphosphonsäure sowie 300  $\mu\text{l}$  0.1m (0.3 mmol) Natronlauge versetzt und vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach zwei Wochen wachsen kleine blaue Kristalle an der Pseudo-Phasengrenze.

### 5.3.3 Darstellung von $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})]$ (8)

Durch Überschichten einer grünen Lösung aus 8.7 mg (0.03 mol)  $\text{L}^3$  und 7.5 mg (0.03 mol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 3 mL Acetonitril mit Diethylether werden blaugrüne Einkristalle der Verbindung **8** erhalten.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in Ethanol):

252 nm ( $1.2 \cdot 10^3$ )

287 nm ( $0.6 \cdot 10^3$  Schulter)

295 nm ( $0.72 \cdot 10^3$ )

### 5.3.4 Copolymerisation mit $L^3Cu$ -Komplexen

Die folgenden Experimente wurden im Arbeitskreis Sellergren, Dortmund, durchgeführt<sup>[155]</sup>

#### Copolymerisation mit $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$

Zu 3.6 mg  $[L^3_2Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  (7) werden 0.53 mg des Initiators ABDV und 32,6 mg Divinylbenzol DVB in 40  $\mu$ L Methanol gegeben. Um den Komplex zu lösen, ist die Zugabe von 15  $\mu$ L THF und 25  $\mu$ L DMF vonnöten. Die Lösung wird bei 0 °C für zwei Minuten mit Stickstoff durchspült und dann im Wasserbad bei 40 °C 24 h polymerisiert.

Als Copolymer wurde statt DVB auch Ethylenglycoldimethylacrylat EDMA verwendet.

Die Polymere werden je fünfmal für 30 Minuten mit 1 mL Methanol gewaschen, um die Template zu entfernen.

#### Copolymerisation mit $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$

Zu 1.9 mg  $[L^3Cu(NO_3)_2(MeCN)]$  (8) (4  $\mu$ mol) werden 1 mg des Initiators ABDV und 50.3 mg Divinylbenzol DVB in 40  $\mu$ L Methanol gegeben. Um den Komplex zu lösen, ist die Zugabe von 15  $\mu$ L THF und 25  $\mu$ L DMF vonnöten. Die Lösung wird bei 0 °C für zwei Minuten mit Stickstoff durchspült und dann im Wasserbad bei 50 °C 24 h polymerisiert.

Als Copolymer wurde statt DVB auch Ethylenglycoldimethylacrylat EDMA verwendet.

Die Erhöhung der Temperatur alleine (im Vergleich zu dem Phosphinat-Komplex) reicht nicht zur Polymerisation aus, es muss auch Initiator nachgegeben werden.

#### Absorption von $Cu^{2+}$

Um Kupfer zu entfernen, wurden die blauen Polymere bei 37 °C 24 h mit 100 mM EDTA (pH 7.5) und danach 24 h mit 1 mL Wasser stengelassen. Die Farbe der so behandelten Polymere wechselt zu weiß. Der Kupfergehalt der Lösungen wurde spektrophotometrisch bestimmt.

Die kupferfreien Polymere werden 24 h bei 37 °C mit 1 mL einer 0.1m  $Cu(NO_3)_2$ -Lösung behandelt und dann zum Waschen zweimal 24 h bei 37 °C mit 1 ml Wasser stengelassen. Der Kupfergehalt der entstandenen Lösungen wurde spektrophotometrisch bei bestimmt. Dazu wurden die Lösungen mit einem Überschuss EDTA versetzt, bei 264 nm gemessen und die Extinktion mit der von  $CuEDTA$ -Lösungen bekannten Inhalts verglichen.

Als Substrate wurden Methylacetat und Phenylalaninethylester verwendet.



## 6 Anhang

### 6.1 Strukturparameter der röntgenographisch untersuchten Verbindungen

#### 6.1.1 Strukturparameter von $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$ (1)

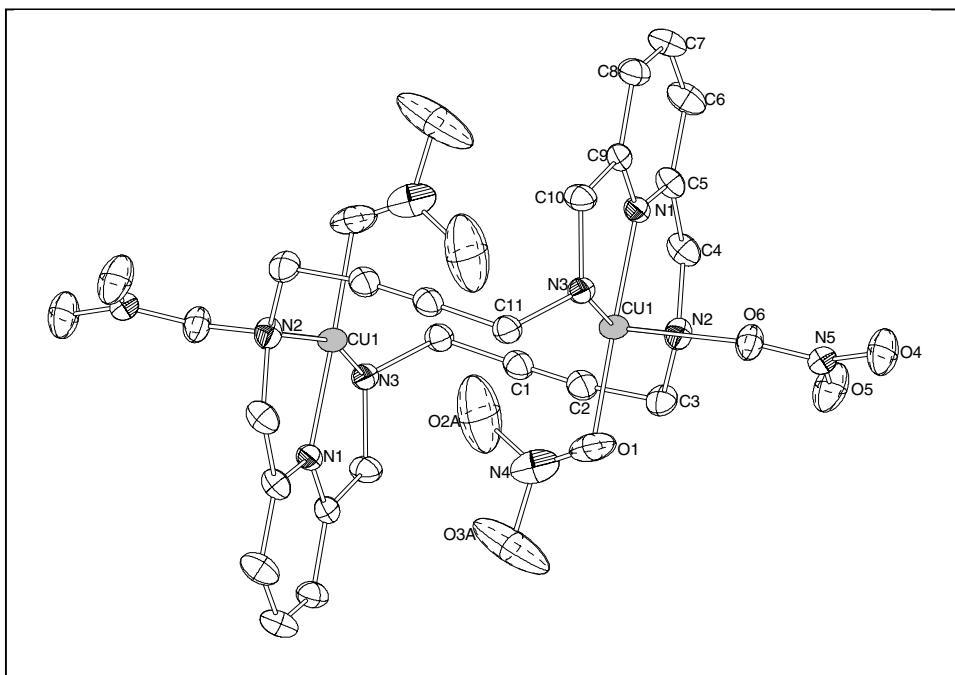


Abb. 6.1: Struktur von Komplex  $[L^1Cu_2(NO_3)_4]$  (1)

Tab. 6.1: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 1.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4467(1)	7288(1)	8527(1)	20(1)	C(1)	7820(3)	12443(3)	9355(2)	24(1)
O(1)	6417(3)	7125(4)	10078(3)	42(1)	C(2)	7959(3)	11126(3)	8939(2)	25(1)
O(2)	6215(7)	9448(5)	10841(4)	101(2)	C(3)	7909(3)	9439(3)	8326(3)	26(1)
O(3)	8395(4)	8481(6)	11948(3)	103(2)	C(4)	4960(4)	9005(4)	6546(3)	27(1)
O(4)	4455(3)	2527(3)	6035(2)	43(1)	C(5)	2976(3)	8216(3)	6150(2)	23(1)
O(5)	6362(3)	5048(3)	6681(3)	45(1)	C(6)	1629(4)	8344(4)	5044(3)	31(1)
O(6)	4227(3)	4480(2)	7361(2)	28(1)	C(7)	-157(4)	7613(4)	4832(3)	31(1)
N(1)	2549(3)	7396(2)	6992(2)	19(1)	C(8)	-568(3)	6752(3)	5705(2)	26(1)
N(2)	6018(3)	8312(3)	7598(2)	23(1)	C(9)	836(3)	6667(3)	6792(2)	21(1)
N(3)	2357(3)	5797(3)	8806(2)	20(1)	C(10)	595(3)	5829(4)	7847(2)	25(1)
N(4)	6956(3)	8237(4)	10856(3)	36(1)	C(11)	2412(3)	5953(3)	10150(2)	22(1)
N(5)	5015(3)	4005(3)	6678(2)	24(1)					

Tab. 6.2: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 1.

Cu(1)-N(1) 1.921(2)	Cu(1)-N(3) 2.054(2)	O(3)-N(4) 1.327(4)	O(6)-N(5) 1.261(3)
Cu(1)-O(1) 1.963(2)	O(1)-N(4) 1.068(4)	O(4)-N(5) 1.232(3)	N(1)-C(9) 1.336(3)
Cu(1)-N(2) 2.047(2)	O(2)-N(4) 1.303(5)	O(5)-N(5) 1.248(3)	N(1)-C(5) 1.341(3)

N(2)-C(4) 1.482(3)	C(1)-C(11)#1 1.465(4)	C(5)-C(6) 1.385(4)	C(9)-C(10) 1.508(3)
N(2)-C(3) 1.489(3)	C(2)-C(3) 1.469(4)	C(6)-C(7) 1.388(4)	C(10)-H(10A) 0.98(4)
N(2)-H(2N) 0.78(3)	C(3)-H(3A) 0.94(3)	C(6)-H(6) 0.92(4)	C(10)-H(10B) 0.96(4)
N(3)-C(11) 1.489(3)	C(3)-H(3B) 0.91(4)	C(7)-C(8) 1.385(4)	C(11)-C(1)#1 1.465(4)
N(3)-C(10) 1.490(3)	C(4)-C(5) 1.501(4)	C(7)-H(7) 0.90(4)	C(11)-H(11A) 0.91(3)
N(3)-H(3N) 0.84(3)	C(4)-H(4A) 0.95(4)	C(8)-C(9) 1.384(3)	C(11)-H(11B) 0.97(4)
C(1)-C(2) 1.185(4)	C(4)-H(4B) 0.89(4)	C(8)-H(8) 0.96(4)	

Tab. 6.3: Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] mit Standardabweichung für Komplex **1**

N(1)-Cu(1)-O(1) 178.75(10)	O(1)-N(4)-O(3) 123.2(4)	C(5)-C(6)-H(6) 119(3)
N(1)-Cu(1)-N(2) 82.33(9)	O(2)-N(4)-O(3) 113.8(4)	C(7)-C(6)-H(6) 123(3)
O(1)-Cu(1)-N(2) 97.84(9)	O(4)-N(5)-O(5) 121.5(2)	C(8)-C(7)-C(6) 120.1(2)
N(1)-Cu(1)-N(3) 82.31(8)	O(4)-N(5)-O(6) 119.6(2)	C(8)-C(7)-H(7) 118(2)
O(1)-Cu(1)-N(3) 97.24(9)	O(5)-N(5)-O(6) 118.9(2)	C(6)-C(7)-H(7) 122(2)
N(2)-Cu(1)-N(3) 160.14(9)	C(2)-C(1)-C(11)#1 178.3(3)	C(9)-C(8)-C(7) 118.5(2)
N(4)-O(1)-Cu(1) 112.7(2)	C(1)-C(2)-C(3) 173.4(3)	C(9)-C(8)-H(8) 119(2)
C(9)-N(1)-C(5) 121.8(2)	C(2)-C(3)-N(2) 111.0(2)	C(7)-C(8)-H(8) 122(2)
C(9)-N(1)-Cu(1) 119.68(16)	C(2)-C(3)-H(3A) 111(2)	N(1)-C(9)-C(8) 120.7(2)
C(5)-N(1)-Cu(1) 118.55(17)	N(2)-C(3)-H(3A) 109(2)	N(1)-C(9)-C(10) 114.9(2)
C(4)-N(2)-C(3) 112.0(2)	C(2)-C(3)-H(3B) 111(2)	C(8)-C(9)-C(10) 124.4(2)
C(4)-N(2)-Cu(1) 109.89(16)	N(2)-C(3)-H(3B) 106(2)	N(3)-C(10)-C(9) 111.0(2)
C(3)-N(2)-Cu(1) 122.38(17)	H(3A)-C(3)-H(3B) 109(3)	N(3)-C(10)-H(10A) 107(2)
C(4)-N(2)-H(2N) 110(2)	N(2)-C(4)-C(5) 110.7(2)	C(9)-C(10)-H(10A) 112(2)
C(3)-N(2)-H(2N) 107(2)	N(2)-C(4)-H(4A) 110(2)	N(3)-C(10)-H(10B) 106(2)
Cu(1)-N(2)-H(2N) 94(2)	C(5)-C(4)-H(4A) 105(2)	C(9)-C(10)-H(10B) 110(2)
C(11)-N(3)-C(10) 111.95(19)	N(2)-C(4)-H(4B) 109(2)	H(10A)-C(10)-H(10B) 111(3)
C(11)-N(3)-Cu(1) 119.38(15)	C(5)-C(4)-H(4B) 110(2)	C(1)#1-C(11)-N(3) 112.1(2)
C(10)-N(3)-Cu(1) 111.06(15)	H(4A)-C(4)-H(4B) 112(3)	C(1)#1-C(11)-H(11A) 110.7(19)
C(11)-N(3)-H(3N) 107(2)	N(1)-C(5)-C(6) 120.2(2)	N(3)-C(11)-H(11A) 108.3(19)
C(10)-N(3)-H(3N) 105(2)	N(1)-C(5)-C(4) 114.8(2)	C(1)#1-C(11)-H(11B) 108(2)
Cu(1)-N(3)-H(3N) 101(2)	C(6)-C(5)-C(4) 125.0(2)	N(3)-C(11)-H(11B) 112(2)
O(1)-N(4)-O(2) 122.9(3)	C(5)-C(6)-C(7) 118.7(2)	H(11A)-C(11)-H(11B) 105(3)

Tab. 6.4: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex **1**

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu(1)	16(1)	27(1)	19(1)	8(1)	7(1)	8(1)
O(1)	32(1)	60(2)	45(1)	31(1)	15(1)	26(1)
O(2)	164(4)	53(2)	84(3)	-5(2)	66(3)	17(2)
O(3)	51(2)	166(4)	35(2)	27(2)	-2(1)	-41(2)
O(4)	54(1)	26(1)	49(1)	-4(1)	24(1)	12(1)
O(5)	39(1)	37(1)	68(2)	5(1)	38(1)	7(1)
O(6)	26(1)	27(1)	32(1)	1(1)	16(1)	7(1)
N(1)	19(1)	20(1)	16(1)	4(1)	6(1)	6(1)
N(2)	21(1)	20(1)	26(1)	1(1)	10(1)	4(1)
N(3)	19(1)	24(1)	19(1)	6(1)	8(1)	9(1)
N(4)	27(1)	45(2)	51(2)	36(1)	23(1)	12(1)
N(5)	24(1)	25(1)	23(1)	6(1)	8(1)	11(1)

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C(1)	19(1)	29(1)	21(1)	4(1)	8(1)	4(1)
C(2)	18(1)	30(1)	24(1)	3(1)	8(1)	3(1)
C(3)	18(1)	27(1)	31(1)	3(1)	10(1)	4(1)
C(4)	26(1)	29(1)	21(1)	6(1)	9(1)	1(1)
C(5)	24(1)	22(1)	19(1)	2(1)	7(1)	2(1)
C(6)	32(1)	33(1)	21(1)	10(1)	6(1)	2(1)
C(7)	27(1)	36(1)	21(1)	8(1)	0(1)	7(1)
C(8)	20(1)	32(1)	22(1)	4(1)	4(1)	7(1)
C(9)	20(1)	22(1)	17(1)	1(1)	6(1)	6(1)
C(10)	18(1)	35(1)	21(1)	8(1)	7(1)	7(1)
C(11)	22(1)	28(1)	20(1)	8(1)	10(1)	9(1)

Tab. 6.5: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex **1**

	x	y	z	U(eq)
H(2N)	6060(40)	7440(40)	7300(30)	21(7)
H(3N)	2430(40)	4830(40)	8570(30)	17(7)
H(3A)	8490(40)	9520(40)	7750(30)	24(8)
H(3B)	8460(50)	8920(50)	8940(40)	35(9)
H(4A)	5190(50)	10190(50)	6870(40)	42(10)
H(4B)	5250(50)	8800(50)	5860(40)	35(9)
H(6)	1950(50)	8960(50)	4510(40)	43(10)

	x	y	z	U(eq)
H(7)	-1070(50)	7690(50)	4140(40)	38(9)
H(8)	-1780(50)	6190(40)	5570(30)	31(8)
H(10A)	-180(50)	4660(50)	7490(30)	33(9)
H(10B)	130(50)	6470(50)	8340(40)	34(9)
H(11A)	3480(40)	5850(40)	10680(30)	16(7)
H(11B)	1500(50)	5030(40)	10190(30)	29(8)

### 6.1.2 Strukturparameter von $[L^1Zn_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ (2)

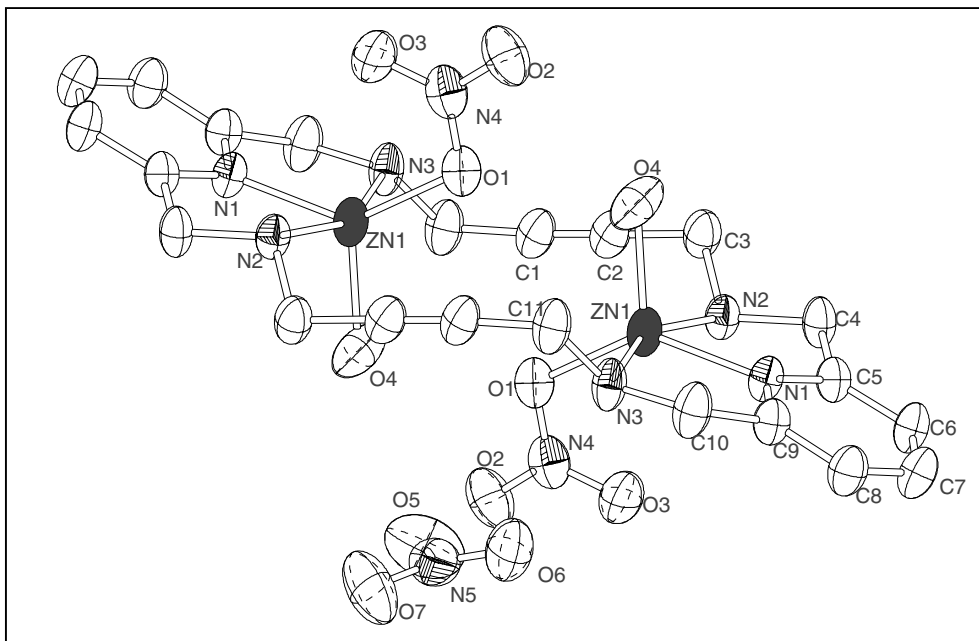


Abb. 6.2: Struktur des Komplexations  $[L^1Zn_2(NO_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$  (2)

Tab. 6.6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex 2.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Zn1	0.61279(6)	0.32510(3)	0.00085(3)	0.03976(2)	C9	0.6808(5)	0.1141(3)	0.0724(3)	0.0394(9)
N1	0.7057(4)	0.1775(2)	0.0068(2)	0.0367(7)	C10	0.6246(6)	0.1671(3)	0.1491(3)	0.0485(1)
N2	0.6816(4)	0.3142(2)	-0.1304(2)	0.0369(7)	C11	0.5761(6)	0.3431(3)	0.2010(3)	0.0464(1)
N3	0.5449(5)	0.2698(2)	0.1244(2)	0.0414(8)	N4	0.2893(5)	0.3311(3)	-0.0930(2)	0.0465(8)
C1	0.4643(6)	0.4329(3)	0.1866(3)	0.0430(1)	O1	0.3914(4)	0.3941(2)	-0.04449(19)	0.0458(7)
C2	0.6329(6)	0.4971(3)	-0.1744(3)	0.0430(1)	O2	0.1542(4)	0.3657(3)	-0.1317(2)	0.0624(9)
C3	0.7540(6)	0.4120(3)	-0.1598(3)	0.0451(1)	O3	0.3320(4)	0.2397(2)	-0.0975(3)	0.0641(9)
C4	0.7975(5)	0.2243(3)	-0.1274(3)	0.0417(9)	O4	0.7890(5)	0.4234(2)	0.0506(2)	0.0692(1)
C5	0.7637(5)	0.1417(3)	-0.0633(3)	0.0364(8)	N5	0.0983(5)	0.2692(3)	0.1346(3)	0.0576(1)
C6	0.7958(5)	0.0359(3)	-0.0708(3)	0.0443(1)	O5	0.0800(6)	0.3158(4)	0.0628(3)	0.0989(2)
C7	0.7695(6)	-0.0304(3)	-0.0034(3)	0.0497(1)	O6	0.2155(5)	0.2074(3)	0.1556(3)	0.0747(1)
C8	0.7111(6)	0.0076(3)	0.0691(3)	0.0455(1)	O7	0.0033(5)	0.2864(4)	0.1867(3)	0.0918(1)

Tab. 6.7: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 2.

Zn1 - O4	1.953(4)	N2 - C4	1.487(5)	C2 - C3	1.461(6)	N4 - O3	1.224(4)
Zn1 - O1	2.018(3)	N2 - C3	1.490(5)	C4 - C5	1.503(5)	N4 - O2	1.233(4)
Zn1 - N1	2.028(3)	N3 - C10	1.480(5)	C5 - C6	1.384(5)	N4 - O1	1.287(5)
Zn1 - N3	2.194(3)	N3 - C11	1.483(5)	C6 - C7	1.386(6)	N5 - O5	1.232(5)
Zn1 - N2	2.200(3)	C1 - C2	1.188(6)	C7 - C8	1.384(6)	N5 - O6	1.238(5)
N1 - C9	1.337(5)	C1 - C11	1.459(5)	C8 - C9	1.383(5)	N5 - O7	1.243(5)
N1 - C5	1.341(5)	C2 - C1	1.188(6)	C9 - C10	1.507(5)		

Tab. 6.8: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für Komplex 2

O4 - Zn1 - O1	113.77(1)	O1 - Zn1 - N1	136.66(1)	O1 - Zn1 - N3	93.99(1)	O4 - Zn1 - N2	95.19(1)
O4 - Zn1 - N1	109.56(1)	O4 - Zn1 - N3	99.64(1)	N1 - Zn1 - N3	79.67(1)	O1 - Zn1 - N2	95.28(1)

N1 - Zn1 - N2	79.58(1)	C10 - N3 - Zn1	109.2(2)	C5 - C6 - C7	118.3(4)	O3 - N4 - O1	117.8(4)
N3 - Zn1 - N2	157.60(1)	C11 - N3 - Zn1	116.5(3)	C8 - C7 - C6	121.0(4)	O2 - N4 - O1	118.5(4)
C9 - N1 - C5	121.9(3)	C2 - C1 - C11	176.9(5)	C9 - C8 - C7	117.9(4)	N4 - O1 - Zn1	111.5(2)
C9 - N1 - Zn1	118.9(2)	C1 - C2 - C3	179.2(4)	N1 - C9 - C8	120.8(4)	O5 - N5 - O6	119.3(5)
C5 - N1 - Zn1	118.2(2)	C2 - C3 - N2	111.5(3)	N1 - C9 - C10	115.5(3)	O5 - N5 - O7	120.5(5)
C4 - N2 - C3	111.3(3)	N2 - C4 - C5	111.1(3)	C8 - C9 - C10	123.7(4)	O6 - N5 - O7	120.1(5)
C4 - N2 - Zn1	107.5(2)	N1 - C5 - C6	120.2(4)	N3 - C10 - C9	112.8(3)		
C3 - N2 - Zn1	114.5(2)	N1 - C5 - C4	115.2(3)	C1 - C11 - N3	111.8(4)		
C10 - N3 - C11	111.0(3)	C6 - C5 - C4	124.5(4)	O3 - N4 - O2	123.7(4)		

Tab. 6.9: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex 2

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Zn1	0.0492(3)	0.0378(3)	0.0347(3)	0.0012(2)	0.01405(2)	0.0126(2)
N1	0.0477(2)	0.0305(1)	0.0339(2)	0.0006(1)	0.0131(1)	0.0083(1)
N2	0.0447(2)	0.0331(2)	0.0366(2)	0.0024(1)	0.0167(1)	0.0076(1)
N3	0.057(2)	0.0401(2)	0.0318(2)	0.0038(1)	0.0203(2)	0.0155(2)
C1	0.064(3)	0.036(2)	0.037(2)	0.0022(2)	0.027(2)	0.0053(2)
C2	0.060(3)	0.038(2)	0.037(2)	0.0009(2)	0.024(2)	0.0022(2)
C3	0.055(3)	0.037(2)	0.050(2)	0.0039(2)	0.027(2)	0.0067(2)
C4	0.050(3)	0.041(2)	0.040(2)	0.0031(2)	0.0215(2)	0.0148(2)
C5	0.040(2)	0.0379(2)	0.033(2)	-0.0005(2)	0.0108(2)	0.0087(2)
C6	0.057(3)	0.037(2)	0.042(2)	-0.0057(2)	0.016(2)	0.0116(2)
C7	0.066(3)	0.032(2)	0.052(3)	-0.0002(2)	0.013(2)	0.0105(2)
C8	0.058(3)	0.038(2)	0.042(2)	0.0051(2)	0.014(2)	0.0099(2)
C9	0.046(2)	0.038(2)	0.036(2)	0.0008(2)	0.0120(2)	0.0081(2)
C10	0.071(3)	0.041(2)	0.039(2)	0.0065(2)	0.024(2)	0.016(2)
C11	0.066(3)	0.046(2)	0.032(2)	0.0009(2)	0.0199(2)	0.015(2)
N4	0.051(2)	0.057(2)	0.0355(2)	0.0094(2)	0.0167(2)	0.0126(2)
O1	0.0479(2)	0.0471(2)	0.0436(2)	0.0017(1)	0.0117(1)	0.0117(1)
O2	0.047(2)	0.089(2)	0.0491(2)	0.0065(2)	0.0042(1)	0.0192(2)
O3	0.066(2)	0.0444(2)	0.081(2)	-0.0030(2)	0.0109(2)	0.0088(2)
O4	0.092(3)	0.0402(2)	0.069(2)	-0.0101(2)	0.0028(2)	0.0004(2)
N5	0.058(3)	0.066(3)	0.050(2)	-0.011(2)	0.015(2)	-0.008(2)
O5	0.088(3)	0.142(4)	0.064(3)	0.032(3)	0.011(2)	-0.019(3)
O6	0.088(3)	0.066(2)	0.076(3)	-0.0082(19)	0.030(2)	0.014(2)
O7	0.066(3)	0.147(4)	0.067(3)	-0.010(3)	0.027(2)	0.025(3)

Tab. 6.10: Koordinaten der Wasserstoffatome und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für Komplex 2.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H2N	0.5882	0.2990	-0.1713	0.044	H7	0.7914	-0.1016	-0.0069	0.060
H3N	0.4336	0.2580	0.1115	0.050	H8	0.6927	-0.0369	0.1142	0.055
H3A	0.8488	0.4330	-0.1148	0.054	H10A	0.5467	0.1218	0.1708	0.058
H3B	0.7925	0.3984	-0.2146	0.054	H10B	0.7196	0.1772	0.1972	0.058
H4A	0.9107	0.2489	-0.1093	0.050	H11A	0.5619	0.3062	0.2543	0.056
H4B	0.7855	0.1941	-0.1864	0.050	H11B	0.6898	0.3677	0.2103	0.056
H6	0.8340	0.0101	-0.1198	0.053					

### 6.1.3 Strukturparameter von $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_3$ (3)

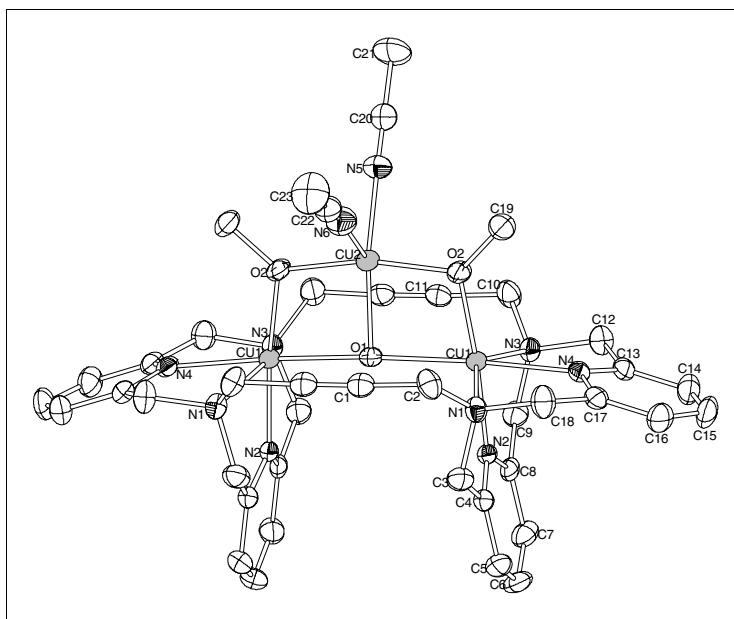


Abb. 6.3: Struktur des Komplexkations  $[L^2Cu_3(\mu-OH)(\mu-CH_3O)_2(CH_3CN)_2]^{3+}$  (3)

Tab. 6.11: Atomkoordinaten [ $\times 10^3$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 3

	x	y	z	Ueq		x	y	z	Ueq
Cu(1)	2564(1)	1325(1)	10023(1)	21(1)	C(1)	859(2)	2175(2)	9576(2)	26(1)
Cu(2)	2681(1)	2500	8633(1)	31(1)	C(2)	822(2)	1386(2)	9533(3)	30(1)
N(1)	1334(1)	1024(2)	10140(2)	24(1)	C(3)	1192(2)	1229(2)	11087(2)	29(1)
N(2)	2467(1)	1262(1)	11326(2)	21(1)	C(4)	1824(2)	1162(2)	11692(2)	24(1)
N(3)	3732(1)	1038(1)	10405(2)	23(1)	C(5)	1755(2)	1031(2)	12604(2)	31(1)
N(4)	2545(1)	163(2)	10147(2)	23(1)	C(6)	2354(2)	1002(2)	13129(3)	37(1)
N(5)	3378(2)	2500	7606(3)	34(1)	C(7)	3012(2)	1063(2)	12743(2)	31(1)
N(6)	1760(2)	2500	7626(3)	38(1)	C(8)	3058(2)	1187(2)	11827(2)	23(1)
N(7)	1207(5)	2500	4535(5)	102(3)	C(9)	3757(2)	1269(2)	11354(2)	28(1)
Cl(1A)	4115(1)	2500	3832(1)	35(1)	C(10)	4302(2)	1387(2)	9871(3)	31(1)
O(3A)	3460(3)	2500	4324(3)	69(2)	C(11)	4265(2)	2177(2)	9889(2)	27(1)
Cl(1B)	4466(8)	2500	3585(9)	55(5)	C(12)	3821(2)	243(2)	10296(3)	30(1)
O(3B)	5142(8)	2500	3162(14)	56(12)	C(13)	3142(2)	-178(2)	10387(2)	24(1)
O(1)	2489(2)	2500	9943(2)	25(1)	C(14)	3137(2)	-896(2)	10667(3)	34(1)
O(2)	2691(2)	1475(1)	8790(2)	39(1)	C(15)	2509(2)	-1263(2)	10695(3)	39(1)
O(4)	3942(2)	2500	2905(2)	48(1)	C(16)	1886(2)	-902(2)	10487(3)	35(1)
O(5)	4462(2)	1858(2)	4089(2)	73(1)	C(17)	1922(2)	-185(2)	10229(2)	26(1)
Cl(2)	4983(1)	374(1)	7515(1)	31(1)	C(18)	1272(2)	238(2)	9984(3)	35(1)
O(6)	4707(2)	-66(2)	8216(2)	54(1)	C(19)	2670(3)	940(2)	8114(3)	49(1)
O(7A)	5640(3)	678(3)	7752(3)	84(2)	C(20)	3797(3)	2500	7075(4)	33(1)
O(8A)	5118(4)	-59(3)	6773(3)	116(3)	C(21)	4346(4)	2500	6385(5)	59(2)
O(9A)	4510(3)	920(4)	7301(6)	162(4)	C(22)	1264(3)	2500	7213(3)	33(1)
O(9B)	5158(9)	1040(6)	7902(9)	56(6)	C(23)	615(3)	2500	6679(5)	59(2)
O(7B)	5596(7)	65(9)	7169(11)	69(7)	C(24)	905(4)	2500	3887(6)	71(2)
O(8B)	4490(7)	472(9)	6856(8)	50(5)	C(25)	504(4)	2500	3036(6)	90(3)

Tab. 6.12: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 3

Cu(1)-O(2)	1.872(2)	N(6)-C(22)	1.121(6)	C(2)-H(2B)	0.98(4)	C(15)-C(16)	1.385(6)
Cu(1)-N(2)	1.952(3)	N(7)-C(24)	1.122(1)	C(3)-C(4)	1.500(5)	C(15)-H(15)	0.84(5)
Cu(1)-N(4)	2.147(3)	Cl(1A)-O(5)	1.405(3)	C(3)-H(3A)	0.98(4)	C(16)-C(17)	1.377(5)
Cu(1)-O(1)	2.1718(5)	Cl(1A)-O(5)#1	1.405(3)	C(3)-H(3B)	0.98(4)	C(16)-H(16)	0.92(4)
Cu(1)-N(3)	2.337(3)	Cl(1A)-O(4)	1.418(4)	C(4)-C(5)	1.385(5)	C(17)-C(18)	1.498(5)
Cu(1)-N(1)	2.393(3)	Cl(1A)-O(3A)	1.437(5)	C(5)-C(6)	1.376(6)	C(18)-H(18A)	0.91(4)
Cu(1)-Cu(2)	3.0021(6)	Cl(1B)-O(5)	1.400(8)	C(5)-H(5)	0.88(3)	C(18)-H(18)	1.00(5)
Cu(2)-O(2)	1.902(2)	Cl(1B)-O(5)#1	1.400(8)	C(6)-C(7)	1.371(6)	C(19)-H(19A)	0.9800
Cu(2)-O(2)#1	1.902(2)	Cl(1B)-O(4)	1.415(1)	C(6)-H(6)	0.87(4)	C(19)-H(19B)	0.9800
Cu(2)-O(1)	1.984(3)	Cl(1B)-O(3B)	1.423(1)	C(7)-C(8)	1.387(5)	C(19)-H(19C)	0.9800
Cu(2)-N(5)	2.017(4)	O(3B)-C(25)#2	1.91(2)	C(7)-H(7)	0.91(4)	C(20)-C(21)	1.458(7)
Cu(2)-N(6)	2.296(5)	O(1)-Cu(1)#1	2.1718(5)	C(8)-C(9)	1.503(5)	C(21)-H(21A)	0.9800
Cu(2)-Cu(1)#1	3.0021(6)	O(1)-H(1)	0.76(9)	C(9)-H(9B)	0.96(4)	C(21)-H(21B)	0.9800
N(1)-C(18)	1.471(5)	O(2)-C(19)	1.409(4)	C(9)-H(9A)	0.90(4)	C(21)-H(21C)	0.9800
N(1)-C(2)	1.481(5)	Cl(2)-O(8B)	1.365(9)	C(10)-C(11)	1.457(5)	C(22)-C(23)	1.460(8)
N(1)-C(3)	1.484(4)	Cl(2)-O(9A)	1.382(5)	C(10)-H(10A)	0.98(4)	C(23)-H(23A)	0.9800
N(2)-C(4)	1.343(4)	Cl(2)-O(8A)	1.386(4)	C(10)-H(10C)	0.92(4)	C(23)-H(23B)	0.9800
N(2)-C(8)	1.349(4)	Cl(2)-O(7B)	1.388(9)	C(11)-C(11)#1	1.189(7)	C(23)-H(23C)	0.9800
N(3)-C(9)	1.478(4)	Cl(2)-O(9B)	1.395(9)	C(12)-C(13)	1.504(5)	C(24)-C(25)	1.476(12)
N(3)-C(12)	1.481(4)	Cl(2)-O(7A)	1.406(4)	C(12)-H(12A)	0.96(4)	C(25)-H(25A)	0.9800
N(3)-C(10)	1.482(4)	Cl(2)-O(6)	1.420(3)	C(12)-H(12B)	0.92(4)	C(25)-H(25B)	0.9800
N(4)-C(13)	1.339(4)	C(1)-C(1)#1	1.197(7)	C(13)-C(14)	1.387(5)	C(25)-H(25C)	0.9800
N(4)-C(17)	1.344(4)	C(1)-C(2)	1.457(5)	C(14)-C(15)	1.365(5)		
N(5)-C(20)	1.118(6)	C(2)-H(2A)	0.91(4)	C(14)-H(14)	0.93(4)		

Tab. 6.13: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für Komplex 3

O(2)-Cu(1)-N(2)	174.52(1)	O(2)-Cu(2)-Cu(1)#1	129.15(8)	O(5)#1-Cl(1B)-O(3B)	104.0(8)
O(2)-Cu(1)-N(4)	103.49(1)	O(2)#1-Cu(2)-Cu(1)#1	36.95(7)	O(4)-Cl(1B)-O(3B)	108.0(1)
N(2)-Cu(1)-N(4)	81.62(1)	O(1)-Cu(2)-Cu(1)#1	46.287(1)	Cl(1B)-O(3B)-C(25)#2	137.3(1)
O(2)-Cu(1)-O(1)	78.91(1)	N(5)-Cu(2)-Cu(1)#1	124.80(6)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	92.40(9)
N(2)-Cu(1)-O(1)	96.15(1)	N(6)-Cu(2)-Cu(1)#1	113.22(7)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)#1	92.40(9)
N(4)-Cu(1)-O(1)	174.94(1)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(1)#1	92.24(2)	Cu(1)-O(1)-Cu(1)#1	170.20(2)
O(2)-Cu(1)-N(3)	98.68(1)	C(18)-N(1)-C(2)	107.1(3)	Cu(2)-O(1)-H(1)	107(7)
N(2)-Cu(1)-N(3)	80.45(1)	C(18)-N(1)-C(3)	112.7(3)	Cu(1)-O(1)-H(1)	93.4(5)
N(4)-Cu(1)-N(3)	76.71(1)	C(2)-N(1)-C(3)	110.3(3)	Cu(1)#1-O(1)-H(1)	93.4(5)
O(1)-Cu(1)-N(3)	107.48(1)	C(18)-N(1)-Cu(1)	107.0(2)	C(19)-O(2)-Cu(1)	126.5(2)
O(2)-Cu(1)-N(1)	103.28(1)	C(2)-N(1)-Cu(1)	119.0(2)	C(19)-O(2)-Cu(2)	127.2(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.78(1)	C(3)-N(1)-Cu(1)	100.71(2)	Cu(1)-O(2)-Cu(2)	105.40(1)
N(4)-Cu(1)-N(1)	75.34(1)	C(4)-N(2)-C(8)	120.6(3)	Cl(1B)-O(4)-Cl(1A)	31.0(6)
O(1)-Cu(1)-N(1)	99.83(1)	C(4)-N(2)-Cu(1)	119.8(2)	Cl(1B)-O(5)-Cl(1A)	31.3(6)
N(3)-Cu(1)-N(1)	147.70(1)	C(8)-N(2)-Cu(1)	118.5(2)	O(8B)-Cl(2)-O(9A)	45.3(6)
O(2)-Cu(1)-Cu(2)	37.65(7)	C(9)-N(3)-C(12)	112.6(3)	O(8B)-Cl(2)-O(8A)	68.1(6)
N(2)-Cu(1)-Cu(2)	137.26(8)	C(9)-N(3)-C(10)	111.4(3)	O(9A)-Cl(2)-O(8A)	110.7(5)
N(4)-Cu(1)-Cu(2)	141.12(7)	C(12)-N(3)-C(10)	106.7(3)	O(8B)-Cl(2)-O(7B)	110.8(8)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	41.32(9)	C(9)-N(3)-Cu(1)	101.4(2)	O(9A)-Cl(2)-O(7B)	138.7(7)
N(3)-Cu(1)-Cu(2)	105.13(7)	C(12)-N(3)-Cu(1)	107.7(2)	O(8A)-Cl(2)-O(7B)	46.8(7)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	106.75(7)	C(10)-N(3)-Cu(1)	117.1(2)	O(8B)-Cl(2)-O(9B)	110.0(8)
O(2)-Cu(2)-O(2)#1	165.85(2)	C(13)-N(4)-C(17)	119.2(3)	O(9A)-Cl(2)-O(9B)	67.0(7)
O(2)-Cu(2)-O(1)	83.17(7)	C(13)-N(4)-Cu(1)	118.4(2)	O(8A)-Cl(2)-O(9B)	142.4(6)
O(2)#1-Cu(2)-O(1)	83.17(7)	C(17)-N(4)-Cu(1)	119.8(2)	O(7B)-Cl(2)-O(9B)	108.5(8)
O(2)-Cu(2)-N(5)	94.97(8)	C(20)-N(5)-Cu(2)	175.7(4)	O(8B)-Cl(2)-O(7A)	136.8(6)
O(2)#1-Cu(2)-N(5)	94.97(8)	C(22)-N(6)-Cu(2)	172.5(4)	O(9A)-Cl(2)-O(7A)	109.7(4)
O(1)-Cu(2)-N(5)	149.89(2)	O(5)-Cl(1A)-O(5)#1	114.5(3)	O(8A)-Cl(2)-O(7A)	105.6(3)
O(2)-Cu(2)-N(6)	95.03(9)	O(5)-Cl(1A)-O(4)	111.91(2)	O(7B)-Cl(2)-O(7A)	61.5(7)
O(2)#1-Cu(2)-N(6)	95.03(9)	O(5)#1-Cl(1A)-O(4)	111.91(2)	O(9B)-Cl(2)-O(7A)	48.4(6)
O(1)-Cu(2)-N(6)	120.21(2)	O(5)-Cl(1A)-O(3A)	105.2(2)	O(8B)-Cl(2)-O(6)	110.7(6)
N(5)-Cu(2)-N(6)	89.90(2)	O(5)#1-Cl(1A)-O(3A)	105.2(2)	O(9A)-Cl(2)-O(6)	110.3(3)
O(2)-Cu(2)-Cu(1)	36.95(7)	O(4)-Cl(1A)-O(3A)	107.4(3)	O(8A)-Cl(2)-O(6)	109.0(3)
O(2)#1-Cu(2)-Cu(1)	129.15(8)	O(5)-Cl(1B)-O(5)#1	115.1(1)	O(7B)-Cl(2)-O(6)	110.2(6)
O(1)-Cu(2)-Cu(1)	46.287(1)	O(5)-Cl(1B)-O(4)	112.4(6)	O(9B)-Cl(2)-O(6)	106.5(6)
N(5)-Cu(2)-Cu(1)	124.80(6)	O(5)#1-Cl(1B)-O(4)	112.4(6)	O(7A)-Cl(2)-O(6)	111.5(2)
N(6)-Cu(2)-Cu(1)	113.22(7)	O(5)-Cl(1B)-O(3B)	104.0(8)	C(1)#1-C(1)-C(2)	176.2(2)

C(1)-C(2)-N(1)	112.9(3)	H(9B)-C(9)-H(9A)	108(3)	N(1)-C(18)-H(18)	110(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	106(2)	C(11)-C(10)-N(3)	112.9(3)	C(17)-C(18)-H(18)	109(3)
N(1)-C(2)-H(2A)	107(2)	C(11)-C(10)-H(10A)	111(2)	H(18A)-C(18)-H(18)	110(3)
C(1)-C(2)-H(2B)	110(2)	N(3)-C(10)-H(10A)	110(2)	O(2)-C(19)-H(19A)	109.5
N(1)-C(2)-H(2B)	112(2)	C(11)-C(10)-H(10C)	111(2)	O(2)-C(19)-H(19B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	108(3)	N(3)-C(10)-H(10C)	109(2)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(1)-C(3)-C(4)	113.9(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	102(3)	O(2)-C(19)-H(19C)	109.5
N(1)-C(3)-H(3A)	110(2)	C(11)#1-C(11)-C(10)	177.11(2)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	113(2)	N(3)-C(12)-C(13)	113.8(3)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(1)-C(3)-H(3B)	105(2)	N(3)-C(12)-H(12A)	104(2)	N(5)-C(20)-C(21)	179.7(6)
C(4)-C(3)-H(3B)	111(2)	C(13)-C(12)-H(12A)	109(2)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	103(3)	N(3)-C(12)-H(12B)	111(2)	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
N(2)-C(4)-C(5)	120.4(3)	C(13)-C(12)-H(12B)	113(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(2)-C(4)-C(3)	117.6(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	106(3)	C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	121.9(3)	N(4)-C(13)-C(14)	121.4(3)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	119.1(4)	N(4)-C(13)-C(12)	116.8(3)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	125(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.7(3)	N(6)-C(22)-C(23)	179.7(6)
C(4)-C(5)-H(5)	116(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.1(4)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(7)-C(6)-C(5)	120.2(4)	C(15)-C(14)-H(14)	123(2)	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	123(3)	C(13)-C(14)-H(14)	118(2)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	117(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119.5(4)	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	118.8(4)	C(14)-C(15)-H(15)	120(3)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7)	119(2)	C(16)-C(15)-H(15)	121(3)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(8)-C(7)-H(7)	122(2)	C(17)-C(16)-C(15)	118.7(4)	N(7)-C(24)-C(25)	179.7(9)
N(2)-C(8)-C(7)	120.6(3)	C(17)-C(16)-H(16)	115(3)	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	117.2(3)	C(15)-C(16)-H(16)	126(3)	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
C(7)-C(8)-C(9)	122.2(3)	N(4)-C(17)-C(16)	121.7(3)	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
N(3)-C(9)-C(8)	113.0(3)	N(4)-C(17)-C(18)	116.5(3)	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
N(3)-C(9)-H(9B)	104(2)	C(16)-C(17)-C(18)	121.7(3)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	108(2)	N(1)-C(18)-C(17)	114.1(3)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
N(3)-C(9)-H(9A)	114(2)	N(1)-C(18)-H(18A)	105(2)		
C(8)-C(9)-H(9A)	110(2)	C(17)-C(18)-H(18A)	110(2)		

Tab. 6.14: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] mit Standardabweichung für Komplex 3

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	30(1)	18(1)	14(1)	0(1)	1(1)	0(1)	C(4)	32(2)	16(2)	23(2)	-1(1)	7(2)	-1(1)
Cu(2)	55(1)	21(1)	17(1)	0	5(1)	0	C(5)	38(2)	27(2)	28(2)	2(2)	10(2)	-5(2)
N(1)	26(2)	20(2)	27(2)	-2(1)	-3(1)	-1(1)	C(6)	60(3)	33(2)	18(2)	6(2)	6(2)	-6(2)
N(2)	32(2)	14(1)	17(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)	C(7)	44(2)	28(2)	22(2)	3(2)	-8(2)	-6(2)
N(3)	27(2)	18(1)	24(1)	0(1)	0(1)	0(1)	C(8)	35(2)	13(2)	20(2)	0(1)	-3(2)	-3(1)
N(4)	32(2)	20(2)	16(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)	C(9)	31(2)	27(2)	25(2)	0(2)	-5(2)	-1(2)
N(5)	40(3)	35(3)	27(2)	0	10(2)	0	C(10)	25(2)	25(2)	41(2)	-2(2)	10(2)	2(2)
N(6)	43(3)	40(3)	31(3)	0	-4(2)	0	C(11)	24(2)	30(2)	26(2)	-1(1)	8(1)	1(1)
N(7)	115(7)	127(7)	65(5)	0	0(5)	0	C(12)	29(2)	25(2)	36(2)	0(2)	-2(2)	3(2)
Cl(1A)	45(1)	26(1)	34(1)	0	-12(1)	0	C(13)	34(2)	21(2)	18(2)	-4(1)	-2(2)	4(2)
O(3A)	81(4)	70(4)	57(3)	0	19(3)	0	C(14)	43(2)	23(2)	34(2)	2(2)	-8(2)	5(2)
O(1)	35(2)	22(2)	16(2)	0	4(2)	0	C(15)	58(3)	18(2)	40(2)	7(2)	-3(2)	-1(2)
O(2)	80(2)	21(1)	16(1)	-3(1)	4(1)	0(1)	C(16)	43(2)	25(2)	37(2)	0(2)	2(2)	-9(2)
O(4)	69(3)	47(3)	29(2)	0	-8(2)	0	C(17)	34(2)	22(2)	21(2)	-4(1)	1(2)	-3(2)
O(5)	94(3)	48(2)	78(2)	3(2)	-37(2)	23(2)	C(18)	35(2)	23(2)	46(3)	-3(2)	-5(2)	-4(2)
Cl(2)	34(1)	33(1)	26(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)	C(19)	101(4)	24(2)	23(2)	-7(2)	5(2)	-3(2)
O(6)	47(2)	70(2)	43(2)	17(2)	1(2)	-13(2)	C(20)	37(3)	29(3)	31(3)	0	2(3)	0
O(7A)	78(4)	99(4)	74(3)	32(3)	-34(3)	-61(3)	C(21)	60(4)	62(4)	54(4)	0	35(3)	0
O(8A)	166(6)	116(5)	66(3)	-59(3)	64(4)	-96(4)	C(22)	41(3)	31(3)	26(3)	0	-2(3)	0
O(9A)	90(4)	141(7)	255(10)	134(7)	44(5)	75(4)	C(23)	51(4)	64(5)	61(4)	0	-24(3)	0
C(1)	25(2)	33(2)	22(2)	0(1)	-5(1)	0(1)	C(24)	61(5)	85(6)	66(5)	0	21(4)	0
C(2)	29(2)	27(2)	35(2)	-8(2)	-7(2)	1(2)	C(25)	64(5)	128(8)	78(6)	0	14(5)	0
C(3)	29(2)	32(2)	27(2)	2(2)	7(2)	1(2)							

Tab. 6.15: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex 3.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(19A)	2825	474	8362	119(14)	H(21A)	4642	2934	6452	109(11)
H(19B)	2985	1081	7620	119(14)	H(21B)	4124	2501	5790	109(11)
H(19C)	2184	894	7888	119(14)	H(21C)	4640	2065	6450	109(11)

	x	y	z	U(eq)
H(23A)	334	2068	6824	109(11)
H(23B)	736	2495	6039	109(11)
H(23C)	339	2937	6815	109(11)
H(25A)	206	2065	3005	109(11)
H(25B)	836	2501	2529	109(11)
H(25C)	204	2934	3007	109(11)
H(1)	2090(50)	2500	10000(60)	120(40)
H(2A)	940(20)	1260(20)	8960(30)	37(11)
H(2B)	340(20)	1220(19)	9640(20)	33(10)
H(3A)	770(20)	970(20)	11310(30)	46(11)
H(3B)	1028(17)	1730(20)	11060(20)	28(9)
H(5)	1319(18)	981(19)	12800(20)	25(9)
H(6)	2291(19)	950(20)	13710(30)	36(11)

	x	y	z	U(eq)
H(7)	3402(19)	998(19)	13090(20)	30(10)
H(9B)	3863(17)	1780(20)	11320(20)	27(9)
H(9A)	4100(19)	1050(20)	11680(30)	36(11)
H(10A)	4300(20)	1200(20)	9260(30)	41(11)
H(10C)	4730(20)	1220(20)	10070(20)	30(10)
H(12A)	3993(19)	190(20)	9690(30)	37(11)
H(12B)	4175(19)	70(20)	10660(20)	33(10)
H(14)	3570(20)	-1110(20)	10840(20)	34(10)
H(15)	2500(20)	-1700(30)	10850(30)	48(13)
H(16)	1440(20)	-1090(20)	10510(30)	46(12)
H(18A)	1190(20)	200(20)	9380(30)	39(11)
H(18)	860(20)	40(20)	10330(30)	62(14)

### 6.1.4 Strukturparameter von $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2][L^2Cu_2Cl_2]Cl_3$ (4)

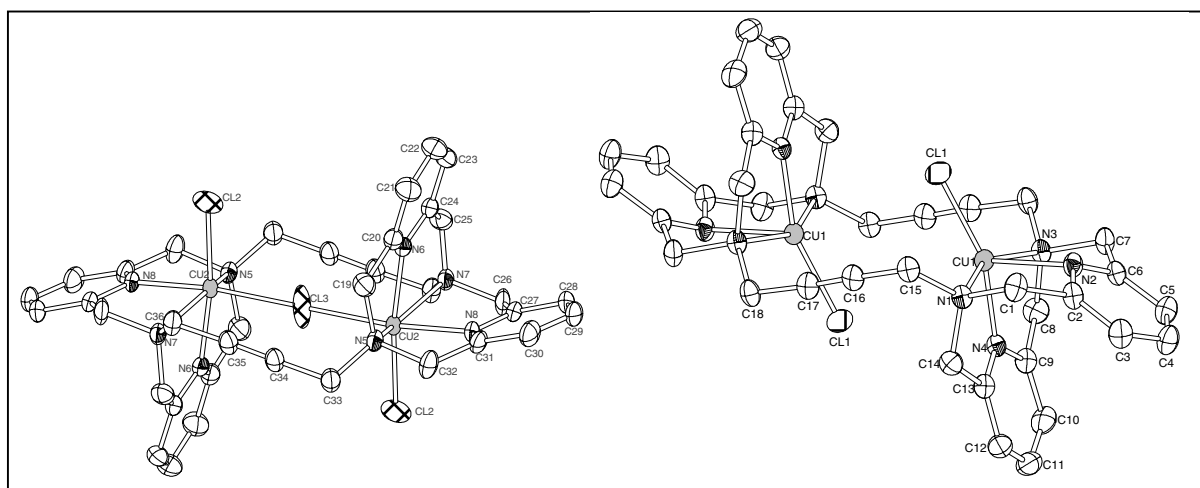


Abb. 6.4: Struktur des Komplexions  $[L^2Cu_2(\mu-Cl)Cl_2]^+$  und  $[L^2Cu_2Cl_2]^{2+}$  (4)

Tab. 6.16: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 4.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5853(1)	5231(1)	3586(1)	20(1)
Cu(2)	8352(1)	247(1)	298(1)	21(1)
Cl(1)	4884(1)	3409(1)	3515(1)	29(1)
Cl(2)	7097(1)	-1749(1)	-122(1)	40(1)
Cl(3)	10000	0	0	59(1)
N(1)	7700(1)	5735(2)	4085(1)	23(1)
N(2)	6520(2)	5302(2)	2204(1)	25(1)
N(3)	4472(1)	5305(2)	2787(1)	24(1)
N(4)	6577(1)	7027(1)	4183(1)	23(1)
N(5)	8018(1)	405(2)	-1279(1)	24(1)
N(6)	9341(1)	2122(1)	819(1)	26(1)
N(7)	8603(1)	1066(2)	2164(1)	25(1)
N(8)	7056(1)	725(2)	527(1)	24(1)
C(1)	8187(2)	5479(2)	3109(2)	29(1)
C(2)	7701(2)	5794(2)	2379(2)	27(1)
C(3)	8375(2)	6571(2)	1968(2)	35(1)
C(4)	7775(2)	6845(2)	1380(2)	37(1)
C(5)	6559(2)	6385(2)	1256(2)	32(1)
C(6)	5961(2)	5616(2)	1693(1)	26(1)
C(7)	4660(2)	5092(2)	1692(2)	28(1)
C(8)	4665(2)	6587(2)	3437(2)	31(1)
C(9)	5952(2)	7498(2)	3958(2)	27(1)
C(10)	6492(2)	8746(2)	4230(2)	34(1)
C(11)	7686(2)	9505(2)	4752(2)	35(1)
C(12)	8327(2)	9002(2)	4959(2)	33(1)
C(13)	7748(2)	7741(2)	4650(2)	24(1)
C(14)	8336(2)	7093(2)	4848(2)	28(1)
C(15)	7901(2)	5051(2)	4593(2)	26(1)
C(16)	7486(2)	5264(2)	5573(2)	27(1)
C(17)	7164(2)	5457(2)	6383(2)	28(1)
C(18)	3207(2)	4366(2)	2627(2)	27(1)
C(19)	8971(2)	1638(2)	-1047(2)	33(1)
C(20)	9404(2)	2553(2)	124(2)	29(1)
C(21)	9892(2)	3817(2)	462(2)	41(1)
C(22)	10289(2)	4628(2)	1543(2)	42(1)
C(23)	10183(2)	4172(2)	2254(2)	36(1)
C(24)	9693(2)	2902(2)	1863(2)	28(1)
C(25)	9573(2)	2361(2)	2614(2)	32(1)
C(26)	7430(2)	961(2)	2300(2)	32(1)
C(27)	6898(2)	1182(2)	1516(2)	27(1)
C(28)	6240(2)	1797(2)	1781(2)	34(1)
C(29)	5748(2)	1926(2)	1003(2)	36(1)
C(30)	5939(2)	1467(2)	0(2)	35(1)
C(31)	6611(2)	868(2)	-223(2)	28(1)



	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(32)	6832(2)	317(3)	-1306(2)	34(1)	C(35)	10029(2)	-434(2)	-2568(2)	29(1)
C(33)	7939(2)	-544(2)	-2341(2)	31(1)	C(36)	8840(2)	413(2)	2675(2)	30(1)
C(34)	9079(2)	-493(2)	-2468(2)	28(1)					

Tab. 6.17: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 4

Cu(1)-N(4)	1.9523(15)	N(6)-C(20)	1.335(3)	C(10)-H(10)	0.81(3)	C(23)-H(23)	0.96(3)
Cu(1)-N(3)	2.1751(17)	N(6)-C(24)	1.338(3)	C(11)-C(12)	1.386(4)	C(24)-C(25)	1.511(3)
Cu(1)-N(2)	2.1781(16)	N(7)-C(25)	1.475(3)	C(11)-H(11)	0.92(3)	C(25)-H(25A)	0.94(3)
Cu(1)-Cl(1)	2.1858(5)	N(7)-C(26)	1.479(2)	C(12)-C(13)	1.390(3)	C(25)-H(25B)	1.01(3)
Cu(1)-N(1)	2.1882(16)	N(7)-C(36)	1.486(3)	C(12)-H(12)	1.00(3)	C(26)-C(27)	1.508(3)
Cu(2)-N(8)	2.0324(15)	N(8)-C(31)	1.336(3)	C(13)-C(14)	1.497(3)	C(26)-H(26A)	0.97(2)
Cu(2)-N(6)	2.0543(16)	N(8)-C(27)	1.342(2)	C(14)-H(14A)	0.94(2)	C(26)-H(26B)	0.94(3)
Cu(2)-Cl(2)	2.2584(6)	C(1)-C(2)	1.509(3)	C(14)-H(14B)	0.98(3)	C(27)-C(28)	1.393(3)
Cu(2)-Cl(3)	2.3151(3)	C(1)-H(1A)	1.01(3)	C(15)-C(16)	1.460(3)	C(28)-C(29)	1.387(4)
Cu(2)-N(7)	2.3691(16)	C(1)-H(1B)	0.96(3)	C(15)-H(15A)	0.91(3)	C(28)-H(28)	1.00(3)
Cu(2)-N(5)	2.4026(17)	C(2)-C(3)	1.390(3)	C(15)-H(15B)	0.99(2)	C(29)-C(30)	1.375(3)
Cl(3)-Cu(2)#1	2.3151(3)	C(3)-C(4)	1.401(4)	C(16)-C(17)	1.193(3)	C(29)-H(29)	0.82(4)
N(1)-C(14)	1.496(2)	C(3)-H(3)	0.88(4)	C(17)-C(18)#2	1.452(3)	C(30)-C(31)	1.393(3)
N(1)-C(15)	1.499(3)	C(4)-C(5)	1.385(3)	C(18)-C(17)#2	1.452(3)	C(30)-H(30)	0.97(3)
N(1)-C(1)	1.500(2)	C(4)-H(4)	0.94(3)	C(18)-H(18A)	0.99(3)	C(31)-C(32)	1.502(3)
N(2)-C(6)	1.331(3)	C(5)-C(6)	1.385(3)	C(18)-H(18B)	0.86(3)	C(32)-H(32A)	0.95(3)
N(2)-C(2)	1.335(3)	C(5)-H(5)	0.95(3)	C(19)-C(20)	1.511(3)	C(32)-H(32B)	0.91(4)
N(3)-C(8)	1.494(3)	C(6)-C(7)	1.506(3)	C(19)-H(19A)	0.93(3)	C(33)-C(34)	1.459(3)
N(3)-C(18)	1.500(3)	C(7)-H(7A)	0.95(3)	C(19)-H(19B)	1.07(3)	C(33)-H(33A)	0.97(3)
N(3)-C(7)	1.507(2)	C(7)-H(7B)	0.88(3)	C(20)-C(21)	1.392(3)	C(33)-H(33B)	1.00(3)
N(4)-C(9)	1.342(3)	C(8)-C(9)	1.494(3)	C(21)-C(22)	1.385(4)	C(34)-C(35)	1.206(3)
N(4)-C(13)	1.347(3)	C(8)-H(8A)	0.92(3)	C(21)-H(21)	0.94(3)	C(35)-C(36)#1	1.459(3)
N(5)-C(19)	1.464(3)	C(8)-H(8B)	0.97(3)	C(22)-C(23)	1.375(4)	C(36)-C(35)#1	1.459(3)
N(5)-C(32)	1.482(3)	C(9)-C(10)	1.388(3)	C(22)-H(22)	0.92(3)	C(36)-H(36A)	0.94(3)
N(5)-C(33)	1.489(2)	C(10)-C(11)	1.387(4)	C(23)-C(24)	1.387(3)	C(36)-H(36B)	0.96(3)

Tab. 6.18: Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] mit Standardabweichung für Komplex 4

N(4)-Cu(1)-N(3)	81.02(6)	C(14)-N(1)-Cu(1)	106.00(11)	C(36)-N(7)-Cu(2)	118.29(12)
N(4)-Cu(1)-N(2)	84.81(6)	C(15)-N(1)-Cu(1)	116.53(12)	C(31)-N(8)-C(27)	121.09(17)
N(3)-Cu(1)-N(2)	79.37(6)	C(1)-N(1)-Cu(1)	107.17(12)	C(31)-N(8)-Cu(2)	118.91(13)
N(4)-Cu(1)-Cl(1)	157.99(5)	C(6)-N(2)-C(2)	120.57(17)	C(27)-N(8)-Cu(2)	117.86(13)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	102.31(5)	C(6)-N(2)-Cu(1)	112.39(12)	N(1)-C(1)-C(2)	110.26(15)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	117.20(4)	C(2)-N(2)-Cu(1)	112.69(13)	N(1)-C(1)-H(1A)	103.9(17)
N(4)-Cu(1)-N(1)	81.36(6)	C(8)-N(3)-C(18)	110.22(16)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.7(17)
N(3)-Cu(1)-N(1)	153.10(6)	C(8)-N(3)-C(7)	110.57(17)	N(1)-C(1)-H(1B)	103.5(16)
N(2)-Cu(1)-N(1)	78.95(6)	C(18)-N(3)-C(7)	105.94(14)	C(2)-C(1)-H(1B)	112.3(16)
Cl(1)-Cu(1)-N(1)	101.65(5)	C(8)-N(3)-Cu(1)	105.35(12)	H(1A)-C(1)-H(1B)	117(2)
N(8)-Cu(2)-N(6)	79.54(6)	C(18)-N(3)-Cu(1)	117.13(13)	N(2)-C(2)-C(3)	121.6(2)
N(8)-Cu(2)-Cl(2)	93.56(5)	C(7)-N(3)-Cu(1)	107.60(12)	N(2)-C(2)-C(1)	112.67(2)
N(6)-Cu(2)-Cl(2)	171.86(5)	C(9)-N(4)-C(13)	121.24(17)	C(3)-C(2)-C(1)	125.7(2)
N(8)-Cu(2)-Cl(3)	170.24(5)	C(9)-N(4)-Cu(1)	118.89(13)	C(2)-C(3)-C(4)	117.6(2)
N(6)-Cu(2)-Cl(3)	91.61(4)	C(13)-N(4)-Cu(1)	118.87(13)	C(2)-C(3)-H(3)	120(2)
Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	95.560(2)	C(19)-N(5)-C(32)	112.74(18)	C(4)-C(3)-H(3)	123(2)
N(8)-Cu(2)-N(7)	78.83(6)	C(19)-N(5)-C(33)	110.42(16)	C(5)-C(4)-C(3)	120.1(2)
N(6)-Cu(2)-N(7)	77.89(7)	C(32)-N(5)-C(33)	106.52(16)	C(5)-C(4)-H(4)	117.1(2)
Cl(2)-Cu(2)-N(7)	96.64(4)	C(19)-N(5)-Cu(2)	104.30(13)	C(3)-C(4)-H(4)	122.6(2)
Cl(3)-Cu(2)-N(7)	103.50(4)	C(32)-N(5)-Cu(2)	101.68(12)	C(6)-C(5)-C(4)	118.1(2)
N(8)-Cu(2)-N(5)	78.41(6)	C(33)-N(5)-Cu(2)	121.05(13)	C(6)-C(5)-H(5)	118.3(2)
N(6)-Cu(2)-N(5)	77.57(6)	C(20)-N(6)-C(24)	120.03(17)	C(4)-C(5)-H(5)	123.5(2)
Cl(2)-Cu(2)-N(5)	105.45(4)	C(20)-N(6)-Cu(2)	119.07(13)	N(2)-C(6)-C(5)	121.78(2)
Cl(3)-Cu(2)-N(5)	95.77(4)	C(24)-N(6)-Cu(2)	119.32(15)	N(2)-C(6)-C(7)	112.74(2)
N(7)-Cu(2)-N(5)	149.04(6)	C(25)-N(7)-C(26)	113.15(17)	C(5)-C(6)-C(7)	125.4(2)
Cu(2)#1-Cl(3)-Cu(2)	180.000(1)	C(25)-N(7)-C(36)	110.71(16)	C(6)-C(7)-N(3)	111.25(2)
C(14)-N(1)-C(15)	109.39(15)	C(26)-N(7)-C(36)	107.38(17)	C(6)-C(7)-H(7A)	106.8(2)
C(14)-N(1)-C(1)	110.69(16)	C(25)-N(7)-Cu(2)	105.22(12)	N(3)-C(7)-H(7A)	109.7(2)
C(15)-N(1)-C(1)	107.04(14)	C(26)-N(7)-Cu(2)	101.97(12)	C(6)-C(7)-H(7B)	108.4(2)

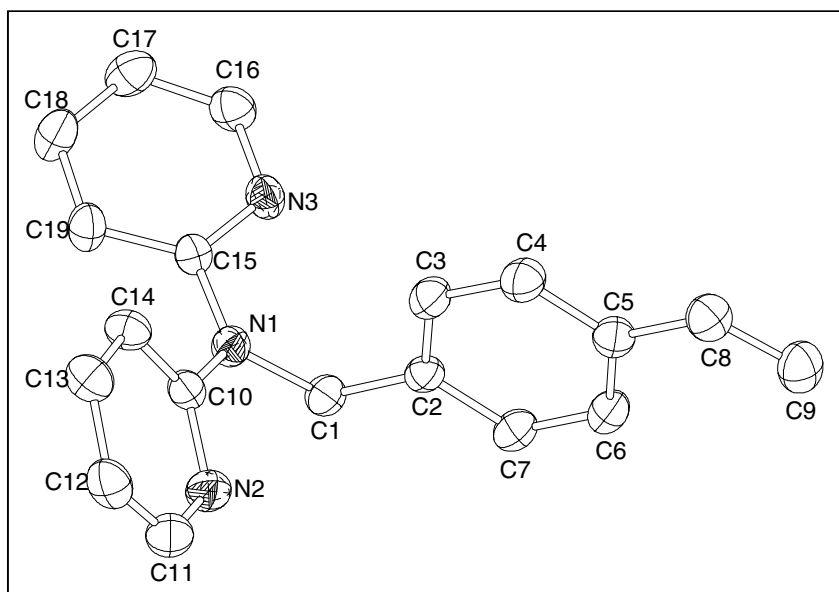
N(3)-C(7)-H(7B)	110.3(2)	C(17)#2-C(18)-N(3)	112.88(16)	C(27)-C(26)-H(26B)	104.4(18)
H(7A)-C(7)-H(7B)	110(2)	C(17)#2-C(18)-H(18A)	110.1(16)	H(26A)-C(26)-H(26B)	111(2)
N(3)-C(8)-C(9)	111.26(16)	N(3)-C(18)-H(18A)	108.6(16)	N(8)-C(27)-C(28)	120.6(2)
N(3)-C(8)-H(8A)	100.8(17)	C(17)#2-C(18)-H(18B)	111.3(17)	N(8)-C(27)-C(26)	116.81(16)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.1(17)	N(3)-C(18)-H(18B)	111.6(17)	C(28)-C(27)-C(26)	122.52(19)
N(3)-C(8)-H(8B)	112.2(17)	H(18A)-C(18)-H(18B)	102(2)	C(29)-C(28)-C(27)	118.9(2)
C(9)-C(8)-H(8B)	110.0(17)	N(5)-C(19)-C(20)	113.27(2)	C(29)-C(28)-H(28)	121.5(15)
H(8A)-C(8)-H(8B)	113(2)	N(5)-C(19)-H(19A)	112.2(2)	C(27)-C(28)-H(28)	119.6(15)
N(4)-C(9)-C(10)	120.5(2)	C(20)-C(19)-H(19A)	111.0(2)	C(30)-C(29)-C(28)	119.4(2)
N(4)-C(9)-C(8)	114.73(17)	N(5)-C(19)-H(19B)	105.5(1)	C(30)-C(29)-H(29)	121(2)
C(10)-C(9)-C(8)	124.7(2)	C(20)-C(19)-H(19B)	103.3(2)	C(28)-C(29)-H(29)	120(2)
C(11)-C(10)-C(9)	119.0(2)	H(19A)-C(19)-H(19B)	111(2)	C(29)-C(30)-C(31)	119.5(2)
C(11)-C(10)-H(10)	120.8(19)	N(6)-C(20)-C(21)	121.2(2)	C(29)-C(30)-H(30)	123.4(19)
C(9)-C(10)-H(10)	120.2(19)	N(6)-C(20)-C(19)	118.41(2)	C(31)-C(30)-H(30)	117(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.8(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.4(2)	N(8)-C(31)-C(30)	120.4(2)
C(12)-C(11)-H(11)	120(2)	C(22)-C(21)-C(20)	118.7(2)	N(8)-C(31)-C(32)	117.00(17)
C(10)-C(11)-H(11)	121(2)	C(22)-C(21)-H(21)	122.0(2)	C(30)-C(31)-C(32)	122.5(2)
C(11)-C(12)-C(13)	118.9(2)	C(20)-C(21)-H(21)	119.3(2)	N(5)-C(32)-C(31)	113.47(17)
C(11)-C(12)-H(12)	121.4(16)	C(23)-C(22)-C(21)	119.7(2)	N(5)-C(32)-H(32A)	105.2(16)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6(16)	C(23)-C(22)-H(22)	123.0(2)	C(31)-C(32)-H(32A)	102.8(16)
N(4)-C(13)-C(12)	120.47(19)	C(21)-C(22)-H(22)	117.3(2)	N(5)-C(32)-H(32B)	113(2)
N(4)-C(13)-C(14)	115.53(17)	C(22)-C(23)-C(24)	118.6(2)	C(31)-C(32)-H(32B)	108(2)
C(12)-C(13)-C(14)	123.93(19)	C(22)-C(23)-H(23)	118.7(2)	H(32A)-C(32)-H(32B)	115(3)
N(1)-C(14)-C(13)	111.86(16)	C(24)-C(23)-H(23)	122.2(2)	C(34)-C(33)-N(5)	112.86(17)
N(1)-C(14)-H(14A)	112.8(15)	N(6)-C(24)-C(23)	121.7(2)	C(34)-C(33)-H(33A)	111.4(16)
C(13)-C(14)-H(14A)	106.6(15)	N(6)-C(24)-C(25)	117.83(2)	N(5)-C(33)-H(33A)	109.5(15)
N(1)-C(14)-H(14B)	113.2(16)	C(23)-C(24)-C(25)	120.48(19)	C(34)-C(33)-H(33B)	107.7(15)
C(13)-C(14)-H(14B)	111.3(16)	N(7)-C(25)-C(24)	113.31(16)	N(5)-C(33)-H(33B)	106.6(15)
H(14A)-C(14)-H(14B)	100(2)	N(7)-C(25)-H(25A)	110.9(17)	H(33A)-C(33)-H(33B)	109(2)
C(16)-C(15)-N(1)	111.67(15)	C(24)-C(25)-H(25A)	110.4(17)	C(35)-C(34)-C(33)	179.2(2)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.3(17)	N(7)-C(25)-H(25B)	109.3(14)	C(34)-C(35)-C(36)#1	177.1(2)
N(1)-C(15)-H(15A)	106.1(16)	C(24)-C(25)-H(25B)	104.3(14)	C(35)#1-C(36)-N(7)	112.12(18)
C(16)-C(15)-H(15B)	110.4(14)	H(25A)-C(25)-H(25B)	108(2)	C(35)#1-C(36)-H(36A)	108.6(18)
N(1)-C(15)-H(15B)	111.2(13)	N(7)-C(26)-C(27)	112.18(17)	N(7)-C(36)-H(36A)	109.1(18)
H(15A)-C(15)-H(15B)	108(2)	N(7)-C(26)-H(26A)	109.9(14)	C(35)#1-C(36)-H(36B)	106.9(16)
C(17)-C(16)-C(15)	178.9(3)	C(27)-C(26)-H(26A)	110.3(14)	N(7)-C(36)-H(36B)	111.5(16)
C(16)-C(17)-C(18)#2	176.1(2)	N(7)-C(26)-H(26B)	108.5(18)	H(36A)-C(36)-H(36B)	109(2)

Tab. 6.19: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 4

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	21(1)	22(1)	20(1)	10(1)	8(1)	13(1)	C(13)	25(1)	26(1)	22(1)	10(1)	9(1)	13(1)
Cu(2)	19(1)	22(1)	24(1)	9(1)	8(1)	13(1)	C(14)	24(1)	28(1)	30(1)	10(1)	3(1)	13(1)
Cl(1)	27(1)	25(1)	38(1)	16(1)	10(1)	14(1)	C(15)	27(1)	35(1)	29(1)	17(1)	12(1)	22(1)
Cl(2)	52(1)	24(1)	36(1)	13(1)	5(1)	15(1)	C(16)	23(1)	35(1)	29(1)	17(1)	7(1)	17(1)
Cl(3)	68(1)	115(1)	39(1)	39(1)	29(1)	78(1)	C(17)	22(1)	35(1)	29(1)	16(1)	7(1)	16(1)
N(1)	24(1)	28(1)	22(1)	11(1)	9(1)	17(1)	C(18)	20(1)	36(1)	23(1)	13(1)	5(1)	13(1)
N(2)	28(1)	27(1)	21(1)	11(1)	10(1)	15(1)	C(19)	38(1)	30(1)	34(1)	18(1)	17(1)	17(1)
N(3)	23(1)	28(1)	22(1)	11(1)	8(1)	15(1)	C(20)	25(1)	26(1)	38(1)	15(1)	12(1)	14(1)
N(4)	26(1)	24(1)	21(1)	10(1)	9(1)	15(1)	C(21)	45(1)	27(1)	52(1)	20(1)	16(1)	18(1)
N(5)	20(1)	28(1)	27(1)	13(1)	9(1)	15(1)	C(22)	42(1)	21(1)	58(2)	14(1)	13(1)	15(1)
N(6)	18(1)	22(1)	34(1)	9(1)	8(1)	11(1)	C(23)	29(1)	25(1)	43(1)	4(1)	3(1)	15(1)
N(7)	20(1)	30(1)	24(1)	9(1)	7(1)	15(1)	C(24)	18(1)	26(1)	35(1)	7(1)	5(1)	13(1)
N(8)	17(1)	26(1)	28(1)	9(1)	8(1)	14(1)	C(25)	31(1)	29(1)	26(1)	6(1)	0(1)	14(1)
C(1)	27(1)	39(1)	30(1)	18(1)	17(1)	23(1)	C(26)	26(1)	47(1)	29(1)	14(1)	15(1)	25(1)
C(2)	29(1)	34(1)	24(1)	14(1)	13(1)	20(1)	C(27)	17(1)	26(1)	32(1)	8(1)	8(1)	12(1)
C(3)	29(1)	45(1)	36(1)	23(1)	16(1)	19(1)	C(28)	22(1)	31(1)	39(1)	5(1)	9(1)	17(1)
C(4)	39(1)	44(1)	42(1)	30(1)	23(1)	23(1)	C(29)	25(1)	34(1)	53(1)	15(1)	13(1)	22(1)
C(5)	37(1)	37(1)	29(1)	19(1)	12(1)	19(1)	C(30)	27(1)	41(1)	48(1)	23(1)	11(1)	23(1)
C(6)	30(1)	30(1)	19(1)	11(1)	9(1)	16(1)	C(31)	18(1)	33(1)	36(1)	16(1)	8(1)	16(1)
C(7)	27(1)	38(1)	22(1)	17(1)	6(1)	16(1)	C(32)	26(1)	53(1)	37(1)	24(1)	12(1)	26(1)
C(8)	32(1)	32(1)	37(1)	16(1)	9(1)	23(1)	C(33)	28(1)	37(1)	25(1)	10(1)	7(1)	19(1)
C(9)	31(1)	29(1)	27(1)	14(1)	12(1)	19(1)	C(34)	30(1)	34(1)	22(1)	11(1)	8(1)	20(1)
C(10)	44(1)	31(1)	41(1)	19(1)	17(1)	27(1)	C(35)	31(1)	36(1)	22(1)	11(1)	8(1)	21(1)
C(11)	44(1)	27(1)	36(1)	16(1)	18(1)	16(1)	C(36)	27(1)	39(1)	29(1)	16(1)	12(1)	20(1)
C(12)	35(1)	29(1)	32(1)	15(1)	14(1)	13(1)							

Tab. 6.20: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex 4.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(1A)	7880(30)	4560(30)	2760(20)	46(8)	H(19A)	8770(30)	1950(30)	-1430(20)	39(7)
H(1B)	9030(30)	6000(20)	3390(20)	37(7)	H(19B)	9720(30)	1530(30)	-1240(20)	45(8)
H(3)	9150(30)	6870(30)	2090(30)	57(9)	H(21)	9950(30)	4100(30)	-50(20)	43(8)
H(4)	8170(20)	7390(20)	1100(20)	31(6)	H(22)	10620(20)	5460(30)	1750(20)	36(7)
H(5)	6110(20)	6560(20)	880(20)	32(7)	H(23)	10370(30)	4730(30)	3000(20)	49(8)
H(7A)	4290(20)	4230(20)	1220(20)	31(6)	H(25A)	9480(30)	2870(30)	3270(20)	43(7)
H(7B)	4370(20)	5450(20)	1460(20)	31(7)	H(25B)	10360(20)	2390(20)	2740(20)	29(6)
H(8A)	4260(20)	6490(20)	3950(20)	36(7)	H(26A)	7500(20)	1540(20)	3024(18)	19(5)
H(8B)	4360(30)	6850(30)	3020(20)	43(8)	H(26B)	6890(30)	140(30)	2140(20)	43(8)
H(10)	6110(20)	9020(20)	4070(20)	34(7)	H(28)	6120(20)	2120(20)	2520(20)	28(6)
H(11)	8060(30)	10340(30)	4950(30)	58(9)	H(29)	5340(30)	2260(30)	1140(30)	59(10)
H(12)	9170(30)	9530(30)	5370(20)	38(7)	H(30)	5670(30)	1580(30)	-560(30)	54(9)
H(14A)	8370(20)	7260(20)	5560(20)	25(6)	H(32A)	6280(20)	-540(20)	-1590(20)	30(6)
H(14B)	9190(20)	7500(20)	4870(20)	33(7)	H(32B)	6700(30)	680(30)	-1670(30)	61(10)
H(15A)	7470(20)	4230(20)	4110(20)	31(6)	H(33A)	7600(20)	-460(20)	-2890(20)	31(6)
H(15B)	8750(20)	5280(20)	4730(18)	21(5)	H(33B)	7380(20)	-1370(20)	-2400(20)	31(6)
H(18A)	2690(20)	4410(20)	2150(20)	36(7)	H(36A)	8230(30)	-420(30)	2360(20)	40(7)
H(18B)	3080(20)	3620(20)	2260(20)	32(7)	H(36B)	8870(20)	780(20)	3420(20)	30(6)

6.1.5 Strukturparameter von  $L^3$  (5)Abb. 6.5: Struktur des Liganden  $L^3$ Tab. 6.21: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für 5.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
N(1)	2319(1)	576(1)	2241(1)	28(1)	C(9)	4456(2)	-3363(1)	696(1)	41(1)
N(2)	1738(1)	-106(1)	3349(1)	35(1)	C(10)	2538(1)	414(1)	3031(1)	27(1)
N(3)	3038(1)	1173(1)	1115(1)	30(1)	C(11)	1927(1)	-289(1)	4098(1)	40(1)
C(1)	1667(1)	-14(1)	1770(1)	29(1)	C(12)	2893(1)	14(1)	4560(1)	38(1)
C(2)	2507(1)	-701(1)	1564(1)	26(1)	C(13)	3735(1)	539(1)	4219(1)	36(1)
C(3)	3843(1)	-709(1)	1675(1)	33(1)	C(14)	3570(1)	745(1)	3449(1)	31(1)
C(4)	4582(1)	-1353(1)	1474(1)	36(1)	C(15)	2767(1)	1246(1)	1871(1)	26(1)
C(5)	4015(1)	-2010(1)	1149(1)	30(1)	C(16)	3451(1)	1804(1)	733(1)	35(1)
C(6)	2673(1)	-1994(1)	1022(1)	32(1)	C(17)	3632(1)	2516(1)	1074(1)	39(1)
C(7)	1934(1)	-1354(1)	1232(1)	31(1)	C(18)	3319(1)	2592(1)	1854(1)	40(1)
C(8)	4839(1)	-2686(1)	977(1)	36(1)	C(19)	2865(1)	1957(1)	2260(1)	33(1)

Tab. 6.22: Bindungsabstände mit Standardabweichung für 5.

N(1)-C(15) 1.3998(13)	C(2)-C(7) 1.3961(14)	C(8)-H(8) 1.030(18)	C(15)-C(19) 1.4018(15)
N(1)-C(10) 1.4042(13)	C(3)-C(4) 1.3915(16)	C(9)-H(9A) 1.017(17)	C(16)-C(17) 1.3754(18)
N(1)-C(1) 1.4652(13)	C(3)-H(3) 0.977(17)	C(9)-H(9B) 0.99(2)	C(16)-H(16) 0.959(18)
N(2)-C(10) 1.3354(14)	C(4)-C(5) 1.3932(16)	C(10)-C(14) 1.4030(15)	C(17)-C(18) 1.3867(19)
N(2)-C(11) 1.3409(16)	C(4)-H(4) 1.025(18)	C(11)-C(12) 1.375(2)	C(17)-H(17) 0.994(19)
N(3)-C(15) 1.3363(13)	C(5)-C(6) 1.3962(16)	C(11)-H(11) 0.958(19)	C(18)-C(19) 1.3826(17)
N(3)-C(16) 1.3425(15)	C(5)-C(8) 1.4742(16)	C(12)-C(13) 1.3863(18)	C(18)-H(18) 0.990(17)
C(1)-C(2) 1.5093(15)	C(6)-C(7) 1.3898(16)	C(12)-H(12) 0.945(19)	C(19)-H(19) 0.942(17)
C(1)-H(1A) 0.993(15)	C(6)-H(6) 0.994(18)	C(13)-C(14) 1.3820(16)	
C(1)-H(1B) 0.980(15)	C(7)-H(7) 0.968(16)	C(13)-H(13) 0.950(17)	
C(2)-C(3) 1.3866(15)	C(8)-C(9) 1.3251(18)	C(14)-H(14) 0.976(17)	

Tab. 6.23: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für 5

C(15)-N(1)-C(10) 123.47(9)	C(10)-N(1)-C(1) 118.00(9)	C(15)-N(3)-C(16) 117.79(10)
C(15)-N(1)-C(1) 118.39(9)	C(10)-N(2)-C(11) 117.60(11)	N(1)-C(1)-C(2) 114.53(9)

N(1)-C(1)-H(1A)	106.4(9)	C(6)-C(7)-C(2)	121.31(10)	C(12)-C(13)-H(13)	119.3(11)
C(2)-C(1)-H(1A)	108.8(9)	C(6)-C(7)-H(7)	123.0(9)	C(13)-C(14)-C(10)	118.62(11)
N(1)-C(1)-H(1B)	110.3(9)	C(2)-C(7)-H(7)	115.7(9)	C(13)-C(14)-H(14)	120.4(10)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.4(9)	C(9)-C(8)-C(5)	127.06(12)	C(10)-C(14)-H(14)	121.0(10)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.0(12)	C(9)-C(8)-H(8)	119.6(10)	N(3)-C(15)-N(1)	115.64(9)
C(3)-C(2)-C(7)	117.77(10)	C(5)-C(8)-H(8)	113.3(10)	N(3)-C(15)-C(19)	122.15(10)
C(3)-C(2)-C(1)	122.82(9)	C(8)-C(9)-H(9A)	118.8(9)	N(1)-C(15)-C(19)	122.15(10)
C(7)-C(2)-C(1)	119.39(9)	C(8)-C(9)-H(9B)	119.8(12)	N(3)-C(16)-C(17)	124.05(11)
C(2)-C(3)-C(4)	120.94(10)	H(9A)-C(9)-H(9B)	121.5(15)	N(3)-C(16)-H(16)	114.9(10)
C(2)-C(3)-H(3)	120.1(10)	N(2)-C(10)-C(14)	122.01(10)	C(17)-C(16)-H(16)	121.0(10)
C(4)-C(3)-H(3)	119.0(10)	N(2)-C(10)-N(1)	115.57(9)	C(16)-C(17)-C(18)	117.86(11)
C(3)-C(4)-C(5)	121.58(11)	C(14)-C(10)-N(1)	122.34(9)	C(16)-C(17)-H(17)	118.8(11)
C(3)-C(4)-H(4)	119.7(10)	N(2)-C(11)-C(12)	124.79(11)	C(18)-C(17)-H(17)	123.3(11)
C(5)-C(4)-H(4)	118.7(10)	N(2)-C(11)-H(11)	117.6(12)	C(19)-C(18)-C(17)	119.40(11)
C(4)-C(5)-C(6)	117.39(10)	C(12)-C(11)-H(11)	117.6(12)	C(19)-C(18)-H(18)	119.2(11)
C(4)-C(5)-C(8)	119.14(10)	C(11)-C(12)-C(13)	117.06(11)	C(17)-C(18)-H(18)	121.4(11)
C(6)-C(5)-C(8)	123.46(10)	C(11)-C(12)-H(12)	118.9(10)	C(18)-C(19)-C(15)	118.66(11)
C(7)-C(6)-C(5)	120.98(10)	C(13)-C(12)-H(12)	124.0(10)	C(18)-C(19)-H(19)	121.0(9)
C(7)-C(6)-H(6)	118.2(10)	C(14)-C(13)-C(12)	119.89(12)	C(15)-C(19)-H(19)	120.3(9)
C(5)-C(6)-H(6)	120.8(10)	C(14)-C(13)-H(13)	120.8(11)		

Tab. 6.24: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für 5

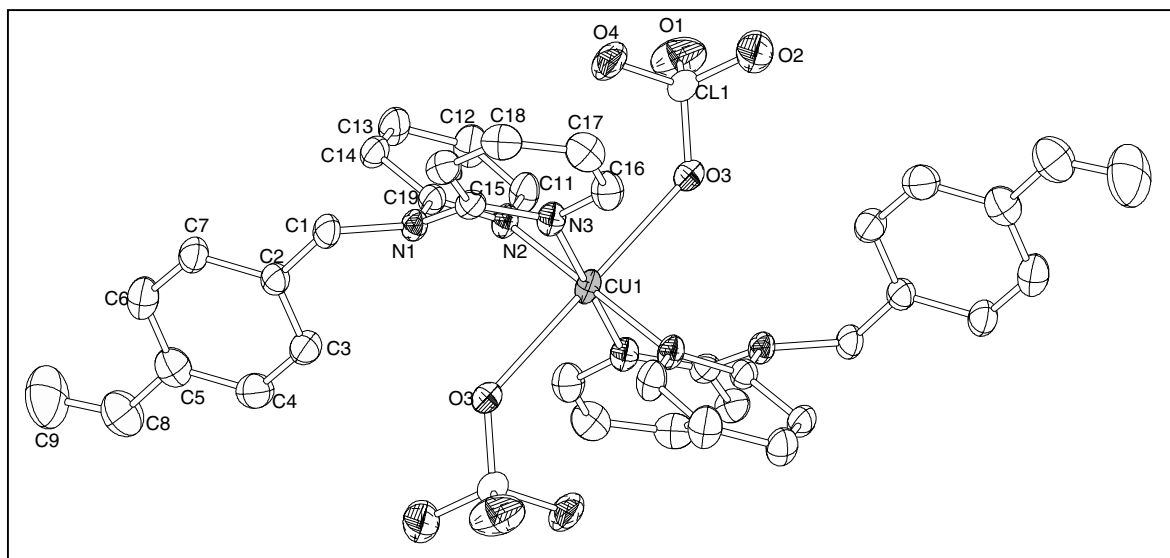
	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(1)	33(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)	C(9)	51(1)	31(1)	41(1)	2(1)	1(1)	5(1)
N(2)	41(1)	34(1)	32(1)	2(1)	4(1)	-7(1)	C(10)	29(1)	27(1)	24(1)	0(1)	3(1)	3(1)
N(3)	37(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	3(1)	C(11)	53(1)	33(1)	34(1)	6(1)	9(1)	-5(1)
C(1)	28(1)	30(1)	29(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)	C(12)	51(1)	37(1)	26(1)	6(1)	5(1)	7(1)
C(2)	30(1)	26(1)	22(1)	2(1)	0(1)	-5(1)	C(13)	37(1)	44(1)	28(1)	3(1)	-2(1)	4(1)
C(3)	30(1)	29(1)	40(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)	C(14)	29(1)	37(1)	27(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(4)	29(1)	34(1)	44(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)	C(15)	27(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(5)	36(1)	28(1)	26(1)	3(1)	1(1)	-1(1)	C(16)	40(1)	38(1)	27(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(6)	39(1)	27(1)	31(1)	-1(1)	-4(1)	-5(1)	C(17)	45(1)	34(1)	39(1)	7(1)	-3(1)	-7(1)
C(7)	30(1)	30(1)	33(1)	0(1)	-5(1)	-5(1)	C(18)	52(1)	28(1)	38(1)	-2(1)	-7(1)	-5(1)
C(8)	37(1)	34(1)	37(1)	2(1)	-1(1)	3(1)	C(19)	44(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)

Tab. 6.25: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 5.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(1A)	1390(14)	246(9)	1283(9)	36(4)	H(11)	1344(18)	-655(11)	4328(11)	57(5)
H(1B)	876(14)	-195(8)	2031(9)	34(4)	H(12)	2940(16)	-141(10)	5087(11)	49(5)
H(3)	4278(16)	-261(10)	1904(10)	47(4)	H(13)	4418(17)	757(10)	4520(11)	49(5)
H(4)	5564(18)	-1353(10)	1576(11)	54(5)	H(14)	4171(16)	1106(9)	3200(10)	41(4)
H(6)	2217(16)	-2448(10)	795(11)	51(5)	H(16)	3611(16)	1729(10)	189(11)	47(4)
H(7)	998(16)	-1335(9)	1174(9)	40(4)	H(17)	3950(18)	2952(11)	749(12)	56(5)
H(8)	5803(18)	-2603(10)	1117(11)	53(5)	H(18)	3369(17)	3099(10)	2121(11)	50(5)
H(9A)	5128(17)	-3788(10)	622(10)	46(4)	H(19)	2603(15)	2000(9)	2783(10)	38(4)
H(9B)	3530(20)	-3444(12)	560(12)	63(5)					

### 6.1.6 Strukturparameter von $[L^3Cu(ClO_4)_2] \cdot C_4H_{10}O$ (6)

Abb. 6.6: Struktur von Komplex  $[L^3Cu(ClO_4)_2]$  (6)



Tab. 6.26: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 6.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5000	5000	5000	25(1)	C(8)	-1414(3)	2346(3)	10247(2)	52(1)
Cl(1)	8655(1)	2412(1)	3478(1)	33(1)	C(9)	-2158(4)	1411(4)	10820(2)	79(1)
N(1)	2613(1)	3193(1)	5305(1)	24(1)	C(10)	3872(2)	2346(1)	5742(1)	24(1)
N(2)	5035(1)	2956(1)	5702(1)	26(1)	C(11)	6293(2)	2123(2)	6073(1)	33(1)
N(3)	4200(1)	4442(1)	3948(1)	26(1)	C(12)	6390(2)	711(2)	6533(2)	38(1)
O(1)	9641(2)	1360(2)	4077(2)	61(1)	C(13)	5151(2)	113(2)	6609(1)	35(1)
O(2)	9654(2)	2704(2)	2462(1)	66(1)	C(14)	3891(2)	917(1)	6201(1)	29(1)
O(3)	7912(1)	3773(1)	4023(1)	36(1)	C(15)	3038(2)	3744(1)	4254(1)	25(1)
O(4)	7416(2)	1834(1)	3415(1)	44(1)	C(16)	4754(2)	4830(2)	2916(1)	34(1)
C(1)	1059(2)	2823(2)	5701(1)	28(1)	C(17)	4112(2)	4630(2)	2169(1)	38(1)
C(2)	447(2)	2709(2)	6885(1)	27(1)	C(18)	2840(2)	4002(2)	2495(1)	36(1)
C(3)	645(2)	3627(2)	7506(1)	32(1)	C(19)	2298(2)	3544(2)	3539(1)	31(1)
C(4)	21(2)	3505(2)	8591(1)	37(1)	O(5)	-5000	0	10000	88(1)
C(5)	-815(2)	2470(2)	9088(1)	39(1)	C(20)	-4156(8)	-1130(7)	9500(6)	68(2)
C(6)	-1010(2)	1550(2)	8457(1)	40(1)	C(20A)	-5600(7)	1455(7)	9260(4)	76(2)
C(7)	-386(2)	1668(2)	7376(1)	33(1)	C(21)	-3590(7)	-2620(6)	10219(4)	114(1)

Tab. 6.27: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 6.

Cu(1)-N(3)	1.9888(12)	N(3)-C(16)	1.3513(19)	C(7)-H(7)	0.97(2)	C(16)-C(17)	1.375(2)
Cu(1)-N(3)#1	1.9888(12)	C(1)-C(2)	1.509(2)	C(8)-C(9)	1.294(4)	C(16)-H(16)	0.96(2)
Cu(1)-N(2)	2.0177(11)	C(1)-H(1A)	1.02(2)	C(8)-H(8)	0.95(3)	C(17)-C(18)	1.385(3)
Cu(1)-N(2)#1	2.0177(11)	C(1)-H(1B)	1.01(2)	C(9)-H(9A)	1.00(4)	C(17)-H(17)	0.93(2)
Cl(1)-O(2)	1.4208(15)	C(2)-C(3)	1.390(2)	C(9)-H(9B)	0.91(4)	C(18)-C(19)	1.379(2)
Cl(1)-O(4)	1.4307(11)	C(2)-C(7)	1.3937(19)	C(10)-C(14)	1.3980(18)	C(18)-H(18)	0.88(2)
Cl(1)-O(1)	1.4397(16)	C(3)-C(4)	1.388(2)	C(11)-C(12)	1.375(2)	C(19)-H(19)	0.95(2)
Cl(1)-O(3)	1.4531(11)	C(3)-H(3)	0.93(2)	C(11)-H(11)	0.96(2)	O(5)-C(20)	1.257(6)
N(1)-C(15)	1.4012(18)	C(4)-C(5)	1.392(2)	C(12)-C(13)	1.386(2)	O(5)-C(20)#2	1.257(6)
N(1)-C(10)	1.4078(17)	C(4)-H(4)	0.95(2)	C(12)-H(12)	0.90(3)	O(5)-C(20A)#2	1.619(6)
N(1)-C(1)	1.4751(17)	C(5)-C(6)	1.400(3)	C(13)-C(14)	1.376(2)	O(5)-C(20A)	1.619(6)
N(2)-C(10)	1.3413(16)	C(5)-C(8)	1.477(3)	C(13)-H(13)	0.96(2)	C(20)-C(21)	1.617(8)
N(2)-C(11)	1.3543(18)	C(6)-C(7)	1.382(2)	C(14)-H(14)	0.94(2)	C(20A)-C(21)#2	1.291(7)
N(3)-C(15)	1.3454(17)	C(6)-H(6)	0.97(2)	C(15)-C(19)	1.4010(19)	C(21)-C(20A)#2	1.291(7)

Tab. 6.28: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für Komplex 6

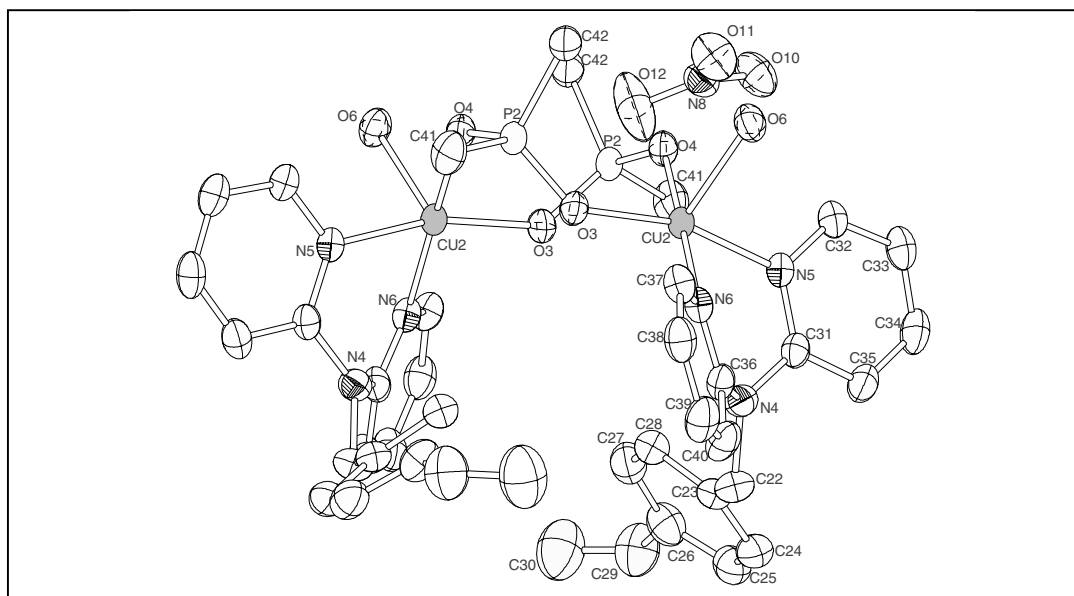
N(3)-Cu(1)-N(3)#1	180.0	C(4)-C(3)-C(2)	120.40(14)	C(14)-C(13)-C(12)	119.74(13)
N(3)-Cu(1)-N(2)	86.21(5)	C(4)-C(3)-H(3)	115.9(13)	C(14)-C(13)-H(13)	121.3(14)
N(3)#1-Cu(1)-N(2)	93.79(5)	C(2)-C(3)-H(3)	123.7(13)	C(12)-C(13)-H(13)	118.9(14)
N(3)-Cu(1)-N(2)#1	93.79(5)	C(3)-C(4)-C(5)	121.42(15)	C(13)-C(14)-C(10)	118.83(13)
N(3)#1-Cu(1)-N(2)#1	86.21(5)	C(3)-C(4)-H(4)	118.5(13)	C(13)-C(14)-H(14)	118.9(13)
N(2)-Cu(1)-N(2)#1	180.00(7)	C(5)-C(4)-H(4)	120.1(13)	C(10)-C(14)-H(14)	122.2(13)
O(2)-Cl(1)-O(4)	111.15(9)	C(4)-C(5)-C(6)	117.85(15)	N(3)-C(15)-C(19)	121.06(13)
O(2)-Cl(1)-O(1)	109.34(12)	C(4)-C(5)-C(8)	119.63(17)	N(3)-C(15)-N(1)	117.98(11)
O(4)-Cl(1)-O(1)	109.43(9)	C(6)-C(5)-C(8)	122.49(17)	C(19)-C(15)-N(1)	120.95(12)
O(2)-Cl(1)-O(3)	109.44(8)	C(7)-C(6)-C(5)	120.77(15)	N(3)-C(16)-C(17)	123.03(15)
O(4)-Cl(1)-O(3)	109.59(7)	C(7)-C(6)-H(6)	118.7(14)	N(3)-C(16)-H(16)	116.1(12)
O(1)-Cl(1)-O(3)	107.81(8)	C(5)-C(6)-H(6)	119.9(14)	C(17)-C(16)-H(16)	120.9(12)
C(15)-N(1)-C(10)	118.03(11)	C(6)-C(7)-C(2)	121.05(15)	C(16)-C(17)-C(18)	118.13(15)
C(15)-N(1)-C(1)	116.94(11)	C(6)-C(7)-H(7)	119.7(14)	C(16)-C(17)-H(17)	120.1(14)
C(10)-N(1)-C(1)	117.21(11)	C(2)-C(7)-H(7)	119.1(14)	C(18)-C(17)-H(17)	121.7(14)
C(10)-N(2)-C(11)	118.26(11)	C(9)-C(8)-C(5)	126.8(2)	C(19)-C(18)-C(17)	119.81(14)
C(10)-N(2)-Cu(1)	120.74(9)	C(9)-C(8)-H(8)	117.1(17)	C(19)-C(18)-H(18)	122.1(15)
C(11)-N(2)-Cu(1)	120.82(9)	C(5)-C(8)-H(8)	115.8(17)	C(17)-C(18)-H(18)	118.1(15)
C(15)-N(3)-C(16)	118.69(12)	C(8)-C(9)-H(9A)	123(2)	C(18)-C(19)-C(15)	119.03(14)
C(15)-N(3)-Cu(1)	120.79(9)	C(8)-C(9)-H(9B)	123(2)	C(18)-C(19)-H(19)	122.0(12)
C(16)-N(3)-Cu(1)	120.43(10)	H(9A)-C(9)-H(9B)	114(3)	C(15)-C(19)-H(19)	118.9(12)
N(1)-C(1)-C(2)	113.08(11)	N(2)-C(10)-C(14)	121.83(12)	C(20)-O(5)-C(20)#2	180.0(6)
N(1)-C(1)-H(1A)	110.0(12)	N(2)-C(10)-N(1)	117.84(11)	C(20)-O(5)-C(20A)#2	66.3(4)
C(2)-C(1)-H(1A)	108.2(11)	C(14)-C(10)-N(1)	120.33(12)	C(20)#2-O(5)-C(20A)#2	113.7(4)
N(1)-C(1)-H(1B)	105.5(11)	N(2)-C(11)-C(12)	122.93(13)	C(20)-O(5)-C(20A)	113.7(4)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.9(11)	N(2)-C(11)-H(11)	116.9(13)	C(20)#2-O(5)-C(20A)	66.3(4)
H(1A)-C(1)-H(1B)	110.1(16)	C(12)-C(11)-H(11)	120.2(13)	C(20A)#2-O(5)-C(20A)	180.0(3)
C(3)-C(2)-C(7)	118.51(14)	C(11)-C(12)-C(13)	118.31(14)	O(5)-C(20)-C(21)	115.0(5)
C(3)-C(2)-C(1)	122.61(12)	C(11)-C(12)-H(12)	118.9(16)	C(21)#2-C(20A)-O(5)	112.8(4)
C(7)-C(2)-C(1)	118.86(13)	C(13)-C(12)-H(12)	122.7(16)	C(20A)#2-C(21)-C(20)	65.8(4)

Tab. 6.29: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 6

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	24(1)	23(1)	32(1)	5(1)	-12(1)	-12(1)	C(8)	52(1)	61(1)	38(1)	0(1)	-9(1)	-16(1)
Cl(1)	25(1)	28(1)	50(1)	-10(1)	-7(1)	-10(1)	C(9)	93(2)	111(3)	39(1)	9(1)	-9(1)	-57(2)
N(1)	19(1)	23(1)	32(1)	1(1)	-10(1)	-8(1)	C(10)	20(1)	21(1)	30(1)	0(1)	-7(1)	-6(1)
N(2)	21(1)	23(1)	35(1)	4(1)	-11(1)	-9(1)	C(11)	24(1)	31(1)	45(1)	8(1)	-16(1)	-10(1)
N(3)	24(1)	25(1)	31(1)	3(1)	-10(1)	-9(1)	C(12)	27(1)	31(1)	54(1)	11(1)	-18(1)	-6(1)
O(1)	52(1)	42(1)	95(1)	-16(1)	-42(1)	5(1)	C(13)	29(1)	22(1)	50(1)	8(1)	-11(1)	-6(1)
O(2)	72(1)	74(1)	56(1)	-26(1)	13(1)	-47(1)	C(14)	24(1)	20(1)	42(1)	0(1)	-7(1)	-8(1)
O(3)	31(1)	26(1)	51(1)	-9(1)	-2(1)	-13(1)	C(15)	21(1)	21(1)	33(1)	-2(1)	-10(1)	-4(1)
O(4)	34(1)	34(1)	72(1)	-10(1)	-17(1)	-16(1)	C(16)	32(1)	36(1)	33(1)	4(1)	-10(1)	-12(1)
C(1)	21(1)	29(1)	37(1)	-2(1)	-9(1)	-11(1)	C(17)	40(1)	41(1)	31(1)	2(1)	-12(1)	-8(1)
C(2)	20(1)	25(1)	36(1)	-2(1)	-7(1)	-7(1)	C(18)	36(1)	37(1)	37(1)	-5(1)	-18(1)	-4(1)
C(3)	32(1)	27(1)	39(1)	-2(1)	-9(1)	-11(1)	C(19)	28(1)	31(1)	38(1)	-4(1)	-15(1)	-7(1)
C(4)	37(1)	35(1)	40(1)	-6(1)	-11(1)	-9(1)	O(5)	107(2)	107(2)	63(2)	-16(2)	-25(2)	-43(2)
C(5)	34(1)	41(1)	36(1)	2(1)	-8(1)	-8(1)	C(20)	61(4)	59(3)	84(4)	-11(3)	-26(3)	-8(3)
C(6)	38(1)	40(1)	45(1)	5(1)	-9(1)	-19(1)	C(20A)	85(4)	94(4)	57(3)	-9(2)	-16(2)	-38(3)
C(7)	27(1)	31(1)	42(1)	-1(1)	-9(1)	-13(1)	C(21)	134(4)	124(3)	103(3)	17(3)	-59(3)	-51(3)

Tab. 6.30: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex 6

	x	y	z	U(eq)					
H(1A)	1180(30)	1830(20)	5436(16)	36(5)	H(11)	7160(30)	2550(20)	5986(16)	37(5)
H(1B)	270(20)	3650(20)	5404(15)	33(5)	H(12)	7280(30)	200(30)	6740(19)	53(6)
H(3)	1210(30)	4330(20)	7239(16)	35(5)	H(13)	5200(30)	-870(30)	6932(18)	48(6)
H(4)	160(30)	4160(20)	8996(16)	37(5)	H(14)	3090(30)	470(20)	6217(16)	40(5)
H(6)	-1440(30)	720(30)	8780(19)	51(6)	H(16)	5640(20)	5250(20)	2723(15)	31(5)
H(7)	-460(30)	980(30)	6955(18)	50(6)	H(17)	4500(30)	4950(20)	1470(18)	44(6)
H(8)	-1150(30)	2970(30)	10600(20)	63(7)	H(18)	2420(30)	3890(30)	2016(18)	46(6)
H(9A)	-2320(50)	590(50)	10530(30)	118(14)	H(19)	1450(20)	3080(20)	3786(15)	32(5)
H(9B)	-2540(40)	1410(40)	11530(30)	98(11)					

6.1.7 Strukturparameter von  $[L^3Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  (7)Abb. 6.7: Struktur von  $[L^3Cu_2(\mu-P(O)_2(CH_3)_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  (7)Tab. 6.31: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 7.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5259(1)	4023(1)	6611(1)	23(1)	C(10)	6153(1)	5026(1)	6574(1)	28(1)
Cu(2)	5266(1)	8898(1)	6634(1)	25(1)	C(11)	6407(1)	3818(1)	6581(1)	33(1)
P(1)	4226(1)	3388(1)	6963(1)	24(1)	C(12)	6944(1)	4002(1)	6581(1)	41(1)
P(2)	4216(1)	8273(1)	6966(1)	26(1)	C(13)	7086(1)	4728(1)	6590(1)	42(1)
O(1)	4520(1)	3980(1)	6710(1)	27(1)	C(14)	6691(1)	5246(1)	6582(1)	37(1)
O(2)	4398(1)	3329(1)	7702(1)	29(1)	C(15)	5193(1)	5488(1)	6080(1)	28(1)
O(3)	4534(1)	8863(1)	6747(1)	30(1)	C(16)	4446(1)	4753(1)	5499(1)	32(1)
O(4)	4385(1)	8176(1)	7702(1)	30(1)	C(17)	4161(1)	5328(1)	5131(1)	39(1)
O(5)	5115(1)	3161(1)	5835(1)	39(1)	C(18)	4398(1)	6006(1)	5260(1)	42(1)
O(6)	5139(1)	8043(1)	5847(1)	36(1)	C(19)	4921(1)	6096(1)	5733(1)	38(1)
O(7)	6553(1)	2786(1)	10980(1)	55(1)	C(20)	3480(1)	3570(1)	6634(1)	41(1)
O(8)	5795(1)	2549(1)	10175(1)	57(1)	C(21)	4330(1)	2524(1)	6650(1)	35(1)
O(9)	6343(1)	3385(1)	10077(1)	90(1)	C(22)	5885(1)	11167(1)	6770(1)	40(1)
O(10)	4266(1)	7752(1)	4689(1)	49(1)	C(23)	6278(1)	11164(1)	7471(1)	35(1)
O(11)	3413(1)	7722(1)	4013(1)	54(1)	C(24)	6753(1)	11607(1)	7655(1)	41(1)
O(12)	3597(1)	8122(2)	5002(1)	90(1)	C(25)	7088(1)	11673(1)	8302(1)	45(1)
N(1)	5731(1)	5534(1)	6560(1)	31(1)	C(26)	6946(1)	11317(1)	8785(1)	47(1)
N(2)	6021(1)	4324(1)	6586(1)	27(1)	C(27)	6488(1)	10835(1)	8596(1)	45(1)
N(3)	4949(1)	4832(1)	5977(1)	26(1)	C(28)	6158(1)	10754(1)	7949(1)	38(1)
N(4)	5714(1)	10429(1)	6527(1)	31(1)	C(29)	7271(1)	11486(2)	9473(2)	62(1)
N(5)	6025(1)	9221(1)	6614(1)	28(1)	C(30)	7059(2)	11503(2)	9948(2)	81(1)
N(6)	4936(1)	9690(1)	5994(1)	28(1)	C(31)	6147(1)	9924(1)	6580(1)	29(1)
N(7)	6233(1)	2915(1)	10423(1)	38(1)	C(32)	6424(1)	8718(1)	6642(1)	34(1)
N(8)	3751(1)	7874(1)	4560(1)	36(1)	C(33)	6964(1)	8904(1)	6657(1)	41(1)
C(1)	5922(1)	6240(1)	6877(1)	39(1)	C(34)	7095(1)	9631(2)	6645(1)	42(1)
C(2)	6312(1)	6132(1)	7570(1)	35(1)	C(35)	6690(1)	10145(1)	6604(1)	37(1)
C(3)	6799(1)	6540(1)	7822(1)	42(1)	C(36)	5176(1)	10343(1)	6044(1)	30(1)
C(4)	7141(1)	6476(1)	8468(2)	49(1)	C(37)	4423(1)	9582(1)	5531(1)	34(1)
C(5)	7009(1)	5975(2)	8881(1)	49(1)	C(38)	4133(1)	10124(1)	5123(1)	39(1)
C(6)	6519(1)	5560(1)	8624(1)	44(1)	C(39)	4380(1)	10800(2)	5183(1)	44(1)
C(7)	6181(1)	5634(1)	7986(1)	39(1)	C(40)	4905(1)	10915(1)	5641(1)	41(1)
C(8)	7396(1)	5898(2)	9558(2)	70(1)	C(41)	3479(1)	8507(2)	6640(1)	42(1)
C(9)	7400(2)	5349(3)	9971(2)	90(1)	C(42)	4296(1)	7426(1)	6610(1)	38(1)



Tab. 6.32: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 7.

Cu(1)-O(1) 1.9383(13)	N(1)-C(10) 1.409(3)	C(10)-C(14) 1.405(3)	C(26)-C(27) 1.402(4)
Cu(1)-O(2)#1 1.9389(14)	N(1)-C(1) 1.480(3)	C(11)-C(12) 1.390(3)	C(26)-C(29) 1.476(4)
Cu(1)-N(3) 2.0068(16)	N(2)-C(10) 1.344(2)	C(11)-H(11) 0.95(2)	C(27)-C(28) 1.380(4)
Cu(1)-N(2) 2.0113(16)	N(2)-C(11) 1.351(2)	C(12)-C(13) 1.389(4)	C(27)-H(27) 0.90(3)
Cu(1)-O(5) 2.2602(16)	N(3)-C(15) 1.345(2)	C(12)-H(12) 0.93(3)	C(28)-H(28) 0.94(3)
Cu(2)-O(3) 1.9333(13)	N(3)-C(16) 1.349(3)	C(13)-C(14) 1.375(3)	C(29)-C(30) 1.310(5)
Cu(2)-O(4)#1 1.9484(14)	N(4)-C(31) 1.411(3)	C(13)-H(13) 0.91(3)	C(29)-H(29) 1.04(4)
Cu(2)-N(6) 1.9988(17)	N(4)-C(36) 1.414(3)	C(14)-H(6) 0.95(3)	C(30)-H(30A) 1.18(5)
Cu(2)-N(5) 2.0109(16)	N(4)-C(22) 1.476(3)	C(15)-C(19) 1.399(3)	C(30)-H(30B) 1.15(4)
Cu(2)-O(6) 2.2709(16)	N(5)-C(31) 1.344(3)	C(16)-C(17) 1.379(3)	C(31)-C(35) 1.408(3)
P(1)-O(2) 1.5186(14)	N(5)-C(32) 1.355(3)	C(16)-H(16) 0.97(2)	C(32)-C(33) 1.388(3)
P(1)-O(1) 1.5234(13)	N(6)-C(36) 1.338(3)	C(17)-C(18) 1.378(4)	C(32)-H(32) 0.93(3)
P(1)-C(21) 1.790(2)	N(6)-C(37) 1.358(3)	C(17)-H(17) 0.91(3)	C(33)-C(34) 1.389(4)
P(1)-C(20) 1.799(2)	C(1)-C(2) 1.509(4)	C(18)-C(19) 1.381(4)	C(33)-H(33) 0.95(3)
P(2)-O(3) 1.5202(14)	C(1)-H(1A) 0.92(3)	C(18)-H(18) 0.84(3)	C(34)-C(35) 1.372(3)
P(2)-O(4) 1.5205(14)	C(1)-H(1B) 0.98(2)	C(19)-H(19) 0.92(2)	C(34)-H(34) 0.88(3)
P(2)-C(42) 1.788(2)	C(2)-C(3) 1.385(3)	C(20)-H(20A) 0.96(3)	C(35)-H(35) 0.93(3)
P(2)-C(41) 1.799(2)	C(2)-C(7) 1.404(3)	C(20)-H(20B) 0.97(3)	C(36)-C(40) 1.398(3)
O(2)-Cu(1)#1 1.9389(14)	C(3)-C(4) 1.382(4)	C(20)-H(20C) 0.99(3)	C(37)-C(38) 1.375(3)
O(4)-Cu(2)#1 1.9484(14)	C(3)-H(3) 0.93(2)	C(21)-H(21A) 1.01(3)	C(37)-H(37) 0.96(2)
O(5)-H(5O) 0.94(3)	C(4)-C(5) 1.404(4)	C(21)-H(21B) 0.92(3)	C(38)-C(39) 1.383(4)
O(5)-H(5OO) 0.79(3)	C(4)-H(4) 0.97(3)	C(21)-H(21C) 0.90(3)	C(38)-H(38) 0.98(3)
O(6)-H(6O) 0.94(3)	C(5)-C(6) 1.398(4)	C(22)-C(23) 1.511(3)	C(39)-C(40) 1.377(4)
O(6)-H(6OO) 0.77(3)	C(5)-C(8) 1.473(4)	C(22)-H(22A) 0.98(3)	C(39)-H(39) 0.86(3)
O(7)-N(7) 1.230(3)	C(6)-C(7) 1.368(4)	C(22)-H(22B) 0.92(3)	C(40)-H(40) 0.95(3)
O(8)-N(7) 1.251(3)	C(6)-H(6) 0.96(3)	C(23)-C(24) 1.391(3)	C(41)-H(41A) 0.95(3)
O(9)-N(7) 1.239(3)	C(7)-H(7) 0.98(3)	C(23)-C(28) 1.399(3)	C(41)-H(41B) 1.00(3)
O(10)-N(8) 1.248(2)	C(8)-C(9) 1.353(5)	C(24)-C(25) 1.380(4)	C(41)-H(41C) 0.98(3)
O(11)-N(8) 1.238(3)	C(8)-H(8) 0.9500	C(24)-H(24) 0.95(3)	C(42)-H(42A) 0.98(3)
O(12)-N(8) 1.236(3)	C(9)-H(9A) 0.9500	C(25)-C(26) 1.383(4)	C(42)-H(42B) 0.87(3)
N(1)-C(15) 1.405(3)	C(9)-H(9B) 0.9500	C(25)-H(25) 0.97(3)	C(42)-H(42C) 0.93(3)

Tab. 6.33: Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung für Komplex 7.

O(1)-Cu(1)-O(2)#1 94.75(6)	O(4)-P(2)-C(41) 109.25(11)	O(7)-N(7)-O(9) 121.9(2)
O(1)-Cu(1)-N(3) 86.63(6)	C(42)-P(2)-C(41) 106.83(13)	O(7)-N(7)-O(8) 120.6(2)
O(2)#1-Cu(1)-N(3) 173.16(6)	P(1)-O(1)-Cu(1) 131.78(8)	O(9)-N(7)-O(8) 117.5(2)
O(1)-Cu(1)-N(2) 165.58(6)	P(1)-O(2)-Cu(1)#1 131.44(8)	O(12)-N(8)-O(11) 122.5(2)
O(2)#1-Cu(1)-N(2) 91.27(6)	P(2)-O(3)-Cu(2) 133.14(9)	O(12)-N(8)-O(10) 117.4(2)
N(3)-Cu(1)-N(2) 85.91(6)	P(2)-O(4)-Cu(2)#1 126.52(9)	O(11)-N(8)-O(10) 120.07(19)
O(1)-Cu(1)-O(5) 97.63(6)	Cu(1)-O(5)-H(5O) 127.4(18)	N(1)-C(1)-C(2) 110.43(19)
O(2)#1-Cu(1)-O(5) 91.40(6)	Cu(1)-O(5)-H(5OO) 130(2)	N(1)-C(1)-H(1A) 109.9(17)
N(3)-Cu(1)-O(5) 95.06(7)	H(5O)-O(5)-H(5OO) 103(3)	C(2)-C(1)-H(1A) 109.4(17)
N(2)-Cu(1)-O(5) 95.31(6)	Cu(2)-O(6)-H(6O) 123.1(18)	N(1)-C(1)-H(1B) 112.4(14)
O(3)-Cu(2)-O(4)#1 95.43(6)	Cu(2)-O(6)-H(6OO) 128(2)	C(2)-C(1)-H(1B) 111.5(14)
O(3)-Cu(2)-N(6) 85.53(6)	H(6O)-O(6)-H(6OO) 105(3)	H(1A)-C(1)-H(1B) 103(2)
O(4)#1-Cu(2)-N(6) 176.16(7)	C(15)-N(1)-C(10) 120.32(16)	C(3)-C(2)-C(7) 118.1(2)
O(3)-Cu(2)-N(5) 163.64(6)	C(15)-N(1)-C(1) 118.70(17)	C(3)-C(2)-C(1) 121.0(2)
O(4)#1-Cu(2)-N(5) 91.41(6)	C(10)-N(1)-C(1) 117.03(18)	C(7)-C(2)-C(1) 120.9(2)
N(6)-Cu(2)-N(5) 86.72(7)	C(10)-N(2)-C(11) 119.35(17)	C(4)-C(3)-C(2) 121.3(2)
O(3)-Cu(2)-O(6) 99.87(6)	C(10)-N(2)-Cu(1) 120.71(13)	C(4)-C(3)-H(3) 112.4(15)
O(4)#1-Cu(2)-O(6) 89.60(6)	C(11)-N(2)-Cu(1) 119.95(14)	C(2)-C(3)-H(3) 117.2(15)
N(6)-Cu(2)-O(6) 93.90(7)	C(15)-N(3)-C(16) 118.98(17)	C(3)-C(4)-C(5) 120.4(2)
N(5)-Cu(2)-O(6) 95.01(6)	C(15)-N(3)-Cu(1) 120.66(14)	C(3)-C(4)-H(4) 117.6(17)
O(2)-P(1)-O(1) 115.54(8)	C(16)-N(3)-Cu(1) 119.60(13)	C(5)-C(4)-H(4) 121.8(17)
O(2)-P(1)-C(21) 108.12(10)	C(31)-N(4)-C(36) 120.33(17)	C(6)-C(5)-C(4) 118.1(3)
O(1)-P(1)-C(21) 110.90(9)	C(31)-N(4)-C(22) 117.38(18)	C(6)-C(5)-C(8) 123.0(3)
O(2)-P(1)-C(20) 108.82(11)	C(36)-N(4)-C(22) 117.48(18)	C(4)-C(5)-C(8) 118.9(3)
O(1)-P(1)-C(20) 106.71(10)	C(31)-N(5)-C(32) 119.24(17)	C(7)-C(6)-C(5) 121.0(2)
C(21)-P(1)-C(20) 106.36(12)	C(31)-N(5)-Cu(2) 121.65(13)	C(7)-C(6)-H(6) 119.9(17)
O(3)-P(2)-O(4) 115.01(8)	C(32)-N(5)-Cu(2) 119.10(14)	C(5)-C(6)-H(6) 119.0(17)
O(3)-P(2)-C(42) 110.51(9)	C(36)-N(6)-C(37) 118.97(18)	C(6)-C(7)-C(2) 121.1(2)
O(4)-P(2)-C(42) 108.50(11)	C(36)-N(6)-Cu(2) 122.32(14)	C(6)-C(7)-H(7) 120.2(18)
O(3)-P(2)-C(41) 106.42(10)	C(37)-N(6)-Cu(2) 118.40(14)	C(2)-C(7)-H(7) 118.7(18)

C(9)-C(8)-C(5)	126.1(3)	H(20A)-C(20)-H(20C)	110(3)	C(35)-C(31)-N(4)	121.46(19)
C(9)-C(8)-H(8)	117.0	H(20B)-C(20)-H(20C)	107(3)	N(5)-C(32)-C(33)	122.2(2)
C(5)-C(8)-H(8)	117.0	P(1)-C(21)-H(21A)	111.1(17)	N(5)-C(32)-H(32)	115.1(16)
C(8)-C(9)-H(9A)	120.0	P(1)-C(21)-H(21B)	106.0(16)	C(33)-C(32)-H(32)	122.3(16)
C(8)-C(9)-H(9B)	120.0	H(21A)-C(21)-H(21B)	107(2)	C(32)-C(33)-C(34)	118.4(2)
H(9A)-C(9)-H(9B)	120.0	P(1)-C(21)-H(21C)	109.9(17)	C(32)-C(33)-H(33)	118.2(17)
N(2)-C(10)-C(14)	121.41(19)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109(2)	C(34)-C(33)-H(33)	123.1(17)
N(2)-C(10)-N(1)	117.30(16)	H(21B)-C(21)-H(21C)	113(2)	C(35)-C(34)-C(33)	119.9(2)
C(14)-C(10)-N(1)	121.28(18)	N(4)-C(22)-C(23)	111.73(19)	C(35)-C(34)-H(34)	116.0(19)
N(2)-C(11)-C(12)	121.8(2)	N(4)-C(22)-H(22A)	114.7(15)	C(33)-C(34)-H(34)	123.9(19)
N(2)-C(11)-H(11)	116.1(14)	C(23)-C(22)-H(22A)	108.6(15)	C(34)-C(35)-C(31)	119.2(2)
C(12)-C(11)-H(11)	122.0(14)	N(4)-C(22)-H(22B)	106.7(17)	C(34)-C(35)-H(35)	124.6(16)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(2)	C(23)-C(22)-H(22B)	110.8(17)	C(31)-C(35)-H(35)	116.0(16)
C(13)-C(12)-H(12)	123.1(19)	H(22A)-C(22)-H(22B)	104(2)	N(6)-C(36)-C(40)	121.4(2)
C(11)-C(12)-H(12)	117.7(19)	C(24)-C(23)-C(28)	118.9(2)	N(6)-C(36)-N(4)	117.07(17)
C(14)-C(13)-C(12)	119.7(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(2)	C(40)-C(36)-N(4)	121.5(2)
C(14)-C(13)-H(13)	116.0(18)	C(28)-C(23)-C(22)	121.3(2)	N(6)-C(37)-C(38)	122.3(2)
C(12)-C(13)-H(13)	124.2(18)	C(25)-C(24)-C(23)	121.2(2)	N(6)-C(37)-H(37)	115.6(14)
C(13)-C(14)-C(10)	118.9(2)	C(25)-C(24)-H(24)	120.6(16)	C(38)-C(37)-H(37)	122.1(14)
C(13)-C(14)-H(6)	124.1(17)	C(23)-C(24)-H(24)	118.1(16)	C(37)-C(38)-C(39)	118.5(2)
C(10)-C(14)-H(6)	117.0(17)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)	C(37)-C(38)-H(38)	117.9(17)
N(3)-C(15)-C(19)	121.6(2)	C(24)-C(25)-H(25)	120.3(15)	C(39)-C(38)-H(38)	123.6(17)
N(3)-C(15)-N(1)	116.70(17)	C(26)-C(25)-H(25)	119.2(15)	C(40)-C(39)-C(38)	119.9(2)
C(19)-C(15)-N(1)	121.71(19)	C(25)-C(26)-C(27)	118.4(2)	C(40)-C(39)-H(39)	120.7(18)
N(3)-C(16)-C(17)	122.2(2)	C(25)-C(26)-C(29)	118.0(3)	C(38)-C(39)-H(39)	119.4(18)
N(3)-C(16)-H(16)	115.5(14)	C(27)-C(26)-C(29)	123.6(3)	C(39)-C(40)-C(36)	118.9(2)
C(17)-C(16)-H(16)	122.2(14)	C(28)-C(27)-C(26)	121.4(2)	C(39)-C(40)-H(40)	122.8(19)
C(18)-C(17)-C(16)	118.7(2)	C(28)-C(27)-H(27)	115(2)	C(36)-C(40)-H(40)	117.9(19)
C(18)-C(17)-H(17)	121.6(18)	C(26)-C(27)-H(27)	123(2)	P(2)-C(41)-H(41A)	107.7(17)
C(16)-C(17)-H(17)	119.7(18)	C(27)-C(28)-C(23)	119.4(2)	P(2)-C(41)-H(41B)	113.1(19)
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(2)	C(27)-C(28)-H(28)	122.6(17)	H(41A)-C(41)-H(41B)	105(2)
C(17)-C(18)-H(18)	118.7(19)	C(23)-C(28)-H(28)	117.9(17)	P(2)-C(41)-H(41C)	112.0(17)
C(19)-C(18)-H(18)	121.3(19)	C(30)-C(29)-C(26)	124.6(3)	H(41A)-C(41)-H(41C)	110(2)
C(18)-C(19)-C(15)	118.4(2)	C(30)-C(29)-H(29)	122(2)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109(2)
C(18)-C(19)-H(19)	124.5(15)	C(26)-C(29)-H(29)	114(2)	P(2)-C(42)-H(42A)	110.5(18)
C(15)-C(19)-H(19)	117.1(15)	C(29)-C(30)-H(30A)	115(2)	P(2)-C(42)-H(42B)	109.5(18)
P(1)-C(20)-H(20A)	110.8(17)	C(29)-C(30)-H(30B)	119(2)	H(42A)-C(42)-H(42B)	108(2)
P(1)-C(20)-H(20B)	107.8(18)	H(30A)-C(30)-H(30B)	125(3)	P(2)-C(42)-H(42C)	105.7(18)
H(20A)-C(20)-H(20B)	108(2)	N(5)-C(31)-C(35)	121.04(19)	H(42A)-C(42)-H(42C)	108(2)
P(1)-C(20)-H(20C)	113(2)	N(5)-C(31)-N(4)	117.49(17)	H(42B)-C(42)-H(42C)	114(3)

Tab. 6.34: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 7

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	24(1)	21(1)	26(1)	0(1)	12(1)	-1(1)	C(1)	49(1)	25(1)	47(1)	-7(1)	21(1)	-8(1)
Cu(2)	24(1)	28(1)	26(1)	0(1)	12(1)	0(1)	C(2)	39(1)	30(1)	42(1)	-11(1)	21(1)	-6(1)
P(1)	22(1)	23(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	-3(1)	C(3)	40(1)	36(1)	55(2)	-11(1)	24(1)	-9(1)
P(2)	22(1)	31(1)	28(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)	C(4)	36(1)	49(1)	64(2)	-17(1)	20(1)	-9(1)
O(1)	26(1)	25(1)	34(1)	2(1)	13(1)	-1(1)	C(5)	43(1)	54(2)	52(2)	-11(1)	18(1)	-1(1)
O(2)	34(1)	28(1)	29(1)	-3(1)	15(1)	-5(1)	C(6)	51(1)	43(1)	45(1)	-7(1)	25(1)	-4(1)
O(3)	26(1)	33(1)	35(1)	1(1)	15(1)	0(1)	C(7)	44(1)	35(1)	43(1)	-11(1)	22(1)	-9(1)
O(4)	30(1)	35(1)	28(1)	-2(1)	14(1)	-3(1)	C(8)	56(2)	85(2)	63(2)	-14(2)	14(2)	-1(2)
O(5)	38(1)	43(1)	40(1)	-16(1)	18(1)	-4(1)	C(9)	86(3)	113(3)	66(2)	6(2)	19(2)	14(2)
O(6)	37(1)	42(1)	34(1)	-9(1)	16(1)	-2(1)	C(10)	30(1)	31(1)	28(1)	-3(1)	14(1)	-4(1)
O(7)	48(1)	69(1)	43(1)	2(1)	8(1)	-2(1)	C(11)	31(1)	36(1)	37(1)	-2(1)	15(1)	3(1)
O(8)	42(1)	73(1)	53(1)	11(1)	10(1)	-16(1)	C(12)	30(1)	50(1)	45(1)	-5(1)	17(1)	5(1)
O(9)	52(1)	81(2)	129(2)	67(2)	19(1)	-2(1)	C(13)	26(1)	60(2)	42(1)	-6(1)	16(1)	-8(1)
O(10)	34(1)	56(1)	52(1)	-12(1)	8(1)	10(1)	C(14)	36(1)	41(1)	38(1)	-8(1)	19(1)	-13(1)
O(11)	41(1)	65(1)	48(1)	-10(1)	4(1)	4(1)	C(15)	33(1)	27(1)	30(1)	2(1)	18(1)	1(1)
O(12)	52(1)	141(2)	84(2)	-53(2)	32(1)	-2(1)	C(16)	31(1)	36(1)	28(1)	1(1)	11(1)	0(1)
N(1)	32(1)	25(1)	38(1)	-5(1)	13(1)	-4(1)	C(17)	39(1)	48(1)	30(1)	6(1)	11(1)	7(1)
N(2)	26(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	13(1)	0(1)	C(18)	53(2)	36(1)	39(1)	17(1)	21(1)	16(1)
N(3)	28(1)	27(1)	26(1)	2(1)	12(1)	0(1)	C(19)	50(1)	27(1)	41(1)	7(1)	21(1)	2(1)
N(4)	31(1)	29(1)	35(1)	1(1)	12(1)	-1(1)	C(20)	24(1)	44(1)	54(2)	7(1)	10(1)	-2(1)
N(5)	26(1)	34(1)	27(1)	0(1)	13(1)	0(1)	C(21)	41(1)	28(1)	40(1)	-8(1)	20(1)	-7(1)
N(6)	26(1)	35(1)	25(1)	0(1)	10(1)	3(1)	C(22)	46(1)	29(1)	46(1)	3(1)	16(1)	-4(1)
N(7)	31(1)	34(1)	50(1)	9(1)	15(1)	4(1)	C(23)	41(1)	26(1)	43(1)	-3(1)	18(1)	1(1)
N(8)	34(1)	32(1)	45(1)	-5(1)	15(1)	2(1)	C(24)	40(1)	34(1)	52(2)	-4(1)	20(1)	-5(1)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(25)	38(1)	44(1)	57(2)	-9(1)	18(1)	-2(1)	C(34)	26(1)	61(2)	42(1)	-3(1)	17(1)	-6(1)
C(26)	39(1)	53(1)	48(2)	-6(1)	13(1)	7(1)	C(35)	36(1)	44(1)	35(1)	-3(1)	18(1)	-10(1)
C(27)	48(1)	48(1)	44(1)	3(1)	21(1)	7(1)	C(36)	30(1)	36(1)	28(1)	5(1)	15(1)	1(1)
C(28)	42(1)	33(1)	45(1)	-1(1)	20(1)	0(1)	C(37)	31(1)	43(1)	29(1)	-3(1)	11(1)	3(1)
C(29)	46(2)	82(2)	54(2)	0(2)	13(1)	-4(1)	C(38)	33(1)	58(1)	28(1)	4(1)	11(1)	8(1)
C(30)	73(2)	110(3)	63(2)	-12(2)	25(2)	-19(2)	C(39)	39(1)	57(2)	38(1)	20(1)	17(1)	13(1)
C(31)	28(1)	35(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	-3(1)	C(40)	38(1)	44(1)	45(1)	17(1)	18(1)	3(1)
C(32)	31(1)	38(1)	37(1)	-1(1)	18(1)	3(1)	C(41)	23(1)	55(2)	46(2)	5(1)	10(1)	1(1)
C(33)	30(1)	53(1)	44(1)	-3(1)	18(1)	6(1)	C(42)	42(1)	36(1)	43(1)	-8(1)	23(1)	-7(1)

Tab. 6.35: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex **7**.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(8)	7668	6270	9720	104	H(21B)	4715(12)	2464(14)	6769(13)	43(7)
H(9A)	7136	4966	9830	137(13)	H(21C)	4160(11)	2180(15)	6809(13)	45(7)
H(9B)	7667	5347	10401	137(13)	H(22A)	6059(11)	11447(13)	6508(12)	42(7)
H(5O)	4768(14)	3004(17)	5541(15)	60(9)	H(22B)	5557(13)	11417(15)	6732(13)	50(8)
H(5OO)	5333(12)	2892(15)	5764(13)	44(8)	H(24)	6835(11)	11874(14)	7325(12)	44(7)
H(6O)	4795(14)	7978(16)	5503(15)	60(9)	H(25)	7409(11)	11995(14)	8425(12)	45(7)
H(6OO)	5366(12)	7871(15)	5727(13)	42(7)	H(27)	6394(13)	10552(17)	8881(15)	69(10)
H(1A)	5616(12)	6509(14)	6879(13)	48(8)	H(28)	5843(11)	10441(15)	7814(13)	46(7)
H(1B)	6097(10)	6542(13)	6626(11)	32(6)	H(29)	7701(17)	11560(20)	9561(19)	115(14)
H(3)	6877(10)	6875(13)	7544(11)	32(6)	H(30A)	7389(19)	11590(20)	10480(20)	144(17)
H(4)	7452(12)	6814(16)	8630(14)	58(8)	H(30B)	6581(19)	11400(20)	9830(20)	131(16)
H(6)	6433(11)	5198(15)	8895(13)	56(8)	H(32)	6298(11)	8241(15)	6603(12)	41(7)
H(6)	6754(12)	5750(16)	6568(14)	54(8)	H(33)	7237(12)	8528(14)	6719(14)	47(8)
H(7)	5839(13)	5340(17)	7811(15)	66(9)	H(34)	7419(11)	9792(15)	6628(13)	51(8)
H(11)	6283(10)	3331(13)	6552(11)	29(6)	H(35)	6736(11)	10639(15)	6552(13)	43(7)
H(12)	7206(13)	3630(16)	6630(15)	57(9)	H(37)	4272(9)	9105(13)	5513(11)	28(6)
H(13)	7419(11)	4893(15)	6570(13)	52(8)	H(38)	3771(11)	10004(15)	4794(13)	52(8)
H(16)	4289(10)	4268(13)	5446(11)	34(6)	H(39)	4196(11)	11150(15)	4940(13)	42(7)
H(17)	3818(12)	5255(15)	4819(14)	52(8)	H(40)	5073(13)	11378(16)	5729(14)	59(9)
H(18)	4220(11)	6358(14)	5043(13)	44(7)	H(41A)	3379(12)	8536(14)	6179(15)	46(8)
H(19)	5100(10)	6533(13)	5847(11)	33(6)	H(41B)	3395(13)	8996(17)	6780(15)	60(9)
H(20A)	3267(12)	3197(16)	6758(13)	50(8)	H(41C)	3240(12)	8149(16)	6754(14)	56(8)
H(20B)	3373(13)	3571(16)	6163(16)	58(9)	H(42A)	4170(12)	7465(16)	6131(15)	58(8)
H(20C)	3380(14)	4047(18)	6765(16)	72(10)	H(42B)	4090(12)	7103(15)	6712(13)	51(8)
H(21A)	4174(12)	2517(16)	6157(15)	56(8)	H(42C)	4680(13)	7329(15)	6762(14)	56(8)

### 6.1.8 Strukturparameter von $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})]$ (**8**)

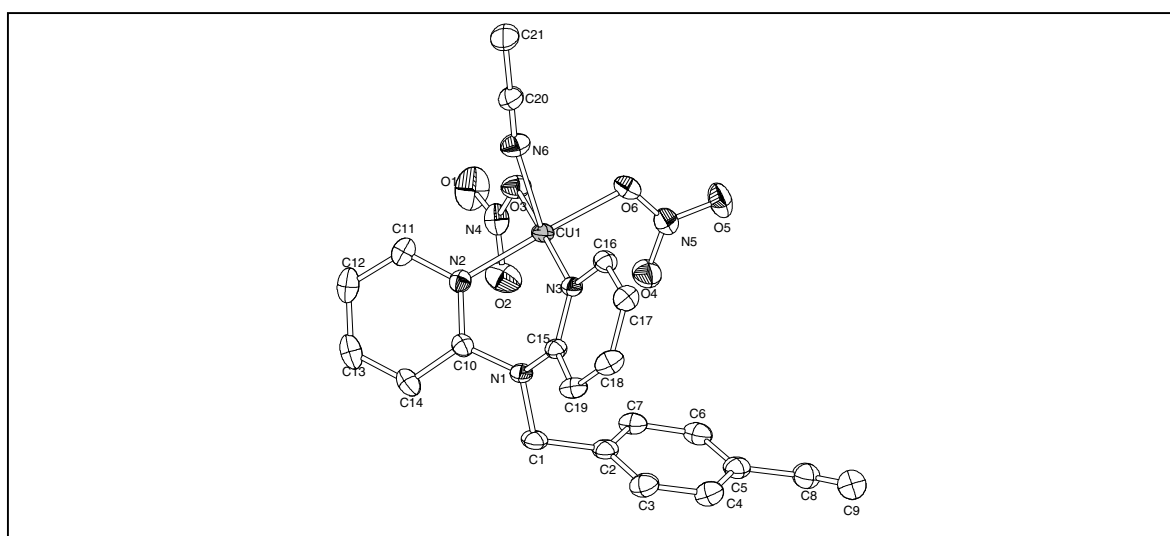


Abb. 6.8: Struktur von  $[\text{L}^3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})]$  (**8**)

Tab. 6.36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 8

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3798(1)	8838(1)	2025(1)	20(1)	C(12)	3578(1)	5511(1)	621(1)	37(1)
N(1)	2587(1)	9221(1)	450(1)	22(1)	C(13)	2811(1)	5812(1)	33(1)	38(1)
N(2)	3566(1)	7637(1)	1102(1)	22(1)	C(14)	2460(1)	7040(1)	-35(1)	30(1)
N(3)	3979(1)	10166(1)	1195(1)	20(1)	C(15)	3366(1)	10156(1)	515(1)	20(1)
N(4)	2590(1)	6928(1)	2749(1)	31(1)	C(16)	4731(1)	11050(1)	1280(1)	24(1)
N(5)	3066(1)	10586(1)	3070(1)	28(1)	C(17)	4871(1)	11986(1)	708(1)	27(1)
C(1)	1596(1)	9567(1)	16(1)	27(1)	C(18)	4238(1)	11975(1)	5(1)	29(1)
C(2)	1123(1)	10722(1)	395(1)	27(1)	C(19)	3488(1)	11044(1)	-99(1)	26(1)
C(3)	1101(1)	11888(1)	-7(1)	32(1)	N(6)	5565(1)	8514(1)	2292(1)	33(1)
C(4)	664(1)	12945(1)	345(1)	33(1)	O(1)	2479(1)	6009(1)	3200(1)	56(1)
C(5)	217(1)	12859(1)	1104(1)	30(1)	O(2)	1929(1)	7283(1)	2240(1)	44(1)
C(6)	207(1)	11691(2)	1493(1)	31(1)	O(3)	3462(1)	7540(1)	2831(1)	30(1)
C(7)	673(1)	10639(1)	1149(1)	29(1)	O(4)	2327(1)	10307(1)	2603(1)	39(1)
C(8)	-258(1)	13971(2)	1499(1)	38(1)	O(5)	2993(1)	11340(1)	3637(1)	42(1)
C(9)	16(2)	15158(2)	1373(1)	48(1)	O(6)	3957(1)	10065(1)	2949(1)	30(1)
C(10)	2873(1)	7949(1)	506(1)	22(1)	C(20)	6402(1)	8469(1)	2530(1)	29(1)
C(11)	3932(1)	6441(1)	1146(1)	29(1)	C(21)	7475(1)	8394(2)	2846(1)	45(1)

Tab. 6.37: Bindungsabstände mit Standardabweichung für Komplex 8.

Cu(1)-O(3)	1.9700(9)	N(5)-O(4)	1.2349(15)	C(6)-H(6)	0.960(19)	C(16)-C(17)	1.3848(18)
Cu(1)-N(3)	1.9827(10)	N(5)-O(5)	1.2349(15)	C(7)-H(7)	0.918(17)	C(16)-H(16)	0.942(18)
Cu(1)-N(2)	1.9963(10)	N(5)-O(6)	1.2935(16)	C(8)-C(9)	1.326(3)	C(17)-C(18)	1.3894(19)
Cu(1)-O(6)	2.0069(10)	C(1)-C(2)	1.5125(19)	C(8)-H(8)	1.01(2)	C(17)-H(17)	0.95(2)
Cu(1)-N(6)	2.3216(12)	C(1)-H(1A)	0.947(18)	C(9)-H(9A)	1.01(2)	C(18)-C(19)	1.3857(19)
N(1)-C(10)	1.4006(15)	C(1)-H(1B)	0.985(17)	C(9)-H(9B)	0.98(3)	C(18)-H(18)	0.933(17)
N(1)-C(15)	1.4109(15)	C(2)-C(7)	1.3908(19)	C(10)-C(14)	1.4031(17)	C(19)-H(19)	0.98(2)
N(1)-C(1)	1.4835(15)	C(2)-C(3)	1.403(2)	C(11)-C(12)	1.377(2)	N(6)-C(20)	1.1327(18)
N(2)-C(10)	1.3422(15)	C(3)-C(4)	1.390(2)	C(11)-H(11)	0.94(2)	C(20)-C(21)	1.457(2)
N(2)-C(11)	1.3542(16)	C(3)-H(3)	0.92(2)	C(12)-C(13)	1.393(2)	C(21)-H(21A)	0.89(3)
N(3)-C(15)	1.3449(14)	C(4)-C(5)	1.395(2)	C(12)-H(12)	0.93(2)	C(21)-H(21B)	0.88(3)
N(3)-C(16)	1.3496(15)	C(4)-H(4)	0.986(19)	C(13)-C(14)	1.382(2)	C(21)-H(21C)	0.90(3)
N(4)-O(2)	1.2305(17)	C(5)-C(6)	1.395(2)	C(13)-H(13)	0.946(19)		
N(4)-O(1)	1.2358(17)	C(5)-C(8)	1.488(2)	C(14)-H(14)	0.91(2)		
N(4)-O(3)	1.2980(15)	C(6)-C(7)	1.396(2)	C(15)-C(19)	1.3933(16)		

Tab. 6.38: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung für Komplex 8.

O(3)-Cu(1)-N(3)	174.13(4)	O(4)-N(5)-O(5)	123.22(13)	C(5)-C(6)-H(6)	116.4(12)
O(3)-Cu(1)-N(2)	92.07(4)	O(4)-N(5)-O(6)	117.83(11)	C(7)-C(6)-H(6)	122.7(12)
N(3)-Cu(1)-N(2)	86.99(4)	O(5)-N(5)-O(6)	118.94(12)	C(2)-C(7)-C(6)	120.60(13)
O(3)-Cu(1)-O(6)	87.83(4)	N(1)-C(1)-C(2)	110.66(10)	C(2)-C(7)-H(7)	118.5(10)
N(3)-Cu(1)-O(6)	92.83(4)	N(1)-C(1)-H(1A)	110.8(11)	C(6)-C(7)-H(7)	120.8(10)
N(2)-Cu(1)-O(6)	177.24(4)	C(2)-C(1)-H(1A)	111.2(11)	C(9)-C(8)-C(5)	124.65(17)
O(3)-Cu(1)-N(6)	90.30(4)	N(1)-C(1)-H(1B)	104.9(10)	C(9)-C(8)-H(8)	118.6(11)
N(3)-Cu(1)-N(6)	95.57(4)	C(2)-C(1)-H(1B)	108.7(10)	C(5)-C(8)-H(8)	116.7(11)
N(2)-Cu(1)-N(6)	99.63(4)	H(1A)-C(1)-H(1B)	110.4(15)	C(8)-C(9)-H(9A)	124.8(14)
O(6)-Cu(1)-N(6)	83.12(4)	C(7)-C(2)-C(3)	118.35(13)	C(8)-C(9)-H(9B)	124.7(15)
C(10)-N(1)-C(15)	119.31(9)	C(7)-C(2)-C(1)	120.16(12)	H(9A)-C(9)-H(9B)	111(2)
C(10)-N(1)-C(1)	119.23(10)	C(3)-C(2)-C(1)	121.47(12)	N(2)-C(10)-N(1)	116.81(10)
C(15)-N(1)-C(1)	117.17(10)	C(4)-C(3)-C(2)	121.05(13)	N(2)-C(10)-C(14)	121.30(12)
C(10)-N(2)-C(11)	119.30(11)	C(4)-C(3)-H(3)	120.6(13)	N(1)-C(10)-C(14)	121.89(11)
C(10)-N(2)-Cu(1)	118.39(8)	C(2)-C(3)-H(3)	118.3(13)	N(2)-C(11)-C(12)	122.19(14)
C(11)-N(2)-Cu(1)	121.06(9)	C(3)-C(4)-C(5)	120.43(13)	N(2)-C(11)-H(11)	117.0(11)
C(15)-N(3)-C(16)	119.13(10)	C(3)-C(4)-H(4)	121.8(12)	C(12)-C(11)-H(11)	120.7(11)
C(15)-N(3)-Cu(1)	119.20(8)	C(5)-C(4)-H(4)	117.7(12)	C(11)-C(12)-C(13)	118.66(13)
C(16)-N(3)-Cu(1)	121.62(8)	C(6)-C(5)-C(4)	118.62(13)	C(11)-C(12)-H(12)	117.4(12)
O(2)-N(4)-O(1)	123.95(14)	C(6)-C(5)-C(8)	119.54(13)	C(13)-C(12)-H(12)	123.8(12)
O(2)-N(4)-O(3)	119.30(12)	C(4)-C(5)-C(8)	121.84(14)	C(14)-C(13)-C(12)	119.54(13)
O(1)-N(4)-O(3)	116.75(14)	C(5)-C(6)-C(7)	120.89(13)	C(14)-C(13)-H(13)	119.3(12)

C(12)-C(13)-H(13)	121.2(11)	C(16)-C(17)-C(18)	118.24(12)	N(4)-O(3)-Cu(1)	119.25(8)
C(13)-C(14)-C(10)	118.81(13)	C(16)-C(17)-H(17)	119.5(12)	N(5)-O(6)-Cu(1)	109.05(7)
C(13)-C(14)-H(14)	122.0(12)	C(18)-C(17)-H(17)	122.2(12)	N(6)-C(20)-C(21)	179.03(18)
C(10)-C(14)-H(14)	119.2(12)	C(19)-C(18)-C(17)	119.42(12)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5(18)
N(3)-C(15)-C(19)	121.28(11)	C(19)-C(18)-H(18)	119.0(11)	C(20)-C(21)-H(21B)	110(2)
N(3)-C(15)-N(1)	117.44(10)	C(17)-C(18)-H(18)	121.6(11)	H(21A)-C(21)-H(21B)	117(3)
C(19)-C(15)-N(1)	121.28(10)	C(18)-C(19)-C(15)	119.30(11)	C(20)-C(21)-H(21C)	109(2)
N(3)-C(16)-C(17)	122.56(11)	C(18)-C(19)-H(19)	119.2(11)	H(21A)-C(21)-H(21C)	100(3)
N(3)-C(16)-H(16)	116.9(10)	C(15)-C(19)-H(19)	121.4(11)	H(21B)-C(21)-H(21C)	111(3)
C(17)-C(16)-H(16)	120.5(10)	C(20)-N(6)-Cu(1)	168.98(12)		

Tab. 6.39: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] mit Standardabweichung für Komplex 8.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	18(1)	21(1)	20(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)	C(12)	46(1)	22(1)	45(1)	-3(1)	14(1)	1(1)
N(1)	16(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	-5(1)	0(1)	C(13)	45(1)	29(1)	39(1)	-13(1)	11(1)	-9(1)
N(2)	19(1)	21(1)	25(1)	0(1)	2(1)	0(1)	C(14)	30(1)	33(1)	29(1)	-9(1)	1(1)	-7(1)
N(3)	18(1)	21(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	0(1)	C(15)	16(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
N(4)	33(1)	29(1)	33(1)	-2(1)	13(1)	-5(1)	C(16)	21(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
N(5)	38(1)	25(1)	23(1)	1(1)	3(1)	-6(1)	C(17)	23(1)	26(1)	33(1)	3(1)	2(1)	-4(1)
C(1)	18(1)	37(1)	26(1)	-3(1)	-6(1)	2(1)	C(18)	25(1)	32(1)	31(1)	10(1)	5(1)	1(1)
C(2)	17(1)	35(1)	27(1)	-1(1)	-5(1)	2(1)	C(19)	22(1)	34(1)	23(1)	6(1)	0(1)	2(1)
C(3)	26(1)	41(1)	29(1)	4(1)	1(1)	5(1)	N(6)	24(1)	37(1)	37(1)	5(1)	-3(1)	1(1)
C(4)	29(1)	36(1)	33(1)	4(1)	0(1)	4(1)	O(1)	71(1)	39(1)	61(1)	14(1)	29(1)	-11(1)
C(5)	22(1)	37(1)	31(1)	-3(1)	-5(1)	2(1)	O(2)	25(1)	66(1)	42(1)	-3(1)	3(1)	-10(1)
C(6)	24(1)	43(1)	25(1)	0(1)	-3(1)	0(1)	O(3)	29(1)	32(1)	30(1)	10(1)	-3(1)	-4(1)
C(7)	24(1)	37(1)	27(1)	2(1)	-4(1)	0(1)	O(4)	30(1)	44(1)	43(1)	-8(1)	-2(1)	-1(1)
C(8)	33(1)	44(1)	35(1)	-8(1)	-4(1)	7(1)	O(5)	70(1)	30(1)	27(1)	-6(1)	9(1)	-6(1)
C(9)	56(1)	42(1)	45(1)	-7(1)	-9(1)	8(1)	O(6)	30(1)	35(1)	25(1)	-3(1)	-4(1)	-5(1)
C(10)	18(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	-2(1)	C(20)	26(1)	28(1)	34(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C(11)	28(1)	24(1)	35(1)	3(1)	7(1)	3(1)	C(21)	26(1)	45(1)	63(1)	-12(1)	-16(1)	8(1)

Tab. 6.40: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Komplex 8.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(1A)	1700(14)	9691(17)	-545(11)	32(4)	H(12)	3845(15)	4707(19)	700(12)	44(5)
H(1B)	1130(14)	8843(15)	97(11)	27(4)	H(13)	2526(15)	5190(18)	-322(11)	38(5)
H(3)	1371(16)	11934(19)	-515(12)	44(5)	H(14)	1955(15)	7272(18)	-412(12)	41(5)
H(4)	640(17)	13769(17)	68(13)	43(5)	H(16)	5160(14)	11014(15)	1756(11)	30(4)
H(6)	-125(15)	11661(18)	2006(12)	37(5)	H(17)	5393(15)	12612(19)	805(12)	42(5)
H(7)	654(13)	9868(16)	1401(10)	28(4)	H(18)	4318(13)	12566(16)	-408(10)	28(4)
H(8)	-812(19)	13792(18)	1907(14)	48(6)	H(19)	3075(16)	11005(17)	-611(13)	41(5)
H(9A)	594(19)	15430(20)	1014(14)	58(6)	H(21A)	7850(20)	7920(30)	2515(18)	83(8)
H(9B)	-290(20)	15890(20)	1638(16)	71(7)	H(21B)	7710(20)	9160(30)	2950(18)	87(9)
H(11)	4426(16)	6259(16)	1566(12)	36(5)	H(21C)	7500(30)	7910(30)	3300(20)	100(11)

- [1] E. Fischer  
*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985
- [2] M. Bach, U. Rohlf, B. Frunder (Hrsg.)  
*CD Römpp Lexikon Chemie Version 1.4*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1998**
- [3] Pauling, L.,  
*Chem. Eng. News* **1946**, 24, 1375
- [4] Pauling, L.  
*Am. Sci.* **1948**, 36, 51
- [5] Warshel, A., Levitt, M.  
*J. Mol. Biol.* **1976**, 103, 227-249
- [6] Warshel, A. *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions*;  
Wiley: New York, Chicester, **1991**
- [7] P. A. Kollman, B. Kuhn, O. Donini, M. Perakyla, R. Stanton, D. Bakowies,  
*Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 72-79
- [8] M. R. Ermácora, J. M. Delfino, B. Cuenoud, A. Schepartz, R. O. Fox,  
*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1992**, 89, 6383
- [9] J. Chin,  
*Acc Chem. Res.* **1991**, 24, 145
- [10] T.M. Rana, C. F. Meares,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1859
- [11] I.E. Burgeson, N.M. Kostic,  
*Inorg Chem.* **1991**, 30, 4299
- [12] T. Stephens,  
*J. NIH Res.* **1991**, 3, 21
- [13] J. Chin, M. Banaszczyk, V. Jubian, X. Zou,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 186-190
- [14] B.K. Takasaki, J. Chin,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8582
- [15] K. Bracken, R.A. Moss, K.G. Rangunathan,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9323-9324
- [16] R. Ott, R. Krämer,  
*Angew. Chem.* **1998**, 110, 2064-2067
- [17] K. Matsumura, M. Endo, M. Komiyama,  
*J. Chem Soc, Chem .Commun.* **1994**, 2019-2020
- [18] D. Magda, S. Crofts, A. Lin, D. Miles, M. Wright, J.L. Sessler,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2293-2294
- [19] D. Magda, M. Wright, S. Crofts, A. Lin, J.L. Sessler,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6947-6948
- [20] S. Matsuda, A. Ishikubo, A. Kuzuya, M. Yashiro, M. Komiyama,  
*Angew. Chem.* **1998**, 110, 3477-3479
- [21] H. Inoue, T. Furukawa, M. Shimizu, T. Tamura, M. Matsui, E. Ohtsuka,  
*Chem. Commun.* **1999**, 45-46
- [22] B.N. Trawick, A.T. Daniher, J.K. Bashkin,  
*Chem. Rev.* **1998**, 98, 939-960
- [23] M.Komiyama,  
*J. Biochem.* **1995**, 118, 665-670
- [24] K. Karlin,  
*Science*, **1993**, 261, 701

- [25] J.L. Beck, L.A. McConachie, A.C. Summors, W.N. Arnold, J. Jersey, B. Zerner, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 61, 869,
- [26] N. Strater, T. Klabunde, P. Tucker, H. Witzel, B. Krebs, *Science* **1995**, 268, 1489
- [27] Y. Lindqvist; E. Johansson; H. Kaija; P. Vihko; G. Schneider *J. Mol. Biol.* **1999**, 291, 135-47
- [28] A.C. Rodriguez, H. Park, C. Mao, L. Beese, *J. Mol. Biol.* **2000**, 299, 447
- [29] H. Klenow, I. Henningsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1970**, 65, 168-175
- [30] L.S. Beese, T.A. Steitz *EMBO J.*, **1991**, 10, 25-33
- [31] C.A. Brautigam, T.A. Steitz *J. Mol. Biol.* **1998**, 277, 363
- [32] J. B. Vincent, M. W. Crowder, B. A. Averill, *Trends Biochem. Sci.* **1992**, 17, 105
- [33] E.E. Kim, H.W. Wyckoff, *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 449
- [34] S.K. Burley, P.R. David, A. Taylor, W.N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1990**, 87, 6878
- [35] S.K. Burley, P.R. David, W.N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1991**, 88, 6916
- [36] T.A. Steitz, J.A. Steitz *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 6498-6502
- [37] R.A. Kovall, B.W. Matthews *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1999**, 3, 578-583
- [38] T.A. Steitz *J. Biol. Chem.*, **1999**, 247, 17395-17398; *Nature*, **1998**, 391, 231-232
- [39] D.L. Ollis, P. Brick, R. Hamlin, N.G. Xuong, T.A. Steitz, *Nature*, **1985**, 313, 762-766
- [40] L.S. Beese, T.A. Steitz, *EMBO J*, **1991**, 10, 25
- [41] A. Jeltsch, J. Alves, H. Wolfes, G. Maass, A. Pingoud *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 8499-8503
- [42] J.F. Davies, Z. Hostomsky, S.R. Jordan, D.A. Matthews, *Science*, **1991**, 252, 88-95
- [43] J.A. Cowan, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, 2, 168-176
- [44] C.A. Brautigam, S. Sun, J.A. Piccirilli, T.A. Steitz, *Biochem.* **1999**, 38, 696-704
- [45] C.B. Black, J.A. Cowan, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, 3, 292-299
- [46] J. Aqvist, T. Warshel, *J. Am Chem. Soc.* **1990**, 112, 2860
- [47] M. Fothergill, M.F. Goodman, J. Petruska, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11619-11627
- [48] S.H. Eom, J. Wang, T.A. Steitz, *Nature* **1996**, 382, 278-281
- [49] C.A. Brautigam, T.A. Steitz, *J. Mol. Biol.*, **1998**, 277, 363-377

- [50] W. Lam, E.H.Z. Thompson, O. Potapova, X.C. Sun, C.M. Joyce, D.P. Millar,  
*Biochem.* **2002**, *41*, 3943-3951
- [51] B. Meunier,  
*DNA and RNA Cleavers and Chemotherapy of Cancer or Viral Diseases*, Kluwer  
Academic, Boston **1996**.
- [52] R. Ott, R. Krämer,  
*Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *52*, 761-767
- [53] C. He, S. J. Lippard  
*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 184-185
- [54] N. H. Williams, B. Takasaki, J. Chin  
*Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 485-493
- [55] R. Krämer, T. Gajda  
*Persp. Bioinorg. Chem.*, Vol. 4, p. 209-240
- [56] S.L. Roderick, B.W. Matthews  
*Biochem.* **1993**, *32*, 3907
- [57] E.P. Day, J. Peterson, M.S. Sendova, M.J. Todd, R.P. Hausinger  
*Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 634
- [58] J.F. Davies II, Z. Hostomska, Z. Hostomsky, S.R. Jordan, D.A. Matthews  
*Science* **1991**, *252*, 88
- [59] E.J. Corey  
*J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1693-4
- [60] E.J. Corey, R.K. Bakshi, S. Shibata  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5551-3
- [61] E.J. Corey, R.K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V.K. Singh  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7925-6
- [62] H. Steinhagen, G. Helmchen  
*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2489
- [63] S.J. Lippard  
*Science* **1995**, *268*, 996-997
- [64] H. Okawa, D. Fenton  
*Coord. Chem. Reviews* **1998**, *179*, 51
- [65] C. J. Pederson  
*J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 2495
- [66] K. Travis, D. H. Busch  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1041
- [67] R. W. Stotz, R. C. Stoufer  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1682
- [68] J. M. Lehn  
*Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2441
- [69] J.-M. Lehn  
*Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89
- [70] M. Mitewa, P. R. Bontchev  
*Coord. Chem. Rev.* **1994**, *134/135*, 129
- [71] P. A. Vigato, S. Tamburini  
*Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 25
- [72] F. P. Schmidtchen  
*Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 9
- [73] J.-M. Lehn  
*Science*, **1985**, *227*, 849



- [74] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller  
*Top. Curr. Chem.* **1981**, 98, 107
- [75] H. Elias,  
*Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 37-73
- [76] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, Q. Lu, D. A. Nation  
*Polyhedron* **1999**, 18, 3203-3218
- [77] A.E. Martell, R.J. Motekaitis  
*Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1032
- [78] M.W. Hosseini, J.-M. Lehn, L. Maggiora, K.B. Mertes, M.P. Mertes  
*J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 537
- [79] M.W. Hosseini, J.-M. Lehn  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 7, 451-453
- [80] T.A. Kaden  
*Top. Cur. Chem.*, **1984**, 121, 157
- [81] C.F.G.C. Geraldès, R.D. Brown III, W.P. Cacheris, S.H. Koenig, A.D. Sherry, M. Spiller  
*Magn. Reson. Med.*, **1989**, 9, 84
- [82] M.R. Edbrooke, D. Parker, J.H. McVey, J.H. Riley, G.D. Sorenson, O.S. Pettengill, R.K. Craig  
*EMBO Journal*, **1985**, 4, 715-24.
- [83] K. Bazakas, Ivan Lukes  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, S. 1133-1137
- [84] S. Warzeska, R. Krämer  
*Chem. Ber.* **1995**, 128, 115
- [85] S. Warzeska,  
*Dissertation*, Universität Münster **1997**
- [86] U. Kühn  
*Diplomarbeit*, Universität Münster **1999**
- [87] S. Warzeska,  
*Diplomarbeit*, Universität Münster **1994**
- [88] S. Warzeska, R. Krämer,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 499-500
- [89] N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint  
*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1937
- [90] M. M. Fraser, R. A. Raphael  
*J. Chem. Soc.* **1952**, 226
- [91] M. W. Hosseini, J. Comarmond, J.-M. Lehn  
*Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1066
- [92] A. W. Addison, T. N. Rao, J. van Rijn, J. Reedijk, G. C. Verschoor  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349
- [93] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger  
*J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1748
- [94] C. Wendelstorf, S. Warzeska, E. Kövari, R. Krämer,  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3087
- [95] C. Wendelstorf  
*Dissertation*, Universität Münster **1998**
- [96] N. H. Williams, B. Takasaki, J. Chin  
*Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 485-493.
- [97] J. H. Kim, J. Chin  
*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9792

- [98] R. A. Moss, K. G. Ragunathan  
*Chem. Commun.* **1998**, 1871-1872
- [99] L. Y. Kuo, L. A. Barnes  
*Inorg. Chem.* **1999**, 38, 814-817
- [100] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford,  
*Anorganische Chemie* VCH Weinheim 1992
- [101] G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty,  
*Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Late Transition Elements, Pergamon Press **1987**, 662
- [102] H. Galster  
*pH-Messung*, VCH, Weinheim **1990**, p. 57-58
- [103] U. Kühn, S. Warzeska, H. Pritzkow, R. Krämer  
*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8125-8126
- [104] T. Uchimaru, K. Tanabe, S. Nishikawa, K. Taira  
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4351-4353
- [105] G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**
- [106] G. M. Sheldrick, *SHELXTL NT Ver. 5.1, Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA **1998**
- [107] F. Hillerns, F. Olbrich, U. Behrens, D. Rehder  
*Angew. Chem.* **1992**, 31, 447-448
- [108] T. Uchimaru, S. Tutzki, J.W. Storer, K. Tanabe, K. Taira  
*J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1835-1843
- [109] A. W. Addison, T. N. Rao, J. van Rijn, J. Reedijk, G. C. Verschoor  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349
- [110] L. Fischer, R. Müller, B. Ekberg, K. Mosbach,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9358
- [111] B. Sellergren, K. J. Shea  
*J. Chromatogr.* **1993**, 635, 31
- [112] K. Haupt, K. Mosbach,  
*Chem. Rev.* **2000**, 100, 2495-2504
- [113] B. Sellergren, R.N. Karmalkar, K.J. Shea,  
*J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4009-4027
- [114] J.V. Beach, K. Shea,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 379-380
- [115] J. Matsui, I.A. Nicholls, I. Karube, K. Mosbach,  
*J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5414-5417
- [116] F.H. Dickey,  
*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1949**, 35,227-229,
- [117] F.H. Dickey,  
*J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 695-707
- [118] G.Wulff, A. Sarhan,  
*Angew. Chem.* **1972**, 84, 364
- [119] G. Wulff, R. Grobe-Einsler, W. Vesper, A. Sarhan,  
*Makromol. Chem.* **1977**, 178, 2799-2816 + 2817-2825
- [120] G. Wulff, W. Vesper  
*J. Chromatogr.* **1978**, 167, 171-186
- [121] G. Wulff, J. Vietmeyer, H.-G. Poll,  
*Makromol. Chem.* **1987**, 188, 731-740

- [122] G. Wulff, H.-G. Poll  
*Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 741-748
- [123] B. Sellergren, M. Lepistö, K. Mosbach  
*J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5853-5860
- [124] G. Wulff, R. Kemmerer, J. Vietmeyer, H.G. Poll,  
*Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 681-687
- [125] G. Wulff  
*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958-1979
- [126] G. Wulff, T. Gross, R. Schönfeld,  
*Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2050
- [127] B. Sellergren, R.N. Karmalkar, K.J. Shea,  
*J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4009-4027
- [128] J.-M. Kim, K.-W. Ahn, A.G. Strikovskiy, G. Wulff,  
*Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 689-692
- [129] A. Leonhardt, K. Mosbach,  
*React. Polym. Ion Exch. Sorbents* **1987**, *6*, 285-286
- [130] D.K. Robinson, K. Mosbach,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 969-970
- [131] K. Polborn, K. Severin,  
*Chem. Commun.*, **1999**, 2481-2482
- [132] K. Severin, K. Polborn,  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *8*, 1687-1692
- [133] O. Nestler, K. Severin,  
*Org. Lett.* **2001**, *3*, 3907
- [134] P.K. Dhal, in: *Molecularly Imprinted Polymers – Man-made Mimics of Antibodies and Their Application in Analytical Chemistry*, Ed: B. Sellergren, Elsevier, Amsterdam, **2001**, pp185-201
- [135] S. Mallik, R.D. Johnson, F.H. Arnold,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8902-8911
- [136] G. Chen, Z. Guan, C.-T. Chen, S. Fu, V. Sundaresah, F.H. Arnold,  
*Nature Biotechnol.* **1997**, *15*, 354-357
- [137] S. Vidyasankar, M. Ru, F.H. Arnold,  
*J. Chromatogr.* **1997**, *775*, 51-63
- [138] M.A. Markowitz, P.R. Kust, J. Klaehn, G. Deng, P.E. Schoen, J.S. Dordick, D.S. Clark, B.P. Gaber  
*Langmuir* **2000**, *16*, 1759-1765
- [139] F. Sinner, M.R. Buchmeiser, R. Tessadri, M. Mupa, K. Wurst, G.K. Bonn  
*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2790-2797
- [140] N.Ray, S.Tyagi, B. Hataway,  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 143-146
- [141] J.S. Thompson, J.F. Whitney,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5488-5490
- [142] J.S. Thompson, J.F. Whitney,  
*Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2813-2819
- [143] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart,  
*Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203
- [144] Masaaki Sawa, Kenji Ogino, Waichiro Tagaki  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, *69*, 765-774
- [145] J-S Yang, Y-H Lin, C.-S. Cheng,  
*Organic Lett.* **2002**, *4*, 777-780

- [146] S.P. Foxon, O. Walter, S. Schindler  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 111-121
- [147] K.W. Oliver, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, S. Xia,  
*Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2465-2468
- [148] K.W. Oliver, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter,  
*Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2017
- [149] R. Cini, P. Colamarino, P.L. Orioli, L.S. Smith, P.R. Newman, H.D. Gillman, P. Nannelli  
*Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3223
- [150] A. Bino, L. Sissman,  
*Inorg. Chim. Acta* **1987**, *21*, 128
- [151] J.-L. Du, K.W. Oliver, R.C. Thompson,  
*Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *19*, 141
- [152] A. Cabeza, M.A.G. Aranda, S. Bruque,  
*J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 571
- [153] F. Cecconi, C.A. Ghilardi, P. Gili, S. Midollini, P.A.L. Luis, A.D. Lozano-Gorrin, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 67-74
- [154] T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann, R. Kempe  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2421-2426
- [155] W.S. Lee, B. Sellergren, unveröffentlichte Ergebnisse
- [156] N.W. Alcock, R G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint  
*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1937
- [157] M.M. Fraser, R.A. Raphael  
*J. Chem. Soc.* **1952**, 226
- [158] J.S. Bradshaw, P. Husztky, C. McDaniel, C. Y. Zhu, N. Kent Dalley, R. Izatt  
*J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3134
- [159] R.A. McIvor, G.D. McCarty, G.A. Grant  
*Can. J. Chem.* **1995**, *34*, 1819-1832
- [160] L. Song, W.C. Trogler  
*J. Organometal. Chem.*, **1993**, *452*, 271-275
- [161] M. Sawa, Kenji Ogino, W. Tagaki  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, *69*, 765-774

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen:

U. Kühn, S. Warzeska, H. Pritzkow, R. Krämer

*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8125-8126

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

Ohne die von anderen durchgeführten Messungen gäbe es diese Arbeit nicht. Hervorzuheben sind hier Frau Beate Termin für unzählige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, Herr Dr. Hans Pritzkow für viele Röntgenstrukturuntersuchungen, sowie Herr Dr. Gross, Herr N. Nieth und Frau A. Seith vom OCI für die Massenspektren. Aber auch die anderen Mitarbeiter im Institut waren sehr hilfsbereit bei allen kleineren und größeren Problemen.

Für die Durchsicht des Manuskripts danke ich Herrn Markus Hoppe, Frau Dr. Reina Roll (geb. Ott) und Herrn Kai Peter Strotmeyer.

Meinen langjährigen Laborkollegen Frau Dr. Reina Roll und Herrn Kai Peter Strotmeyer danke ich für ihre Hilfe im Laboralltag. Weniger lang, aber ebenfalls fruchtbar, gestaltete sich die Zeit mit den neueren Laborkollegen Herrn Andreas Füßl und Frau Nora Härdle.

Für ihre Hilfsbereitschaft bei verschiedensten Problemen danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises.

Ich war froh über die Möglichkeit, in den Arbeitskreisen von Herrn Prof. B. Krebs, Münster und Herrn Prof. J. Chin, Toronto arbeiten zu können. Trotz aller Unterschiede fand ich überall freundliche Unterstützung.

Danke auch an meine Freunde, für geteilte Freizeit, und ihre Ablenkung und seelische Unterstützung bei Problemen.

Und natürlich ein großes Dankeschön an meine Familie für den Rückhalt, den sie mir gibt.

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 12.06.2003

.....

(Ulrike Kühn)