

Synthese und Komplexbildung lipophiler Derivate von 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inosit

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Jochen Huppert

Saarbrücken

2006

Tag des Kolloquiums: 20.10.2006

Dekan: Prof. Dr. K. Hegetschweiler

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hegetschweiler

Prof. Dr. G. Wenz

Ich bedanke mich

bei Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für das interessante Thema und seine hervorragende Betreuung während meiner Arbeit

bei Dr. Stefan Stucky und Dr. Bernd Morgenstern für die Unterstützung und zahllosen Tipps in allen Lebenslagen

bei unserem Chemotechniker Anton Zschka für das Bereitstellen des Liganden taci

bei Helga Feuerhake und Anton Zschka für das Messen von Elementaranalysen

bei Dr. Volker Huch, Dr. Stefan Stucky, Thorsten Riebold, Christian Neis, Dr. Thomas Weyhermüller und Dr. Iris Müller fürs Messen der Kristalle und das Lösen der teilweise sehr komplizierten Strukturen

bei Dr. Stefan Stucky, Christian Neis, Thorsten Riebold und Barbara Kutzky für die kritische Durchsicht des Manuskripts

bei Anton Zschka, Beate Tiefenbrunner, Dr. Bernd Morgenstern, Dr. Dirk Kuppert, Dr. Stefan Stucky, Christian Neis, Thorsten Riebold, Barbara Kutzky, Dr. Jens Romba, Günter Merten, Mark Bartholomä und Thomas Schweitzer für die schöne Zeit

und bei meinen Eltern, ohne deren Unterstützung ich all dies nicht hätte erreichen können.

Abkürzungsverzeichnis

ax	axial
Abb.	Abbildung
COSY	Correlated Spectroscopy
CSD	Cambridge Structural Database
CV	Cyclische Voltammetrie
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	äquatorial
h	Stunden
I	Ionenstärke
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl-
MM	Molecular Mechanics
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
HV	Hochvakuum
ORTEP	Oakridge Thermal ellipsoid plot
REDOX	Reduktion/Oxidation
RV	Rotationsverdampfer
Tab.	Tabelle
TMPS	3-(Trimethylsilyl)-propionsäure
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultra violet/Visible
[_t]	Totalkonzentration

Ligandbezeichnungen

ampy	2-Pyridylmethylamin
bpmapmici	1,3,5-Tridesoxy-1,3-bis[2-pyridylmethyl)amino]-5-[(2-pyridylmethyliden)amino]- <i>cis</i> -inosit
dpa	Bis[(2-pyridyl)methyl]-amin
tach	<i>cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan
pmaci	1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(2-pyridylmethylamino)- <i>cis</i> -inosit
pytach	N^1, N^3, N^5 -Tris(2-pyridylmethyl)-1,3,5-cyclohexantriemin
tach	<i>cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
tbc	1,3,5-Tris(benzylamino)-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
thci	1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(2-hydroxybenzylamino)- <i>cis</i> -inosit
thici	1,3,5-Tris[[(<i>E</i>)-(2-hydroxyphenyl)methyliden]amino]-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
tpen	N, N, N', N' -Tetrakis-(2-pyridylmethyl)-ethylendiamin
dmpap	N -(2-pyridylmethyl)(6-[(2-pyridylmethyl)amino]methyl)-2-pyridyl)methanamin
tmeca	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethylcyclohexan-1,3,5-triamin
thbci	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^2, N^3 -tris[2-(<i>E</i>)-hydroxybenzyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin
thbca	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^2, N^3 -tris(2-hydroxybenzyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin
tpmci	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^3, N^5 -tris(2-pyridylmethyliden)-1,3,5-cyclohexan-triamin
tpmca	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^3, N^5 -tris(2-pyridylmethyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin
pmenci	1,3,5-Tridesoxy-1-(2-pyridylmethyliden)amino- <i>cis</i> -inosit
pic	2-Picolinsäure
tmca	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung / Abstract

<u>Kapitel 1:</u>	Design selektiver Chelatliganden	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Polyaminopolyalkohole als Metallkomplexbildner (papa's)	2
1.3	Die Koordinationschemie von taci	4
1.3.1	Inosite als Komplexbildner	4
1.3.2	taci: ein facial koordinierender Vertreter der papa Liganden mit starrem Grundgerüst	5
1.3.3	Derivatisierung von taci: Design maßgeschneiderter Chelatliganden	5
1.3.3.1	Syntheseansätze	7
1.3.3.2	Selektive Blockierung von Koordinationsstellen	7
1.3.3.3	Substituenten mit zusätzlichem Donoratom	9
1.3.3.4	Variation der Lipophilie	12
1.4	Zielsetzung der Arbeit	14
<u>Kapitel 2:</u>	Syntheserouten und Eigenschaften der freien Liganden	17
2.1	Synthesebaustein taci	17
2.2	Selektive O-Methylierung von taci: der Ligand tmca	18
2.3	Synthese der Pyridylderivate von taci und tmca	20
2.3.1	Das Pyridylderivat von taci: der Ligand pmaci	20
2.3.2	Pyridylderivate von tmca: die Liganden tpmci und tpmca	24
2.3.2.1	Der Ligand tpmci	24
2.3.2.2	Der Ligand tpmca	26
2.4	Synthese der Salicylderivate von taci und tmca	31
2.4.1	Die Salicylderivate von taci: die Liganden thici und thci	31
2.4.1.1	Der Ligand thici	31
2.4.1.2	Der Ligand thci	35
2.4.2	Die Salicylderivate von tmca: die Liganden thbci und thbca	39
2.4.2.1	Der Ligand thbci	39
2.4.2.2	Der Ligand thbca	41
2.5	Zusammenfassung und Diskussion	52
<u>Kapitel 3:</u>	Komplexchemie der Liganden pmaci, tpmca und tpmci	56
3.1	Einleitung	56

3.2	<i>Zn²⁺ Komplexe</i>	58
3.2.1	Die Komplexchemie des Zink: Stand der Forschung	58
3.2.2	Struktur des Zn(tpmca)-Komplex in Lösung	59
3.2.3	Struktur des Zn(tpmca)-Komplexes im Festkörper	61
3.2.4	Stabilität des Zn(tpmca)-Komplexes	64
3.3	<i>Cd²⁺ Komplexe</i>	65
3.3.1	Koordinationschemie des Cadmium(II)	65
3.3.2	Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Cd(pmaci) und Cd(tpmca)	65
3.3.3	Struktur von Cd(pmaci) im Festkörper	69
3.3.4	Struktur von Cd(tpmca) im Festkörper	71
3.4	<i>Cu²⁺ Komplexe</i>	72
3.4.1	Stand der Forschung	72
3.4.2	Struktur von Cu(tpmca) im Festkörper	74
3.4.3	Stabilität und Selektivität von Cu(pmaci) und Cu(tpmca)	77
3.4.4	Struktur von Cu(tpmci) im Festkörper	78
3.4.5	Stabilität von Cu(tpmci)	80
3.5	<i>Ga³⁺ Komplexe</i>	81
3.5.1	Einleitung	81
3.5.2	Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ga(tpmca)	83
3.5.3	Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ga(pmaci)	86
3.5.4	Struktur von Ga(tpmca) in Lösung	88
3.5.5	Vorschläge zur Struktur der deprotonierten Komplexe in Lösung	90
3.5.6	Vergleich der Stabilitätskonstanten	91
3.5.7	Struktur des Ga(tpmca)-Komplexes im Festkörper	92
3.6	<i>Co³⁺ Komplexe</i>	93
3.6.1	Stand der Forschung	93
3.6.2	Struktur des Co(tpmca)-Komplexes im Festkörper	94
3.6.3	Cyclovoltammetrische Messungen im Co(tpmca)-System	96
3.6.4	Struktur von Co(tpmca) in Lösung: NMR spektroskopische Untersuchungen	98
3.6.5	Baseninduzierte oxidative Dehydrogenierung von Co(tpmca)	102
3.6.5.1	Co(tpmca)Cl ₃ in 1M KOH	102
3.6.5.2	Oxidation des Liganden im Co(tpmca)-Komplex	102
3.6.5.3	Oxidation zu Imin- und Amidfunktionen	104
3.6.5.4	Diiminkomplex und Abspaltung eines Pyridylmethylrestes	109
3.6.5.5	Abspaltung eines zweiten Pyridylmethylrestes	113
3.6.5.6	Abspaltung des letzten Pyridylmethylrestes: Co(tmca) ₂	116
3.6.6	Der Co(tpmci)-Komplex	117
3.6.6.1	Struktur von Co(tpmci) im Festkörper	117
3.6.6.2	Struktur von Co(tpmci) in Lösung	118
3.6.7	Das System Co(tpmca): Zusammenfassung und Diskussion	121
3.7	<i>Ni²⁺ Komplexe</i>	126
3.7.1	Stand der Forschung	126
3.7.2	Der Ni(tpmci)-Komplex	128
3.8	Molecular-Modeling Berechnungen	130

3.9	Die Liganden tpmca, tpmci und pmaci: Zusammenfassung und Diskussion	133
Kapitel 4: Kondensationsreaktionen an Metallkomplexen		137
4.1	Einleitung	137
4.2	Intramolekulare Kondensation von Co(taci) und Pyridin-2-carbaldehyd	138
4.3	Intramolekulare Kondensation von Ni(taci) und Pyridin-2-carbaldehyd	141
4.4	Kondensationsversuche mit tmca und Pyridin-2-carbaldehyd	146
Kapitel 5: Die Komplexbildung der Salicylderivate		147
5.1	Einleitung	147
5.2	Der Kobalt(III)-Komplex von thbca	148
5.3	Der Nickel(II)-Komplex von thbca	153
5.4	Der Kupfer(II)-Komplex von thbca	157
5.5	Zusammenfassung	161
Kapitel 6: pK_S-Werte und Stabilität des Cu(II) Komplexes von tmeca		162
6.1	Einleitung	162
6.2	Potentiometrische Bestimmung der pK _S -Werte von tmeca	163
6.3	¹ H-NMR Titration des Liganden tmeca in D ₂ O	165
6.4	Die Komplexbildung von tmeca mit Cu ²⁺	170
6.5	Die Wannenförmigkeit des Liganden tmeca in Lösung	172
Experimenteller Teil		176
Chemikalien		
Analytik		
Konditionierung der Austauscherharze		
Synthেসevorschriften und Charakterisierung		
Kristallographischer Anhang		197
Literaturverzeichnis		235

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Liganden 1,3,5-Tris[[(*E*)-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-amino]-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (**thici**), 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(2-hydroxybenzylamino)-*cis*-inosit (**thci**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^2, N^3 -tris[(*E*)-2-hydroxybenzyliden]-1,3,5-cyclohexantriimin (**thbci**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^2, N^3 -tris(2-hydroxybenzyl)-1,3,5-cyclohexantriimin (**thbca**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^3, N^5 -tris[(*E*)-(2-pyridylmethyliden)-1,3,5-cyclohexan-triimin (**tpmci**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^3, N^5 -tris(2-pyridylmethyl)-1,3,5-cyclohexan-triimin (**tpmca**) und 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(2-pyridylmethylamino)-*cis*-inosit (**pmaci**) ausgehend von 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (**taci**) und all-*cis*-2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triimin (**tmca**) durch reduktive Alkylierung mit Salicylaldehyd oder Pyridin-2-carbaldehyd und Natriumborhydrid hergestellt.

Die Kristallstrukturen von thici, thci, thbci und thbca wurden mittels Röntgendiffraktion bestimmt: thici und thci weisen eine Sesselkonformation mit drei äquatorialen Salicylresten auf, bei thbci und thbca fand man hingegen eine Sesselkonformation mit axialen Salicylresten. Eine Besonderheit der Iminderivate thici und thbci ist die partielle Ausbildung einer Chinonform anstelle der Phenoliminstruktur. Bei thbca bildet sich im Festkörper eine zwitterionische Form mit einer deprotonierten phenolischen OH-Gruppe und einer protonierten Aminfunktion aus. Der Ligand unterliegt einem Konformerengleichgewicht, das von der Temperatur, vom Lösemittel und vom Protonierungsgrad abhängt.

Die Einführung von Pyridylmethyl- bzw. Hydroxybenzylgruppen an das taci- und tmca-System führt in allen Fällen zu einer Herabsetzung der pK_S -Werte. Die hexadentaten Aminliganden pmaci und tpmca sind sehr effiziente Komplexbildner in saurer Lösung. Die Komplexbildung von tpmca konnte durch Röntgenstrukturanalysen sowie mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei beobachtete man bei den Metallen Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , Co^{3+} und Ni^{2+} eine sechszählige Koordination des Liganden über die N6-Nische. Bei Cu^{2+} wurde aufgrund der d^9 -Elektronenkonfiguration eine fünffache Koordination mit einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Struktur gefunden. Die Stabilität der Metallkomplexe von pmaci und tpmca wurde für Zn^{2+} , Cd^{2+} und Ga^{3+} in wässriger Lösung bestimmt. Dabei bildete der Ligand tpmca in allen Fällen die stabileren Komplexe. Besonders groß ist der Stabilitätsunterschied bei Cd^{II} mit $\log \beta = 9.86$ für $[Cd(pmaci)]^{2+}$ und $\log \beta = 13.95$ für den $[Cd(tpmca)]^{2+}$ Komplex.

$[Co(tpmca)]^{3+}$ spaltet im basischen Milieu sukzessive alle drei Pyridylmethylsubstituenten ab. Zwischenstufen dieser Reaktion sind hydrolyseempfindliche Iminderivate, die durch oxidative Dehydrogenierung entstehen und sich langsam weiter zersetzen. Es konnten insgesamt sieben Zwischenstufen charakterisiert werden. Endprodukt dieses Zerfalls ist der bekannte $[Co(tmca)_2]^{3+}$ -Komplex.

Das koordinative Verhalten des Iminliganden **tpmci** wurde anhand von Röntgenstrukturanalysen mit den Metallen Ni^{2+} , Cu^{2+} und Co^{3+} untersucht. Dabei wurde bei den Co^{III} - und Ni^{II} -Komplexen eine N6-Koordination mit einer stärkeren Verzerrung der Oktaedersymmetrie als bei den vergleichbaren **tpmca**-Komplexen beobachtet. Dies kann man auf die eingeschränkte Flexibilität der Iminderivate mit ihren C=N-Doppelbindungen zurückführen. Der Cu^{II} -Komplex des Liganden **tpmci** ist quadratisch-planar koordiniert.

Kondensationsreaktionen von $\text{Co}(\text{taci})^{3+}$ und $\text{Ni}(\text{taci})^{2+}$ mit Pyridin-2-carbaldehyd führten zur Bildung von Produktgemischen, in denen die Komplexe $[\text{Co}(\text{pmenci})(\text{pic})]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{pmenci})(\text{pic})]^+$ durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden konnten. Man beobachtete jeweils nur die Kondensation eines Pyridylmethylidenrestes (Bildung des mono-Imin-Derivates 1,3,5-Tridesoxy-1-(2-pyridylmethyliden)amino-*cis*-inosit **pmenci**). Die beiden freien Koordinationsstellen am Metallzentrum wurden von einer deprotonierten 2-Picolinsäure (**Hpici**) besetzt, die offensichtlich durch eine cannizzaro-artige Reaktion aus Pyridin-2-carbaldehyd entstanden ist. Die Reduktion der Ni^{II} -Komplexe führte zu den entsprechenden Amin-Derivaten. Dieser Ansatz eröffnet neue Wege zur Synthese einfach und zweifach substituierter **taci** Derivate, die mittels herkömmlicher Syntheserouten nicht erhalten werden können.

Die Komplexbildung des Liganden **thbca** mit Kobalt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. In Lösung beobachtete man eine N3O3-Koordination. Im Ni^{2+} Komplex, der durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde, fand man eine vierzählige Koordination von **thbca**. Die freien Koordinationsstellen am Ni^{II} sind von einem H_2O -molekül und einem HSO_4^- -Ion besetzt. Die ans Nickel gebundene phenolische Hydroxyfunktion ist deprotoniert, die beiden verbleibenden Hydroxygruppen liegen undissoziiert vor. Mit Cu^{2+} wurde ein zweikerniger Komplex mit "side on"-Koordination des **thbca** Liganden erhalten. Man beobachtete zudem zwei verbrückende Phenolatgruppen unter Ausbildung eines nahezu planaren Cu_2O_2 -Vierrings.

Die pK_S -Werte des Liganden all-*cis*-2,4,6-Trimethylcyclohexan-1,3,5-triamin (**tmeca**) wurden mittels potentiometrischer und NMR-Titration zu 5.27, 7.36 und 11.22 bestimmt. In sulfathaltiger Lösung beobachtet man neben der Sesselkonformation auch das Auftreten einer Wannenform des Liganden. Dieses Gleichgewicht ist sehr empfindlich bezüglich pH- und Konzentrationsänderungen. Weiterhin wurden die Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe des Liganden potentiometrisch bestimmt. Sie betragen $\log \beta_1 = 16.27$ und $\beta_2 = 27.01$.

Abstract

The new lipophilic ligands 1,3,5-Trideoxy-1,3,5-tris(2-hydroxybenzylamino)-*cis*-inositol (**thci**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^2, N^3 -tris(2-hydroxybenzyl)-1,3,5-cyclohexane-triamine (**thbca**), 1,3,5-Tris{[(*E*)-(2-hydroxyphenyl)methylidene]amino}-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol (**thici**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^3, N^5 -tris[(*E*)-(2-pyridylmethylidene)-1,3,5-cyclohexane-triamine (**tpmci**), all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1, N^2, N^3 -tris[(*E*)-2-hydroxybenzylidene]-1,3,5-1,3,5-cyclohexane-triamine (**thbci**), all-*cis*-2,4,6-Trime-thoxy- N^1, N^3, N^5 -tris(2-pyridylmethyl)-1,3,5-cyclohexane-triamine (**tpmca**) and 1,3,5-Trideoxy-1,3,5-tris(2-pyridylmethylamino)-*cis*-inositol (**pmaci**) have been synthesized, using 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol (**taci**) and all-*cis*-2,4,6-Trime-thoxycyclohexane-1,3,5-triamine (**tmca**) as starting materials.

In the solid state, thici and thci exhibited a structure with the three hydroxybenzyl residues in equatorial position, whereas thbci and thbca adopted a conformation having the three bulky hydroxybenzyl substituents in axial position. The structures of the imine derivatives thici and thbci represent an intermediate between a quinone and a phenolimine form. The thbca ligand, finally, was found to exist in a zwitterionic form with one ammonium and one phenolate group. The conformational equilibrium of thbca was studied in solution by one- and two-dimensional NMR-spectroscopy, revealing strong pH, solvent and temperature dependence. The free ligand exhibited the same conformation as observed in the solid state, however in solution, multiple protonation of the amino groups enforced a structure with the three amino groups in equatorial positions.

The introduction of pyridyl- or hydroxybenzyl substituents to the taci and tmca backbone significantly reduced the basicity of the amino groups. Consequently the resulting hexadentate amine ligands pmaci and tpmca represent particularly effective chelators at low pH. Complex formation of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} with tpmca and of Cd^{2+} and Ga^{3+} with pmaci has been investigated in solution and in solid state by means of NMR-spectroscopy, potentiometry, cyclic voltammetry and X-ray crystal structure analysis. For all tpmca complexes, a coordination via the nitrogen donors was noted and the tpmca complexes were always found to be of higher stability than the corresponding pmaci complexes. As an example, the stability constant of $[Cd(tpmca)]^{2+}$ ($\log \beta = 13.95$) exceeds the one of $[Cd(pmaci)]^{2+}$ ($\log \beta = 9.86$) by four orders of magnitude.

$[Co^{III}(tpmca)]^{3+}$ was stable at neutral and low pH, however, it decomposed in alkaline solution in the presence of O_2 . The decomposition reaction was analysed in detail and it was found that an oxidative dehydrogenation is taking place, followed by a successive hydrolysis of the resulting imino groups. Several decomposition products

could be crystallized and characterized by means of single-crystal X-ray-diffraction analysis. The final product of this reaction was identified as the well known $[\text{Co}(\text{tmca})_2]^{3+}$ complex.

In the solid state, $[\text{Ni}(\text{tpmci})]^{2+}$ and $[\text{Co}(\text{tpmci})]^{3+}$ showed a stronger distortion of the octahedral geometry than the corresponding tpmca analogues. This is explained in terms of the reduced flexibility of the tpmci molecule, where the C=N double bonds give rise to some additional steric strain within the complex. The Cu^{II} complex of tpmci shows a square planar coordination.

The reactions of $\text{Co}(\text{taci})^{3+}$ and $\text{Ni}(\text{taci})^{2+}$ with pyridine-2-carboxyaldehyde resulted in the condensation of pyridylmethylidene residues to the coordinated ligand. Complexes of the tetradentate ligand 1,3,5-Trideoxy-1-(2-pyridylmethyliden)amino-*cis*-inositol (**pmenci**) could be obtained. The remaining two coordination sites at the metal centre were occupied by a 2-picolinate moiety, which was obviously generated from pyridine-2-carboxyaldehyde via a cannizzaro-type process. The imine derivatives could be reduced with NaBH_4 in aqueous solution to the corresponding amines which were obtained in good yields.

The structure of $[\text{Co}(\text{thbca})]^{3+}$, which was determined by one- and two-dimensional NMR-spectroscopy, revealed a mixed N₃O₃ coordination for the Co^{III} centre. In the corresponding Ni^{II} complex, thbca underwent tetradentate coordination with an additional HSO_4^- ion and a H_2O molecule bonded to Ni^{II} . With Cu^{II} , thbca formed a dimeric species with two Cu^{II} centres being bridged by phenoxo groups. This leads to an asymmetric "side on" coordination of thbca and a nearly planar four-membered Cu_2O_2 -ring.

The pK_A -values of all-*cis*-2,4,6-Trimethylcyclohexane-1,3,5-triamin (**tmeca**), which were determined by potentiometric and NMR-titration experiments in aqueous solution, are 5.27, 7.36 und 11.22. NMR-titration experiments revealed formation of a boat conformation of the tmeca ligand in presence of SO_4^{2-} . The stability constants of $\text{Cu}(\text{tmeca})^{2+}$ and $\text{Cu}(\text{tmeca})_2^{2+}$ are $\log \beta_1 = 16.27$ and $\log \beta_1 = 27.01$, respectively.

1 Design selektiver Chelatliganden

1.1 Einleitung

Die komplexbildenden Eigenschaften mehrzähliger Liganden können durch die Wahl der Donoratome sowie durch die sterischen Ansprüche des Ligandgrundgerüsts entscheidend beeinflusst werden. Das feine Zusammenspiel dieser beiden Faktoren erlaubt das Design selektiver Metallchelatoren, wobei die Affinität eines Metallions für ein spezielles Donoratom z.B. mithilfe des empirischen HSAB-Konzepts von Pearson beschrieben werden kann.^[1] Für einen Liganden kann die Effizienz der Bindung an ein Metall in einem definierten wässrigen Medium durch die Variation seiner Basizität gesteuert werden. Die meisten herkömmlichen Chelatliganden agieren als Brønsted Basen, so dass die Protonierung als Konkurrenzreaktion zusätzlich beachtet werden muss.



Solange nur eine Art von Donoratomen an der Komplexbildung beteiligt ist, kann dieser Sachverhalt durch einfache lineare Freie Energie Beziehungen beschrieben werden: Bezüglich der absoluten Stabilität bilden die basischeren Liganden die stabileren Komplexe.^[2] Jedoch kann die tatsächliche (konditionelle) Stabilität in einem wässrigen Medium anders sein.^[3] Anhand obiger Gleichung ist leicht ersichtlich, dass bei basischen Liganden das Gleichgewicht aufgrund der hohen Affinität zu Protonen im sauren Milieu auf die rechte Seite verschoben wird und der Ligand somit bei niedrigen pH-Werten als Komplexbildner weniger effektiv ist. Des Weiteren können die sterischen Gegebenheiten dazu genutzt werden, bestimmte Koordinationsgeometrien zu stabilisieren oder zu destabilisieren.^[4] So zeigen zum Beispiel tripodale Aminliganden, die ausschließlich facial koordinieren, eine vergleichsweise geringe Tendenz, Komplexe mit einer verzerrten Koordinationsgeometrie (Jahn-Teller-Verzerrung) zu bilden. Für solche Komplexe resultiert somit eine geringe Stabilität.

1.2 Polyaminopolyalkohole als Metallkomplexbildner (papa's)

Sowohl die Sauerstoff- als auch die Stickstoffdonoren der papa-Liganden werden im Sinne des HSAB-Prinzips als harte Lewis Basen definiert. Die Hydroxygruppe ist im Vergleich zu der Aminfunktion der härtere Donor, so dass weichere Metalle bevorzugt an die Stickstoffdonoren koordinieren. Die Koordinationschemie der papa's ist jedoch keine simple Kombination dieser beiden Einzelkomponenten.^[5] Zwar können diese Liganden als einfache Polyalkohole oder Polyamine fungieren, in dem sie ausschließlich über die Sauerstoffatome, über die Stickstoffdonoren oder in einer gemischten NO-Koordination an ein Metall binden, das Vorhandensein beider funktioneller Gruppen in einem Molekül eröffnet jedoch erweiterte Möglichkeiten, die für zwei individuelle Liganden nicht realisierbar sind. So kann die Aminfunktion als interne Base agieren, was zu einer erleichterten Deprotonierung der Hydroxygruppe führt.

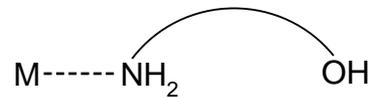


Diese Reaktion beschreibt einen intramolekularen Protonentransfer und führt zur Ausbildung einer zwitterionischen Verbindung. Das Gleichgewicht ist pH-Wert unabhängig, so dass im Vergleich zu reinen Polyalkoholen die Deprotonierung der Hydroxygruppe ohne Zugabe einer Base erfolgen kann. Diese Reaktion ist beim freien Liganden nicht zu beobachten. Erst eine Komplexbildung mit einem hochgeladenen, harten Metallkation erhöht die Acidität der Alkoholfunktion, so dass die zwitterionische Struktur bei den Metallkomplexen vorherrschend sein kann. Daraus folgt eine erhebliche Steigerung der Stabilität im Vergleich zu den Komplexen reiner Alkoholliganden wie z.B. *cis*-Inosit.

Die Protonierung als Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung bei einer Koordination über die O-Donoren ist bei papa-Liganden erheblich reduziert, da sie an der Aminfunktion erfolgt. Die nichtkoordinierenden Ammoniumgruppen in diesen Komplexen können deprotoniert werden und repräsentieren relativ schwache Protonenlieferanten. Der Protonierungsgrad der Komplexe kann auf einfache Weise durch die Variation des pH-Wertes beeinflusst werden, so dass die Gesamtladung solcher Verbindungen in einem weiten Bereich variieren kann, ohne die Koordinationssphäre um das Zentralion maßgeblich zu verändern.

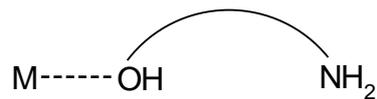
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wechselwirkung von Polyaminopolyalkoholen mit Metallen auf vier Arten erfolgen kann:^[12]

a) Nur die Aminfunktionen wechselwirken mit dem Metall:



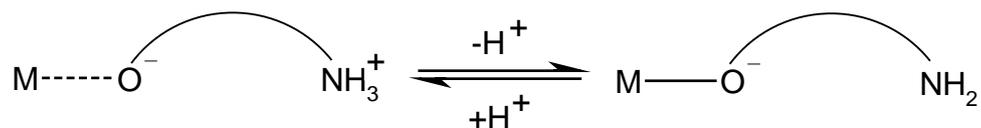
In diesem Fall verhalten sich die papa's wie die bekannten Polyamine und die zusätzlichen Hydroxygruppen haben nur einen geringen Einfluss auf die Komplexbildung, führen jedoch zu einer erhöhten Hydrophilie des Komplexes. Dieser Koordinationsmodus wird hauptsächlich bei weicheren Metallen beobachtet, die den Stickstoffdonor dem härteren Sauerstoffdonor vorziehen.

b) Nur die neutralen Hydroxygruppen koordinieren an das Metallion:



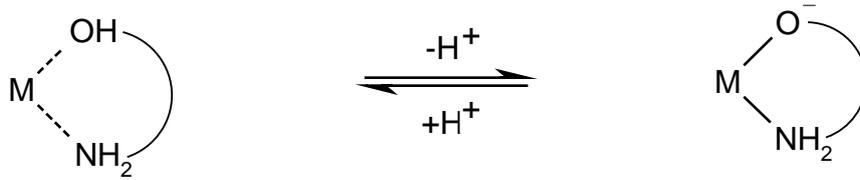
Hier verhält sich der Ligand wie ein Polyalkohol. Dieser Koordinationsmodus wird bei harten Metallen mit geringer positiver Ladung, wie z.B. den Alkali- und Erdalkalimetallen, beobachtet.

c) Koordination der zwitterionischen Form:



Für harte, hochgeladene Metallionen wird auch hier die Koordination über die Hydroxyfunktion beobachtet. Die interne Aminfunktion agiert als Base und kann die Hydroxyfunktion deprotonieren, was zu einer erhöhten Stabilität der Metallkomplexe führt.

d) Eine Form, bei der beide funktionelle Gruppen an das Metall koordinieren.



Die Sauerstoffdonoren können entweder als Alkoxo- oder als Hydroxygruppen an das Metallzentrum binden.

1.3 Die Koordinationschemie von *taci*

1.3.1 Inosite als Komplexbildner

S. J. Angyal untersuchte in den achtziger Jahren die komplexbildenden Eigenschaften von Inositen und beobachtete, dass von den acht möglichen Diastereomeren das *cis*-Inosit (Abbildung 1) den effektivsten Komplexligenanden darstellt.^[6, 7]

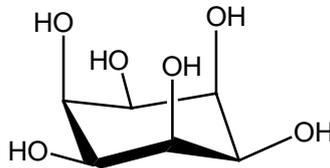


Abbildung 1: *cis*-Inosit

Dabei wurden die speziellen sterischen Gegebenheiten dieses Zuckers zur Erklärung der guten komplexbildenden Eigenschaften herangezogen. *Cis*-Inosit liegt als freier Ligand in einer Sesselkonformation vor und unterliegt einem Konformerengleichgewicht, dessen Temperaturabhängigkeit bereits eingehend untersucht wurde.^[103]

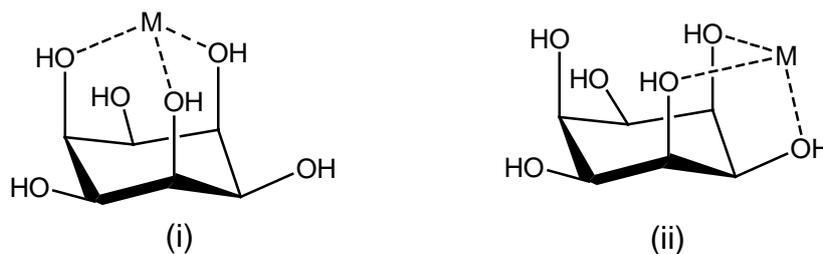


Abbildung 2: Koordinationsmodi von *cis*-Inosit

Das Cyclohexangrundgerüst und die spezielle Anordnung der Donorgruppen im Molekül führen zu Metallkomplexen hoher Stabilität, wobei *cis*-Inosit als dreizähliger Ligand ausschließlich facial an ein Metallzentrum koordiniert (Abbildung 2).

1.3.2 *taci*: ein facial koordinierender Vertreter der *papa* Liganden mit starrem Grundgerüst

1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inosit (*taci*) repräsentiert einen interessanten Vertreter der *papa*-Liganden (Abbildung 3).^[8]

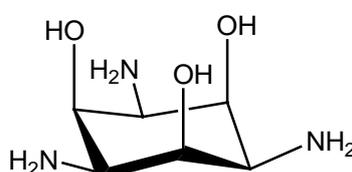


Abbildung 3: 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inosit (*taci*)

Durch formale Substitution von drei Alkoholgruppen durch drei Aminfunktionen am *cis*-Inosit Molekül erhält man einen vielseitigen Liganden, der durch eine Konformationsumkehr des Cyclohexanringes insgesamt vier Koordinationsmodi zur Komplexbildung bereitstellt (Abbildung 4):

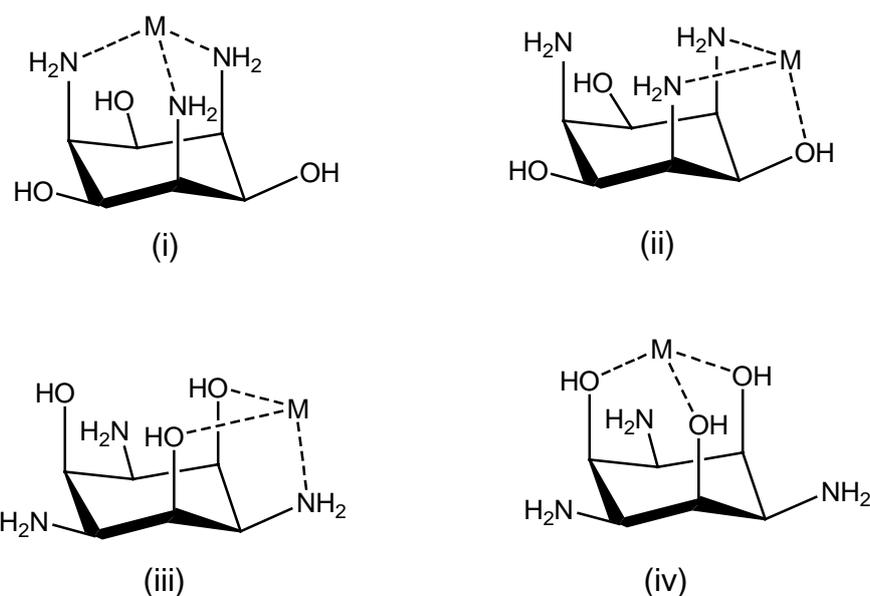


Abbildung 4: (i) N3-, (ii) N2O-, (iii) NO₂- und (iv) O3-Koordinationsmodi von *taci*

Im Gegensatz zum *cis*-Inosit haben die beiden Sesselkonformere nicht die gleiche Energie. Der Unterschied ist jedoch so gering, dass ein Umklappen des Cyclohexanringes zur Komplexbildung leicht erfolgen kann. Anzumerken ist, dass sowohl die Bildung von 1:1-Komplexen, in denen nur ein *taci* Ligand an ein Metall koordiniert, als auch die Ausbildung von 1:2-Komplexen mit zwei *taci*-Einheiten möglich ist. Die Modi (i) und (iv) repräsentieren den Liganden als reines Polyamin bzw. als reinen Polyalkohol, wohingegen die Möglichkeiten (ii) und (iii) eine gemischte NO-Koordination darstellen. Alle vier Bindungsmodi sind auf eine faciale Koordination an ein Metallzentrum beschränkt. Interessant ist, dass sich die sterischen Ansprüche für die Adamantan ähnlichen Strukturtypen (i) und (iv) von den Typen (ii) und (iii) merklich unterscheiden. So konnte durch Molecular-Modeling Berechnungen gezeigt werden, dass Kationen mit einem Ionenradius kleiner als 0.8 Å bevorzugt die Strukturtypen (i) und (iv) ausbilden, wohingegen große Kationen aufgrund geringer sterischer Spannungen im Ligandgrundgerüst die Koordination (ii) oder (iii) bevorzugen.^[9,10,63]

Schwieriger hingegen ist die Voraussage, welcher Koordinationstyp bei welchen Metallen auftritt. Beschränkt man sich auf die Komplexe, bei denen man ausschließlich eine triaxiale Koordination des *taci*-Grundgerüsts beobachtet [Modi (i) und (iv)], so kann man durch Betrachtung der Gleichgewichtslage der Reaktion



$$K = \frac{[M - NH_3^+]}{[M - OH] \cdot [NH_4^+]}$$

mit den monodentaten Liganden H₂O und NH₃ abschätzen, welcher Typ bevorzugt wird.^[11] Bei den Typen (ii) und (iii) ist diese Abschätzung nicht ohne weiteres möglich, da eine gemischte NO-Koordination vorliegt.

Weiterhin stellt sich die Frage, ob es im Falle einer O-Koordination verschiedene Tautomere geben kann. Dies kann durch Betrachtung der Acidität der Aquaionen der an der Komplexbildung beteiligten Metalle abgeschätzt werden. Saure Kationen mit einem pK_S<6 bilden bevorzugt zwitterionische Komplexe, wohingegen Metallaquaionen mit pK_S>11 Komplexe bilden, bei denen die koordinierenden Hydroxygruppen protoniert bleiben.^[12]

Die Koordinationschemie von taci wurde eingehend untersucht, wobei mittlerweile mehr als 30 Kristallstrukturen bekannt sind, bei denen alle vier oben aufgeführten Koordinationsmodi beobachtet wurden. taci stellte sich hierbei als sehr vielseitiger Ligand heraus, der sich durch eine reichhaltige Koordinationschemie auszeichnet.^[5,12]

1.3.3 Derivatisierung von taci: Design maßgeschneiderter Chelatliganden

1.3.3.1 Syntheseansätze

Aufgrund der hohen Zahl an funktionellen Gruppen des Liganden kann eine Reihe von Modifikationen am taci-Grundkörper vorgenommen werden. Diese Derivatisierungen sind besonders im Hinblick auf eine systematische Veränderung der Komplexierungseigenschaften interessant. Gezielte Derivatisierungen sind jedoch oftmals schwierig zu kontrollieren.

Es wurden in der Vergangenheit verschiedene Strategien entwickelt, die erfolgreiche und gezielte Veränderungen des taci-Grundkörpers erlauben.^[13,14,15] Interessant sind zwei Typen von Substituenten: Zum einen Reste ohne zusätzliches Donoratom, die gezielt zur Blockierung einzelner Koordinationsmodi eingesetzt werden können. Zum anderen Substituenten, die ein weiteres Donoratom besitzen, so dass höherzählige und vielseitigere Liganden erhalten werden.

1.3.3.2 Selektive Blockierung von Koordinationsstellen

Die Einführung von Methylgruppen an die Sauerstoff- oder Stickstoffdonoren des taci-Grundgerüsts führt zu den Liganden tmca und tdc1 (Abbildung 5).^[14,16] Beim Liganden tmca ist aufgrund der Methylierung der Sauerstoffdonoren die faciale Koordination (i) über die drei Stickstoffatome bevorzugt, da die Etherfunktionen weitaus weniger basisch sind und auch aus sterischen Gesichtspunkten eine Koordination der Methoxygruppen an ein Metallzentrum erheblich erschwert ist. Dies führt dazu, dass tmca ein besserer Ligand für weichere Übergangsmetalle wie z.B. Ni²⁺ ist.^[14]

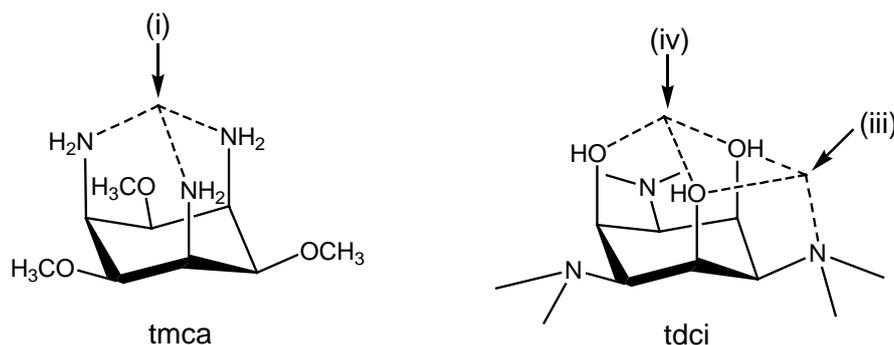


Abbildung 5: Koordinationsmodi von tmca und tdc

Die Stabilitätskonstante des $\text{Ni}(\text{tmca})_2$ -Komplexes ist im Vergleich zum $\text{Ni}(\text{taci})_2$ -Komplex um fünf $\log K$ -Einheiten größer.^a Beim Liganden tdc ist das Konformer mit drei axialen Dimethylamino-Gruppen durch intramolekulare Repulsion der sperrigen Reste destabilisiert, so dass nur die Konformation mit triaxialen Hydroxygruppen zur Komplexbildung zur Verfügung steht. Die Sauerstoffdonoren haben somit eine höhere Vororientierung und stellen zwei faciale Koordinationsmodi bereit: eine triaxiale O3-Koordination sowie eine O2N-"side-on"-Koordination. Weiterhin erwartet man bei der Ausbildung von 1:2 Komplexen mit N6-Koordination eine zusätzlich intermolekulare Abstoßung der Methylgruppen, die zu einer Destabilisierung der Komplexe führt. Der Ligand tdc ist im Vergleich zu tmca und taci ideal zur Bildung von Komplexen mit harten, hochgeladenen Metallionen geeignet, was in der erhöhten Stabilität des Al(III)-Komplexes erkennbar ist.^b

Die Eisen(III)-Komplexe der Liganden taci, tmca und tdc sind schöne Beispiele dafür, wie eine Derivatisierung die Komplexbildungseigenschaften der Liganden für ein bestimmtes Metall verändern kann (Abbildung 6).^[15] Während taci eine gemischte N3O3-Koordination mit Eisen(III) zeigt, koordiniert der Ligand tmca exklusive über die N-Donoren und bildet einen Eisen(III)-Hexaaminkomplex, von denen nur wenige in der Literatur bekannt sind.^[15,104] Der an den Stickstoffen methylierte Ligand tdc bindet dagegen in einer O6-Koordination an das Fe^{3+} . Dies hat entscheidende Auswirkungen auf die Eigenschaften der Komplexe: $[\text{Fe}(\text{taci})_2]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{tdci})_2]^{3+}$ sind high-spin Komplexe und labil, währenddessen $[\text{Fe}(\text{tmca})_2]^{3+}$ ein inerte low-spin Komplex ist. Die gezielten Derivatisierungen führen also dazu, dass Koordinationsmodi auftreten, die beim taci Liganden nicht beobachtet werden.

^a $\log \beta [\text{Ni}(\text{taci})_2] = 20.9$; $\log \beta [\text{Ni}(\text{tmca})_2] = 25.9$

^b $\log \beta [\text{Al}(\text{taci})_2] = 18.0$; $\log \beta [\text{Al}(\text{tdci})_2] = 26.3$

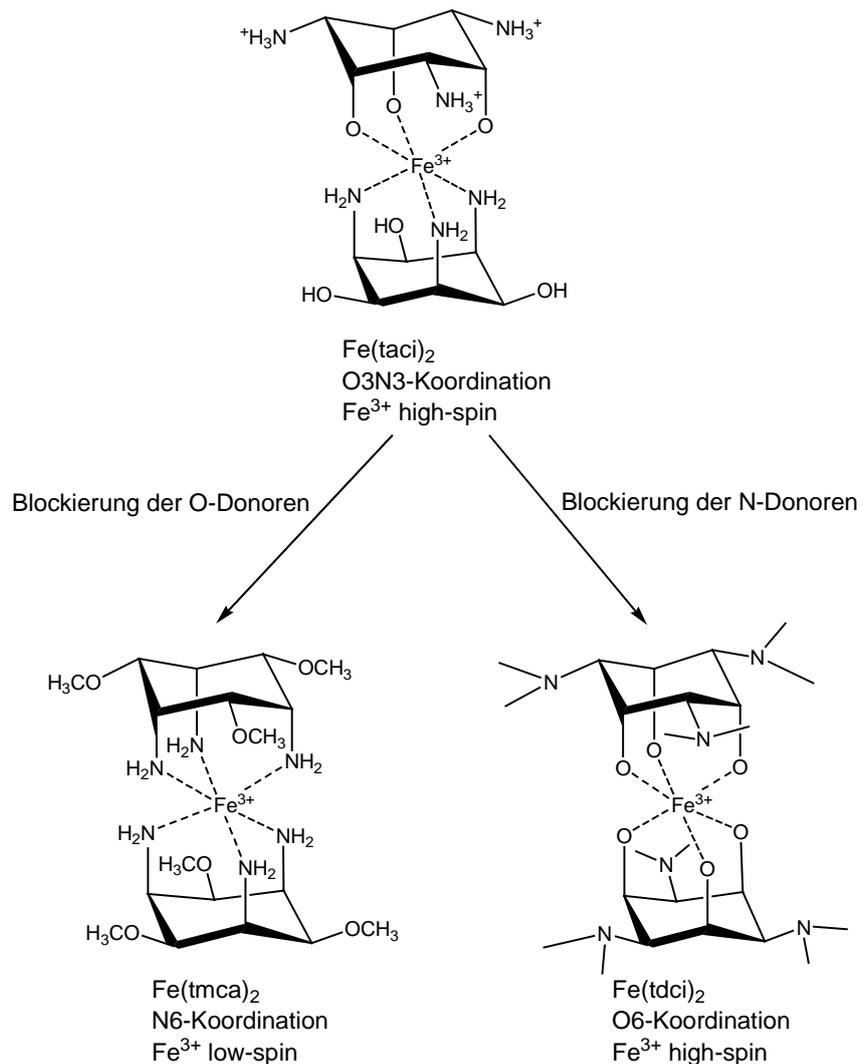


Abbildung 6: Komplexbildung von tac1, tmca und tdc1 mit Fe^{3+}

1.3.3.3 Substituenten mit zusätzlichem Donoratom

Werden Substituenten verwendet, die ein zusätzliches Donoratom besitzen, so kann tac1 zu einem potentiell sechszähligen Liganden erweitert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Ligand pmaci, der durch Kondensation von drei Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd und anschließender Reduktion der C=N-Bindung hergestellt werden kann (Abbildung 7).

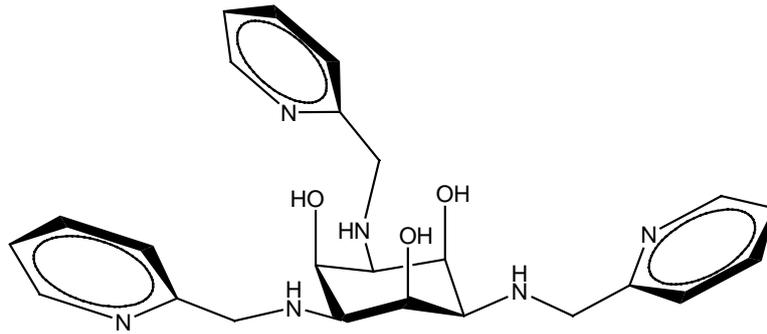


Abbildung 7: Der Ligand pmaci

pmaci stellt drei aliphatische Aminfunktionen, drei aliphatische Hydroxygruppen und drei aromatische Amine zur Koordination an ein Metallzentrum bereit. Es handelt sich somit um einen nonafunktionalen Liganden.^[17] Ein Beispiel einer N6-Koordination liefert der $\text{Co}(\text{pmaci})^{3+}$ -Komplex (Abbildung 8).^[18]

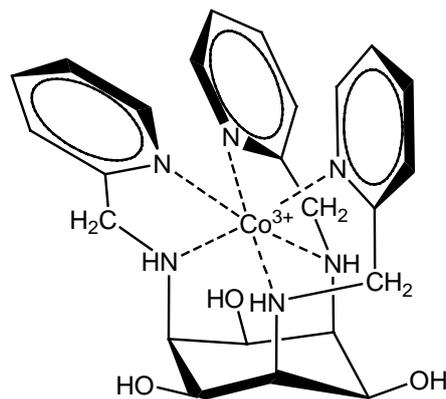


Abbildung 8: $\text{Co}(\text{pmaci})^{3+}$ -Komplex

Auch die anderen Koordinationsmöglichkeiten sind bei diesem Liganden zugänglich. Wie aufgrund der Molecular-Modeling Berechnungen zu erwarten war, werden kleine Metallionen wie $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ und $\text{Ga}(\text{III})$ über die N6-Nische komplexiert, wohingegen die größeren und harten Metallionen wie $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Ba}(\text{II})$ und $\text{In}(\text{III})$ über die Sauerstoffdonoren gebunden sind. Mit $\text{In}(\text{III})$ bilden sich sogar vierkernige Komplexe aus, wobei verschiedene Arten der "side-on"-Koordinationen beobachtet wurden.^[17] Eine ähnliche Struktur zeigt der Ligand thci (Abbildung 9) in einem Rhenium(V)-Komplex, bei dem eine asymmetrische O3N2-Koordination des Liganden erfolgt, die schematisch in Abbildung 10 (a) angegeben ist.^[19]

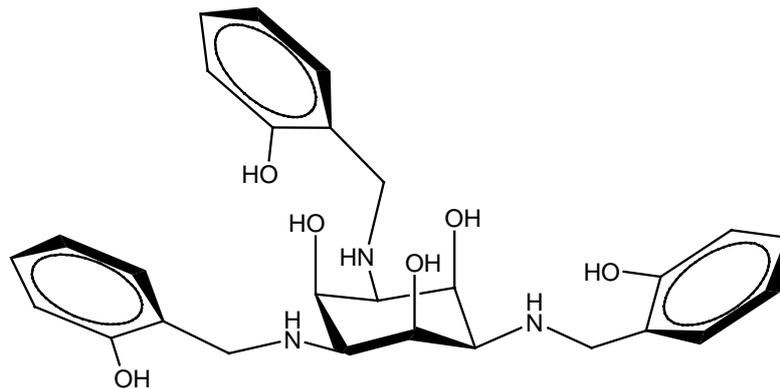


Abbildung 9: Der Ligand thci

Man beobachtet hierbei keine faciale Koordination der drei Stickstoffdonoren, wie sie für kleine Kationen^a vermutet wird. Somit ist diese Verbindung ein Gegenbeispiel zu Anyals Regel für die Koordination der *cis*-Inosite.^[6,7]

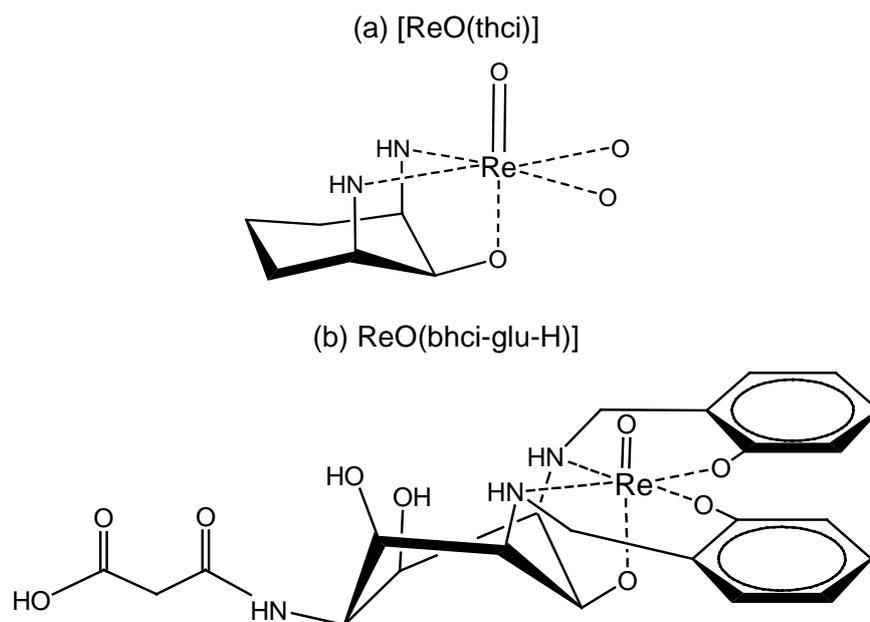


Abbildung 10: (a) Koordinationsmodi bei [ReO(thci)] und (b) beim ReO(bhci-glu-H)-Komplex

Bisher wurden nur die Sesselkonformationen des Cyclohexanringes besprochen, denkbar sind jedoch auch Boot-, Twist- und Halbsesselformen. Ein Beispiel für eine Twistbootform des taci-Ringes ist der Komplex von 1,3,5-Tridesoxy-1,3-bis-[(2-

^a Re(V) hat einen Ionenradius von 0.72 Å

hydroxybenzyl)amino]-5-glutaramido-*cis*-inosit (bhci-glu-H) mit Rhenium(IV) in Abbildung 10 (b).^[20]

1.3.3.4 Variation der Lipophilie

Ein Ersatz der O-H oder der N-H Wasserstoffatome durch organische Substituenten führt unweigerlich zu einer erhöhten Lipophilie der Liganden. So ist die Komplexchemie von taci mit Pb(II) weitgehend auf polare Lösemittel beschränkt, wohingegen das Pb(tdci)-System in Methanol einen mehrkernigen Komplex bildet, der zwar unlöslich in Wasser, aber gut löslich in organischen Solventien ist.^[21,22] Durch die unpolare Oberfläche sind solche mehrkernigen Komplexe auch MOCVD Experimenten zugänglich.^[22]

Die Lipophilie hat auch einen Einfluss auf die Stabilität der Komplexe. So ist z.B. die merkliche Erhöhung der Stabilitätskonstante des Aluminiumkomplexes von taci zu tdci nicht allein durch die bessere Vororientierung der Donorgruppen in Verbindung mit der Blockierung der Stickstoffatome erklärbar.

Tabelle 1 zeigt eine Auswahl an bekannten Stabilitätskonstanten der Liganden taci und tmca mit zweiwertigen Metallen der ersten Übergangsreihe, bei denen in allen Fällen eine N6-Koordination beobachtet wird.

Tabelle 1: Vergleich der $\log\beta_2^a$ Stabilitätskonstanten der Komplexe von taci und tmca

Metallkation	taci	tmca
Mn ²⁺	6.0	10.9
Fe ²⁺	10.8	15.7
Co ²⁺	15.7	20.5
Ni ²⁺	20.9	25.9
Cu ²⁺	18.8	23.6
Zn ²⁺	13.6	18.5
Cd ²⁺	11.0	15.7

Offensichtlich resultiert aus der Substitution des Wasserstoffes durch eine Methylgruppe an den nicht koordinierenden Sauerstoffatomen eine erhöhte Stabilität,

^a $\beta_i = [M(L)_i]/([M][L]^i)$

die hauptsächlich durch Solvatationseffekte und einem dadurch begünstigten Entropieterm erklärt werden kann.^[14,16,114] Die unpolaren Methylgruppen des Liganden tmca liegen an der Außenseite des Komplexes und bilden eine hydrophobe Oberfläche aus, die den hydrophilen Teil des Moleküls im Innern effektiv abschirmt (Abbildung 11).

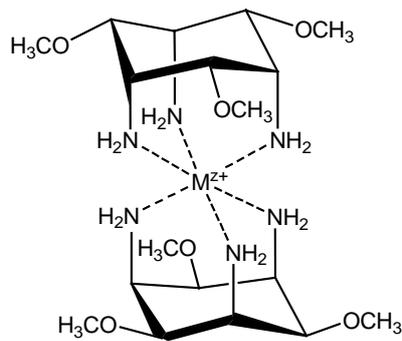


Abbildung 11: Schematische Darstellung der N6-Koordination des Liganden tmca

Zwischen den Stabilitätskonstanten der taci- und tmca-Komplexe gibt es eine lineare Freie Energie Beziehung, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann (Abbildung 12).^[14]

$$\log\beta_2 [M(\text{tmca})_2] = 1.00 \log\beta_2 [M(\text{taci})_2] + 4.83$$

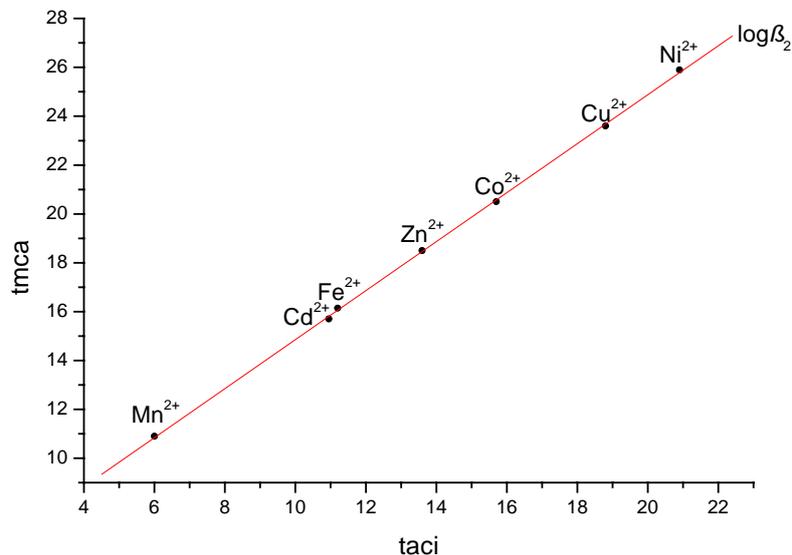


Abbildung 12: Lineare Freie Energie Beziehung der Stabilitätskonstanten der 1:2 Komplexe von taci und tmca

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, das taci-Grundgerüst gezielt zu derivatisieren und die Auswirkungen auf die Eigenschaften der freien Liganden als auch auf die Komplexbildung zu untersuchen. Dabei sollte eine Blockierung der O-Donorgruppen durch Methylierung sowie eine Erweiterung der Koordinationsmodi durch Einführung von Substituenten mit weiteren Stickstoff- bzw. Sauerstoffdonoren erfolgen.

Folgende Syntheserouten wurden verfolgt:

Die Umsetzung von taci mit Salicylaldehyd und Pyridin-2-carbaldehyd (Abb.13).

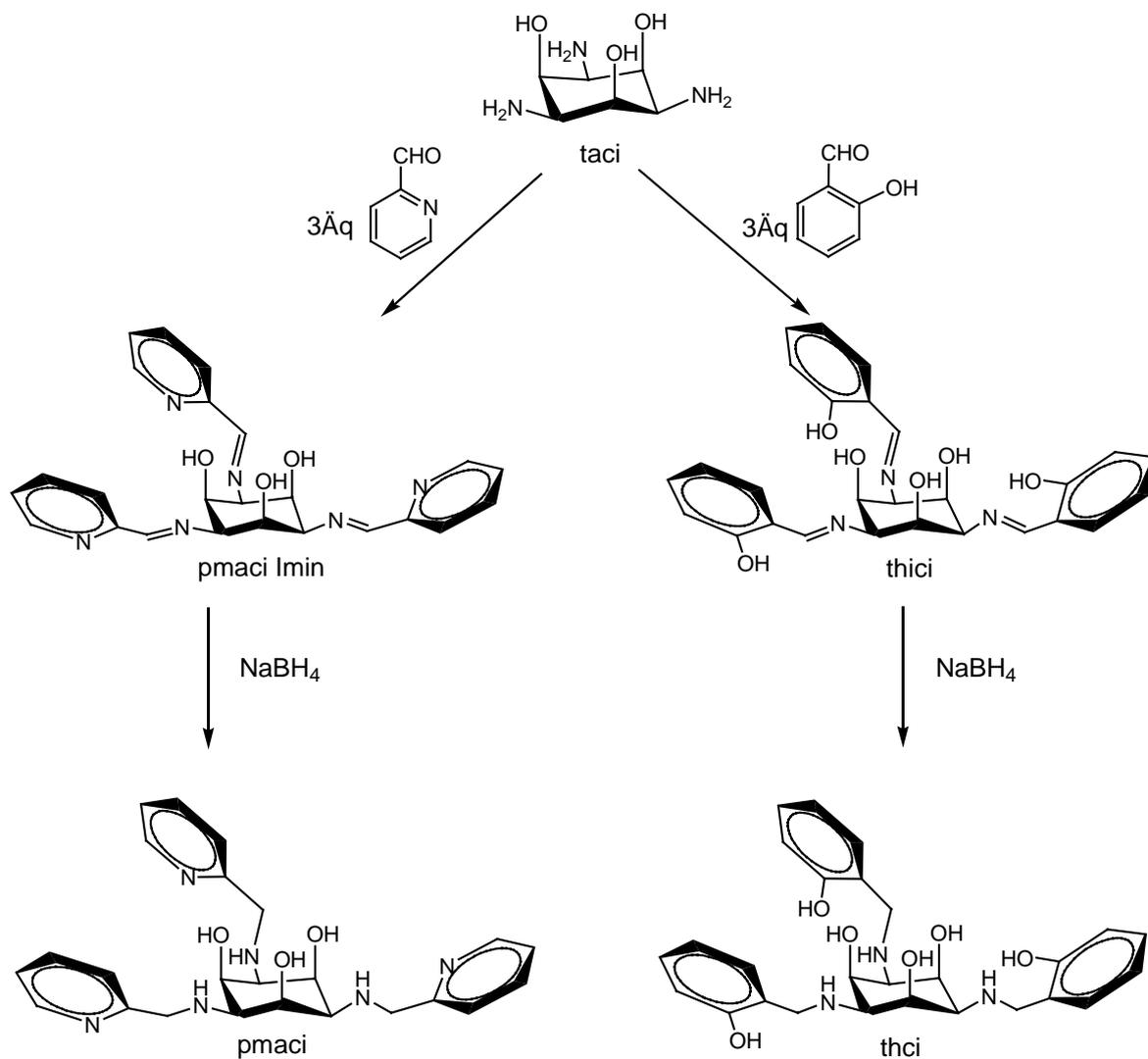


Abbildung 13: Die Syntheserouten der Liganden pmaci und thci

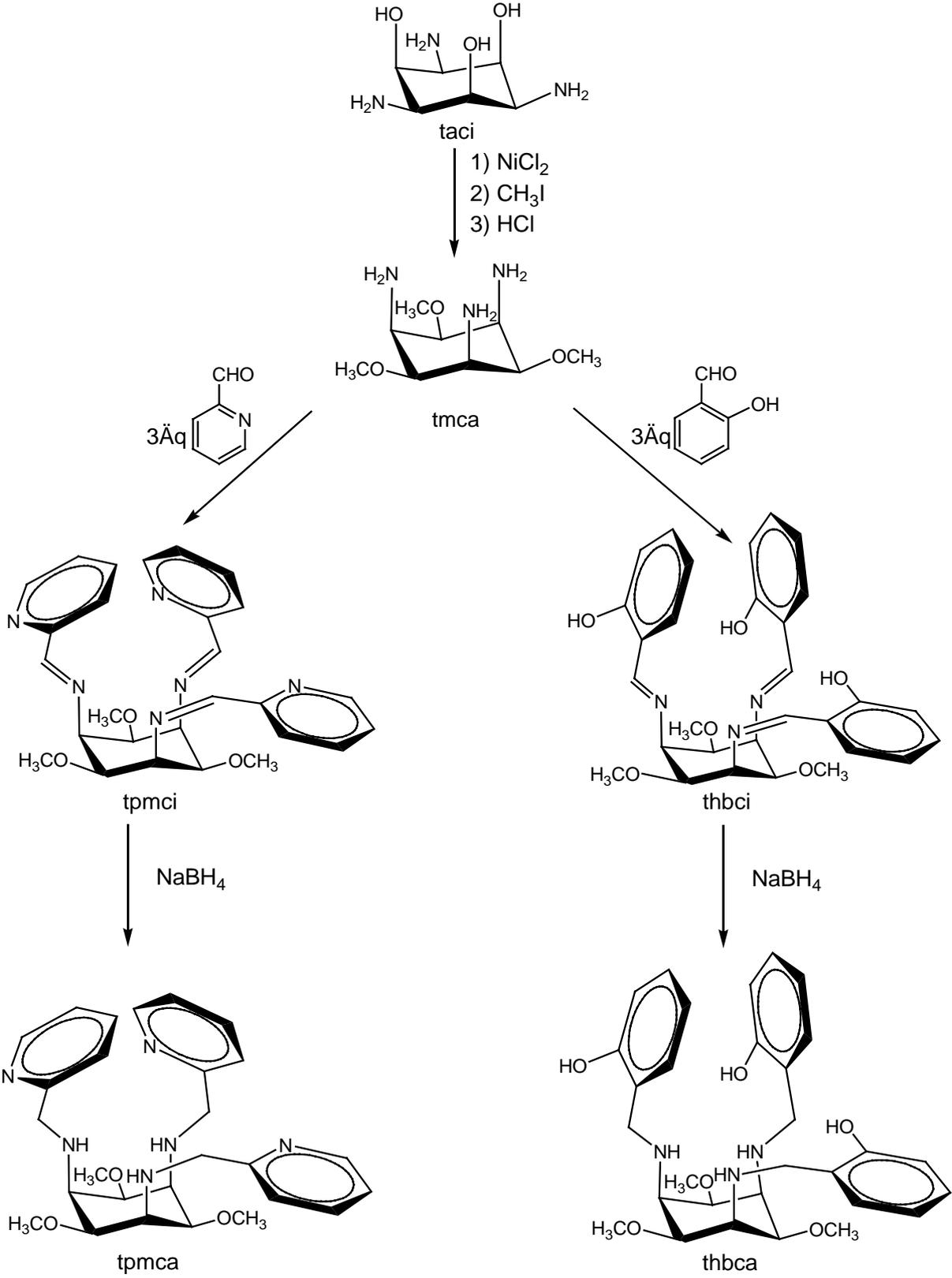


Abbildung 14: Die Syntheserouten der Liganden tpmca und thbca

Diese Syntheserouten führen über die Imin Zwischenstufen pmaci-Imin und thci zu den potentiell sechszähligen Liganden pmaci und thci. Diese Liganden stellen insgesamt neun Donoratome zur Koordination an ein Metallzentrum bereit und können eine Vielzahl an Koordinationsmodi ausbilden.

In einer weiteren Syntheseroute sollte aus taci zuerst der Ligand tmca hergestellt und dann mit den beiden oben genannten Aldehyden umgesetzt werden (Abbildung 14). Dieser Weg führt über die Iminderivate tpmci und thbci zu den hexadentaten Liganden tpmca und thbca. Hier erwartet man durch die Blockierung der Sauerstoffdonoren weder eine O-, noch eine gemischte "side-on"-Koordination.

Die komplexchemischen Eigenschaften der Liganden sollten untersucht und miteinander verglichen werden. Insbesondere war hierbei von Interesse, ob eine Methylierung der Hydroxygruppen eine Erhöhung der Stabilität der Komplexe mit weicheren Übergangsmetallen wie z.B. Ni^{2+} oder Zn^{2+} bewirkt, wie es bereits bei den Liganden taci und tmca beobachtet werden konnte. Die Strukturen und die Komplexbildung der Liganden tpmca und thbca sollten mit den Metallen Zn, Cd, Ga, Ni, Cu und Co untersucht und mit bereits bekannten Strukturen von pmaci verglichen werden.

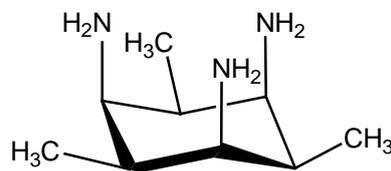


Abbildung 15: Der Ligand tmeca

Vom Liganden tmeca (Abbildung 15) sollten die pK_s -Werte potentiometrisch als auch mittels NMR-Titration bestimmt und die Stabilitätskonstante des Kupferkomplexes ermittelt werden.^[23]

2 Syntheserouten und Eigenschaften der freien Liganden

2.1 Synthesebaustein taci

Edukt aller Synthesen dieser Arbeit ist der Ligand taci, der ausgehend von Phloroglucin durch eine Kupplungsreaktion mit dem Diazoniumsalz 4-Diazobenzoylsulfonsäure und anschließender katalytischer Hydrierung mit einem Rh-Pt Katalysator nach Nishimura hergestellt werden kann (Abbildung 16).^[24,25]

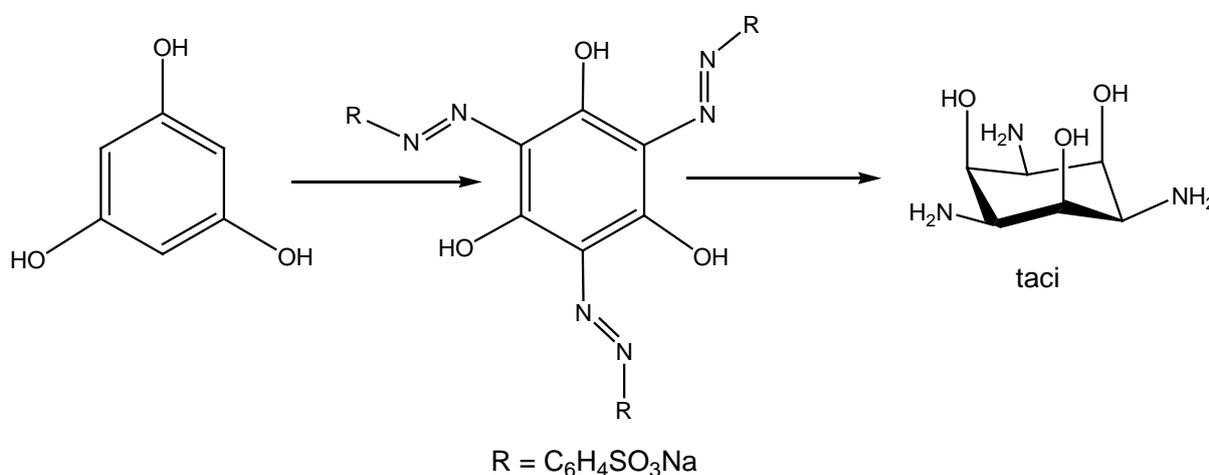


Abbildung 16: Synthese von taci

Die Synthese ist literaturbekannt und wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die drei pK_S-Werte des Liganden taci sind in Tabelle 2 angegeben.^[26]

Tabelle 2: pK_S-Werte von taci

Teilchen	pK _S -Werte ^a (I = 0.1M KNO ₃ und T = 25°C)
H ₃ taci ³⁺	pK _{S1} = 5.95(1)
H ₂ taci ²⁺	pK _{S2} = 7.40(1)
Htaci ⁺	pK _{S3} = 8.90(1)

^a Für H_xL gilt: pK_{Si} = -logK_{Si}; K_{Si} = ([H_{x-1}L][H]) / ([H_(x+1)-L])

Die ΔpK_S -Werte betragen 1.5 bzw. 1.45, der Durchschnitts- pK_S -Wert beträgt 7.42. Aus Molecular-Modeling und DFT-Berechnungen war zu ersehen, dass der Unterschied der Energien beider Sesselkonformere sehr gering ist (Abbildung 17).^[14]

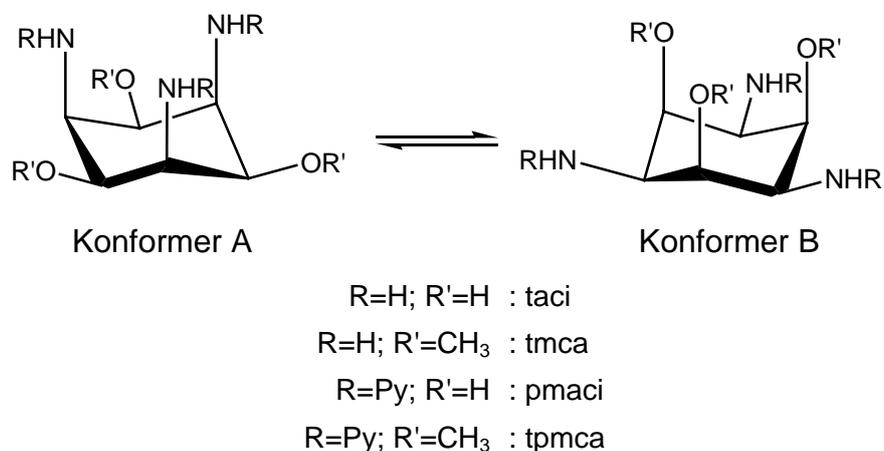


Abbildung 17: Konformerengleichgewicht von taci und Derivaten

NMR- und röntgenspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der freie Ligand taci in Lösung als auch im Festkörper als Konformer B mit triaxialen Hydroxygruppen vorliegt. Im ¹H-NMR Spektrum beobachtet man ein AA'A''XX'X'' Spinsystem mit zwei Signalen im Verhältnis 1:1. Die unterschiedlich protonierten Spezies H₃taci³⁺, H₂taci²⁺ und Htaci⁺ zeigen keine Umkehr der Konformation.

2.2 Selektive O-Methylierung von taci: der Ligand tmca

Die Synthese der O-alkylierten Derivate stellte sich als schwierig heraus, da das Einbringen der üblichen organischen und sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen für Aminfunktionen (z.B.: BOC oder Phthalimid) die unreaktivere triaxiale Position der Hydroxygruppen forcierte und so eine Umsetzung mit den Alkylierungsreagenzien nicht beobachtet wurde.^[14,27] Eine erhöhte Reaktivität von taci wurde für das Konformer A erwartet, das die Hydroxygruppen in der triäquatorialen Stellung trägt. Eine solche Anordnung, gepaart mit einem effektiven Schutz der Aminfunktionen, konnte durch Einsatz des Ni(taci)₂-Komplexes erreicht werden.^[14] Weiterhin erwartet man durch die positive Ladung des Metallions eine erleichterte Deprotonierung der OH-Funktion. Die Methylierung konnte ausgehend vom Ni(taci)₂-Komplex in DMF mit

NaH als Base, katalytischen Mengen an Wasser und Methyljodid als Methylierungsreagenz erfolgreich durchgeführt werden. Während der Reaktion wurde keine Dissoziation des Komplexes beobachtet (Abbildung 18).

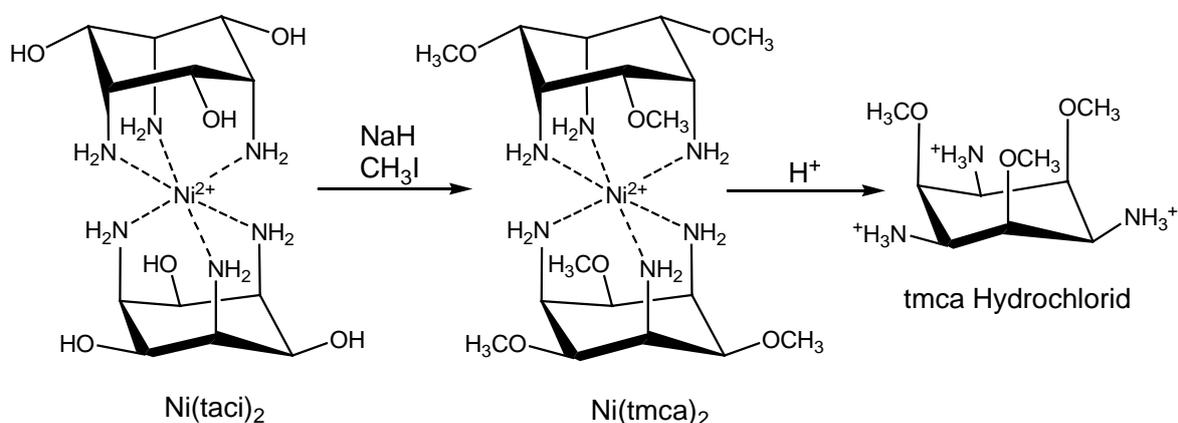


Abbildung 18: Synthese von tmca

Der erhaltene Ni(tmca)_2 -Komplex wurde durch Zugabe von Säure zerstört und durch Kationenaustauscherchromatographie vom Ni^{2+} und den anfallenden Salzen gereinigt.

Durch Molecular-Modeling Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die beiden Sesselkonformere von tmca ähnliche Energien besitzen. Jedoch beobachtete man bei zweidimensionalen NMR-Experimenten, dass der Ligand tmca, im Gegensatz zu taci, einem temperatur- und lösemittelabhängigen Konformerengleichgewicht unterliegt.^[14] Diese Beobachtungen konnten durch Kristallstrukturanalysen bestätigt werden.

Tabelle 3: pK_S -Werte von tmca

Teilchen	pK_S -Werte ^a (I = 0.1M KNO_3 und T = 25°C)
$\text{H}_3\text{tmca}^{3+}$	$\text{pK}_{\text{S}1} = 5.19(1)$
$\text{H}_2\text{tmca}^{2+}$	$\text{pK}_{\text{S}2} = 6.88(1)$
Htmca^+	$\text{pK}_{\text{S}3} = 9.30(1)$

Die pK_S -Werte von tmca sind literaturbekannt und in Tabelle 3 aufgelistet.^[14] Der $\text{pK}_{\text{S}3}$ -Wert ist gegenüber dem Liganden taci um 0.4 pK -Einheiten basischer. Die ΔpK_S -Werte betragen 2.42 und 1.69 und sind signifikant größer als die des taci, somit

^a Für $\text{H}_\text{x}\text{L}$ gilt: $\text{pK}_{\text{Si}} = -\log K_{\text{Si}}$; $K_{\text{Si}} = \frac{([\text{H}_{\text{x}-1}\text{L}][\text{H}])}{([\text{H}_{(\text{x}+1)-}\text{L}]})$

ist die Aufnahme des zweiten Protons nach der Gleichung $HL^+ + H^+ \rightarrow H_2L^{2+}$ erschwert.

Die Erklärung dieses Verlaufs ist keinesfalls trivial und so müssen einige Faktoren in Betracht gezogen werden, wie z.B. die oben erwähnte Konformationsumkehr des Cyclohexanringes bei Aufnahme eines zweiten Protons, die Stabilisierung durch intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken sowie die Solvataion durch das Lösemittel.

Generell führen lipophile Substituenten in Kontrast zu D. Parkers Beobachtungen zu einer Erhöhung der ΔpK_S -Werte.^[14,23] Dies kann durch eine geringere Solvationsenergie erklärt werden, die dazu führt, dass höhergeladene Verbindungen destabilisiert werden. Der Durchschnitts- pK_S -Wert von *tmca* beträgt 7.12 und ist somit geringfügig kleiner als der des Liganden *taci*.

Die Struktur in Lösung der in dieser Arbeit untersuchten Liganden wird durch viele Parameter beeinflusst. Zu nennen sind hier der Protonierungsgrad, der sterische Anspruch der Substituenten und die damit verbundene 1,3-diaxiale Repulsion, intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie Solvataionseffekte. Die Einführung einer Methylgruppe an die Sauerstoffdonoren am Beispiel des Liganden *tmca* zeigt deutlich, dass eine Derivatisierung die Eigenschaften und das Verhalten der Liganden in Lösung stark beeinflussen kann, was sich auch auf die Komplexbildung auswirkt.

2.3 Synthese der Pyridylderivate von *taci* und *tmca*

2.3.1 Das Pyridylderivat von *taci*: der Ligand *pmaci*

Der Ligand *pmaci* wurde erstmals von J. Sander durch Umsetzung von *taci* mit Pyridin-2-carbaldehyd erhalten.^[17] Die Alkylierung mit aromatischen Aminen erfolgt dabei in der Regel leichter, da die gebildeten Imine (Schiffsche Basen) mesomeriestabilisiert sind. Die in dieser Arbeit angewandte Synthese erfolgte in einer leicht abgewandelten Form (Abbildung 19). Der Ligand *taci* wurde als Hydrochlorid in Methanol suspendiert und mit Kaliumhydroxid versetzt. Zu dieser Suspension wurden drei Äquivalente Pyridin-2-carbaldehyd gegeben und die entstandene gelbe Iminzwischenstufe mit Natriumborhydrid zum Aminliganden *pmaci*

reduziert (reduktive Alkylierung). Die Aufreinigung erfolgte mittels Kationenaustauscherchromatographie. Das erhaltene pmaci-Hexachlorid wurde danach auf einer Anionentauschersäule deprotoniert. Der freie Ligand konnte in guten Ausbeuten durch Fällung aus einem Ethanol-Ether Gemisch erhalten werden.

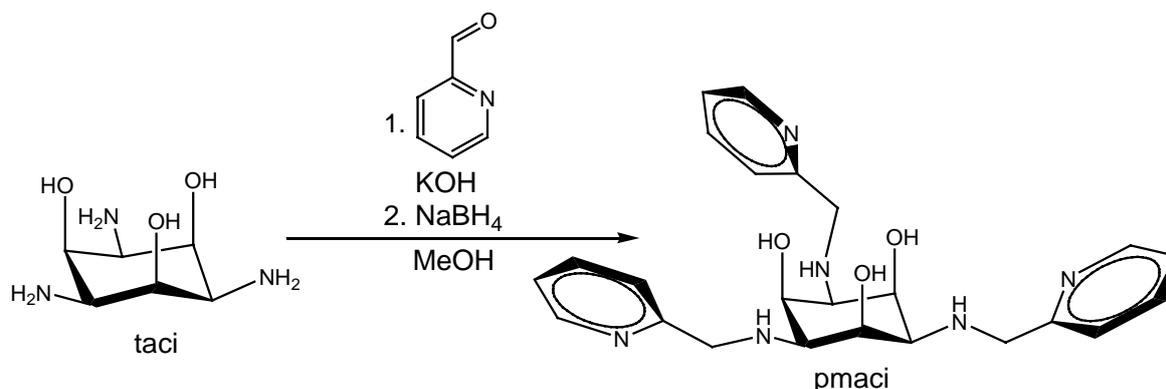


Abbildung 19: Synthese von pmaci

Von den sechs pK_S-Werten des Liganden konnten vier bestimmt werden (Tabelle 4).^[17]

Tabelle 4: pK_S-Werte von pmaci

Teilchen	pK _S -Werte ^a (I = 0.1M KNO ₃ und T = 25°C)
H ₄ pmaci ⁴⁺	pK _{S1} = 1.4(1)
H ₃ pmaci ³⁺	pK _{S2} = 4.71(1)
H ₂ pmaci ²⁺	pK _{S3} = 5.86(1)
Hpmaci ⁺	pK _{S4} = 7.35(1)

Die pK_S-Werte der aromatischen Pyridinstickstoffatome sind kleiner als die der sekundären Aminfunktionen, so dass die basischen pK_S-Werte den sekundären Aminen zugeordnet werden. Die genaue Zuordnung erfolgte mittels einer NMR-Titration, da es mit potentiometrischen Titrations nicht möglich ist, Mikrokonstanten zu bestimmen und somit nicht entschieden werden kann, welche Tautomere wirklich in Lösung vorliegen. Die ΔpK_S-Werte der sekundären Aminfunktionen betragen 1.49 und 1.15. Auffallend ist, dass die Pyridylmethylsubstituenten die pK_S-Werte der sekundären Amine verringern und diese wesentlich saurer sind als die der Liganden

^a Für H_xL gilt: pK_{Si} = -logK_{Si}; K_{Si} = ([H_{x-i}L][H])/([H_{(x+1-i)L}])

taci und tmca. G. Anderegg untersuchte den Einfluss solcher Substituenten und die Ergebnisse stehen im Einklang mit diesem Befund.^[28]

Die größere Acidität des Liganden pmaci hat einen entscheidenden Einfluss auf seine Komplexbildung. Da die Pyridinstickstoffe und die Stickstoffatome der sekundären Aminfunktionen weniger basisch sind als die der Liganden taci und tmca, erwartet man eine geringere absolute Stabilität der Komplex. Jedoch kann dies teilweise durch den Chelateffekt ausgeglichen werden. Wie G. Anderegg bemerkte, hat das Pyridinstickstoffatom eine im Vergleich zu seiner Basizität erstaunlich hohe Koordinationstendenz gegenüber Metallionen.^[28] Abbildung 20 zeigt, dass die Protonierung als Konkurrenzreaktion bei basischen Liganden im sauren Milieu weitaus stärker abläuft.

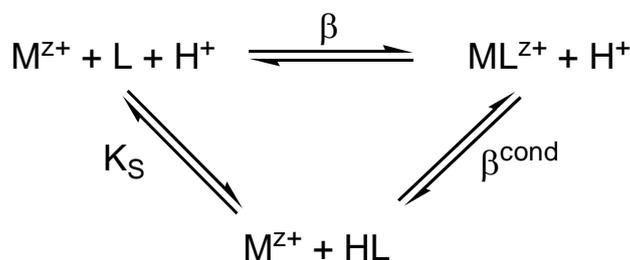


Abbildung 20: Gleichgewicht Komplexbildung und Protonierung

Aufgrund ihrer herabgesetzten Basizität besitzen die Metallkomplexe von pmaci eine größere Stabilität im sauren Milieu. So beobachtet man z.B. beim Nickelkomplex, dass erst ab einem pH < 1 eine merkliche Dissoziation einsetzt.^[17] Dies ist ein gutes Beispiel, das die in Kapitel 1 erwähnte konditionelle Stabilität veranschaulicht. Die Stabilitätskonstante des Ni(tmca)₂-Komplexes ist um 4.3 pK-Einheiten größer als die des Ni(pmaci)-Komplexes, die Komplexbildung mit tmca ist jedoch schon ab einem merklich höheren pH-Wert nicht mehr zu beobachten.^a

Aus den CH-korrelierten longrange NMR-Spektren lässt sich mittels der Karplus-Beziehung und der Intensitäten der auftretenden Kreuzpeaks eine Aussage über die vorliegende Konformation des Moleküls in Lösung treffen. Auch die genaue Zuordnung der Signale ist durch die Kombination von H-H-COSY, C-H-COSY, DEPT-135 und C-H-longrange Messungen möglich.^[41] Liegt der Ligand mit triaxialen Stickstoffatomen (Konformer A) vor, so erwartet man, dass die Kopplung zwischen **C_N** und **H-C_N** (180°) stärker ist als die Kopplung zwischen **C_O** und **H-C_O** (60°) (Abbildung 21).

^a $\log\beta$ [Ni(pmaci)] = 21.6(1)^[17] und $\log\beta$ [Ni(tmca)₂] = 25.91(5)^[29]

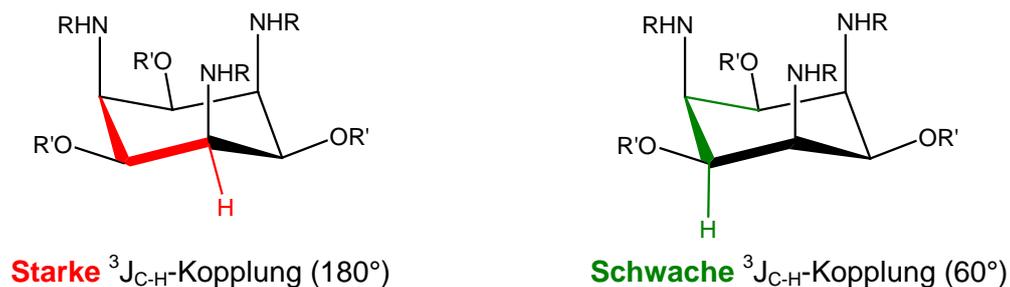


Abbildung 21: C-H longrange Kopplungen der Sesselform bei triaxialer Anordnung der Stickstoffatome (Konformer A)

Im Falle des Konformers B liegt der Ligand mit triaxialen Sauerstoffatomen vor und die Kopplung zwischen C_N und $H-C_N$ (60°) ist schwächer als die Kopplung zwischen C_O und $H-C_O$ (180°) (Abbildung 22).

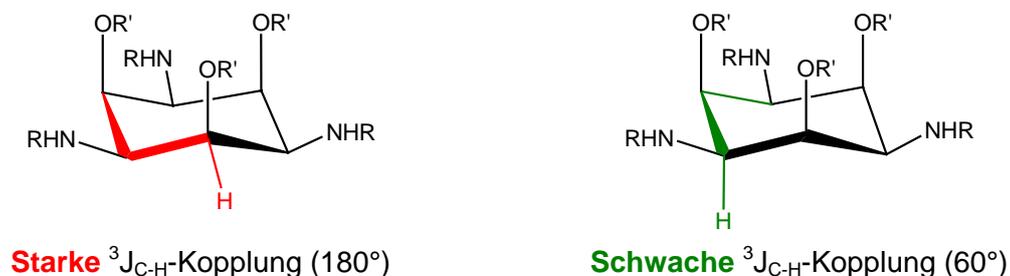


Abbildung 22: C-H longrange Kopplungen der Sesselform bei triaxialer Anordnung der Sauerstoffatome (Konformer B)

Konformationsanalysen von pmaci in Lösung zeigten, dass der Ligand wie sein Grundgerüst taci ausschließlich das Konformer B mit triaxialen Hydroxygruppen bildet und keinem Konformerengleichgewicht unterliegt.^[17]

J. Sander berichtete, dass die Isolierung der Iminzwischenstufe des Liganden nicht gelang, da ein Gemisch verschiedener EZ-Isomere entsteht und eine Trennung nicht erreicht werden konnte (Abbildung 23).^[17,30]

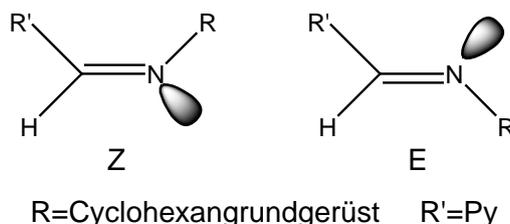


Abbildung 23: Mögliche Isomere bei der Iminbildung

2.3.2 Pyridylmethyl-derivate von tmca: die Liganden tpmci und tpmca

2.3.2.1 Der Ligand tpmci

Die Synthese von tpmci erfolgt ausgehend vom Liganden tmca durch Kondensation mit drei Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd. Der Ligand konnte als EEE-Isomer durch Fällung aus Methanol erhalten werden (Abbildung 24).

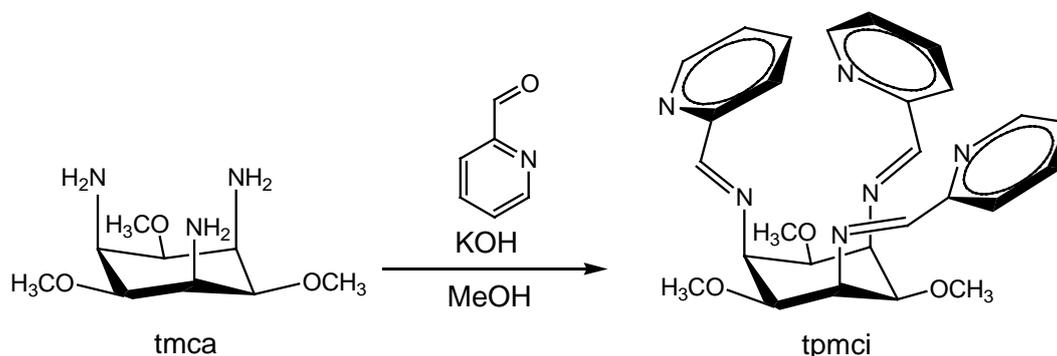


Abbildung 24: Synthese von tpmci

Aus rein sterischen Gesichtspunkten erwartet man die bevorzugte Ausbildung des energieärmeren EEE-Isomers. Warum allerdings beim Liganden pmaci-Imin ein Isomerengemisch entsteht, bei tpmci jedoch nicht, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Man kann vermuten, dass die unterschiedlichen Konformationen der Eduktliganden taci und tmca eine Rolle spielen oder aber der sterische Anspruch der Methoxygruppe die unterschiedliche Bildung der Isomere beeinflusst.

Wie T. J. Lane und R. J. Hovey zeigen konnten, läuft die Hydrolyse bei aliphatischen Iminen in Anwesenheit von Protonen schnell ab, wohingegen aromatische Imine eine erstaunlich hohe Stabilität im sauren Milieu zeigen.^[31,32] Die Bestimmung der pK_S -Werte des Liganden tpmci war jedoch nicht erfolgreich.

Abbildung 25 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung in d_6 -DMSO. Man erkennt die aufgrund der C_{3v} -Symmetrie zu erwartenden acht Signale.

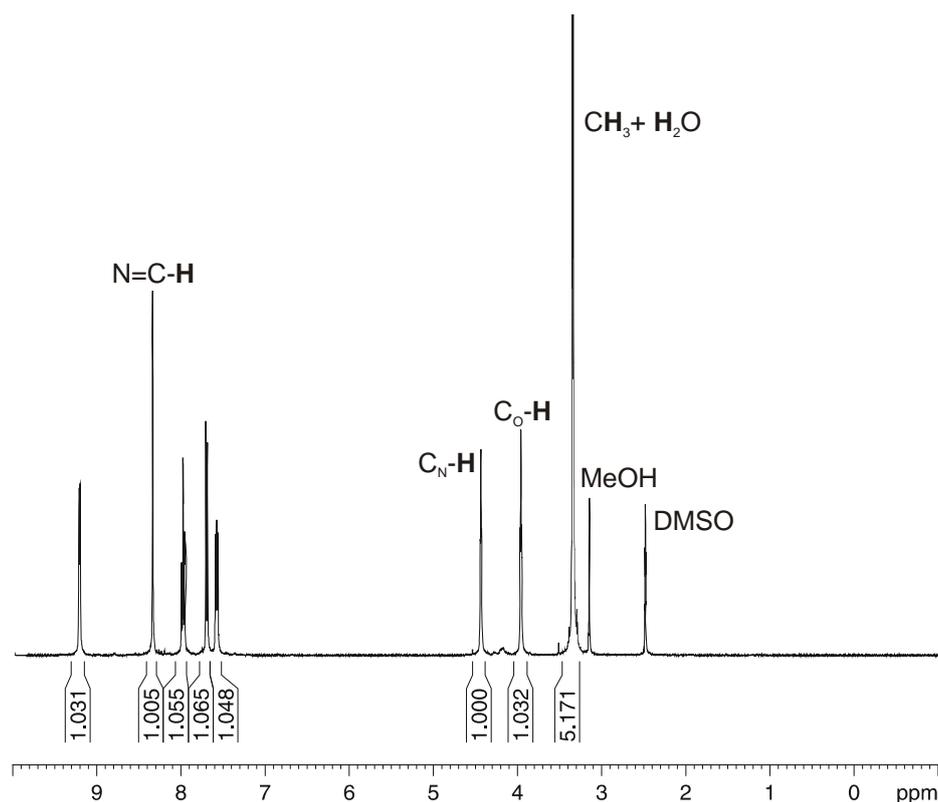


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum von tpmci in d_6 -DMSO

Der Peak der Iminfunktion erscheint bei 8.35 ppm, die $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ bzw. $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ Resonanzen zeigen eine Verschiebung von 4.46 ppm respektive 3.98 ppm. Das Signal der CH_3 -Gruppe wird überlagert vom Wasserpeak in DMSO. C-H-longrange Messungen zeigten, dass der Ligand als Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen vorliegt. Somit muss die 1,3-diaxiale Repulsion der sperrigen Pyridylmethylidenreste durch Solvatationseffekte kompensiert werden, da diese Konformation keine Stabilisierung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Iminstickstoffatomen erfahren kann. Molecular-Modeling Berechnungen zeigten außerdem, dass in Bezug auf Spannungs- und Torsionsenergien keines der beiden Sesselkonformere in größerem Maße bevorzugt wird.^[34]

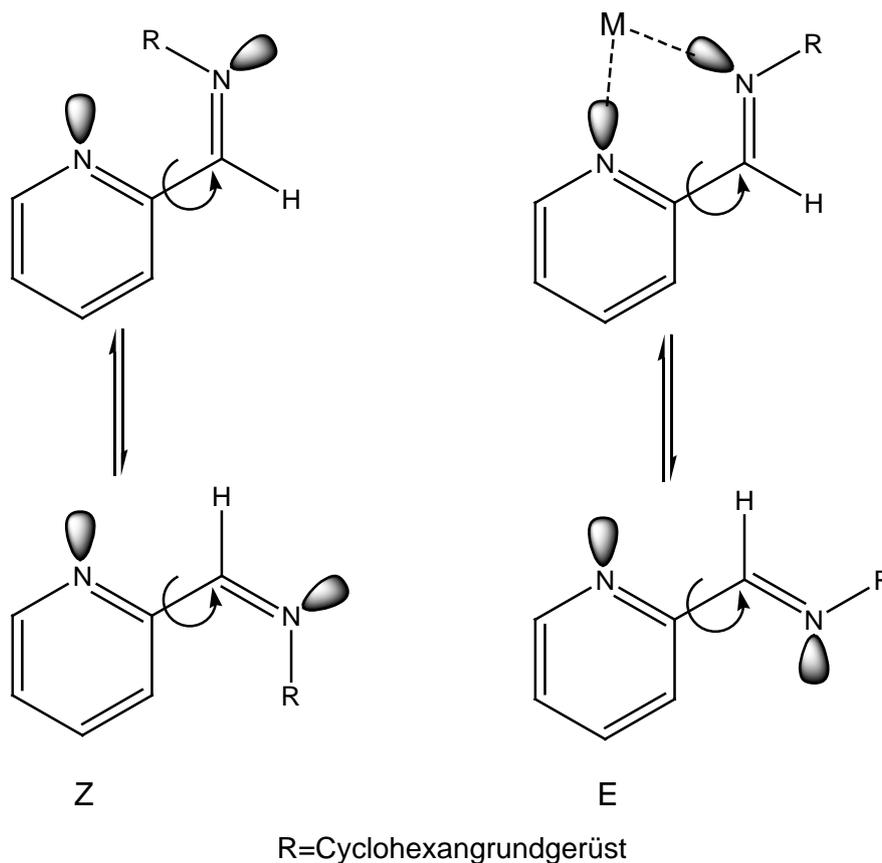


Abbildung 26: Mögliche Anordnungen der Iminfunktionen

Abbildung 26 zeigt, dass das E-Isomer durch Drehung um die C-C-Einfachbindung zwei Elektronenpaare zur Koordination an ein Metall bereitstellen kann. Somit kann der Ligand tpmci genau wie pmaci und tpmca als sechszähliger Chelatligand fungieren und die komplexbildenden Eigenschaften sollten somit vergleichbar sein. Bei allen in dieser Arbeit hergestellten Pyridylderivaten ist bei einer Koordination an ein Metallzentrum die Ausbildung von Chelatfünf- und Chelatsechsringen zu erwarten.

2.3.2.2 Der Ligand tpmca

Die Reduktion der drei Iminfunktionen des Liganden tpmci erfolgte in Methanol mit NaBH_4 (Abbildung 27).

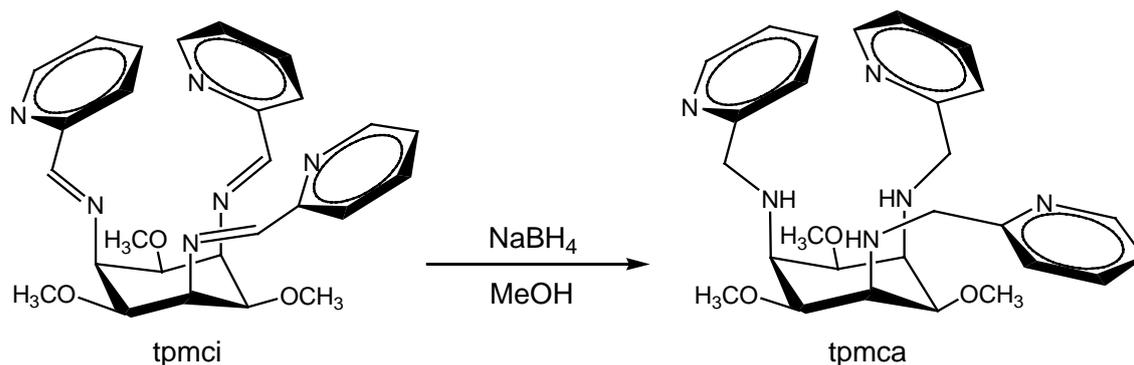


Abbildung 27: Synthese von tpmca

Die anfallenden Salze wurden mittels Kationenaustauscherchromatographie abgetrennt und eine Deprotonierung über einen Anionentauscher führte zum freien Liganden tpmca, der aus Diethylether umkristallisiert wurde.

Der Ligand besitzt in Lösung eine gemittelte C_{3v} -Symmetrie und wurde bereits eingehend untersucht.^[33] Er zeigt eine gute Löslichkeit in einer Vielzahl polarer Lösemittel wie Wasser bis hin zu unpolaren Solventien wie Chloroform oder Toluol. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in verschiedenen Lösemitteln, bei verschiedenen pH-Werten, als auch bei unterschiedlichen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass der Ligand, ähnlich wie sein Grundkörper tmca, einem Konformerengleichgewicht unterliegt.^[33] In saurer Lösung gibt es Anzeichen dafür, dass sich neben der Sesselform auch Twist- und Wannenformen ausbilden, was sich in sehr komplizierten NMR-Spektren ausdrückt.

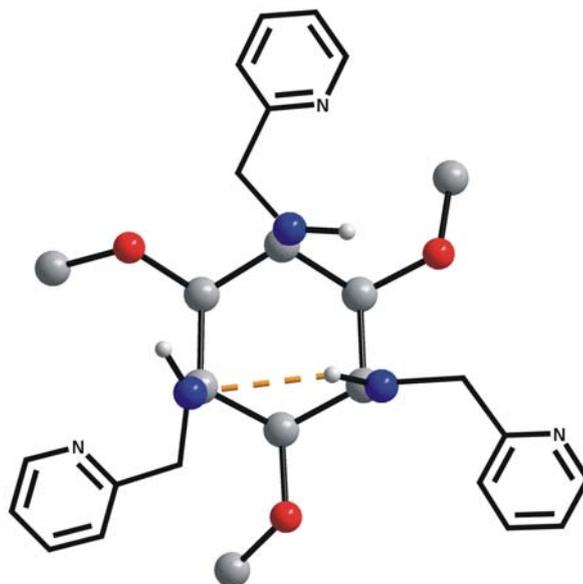


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung beim freien Liganden tpmca.

Eine Röntgenstrukturanalyse des freien Liganden zeigte, dass die Sesselkonformation A mit triaxialen Stickstoffatomen vorliegt. Die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen den sekundären Aminfunktionen führt zu einer Stabilisierung dieser Konformation, wie in Abbildung 28 dargestellt.

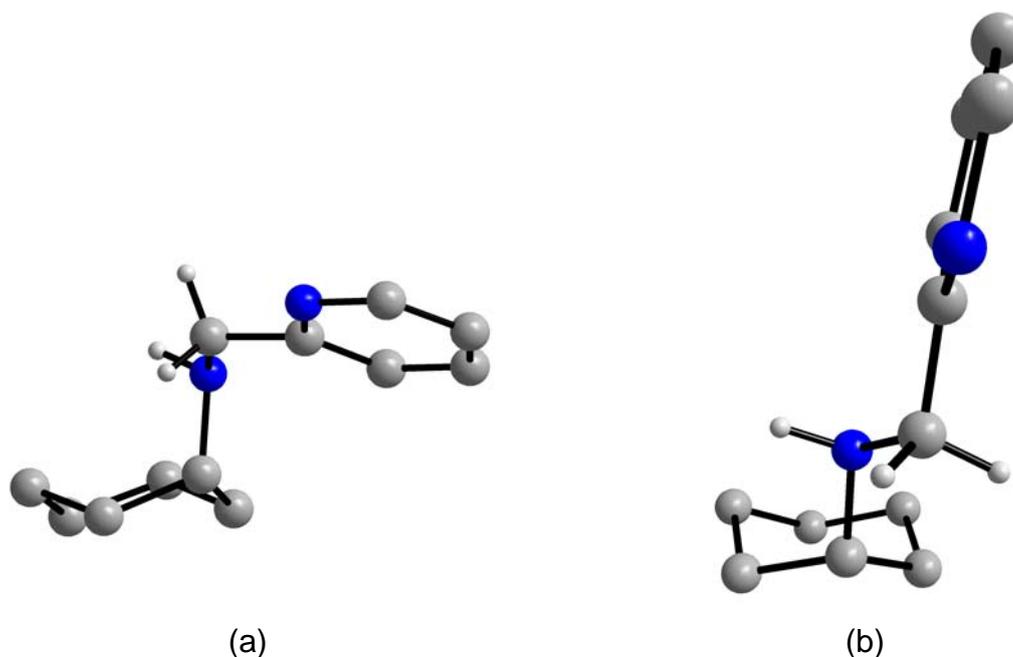


Abbildung 29: synclinale (a) und antiperiplanare (b) Anordnung des Pyridyl- und des Cyclohexanrestes beim Liganden tpmca

Interessanterweise stehen zwei der Pyridinringe des Liganden antiperiplanar und einer synclinal zum Cyclohexanrest (Abbildung 29). Die Wasserstoffatome stehen in beiden Fällen in einer gestaffelten Anordnung.

MM-Berechnungen mittels HYPERCHEM zeigten keine eindeutige Bevorzugung eines der beiden Sesselkonformere des Liganden tpmca.^[34] Von den sechs pK_S -Werten des Liganden konnten vier potentiometrisch bestimmt werden (Tabelle 5).^[33]

Tabelle 5: pK_S -Werte von tpmca

Teilchen	pK_S -Werte ^a (I = 0.1M KNO_3 und T = 25°C)
H_4tpmca^{4+}	$pK_{S1} = 0.9(1)$
H_3tpmca^{3+}	$pK_{S2} = 4.04(1)$
H_2tpmca^{2+}	$pK_{S3} = 5.16(1)$
$Htpmca^+$	$pK_{S4} = 8.58(1)$

^a Für H_xL gilt: $pK_{Si} = -\log K_{Si}$; $K_{Si} = ([H_{x-i}L][H]) / ([H_{(x+1)-i}L])$

Im Vergleich zum unsubstituierten Liganden tmca führt die Einführung der Pyridylmethylreste zu einer Acidifizierung der Aminfunktionen. Der pK_S -Wert des Teilchens H_4tpmca^{4+} ist mit einem großen Fehler behaftet, da er an der Bestimmungsgrenze des potentiometrischen Verfahrens liegt. Der Wert wird deshalb als $pK_S < 2$ angegeben. Auffallend ist, dass im Vergleich zum Liganden pmaci die erste Protonierung bevorzugt abläuft. Die beiden nächsten Protonierungsschritte laufen hingegen weniger leicht ab. Auch die ΔpK_S -Werte von 3.42 und 1.12 für die sekundären Aminfunktionen zeigen einen unerwarteten Verlauf.

NMR-Experimente in Lösung zeigten, dass der Ligand im Gegensatz zum tmca bereits bei der ersten Protonierung eine Konformationsumkehr vom Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen zum Konformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen erfährt. Somit überwiegt bei dieser Protonierungsstufe die 1,3-diaxiale Repulsion der Pyridylreste, was zum Umklappen des Cyclohexanringes führt. Diese Beobachtungen sowie die Tatsache, dass der ΔpK_S -Wert für den zweiten Protonierungsschritt $HL^+ + H^+ \rightarrow H_2L^{2+}$ ungewöhnlich groß ist, kann nur durch den Einfluss von Solvatationseffekten erklärt werden.

Eine Erhöhung der ΔpK_S -Werte durch die Einführung lipophiler Substituenten im Vergleich zu pmaci konnte auch hier gefunden werden. Vergleicht man die pK_S -Werte der Pyridinstickstoffe von pmaci und tpmca, so sind die des Liganden tpmca weniger basisch. Dies hat zur Folge, dass der Ligand noch stabilere Komplexe im sauren Milieu bildet, da die Protonierung der Pyridinstickstoffatome, die der erste Schritt zur Dissoziation dieser Komplexe darstellt, weniger stark abläuft. Ein hypothetischer Dissoziationsmechanismus ist in Abbildung 30 dargestellt.

Bei der Koordination über die N6-Nische bilden sich Chelatfünf- und Chelatsechsringe aus und man erhält in der Regel eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Nach Ablösen eines Pyridylmethylrestes kann die freie Koordinationsstelle beispielsweise durch ein Wassermolekül besetzt werden. Der nächste Protonierungsschritt kann nun entweder an einem zweiten Pyridinstickstoff oder an einer sekundären Aminfunktion, deren Pyridylmethylsubstituent nicht mehr an das Metallzentrum koordiniert ist, erfolgen. Bei genügend hoher Säurekonzentration dissoziiert der Komplex vollständig zu freiem Metall und protoniertem Ligand.

Es konnte durch Komplexierungsversuche des Liganden *tpmca* mit Ni^{2+} gezeigt werden, dass sich der $\text{Ni}(\text{tpmca})^{2+}$ -Komplex sogar in 2 molarer Salzsäure bildet.^[33] Der vergleichbare $\text{Ni}(\text{pmaci})$ -Komplex bildet sich ab einem pH-Wert >0.2 .^[17]

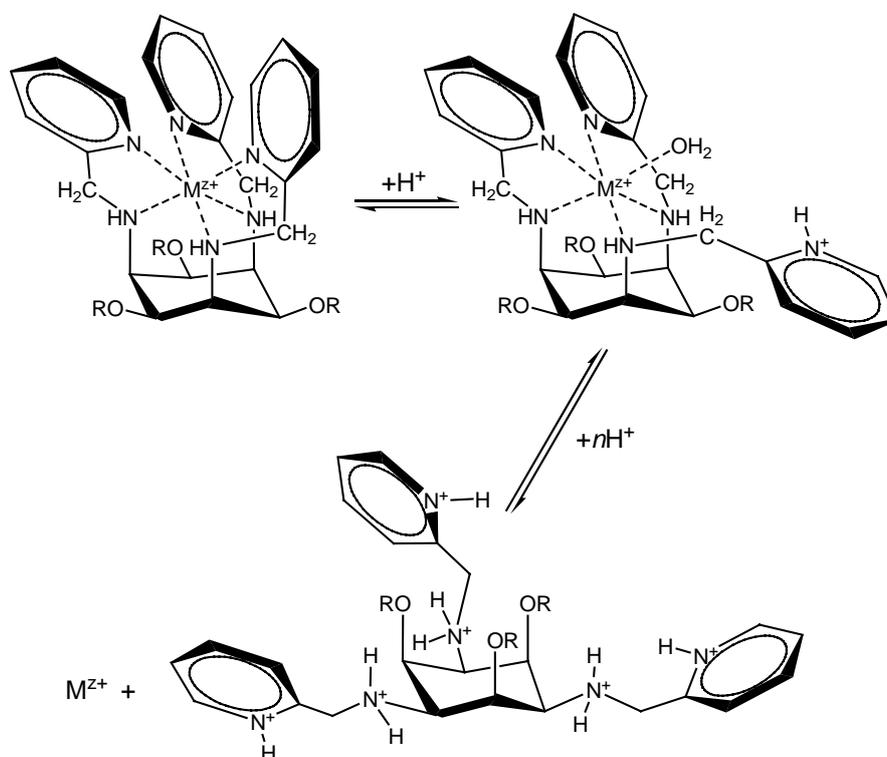


Abbildung 30: Vorgeschlagener Mechanismus zur sauren Hydrolyse der Metallkomplexe von *pmaci* und *tpmca*

2.4 Synthese der Salicylderivate von *taci* und *tmca*:

2.4.1 Die Salicylderivate von *taci*: die Liganden *thici* und *thci*

2.4.1.1 Der Ligand *thici*

Die Umsetzung von $\text{taci} \cdot 3\text{HCl}$ und drei Äquivalenten Salicylaldehyd in Methanol lieferte eine gelbe Verbindung, die durch Fällung aus Wasser gereinigt werden konnte (Abbildung 31).

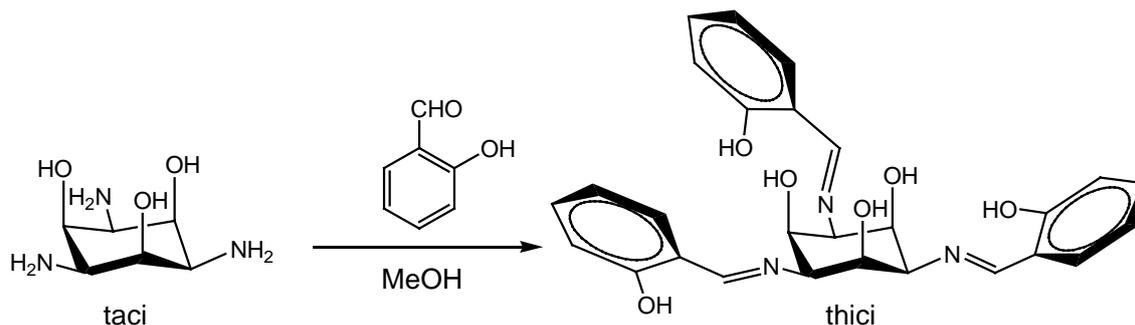


Abbildung 31: Synthese von thici

Es handelt sich hierbei um den Liganden thici, der bereits von J. Sander mittels NMR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert werden konnte.^[17] Auffallend ist die im Vergleich zu den Pyridylmethylderivaten stark herabgesetzte Wasserlöslichkeit, die Untersuchungen im wässrigen Milieu erheblich einschränkt. NMR-spektroskopische Messungen in d_6 -DMSO als Lösemittel zeigten, dass das reine EEE-Isomer in Form des Phenolimins vorliegt. Die Bildung des EEE-Isomers kann, im Gegensatz zur sterischen Argumentation beim Liganden tpmci, durch das Auftreten von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden (Abbildung 32).

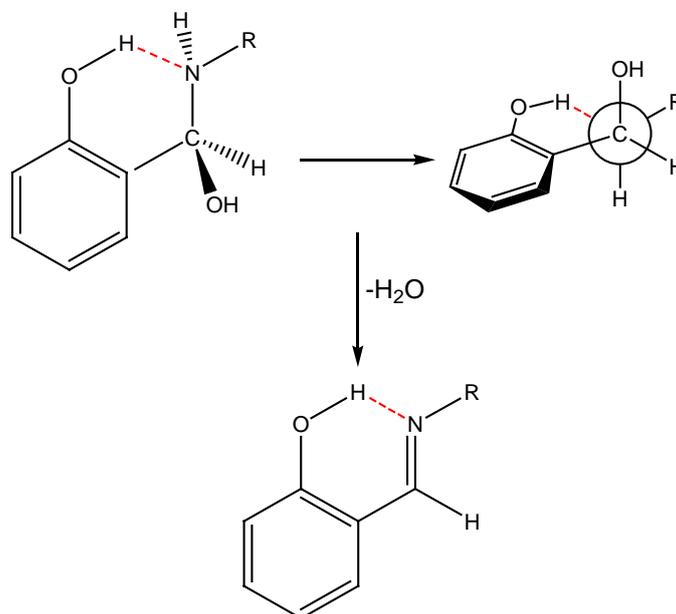


Abbildung 32: Vorgeschlagene Vororientierung bei der Iminbildung (R repräsentiert das Cyclohexanringgerüst)

Durch diese Wechselwirkungen herrscht eine gewisse Vororientierung, die schon bei der Anlagerung des Aldehyds und der dadurch entstehenden Alkoholzwischenstufe die Ausbildung des EEE-Isomers begünstigt.

Dies wird auch durch das Auftreten eines scharfen Signals der Hydroxyprotonen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bestätigt, da die H-Brücke einen schnellen Austausch des Protons verhindert.^[35,112] Zweidimensionale NMR-Experimente zeigten, dass das Konformer B mit triaxialer Stellung der Hydroxygruppen vorliegt.

Durch langsames Abkühlen einer übersättigten Lösung von thici in DMSO/Wasser konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Die Verbindung liegt wie in Lösung als Sesselkonformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen vor und setzt somit das bisher beobachtete Verhalten des Liganden taci und seiner Derivate fort (Abbildung 33).

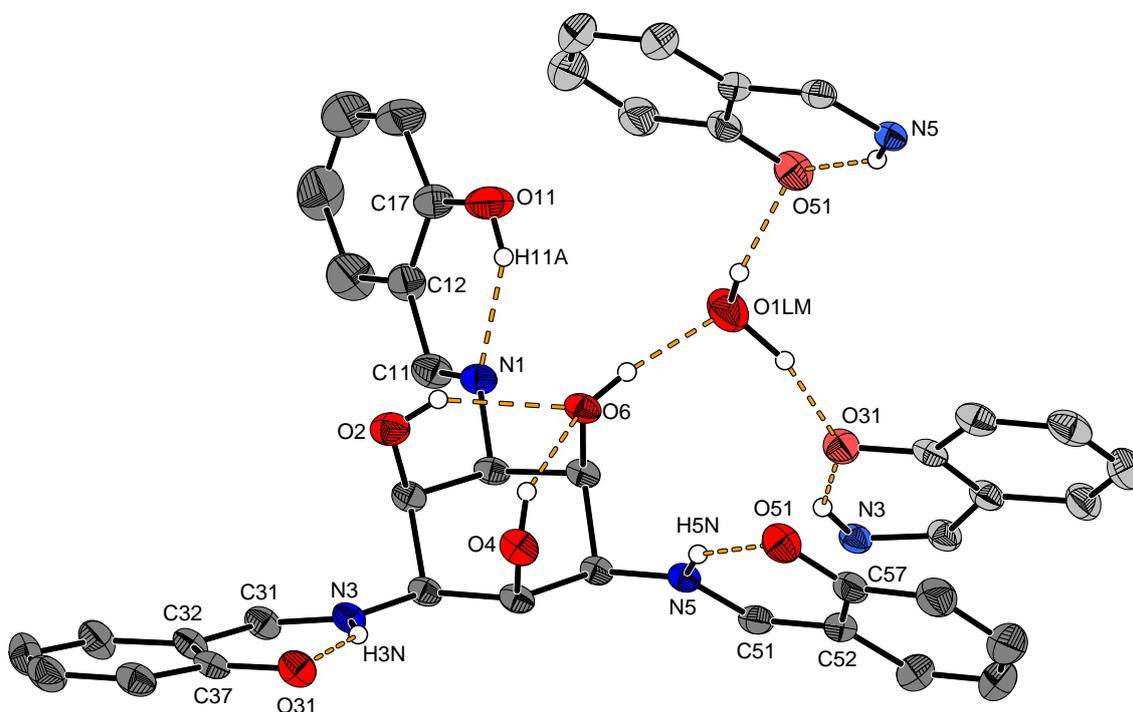


Abbildung 33: ORTEP-Darstellung von thici. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome, die nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Interessanterweise liegen die Bindungslängen zweier aromatischer Ringe nicht im erwarteten Bereich (Abbildung 34). Litgenbarg et al. klassifizierten die Grenzstrukturen solcher Systeme als Phenolimin-Form und chinoide Form, wobei sie eine Vielzahl an Kristallstrukturdaten miteinander verglichen.^[38] Dabei beobachtete man, dass in der Mehrzahl der Fälle tautomere Übergangsstrukturen ausgebildet werden, die keinem dieser beiden Grenzfälle zuzuordnen sind.

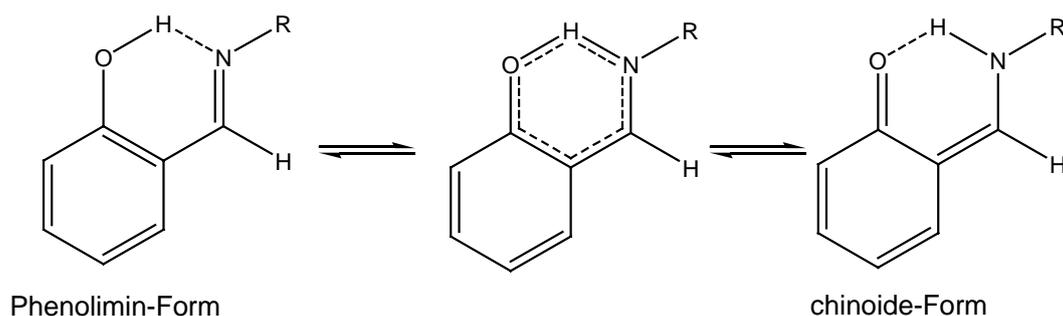


Abbildung 34: Tautomerie zwischen Phenolimin- und chinoide Form bei den Salicylsäurederivaten

Die Bindungen C31-C32 und C51-C52 sind mit 1.425(4) Å bzw. 1.419(4) Å signifikant verkürzt, wohingegen die C11-C12 Bindung des dritten Ringes mit 1.453(4) Å im erwarteten Bereich liegt (vgl. Tabelle 6). Die C37-O31 und C57-O51 Bindungen sind ebenfalls kürzer als erwartet [1.301(3) Å bzw. 1.317(4) Å], wohingegen die Bindungen C31-N3 und C51-N5 einen längeren Bindungsabstand [1.301(4) Å und 1.303(4) Å] besitzen als es für eine Phenolimin-Struktur normalerweise üblich ist.^[38] Für den dritten Ring erhält man Werte von 1.352(4) Å für die Bindung C17-O11 und 1.274(4) Å für die Bindung C11-N1.

Tabelle 6: Vergleich der Bindungslängen [Å] von thici mit durchschnittlichen Bindungslängen (bei verschiedenen Temperaturen) für strukturverwandte chinoide und Phenolimin Strukturen nach A. G. J. Litgenbarg.^[38]

Bindung	thici	chinoide Form	Phenolimin Form
C31-C32	1.425(4)		
C51-C52	1.419(4)	1.407	1.445
C11-C12	1.453(4)		
C37-O31	1.301(3)		
C57-O51	1.317(4)	1.294	1.349
C17-O11	1.352(4)		
C31-N3	1.301(3)		
C51-N5	1.303(3)	1.327	1.287
C11-N1	1.274(4)		
N5-H(N5)	1.06(5)		
N3-H(N3)	0.95(4)	1.053	1.818
N1-H(11a)	1.846(2)		
O31-H(3N)	1.75(4)		
O51-H(5N)	1.65(5)	1.644	0.970
O11-H(11a)	0.841(2)		

Es liegt somit die Vermutung nahe, dass bei zwei Ringen eine Tautomerie zwischen Phenolimin- und Chinonform vorliegt, bei der ein partieller Protonentransfer von der Hydroxybenzylgruppe zum Iminstickstoffatom erfolgt. Solche Verbindungen erfreuen sich regen Interesses, da sie physiologische und biologische Eigenschaften besitzen, die direkt mit dem Auftreten dieser intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und einem damit verknüpften Gleichgewicht einer Protonenübertragung korrelieren.^[36,37,38,115] Denkbar sind die in Abbildung 35 dargestellten Strukturen.

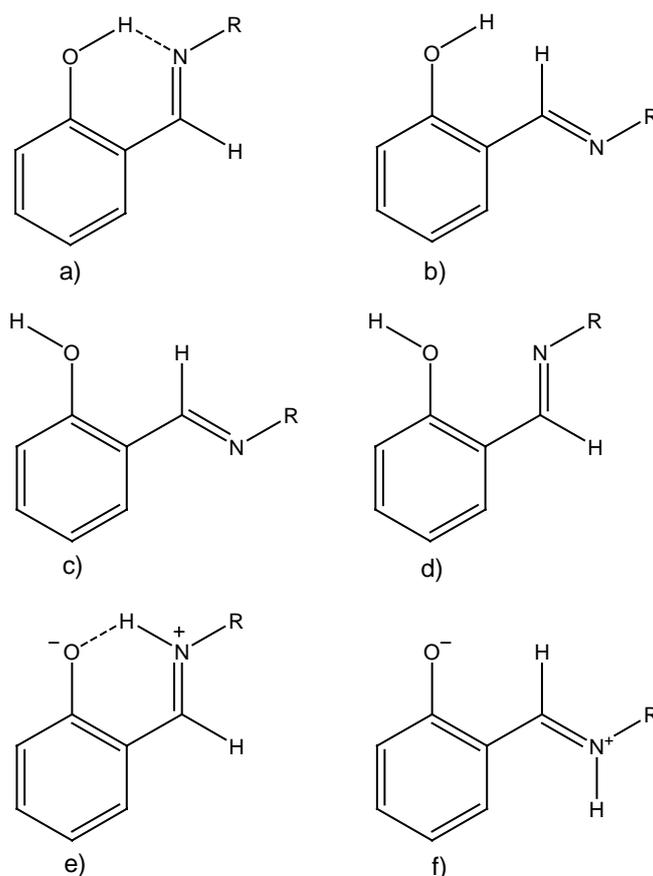


Abbildung 35: Phenolimin [a), b), c), d) und f)] und Phenolatiminium [e)] Formen

Das Auftreten der Phenolatiminiumform (e) würde man nicht erwarten, da Iminstickstoffe im Allgemeinen (pK_S im Bereich 4-5) weniger basisch sind als die Phenolfunktion (pK_S im Bereich 8-10).^[31] Koll et al. konnten durch MM-Berechnungen des Protonentransfergleichgewichtes zeigen, dass von den in Abbildung 35 gezeigten Anordnungen Form (a) die energieärmste ist.^[37] Interessant ist weiterhin, dass die zwitterionische Form (e) stabiler ist als alle "offenen" Formen ohne Wasserstoffbrückenbindung. Es kann somit angenommen werden, dass der

intramolekulare Protonentransfer schneller abläuft als eine Konformationsänderung mit Verlust einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Lage des Gleichgewichts ist abhängig vom Lösemittel und kann sogar in nicht polaren Medien auftreten. Die treibende Kraft der Reaktion ist hierbei neben der Basizität des Iminstickstoffes auch die Acidität der Phenolfunktion. Die Wasserstoffe der an C37 und C57 gebundenen Hydroxygruppen befinden sich zwischen den Sauerstoffatomen O31 bzw. O51 und den entsprechenden Iminstickstoffatomen N3 bzw. N5. Dies deutet auf eine teilweise Tautomerisierung mit erkennbarem Ketoncharakter für die Bindungen C37-O31 und C57-O51 sowie partiellem Doppelbindungscharakter für die Bindungen C31-C32 und C51-C52 hin. Dieser Effekt tritt nur bei zwei der drei Resten des Liganden auf, die Bindungslängen des dritten Hydroxybenzylrestes liegen im erwarteten Bereich einer Phenolimin Struktur (Tabelle 6).

In Abbildung 33 erkennt man weiterhin, dass inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken sowie ein eingelagertes Wassermolekül die Struktur im Festkörper stabilisieren. Die Abstände der Sauerstoffatome O2, O4 und O6 des taci-Ringes liegen im Bereich von 2.76 bis 3.00 Å und zeigen eine leichte Aufweitung des Cyclohexanringes. Für ein spannungsfreies Cyclohexanderivat erwartet man einen Abstand von 2.56-2.60 Å.^[39]

2.4.1.2 Der Ligand thci

Die Reduktion des Liganden thici mittels Natriumborhydrid in Methanol liefert den Liganden thci (Abbildung 36).

Auch thci zeigt eine geringere Wasserlöslichkeit als die Pyridylmethyl-derivate pmaci und tpmca. Dennoch gelang es J. Sander durch Herabsetzen der Konzentration auf 0.4 Millimol pro Liter, vier pK_S -Werte des Liganden potentiometrisch zu bestimmen, die in Tabelle 7 aufgelistet sind.^[17]

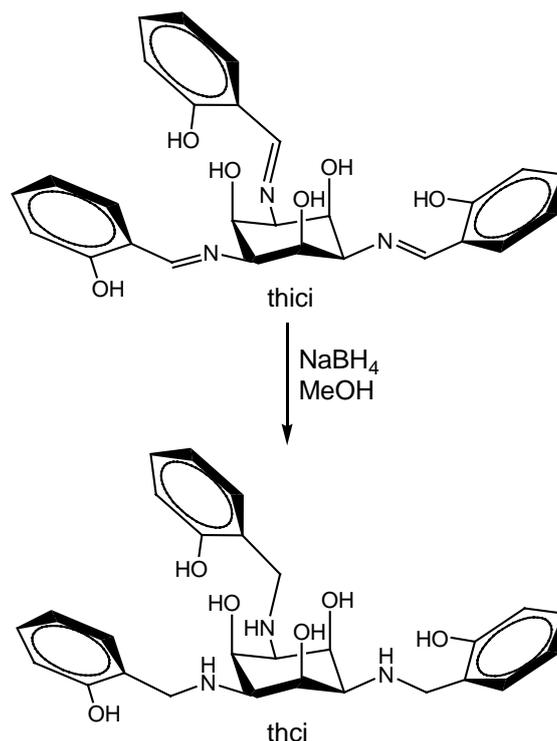


Abbildung 36: Synthese von thci

Tabelle 7: pK_S-Werte von thci

Teilchen	pK _S -Werte ^a (I = 0.1M KCl und T = 25°C)
H ₃ thci ³⁺	pK _{S1} = 5.08(1)
H ₂ thci ²⁺	pK _{S2} = 6.63(1)
Hthci ⁺	pK _{S3} = 7.98(1)
thci	pK _{S4} = 9.57(3)

Der pK_{S4}-Wert kann der Deprotonierung einer phenolischen OH-Gruppe zugeordnet werden. Die Hydroxybenzylgruppen zeigen eine ähnlich acidifizierende Wirkung wie die Pyridylmethylsubstituenten bei den Liganden pmaci und tpmca. Die ΔpK_S-Werte der sekundären Aminfunktionen zeigen mit Werten von 1.59 und 1.35 keinen unerwarteten Verlauf.

thci und thci stellen mit drei Stickstoff- und sechs Sauerstoffdonoren effektive Liganden für härtere Metallionen dar. Besonders stabile Komplexe werden mit Metallen wie Fe³⁺ oder Ga³⁺ erwartet, die eine gemischte N3O3-Koordination bevorzugen. Bei einer Koordination über die N3O3-Nische, wie sie in Abbildung 37 schematisch dargestellt ist, bilden die Liganden ausschließlich Chelatsechsringe aus

^a Für H_xL gilt: pK_{Si} = -logK_{Si}; K_{Si} = ([H_{x-1}L][H]) / ([H_{(x+1)-L]})

und sind somit, wie Hancock et al. zeigen konnten, gut zur Koordination von kleinen Metallionen geeignet.^[105]

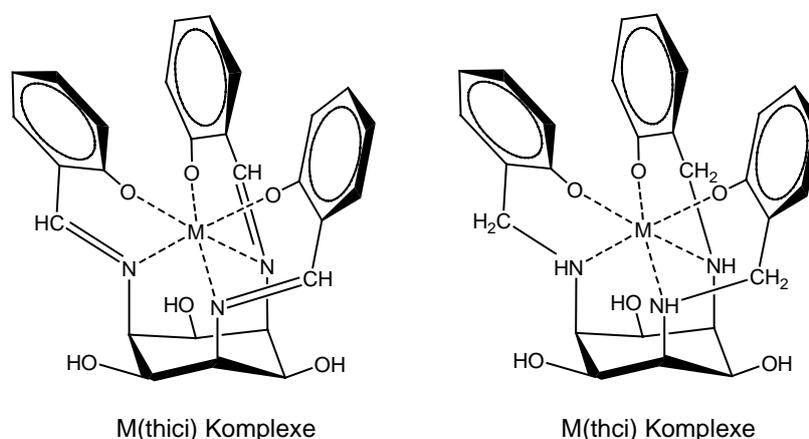


Abbildung 37: Hypothetische Struktur der Komplexe von thici^a und thci

Durch langsames Abkühlen einer Lösung des Liganden in einem DMSO/Wasser Gemisch konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Abbildung 38 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Verbindung.

Man erkennt die Sesselkonformation B mit triaxialen Sauerstoffatomen. Zwei der Hydroxybenzylsubstituenten stehen synclinal zum Cyclohexanringes, der dritte Substituent ist antiperiplanar angeordnet. Eine ähnliche Stellung der Substituenten wurde von J. Sander für den Liganden tbc_i, einem taci-Derivat mit drei Benzylresten an den Aminfunktionen, gefunden.^[17]

Die Stabilisierung der Struktur geschieht hauptsächlich durch drei Arten von Wasserstoffbrücken: Zwei intramolekulare H-Brücken zwischen den Atomen O112 und N1 sowie O512 und N5, eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen O112 und O312 zweier Hydroxybenzylgruppen und eine H-Brücke zwischen einer Hydroxygruppe des taci-Ringes mit dem Lösemittel DMSO (O2 zu O1D). Man beobachtet keine H-Brücken zwischen den triaxial positionierten Hydroxygruppen, die Abstände liegen zwischen 2.84 und 2.87 Å und zeigen somit eine leichte Aufweitung des Cyclohexanringes.

^a der [Co(H₃thici)] Komplex ist bekannt, siehe [51].

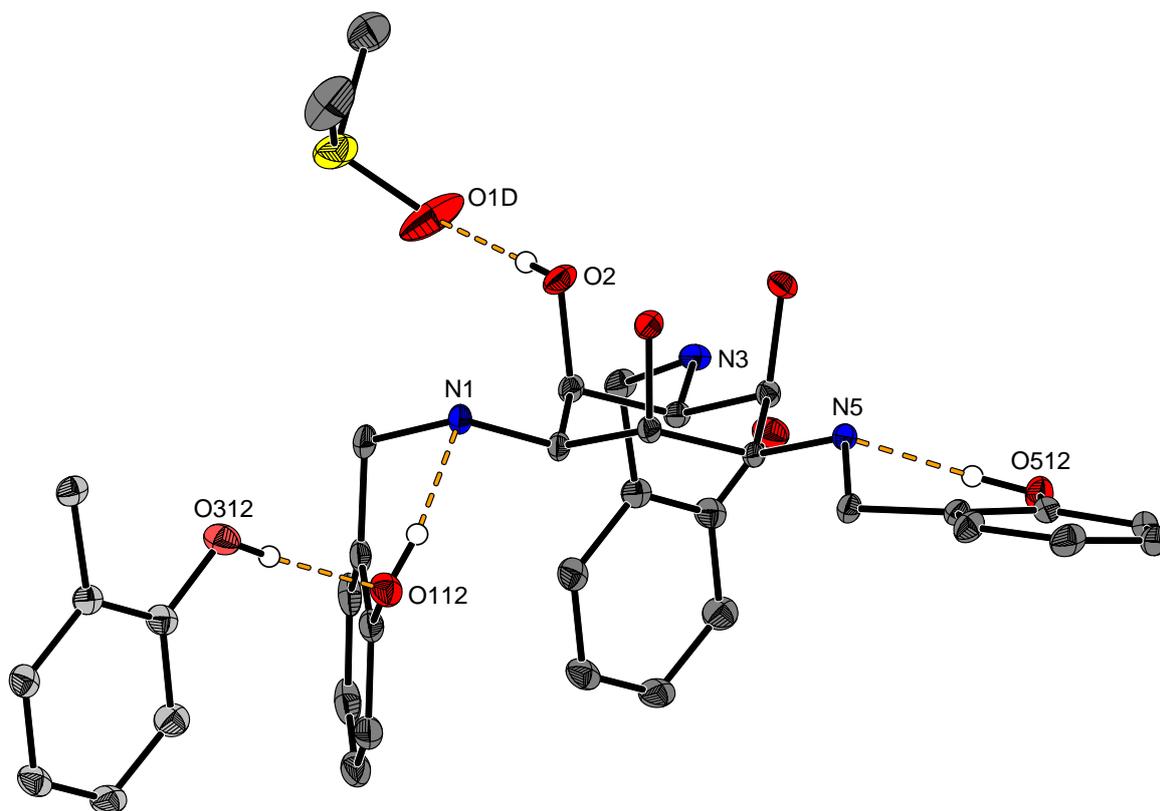


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung von thci mit einem DMSO Lösemittelmolekül. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome, die nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

NMR-spektroskopische Untersuchungen in d_6 -DMSO zeigten, dass der Ligand auch in Lösung als Konformer B vorliegt.

2.4.2 Die Salicylderivate von tmca: die Liganden thbci und thbca

2.4.2.1 Der Ligand thbci

Ausgehend von $tmca \cdot 3HCl$ erhielt man durch Reaktion mit drei Äquivalenten Salicylaldehyd den Liganden thbci.

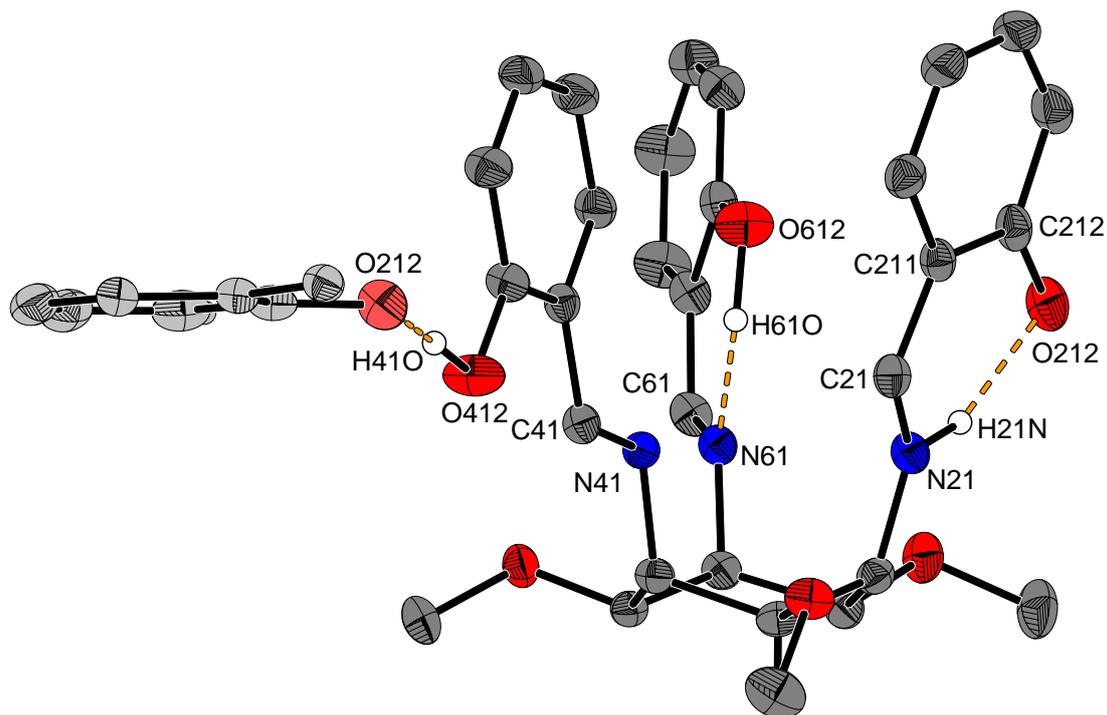


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von thbci. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome, die nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Analog zum Liganden thici beobachtet man die Bildung des reinen EEE-Isomers. Ein Bild der Festkörperstruktur ist in Abbildung 39 gezeigt. Im Gegensatz zu thici bildet der Ligand thbci die Sesselkonformation A mit triaxialen Stickstoffatomen aus wobei alle Reste antiperiplanar zum Cyclohexanring stehen.

Es gibt keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen des Cyclohexanringes, die diese Konformation stabilisieren können und so müssen neben der 1,3-diaxialen Repulsion andere Faktoren die Stabilität dieser Konformation bestimmen. Ein π - π -Stacking der aromatischen Ringe konnte nicht beobachtet werden. Analog zum Liganden thici ist die Ausbildung einer Tautomerie bei einem der drei Hydroxybenzylreste erkennbar. Die Bindungen C21-C211 und C212-O212 sind relativ kurz [1.429(3) Å und 1.304(3) Å] und für die Bindung C21-N21 beobachtet man einen minimal längeren Bindungsabstand [1.293(3) Å] als man es für eine N=C-Bindung erwarten würde. Der Wasserstoff der Hydroxygruppe befindet sich zwischen dem Sauerstoffatom O212 und dem Iminstickstoffatom N21 und man kann einen Ketoncharakter für die Bindung C212-O212 und einen schwachen Doppelbindungscharakter für die Bindung C21-C211 erkennen. Es ist davon

auszugehen, dass sich der Hydroxybenzylrest in einer tautomeren Grenzstruktur zwischen Phenolimin- und Chinonform befindet. Man beobachtet weiterhin intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 8: Vergleich der Bindungslängen [Å] von thbci mit durchschnittlichen Bindungslängen (bei verschiedenen Temperaturen) für strukturverwandte chinoide und Phenolimin Strukturen nach A. G. J. Litgenbarg.^[38]

Bindung	thbci	chinoide Form	Phenolimin Form
C21-C211	1.429(3)	1.407	1.445
C212-O212	1.304(3)	1.294	1.349
C21-N21	1.293(3)	1.327	1.287
C61-N61	1.283(3)		
N2-H(N21N)	1.02(2)	1.053	1.818
N61-H(61O)	1.60(4)		
O212-H(21N)	1.72(2)	1.644	0.970
O612-H(61O)	1.10(3)		

Das Auftreten der Konformation A mit triaxialen Stickstoffatomen bei den Derivaten des tmca setzt sich somit fort. Die Abstände der triaxialen Stickstoffatome des Cyclohexanringes liegen im Bereich von 3.14 bis 3.17 Å, man kann hier von einer signifikanten Aufweitung des Cyclohexanringes sprechen.

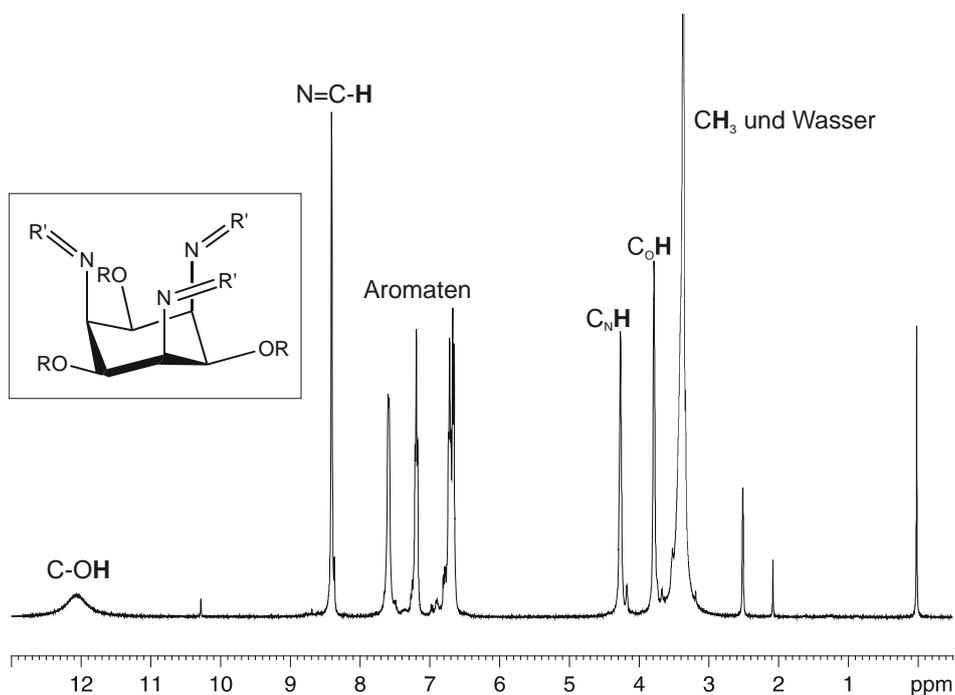


Abbildung 40: ¹H-NMR Spektrum des Liganden thbci in d₆-DMSO

Das ^1H -Spektrum von thbci in d_6 -DMSO (Abbildung 40) zeigt neun Resonanzen, die genaue Zuordnung der Signale war durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie möglich. Das charakteristische Signal der Iminfunktion erscheint bei 8.39 ppm, das der Hydroxylgruppe als breite Bande bei 12.04 ppm. Der Ligand liegt in Lösung als Konformer A vor.

2.4.2.2 Der Ligand thbca

Reduktion von thbci in Methanol mittels Natriumborhydrid lieferte den Liganden thbca, der in Lösung eine gemittelte C_{3v} -Symmetrie besitzt (Abbildung 41).

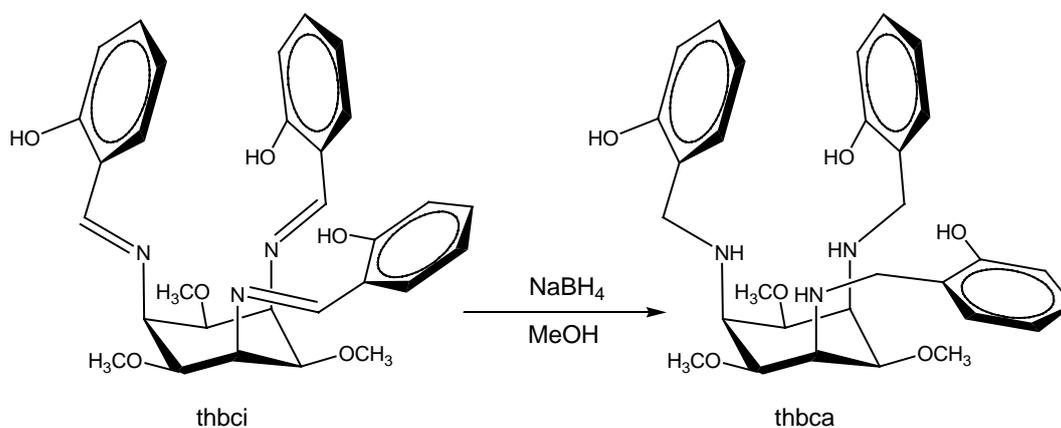


Abbildung 41: Synthese des Liganden thbca

Der neutrale Ligand ist in Wasser praktisch unlöslich und NMR-spektroskopische Untersuchungen in D_2O als Lösemittel konnten nur unter stark sauren bzw. basischen Bedingungen durchgeführt werden.

Anzumerken ist, dass deuterierte Lösemittel einen pD-Wert besitzen, der definiert ist als $\text{pD} = -\log[\text{D}^+]$. Die Konzentration an D^+ -Ionen in Lösung kann mittels der Gleichung $\text{pD} = \text{pH}^* + 0.4$ errechnet werden, wobei pH^* -Wert der abgelesene Wert am pH-Meter ist.^[40] Die verschiedenen pH^* -Werte wurden durch Zugabe von DCI und KOD eingestellt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von thbca in reinem D_2O bei $\text{pH}^* = 2$ erkennt man acht Protonenresonanzen, wobei zwei der Aromatensignale isochron sind (Abbildung 42).

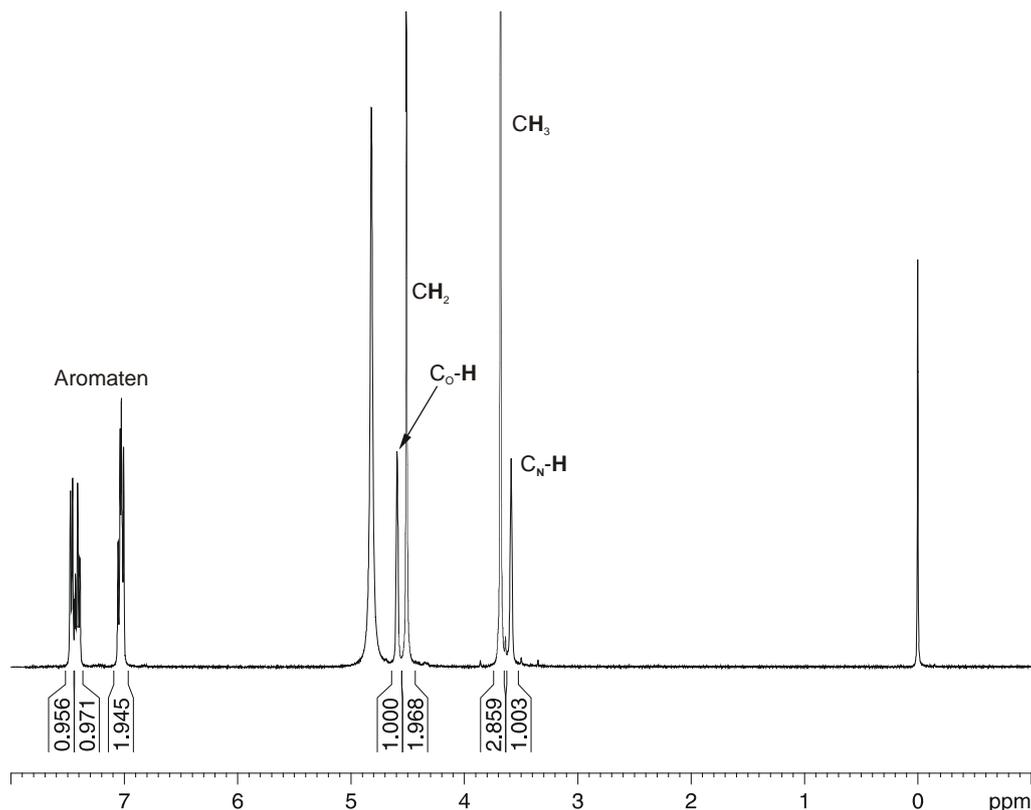


Abbildung 42: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden thbca in D_2O bei $\text{pH}^*=2$

Das Spektrum zeigt ein Singulett für die Methoxygruppe (3.68 ppm), zwei Triplets für zwei Protonen im Cyclohexanring (3.58; 4.59 ppm), ein weiteres Singulett der benzylichen CH_2 -Gruppe (4.51 ppm), sowie je zwei tieffeldverschobene Dubletts und Triplets für die aromatischen Protonen (7.00 bis 7.47 ppm) im Intensitätsverhältnis 3:1:1:2:2:2. Eine genaue Zuordnung der Aromatensignale war im sauren Milieu nicht möglich.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden thbca in D_2O bei $\text{pH}^*=2$ in Abbildung 43 zeigt zehn Resonanzen, zwei davon sind schwer unterscheidbar. Sechs dieser Signale liegen im aromatischen Bereich (110 – 160 ppm). Mit Hilfe der DEPT135-Methode lassen sich zwei dieser Resonanzen eindeutig zuordnen (Abbildung 41):

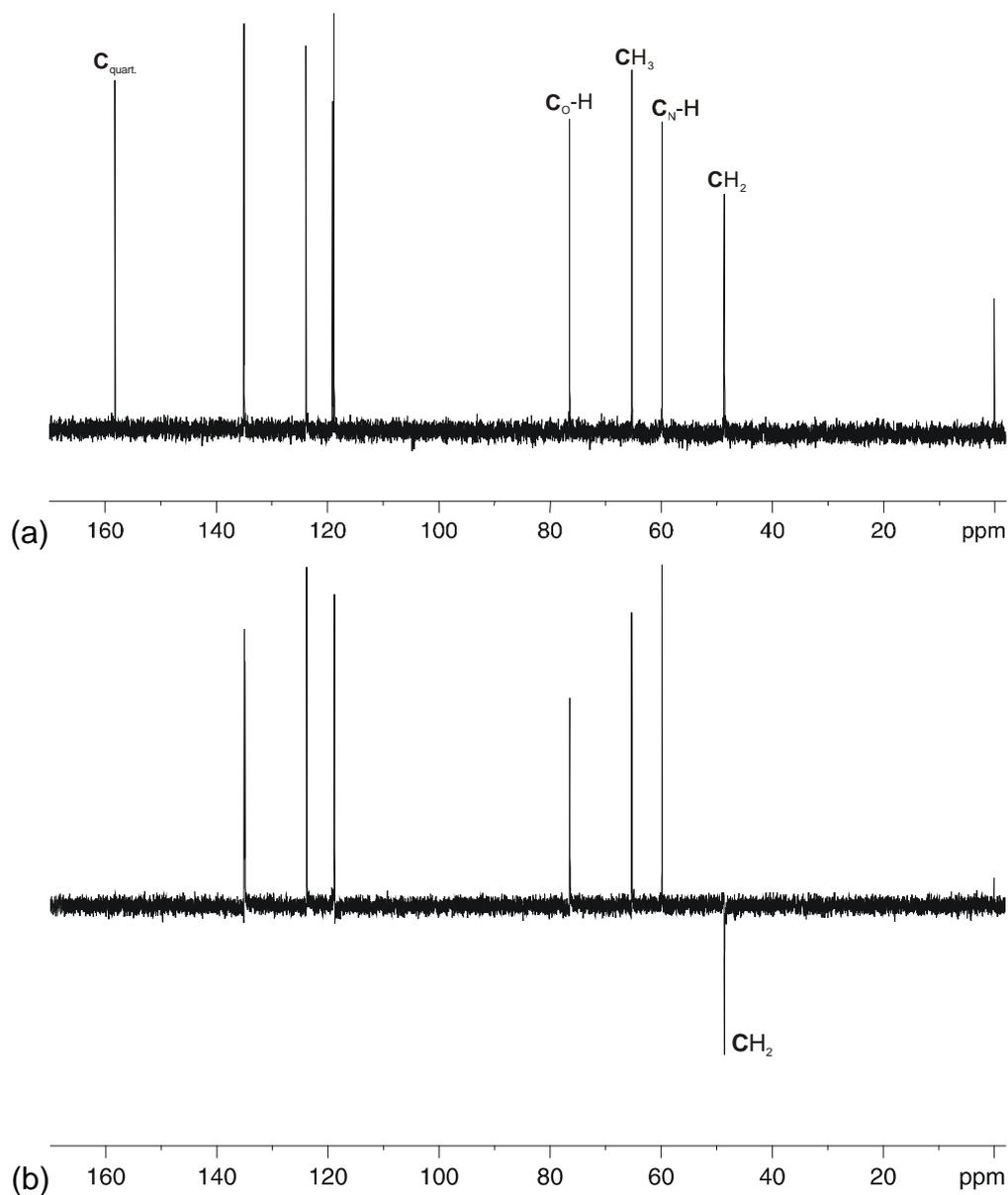


Abbildung 43: Vergleich ^{13}C -Spektrum (a) und DEPT135-Spektrum (b) von thbca in D_2O bei $\text{pH}^*=2$

Das Signal bei 160 ppm wird bei dieser Messmethode unterdrückt und kann somit dem quartären C-Atom zugeordnet werden. Der Peak bei 49 ppm wird negativ und gehört deshalb zur benzyllischen CH_2 -Gruppe.

Bei $\text{pH}^*=2$ zeigten die C-H longrange Messungen, dass der Ligand als Konformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen vorliegt. Eine genaue Aussage darüber, bei welchem pH^* -Wert welche Teilchen in Lösung vorliegen, ist nicht möglich, da die pK_S -Werte des Liganden aufgrund der geringen Löslichkeit nicht bestimmt werden konnten. Weder eine Konzentrationserniedrigung des Liganden auf 0.2 Millimol pro Liter, noch

Messungen in partiell wässrigen Medien führten zu einer merklichen Erweiterung des Messbereichs. Geht man davon aus, dass die pK_S -Werte des Liganden thbca im Bereich derer von thci liegen^a, so sollte der Ligand bei $pH^*=2$ ausschließlich als protonierte Spezies H_3thbca^{3+} vorliegen. Die 1,3-diaxiale Repulsion der bei diesem pH^* -Wert protonierten Aminfunktionen führt zu einer Destabilisierung des Konformers A.

Im CH-longrange Spektrum im basischen Milieu bei $pH^*=12$ in D_2O erkennt man eine starke Kopplung zwischen C_O und $H-C_O$ (Abbildung 44), was ebenfalls auf das Vorliegen des Konformers B mit triaxialen Sauerstoffatomen schließen lässt.

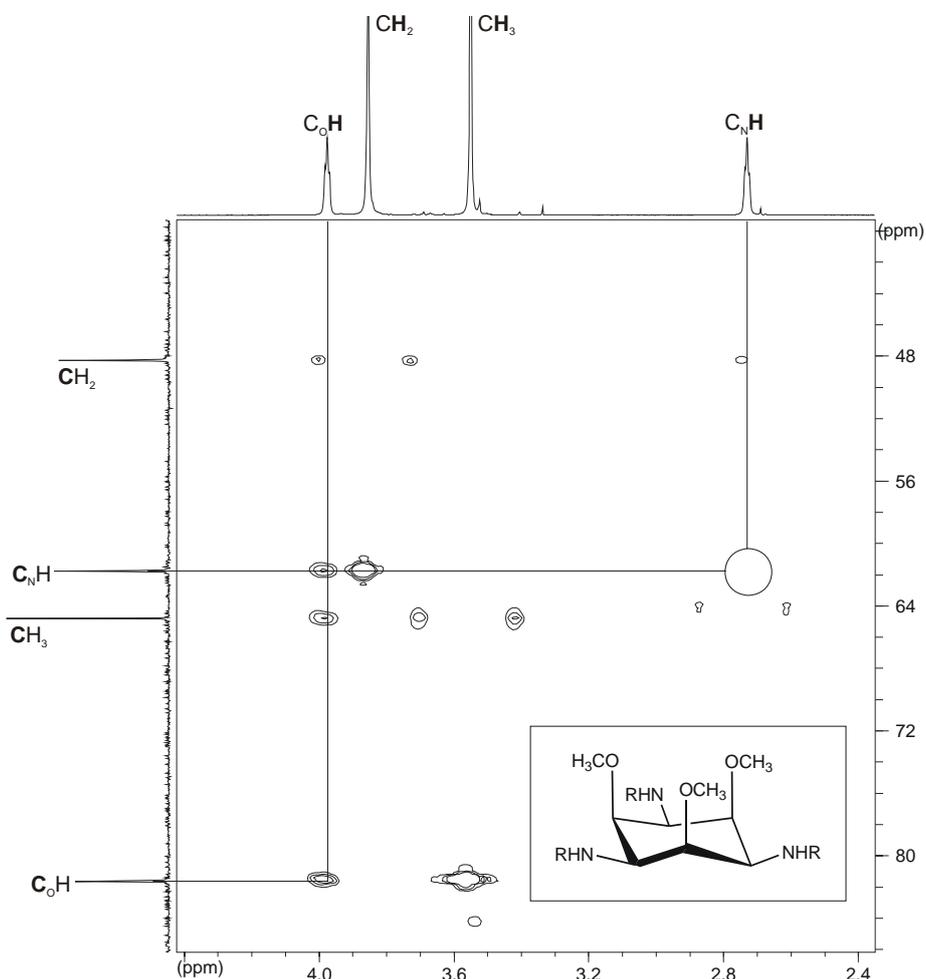


Abbildung 44: C-H-longrange Spektrum von thbca in D_2O bei $pH^*=12$ mit starker Kopplung $H-C_O \rightarrow C_O-H$ und fehlender Kopplung $H-C_N \rightarrow C_N-H$ (Kreis)

^a $pK_{S1} = 5.08(1)$; $pK_{S2} = 6.63(1)$; $pK_{S3} = 7.98(1)$; $pK_{S4} = 9.57(3)$

Der Ligand liegt somit im wässrigen Milieu bei $\text{pH}^*=2$ als auch bei $\text{pH}^*=12$ als Konformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen vor. Dies ist ungewöhnlich, da für die bisher untersuchten Derivate von tmca im wässrigen basischen Milieu immer die Konformation A mit triaxialen Stickstoffatomen beobachtet wurde.

Tabelle 9: Kopplungen im ^{13}C - ^1H -longrange-Spektrum von thbca bei $\text{pH}^*=12$ in D_2O

H_2C	→	CH_2	1J (Satelliten)
H_2C	→	$\text{C}_{\text{N}-\text{H}}$	3J
$\text{H}-\text{C}_{\text{O}}$	→	$\text{C}_{\text{N}-\text{H}}$	3J
$\text{H}-\text{C}_{\text{O}}$	→	CH_3	3J
$\text{H}-\text{C}_{\text{O}}$	→	$\text{C}_{\text{O}-\text{H}}$	3J
H_3C	→	CH_3	1J (Satelliten)
H_3C	→	$\text{C}_{\text{O}-\text{H}}$	3J

Um eine Aussage über die Konformation des Liganden im mittleren pH^* -Bereich treffen zu können, wurde eine NMR-Titration in einem d_6 -DMSO/ D_2O -Gemisch durchgeführt. Die pH^* -Werte wurden mit DCI und KOD eingestellt.

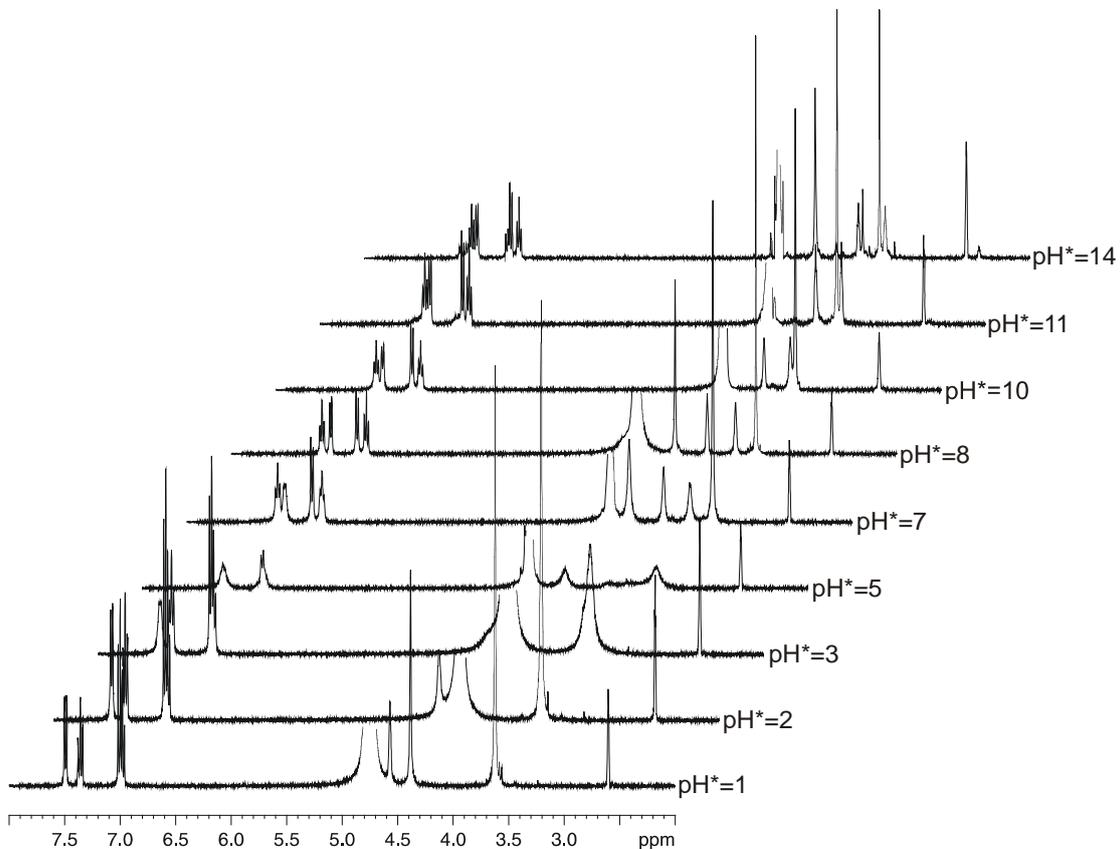


Abbildung 45: ^1H -NMR-Titration des Liganden thbca in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch

Wie in Abbildung 45 gut zu erkennen ist, erhält man zum Teil sehr breite Signale, die ähnlich wie beim Liganden tpmca auf ein Konformerengleichgewicht in Lösung in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad hindeuten.^[33] Denkbar ist aber auch die Ausbildung von Twist- oder Wannenformen, welche die Symmetrie des Liganden erniedrigen und kompliziertere NMR-Spektren zur Folge haben.

Abbildung 46 zeigt NMR-Spektren einer Probe bei $\text{pH}^*=5$ bei drei verschiedenen Messtemperaturen.

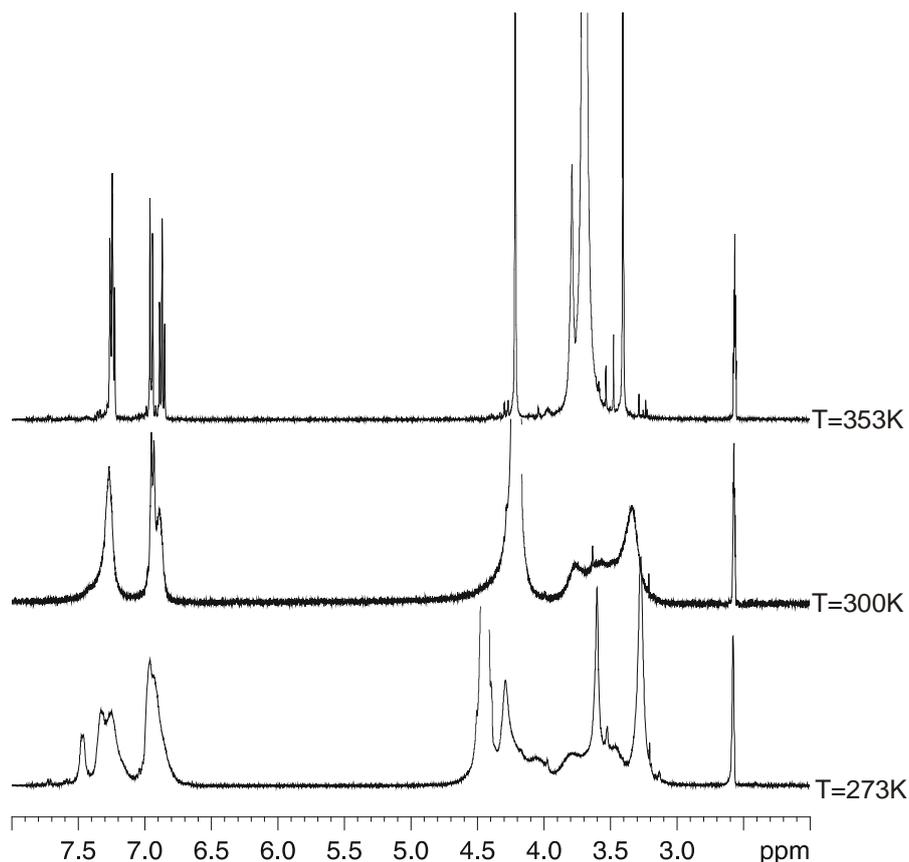


Abbildung 46: ^1H -NMR von thbca bei verschiedenen Temperaturen bei $\text{pH}^*=5$ in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch

Man erkennt eine Temperaturabhängigkeit der Signalbreiten, was die Annahme, dass ein Konformerengleichgewicht in Lösung vorliegt, unterstützt. Bei 353 K erhält man für die aromatischen Protonen gemittelte, scharfe Signale, wohingegen die Resonanzen im Aliphatenbereich noch verbreitert sind. Vermutlich liegen hier die Sesselkonformere A und B in einem Gleichgewicht nebeneinander vor.

Eine genaue Zuordnung der Signale bei der NMR-Titration war nur bei $\text{pH}^*=9$ möglich und die zweidimensionalen Messungen zeigen, dass die Konformation A mit triaxialen Stickstoffatomen vorliegt (Abbildung 47).

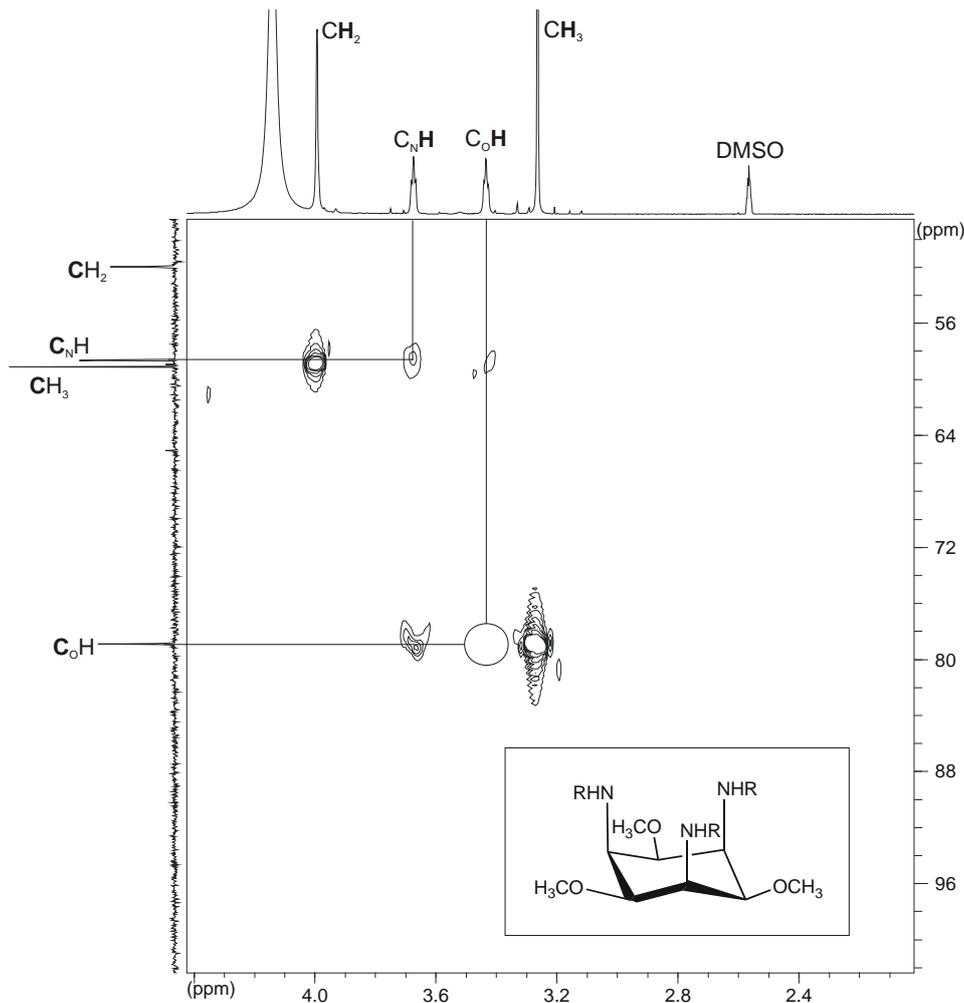


Abbildung 47: C-H-longrange Spektrum von thbca in D_2O bei $pH^*=9$ in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch mit starker Kopplung $H-C_N \rightarrow C_N-H$ und fehlender Kopplung $H-C_O \rightarrow C_O-H$ (Kreis)

Es liegt eine starke Kopplung zwischen dem Proton und dem Kohlenstoffatom der C_N-H Gruppe vor, wohingegen zwischen dem Wasserstoff und dem C-Atom der C_O-H Gruppe keine Kopplung erkennbar ist. Geht man davon aus, dass der Ligand bei diesem pH^* größtenteils unprotoniert vorliegt, könnte eine Erklärung hierfür die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den axial angeordneten Aminfunktionen sein.

Tabelle 10: Kopplungen im ^{13}C - ^1H -longrange-Spektrum von thbca bei $\text{pH}^*=9$ in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch

H_2C	→	$\text{C}_{\text{N-H}}$	3J
H-C_O	→	$\text{C}_{\text{N-H}}$	3J
H-C_O	→	CH_3	3J
H_3C	→	$\text{C}_\text{O-H}$	3J
H-C_N	→	$\text{C}_{\text{N-H}}$	3J
H-C_N	→	$\text{C}_\text{O-H}$	3J

Interessanterweise erfährt der Ligand oberhalb $\text{pH}^*=9$ keine Konformationsumkehr mehr und liegt somit im Gegensatz zum rein wässrigen Milieu als Konformer A vor. Erst bei $\text{pH}^*=14$ tauchen weitere Signale im ^1H -NMR Spektrum auf, die aufgrund des Aufspaltungsmusters und den chemischen Verschiebungen dem Konformer B zugeordnet werden (Abbildung 48).

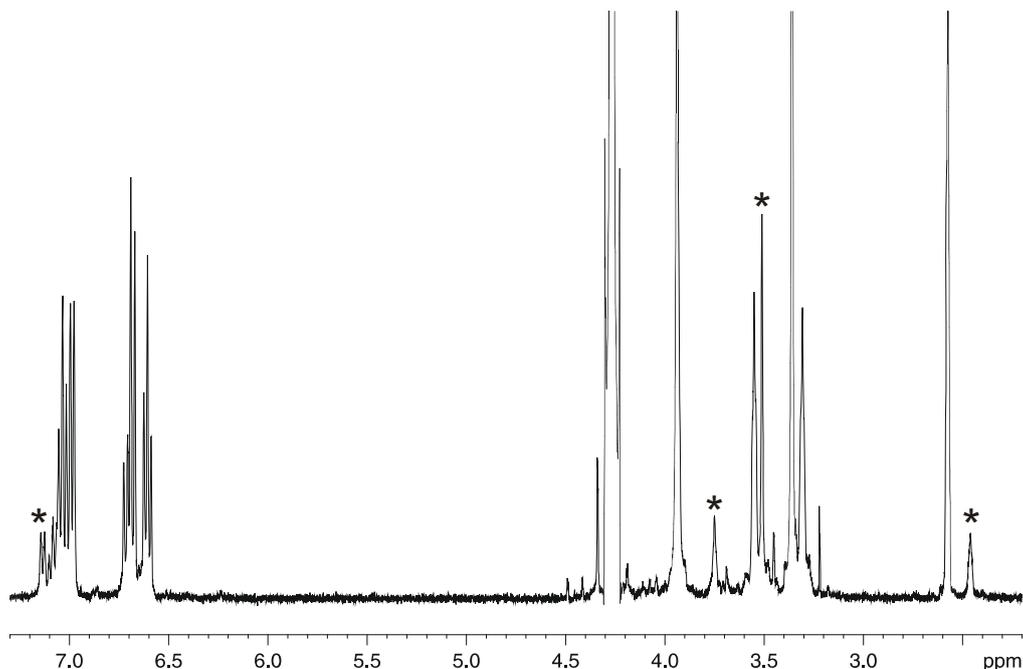


Abbildung 48: ^1H -NMR des Liganden thbca in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch bei $\text{pH}^*=14$. Die Signale des Konformer B, das zu ca. 10% vorliegt, sind gekennzeichnet (*).

Mit Hilfe der Integrationen lässt sich abschätzen, dass ca. 10% des Liganden als Konformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen und 90% als Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen vorliegen. Der Grund für die Änderung der Konformation kann in der Acidität der Hydroxygruppen liegen, die im deprotonierten Zustand in der Lage

sind, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amingruppen auszubilden (Abbildung 49).

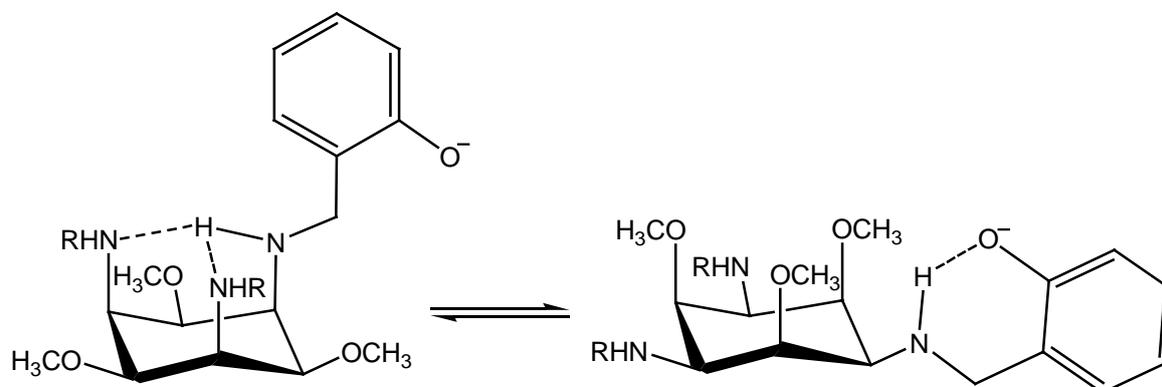


Abbildung 49: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen von thbca bei $\text{pH}^*=14$ in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch. Als Base wurde KOD verwendet.

Die Wasserstoffbrücken zwischen den triaxial positionierten Aminfunktionen (Abb. 49 links) scheinen bei diesem pH^* schwächer zu sein, was letztendlich zum Umklappen des Cyclohexanringes führt. Eine Komplexierung von K^+ -Ionen über die Methoxygruppen kann ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich das Verhalten des Liganden in reinem D_2O von dem in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch unterscheidet. Messungen in reinem D_2O im sauren Milieu zeigten, dass der Ligand als Konformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen vorliegt, was aufgrund der Abstoßung der positiv geladenen Ammoniumfunktionen erklärt werden kann. Eine Messung im mittleren pH^* -Bereich konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit des Liganden nur in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch durchgeführt werden. Bei $\text{pH}^*=9$ liegt ausschließlich das Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen vor, das bis zu einem $\text{pH}^*=14$ das vorherrschende Teilchen ist. Im basischen Milieu ist die Konformation vom Lösemittel abhängig. In reinem D_2O bei $\text{pH}^*=12$ liegt der Ligand als Konformer B vor, in einem d_6 -DMSO/ D_2O Gemisch als Konformer A. Im stark basischen Milieu in d_6 -DMSO/ D_2O bei $\text{pH}^*=14$ erkennt man zusätzliche Signale im ^1H -NMR-Spektrum, die dem Konformer B des Liganden zugeordnet werden können.

Die Festkörperstruktur des freien Liganden thbca ist in Abbildung 50 gezeigt. Es liegt die Konformation A mit triaxialen Stickstoffatomen vor und alle Hydroxybenzylreste stehen antiperiplanar zum Cyclohexanring. Außerdem erkennt man inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, wobei hier eine Besonderheit auftritt. Das

Sauerstoffatom O512 einer phenolischen OH-Funktion ist deprotoniert und bildet eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Ligandmolekül aus während das Proton am Stickstoffatom N5 der sekundären Aminfunktion sitzt. Diese zwitterionische Struktur resultiert vermutlich aus einem Energiegewinn durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen O112 und O512 bzw. zwischen N1 und N5.^[42,43]

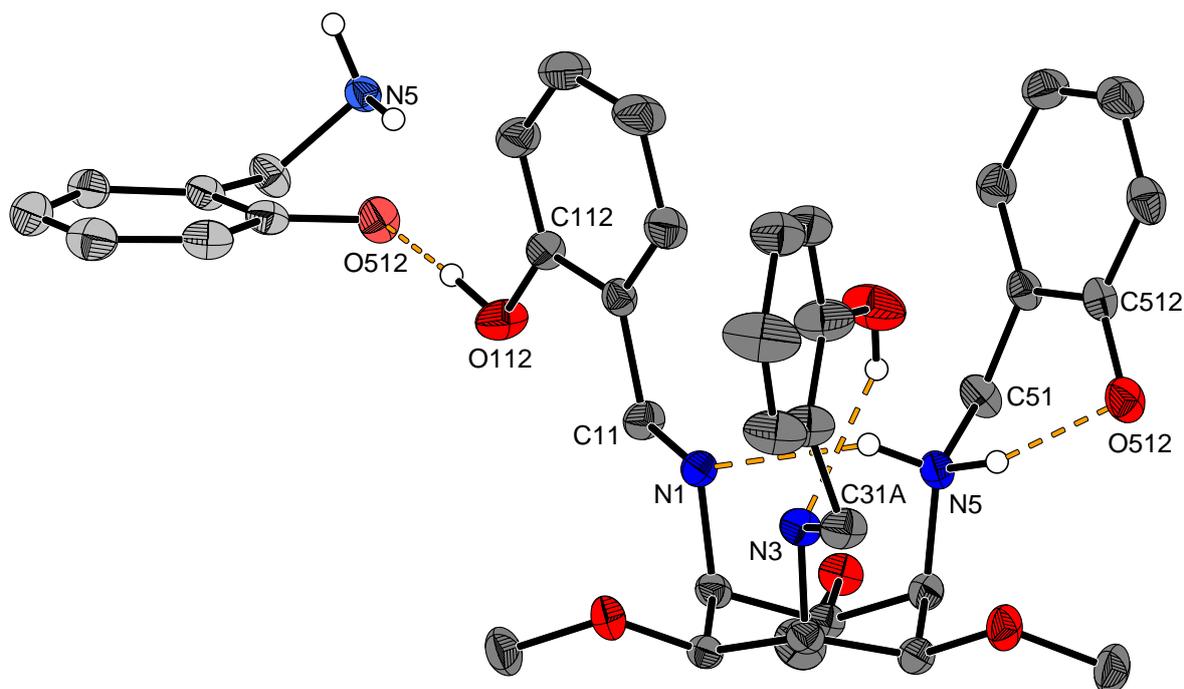


Abbildung 50: ORTEP-Darstellung von thbca, erhalten aus einem d_6 -DMSO/D₂O Gemisch bei pH*=14. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome, die nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben.

Die Tautomerie ist auch an den Bindungslängen zu erkennen, da der Abstand C512-O512 aufgrund der Deprotonierung verkürzt ist, während die Bindung des protonierten Stickstoffatoms N5 zu C51 im Vergleich zu einer herkömmlichen C-N Bindung verlängert ist (Tabelle 11).^[42]

Vergleicht man die Abstände der Stickstoffatome des Cyclohexanringes, so erkennt man das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen N1 und N5 (N1-N5=2.861(2) Å). N3 hingegen bildet keine H-Brücken zu N5 und N1 aus. Dies geht einher mit längeren Abständen N3-N1 und N3-N5 und führt zu einer Aufweitung des Ringes durch eine leichtes Herausklappen des Stickstoffatoms N3 (Abbildung 50).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände in [Å]

C512-O512	1.329(2)
C112-O112	1.365(2)
C51-N5	1.501(2)
C31A-N3	1.470(3)
N1-C11	1.473(3)
N1...N5	2.861(2)
N3...N5	3.038(2)
N1...N3	3.174(2)

Vom Liganden thbca wurden neben den oben bereits erwähnten Kristallen aus einem DMSO/Wasser Gemisch auch Kristalle aus Methanol erhalten. (Abbildung 51)

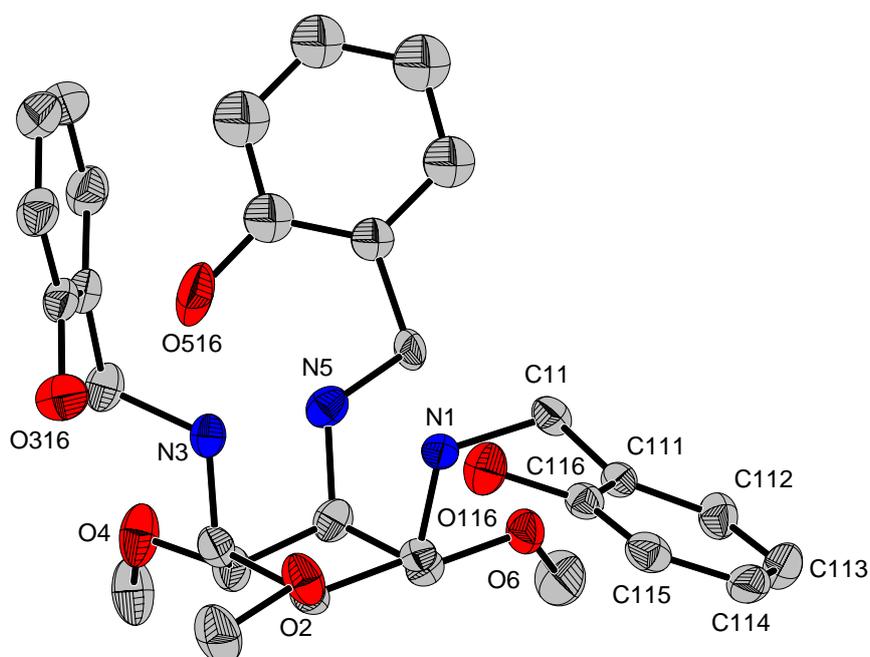


Abbildung 51: ORTEP-Darstellung von thbca, erhalten aus Methanol. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Hier sind nicht alle Hydroxybenzylreste antiperiplanar zum Cyclohexanring angeordnet, ein Rest ist ähnlich den Festkörperstrukturen von tpmca und thci nach außen abgeklappt.^[17,33] Man beobachtet auch hier die Sesselkonformation A.

2.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die strukturelle Besonderheit der synthetisierten Liganden stellt zweifelsohne die Konformation und die Umkehr des Cyclohexanringes dar. Theoretisch denkbar sind vier Konformationen: Wanne, verdrillte Wanne, Halbsessel und Sessel. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Liganden ist der Sessel die dominierende Form. Die Sesselform unterliegt einem Inversionsgleichgewicht, bei dem es zum Austausch der axialen und äquatorialen Positionen im Molekül kommt, was in der Vergangenheit schon bei einer Vielzahl von Cyclohexanderivaten untersucht worden ist.^[44,45]

Es wurden in der Literatur zahlreiche Studien durchgeführt, um den Einfluss einzelner Substituenten auf das Konformerengleichgewicht zu bestimmen. Die unterschiedliche Präferenz einzelner Substituenten für die äquatoriale oder axiale Position in der Sesselform des Cyclohexanringes wird dabei häufig durch sogenannte "A-Werte"^[46] beschrieben, welche die Differenz der freien Enthalpien der beiden Konformeren quantifizieren. Große A-Werte bedeuten eine signifikante 1,3-diaxiale Repulsion wodurch eine äquatoriale Position der Substituenten erzwungen wird.

Der Ligand *taci* und seine alkylierten Derivate kommen in der Mehrheit der Fälle in zwei verschiedenen Sesselkonformeren vor. Zum einen als Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen und zum anderen als Konformer B mit triaxialen Sauerstoffatomen (Abbildung 52).

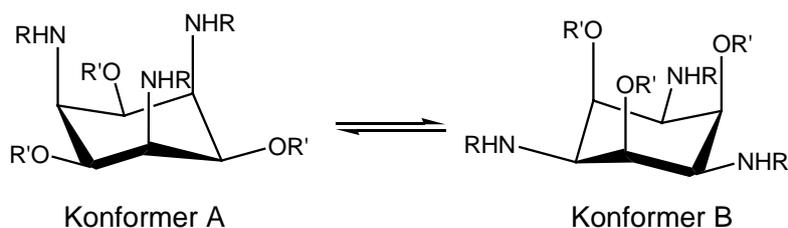


Abbildung 52: Konformerengleichgewicht des Cyclohexanringes

Bis heute wurde die Wannenform weder bei *taci* selbst, noch bei einem *taci*-Derivat gefunden. Die Twist-Form konnte bisher in zwei Fällen beobachtet werden.^[20,47] Die Untersuchungen in dieser Arbeit bestätigen somit die Tatsache, dass der Cyclohexanring in der überwiegenden Zahl der bekannten Strukturen in der Sesselform A oder B vorliegt.

Auf welcher Seite das in Abbildung 52 dargestellte Konformerengleichgewicht liegt, wird von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt.^[67] Eine wesentliche Rolle spielen dabei der sterische Anspruch der Substituenten und die damit verbundene 1,3-diaxiale Abstoßung, der Protonierungsgrad der Aminfunktionen, intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen bzw. den Aminfunktionen sowie Solvatationseffekte. Die Beiträge der einzelnen Faktoren im wässrigen Medium lassen sich grob anhand folgender Annahmen abschätzen.

protonierte Amine: Gute H-Donoren, die über die Wasserstoffatome solvatisiert werden. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken kann bei den in dieser Arbeit untersuchten Liganden in der einfach protonierten Form zu einer Stabilisierung der Konformation A führen. Eine mehrfache Protonierung der Aminfunktionen hingegen verursacht eine starke elektrostatische Repulsion, die zum Umklappen des Cyclohexanringes zu Konformer B führt. Beim Liganden tpmca geschieht dies bereits bei der ersten Protonierung, beim Liganden tmca beim zweiten Protonierungsschritt, der Ligand tmeca klappt erst bei der dritten Protonierung um (siehe Kapitel 6).

Amine: Schlechte H-Donoren, jedoch gute H-Akzeptoren, die eine starke Solvatation über das einsame Elektronenpaar und eine schwache Solvatation über die Wasserstoffatome erfahren.

Alkohole: Sowohl gute H-Donoren, als auch gute H-Akzeptoren, die stark solvatisiert werden. Sie sind bei den taci Derivaten in der Lage, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, welche die Konformation B stabilisieren. Bei den Derivaten von tmca treten diese aufgrund der methylierten Sauerstoffatome nicht auf.

Ether: Gute H-Akzeptoren, die über ihre einsamen Elektronenpaare stark solvatisiert werden. Diese Etherfunktionen sind nur bei den tmca-Derivaten vorhanden.

Die Stärke der intramolekularen H-Brücken weist folgende Reihenfolge auf:^[48]



Die Stärke der 1,3-diaxialen Repulsion, ausgedrückt durch die A-Werte, fällt in folgender Reihenfolge ab (für aprotische Lösemittel):^[49]



Die starke Abhängigkeit vom Lösemittel zeigt sich z.B. darin, dass sich in protischen Lösemitteln die Reihenfolge von -OH und -OCH₃ umdreht.^[49]

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zeigte sich, dass bei den Liganden mit taci-Grundkörper unabhängig vom Protonierungsgrad und Lösemittel, sowohl im Festkörper als auch in Lösung immer die Konformation B beobachtet wird. Die O-methylierten Derivate zeigten dagegen immer das Vorliegen eines Konformerengleichgewichtes, das sowohl vom Protonierungsgrad, als auch vom Lösemittel abhängig ist. Weiterhin stellte man fest, dass bei den Iminliganden der Salicyl-derivate eine Tautomerie auftritt, die sowohl bei den Liganden mit taci-, als auch mit tmca-Grundgerüst zu beobachten ist.

Tabelle 12: Übersicht der pK_S-Werte^a der Liganden

	taci	tmca	thci	pmaci	tpmca
pK_{S1}	5.95	5.19	5.08	<2	<2
pK_{S2}	7.40	6.88	6.63	4.71	4.04
pK_{S3}	8.90	9.30	7.98	5.86	5.16
pK_{S4}	-	-	9.57	7.35	8.58

Die Einführung von Salicyl- und Pyridylmethylgruppen führt zur einer Acidifizierung der Aminfunktionen, wobei beim Liganden thbca aufgrund der schlechten Löslichkeit keine pK_S-Werte bestimmt werden konnten. Ein Strukturmerkmal aller Liganden sind inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, die in allen Festkörperstrukturen vorgefunden wurden. Es ist anzunehmen, dass diese auch in Lösung die Struktur und Konformation der Liganden in entscheidendem Maße mitbestimmen.

^a Für H_xL gilt: pK_{Si} = -logK_{Si}; K_{Si} = ([H_{x-1}L][H]) / ([H_{(x+1)-L]})

Tabelle 13: Übersicht der Strukturen der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden

Ligand	Konformation in Lösung			Konformer in Festkörper (Das Lösemittel, aus dem die Kristalle erhalten wurden, ist in Klammern angegeben)
	Lösemittel	pH	Konformer	
tpmci	d_6 -DMSO	-	A	-
tpmca	D ₂ O	neutral	A	A (Diethylether)
		sauer	B	
	Acetonitril	-	A	
pmaci	D ₂ O	sauer	B	-
		neutral	B	
		basisch	B	
thici	d_6 -DMSO	-	B	B (DMSO/H ₂ O)
thci	d_6 -DMSO	-	B	B (DMSO/H ₂ O)
thbci	d_6 -DMSO	-	A	A (DMSO/H ₂ O)
thbca	d_6 -DMSO/D ₂ O	pH*=14	90% A; 10% B	A (DMSO/H ₂ O; pH*=14)
	d_6 -DMSO/D ₂ O	pH*=9	A	
	D ₂ O	pH*=2	B	
	D ₂ O	pH*=12	B	

3 Komplexchemie der Liganden pmaci, tpmca und tpmci

3.1 Einleitung

Die komplexchemischen Eigenschaften des Liganden pmaci wurden bereits von J. Sander mit einer Vielzahl von Metallen untersucht.^[17] Dabei zeigte sich, dass pmaci ein nonafunktionaler Ligand ist, der sowohl über die N6-, als auch über die O6-Nische an ein Metallzentrum koordinieren kann. Weiterhin wurden $(O_{ax})_2N_{eq}$ - und $O_{ax}N_{eq}$ -Koordinationen beobachtet, die die Ausbildung mehrkerniger Komplexe ermöglichen (Abbildung 53).

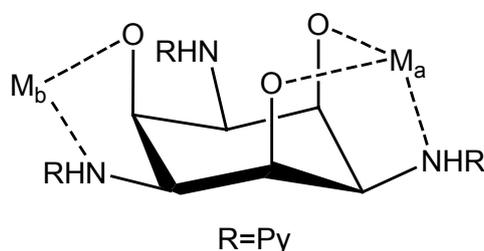


Abbildung 53: $(O_{ax})_2N_{eq}$ - und $O_{ax}N_{eq}$ -Koordinationen von pmaci

Beim Liganden tpmca wird die Koordination über die Sauerstoffdonoren nicht erwartet, da durch die Methylierung der Alkoholfunktionen Ethergruppen entstehen, die eine geringere Basizität besitzen und sterisch gehindert sind.^[33]

Erste Vergleiche in Bezug auf Struktur und Stabilität von Metallkomplexen der Liganden pmaci und tpmca wurden anhand der Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexe durchgeführt.^[33] Die Untersuchungen deuteten darauf hin, dass sich die erhöhte Stabilität der O-methylierten Derivate im Vergleich zu den unsubstituierten Liganden fortsetzt.

Aufgrund der geringen Dissoziation der Komplexe im sauren Milieu sind potentiometrische Titrations bei diesen Systemen kaum durchführbar, so dass die Bestimmung der Stabilitätskonstanten nur für bestimmte Metalle oder nur mit speziellen Methoden möglich ist. Es wurden in dieser Arbeit folgende Untersuchungsmethoden angewandt:

- Konkurrenztitrationen im Batch-Verfahren mit Liganden, die im basischen Milieu stabilere Komplexe bilden. Bei höherem pH-Wert spielt die Protonierung als Konkurrenzreaktion eine untergeordnete Rolle, so dass unter diesen

Bedingungen die basischeren Liganden auch die stabileren Komplexe bilden (Abbildung 54).

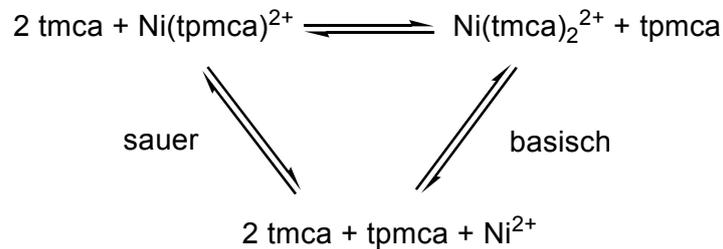


Abbildung 54: Konkurrenztitration der zwei Liganden tmca und tpmca

Es wurden mehrere Versuche unternommen, Stabilitätskonstanten mit tmca als Konkurrenzligand zu bestimmen, die allerdings alle fehlschlagen. Die Messwerte der Batchtitrationen waren nicht reproduzierbar, und es konnten keine Teilchenmodelle gefunden werden, die die Komplexbildung dieses Systems befriedigend erklären. Konkrete Gründe für das Versagen dieser Methode konnten nicht gefunden werden, vermutlich führen Redoxprozesse in Lösung zu einer teilweisen Zersetzung der Komplexe.

- Metalle mit d^{10} -Elektronenkonfiguration wie z.B. Zn^{2+} und Cd^{2+} bilden aufgrund fehlender Ligandenfeldstabilisierungsenergien im Allgemeinen weniger stabile Komplexe als die frühen Übergangsmetalle.^[50] Es wurde versucht, die Stabilitätskonstanten mittels potentiometrischer Titrations zu bestimmen, da eine stärkere Dissoziation der Komplexe bei Säurezugabe zu erwarten war.
- Bei Metallen wie Ga^{3+} , die eine hohe Affinität zu Hydroxidionen unter Bildung von Tetrahydroxometallaten besitzen, können Stabilitätskonstanten mittels alkalimetrischer Titrations bestimmt werden, wenn die Bildungskonstanten der Tetrahydroxokomplexe bekannt sind.^[52,53]

3.2 Zn^{2+} Komplexe

3.2.1 Die Komplexchemie des Zink: Stand der Forschung

Zink ist ein essentielles Element für alle Organismen und Bestandteil von über 70 Enzymen.^[54] Ein für die Komplexchemie interessantes Beispiel ist die Kohlensäure-Anhydrase, die die gegenseitige Umwandlung von Kohlendioxid und Hydrogencarbonat katalysiert. Sie enthält Zinkionen, die mit drei Histidinresten und einem Wassermolekül oder einem Hydroxid-Ion tetraedrisch koordiniert sind. Zink gehört zu den etwas weicheren Metallionen der ersten Übergangsreihe und sollte bei den taci-verwandten Systemen eine stärkere Affinität zu den Stickstoff- als zu den Sauerstoffdonoren zeigen (Abbildung 55).

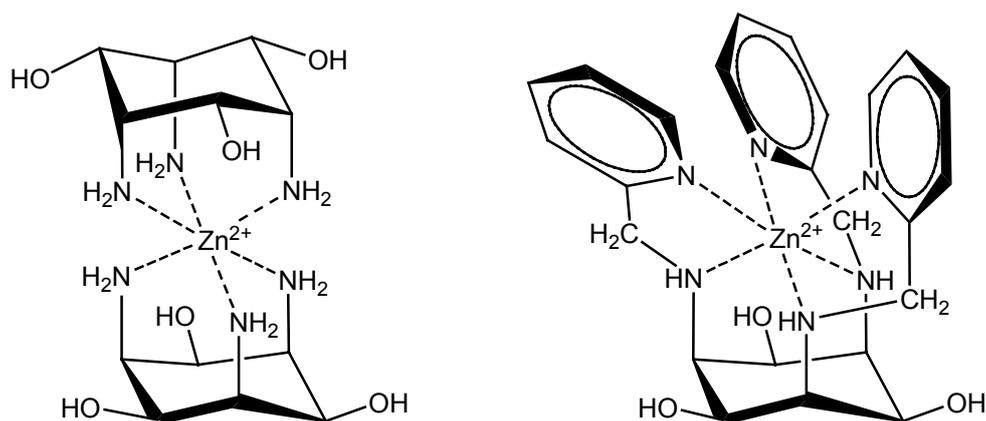


Abbildung 55: Bekannte Zinkkomplexe von taci und pmaci^[17,26]

Durch Kristallstrukturanalysen der Zn(II)-Komplexe als auch durch NMR-spektroskopische Messungen in Lösung mit den Liganden taci und pmaci konnte dies bereits gezeigt werden. Die Stabilitätskonstanten^a der beiden Komplexe liegen in der gleichen Größenordnung.^[17,26] Somit wird der stärkere Chelateffekt des sechszähligen Liganden pmaci durch die höhere Basizität der primären Aminfunktionen im taci Molekül kompensiert.

Erstaunlich ist die hohe Stabilität des $Zn(tmca)_2$ ($\log\beta_2 = 18.54$) gegenüber dem $Zn(taci)_2$ -Komplex.^[26,29] Die Substitution der OH-Protonen durch eine Methylgruppe hat einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Komplexe, obwohl diese funktionelle Gruppe nicht direkt an der Komplexbildung beteiligt ist. Erklärbar ist dies

^a $\log\beta [Zn(pmaci)] = 13.06$ ^[17] und $\log\beta [Zn(taci)_2] = 13.56$ ^[26]

durch Effekte wie die leicht erhöhte Basizität des Liganden tmca, eine bessere Vororientierung durch triaxiale Stellung der Stickstoffdonoren im neutralen bis basischen Milieu sowie der schlechteren Solvataion des Komplexes und einem damit verbundenen günstigen Entropieterm der Komplexbildung.^[114] Es war interessant herauszufinden, ob der Zinkkomplex des Liganden tpmca im Vergleich zum unmethylierten pmaci ebenfalls eine erhöhte Stabilität aufweist.

3.2.2 Struktur des Zn(tpmca)-Komplexes in Lösung

Der diamagnetische Zn(tpmca)-Komplex konnte durch Umsetzung von ZnCl_2 mit dem freien Liganden tpmca in wässriger Lösung erhalten und mittels NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden.

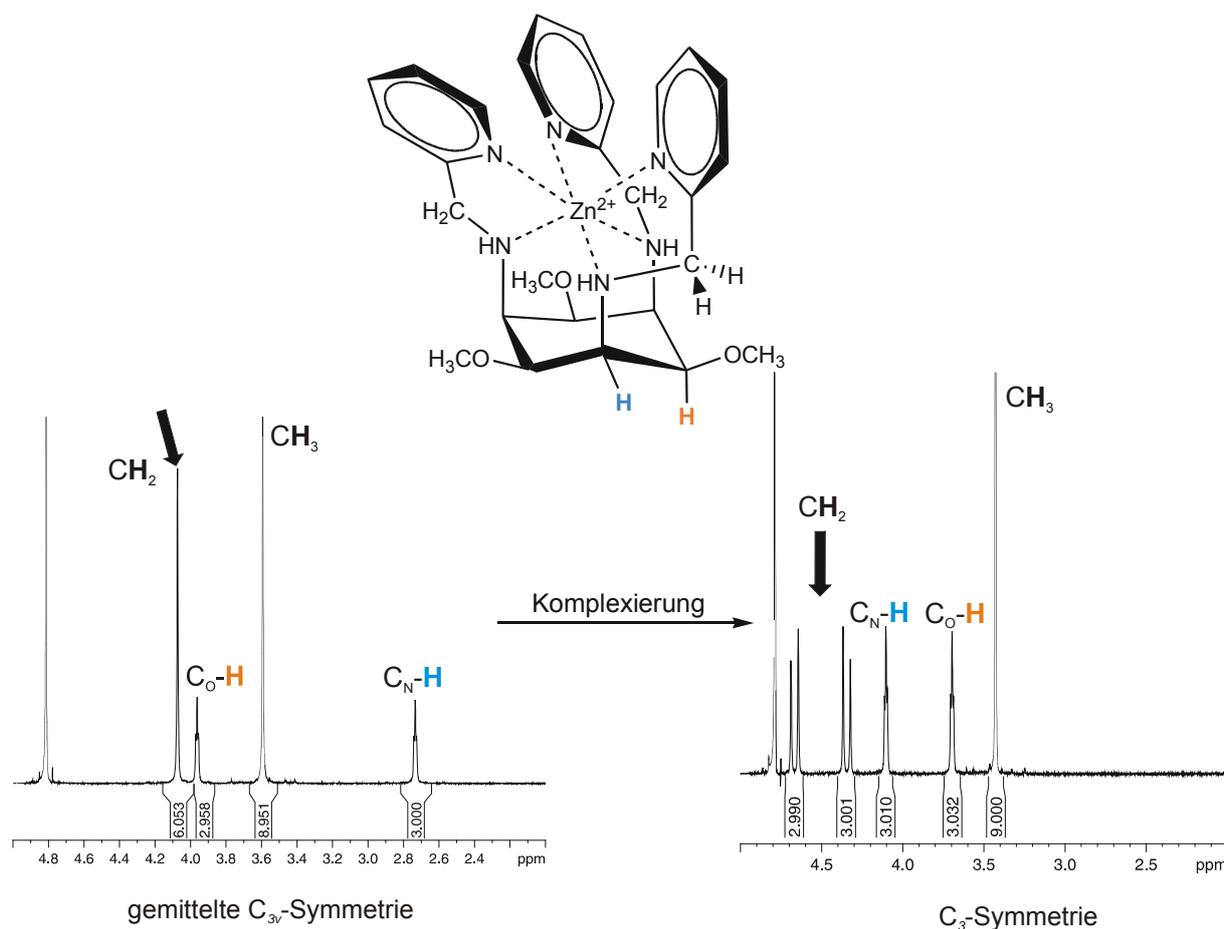


Abbildung 56: $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Liganden tpmca in D_2O und nach Zugabe von Zn^{2+}

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in Abbildung 56 erkennt man vier Resonanzen. Die Komplexierung des Zinkions wird an der Aufspaltung des Signals der CH_2 -Gruppen in ein AB-System sichtbar. Die freie Drehbarkeit um die C-N Einfachbindung sowie das Durchschwingen des Aminstickstoffes ist durch die Komplexbildung nicht mehr möglich, weshalb die beiden Wasserstoffatome nicht mehr chemisch äquivalent, sondern diastereotop sind. Der Komplex hat C_3 -Symmetrie und man kann somit auf eine N6-Koordination des Zinkions schließen. Weiterhin ist ein Dacheffekt erkennbar, der die Intensitätsverhältnisse der Dublett Signale beeinflusst. Der starke Tieffeldshift des $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Wasserstoffatoms im Vergleich zum freien Liganden resultiert aus der direkten Nachbarschaft zum Stickstoffatom, das an das positiv geladene Zinkion koordiniert. Das Proton erfährt hierdurch eine stärkere Entschirmung als das weiter von der positiven Ladung entfernte $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ Atom.

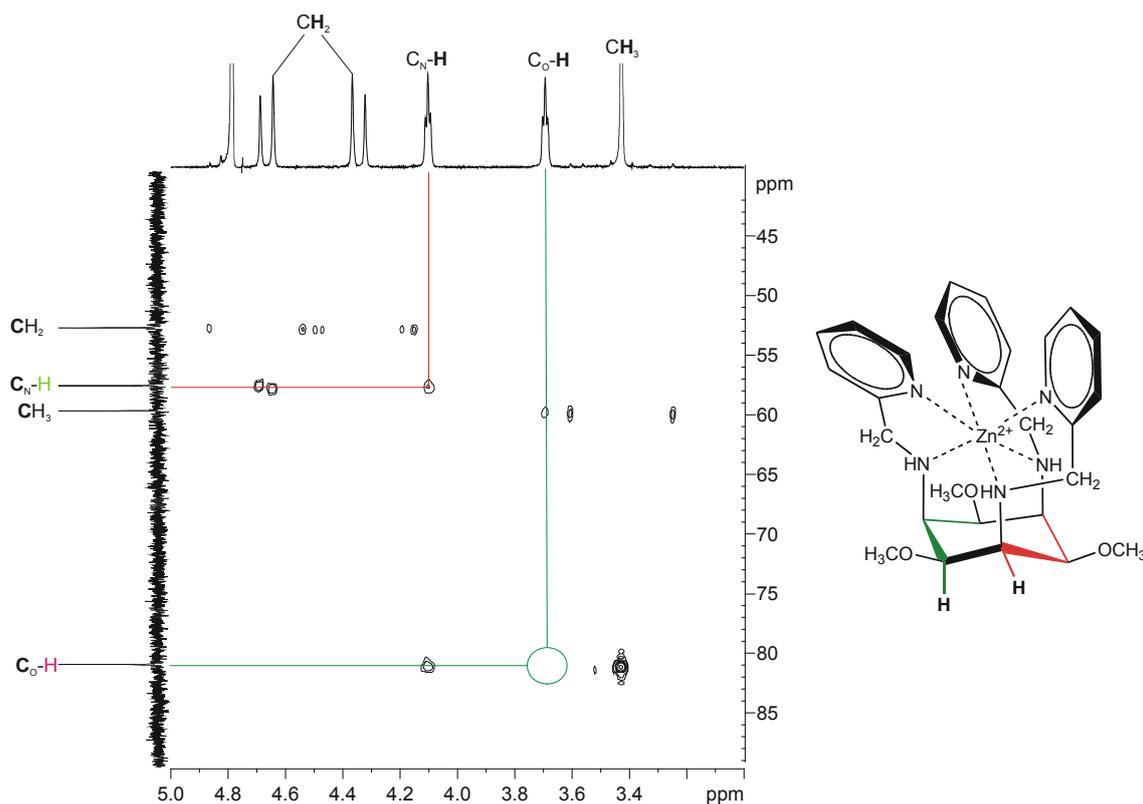


Abbildung 57: C-H longrange Spektrum von $\text{Zn}(\text{tpmca})$ in D_2O

Im C-H-longrange Spektrum in Abbildung 57 beobachtet man eine stärkere Kopplung (rote Linien) zwischen H-C_N und $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ als zwischen H-C_O und $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ (grüne Linien). Dies bedeutet, dass der Cyclohexanring, wie man es erwartet, als Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen vorliegt.

Tabelle 14: Beobachtete Kopplungen im ^{13}C - ^1H -longrange Spektrum von $\text{Zn}(\text{tpmca})$ in D_2O

H_3C	→	$\text{C}_\text{O}-\text{H}$	3J
H_3C	→	CH_3	1J (Satelliten)
H_2C	→	CH_2	1J (Satelliten)
H_2C	→	$\text{C}_\text{N}-\text{H}$	3J
$\text{H}-\text{C}_\text{N}$	→	$\text{C}_\text{N}-\text{H}$	3J
$\text{H}-\text{C}_\text{N}$	→	$\text{C}_\text{O}-\text{H}$	2J
$\text{H}-\text{C}_\text{O}$	→	CH_3	3J

3.2.3 Struktur des $\text{Zn}(\text{tpmca})$ -Komplexes im Festkörper

Die Struktur des $\text{Zn}(\text{tpmca})$ -Komplexes im Festkörper ist in Abbildung 58 dargestellt.

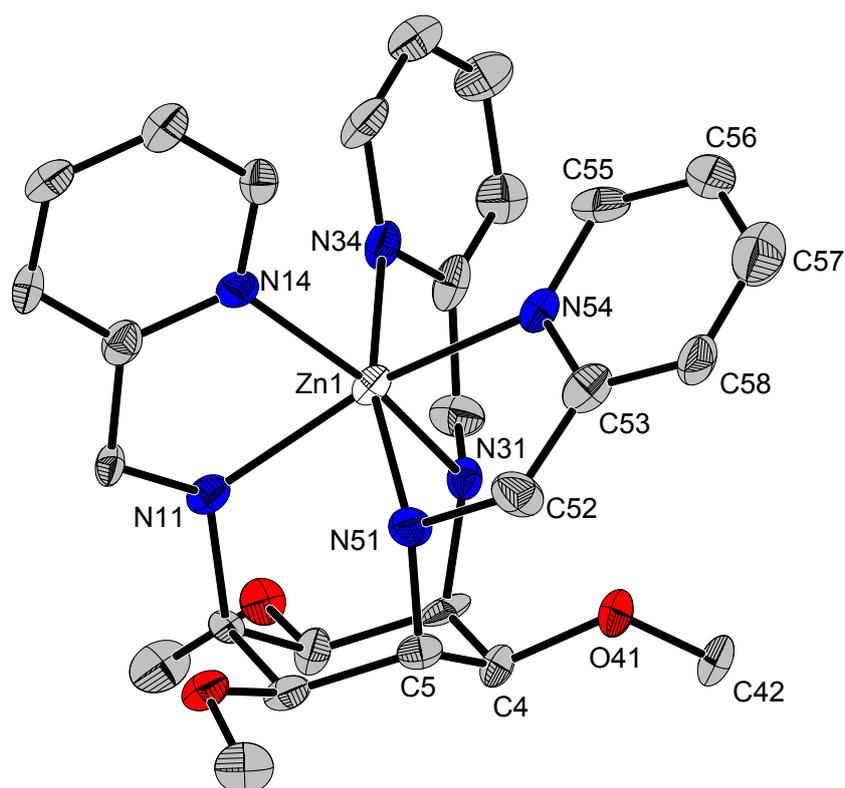


Abbildung 58: ORTEP-Darstellung von $\text{Zn}(\text{tpmca})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die farblosen Kristalle konnten erhalten werden, in dem man den freien Liganden mit einem Überschuss an ZnCl_2 in wenig Acetonitril löste, mit Diethylether überschichtete und bei 4°C einige Tagen stehen ließ. Im Kristall liegt ein Racemat der Δ und Λ -Enantiomere vor. Die Zn-N Bindungsabstände liegen zwischen 2.130-2.243 Å und zeigen zusammen mit den Winkeln in Tabelle 15, dass ein zum trigonalen Prisma hin verzerrtes Oktaeder vorliegt.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Zn}(\text{tpmca})$

C(4)-C(5)	1.493(19)	N(14)-Zn(1)-N(31)	162.9(4)
C(4)-O(41)	1.453(16)	N(14)-Zn(1)-N(11)	79.9(4)
C(5)-N(51)	1.502(16)	N(31)-Zn(1)-N(11)	88.3(4)
N(51)-C(52)	1.508(18)	C(5)-N(51)-Zn(1)	114.1(8)
O(41)-C(42)	1.413(17)	C(5)-N(51)-C(52)	113.3(10)
		C(53)-C(52)-N(51)	115.7(12)

Für ein sphärisches Ion mit d^{10} -Elektronenkonfiguration wie Zn^{2+} erwartet man nicht notwendigerweise eine perfekt oktaedrische Koordination. Die Geometrie wird zum einen durch die Starrheit des Ligandgrundgerüsts bestimmt, aber auch durch die sterische Hinderung der Wasserstoffatome der Pyridinringe (Abbildung 59). Der Winkel N51-C52-C53 beträgt 115.7° , der Torsionswinkel N51-C52-C53-N54 13° . Eine nennenswerte Chelatringsspannung tritt also nicht auf.^a

Der Abstand der Wasserstoffatome H15 und H35 beträgt 2.45 Å und ist somit nur geringfügig größer als die Summe der Van der Waals Radien der H-Atome von 2.4 Å (Abbildung 59 (a)). Auffallend ist, dass die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen und die der sekundären Aminfunktionen eine sterisch ungünstige ekliptische Anordnung eingehen (Abbildung 59 (b)).

^a Der Winkel für einen spannungsfreien sp^3 -Kohlenstoff beträgt 109.28° .^[55]

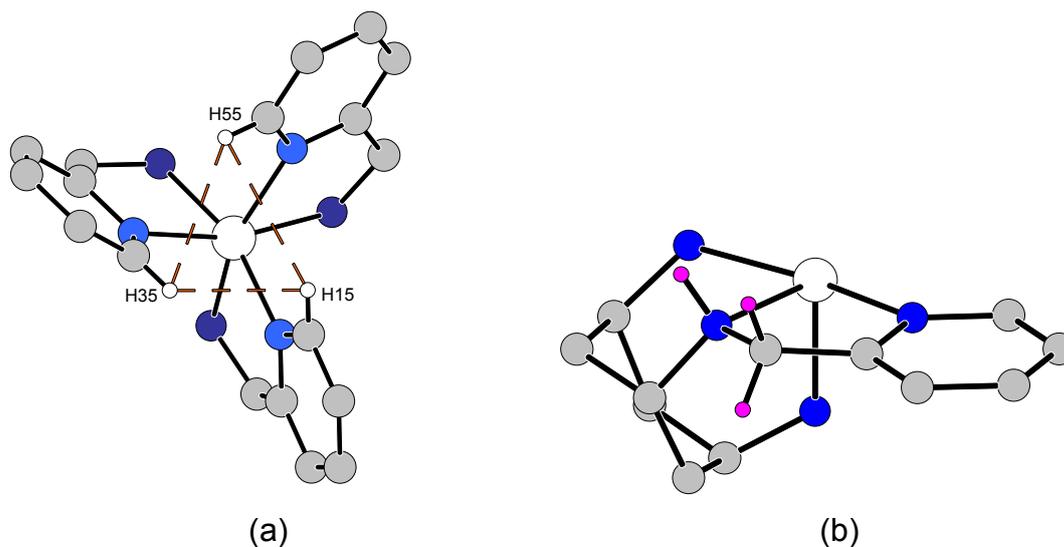


Abbildung 59: Repulsion der Wasserstoffatome (a) und ekliptische Anordnung der Wasserstoffatome (b) bei der Komplexbildung

Der Twistwinkel (Abbildung 60) der Dreiecke N14-N34-N54 und N11-N51-N31 beträgt 41° und zeigt somit eine deutliche Abweichung vom Oktaeder (Twistwinkel 60°). Die Winkelsumme der Bindungen um das Kohlenstoffatom C52 beträgt 332° und liegt somit in einer Größenordnung, wie man es für einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff erwartet.^a

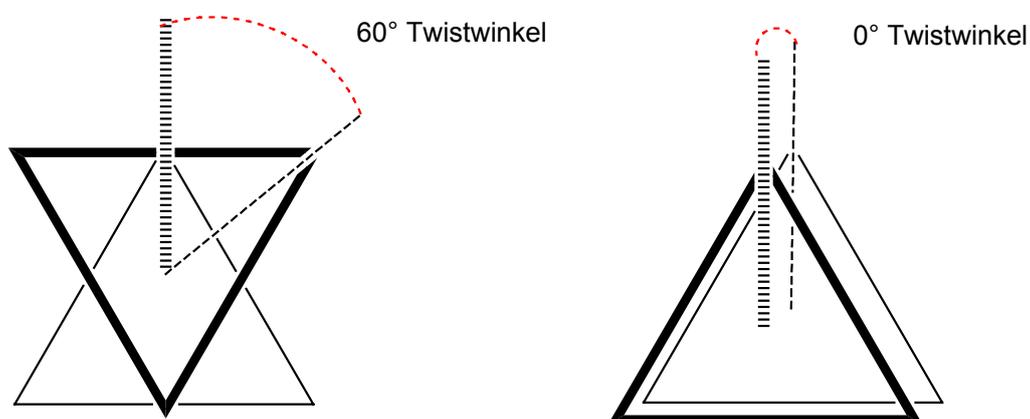


Abbildung 60: Erklärung des Twistwinkels

Beim Zn(pmaci)-Komplex konnte ein Twistwinkel von 43° bestimmt werden, so dass eine Verzerrung der gleichen Größenordnung beobachtet werden kann.^[17] Der

^a Die Winkelsumme für einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff beträgt im Idealfall 327.84° .^[55]

mittlere Bindungsabstand der Stickstoffatome N11, N31 und N51 beträgt 3.04 Å und zeigt somit eine leichte Aufweitung des tmca-Ringes.^a

3.2.4 Stabilität des Zn(tpmca) Komplexes

Die Stabilitätskonstante des Zn(tpmca)-Komplexes konnte mittels acidimetrischer Titration in einem 0.1 molaren KNO₃ Medium bestimmt werden, wobei der zuvor isolierte und charakterisierte Zinkkomplex eingesetzt wurde (Tabelle 16).

Tabelle 16: Potentiometrische Titration von Zn(tpmca)

Ionenstärke (mol/l)	0.1 ^a
[Zn(tpmca)] _t ²⁺ (mol/l)	0.002
Titrationmittel	HNO ₃
gemessener pH-Bereich	2.53 bis 3.49
Anzahl Messpunkte	71
Mischzeit (s)	900
logβ ₁₁₀ ^b	15.6(1)
σ ^c	0.9503

^aKNO₃ als Inertelektrolyt, T=25°C

^bβ_{xyz}=[Zn_xtpmca_yH_z] [Zn]^{-x} [tpmca]^{-y} [H]^{-z}

^csiehe [60] und [61]

Man findet im gemessenen pH-Bereich von 2.53 bis 3.49 nur einen 1:1 Komplex mit einem logβ₁₁₀ Wert von 15.6(1). Der relativ große Fehler der Konstante resultiert aus der geringen Dissoziation des Komplexes im gemessenen pH-Bereich zu maximal 6%. Es bestätigt sich die Vermutung, dass potentiometrische Titrations nur bedingt geeignet sind, die Komplexbildungskonstanten dieses Liganden zu bestimmen. Bei alkalimetrischen Titrations wurden keine weiteren Teilchen gefunden und eine Bildung von schwerlöslichem Zn(OH)₂ wurde nicht beobachtet. Ein Vergleich mit der Konstante des Zn(pmaci)-Komplexes von 13.09(1) zeigt, dass der tpmca-Komplex stabiler ist. Zn(tmca)₂ hingegen mit einer vergleichbaren N6-Koordination ist aufgrund der höheren Basizität des tmca mit einer Stabilitätskonstante von 18.54(1) noch stabiler.^[14] Bei einem pH-Wert von 2.53 ist dieser Komplex jedoch bereits vollständig dissoziiert, während Zn(tpmca) noch zu 94% vorliegt.^[29]

^a Bei einem spannungsfreien Cyclohexanderivat beträgt der Abstand 2.56-2.60 Å.^[39,55]

3.3 Cd^{2+} Komplexe

3.3.1 Koordinationschemie des Cadmium(II)

Die Koordinationschemie von Cd^{2+} wurde in den letzten Jahren sowohl im biologischen als auch im anorganischen Bereich der Chemie ausgiebig untersucht und diskutiert.^[56,57,58] Cadmium(II) besitzt eine d^{10} -Elektronenkonfiguration und kann sich an eine Vielzahl stereochemisch kontrollierter Umgebungen anpassen. Ein Übersichtsartikel mit 200 Kristallstrukturen von Cd(II)-Komplexen zeigt, dass Cadmium(II) in 19% der Fälle in der Koordinationszahl 4, zu 8% als fünffach koordiniertes Cd^{2+} und in der Mehrzahl der Fälle, nämlich zu 56%, in der Koordinationszahl 6 vorkommt.^[59] Cadmium mit der Koordinationszahl 7 wurde nur in einigen seltenen Fällen beobachtet und achtfach koordiniertes Cd kann durchaus als Ausnahme betrachtet werden.^[56,76] Cd^{2+} ist im Vergleich zu Zn(II) ein weicheres Übergangsmetall, weshalb man mit den etwas härteren N-Donoren der Liganden pmaci und tpmca weniger stabile Komplexe erwartet.

Tabelle 17: Stabilitätskonstanten^a der 1:2 Komplexe von taci und tmca mit Zn(II) und Cd(II)^[10,26]

$\text{Zn}(\text{taci})_2^{2+}$	$\log\beta_{120}^b = 13.56$
$\text{Zn}(\text{tmca})_2^{2+}$	$\log\beta_{120}^b = 18.49$
$\text{Cd}(\text{taci})_2^{2+}$	$\log\beta_{120}^b = 10.94$
$\text{Cd}(\text{tmca})_2^{2+}$	$\log\beta_{120}^b = 15.70$

^a KNO_3 als Inertelektrolyt, $T=25^\circ\text{C}$

^b $\beta_{xyz} = [\text{Cd}_x\text{L}_y\text{H}_z] / [\text{Cd}]^x [\text{L}]^y [\text{H}]^z$

Die Stabilitätskonstanten der 1:2 Komplexe des Liganden taci zeigen eine Abnahme der Stabilität vom Zink zum Cadmium um 2.6 pK-Einheiten, beim Liganden tmca beträgt der Unterschied 2.8 pK-Einheiten (Tabelle 17).^[8,10,26]

3.3.2 Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Cd(pmaci) und Cd(tpmca)

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Komplexe wurde im 0.1 molaren KCl Medium durchgeführt. Dabei wurde der Komplexlösung ein Überschuss an Säure zugesetzt und die erhaltene Lösung alkalimetrisch titriert. Ein Vergleich der

Titrationenkurven der beiden Systeme in Abbildung 61 zeigt eine stärkere pH-Absenkung beim Liganden tpmca, was auf eine höhere Stabilität des Komplexes hindeutet.

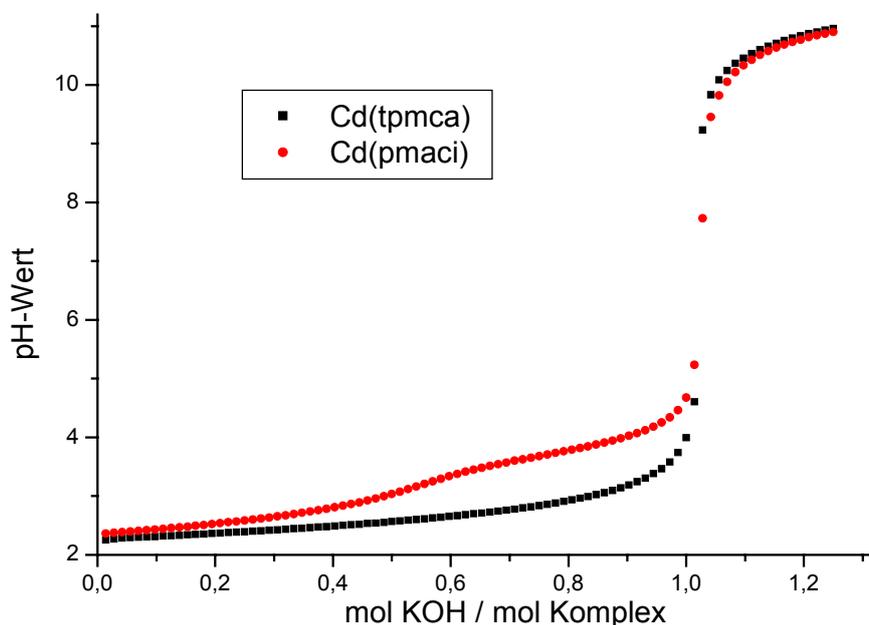


Abbildung 61: Titrationskurven von Cd(tpmca) (schwarz) und Cd(pmaci) (rot)

Tabelle 18: Potentiometrische Titrationsen von Cd(pmaci) und Cd(tpmca)

	Cd(pmaci)²⁺	Cd(tpmca)²⁺
Ionenstärke (mol/l)	0.1 ^a	0.1 ^a
[Cd(L)] _t ²⁺ (mol/l)	0.001	0.001
Titrationmittel	KOH	KOH
gemessener pH-Bereich	2.36 bis 4.45	2.25 bis 10.99
Anzahl Messpunkte	59	90
Mischzeit (s)	160	160
logβ ₁₁₀ ^b	9.86(1)	13.95(2)
logβ ₁₁₁ ^b	12.9(1)	-
σ ^c	0.9745	0.7946

^aKCl als Inertelektrolyt

^bβ_{xyz}=[Cd_xL_yH_z] [Cd]^x [L]^y [H]^z

^csiehe [60] und [61]

Wie aus Tabelle 18 ersichtlich ist, bildet pmaci einen 110- sowie einen protonierten 111-Komplex, wohingegen man beim Liganden tpmca im gemessenen pH-Bereich

nur die Bildung eines 1:1 Komplex beobachtet. Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der 1:1 Komplexe in Tabelle 18 zeigt, dass $\text{Cd}(\text{tpmca})$ um den Faktor 10000 stabiler ist. Dies zeigt sich auch in den Teilchenverteilungen der beiden Systeme in Abbildung 62 und 63.

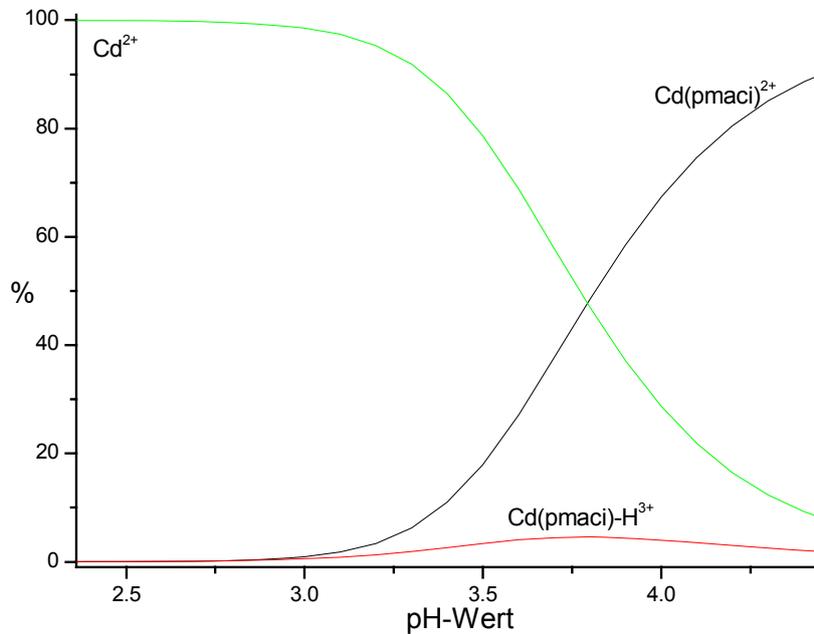


Abbildung 62: Teilchenverteilung des $\text{Cd}(\text{pmaci})$ -Systems im pH-Bereich 2.36 bis 4.45

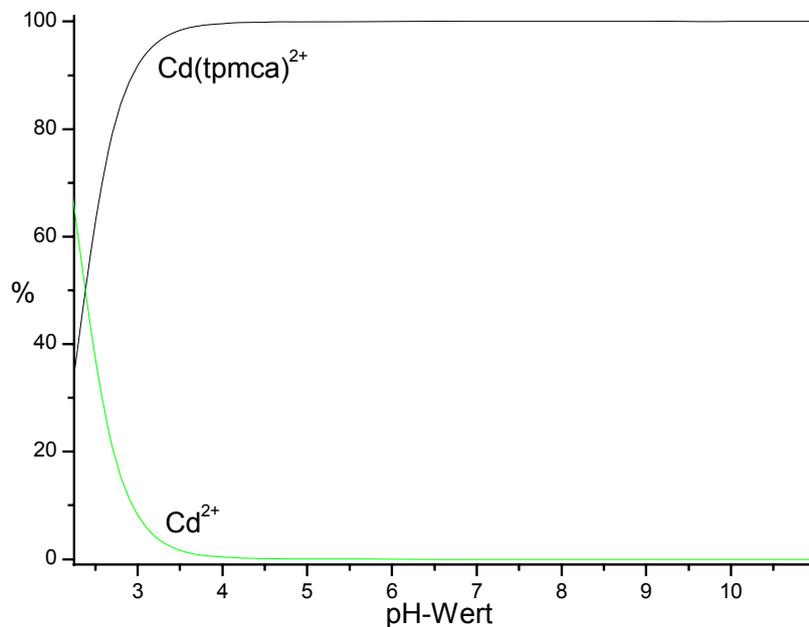
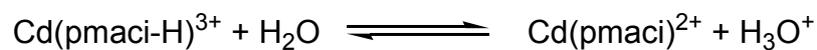


Abbildung 63: Teilchenverteilung des $\text{Cd}(\text{tpmca})$ -Systems im pH-Bereich 2.25 bis 10.99

Der Cd(pmaci)-Komplex ist bei einem pH-Wert von ca. 3 fast vollständig dissoziiert, der Cd(tpmca)-Komplex hingegen liegt bei diesem pH noch zu etwa 80% vor. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Konstante des 111 Komplexes im Cd-pmaci System mit einem großen Fehler behaftet ist, da dieses Teilchen nur zu maximal 7% vorkommt.

Bei den Cd(pmaci) Messungen war es nicht möglich, den basischen Bereich der Titrations auszuwerten. Obwohl keine Niederschläge beobachtet wurden, könnte ein Grund hierfür die Bildung von schwerlöslichen Hydroxokomplexen sein. Der beim Liganden pmaci gefundene 111 Komplex von Cadmium hat einen pK_S -Wert von 3.



Man muss anmerken, dass anhand der potentiometrischen Daten keine Aussagen über die Struktur der Teilchen in Lösung gemacht werden können, da Makrokonstanten bestimmt werden. Beim protonierten Cadmiumkomplex kann anhand des bestimmten pK_S -wertes jedoch ein Strukturvorschlag gemacht werden. So kann z.B. ein Pyridylmethylrest vom Cadmium gelöst und protoniert und die freie Koordinationsstelle von einem Wasser oder einem Chloridion besetzt werden (Abbildung 64).

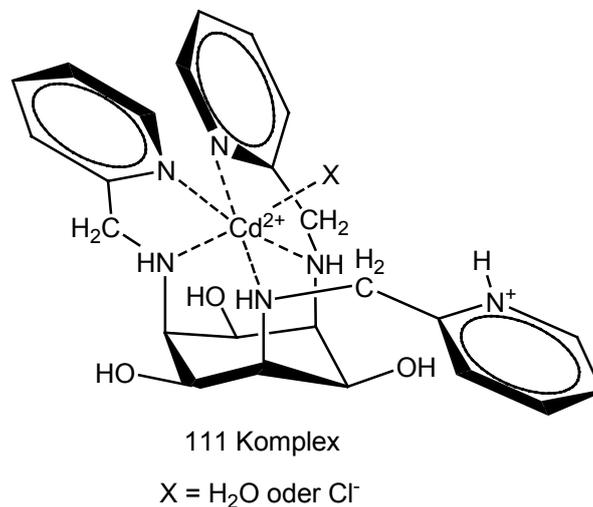


Abbildung 64: Hypothetische Struktur des 111-Komplex von pmaci

Der bestimmte pK_S -Wert deutet somit auf eine Protonierung eines Pyridinstickstoffes hin. Der basischste Pyridinstickstoff des reinen Liganden pmaci hat einen pK_S -Wert von 1.4, jedoch ist hier die Ladung des Liganden bei der Protonierung bereits +3 im

Vergleich zum nur zweifach geladenen Komplex mit Wasser als Ligand, oder +1 bei einem koordinierten Chloridion. Somit kann durch eine rein elektrostatische Betrachtung die erhöhte Basizität des Pyridinstickstoffatoms im Komplex erklärt werden.

Bemerkenswert ist die hohe Stabilität des Cd(tpmca)-Komplexes, der 10000 mal stabiler ist als Cd(pmaci). Bei den Zinkkomplexen wird ein Unterschied von nur drei pK-Einheiten beobachtet. Ob hierbei sterische Spannungen im Ligandgerüst eine Rolle spielen, wird in Kapitel 3.8 anhand von Molecular-Modeling Berechnungen mit dem Programm MOME97 überprüft.^[62,63]

3.3.3 Struktur von Cd(pmaci) im Festkörper

Durch Lösen von pmaci und Cd(ClO₄)₂ in Methanol konnten nach einigen Tagen Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktur des Cd(pmaci)-Komplexes ist in Abbildung 65 dargestellt.

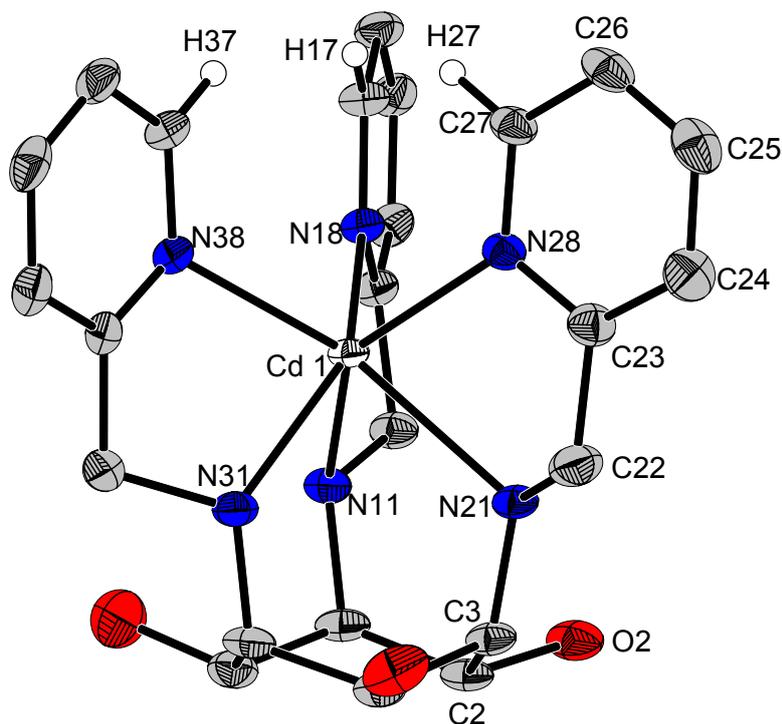


Abbildung 65: ORTEP-Darstellung von Cd(pmaci). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffatome sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Die [ClO₄]⁻ Gegenionen sowie die restlichen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Es liegt eine N6-Koordination des Metallions vor, und man erkennt eine trigonal-prismatische Koordination mit einer Verzerrung zum Oktaeder. Der Twistwinkel der beiden Dreiecksflächen N31-N21-N11 und N38-N28-N18 beträgt 16°.

Die Cd-N Bindungslängen liegen zwischen 2.317 und 2.408 Å und entsprechen den erwarteten Werten.

Erstaunlicherweise zeigt der Komplex im Vergleich zu Zn(pmaci) keine signifikant stärkere Aufweitung des Cyclohexanringes, wie man es für das größere Cd(II)-Ion erwarten würde.^a Die Abstände der Stickstoffatome N11, N21 und N31 liegen im Bereich von 3.01 bis 3.17 Å. Tabelle 19 zeigt eine Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Cd(pmaci)

C(2)-O(2)	1.409(5)	C(25)-C(26)	1.370(6)
C(3)-N(21)	1.475(5)	N(11)-Cd(1)-N(38)	123.15(13)
N(21)-C(22)	1.447(12)	N(28)-Cd(1)-N(38)	95.69(9)
C(22)-C(23)	1.499(6)	C(22)-N(21)-C(3)	114.4(5)
C(2)-C(3)	1.524(5)	N(21)-C(22)-C(23)	111.7(9)
C(23)-N(28)	1.335(4)		

Der mittlere Abstand der Wasserstoffatome H17, H27 und H37 beträgt 2.44 Å und entspricht damit fast der Summe der Van der Waals Radien. Man beobachtet somit eine Verzerrung zum trigonalen Prisma bis zu dem Punkt, an dem die Repulsion der Wasserstoffatome zu stark wird und eine weitere Verzerrung unterbindet. Im Kristall liegt eine Fehlordnung der taci Ringe vor, die in Abbildung 66 dargestellt ist. Dabei entsprechen die weißen Bindungen dem Δ - und die schwarzen Bindungen dem Λ -Isomer des Komplexes.

Die drei Pyridinringe stehen fast senkrecht zum Cyclohexanring, was durch den relativ großen Ionenradius des Cd²⁺ erklärt werden kann. Der Winkel N21-C22-C23 beträgt 111.7° und ist somit um vier Grad kleiner als beim Zn(tpmca)-Komplex. Dies deutet auf höhere sterische Spannungen im Ligandgerüst hin.

^a Cd²⁺ ist mit einem Ionenradius von 109 pm größer als das zweiwertige Zink mit 88 pm.^[64]

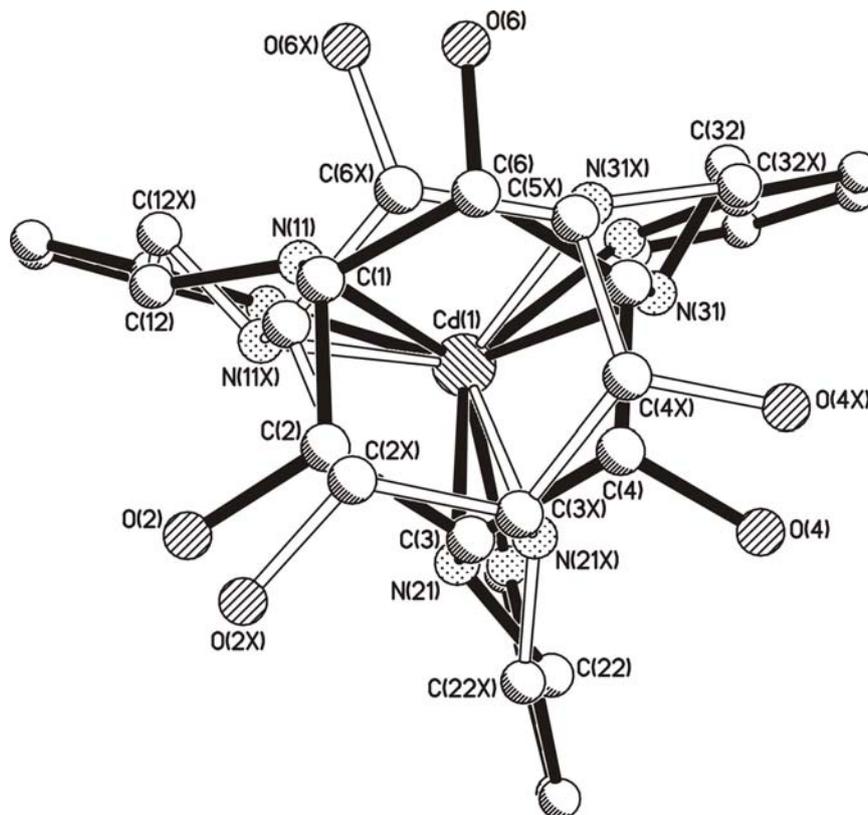


Abbildung 66: Fehlordnung im Cd(pmaci)-Komplex

3.3.4 Struktur von Cd(tpmca) im Festkörper

Durch Lösen von tpmca und einem Überschuss CdCl_2 in Methanol konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Man beobachtet eine N6-Koordination des Cadmiums mit einem verzerrten trigonalen Prisma (Twistwinkel 22°) als Koordinationspolyeder. Der Komplex ist isostrukturell zu Cd(pmaci), wobei die Verzerrung etwas schwächer ausgeprägt ist. Somit scheint die Einführung der Methylgruppen zu einer größeren Starrheit des Ligandgrundgerüsts zu führen, was die Verdrillung der Pyridylmethylreste einschränkt. Dies könnte auch ein Grund für die höhere Stabilität der tpmca Komplexe gegenüber pmaci sein, da die Vororientierung auch einen Beitrag zur Stabilität der Komplexe liefert. Die Wasserstoffatome H17, H17# und H17## kommen sich bei der Komplexbildung sehr nahe und der Abstand von 2.42 Å liegt nur knapp über der Summe der Van der Waals Radien (Abb. 67a). Die Cd-N Bindungslängen liegen zwischen 2.326 und 2.342 Å und der Abstand der triaxial stehenden Stickstoffatome beträgt im Mittel 3.148 Å. Die Werte liegen somit im Bereich des Cd(pmaci)-Komplexes.

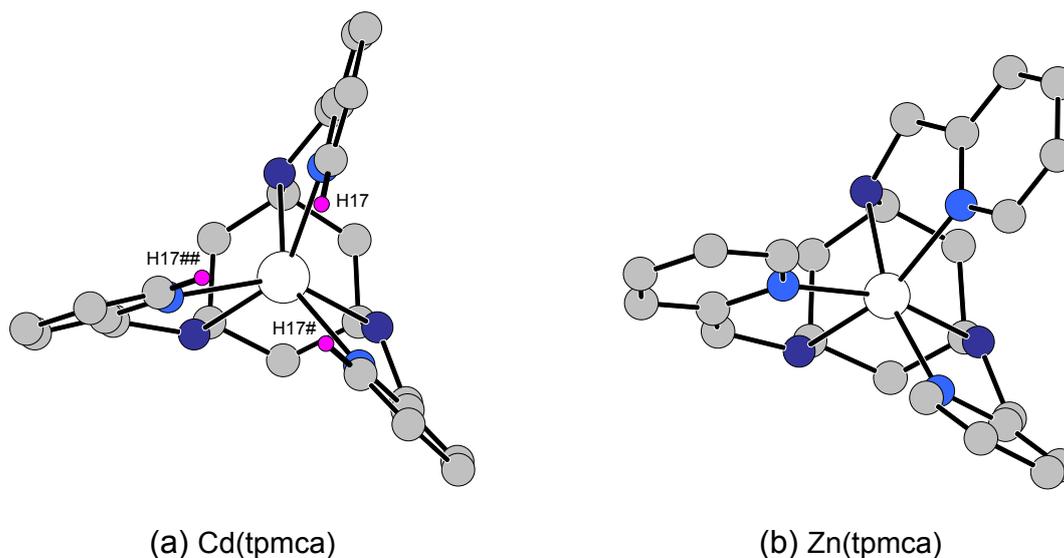


Abbildung 67: Verzerrung der oktaedrischen Koordination von Cd(tpmca) (a) im Vergleich zu Zn(tpmca) (b)

Abbildung 67 zeigt die unterschiedlich stark ausgeprägte Verdrillung der Pyridylmethylreste im Falle des Cd(tpmca)-Komplexes (a) im Vergleich zum Zn(tpmca)-Komplex (b): der Twistwinkel ist beim Cadmiumkomplex erheblich kleiner, was hauptsächlich auf den größeren Ionenradius von Cd^{2+} zurückzuführen ist.

3.4 Cu^{2+} Komplexe

3.4.1 Stand der Forschung

Die koordinationschemische Besonderheit des Cu^{2+} -Ions liegt zweifelsohne in der Tendenz, quadratisch-planare Strukturen oder Verbindungen mit Jahn-Teller Verzerrung auszubilden. Entscheidend für die Struktur der Komplexe ist hierbei der sterische Anspruch der Liganden: Cyclam ist ein Beispiel für einen Liganden, der maßgeschneidert ist für eine quadratisch-planare Anordnung und mit Cu^{2+} einen stabilen Komplex bildet.^[54]

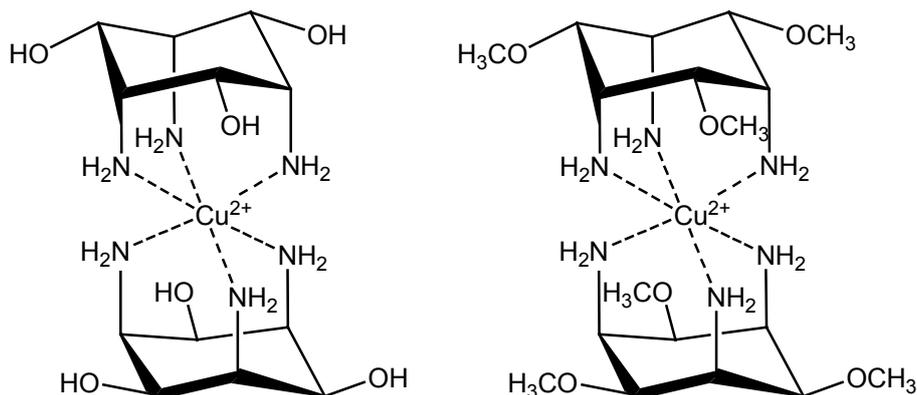


Abbildung 68: Bekannte Cu(II) Komplexe von taci und tmca

Im Falle des taci erwartet man aufgrund der ausschließlich facialen Koordinationsmöglichkeit das Auftreten von sterischen Spannungen im Ligandgrundgerüst bei der Komplexbildung mit Kupfer. Es zeigte sich jedoch, dass der Ligand ausreichend flexibel für eine N6-Koordination ist (Abbildung 68) und der Komplex mit einem $\log\beta_{120} = 18.78(1)$ eine recht hohe Stabilität besitzt.^[26]

Tabelle 20: Stabilitätskonstanten^a der 1:2 Komplexe von taci und tmca mit Cu(II)

$\text{Cu}(\text{taci})_2^{2+}$	$\log\beta_{120}^b = 18.8$ ^[26]
$\text{Cu}(\text{tmca})_2^{2+}$	$\log\beta_{120}^b = 23.6$ ^[14]

^a 0.1 M KNO_3 als Inertelektrolyt, $T=25^\circ\text{C}$

^b $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] [\text{Cu}]^{-x} [\text{L}]^{-y} [\text{H}]^{-z}$

Der $\text{Cu}(\text{tmca})_2$ -Komplex besitzt trotz identischer Koordination und Struktur eine deutlich höhere Stabilität (Tabelle 20).

Es war interessant herauszufinden, ob die in dieser Arbeit hergestellten Amin- und Iminliganden ausreichend flexibel sind, Kupfer in einer N6-Koordination zu binden. Der $\text{Cu}(\text{pmaci})$ -Komplex konnte bereits von J. Sander mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.^[17] Dabei zeigte sich, dass der Ligand nur mit fünf Stickstoffatomen an das Metall koordiniert und einer der Pyridylmethylreste zu weit vom Metallzentrum entfernt ist, um eine koordinative Bindung eingehen zu können (Abbildung 69). Man beobachtete eine stark verzerrte quadratische Pyramide als Koordinationspolyeder. Die Stabilitätskonstanten von potentiometrischer und UV/Vis-spektrophotometrischer Titration des $\text{Cu}(\text{pmaci})$ -Systems zeigten starke Abweichungen, und es konnte von J. Sander keine eindeutige Interpretation der Ergebnisse vorgenommen werden (Tabelle 21).^[17]

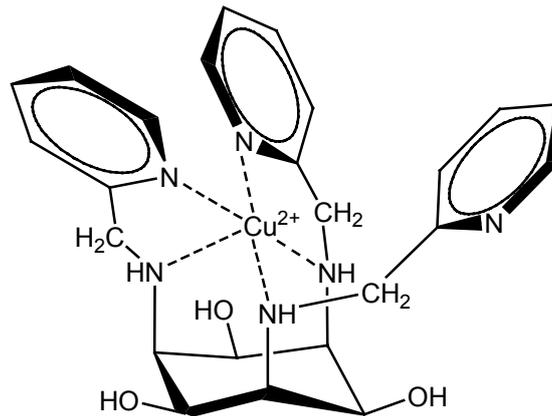


Abbildung 69: Cu(pmaci)-Komplex

Tabelle 21: Stabilitätskonstanten von Cu(pmaci)^[17]

Cu(pmaci) ²⁺	log $\beta_{110}^a = 15.3$ potentiometrisch I=0.1 M KNO ₃ , 25°C	log $\beta_{110}^a = 19.6$ spektrophotometrisch I=1.0 M KCF ₃ SO ₃ , 25°C
-------------------------	---	---

$$^a\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] [\text{Cu}]^{-x} [\text{L}]^{-y} [\text{H}]^{-z}$$

3.4.2 Struktur von Cu(tpmca) im Festkörper

UV/Vis spektroskopische Untersuchungen des Cu(tpmca)-Komplexes deuteten auf eine ähnliche Struktur hin, wie sie bereits für den Cu(pmaci)-Komplex gefunden wurde.^[33] Abbildung 70 zeigt die erhaltene Struktur von Cu(tpmca).

Es liegt eine fünffache Koordination des Kupfers vor, wobei ein Pyridinstickstoffdonor (N616) nicht koordiniert ist. Der Komplex ist somit isostrukturell zu Cu(pmaci).

Die Strukturen mit Koordinationszahl 5 werden in der Literatur als "regelmäßig" oder "verzerrt" trigonal-bipyramidal (tbp: D_{3h} -Symmetrie), als "regelmäßig" oder "verzerrt" quadratisch-pyramidal (qp: C_{4v} -Symmetrie) oder als "stark verzerrt" beschrieben.^[106] Welches Koordinationspolyeder für einen bestimmten Komplex bevorzugt wird, ist mitunter schwierig vorauszusagen. Bezüglich der Ligandenfeldstabilisierungsenergie wird die quadratische Pyramide leicht bevorzugt, betrachtet man allerdings die Ligand-Ligand Abstoßung, so ist die trigonale Bipyramide favorisiert.^[54]

Es macht wenig Sinn, das vorliegende Koordinationspolyeder des Cu(tpmca)-Komplexes einem dieser beiden Grenzfälle zuzuordnen. Es gibt einige

literaturbekannte Beispiele für die KZ=5, bei denen die Zuordnung ebenfalls nicht eindeutig ist.^[65]

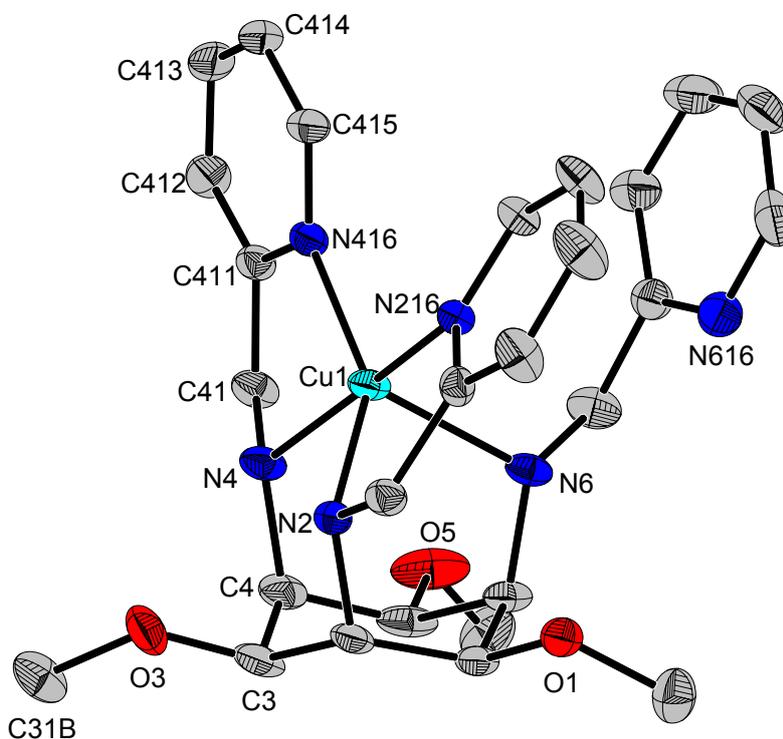


Abbildung 70: ORTEP-Darstellung von Cu(tpmca). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die NO_3^- Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Sinnvoller ist es, einen Strukturparameter zu definieren, der die Übergänge zwischen den Koordinationspolyedern eindeutig beschreibt. In einem fünffach koordinierten System (Abbildung 71) wird eine ideale quadratische Pyramide dadurch beschrieben, dass, betrachtet man A als den axialen Liganden, die beiden Winkel DME (Winkel α) und BMC (Winkel β) 180° betragen.^[66]

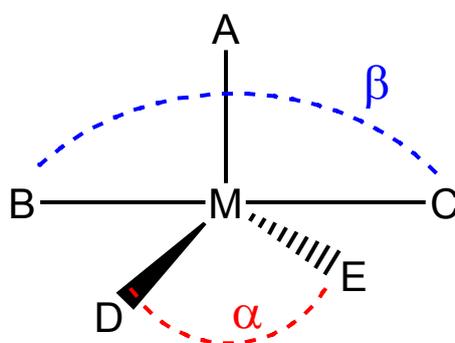


Abbildung 71: Winkel bei der Koordinationszahl 5

Definiert man β als den größeren der beiden basalen Winkel, so wird für eine trigonale Bipyramide der Winkel $\alpha=120^\circ$ und BMC die Hauptachse. Oft liegt M über der BCDE-Ebene in Richtung des Liganden A verschoben, so dass für C_{4v} -Geometrien $\alpha = \beta < 180^\circ$ gilt.^[66] Die Differenz der Winkel ($\beta-\alpha$) macht eine Aussage darüber, welches Koordinationspolyeder vorliegt: bei 0° liegt eine quadratische Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie vor, bei 60° die trigonale Bipyramide mit D_{3h} -Symmetrie. Somit kann man einen Parameter τ definieren, für den gilt: $\tau = (\beta-\alpha)/60$ und der angibt, in wiefern sich eine gegebene Struktur den Idealfällen quadratische Pyramide oder trigonale Bipyramide annähert. Für eine perfekte quadratisch-pyramidale Geometrie wird $\tau = 0$, liegt eine trigonale Bipyramide vor, wird $\tau = 1$.

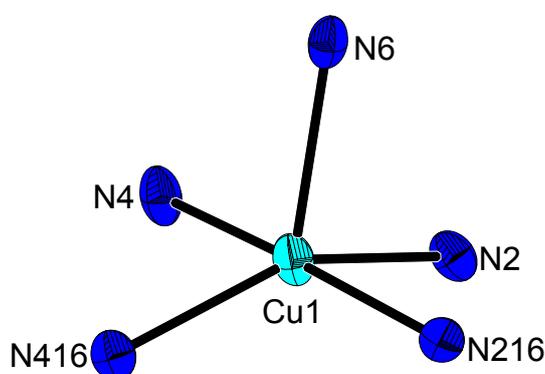


Abbildung 72: Koordinationspolyeder des Cu(tpmca)-Komplexes

Für Cu(tpmca) ist N6 der axiale Ligand und die Winkel α (N2-Cu1-N416) und β (N4-Cu1-N216) betragen 147.3° bzw. 170.5° . Für τ erhält man somit einen Wert von $(170.5-147.3)/60 = 0.387$, so dass man das Koordinationspolyeder von Cu(tpmca) als stark verzerrte quadratische Pyramide beschreiben kann (Abbildung 72). Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 22 angegeben.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Cu(tpmca)

Cu(1)-N(416)	2.042(3)	Cu(1)-N(4)	2.019(3)
C(3)-O(3)	1.429(6)	Cu(1)-N(2)	2.038(3)
C(4)-N(4)	1.507(5)	Cu(1)-N(6)	2.217(3)
C(413)-C(414)	1.381(6)	N(216)-Cu(1)-N(4)	170.54(14)
C(411)-C(412)	1.376(6)	N(2)-Cu(1)-N(6)	94.67(13)
Cu(1)-N(216)	2.004(3)	N(416)-Cu(1)-N(6)	116.42(13)

Die Verzerrung ist auch an den Cu-N Bindungslängen erkennbar. Die Stickstoffatome N4, N416, N216 und N2 bilden kurze Bindungslängen von 2.004 bis 2.019 Å aus, wohingegen das Stickstoffatom N6 mit 2.217 Å einen deutlich größeren Cu-N Abstand aufweist. Die Jahn-Teller-Verzerrung und die Tatsache, dass das dritte Pyridinstickstoffatom N616 nicht koordiniert ist, führen zu einer einseitigen Aufweitung des Cyclohexanringes. Erkennbar ist dies daran, dass die Stickstoffatome N2 und N4 2.83 Å voneinander entfernt sind, der Abstand N2 zu N6 mit 3.13 Å hingegen deutlich größer ausfällt.^[54]

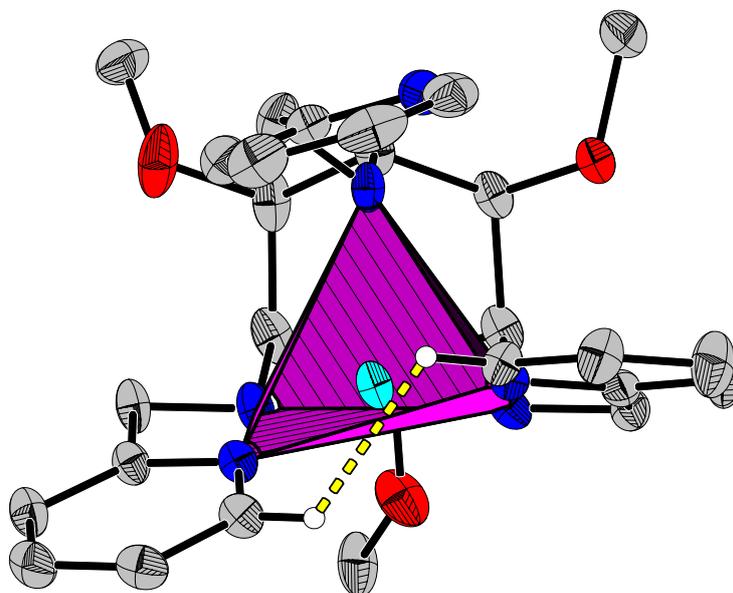


Abbildung 73: Verzerrung des Koordinationspolyeders aufgrund der Repulsion der Wasserstoffatome bei der Komplexbildung.

Die starke Verzerrung des Koordinationspolyeders kann durch die sterische Repulsion zweier Wasserstoffatome erklärt werden, die eine exakt quadratisch planare Anordnung verhindert. Wie in Abbildung 73 zu erkennen, ist der Abstand dieser Wasserstoffatome sehr gering und mit einer Bindungslänge von nur 2.21 Å bereits kleiner als die Summe der Van der Waals Radien mit 2.4 Å.^[54]

3.4.3 Stabilität und Selektivität von Cu(pmaci) und Cu(tpmca)

Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten von Cu(pmaci) und Cu(tpmca) war nicht möglich. J. Sander konnte die Stabilitätskonstante des Cu(pmaci)-Komplexes selbst durch Kombination von UV/Vis-spektrophotometrischer und potentiometrischer Titration nicht eindeutig bestimmen.^[17] Dies war auch für den Cu(tpmca)-Komplex nicht möglich, da er eine noch höhere Stabilität im sauren Medium aufweist und

selbst bei 2 molarer Säurestärke noch eine Komplexbildung zu beobachten ist. Versuche, die Stabilität mittels einer Konkurrenztitration im Batch-Verfahren zu bestimmen, schlugen fehl. Konkrete Gründe für das Versagen dieser Methode konnten nicht gefunden werden. UV/Vis spektroskopische Untersuchungen konnten zumindest zeigen, dass $\text{Cu}(\text{tpmca})$ eine höhere Stabilität besitzt als $\text{Cu}(\text{pmaci})$.^[33]

3.4.4 Struktur von $\text{Cu}(\text{tpmci})$ im Festkörper

Für den Liganden tpmci erwartet man aufgrund der eingeschränkten Flexibilität durch die C=N Doppelbindungen nicht notwendigerweise die gleiche Koordination wie beim $\text{Cu}(\text{tpmca})$ -Komplex. Durch langsames Abkühlen einer wässrigen Lösung von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ und tpmci konnten blaugrüne Kristalle ausreichender Qualität erhalten werden.

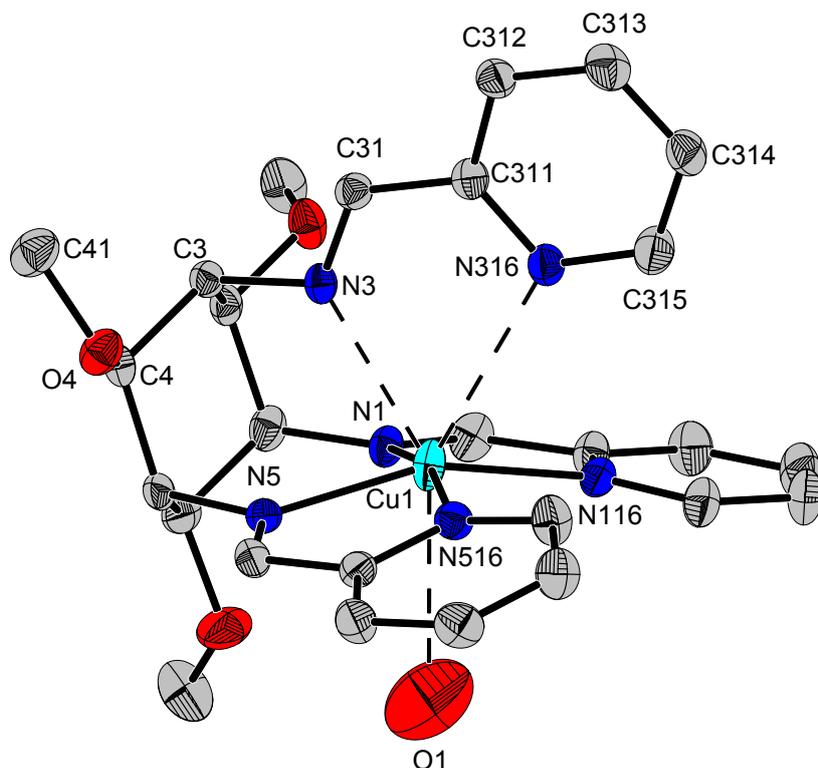


Abbildung 74: ORTEP-Darstellung von $\text{Cu}(\text{tpmca})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die $[\text{ClO}_4]^-$ Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Schwache koordinative Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien angedeutet.

Man erkennt eine quadratisch-planare Koordination des Kupfers, wobei die Stickstoffatome N5, N516, N116 und N1 die quadratische Grundfläche aufspannen

(Abbildung 74). Die Cu-N Bindungslängen dieser Stickstoffatome liegen im Bereich des Cu(tpmca)-Komplexes (Tabelle 23).

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände in [Å] von Cu(tpmci)

Cu(1)-N(1)	1.992(6)	C(3)-N(3)	1.493(9)
Cu(1)-N(5)	2.043(6)	C(311)-N(316)	1.337(10)
Cu(1)-N(516)	2.052(7)	C(313)-C(314)	1.355(12)
Cu(1)-N(116)	2.121(6)	N(3)-C(31)	1.261(10)
Cu(1)-N(3)	2.448(6)	C(4)-O(4)	1.409(10)
Cu(1)-N(316)	2.869(7)	N(3)-C(31)-C(311)	122.5(7)

Das Kupferzentralatom steht leicht oberhalb der quadratischen Ebene und geht mit den Stickstoffatomen N3 und N316 zwei schwache koordinative Wechselwirkungen ein. Der Abstand Cu1-N316 beträgt 2.869 Å, der von Cu1 zu N3 2.448 Å (Tabelle 23). Der Winkel N3-C31-C311 beträgt 122.5° und eine weitere Verkürzung dieser Bindung würde unweigerlich zu sterischen Spannungen im Ligandgerüst führen. Die Bindungslänge vom Kupferzentralatom zum Wassermolekül Cu1-O1 beträgt 2.77 Å und ist somit erheblich länger als die im vergleichbaren Kupferaquation mit 196 bzw. 230 pm.^[64] Die C=N Bindungslängen liegen im Bereich von 1.26 bis 1.27 Å und die Summe der Bindungswinkel der Iminkohlenstoffe betragen im Mittel 360°, so dass von einer sp²-Hybridisierung ausgegangen werden kann. Analog zum Cu(tpmca)-Komplex beobachtet man eine Verdrillung der zwei Pyridinringe aufgrund der starken Repulsion von Wasserstoffatomen (Abbildung 75). Der Abstand beträgt 2.13 Å und ist somit kürzer als beim Cu(tpmca)-Komplex, was vermutlich auf die größere Starrheit des Ligandgrundgerüsts zurückzuführen ist.

Der mittlere Abstand der Cyclohexanstickstoffatome N1, N3 und N5 beträgt 2.83 Å, womit der Ring eine vergleichbar starke Aufweitung wie bei Cu(tpmca) erfährt. Die Iminfunktion scheint somit keinen signifikanten Einfluss auf die Konformation des Cyclohexanringes zu haben, was schon bei den Strukturen der freien Liganden in Kapitel 2 gezeigt werden konnte.

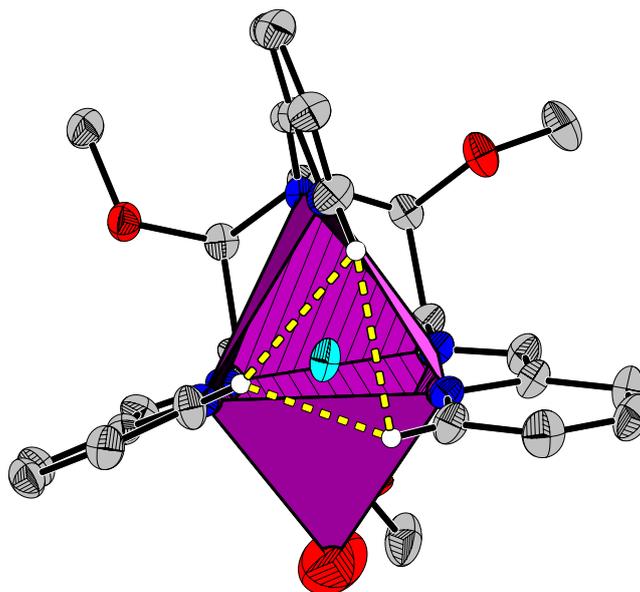


Abbildung 75: Verzerrung des Koordinationspolyeders aufgrund Repulsion der Wasserstoffatome bei der Komplexbildung.

3.4.5 Stabilität von Cu(tpmci)

Die Stabilitätskonstante von Cu(tpmci) konnte nicht bestimmt werden, da in Lösung vermutlich eine Hydrolyse der Iminbindung abläuft, wie es auch bei einer Reihe von Cu-Imin Komplexen von Walton et al. beobachtet wurde.^[67] Weiterhin ist zu erwarten, dass bei einer acidimetrischen Titration der freiwerdende Iminligand hydrolysiert wird. Es kann jedoch aufgrund der geringeren Basizität der Iminfunktionen davon ausgegangen werden, dass die Komplexe von tpmci weniger stabil sind als die des Liganden tpmca.

UV/Vis-spektroskopische Messungen zeigten, dass sich das Absorptionsmaximum des Cu(tpmci)-Komplexes im Vergleich zu Cu(tpmca) nach größeren Wellenlängen hin verschiebt.^a Dieser bathochrome Effekt zeigt den direkten Einfluss der unterschiedlichen Liganddonoratome und Koordinationsmodi der beiden Verbindungen.^[50,77]

^a UV/Vis Maxima: Cu(tpmca): 630 nm; Cu(tpmci): 661 nm

3.5 Ga^{3+} Komplexe

3.5.1 Einleitung

Das Design und die Synthese neuer Chelatliganden zur effektiven Koordination von Ga(III) hat in den letzten Jahren an Bedeutung und Interesse gewonnen, vor allem wegen der möglichen Anwendung in der Biologie und der Medizin.^[68,69] In der Nuklearmedizin besteht großes Interesse an ^{67}Ga - und ^{68}Ga -Komplexen als diagnostische Radiopharmazeutika, da sie z.B. das Erkennen von Tumoren oder Entzündungsherden im Körper erleichtern können. Damit solche Komplexe jedoch als Pharmazeutika eingesetzt werden können, müssen die Verbindungen stabil sein bezüglich einer Demetallierung durch das Transferrin und eine höhere konditionelle Stabilität als der Ga(III)-Transferrin Komplex besitzen. Daher ist es sinnvoll, die relative Komplexbildungseffizienz durch einen Wert auszudrücken, der unter fest vorgegebenen, möglichst physiologischen Bedingungen bestimmt wird. Zu diesem Zweck definiert man die sogenannten pGa-Werte ($-\log[Ga^{3+}]$), die für pH 7.4, $[Ga^{3+}] = 10^{-6}$ M und $[L] = 10^{-5}$ M definiert sind.^[68] Dabei gilt, je höher der pGa-Wert, umso effizienter ist ein Ligand unter physiologischen Bedingungen (Der pGa-Wert von Transferrin beträgt 19.7^[70]). Darüber hinaus sind Liganden mit einer zweiten funktionellen Gruppe, die nicht an der Metallbindung beteiligt ist, von besonderem Interesse, da diese Gruppe als Linker eine Bindung an Biomoleküle ermöglichen kann. Detaillierte Kenntnisse der komplexchemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind unabdingbar, um in Zukunft effizientere Pharmazeutika zu entwickeln.^[70] Untersuchungen der Koordination von Ga(III) im wässrigen Medium mit unterschiedlichen Liganden zeigten, dass Polyaminopolycarbonsäuren sehr stabile Komplexe bilden.^[52,68,71,72]

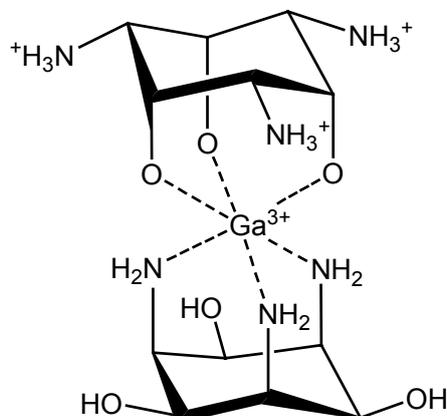


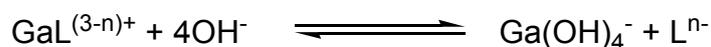
Abbildung 76: $Ga(taci)_2$ -Komplex

Auch vom Liganden taci gibt es einen literaturbekannten Ga(III)-Komplex, der eine gemischte N3O3-Koordination besitzt (Abbildung 76).^[53] Ein taci Ligand koordiniert dabei über drei deprotonierte Sauerstoffatome an das Metall, wobei die drei Aminfunktionen protoniert sind.

Die wässrige Chemie solcher Ga(III)-Verbindungen blieb lange Zeit unbeachtet, da der Ga-N-Bindung gegenüber der Hydrolyse und Bildung von zum Teil schwerlöslichen Hydroxiden eine relative geringe Stabilität zugeschrieben wurde.^[72]

Auch die Tendenz zur Ausbildung mehrkerniger Verbindungen erschwert die Untersuchungen solcher Systeme im wässrigen Milieu ungemein.^[73,74]

Die wässrige Chemie von Ga(III) und taci konnte jedoch aufgeklärt und die Stabilitätskonstanten bestimmt werden.^[53] Interessant ist hierbei, dass man neben der acidimetrischen Potentiometrie auch eine erstmals von Motekaitis et al. vorgestellte neue Methode erfolgreich anwenden konnte.^[52] Die Bestimmung beruht dabei auf der starken Tendenz von Gallium(III) Hydroxokomplexe auszubilden, wobei hierbei vor allem $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ hervorzuheben wäre. Es ist durch Zugabe von Base möglich, einen Galliumkomplex nach folgender Gleichung im basischen Milieu zu zerstören.



Die vier Bruttodeprotonierungskonstanten des Gallium(III)-Aquaions sind literaturbekannt und in Tabelle 24 angegeben.^[75]

Tabelle 24: Bruttodeprotonierungskonstanten $\log\beta^a$ des Gallium(III)-Aquaions

$\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$	1-1	-2.91
$\text{Ga}(\text{OH})_2^+$	1-2	-6.61
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	1-3	-11.01
$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	1-4	-16.78

Diese Methode ist somit hervorragend geeignet, die Stabilitätskonstanten von Ga(III) Komplexen zu ermitteln, die im sauren Milieu eine zu hohe Stabilität für eine acidimetrische Bestimmung besitzen. Auch wenn man die Struktur eines Komplexes im Festkörper nicht direkt mit der in Lösung gleichsetzen kann, gibt eine

^a $\beta_{M(\text{OH})_x} = [\text{Ga}(\text{OH})_x] \times [\text{H}]^x \times [\text{Ga}]^{-1}$

Kristallstruktur nützliche Hinweise über die möglichen Koordinationsmodi in Lösung und erleichtert somit die Bestimmung eines korrekten Teilchenmodells, das für die Auswertung der potentiometrischen Daten unerlässlich ist. J. Sander konnte mittels Kristallstrukturanalyse zeigen, dass der Galliumkomplex des Liganden pmaci eine N6-Koordination aufweist.^[17] Es sollte aber nicht kategorisch ausgeschlossen werden, dass ein zum $\text{Ga}(\text{taci})_2$ analoger 120-Komplex mit N3O3-Koordination in Lösung bei einem bestimmten pH-Wert gebildet werden könnte.

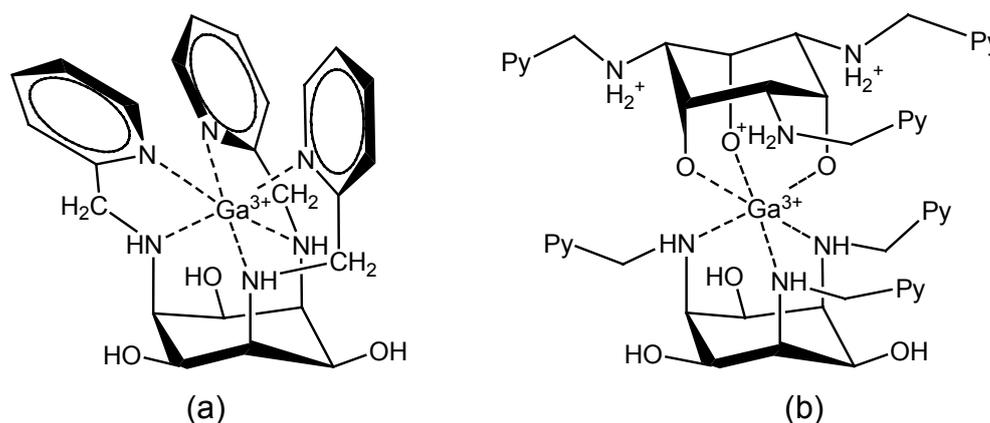


Abbildung 77: $\text{Ga}(\text{pmaci})$ Komplex (a) und hypothetische Struktur des $\text{Ga}(\text{pmaci})_2$ Komplexes (b)

Beim Liganden tpmca sollte eine solche Koordination durch die methylierten Sauerstoffatome als eher unwahrscheinlich gelten.

3.5.2 Bestimmung der Stabilitätskonstanten von $\text{Ga}(\text{tpmca})$

Die Stabilitätskonstanten der $\text{Ga}(\text{tpmca})$ -Komplexe konnten im 0.1 molaren KCl Medium durch alkalimetrische Titration mit 0.1 molarer KOH bestimmt werden. Dabei zeigte sich durch Ausbildung einer Hysterese beim Vergleich der Hin- und Rücktitrationen, dass die Systeme bei Mischzeiten von 120 s bis zu 1500 s nicht im Gleichgewicht waren. Vermutlich laufen in Lösung hydrolytische Polymerisationsreaktionen der mononuklearen Komplexe ab, was sich in einer anhaltenden Drift des pH-Wertes äußert. Erst ab einer Mischzeit von 3000 s Sekunden konnte eine befriedigende Übereinstimmung von Hin- und Rücktitration

erreicht werden. Abbildung 78 zeigt die Messpunkte der Titration als schwarze Punkte und die von HYPERQUAD^[61] berechnete Kurve als rote Linie.

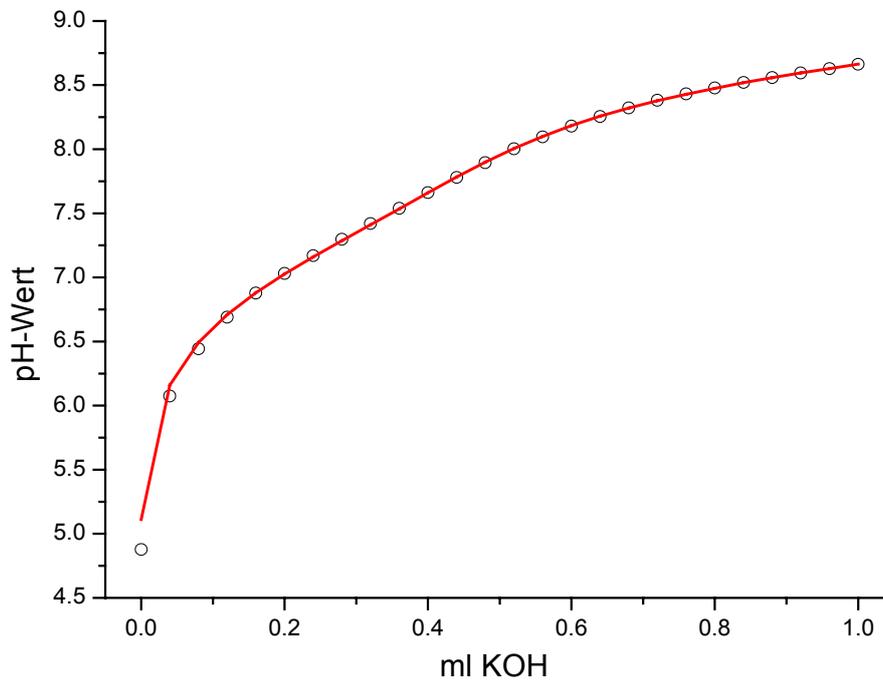


Abbildung 78: Berechnete (rote Linie) und gemessene (schwarze Punkte) Titrationskurve von Ga(tpmca)

Abbildung 79 zeigt die errechnete Teilchenverteilung des Ga(tpmca)-Systems.

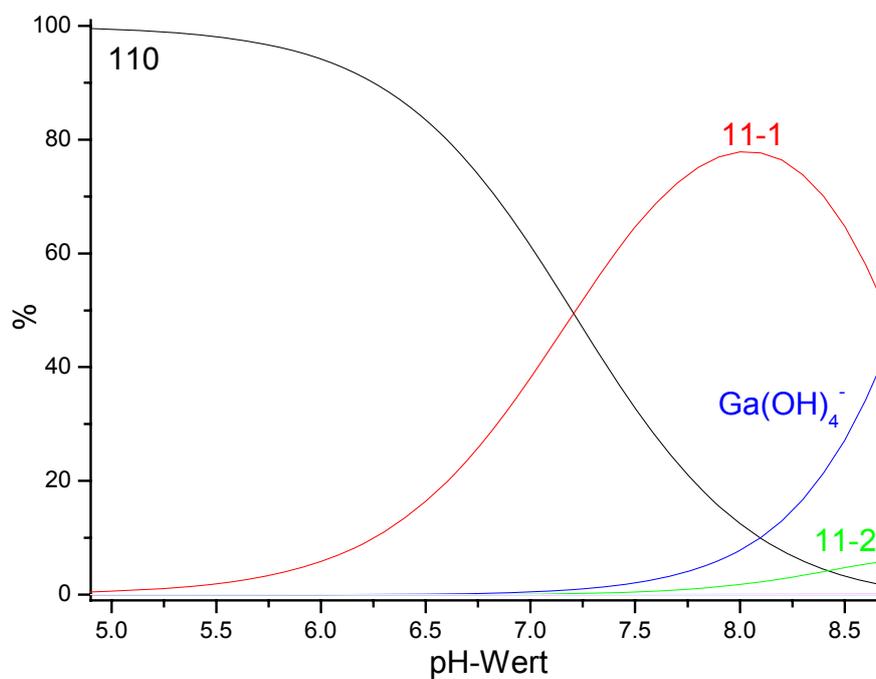
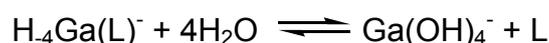


Abbildung 79: Teilchenverteilung des Ga(tpmca)-Systems

Man erkennt im gemessenen pH-Bereich insgesamt vier Spezies. Im pH-Bereich von 4.9 bis 7.2 ist der Ga(tpmca)-Komplex das dominierende Teilchen, wobei sich langsam der einfach deprotonierte 11-1 Komplex bildet und im pH-Bereich von 7.5 bis 8.5 das dominierende Teilchen repräsentiert. Das Tetrahydroxogallat bildet sich in diesem System ab einem pH-Wert von ca. 7.3 und liegt am Ende der Basenzugabe bei pH = 8.7 zu 43% vor. Der zweifach deprotonierte 11-2 Komplex entsteht ab einem pH von ca. 8 und tritt im Messbereich zu maximal 6% auf, was den relativ großen Fehler der Bildungskonstante in Tabelle 25 erklärt.

Um eine ausreichende Sicherheit der bestimmten Konstanten gewährleisten zu können, wurde pro auftretende Spezies neun Messpunkte aufgenommen. Teilchen wie z.B. $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ und ein hypothetischer 11-4 Komplex sind gleichwertig bezüglich der Menge an Base, die für ihre Bildung erforderlich ist. Somit ist denkbar, dass sich im basischen Bereich folgendes Gleichgewicht ausbildet, dass unabhängig von der Zugabemenge an Base ist und somit keine neuen Informationen über die in Lösung ablaufenden Gleichgewichte liefert.^[53]



Es wurde der in Tabelle 25 angegebene Titrationsverlauf gewählt und folgende Stabilitätskonstanten konnten bestimmt werden.

Tabelle 25: Potentiometrische Titration von Ga(tpmca)

Ionenstärke (mol/l)	0.1 ^a
$[\text{Ga}(\text{tpmca})]_{\text{t}}^{2+}$ (mol/l)	0.001
Titrationmittel	0.1M KOH
gemessener pH-Bereich	4.9 bis 8.7
Anzahl Messpunkte	26
Mischzeit (s)	3000
$\log\beta_{110}^b$	20.21(3)
$\log\beta_{11-1}^b$	13.00(3)
$\log\beta_{11-2}^b$	3.4(3)
σ^c	0.5692

^aKCl als Inertelektrolyt

^b $\beta_{xyz} = [\text{Ga}_x\text{tpmca}_y\text{H}_z] [\text{Ga}]^{-x} [\text{tpmca}]^{-y} [\text{H}]^{-z}$

^csiehe [60] und [61]

Eine Fällung von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ oder anderen schwerlöslichen Verbindung wurde während der gesamten Titration nicht beobachtet.

Ein Vergleich mit dem Ga-taci System zeigt, dass der $\text{Ga}(\text{taci})_2$ -Komplex die Stabilitätskonstante $\log\beta_{120} = 25.82$ besitzt und somit deutlich stabiler ist.^[53]

3.5.3 Bestimmung der Stabilitätskonstanten von $\text{Ga}(\text{pmaci})$

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des $\text{Ga}(\text{pmaci})$ -Systems erfolgte in der gleichen Weise wie beim $\text{Ga}(\text{tpmca})$ -Komplex. Allerdings erhielt man bei Titrationen mit dem Metall-Ligand Verhältnis von 1:1 ein wesentlich komplexeres Teilchenmodell. Man konnte neben einigen mehrkernigen Komplexen auch einen 1:2 Komplex einrechnen, wobei diese Teilchen nur zu sehr geringen Prozentsätzen vorkamen und das Ergebnis der Titration nicht eindeutig war.

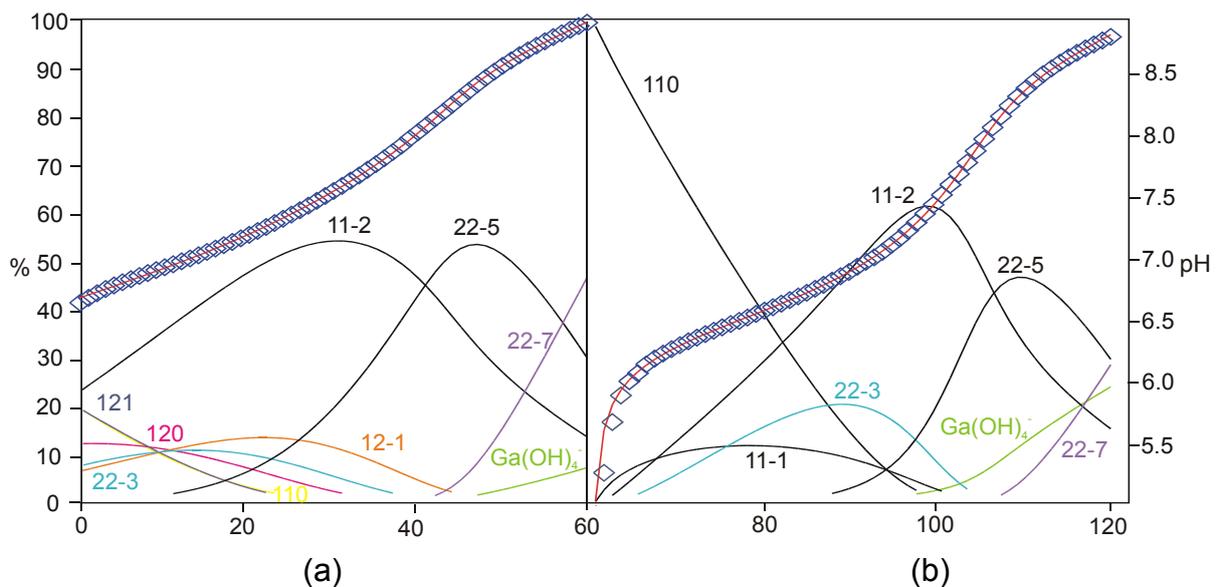


Abbildung 80: Titrationskurven und Teilchenverteilung im $\text{Ga}(\text{pmaci})$ -System bei einem Metall-Ligand Verhältnis von 1:2 (a) und 1:1 (b)

Vor allem im Hinblick auf die Bildung eines dem $\text{Ga}(\text{taci})_2$ strukturell verwandten $\text{Ga}(\text{pmaci})_2$ Komplexes wurde neben den 1:1 Titrationen auch Titrationen mit Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 durchgeführt und parallel mit dem Programm HYPERQUAD ausgewertet. Abbildung 80 zeigt auf der linken Seite die 1:2 Titration und auf der rechten Seite die Titration mit dem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1, wobei die Teilchen, die zu weniger als 10% vorkommen, der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden. Man erkennt, dass die Kurve der 1:2 Titration zu höheren pH-

Werten verschoben ist. Vergleicht man die Teilchenverteilungen der beiden Titrationsen so fällt auf, dass durch Erhöhung der Ligandkonzentration die 1:2 Komplexe vermehrt gebildet werden, was die korrekte Wahl des Teilchenmodells bestätigt.

Bei der 1:2 Titration ist erkennbar, dass am Anfang der Basenzugabe bei pH 6.7 insgesamt sechs Teilchen nebeneinander auftreten: der 120 Komplex zu ca. 13%, der protonierte 121 Komplex sowie der 110 Komplex zu ca. 20%, eine deprotonierte 12-1 Spezies zu 8% sowie ein zweikerniger 22-3 Komplex zu 9%. Dominierendes Teilchen bei pH 6.7 ist der 11-2 Komplex, der zu 25% vorliegt. Bei weiterer Basenzugabe wird der 11-2 Komplex vermehrt gebildet und erreicht bei pH 7.2 sein maximales Vorkommen von 55%. Das Auftreten der Spezies 120, 121 sowie 110 wird bei Basenzugabe zurückgedrängt, und man kann ab einem pH > 7.5 diese Komplexe nicht mehr beobachten. Bei einem pH von ca. 8 liegen die Komplexe 11-2 und 22-5 im Verhältnis 1:1 vor und bei höherem pH-Wert wird die 22-5 Spezies sowie ein 22-7 Teilchen vermehrt gebildet. Man erkennt bei der 1:2 Titration eine relativ geringe Bildung von $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ im pH-Bereich von 8.3 bis 8.8.

Die 1:1 Titration liefert folgendes Ergebnis: Bei pH 4.7 liegt der 110 Komplex zu 100% vor und bei Basenzugabe bilden sich drei weitere Teilchen: der einfach deprotonierte 11-1 Komplex, der zweifach deprotonierte 11-2 Komplex sowie ein zweikerniger 22-3 Komplex. Die Spezies 11-2 wird ab pH 6.9 das dominierende Teilchen und tritt maximal bei pH 7.3 mit 63% auf. Zum Ende der Basenzugabe beobachtet man im pH-Bereich 8.3 bis 8.7 das Auftreten des zweikernigen 22-7 Komplexes. Das Tetrahydroxogallat wird ab einem pH > 7.3 gebildet und liegt am Ende der Titration bei pH 8.8 zu maximal 25% vor. Die Stabilitätskonstanten der kombinierten 1:1 und 1:2 Titrationsen sind in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26: Potentiometrische Titration von Ga(pmaci).

Die 1:1- und die 1:2-Titration wurden zusammen ausgewertet.

Ionenstärke (mol/l)	0.1 ^a
1:1 Titration: $[\text{Ga}(\text{pmaci})_t]^{3+}$ (mol/l)	0.001
1:2 Titration: $[\text{Ga}]_t^{3+}$ (mol/l)	0.001
$[\text{pmaci}]_t$ (mol/l)	0.002
Titrationmittel	0.1M KOH
gemessener pH-Bereich 1:1 Titration	4.7 bis 8.8
gemessener pH-Bereich 1:2 Titration	6.7 bis 8.9
Anzahl Messpunkte 1:1 Titration	60
Anzahl Messpunkte 1:2 Titration	60
Mischzeit (s)	3000
$\log\beta_{110}^b$	17.60(6)
$\log\beta_{11-1}^b$	10.55(9)
$\log\beta_{11-2}^b$	4.31(6)
$\log\beta_{120}^b$	21.4(1)
$\log\beta_{121}^b$	28.4(1)
$\log\beta_{12-1}^b$	14.5(2)
$\log\beta_{22-3}^b$	18.1(2)
$\log\beta_{22-5}^b$	3.6(2)
$\log\beta_{22-7}^b$	-14.1(2)
σ^c	0.9174

^aKCl als Inertelektrolyt^b $\beta_{xyz}=[\text{Ga}_x\text{pmaci}_y\text{H}_z][\text{Ga}]^x[\text{pmaci}]^y[\text{H}]^z$ ^csiehe [60] und [61]

Im Gegensatz zum Ga(tpmca)-System, bei dem man die Bildung von drei Teilchen in Lösung gefunden hat, ist das Ga(pmaci)-System wesentlich komplizierter, und man kann das Auftreten von bis zu neun Spezies im gemessenen pH-Bereich beobachten.

3.5.4 Struktur von Ga(tpmca) in Lösung

NMR-spektroskopische Untersuchungen im wässrigen Milieu bei pH*~4 zeigten, dass beide Liganden über die N6-Nische an das Metall koordinieren. In Abbildung 81

ist das H-H-COSY Spektrum des Ga(tpmca)-Komplexes dargestellt, in dem man insgesamt neun Signale erkennen kann. Der Komplex besitzt somit C_3 -Symmetrie. Die Aromatensignale der Pyridinreste erscheinen im Bereich von 7.5 bis 8.5 ppm und bilden ein abgeschlossenes Spinsystem mit dem Kopplungsmuster von zwei Triplets und zwei Dubletts (blau markiert). Bei 4.7 bis 5.2 ppm liegen die beiden Dubletts der diastereotopen CH_2 -Protonen, die ein abgeschlossenes AB-Spinsystem mit ausgeprägtem Dacheffekt generieren (grün markiert).

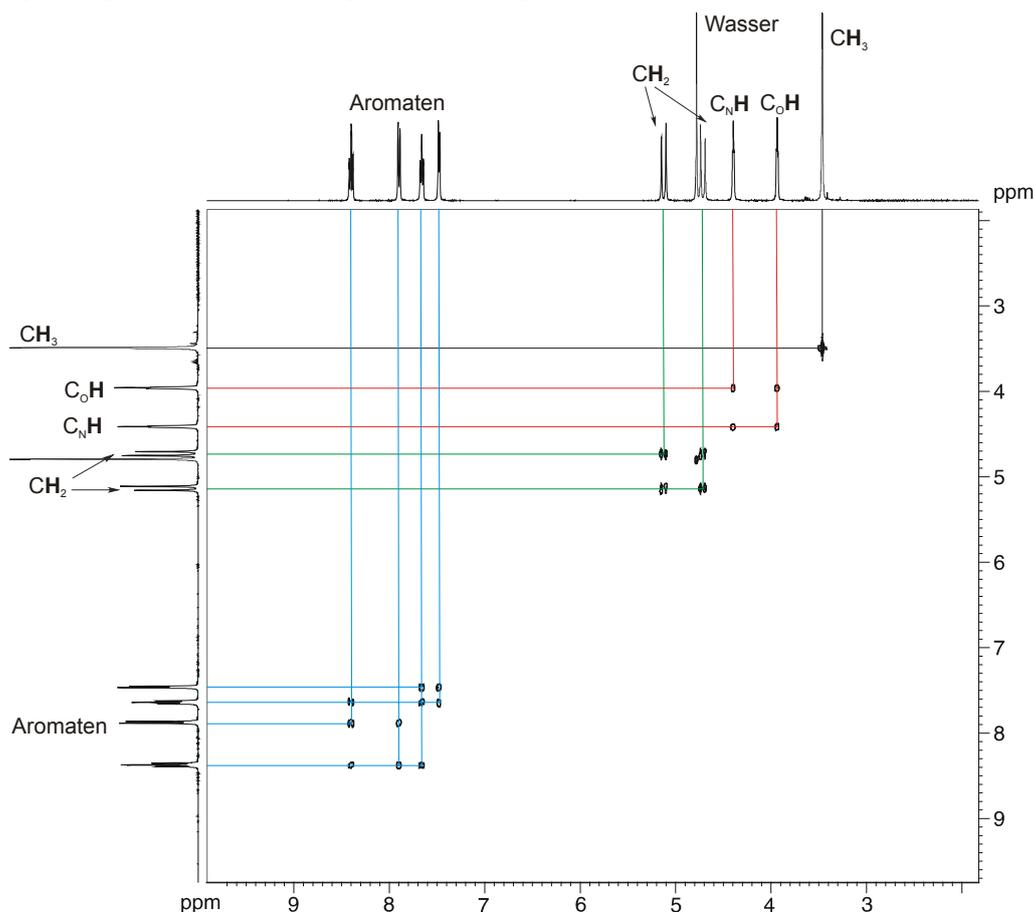


Abbildung 81: H-H-COSY Spektrum von Ga(tpmca) in D_2O .

Die Kreuzsignale entstehen durch geminale Kopplungen der CH_2 -Protonen untereinander. Bei 4.4 ppm und 4.0 ppm erscheinen im Spektrum die Tripletsignale des Cyclohexanringes, die den Protonen C_N-H (direkte Nachbarschaft zur sekundären Aminfunktion) bzw. den Wasserstoffatomen C_O-H (Protonen, direkte Nachbarschaft zur Methoxygruppe) zugeordnet werden können (rot markiert). Bei hohem Feld erkennt man schließlich das Singulett der CH_3 -Wasserstoffatome, die im korrelierten Spektrum nicht mit anderen Protonen koppeln.

3.5.5 Vorschläge zur Struktur der deprotonierten Komplexe in Lösung

Durch potentiometrische Titrations kann nicht entschieden werden, welche Mikroteilchen sich in Lösung bilden und wie diese genau aussehen. Der neutrale 110 Komplex muss ein Proton abgeben, um den deprotonierten 11-1 Komplex zu bilden. Aus den bestimmten Konstanten ergeben sich die pK_S -Werte 7.2 vom 110 zum 11-1 und 9.6 vom 11-1 zum 11-2 Komplex. An welcher funktionellen Gruppe diese Deprotonierungen stattfinden, kann nicht eindeutig gesagt werden. Es können jedoch folgende Überlegungen angestellt werden:

Die Pyridylreste am Gallium können beispielsweise sukzessive durch Wasserliganden ersetzt werden, welche dann deprotoniert werden können. Somit würde man einen 11-1 Komplex mit C_1 -Symmetrie erhalten (Abb. 82 links).

Man kann aber auch von einer "side-on" Koordination mit C_S -Symmetrie ausgehen, bei der die freie Aminogruppe als interne Base fungiert und ein am Gallium koordiniertes Wasser deprotoniert. Somit würde der bestimmte pK_S -Wert dem der sekundären Aminfunktion des Liganden entsprechen (Abb. 82 rechts).

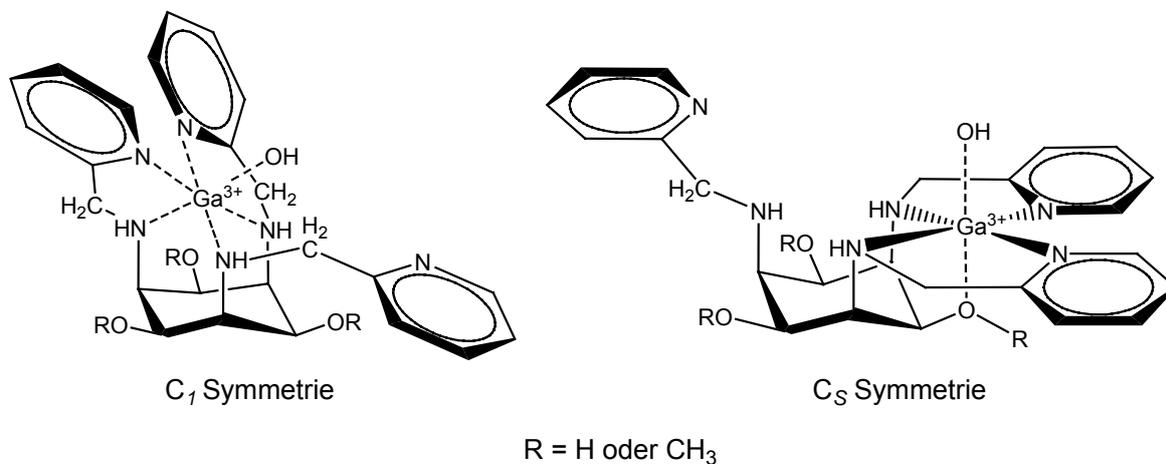


Abbildung 82: Hypothetische Strukturen des deprotonierten 11-1 Komplexes

NMR-spektroskopische Untersuchungen im pH-Bereich 8-9 zeigten sehr komplizierte Spektren mit einer Vervielfachung der Signale, was auf eine Erniedrigung der Symmetrie zurückgeführt werden kann. Die Spektren lieferten jedoch keine neuen Erkenntnisse über die Struktur der deprotonierten Komplexe in Lösung, da bei diesen pH-Werten immer mehrere Spezies nebeneinander vorliegen und die Resonanzen alle im gleichen Bereich erscheinen, was eine genaue Zuordnung der Signale verhinderte. Die Frage nach der Struktur dieser deprotonierten Spezies bleibt also

unbeantwortet. Ähnlich verhält es sich mit der Frage, ob beim $\text{Ga}(\text{pmaci})_2$ Komplex ein pmaci Ligand über die Sauerstoffatome oder über die Stickstoffdonoren an das Gallium koordiniert.

Zweikernigen Galliumkomplexe, wie sie im $\text{Ga}(\text{pmaci})$ -System gefunden wurden, sind literaturbekannt und eine hypothetische Struktur des 22-3 Komplexes von Gallium und pmaci mit zwei μ_2 -verbrückenden Hydroxoliganden ist in Abbildung 83 angegeben.^[72,73,74]

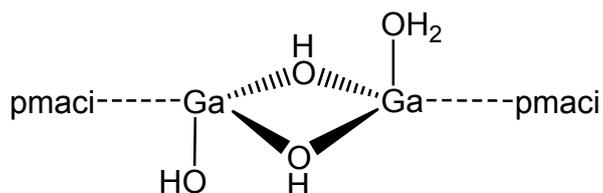


Abbildung 83: Hypothetische Struktur des μ_2 -verbrückten 22-3 Komplex von Gallium und pmaci

Dieser Strukturtyp ist von der Chrom(III)- und Rhodium(III)-Chemie her bekannt, und wurde auch schon bei einigen Galliumverbindungen beobachtet.^[72,78] Beim vergleichbaren $\text{Ga}(\text{III})$ -taci-System wurden keine mehrkernigen Komplexe in Lösung gefunden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Pyridindonoren die Tendenz zur Bildung mehrkerniger Komplexe erhöhen.^[53]

3.5.6 Vergleich der Stabilitätskonstanten

Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten liefert folgendes Bild: der $\log\beta$ -Wert des 110 Komplexes des Liganden pmaci ist mit einem Wert von 17.60 um 2.6 pK-Einheiten kleiner als der des $\text{Ga}(\text{tpmca})$ -Komplexes mit 20.21. Somit setzt sich die Tendenz, dass die tpmca Metallkomplexe stabiler sind, auch bei der Komplexbildung mit $\text{Ga}(\text{III})$ fort. Die $\log\beta$ -Werte der 11-1 Komplexe bestätigen diesen Trend, allerdings zeigen die $\log\beta_{11-2}$ Werte ein umgekehrtes Verhalten: Der 11-2 Komplex von pmaci ist mit 4.3 um eine pK-Einheit größer als der des tpmca mit 3.4, da der zweite Deprotonierungsschritt vom 11-1 zum 11-2 Komplex im $\text{Ga}(\text{pmaci})$ -System mit einem pK_S -Wert von 6.4 im Vergleich zum $\text{Ga}(\text{tpmca})$ mit 9.6 erheblich saurer ist. Ein Grund hierfür könnte die Deprotonierung an verschiedenen funktionellen Gruppen im Komplex sein.

Tabelle 27: Vergleich ausgewählter Stabilitätskonstanten

Ga(taci)	16.58 ^[53]
Ga(taci) ₂	25.82 ^[53]
Ga(pmaci)	17.60
Ga(pmaci) ₂	21.4
Ga(tpmca)	20.21

Ein Vergleich der 1:2 Komplexe von pmaci und taci in Tabelle 27 liefert folgendes Ergebnis: die Stabilitätskonstante des Liganden pmaci ist mit $\log\beta_{120} = 21.4$ um 4.42 pK-Einheiten kleiner als die des taci mit $\log\beta_{120} = 25.82$, was vermutlich auf die etwas geringere Basizität der sekundären Aminfunktionen zurückzuführen ist.^[53]

Ungelöst bleibt jedoch die Frage, ob der Ligand pmaci im 1:2-Komplex über die Stickstoff- oder über die Sauerstoffatome koordiniert. Eine Betrachtung der Deprotonierungsreaktion vom 121 zum 120 Komplex zeigt, dass der pK_S -Wert des 121 Teilchens 7.0 beträgt und somit in der gleichen Größenordnung wie der pK_{S4} -Wert des freien Liganden pmaci liegt.

Die pGa-Werte der Liganden pmaci und tpmca ergeben sich zu 19.9 bzw. 20.7 (Tabelle 28).

Tabelle 28: pGa-Werte der Liganden pmaci und tpmca berechnet für $[L]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ M und $[Ga]_{\text{tot}} = 10^{-6}$ M bei pH=7.4

pmaci	pGa = 19.9
tpmca	pGa = 20.7

Sie sind somit gute Chelatoren im Vergleich zum Ga-Transferrin (pGa = 19.7).^[70]

3.5.7 Struktur des Ga(tpmca)-Komplexes im Festkörper

Der Galliumkomplex von tpmca (Abbildung 84) ist isostrukturell zu Ga(pmaci).^[17] Er kristallisiert in der achiralen Raumgruppe R-3, im Kristall liegen beide Enantiomere nebeneinander vor. Das Zentralatom besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie mit einem Twistwinkel von 48°. Man beobachtet somit eine Verzerrung in der Größenordnung des Ga(pmaci)-Komplexes. Die Ga-N Bindungslängen liegen im Bereich von 2.059 - 2.127 Å, die mittlere Bindungslänge beträgt 2.079 Å und ist somit nahezu identisch mit der von Ga(pmaci) (2.080 Å).^[17]

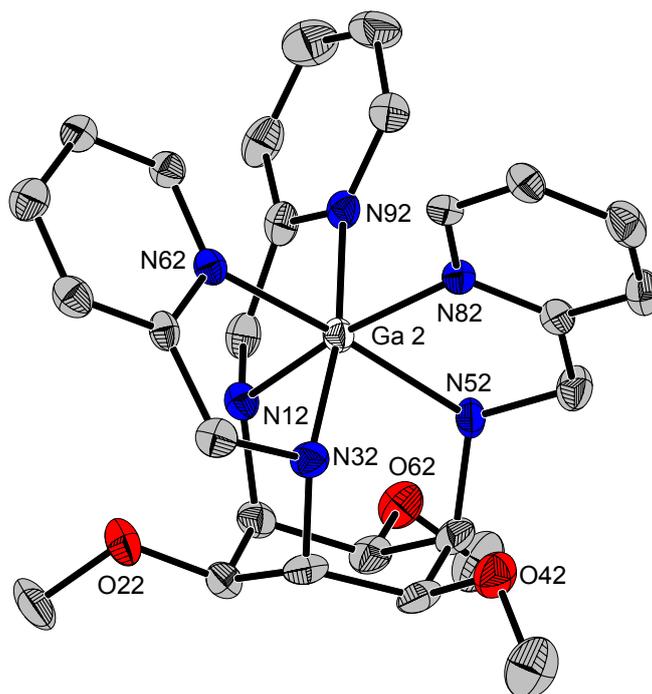


Abbildung 84: ORTEP-Darstellung von $\text{Ga}(\text{tpmca})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die $[\text{ClO}_4]^-$ Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

R. P. Planalp synthetisierte ausgehend vom Liganden tch durch Einführung von Pyridylmethylgruppen an den Stickstoffatomen den sechszähligen Liganden pytach, der die gleiche N6-Koordination mit Ga^{3+} wie die Liganden pmaci und tpmca zeigt.^[79] Allerdings ist der Twistwinkel zwischen den Aminstickstoffatomen und den drei Pyridinstickstoffatomen bei diesem Komplex nur 22.4° und es liegt trotz der engen strukturellen Verwandtschaft der Liganden eine trigonal-prismatische Koordination vor. Der Grund für die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien ist bis heute ungeklärt.

3.6 Co^{3+} Komplexe

3.6.1 Stand der Forschung

$\text{Co}(\text{III})$ -Hexaaminkomplexe eignen sich aufgrund der low-spin d^6 -Elektronenkonfiguration und der Inertheit der Co-N Bindung gut für komplexchemische und NMR-spektroskopische Untersuchungen. In Wasser ist das Kobalt(III)-Ion nicht stabil und reagiert als starkes Oxidationsmittel. Ist es jedoch im

Komplex gebunden, so kann die hohe Oxidationsstufe durch die Liganden stabilisiert werden und man beobachtet in vielen Fällen eine Autoxidation des zweiwertigen Kobalts.^[50] Der Co(pmaci)-Komplex wurde von J. Sander charakterisiert und es zeigte sich, dass der Ligand über die N6-Nische an das Co(III) koordiniert unter Ausbildung eines leicht verzerrten Oktaeders mit einem Twistwinkel von 57° .^[18] Das Redoxpotential des $[\text{Co}(\text{pmaci})]^{3+}/[\text{Co}(\text{pmaci})]^{2+}$ -Systems konnte zu -0.20 V gegen NHE bestimmt werden.^[17] Der $\text{Co}(\text{taci})_2$ -Komplex zeigt ebenfalls eine N6-Koordination des Co(III)-Zentralions mit nahezu perfekt oktaedrischer Struktur.^[24,89]

3.6.2 Struktur des Co(tpmca)-Komplexes im Festkörper

Durch Reaktion von CoCl_2 mit tpmca in wässriger Lösung bei $\text{pH}=8$ und anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff erhält man eine dunkelbraune Lösung, die durch Kationenaustauscherchromatographie von anfallenden Nebenprodukten gereinigt wurde.

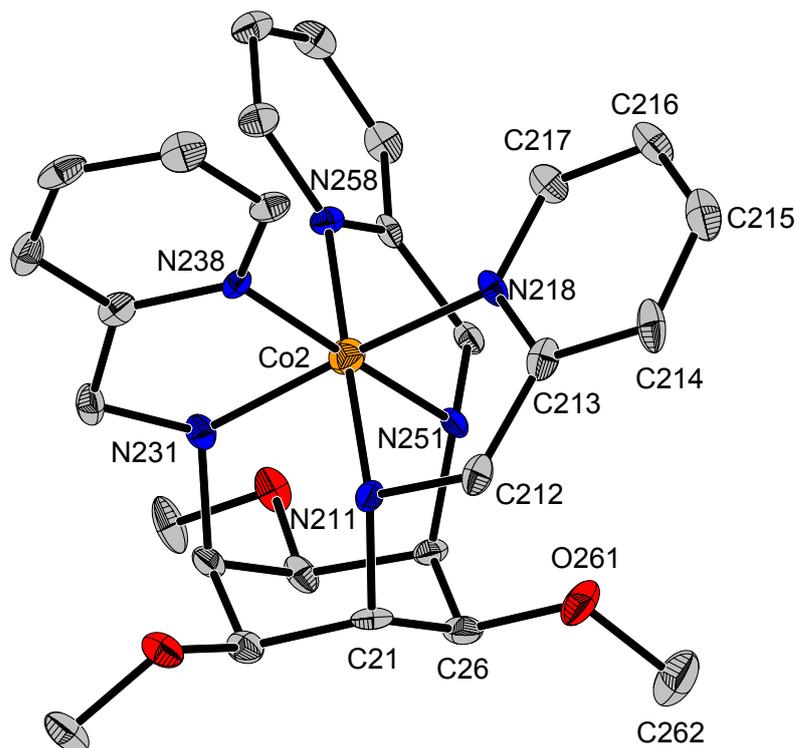


Abbildung 85: ORTEP-Darstellung von $\text{Co}(\text{tpmca})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die $[\text{ClO}_4]^-$ Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Der dreifach positiv geladene Co(tpmca)-Komplex wurde mit 3 molarer Salzsäure von der Säule eluiert, ohne dass ein Zerfall des Komplexes beobachtet wurde. Durch langsames Abkühlen einer Lösung von $\text{Co}(\text{tpmca})\text{Cl}_3$ und einigen Milligramm NaClO_4 aus einem Ethanol-Wasser Gemisch konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

Der Komplex kristallisiert als Racemat in der achiralen orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ und ist in Abbildung 85 dargestellt. Man erkennt eine oktaedrische Koordination des Co(III) über die sechs Stickstoffdonoren des Liganden tpmca. Der Twistwinkel der beiden Dreiecke N218-N238-N258 und N211-N231-N251 beträgt 57° und ist somit identisch mit dem des $\text{Co}(\text{pmaci})$ -Komplexes.^[18] Die *cis* N-Co-N Winkel liegen im Bereich von 84.4° bis 94.0° , so dass man von einer leichten Verzerrung des Oktaeders sprechen kann. Bei einer spannungsfreien Koordination des Liganden würde man z.B. für den Winkel N211-C212-C213 des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffes einen Wert von 109.28° erwarten. Die Winkel im Komplex liegen im Bereich von 110.5 bis 112.3° , so dass keine merklichen Spannungen im Molekül vorliegen. Der Abstand der triaxialen Stickstoffatome des Cyclohexangrundgerüsts beträgt 2.83 \AA , so dass eine leichte Aufweitung der Sesselform beobachtet werden kann. Im Vergleich zu den bisher diskutierten Strukturen mit N6-Koordination der Metalle Zn(II), Cd(II) und Ga(III) beobachtet man beim Co(III) eine stärkere Verdrillung der Pyridinringe hin zu einer nahezu perfekt oktaedrischen Koordination.

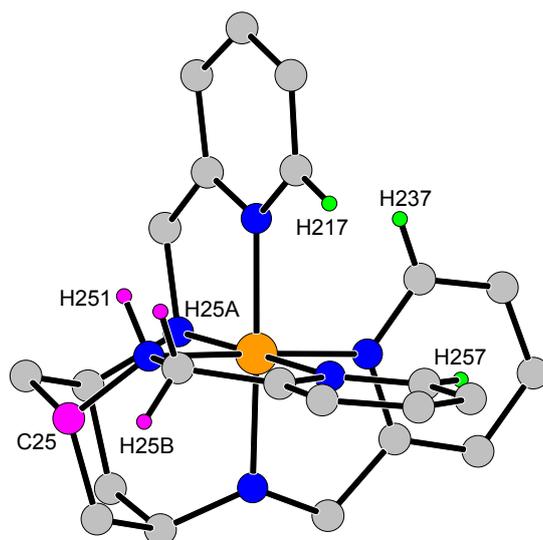


Abbildung 86: Eklptische Anordnung im $\text{Co}(\text{tpmca})$ -Komplex

Dies ist erklärbar durch die hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie, die ein Co(III) low-spin Ion in einer oktaedrischen Umgebung erfährt. Wie in Abbildung 86 dargestellt, hat dies zwei Auswirkungen auf die Struktur des Liganden im Komplex.

Durch die stärkere Verdrillung liegt der Abstand der Wasserstoffatome H217, H237 und H257 (grün markiert) zwischen 3.19 - 3.29 Å und ist somit erheblich größer als bei den bisher diskutierten Komplexen. Somit resultiert eine geringere Repulsion, welche die Koordination begünstigt. Die Verdrillung führt aber auch zu einer nahezu ekliptischen Anordnung der Wasserstoffatome H25A und H251 sowie des Kohlenstoffs C25 und des Wasserstoffatoms H25B (rosa markiert), was die Anordnung des Liganden, aus rein sterischen Gesichtspunkten betrachtet, destabilisieren sollte.

Um die Größenordnung dieser und weiterer sterischer Wechselwirkungen bei der Komplexbildung abschätzen zu können, wurden Molecular-Modeling Berechnungen mit dem Programm MOMECC97^[62] durchgeführt, die in Kapitel 3.8 diskutiert werden.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände in [Å] von Co(tpmca)

Co(1)-N(138)	1.934(4)	Co(1)-N(151)	1.964(4)
Co(1)-N(118)	1.949(5)	C(212)-C(213)	1.499(8)
Co(1)-N(111)	1.951(4)	N(211)-C(212)	1.514(6)
Co(1)-N(131)	1.958(5)	C(213)-C(214)	1.394(7)
Co(1)-N(158)	1.961(5)	C(21)-N(211)	1.498(6)
		O(261)-C(262)	1.427(7)

3.6.3 Cyclovoltammetrische Messungen im Co(tpmca)-System

Der Co(tpmca)-Komplex wurde im wässrigen Medium bei 0.5 molarer Ionenstärke mit KCl als Leitsalz bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode verwendet und das Potential gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode, deren Standardpotential vorher mit $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung bestimmt wurde, gemessen. Man erhält bei einem pH-Wert von 4.1 ein quasi-reversibles Cyclovoltammogramm, das in Abbildung 87 dargestellt ist.

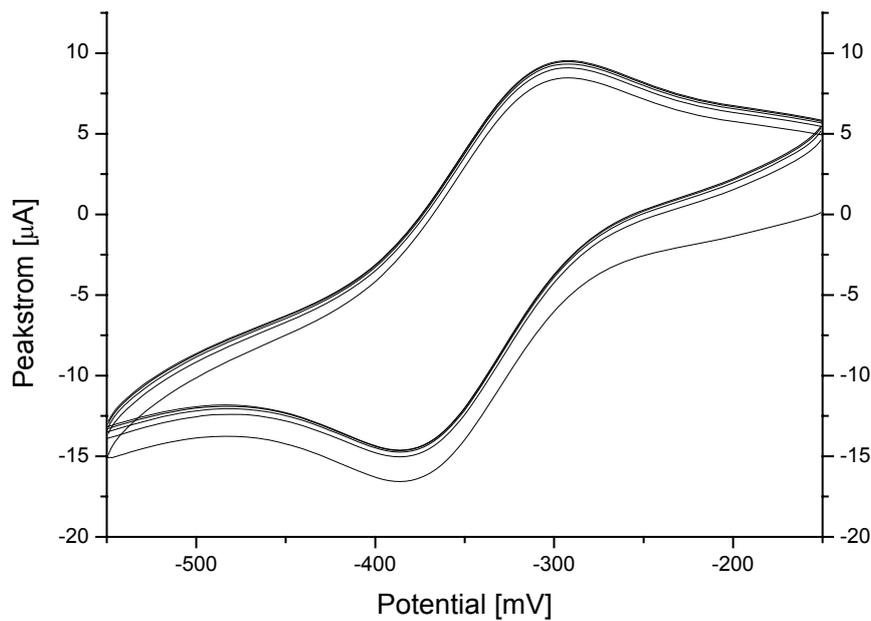


Abbildung 87: Quasireversibles Cyclovoltammogramm von Co(tpmca) bei pH=4.1 gegen Ag/AgCl. Scangeschwindigkeit ist 50mV/s, die Peakseparation beträgt 72 mV.

Das Potential des Redoxsystems $\text{Co}^{3+}(\text{tpmca})/\text{Co}^{2+}(\text{tpmca})$ konnte zu -0.08 V gegen NHE bestimmt werden und ist somit 0.12 V höher als das des vergleichbaren $\text{Co}^{3+}(\text{pmaci})/\text{Co}^{2+}(\text{pmaci})$ -Systems. Dies bedeutet, dass tpmca im Vergleich zum Liganden pmaci die niedrige Oxidationsstufe eher begünstigt. Abbildung 88 zeigt eine Auftragung des Peakstroms gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit, in der man eine lineare Abhängigkeit erkennen kann. Es handelt sich somit um ein diffusionskontrolliertes System.^[80]

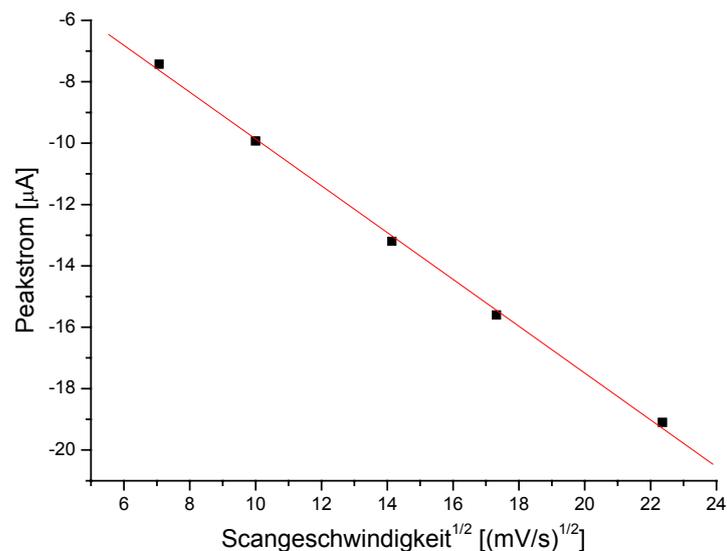


Abbildung 88: Auftragung Peakstroms gegen Wurzel der Scangeschwindigkeit bei pH=4.1. Die rote Linie entspricht einer linearen Regressionsgeraden mit R=0.9977.

Bei den Messungen war auffällig, dass im basischen Bereich die Messergebnisse wesentlich schlechter und teilweise nicht reproduzierbar waren. Es zeigten sich außerdem auffallende Farbveränderungen der Lösungen, die auf eine Zersetzung des Komplexes hindeuteten.

3.6.4 Struktur von Co(tpmca) in Lösung: NMR-spektroskopische Untersuchungen

Der Komplex wurde NMR-spektroskopisch untersucht und es konnten durch ein- und zweidimensionale Messtechniken alle Signale zugeordnet werden. Abbildung 89 zeigt das ^{13}C -Spektrum in D_2O bei $\text{pH}^*=9$. Man erkennt insgesamt neun Resonanzen, fünf aromatische Signale der Pyridinringe, jeweils ein Signal für die CH_2 - und die CH_3 -Gruppe und zwei Resonanzen des Cyclohexanringes. Somit kann von einer C_3 -Symmetrie des Komplexes ausgegangen werden.

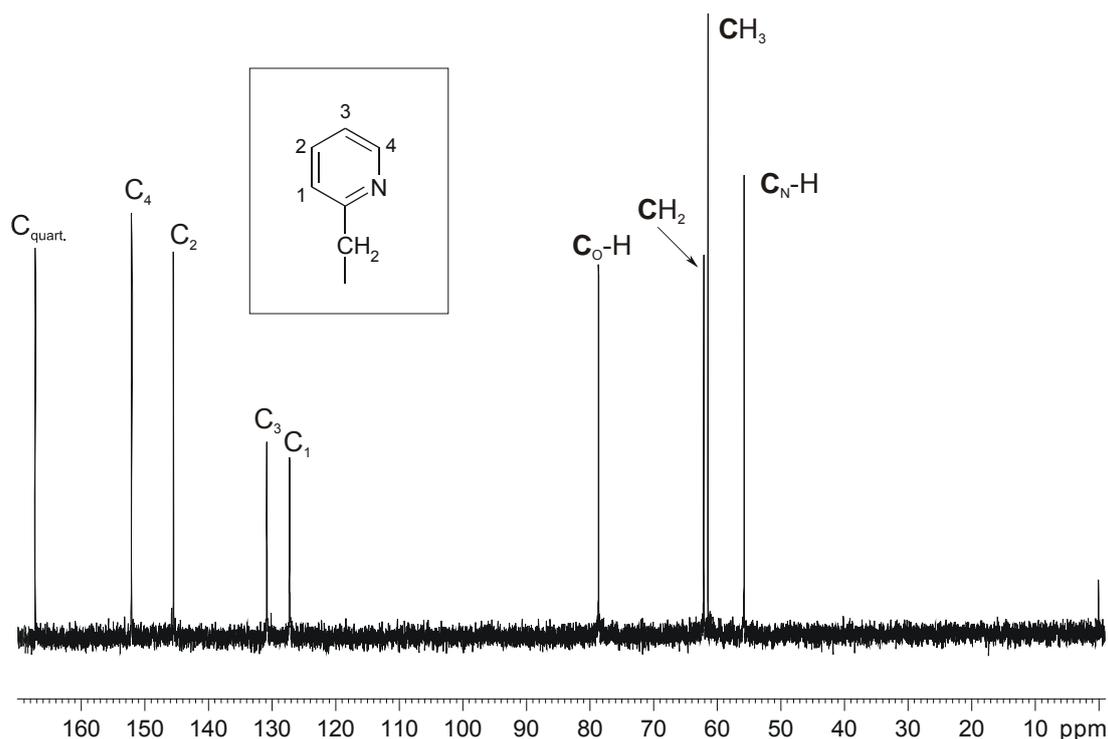


Abbildung 89: ^{13}C -Spektrum von Co(tpmca) bei $\text{pH}^*=9$

Das ^1H -NMR Spektrum des Komplexes bei $\text{pH}^*=9$ ist in Abbildung 90 dargestellt. Man erkennt das charakteristische AB-System der diastereotopen CH_2 -Protonen.

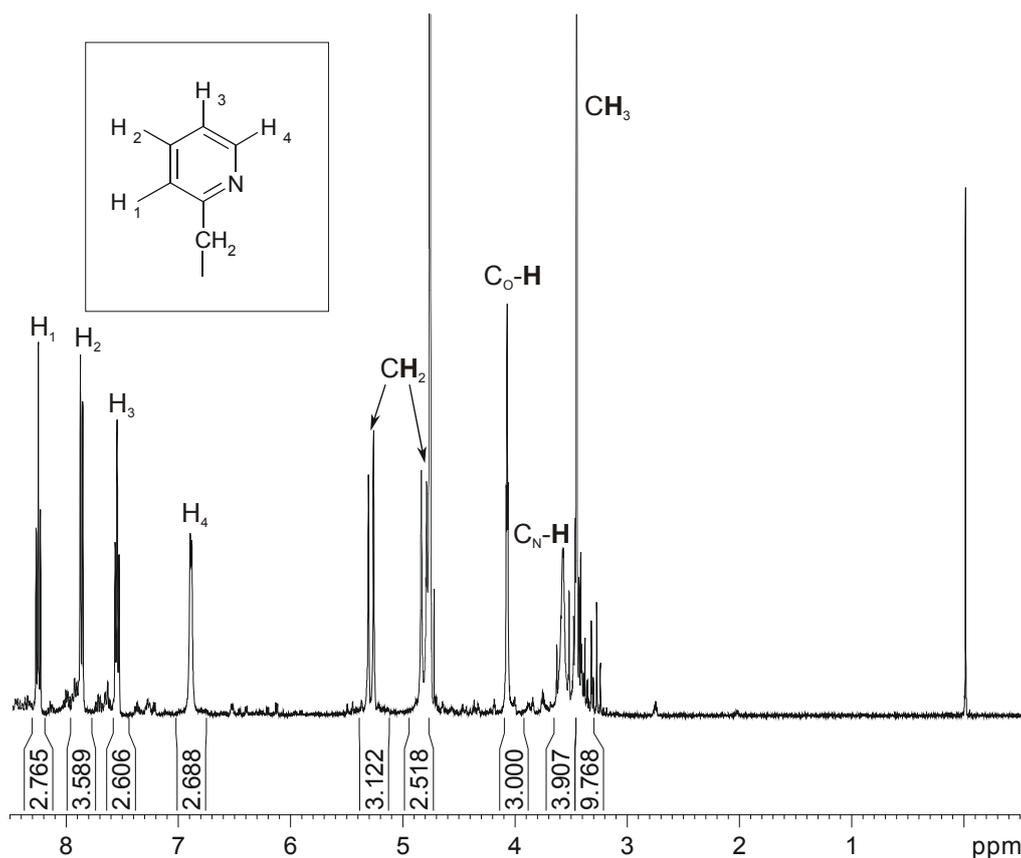


Abbildung 90: ^1H -NMR Spektrum von Co(tpmca) bei 300 K bei $\text{pH}^*=9$

Bei genauerer Betrachtung der ^1H - und ^{13}C -Spektren fallen einige Besonderheiten auf: Vor allem im ^1H -NMR Spektrum sind einige kleinere Peaks erkennbar, die entweder auf verschiedene Isomere oder einen Zerfall des Komplexes hindeuten. Weiterhin sind die Resonanzen der $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ und $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Gruppen im Vergleich zu den Spektren der Gallium- und Zinkkomplexe vertauscht. Die Wasserstoffatome in der Nähe der an der Komplexbildung beteiligten sekundären Aminfunktionen erscheinen bei höherem Feld als die Protonen in der Nachbarschaft zur Methoxygruppe.

Die chemische Verschiebung wird dabei von drei Faktoren beeinflusst: von der dreifach positiven Ladung des Kobalt(III)-Ions, die dazu führt, dass die $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Protonen in der Nähe des koordinierenden Stickstoffatoms zu tieferem Feld verschoben werden, der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Stickstoff, die die Protonen in der Nähe des Sauerstoffatoms bei höheren ppm Werten erscheinen lässt und von einem Anisotropieeffekt, der dazu führt, dass äquatoriale Protonen zu tieferem Feld verschoben sind als axiale.^[77] Beim Kobaltkomplex scheint der Anisotropieeffekt zu überwiegen und so erscheint das Signal der $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ Protonen bei tieferem Feld.

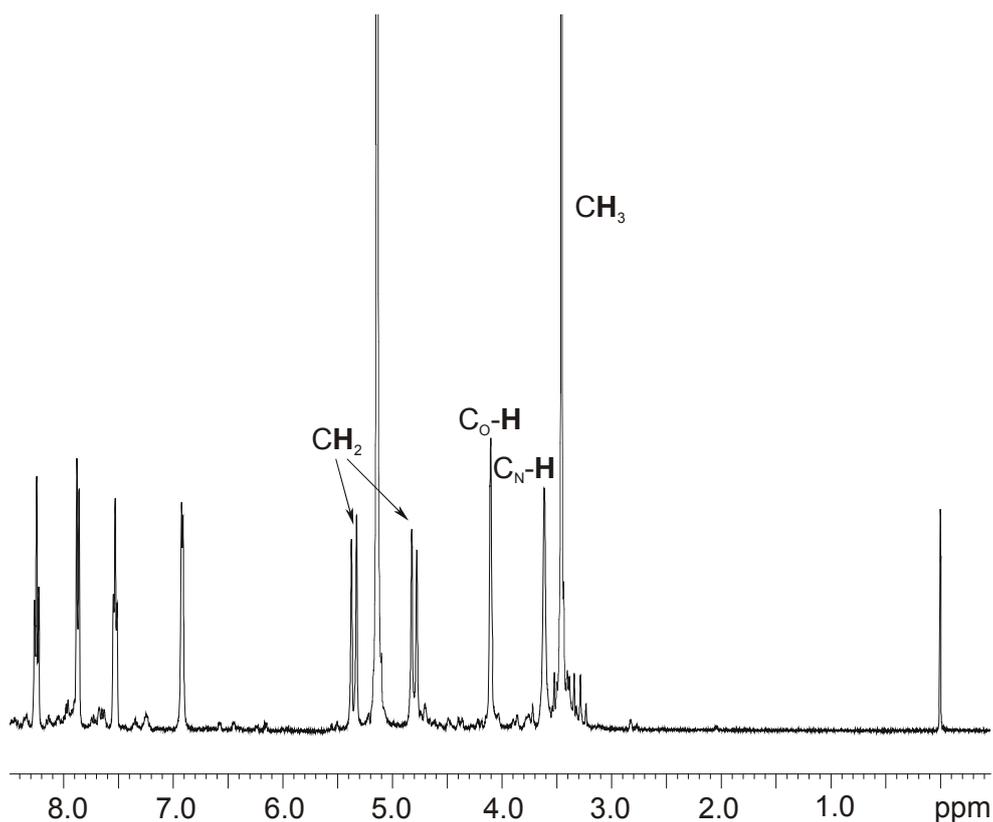


Abbildung 91: ^1H -NMR Spektrum von $\text{Co}(\text{tpmca})$ bei 273 K bei $\text{pH}^*=9$

Weiterhin beobachtet man eine Verbreiterung des Signals der $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Protonen während das Triplet der $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ Wasserstoffatome scharf erscheint. Oft deuten solche Signalverbreiterungen auf eine Dynamik des Cyclohexanringes hin. Diese sollte bei einer Bindung an ein Metall jedoch stark eingeschränkt sein. Eine Tieftemperaturmessung (Abbildung 91) zeigte, dass eine Temperaturabhängigkeit der Signalbreite besteht. Eine Erklärung dieses Phänomens konnte noch nicht gefunden werden.

Um das Verhalten des Komplexes in Lösung genauer zu untersuchen, wurde eine NMR-Titration im pH^* -Bereich von 1.3 bis 12.6 durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass ab einem pH^* von ca. 10 eine merkliche Zersetzung des Komplexes eintritt (Abbildung 92). Man beobachtet die Entstehung von zwei Signalen bei ca. 10 ppm und 13 ppm, die auf die Hydrolyse des Komplexes hindeuten, aber nicht genauer zugeordnet werden konnten. Eine erneute Messung der Probe mit pH^* 12.6 nach zwei Wochen zeigte, dass der Komplex fast komplett zerfallen war und sich ein Produktgemisch gebildet hat, das ohne vorhergehende Trennung nicht charakterisiert werden konnte.

Somit erhärtet sich die Theorie eines baseninduzierten Zerfalls, wie er schon anhand der CV-Messung vermutet wurde.

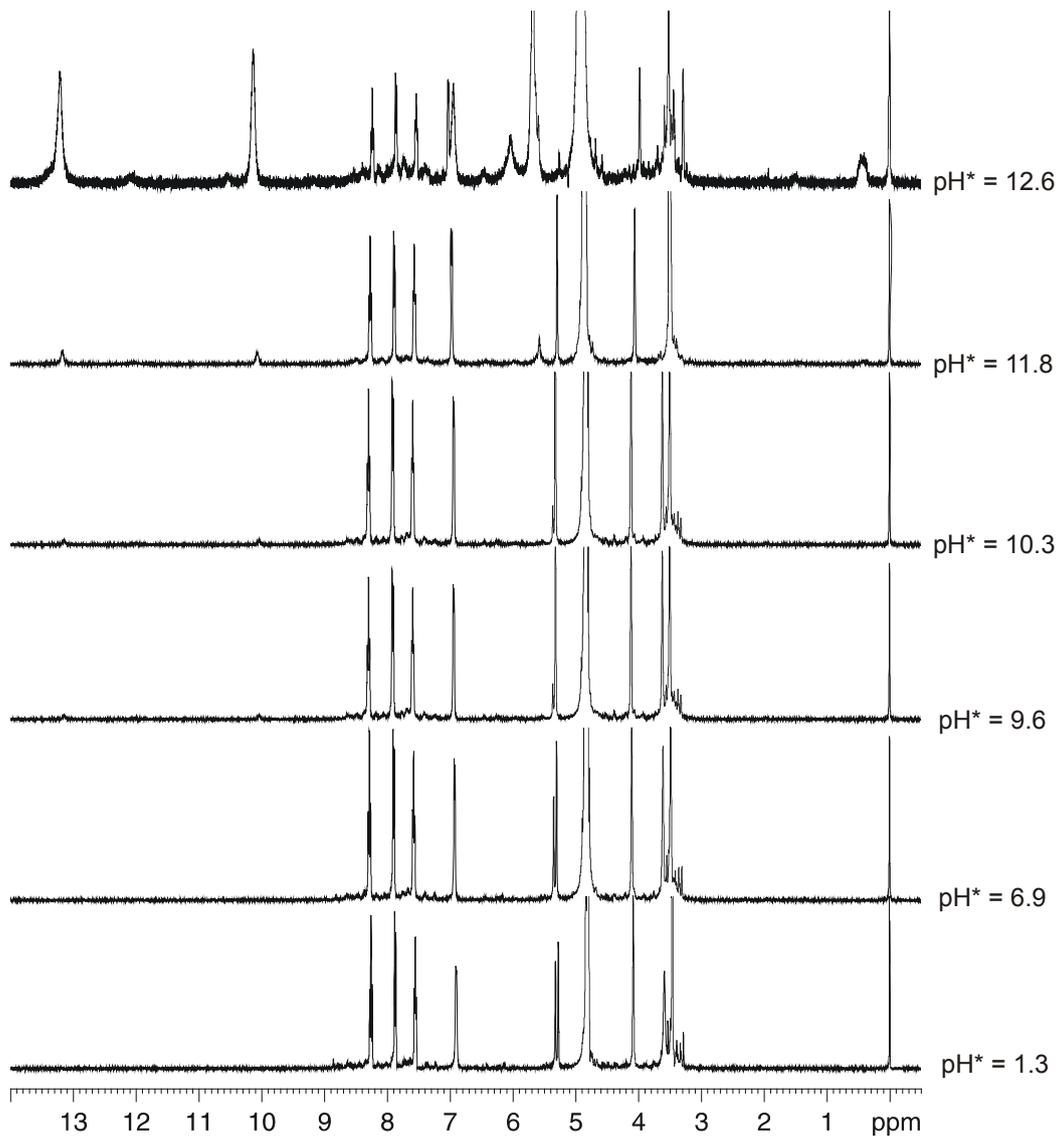


Abbildung 92: NMR-Titration von Co(tpmca) in D₂O. Die Protonen der CH₂-Gruppe liegen teilweise verdeckt unter dem Wasserpeak.

3.6.5 Baseninduzierte oxidative Dehydrogenierung von Co(tpmca)

3.6.5.1 Co(tpmca)Cl₃ in 1 M KOH

Zur Untersuchung des baseninduzierten Zerfalls von Co(tpmca)Cl₃ wurden 3 Gramm des Komplexes in wenigen Millilitern Wasser gelöst, wobei sich eine gelborange Lösung bildete. Hierzu wurden 500 ml 1 molare KOH Lösung gegeben, wobei sich eine spontane Farbveränderung nach blauviolett beobachten ließ. Die Mischung wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und es bildete sich eine schwarzbraune Suspension. Diese wurde filtriert, mit HCl auf pH 7 eingestellt und auf eine Kationentauschersäule gegeben, um im ersten Schritt die anfallenden Salze abzutrennen. Der schwarze Rückstand konnte nicht eindeutig charakterisiert werden. Die anschließende Auftrennung erfolgte durch eine Kombination aus Kationentauscher- und Sephadex-SP25-Chromatographie.^[110] Als Elutionsmittel für die Sephadex-Chromatographie wurden Natriumcitratlösungen mit pH=9 verwendet. Es blieben bei allen Trennversuchen Rückstände auf der Säule zurück und man beobachtete deutliche Farbveränderungen während der Trennung, so dass anzunehmen ist, dass durch pH-Veränderungen während des Säulens die entstandenen Verbindungen weiter zerfallen und somit die Aufarbeitung erheblich erschwert wird.

Es muss klar gesagt werden, dass für die Reinigung keine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben werden kann, da die Reaktionen nicht reproduzierbar ablaufen und die chromatographischen Trennungen bei jedem Versuch anders abliefen. Die im folgenden angegebenen Fraktionen sind somit nur relativ grobe Hinweise und sollten nicht als verbindlich angesehen werden. Tatsache ist auch, dass von den eingesetzten 3 Gramm an Komplex nur wenige Milligramm an Produkt rein isoliert werden konnten.

3.6.5.2 Oxidation des Liganden im Co(tpmca)-Komplex

Das auffallendste Merkmal der ¹H-NMR Spektren im basischen Milieu ist das Verschwinden des AB-Systems der diastereotopen CH₂-Protonen. Es war somit anzunehmen, dass an dieser Stelle eine Reaktion stattfinden sollte. J. Sander beobachtete beim Fe(pmaci)³⁺-Komplex die Oxidation einer CH₂-Gruppe des koordinierten Liganden zum Imin unter gleichzeitiger Reduktion des Fe(III) Zentralions zu Fe(II).^[17]

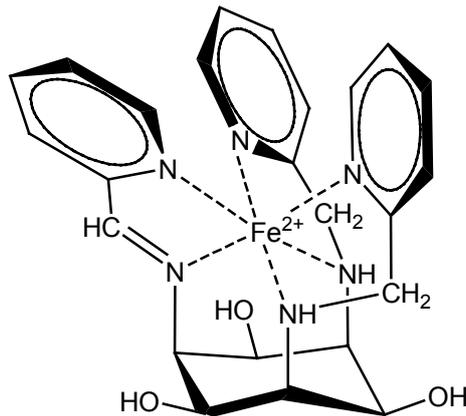


Abbildung 93: Der $[\text{Fe}(\text{bpmapmici})](\text{NO}_3)_2$ Komplex

Der entstandene Fe(II)-Komplex (Abbildung 93) autoxidierter nach einiger Zeit wieder zu einem Fe(III)-Komplex, der neu entstandene Ligand bpmapmici konnte nicht isoliert werden. Eine solche oxidative Dehydrogenierung wäre auch für den Co(tpmca)-Komplex denkbar. Für die NMR-Spektren der entstandenen Imin-Komplexe im Co(tpmca)-System hätte dies folgende Konsequenzen:

- Eine Oxidation einer CH_2 -Gruppe führt zum Verschwinden des charakteristischen AB-Systems unter gleichzeitiger Generierung eines tieffeldverschobenen Singulets für die entstandene Iminfunktion (Abb. 94).

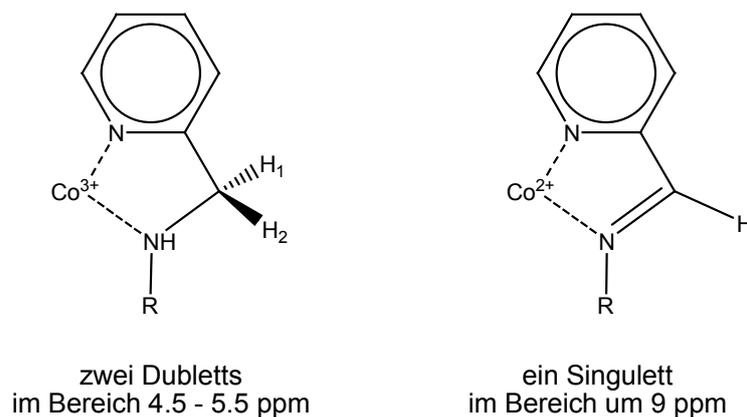


Abbildung 94: Erwartete Signalverschiebung und Aufspaltung bei der Iminbildung

Gleichzeitig erwartet man für die Integration der Signale im Falle einer Oxidation zum Imin ein Proton weniger pro Pyridinrest.

- Werden alle drei Aminfunktionen des Komplexes oxidiert, so bleibt die dreizählige Achse erhalten und man erwartet die gleiche Anzahl an Signalen wie

beim Co(tpmca)-Komplex. Wird aber nur eine oder zwei der Aminfunktionen oxidiert, so wird die Symmetrie zu C_1 erniedrigt, was eine Verdreifachung der Signale zur Folge hat (Abb. 95).

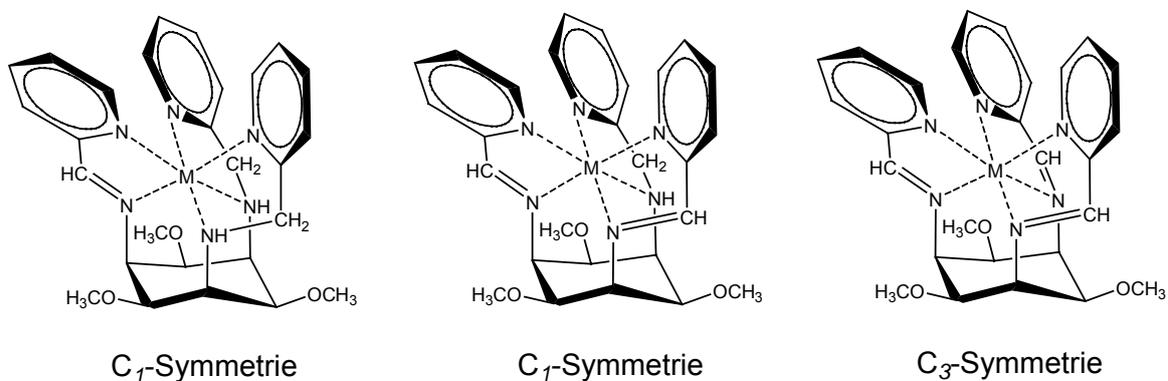


Abbildung 95: Symmetrien der Imin Komplexe

3.6.5.3 Oxidation zu Imin- und Amidfunktionen

Definierte Produkte der baseninduzierten oxidativen Dehydrogenierung konnten durch Trennung mit 0.2 molarer Citratlösung auf einer Sephadexsäule erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist in Abbildung 96 dargestellt. Man erkennt eine Verdreifachung der Signalanzahl im Vergleich zum ursprünglichen Co(tpmca)-Komplex.

Für den tmca-Grundkörper erhält man folgende Resonanzen: Drei Singulett-Signale für die CH_3 -Gruppen, jeweils drei Triplets für die Wasserstoffatome $\text{C}_\text{O}-\text{H}$ in der Nähe der Methoxygruppe sowie drei Triplett-Signale für die $\text{C}_\text{N}-\text{H}$ Protonen in der Nachbarschaft zum Stickstoffdonor. Für die Aromatensignale beobachtet man die Ausbildung von vier Dreiergruppen mit der Intensität 1:1:1:1 und einer Gesamtintensität von 12, so dass davon ausgegangen werden kann, dass drei Pyridinreste im Molekül vorhanden sind.

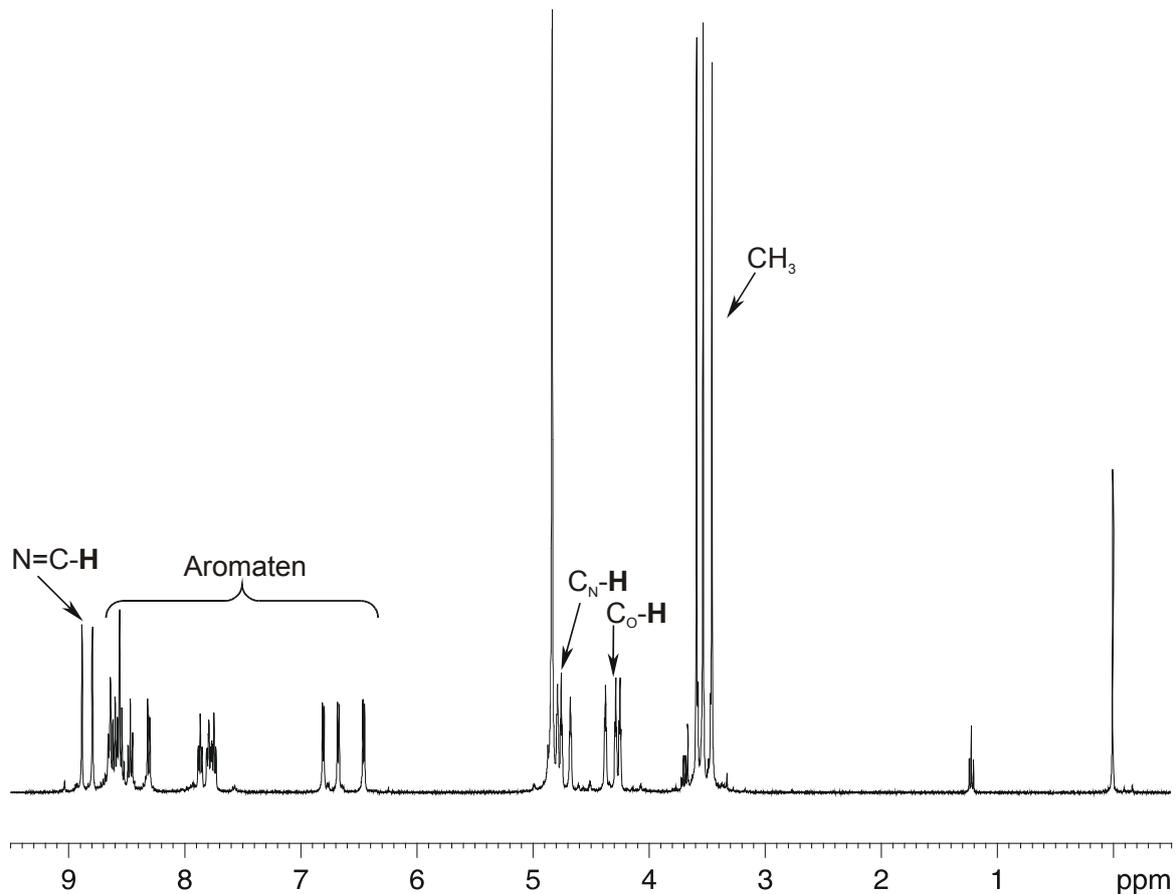


Abbildung 96: ^1H -NMR Spektrum in D_2O bei $\text{pH}^*=4$

Interessanterweise ist das charakteristische AB-System der diastereotopen CH_2 -Gruppen nicht mehr erkennbar. Stattdessen beobachtet man zwei tieffeldverschobene Singulett-Signale im Bereich von 8.8 bis 8.9 ppm, die durch die Ausbildung zweier Iminfunktionen erklärt werden können. Die Betrachtung des C-H-longrange Spektrums bestätigt diese Vermutung, da die beiden Singulett-Signale sowohl mit den $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Protonen des Cyclohexanringes, als auch mit aromatischen Protonen der Pyridinringe koppeln (Abbildung 97).

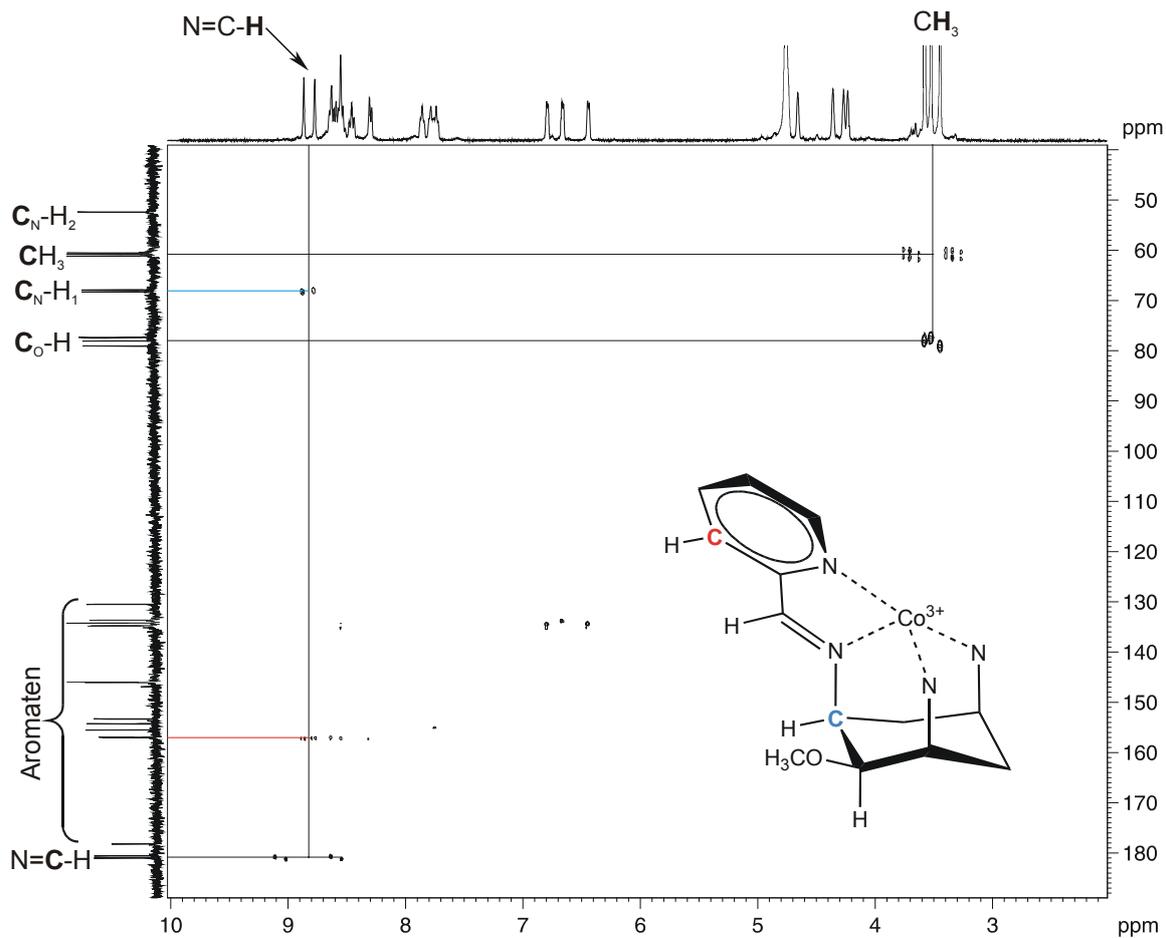


Abbildung 97: C-H longrange Spektrum in D₂O bei pH*=4

Tabelle 30: Wichtige Kopplungen im ¹³C-¹H-longrange-Spektrum in D₂O bei pH*=4

H ₃ C	→	C _O -H	³ J
H ₃ C	→	CH ₃	¹ J (Satelliten)
H ₂ C	→	CH ₂	¹ J (Satelliten)
H-C=N	→	C _{N1} -H	³ J
H-C=N	→	C _{aromat.}	³ J
H-C=N	→	C=N-H	¹ J (Satelliten)

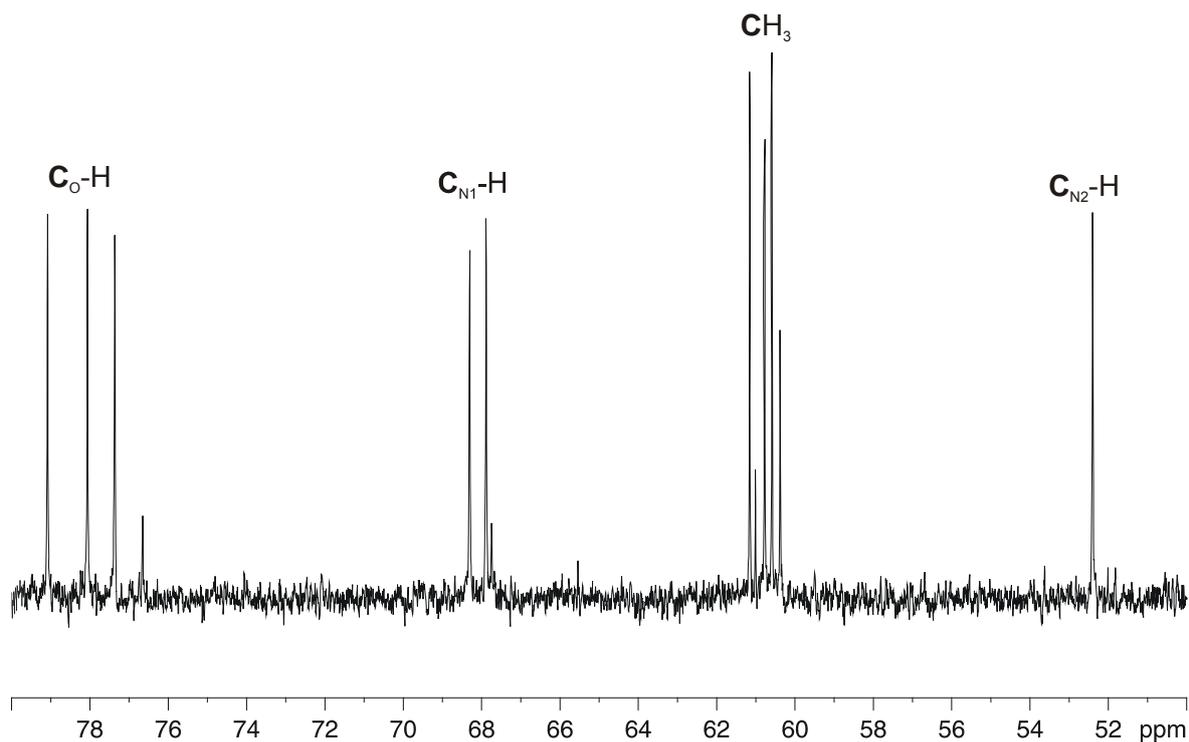


Abbildung 98: ^{13}C -Spektrum in D_2O

Unklar ist, was genau mit der dritten CH_2 -Gruppe passiert ist, da sowohl im ^1H -NMR- als auch im DEPT135-Spektrum keine Signale mehr zu beobachten sind.

Im ^{13}C -Spektrum in Abbildung 98 erkennt man zwei Sorten von Kohlenstoffsignalen aus dem Cyclohexanring: Die zwei Resonanzen $\text{C}_{\text{N}_1\text{-H}}$, die zu tieferen ppm Werten verschoben sind und den Kohlenstoffen in direkter Nachbarschaft zu den Iminfunktionen zugeordnet werden, sowie eine dritte Resonanz $\text{C}_{\text{N}_2\text{-H}}$, die im Bereich des unoxidierten $\text{Co}(\text{tpmca})$ -Komplexes liegt.

Prinzipiell sind zwei Möglichkeiten vorstellbar: entweder koordiniert ein durch Hydrolyse der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung entstandener Pyridinligand an das Kobalt oder es hat eine Oxidation der Iminbindung zum Amid stattgefunden (Abbildung 99).

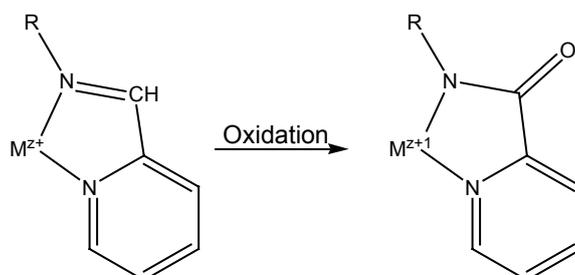


Abbildung 99: Oxidation der Iminbindung zum Amid

Solche Reaktionen sind literaturbekannt und auch bei diesem System möglich.^[85,90,113]

Diese Vermutung wird durch eine Kristallstruktur einer anderen Fraktion erhärtet, die zwar eine äußerst mäßige Datenqualität besitzt, jedoch zweifelsfrei eine Restelextronendichte um zwei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome erkennen lässt. Diese Restelextronendichte kann durch die Ausbildung zweier Amidfunktionen erklärt werden. Abbildung 100 zeigt die erhaltene Verbindung, die Sauerstoffatome der Amidfunktionen sind mit OA1 und OA2 gekennzeichnet.

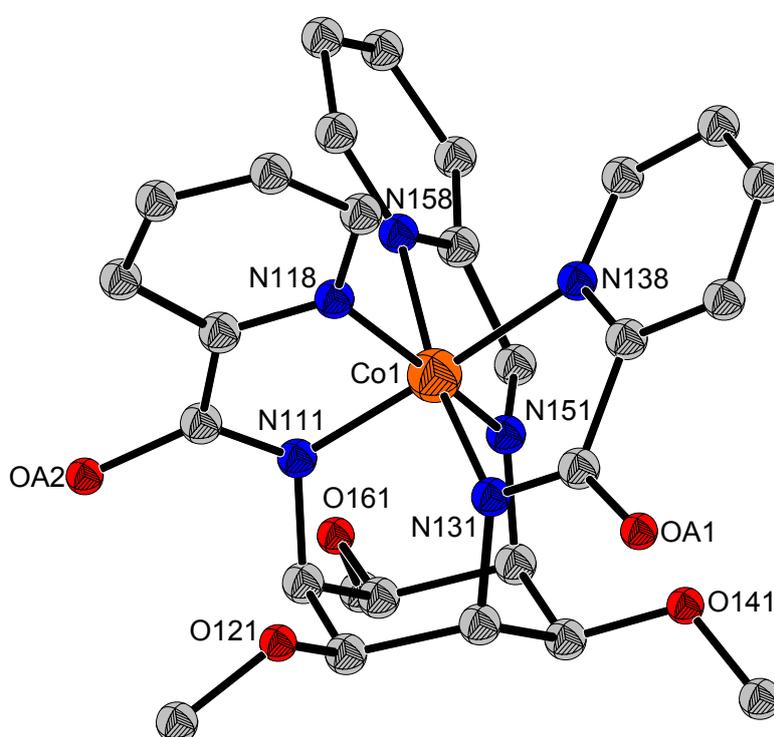


Abbildung 100: Darstellung der Struktur des Kobaltkomplexes mit dem Liganden all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1 -[(*E*)-(2-pyridylmethyliden)- N^3 - N^5 -bis-(2-pyridylcarboxyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin]. Die Wasserstoffatome sowie die $[ClO_4]^-$ Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Strukturen der beiden erhaltenen Verbindungen sind in Abbildung 101 dargestellt.

Die entstandenen Liganden sind all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1 -[(*E*)-(2-pyridylmethyliden)- N^3 - N^5 -bis-(2-pyridylcarboxyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin und all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1 -(2-pyridylcarboxyl)- N^3 - N^5 -bis-[(*E*)-2-pyridylmethyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin.

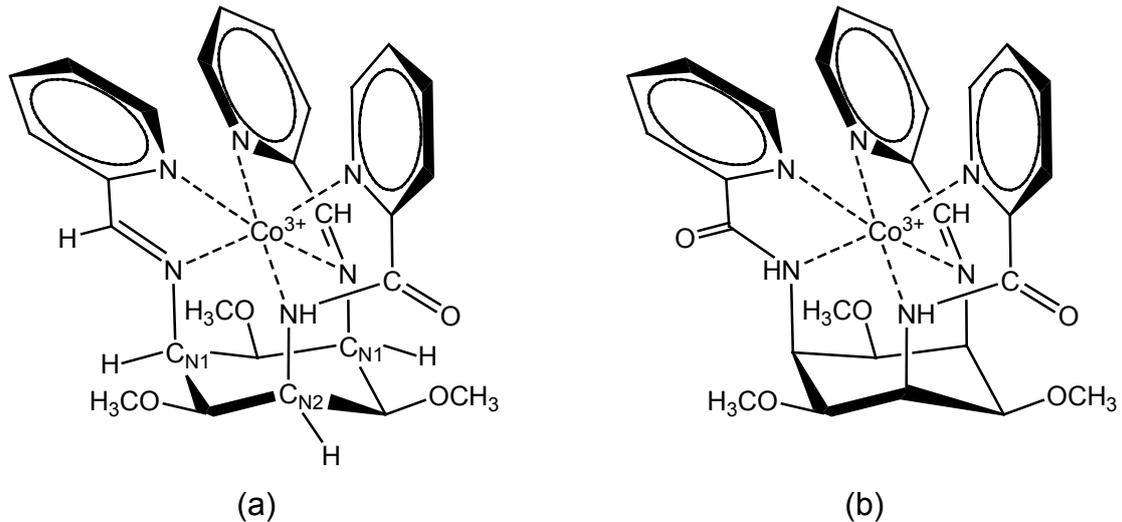


Abbildung 101: Strukturvorschlag der erhaltenen Kobaltkomplexe mit Amidfunktionen. Die Kohlenstoffe in direkter Nachbarschaft der beiden Iminfunktionen werden in Bild (a) mit C_{N1} , der Kohlenstoff neben dem sekundären Amin als C_{N2} bezeichnet (vgl. Abbildung 96). Die entstandenen Liganden sind all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1 -(2-pyridylcarbonyl)- N^{β} - N^{δ} -bis-[(*E*)-2-pyridyl-methyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin (a) und all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy- N^1 -[(*E*)-(2-pyridylmethyliden)- N^{β} - N^{δ} -bis-(2-pyridylcarbonyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin (b).

3.6.5.4 Diiminkomplex und Abspaltung eines Pyridylmethylrestes

Ein weiteres Produkt des baseninduzierten Zerfalls von Co(tpmca) konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

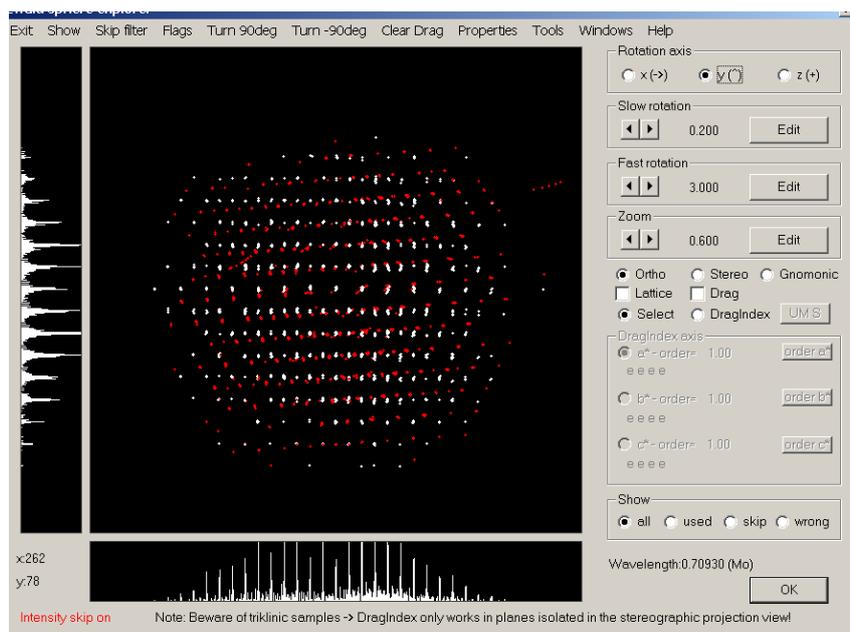


Abbildung 102: Verwachsung des Zwillingskristalls

95.1°. Die Verzerrung ist aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit um die C=N Doppelbindung stärker ausgeprägt als bei Co(tpmca).

Man erkennt, dass der Komplex ein Pyridylmethylrest abgespalten hat, was vermutlich auf die Hydrolyse einer Iminbindung zurückzuführen ist. Der entstandene Ligand ist all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy-*N*¹-*N*³-bis-[(*E*)-2-pyridylmethyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin.

Eine genauere Betrachtung der Co-N Bindungslängen zeigt, dass die Abstände der Iminstickstoffatome N31 und N51 zum Kobalt mit 1.906 bzw. 1.882 Å kürzer sind als der Co-N Abstand des primären Aminstickstoffatoms N11 mit 1.935 Å.

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände in [Å]

Co(1)-N(51)	1.882(9)	C(4)-C(5)	1.504(17)
Co(1)-N(31)	1.906(9)	C(54)-C(55)	1.401(19)
Co(1)-N(11)	1.935(8)	C(52)-C(53)	1.452(18)
Co(1)-N(58)	1.953(8)	Co(1)-Cl(1)	2.255(3)
Co(1)-N(38)	1.958(8)	C(4)-O(41)	1.409(14)

Die Abstände der Pyridinstickstoffatome N38 und N58 sind mit 1.958 und 1.953 Å nochmals größer. Die Co-Cl Bindung hat eine Länge von 2.255 Å und liegt somit im erwarteten Bereich. Die Abstände der triaxialen Stickstoffdonoren betragen durchschnittlich 2.69 Å. Somit erfährt der Cyclohexanring eine geringere Aufweitung als im vergleichbaren Co(tpmca)-Komplex.

Von einer weiteren Sephadexfraktion konnten Kristalle erhalten und röntgenographisch vermessen werden, allerdings war auch hier die Qualität eher mäßig. Anhand der Struktur kann jedoch eindeutig gezeigt werden, dass ein Komplex vorliegt, der einen Pyridylmethylrest verloren hat, jedoch nur eine der beiden restlichen Bindungen als Imin vorliegt (C15-N14) und die andere als Amin verbleibt (C23-N22). Der entstandene Ligand ist all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy-*N*¹-(2-pyridylmethyl)-*N*³-[(*E*)-2-pyridylmethyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin (Abbildung 104).

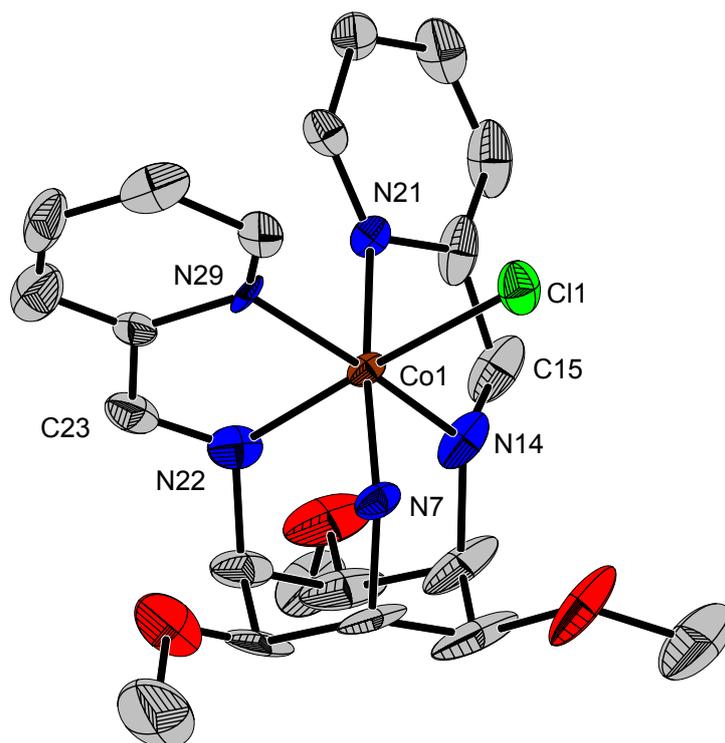


Abbildung 104: ORTEP-Darstellung des Kobaltkomplexes mit dem Liganden all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy-*N*¹-(2-pyridylmethyl)-*N*³-[(*E*)-2-pyridylmethyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die [ClO₄] Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Hydrolyse von Iminkomplexen wurde in der Literatur schon häufig beschrieben. Als Gründe hierfür werden sterische Spannungen des Liganden bei der Komplexbindung sowie metallkatalysierte Hydrolysereaktionen genannt.^[81,82,83] Beide Reaktionen sind prinzipiell auch bei diesem System denkbar. Geht man davon aus, dass zur Oxidation der Aminbindung im Komplex das low-spin Co(III) Metallzentrum zum high-spin Co(II) reduziert wird, so führt der größere Ionenradius des Co(II)-Ions^a sowie dessen starke Jahn-Teller-Verzerrung aufgrund der d⁷-Elektronenkonfiguration unweigerlich zu einer Erhöhung der Spannungsenergie im Komplex.^[50,64] Diese destabilisierenden Effekte können durch die Abspaltung eines Pyridylmethylrestes verringert werden. Auch eine anschließende Autoxidation des Co(II) zum Co(III) führt zu einer Herabsetzung der sterischen Spannungen im Komplex. Geht man weiterhin davon aus, dass der zwischenzeitlich gebildete Co(II)-Komplex thermodynamisch weniger stabil und kinetisch weniger inert ist, so ist es durchaus denkbar, dass er

^a 88.5 pm im Vergleich zu 68.5 pm beim Co(III) low-spin

hydrolysiert und sich freies Co(II) bilden kann, was seinerseits eine katalytische Auswirkung auf die Zersetzung der Komplexe haben kann.^[81]

3.6.5.5 Abspaltung eines zweiten Pyridylmethylrestes

Als weiteres Reaktionsprodukt konnte ein Komplex NMR-spektrometrisch charakterisiert werden, der mit 6M HCl von der Kationentauschersäule eluiert wurde. Es muss sich hierbei also um eine hochgeladene Verbindung handeln. Abbildung 105 zeigt das ¹H-NMR Spektrum der erhaltenen Fraktion in D₂O.

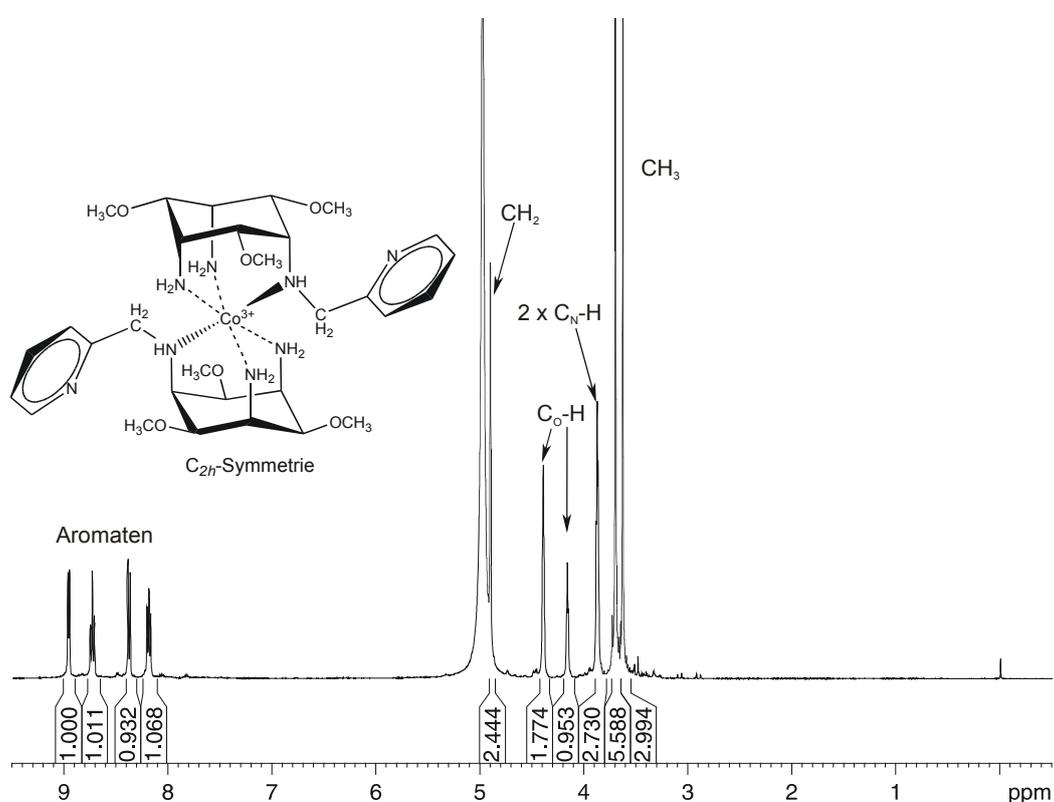


Abbildung 105: ¹H-NMR Spektrum bei neutralem pH* in D₂O. Die Signale der beiden C_N-H Gruppen erscheinen isochron.

Man erkennt zwei Singulettensignale der CH₃-Gruppen sowie vier Triplets aus dem Cyclohexanring im Verhältnis 1:2:2:1, was auf eine Spiegelebene durch den Cyclohexanring hindeutet. Weiterhin zeigt das Verhältnis der Intensitäten der aromatischen Pyridinsignale zu den Intensitäten der Cyclohexan- als auch zu den Methoxygruppensignalen, dass nur ein Pyridinrest pro Cyclohexanring vorhanden ist. Die vorgeschlagene Struktur in Abbildung 105 zeigt einen 1:2 Komplex mit C_{2h}-Symmetrie, wobei die Pyridinstickstoffdonoren vermutlich nicht an das Metall

koordinieren. Der entstandene Ligand ist all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy-*N*¹-(2-pyridylmethyl)-1,3,5-cyclohexantriamin.

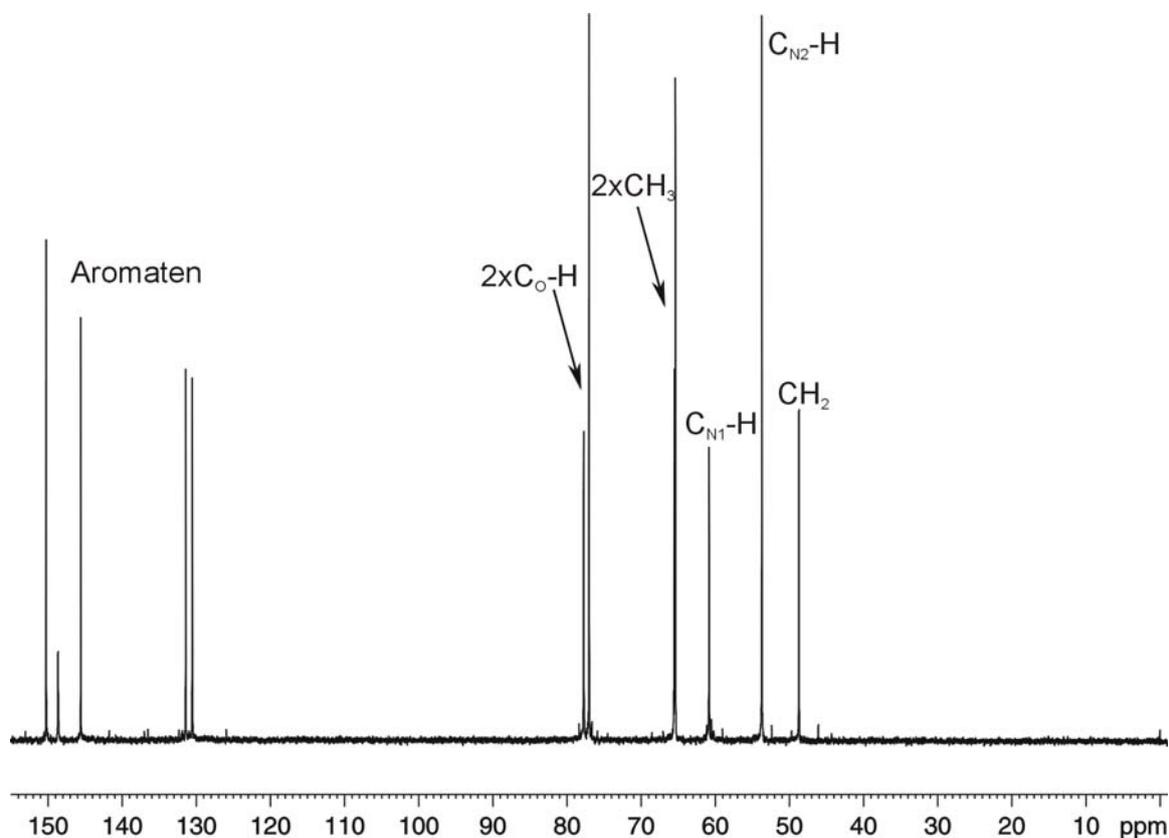


Abbildung 106: ^{13}C -NMR Spektrum bei neutralem pH* in D_2O

Das ^{13}C -Spektrum in Abbildung 106 zeigt die für eine C_{2h} -Symmetrie zu erwartenden 12 Signale: fünf im Aromatenbereich, jeweils zwei für die $\text{C}_\text{O}-\text{H}$ und die $\text{C}_\text{N}-\text{H}$ Kohlenstoffe, zwei Signale für die CH_3 -Gruppen sowie ein Signal für den CH_2 -Kohlenstoff. Im C-H longrange Spektrum in Abbildung 107 erkennt man eine 3J -Kopplung der CH_2 -Gruppe in den Aromatenbereich sowie eine 2J -Kopplung zum quartären C-Atom des Pyridinringes. Aufgrund der Symmetrie des Komplexes gibt es zwei Arten von $\text{C}_\text{N}-\text{H}$ Protonen: Zwei in direkter Nachbarschaft zu den beiden primären Aminfunktionen ($\text{C}_{\text{N}2}-\text{H}$) und ein Proton neben der sekundären Amingruppe, die auch den Pyridylmethylarm trägt ($\text{C}_{\text{N}1}-\text{H}$). Dementsprechend koppelt die CH_2 -Gruppe nur mit einer Sorte der $\text{C}_\text{N}-\text{H}$ Protonen (3J -Kopplung zu $\text{C}_{\text{N}1}-\text{H}$), während eine Kopplung zu den anderen ($\text{C}_{\text{N}2}-\text{H}$) im Spektrum nicht auftritt (rot markiert).

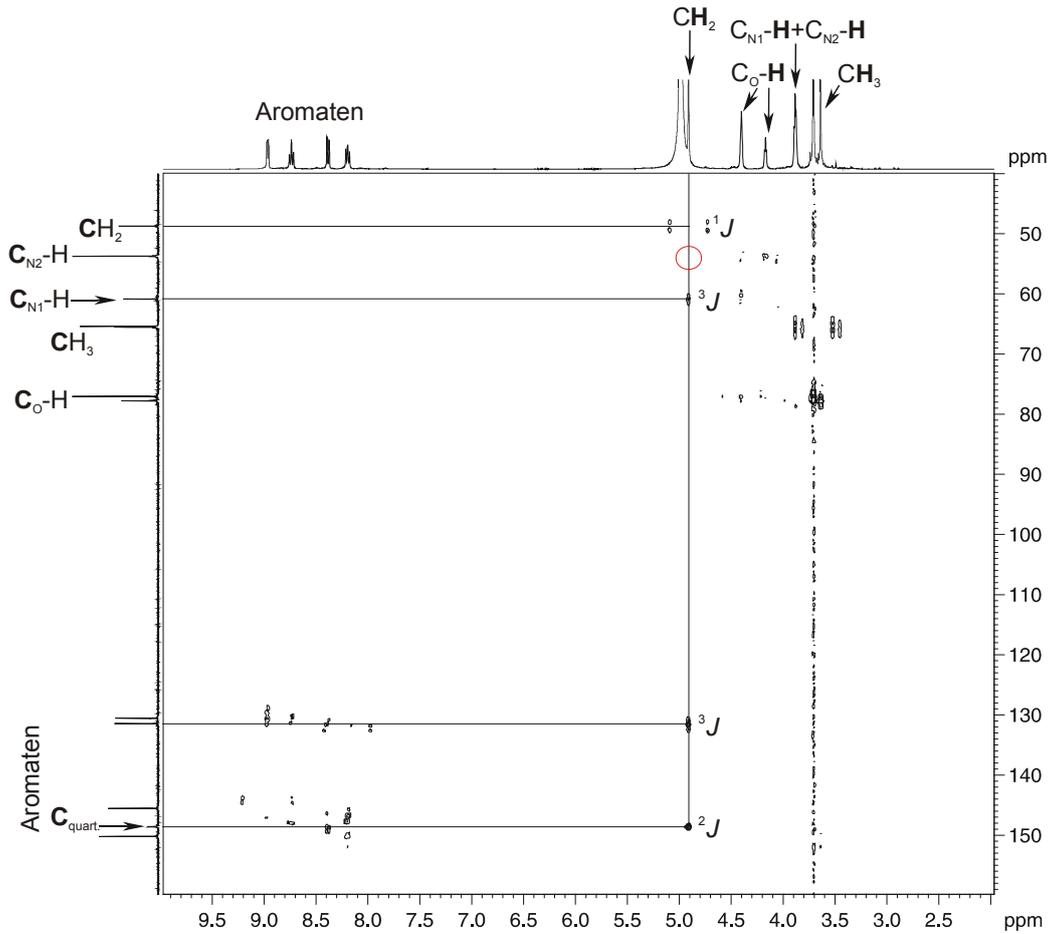


Abbildung 107: C-H longrange Spektrum bei neutralem pH* in D₂O

Somit kann im ¹³C-Spektrum das Signal bei 61.0 ppm der C_{N1}-H Gruppe in der Nähe der sekundären Aminfunktion zugeordnet werden. Im ¹H-NMR Spektrum können die Signale nicht unterschieden werden, da sie isochron erscheinen.

Tabelle 32: Wichtige Kopplungen im C-H-longrange Spektrum in D₂O

H ₃ C	→	C _O -H	³ J
H ₃ C	→	CH ₃	¹ J (Satelliten)
H ₂ C	→	CH ₂	¹ J (Satelliten)
H ₂ C	→	C _{N1} -H	³ J
H ₂ C	→	C _{aromat.}	³ J
H ₂ C	→	C _{quart.}	² J
H-C _O	→	C _O -H	¹ J (Satelliten)
H-C _O	→	C _O -H	³ J
H-C _O	→	C _N -H	² J

UV/Vis spektroskopische Untersuchungen zeigen zwei Banden bei 300 und 480 nm, was auf eine N6-Koordination des Metallzentrums schließen lässt. Bei einem aus diesem Spektrum ebenfalls ableitbaren 1:1 Komplex wäre der Verlust an Ligandenfeldstabilisierungsenergie sehr groß. Die freien Koordinationsstellen am Co(III) wären vermutlich von nach der spektrochemischen Reihe wesentlich schwächeren Liganden wie Chlorid oder Wasser besetzt, was sich in einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich äußern sollte. Es ist zu vermuten, dass der 1:1 Komplex zum 1:2 Komplex und freiem Co^{2+} reagiert.

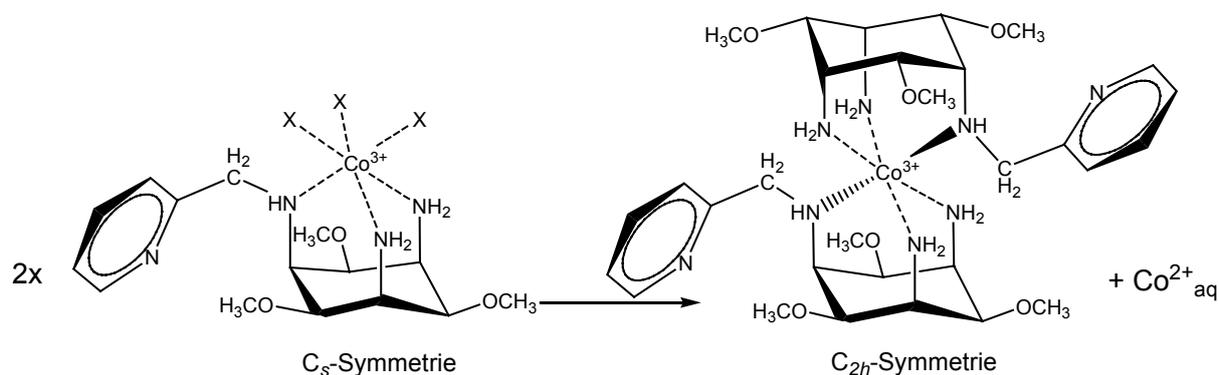


Abbildung 108: Bildung des 1:2 Komplexes

3.6.5.6 Abspaltung des letzten Pyridylmethylrestes: Der Komplex $\text{Co}(\text{tmca})_2$

Die letzte Verbindung, die durch Sephadex- und Kationenaustauscherchromatographie abgetrennt wurde, ist der bereits von M. Weber bekannte $\text{Co}(\text{tmca})_2$ Komplex, der mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden konnte.^[29] Abbildung 109 zeigt das ^1H -NMR- sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung.

Man erkennt aufgrund der D_{3d} -Symmetrie des Komplexes vier Signale im ^1H -NMR für die Protonen NH_2 , $\text{C}_\text{O}\text{-H}$, $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ und CH_3 im Verhältnis 2:1:1:3, sowie drei Signale der Kohlenstoffe $\text{C}_\text{O}\text{-H}$, $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ und CH_3 im ^{13}C -Spektrum. Die genaue Zuordnung der Resonanzen erfolgte mittels C-H-COSY und C-H longrange Spektren. Auch hier ist das Signal der $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Protonen leicht verbreitert, ähnlich wie es schon beim $\text{Co}(\text{tpmca})$ -Komplex beobachtet werden konnte.

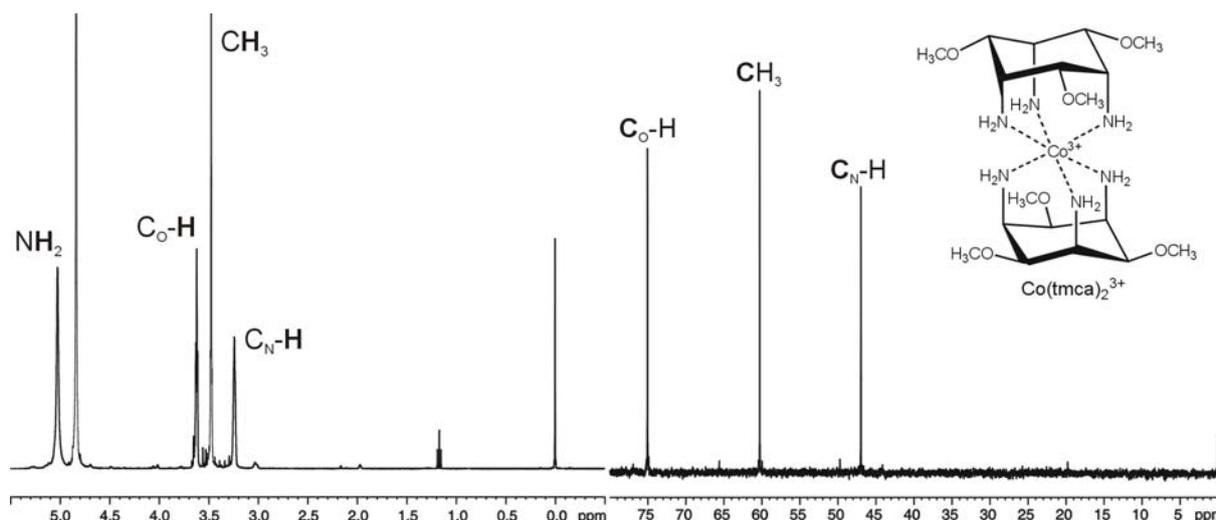


Abbildung 109: NMR-Spektren von $\text{Co}(\text{tmca})_2$ in D_2O

Im basischen Milieu erfolgt somit ausgehend vom $\text{Co}(\text{tpmca})$ -Komplex die sukzessive Abspaltung aller drei Pyridylmethylgruppen. Es wurden noch weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen mit verschiedenen Fraktionen durchgeführt, wobei es jedoch nicht gelang, eine eindeutige Charakterisierung vorzunehmen.

3.6.6 Der $\text{Co}(\text{tpmci})$ -Komplex

Aufgrund der im basischen Milieu gebildeten Iminkomplexe von tpmca mit Kobalt war es interessant festzustellen, ob der Ligand tpmci mit $\text{Co}(\text{III})$ einen stabilen Komplex bilden kann oder ob auch hier eine Hydrolyse beobachtet wird.

3.6.6.1 Struktur von $\text{Co}(\text{tpmci})$ im Festkörper

Durch langsames Abkühlen einer wässrigen Lösung von CoCl_2 , einigen Milligramm NaClO_4 und tpmci konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Abbildung 111 zeigt die Struktur des $\text{Co}(\text{tpmci})$ -Komplexes, bei der man eine oktaedrische Koordination des $\text{Co}(\text{III})$ -Ions erkennen kann. Der Komplex kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P3(1)2$.

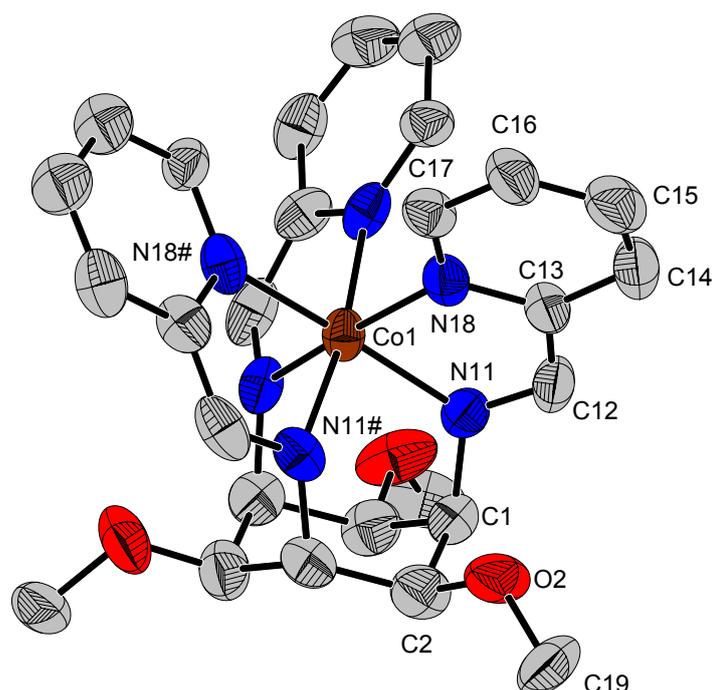


Abbildung 110: ORTEP-Darstellung von $\text{Co}(\text{tpmci})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sowie die $[\text{ClO}_4]^-$ Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Kristalle waren an der Luft nicht stabil und man beobachtete nach einigen Wochen den kompletten Zerfall des Komplexes. Tabelle 33 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkel, wobei alle Werte bis auf die relativ lange C=N Bindung mit 1.324 Å im erwarteten Bereich liegen.

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

Co(1)-N(11)	1.913(6)
Co(1)-N(18)	1.966(6)
C(13)-N(18)	1.348(9)
N(11)-C(12)	1.324(10)
O(2)-C(2)	1.401(10)
N(11)-Co(1)-N(18)	83.4(3)
N(11)-Co(1)-N(18)#	171.2(2)
N(11)#-Co(1)-N(18)	95.7(2)

Der Abstand der triaxial positionierten Stickstoffatome (N11) im Cyclohexanring beträgt 2.71 Å, so dass im Vergleich zu $\text{Co}(\text{tpmca})$ (2.83 Å) eine geringere

Aufweitung des Sessels vorliegt. Auffallend ist die stärkere Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders mit einem Twistwinkel von 49° im Vergleich zum $\text{Co}(\text{tpmca})$ -Komplex mit 57° . Das bedeutet, dass der Ligand zwar ausreichend flexibel für eine oktaedrische Koordination ist, es jedoch zu einer signifikanten Verzerrung kommt. Dies zeigt sich sowohl an den *cis* N-Co-N Winkeln, die im Bereich von 83.4° bis 95.7° liegen, als auch am *trans* N-Co-N Winkel, der 171.2° beträgt.

3.6.6.2 Struktur von $\text{Co}(\text{tpmci})$ in Lösung

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Co}(\text{tpmci})$ ist in Abbildung 111 dargestellt.

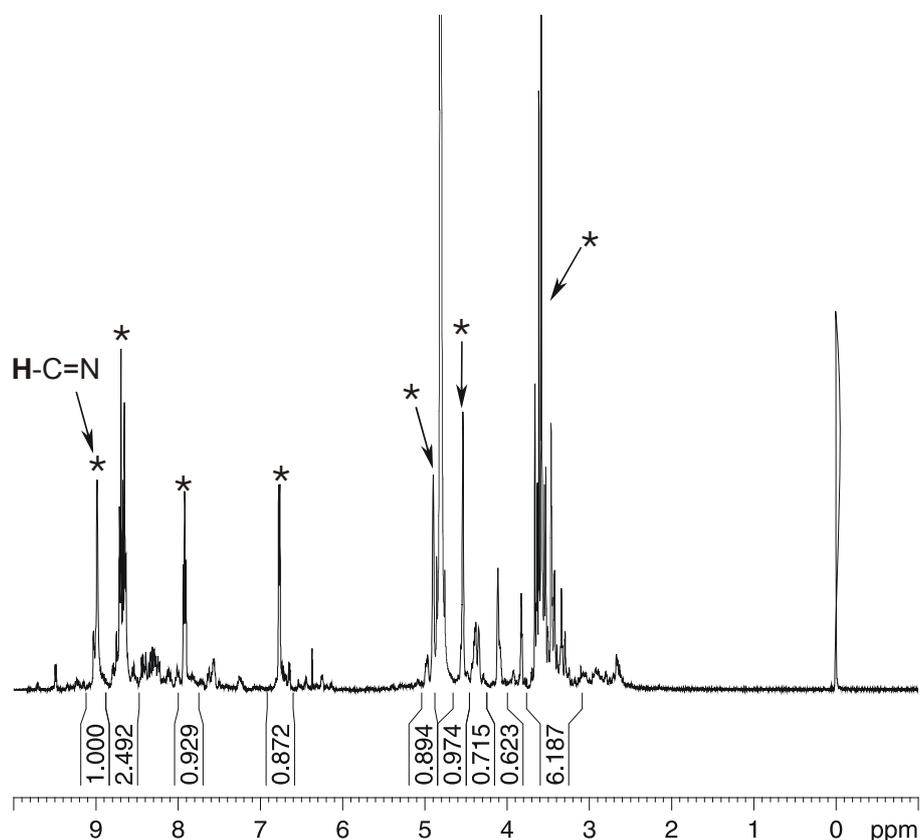


Abbildung 111: ^1H -NMR Spektrum von $\text{Co}(\text{tpmci})$. Die Resonanzen des $\text{Co}(\text{tpmci})$ Komplexes sind im Spektrum durch Sterne gekennzeichnet.

Man erkennt neben den acht Signalen des Komplexes (C_3 -Symmetrie) einige zusätzliche Peaks, die auf eine Hydrolyse des Komplexes in Lösung hindeuten. Charakteristisch für das Spektrum ist das Singulettsignal des Iminprotons, das im Vergleich zum freien Liganden (Signal bei 8.35 ppm) durch die direkte Nähe zum

positiv geladenen Co^{3+} einen Tieffeldshift zu 8.99 ppm erfährt. Eines der aromatischen Signale ist zu höherem Feld verschoben und erscheint bei 6.77 ppm. Eine genaue Zuordnung der Signale war aufgrund der auftretenden Hydrolyse des Komplexes nicht möglich. Die Intensitätsverteilung der Signale entspricht den für eine C_3 -Symmetrie zu erwartenden Werten (Tabelle 34).

Tabelle 34: Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $\text{Co}(\text{tpmci})$

Signal	Intensität	chem. Verschiebung [ppm]
H-C=N	1	8.99
4 x H-C _{aromat.}	1:1:1:1	8.64-8.71; 7.92; 6.77
2 x H-C _{Cyclohexan}	1:1	4.89; 4.54
H ₃ C	nicht bestimmbar	3.58

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit mit dem Spektrum einer Fraktion des baseninduzierten Zerfalls von $\text{Co}(\text{tpmca})$, die bisher noch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte (Abbildung 112).

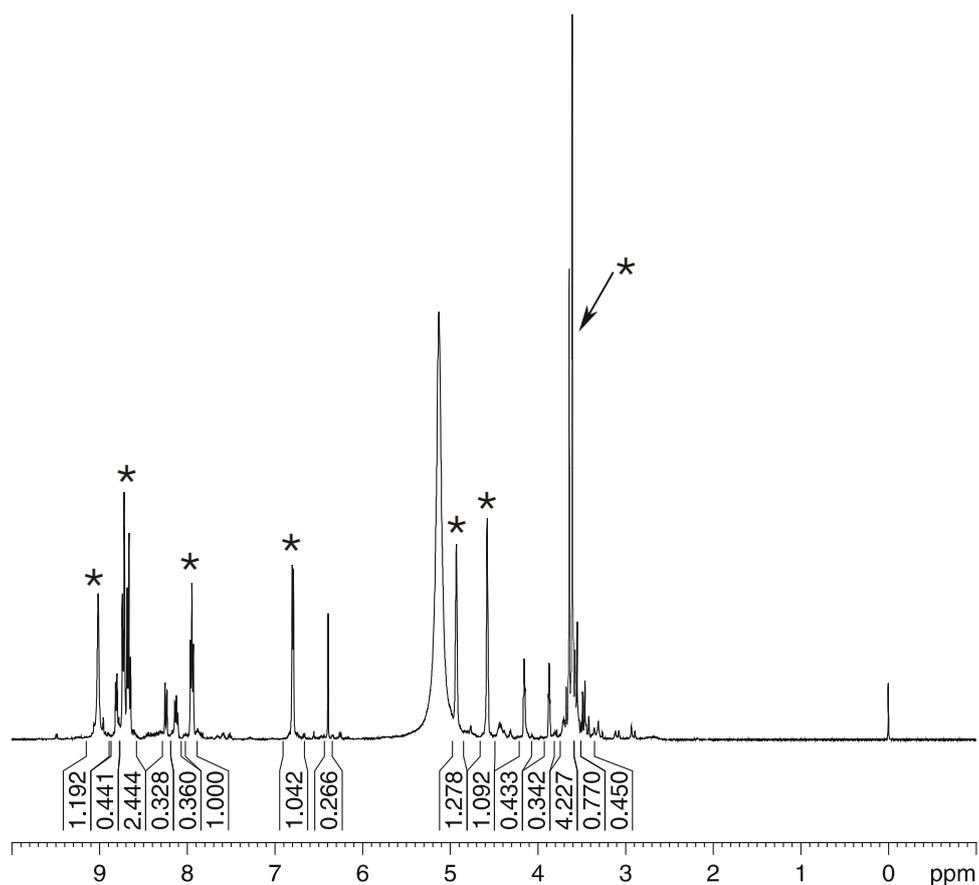


Abbildung 112: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum einer Fraktion des $\text{Co}(\text{tpmca})$ -Zerfalls

Auch hier handelt es sich um ein Gemisch, die Majorspezies ist mit Sternen gekennzeichnet und zeigt das gleiche Aufspaltungsmuster und ähnliche chemische Verschiebungen wie der Co(tpmci)-Komplex (Tabelle 35).

Tabelle 35: Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum einer Fraktion des Zerfalls von Co(tpmca)

Signal	Intensität	chem. Verschiebung [ppm]
H-C=N	1	9.02
4 x H-C _{aromat.}	1:1:1:1	8.65-8.74; 7.95; 6.79
2 x H-C _{Cyclohexan}	1:1	4.93; 4.57
H ₃ C	nicht bestimmbar	3.59

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Werte kann davon ausgegangen werden, dass der Co(tpmci)-Komplex ebenfalls ein Produkt der baseninduzierten oxidativen Dehydrogenierung von Co(tpmca) ist und somit eine Oxidation bis zum Triiminkomplex beobachtet werden kann.

3.6.7 Das System Co(tpmca): Zusammenfassung und Diskussion

Der Co(tpmca)-Komplex (Verbindung I in Abbildung 113) zeigt hinsichtlich der Struktur in Lösung als auch im Festkörper keine Auffälligkeiten. Man beobachtet eine nahezu perfekt oktaedrische Koordination des Liganden über die Stickstoffdonoren an das Kobalt-Zentralatom.

Im basischen Milieu läuft eine oxidative Dehydrogenierung an den Pyridylmethylgruppen des Liganden ab und es entsteht eine Vielzahl von Produkten, die mittels Sephadex- und Kationenaustauscherchromatographie nur schwer voneinander abzutrennen. Ein Grund hierfür liegt zum einen an den teilweise strukturell ähnlichen Produkten, hauptsächlich aber an der Instabilität der Verbindungen, die sich an Luft oder sogar schon während des Trennvorgangs auf der Säule zersetzen.

Es gelang, insgesamt sieben dieser Zerfallsprodukte zu charakterisieren. Abbildung 113 zeigt einen Überblick der denkbaren Reaktionen und Produkte, die bei diesem Zerfall auftreten können. Anzumerken ist hier, dass kurzfristig gebildete Co(II)-Verbindungen an der Luft schnell zu den entsprechenden Co(III)-Komplexen autoxidieren und dass außer dem freien Kobalt(II)-Aquaion keine Co(II)-Verbindungen nachgewiesen werden konnten.

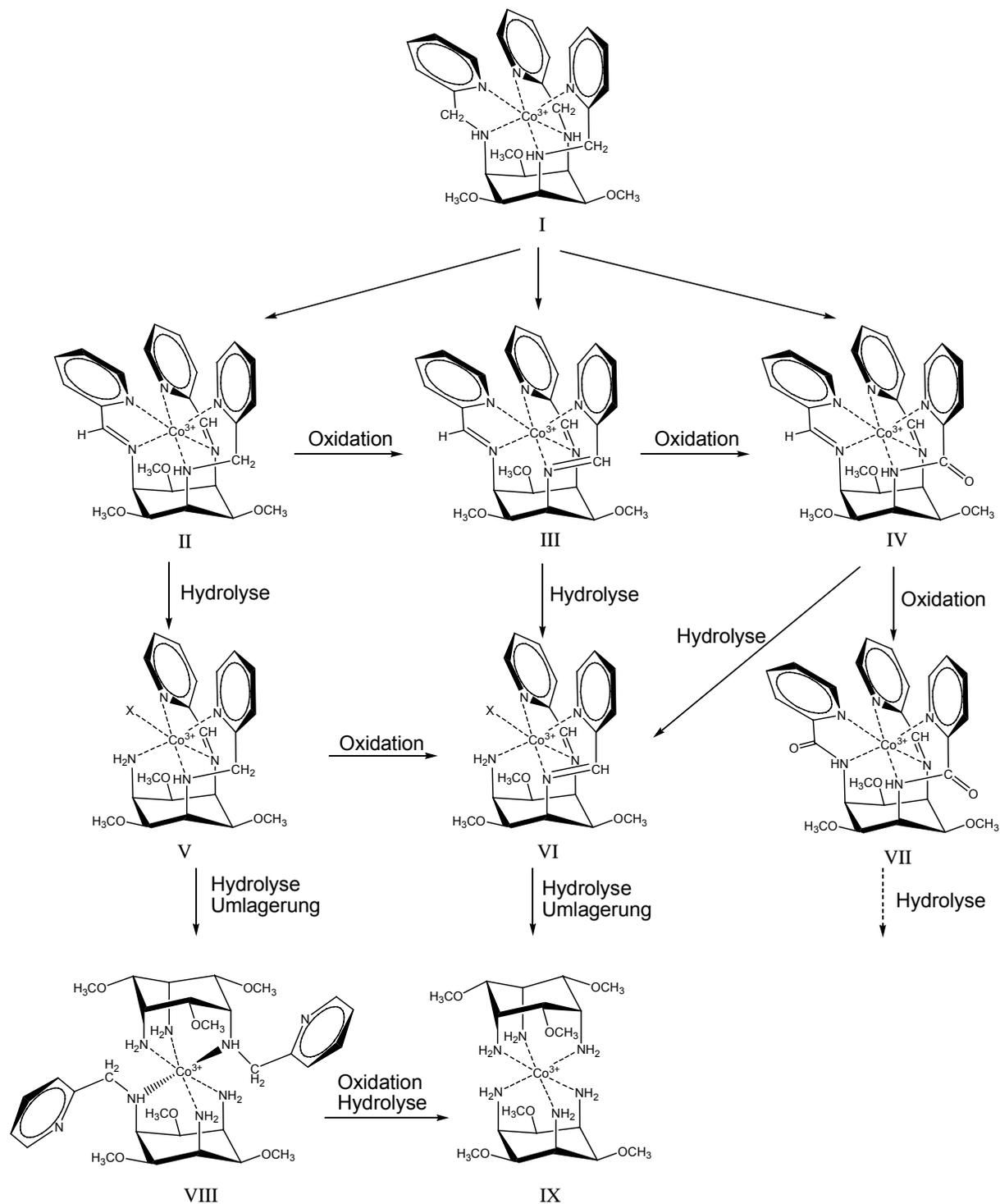


Abbildung 113: Zerfallsreaktionen im Co(tpmca)-System

Die Verbindung IV, VIII und IX in Abbildung 113 konnten mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, die Komplexe V, VI und VII mittels Röntgenstrukturanalyse und die Verbindung III sowohl mittels NMR-Spektroskopie, als auch mittels Röntgenstrukturanalyse. Natürlich sind weitere Zerfallsreaktionen denkbar, wie z.B.

die Oxidation der Verbindung VIII zu einem Mono- oder Diiminkomplex mit anschließender Hydrolyse, die der Übersichtlichkeit halber aber nicht aufgeführt sind. In der Literatur gibt es einige Untersuchungen zur oxidativen Dehydrogenierung an Ruthenium-, Eisen- und Rheniumkomplexen mit dem Liganden ampy und strukturverwandten Systemen.^[84,85,86,87,90]

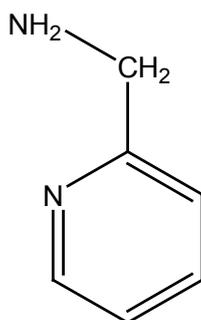


Abbildung 114: Der Ligand ampy

Auch wenn beim Co(tpmca)-Komplex keine weiteren Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus durchgeführt wurden, sollen hier kurz die in der Literatur diskutierten Mechanismen und Hydrolysereaktion am Beispiel des Co(tpmca)-Systems erläutert werden.

Es ist bekannt, dass eine oxidative Dehydrogenierung von Aminen durch die Koordination an ein Metallzentrum katalysiert werden kann. Solche Reaktionen beinhalten im ersten Schritt eine Oxidation des Metallzentrums gefolgt von einem intramolekularen Redoxprozess, bei welchem der Ligand oxidiert und das Metallion reduziert wird. Bei den in der Literatur untersuchten Systemen wurden die zweiwertigen Metalle entweder mit Cer(IV) oder elektrochemisch oxidiert. Beim vorliegenden Co(tpmca)-Komplex geschieht die Oxidation von Co(II) zu Co(III) bereits durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff.

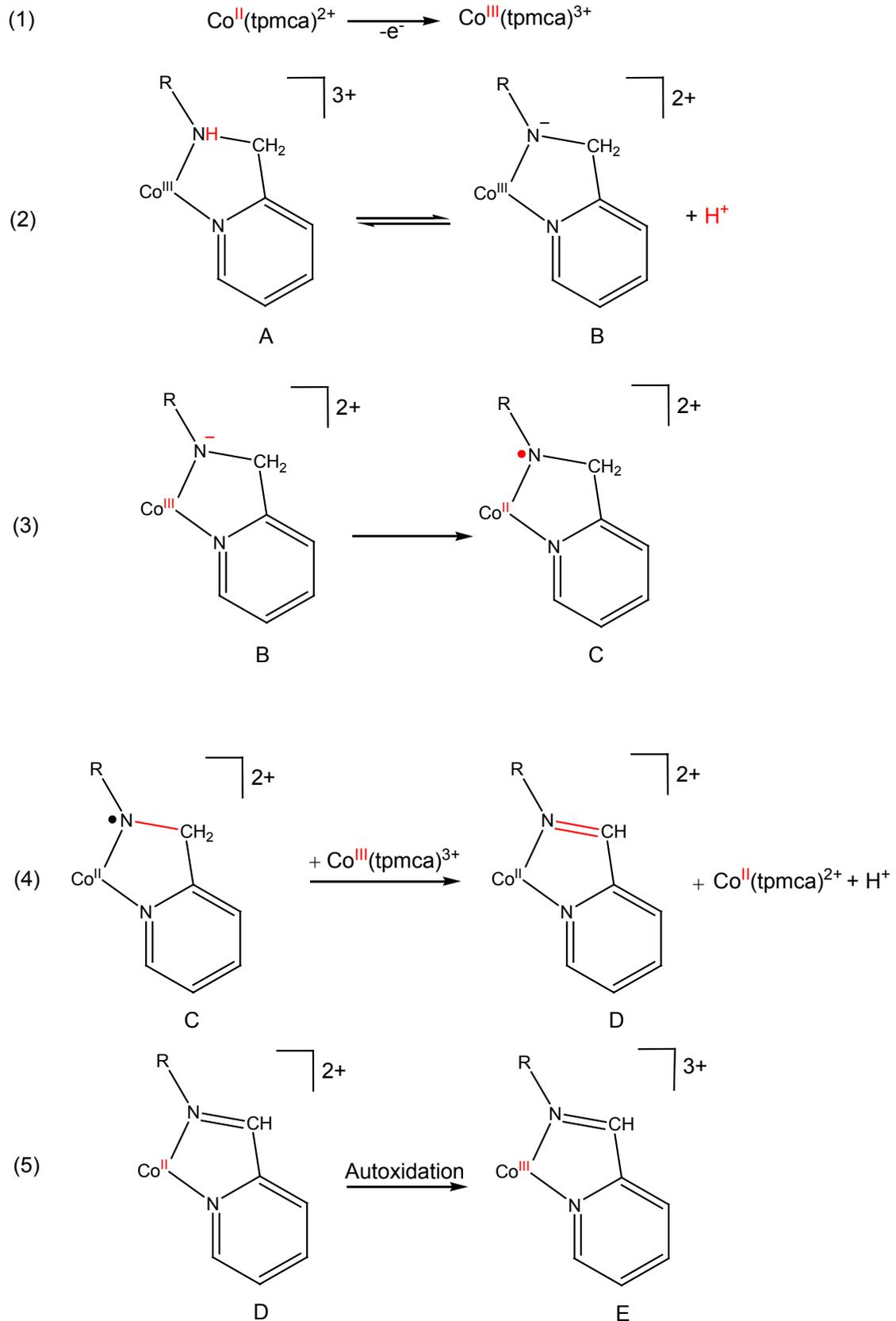


Abbildung 115: Hypothetischer Oxidationsmechanismus über eine Radikalzwischenstufe

Die oxidative Dehydrogenierung ist ein Zwei-Elektronen-Prozess, welcher entweder durch zwei sukzessive Ein-Elektronen-Übergänge oder durch einen Zwei-Elektronen-Transfer vom Metall zum Ligand ablaufen kann. Ein in der Literatur vorgeschlagener Mechanismus über eine Radikalzwischenstufe ist in Abbildung 115 am Beispiel des Co(tpmca)-Systems dargestellt.^[84,88] Die Reaktion läuft in fünf Schritten ab: Zuerst erfolgt eine Oxidation (1) des Co(II)-Komplexes zum Co(III)-Komplex (Verbindung A) gefolgt von einer Deprotonierung (2) der koordinierten sekundären Aminfunktionen des Liganden. Diese Deprotonierung wird zum einen durch das hochgeladene Co(III) Zentralatom erleichtert und zum anderen wird das Gleichgewicht durch basische Reaktionsbedingungen mehr zum deprotonierten Komplex hin verschoben. Die Verbindung B kann durch einen intramolekularen Ein-Elektronen-Transfer zu einer Co(II) Radikalverbindung (Verbindung C) reagieren. Eine folgende Redoxreaktion mit einem Co^{III}(tpmca)-Komplex liefert den Co^{II}(tpmca)-Komplex sowie einen Iminkomplex mit zweiwertigem Kobalt als Metallion (Verbindung D). Eine anschließende Oxidation der beiden Co(II)-Komplexe mit Luftsauerstoff liefert letztendlich den Co(III)-Imin Komplex (Verbindung E) sowie Co^{III}(tpmca), womit die Reaktion prinzipiell wieder von vorne beginnen kann.

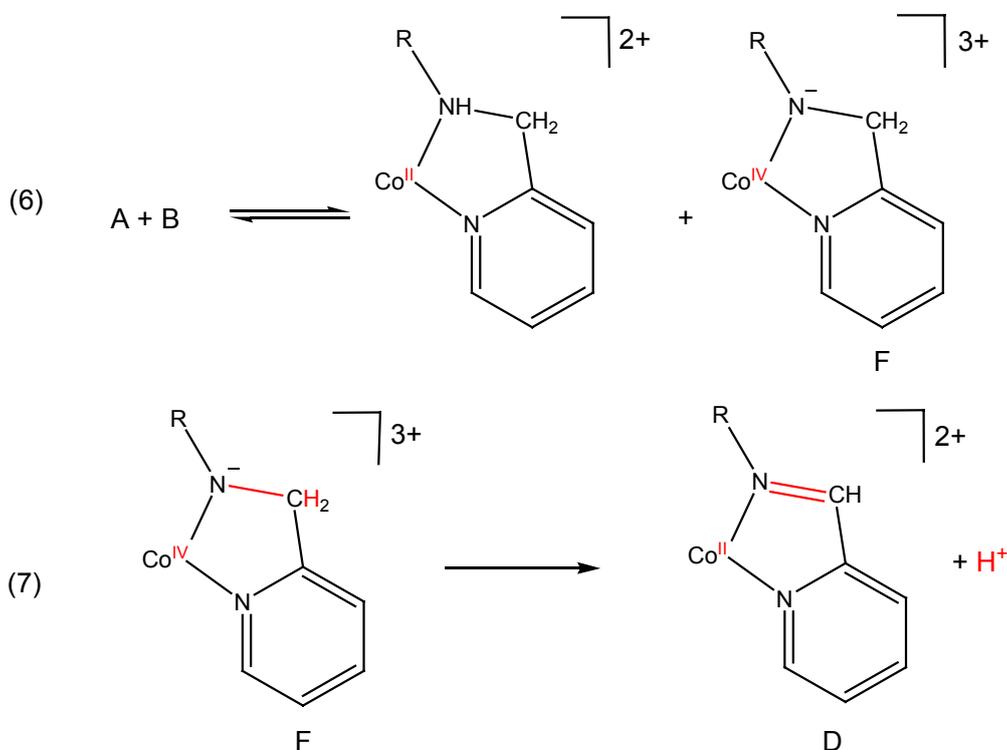


Abbildung 116: Hypothetischer Oxidationsmechanismus über eine Co(IV)-Zwischenstufe

In der Literatur wird noch ein zweiter Mechanismus diskutiert. Auch hier geht man in den ersten beiden Schritten von einer Oxidation und einer Deprotonierung des Komplexes aus.^[84] Dann wird jedoch im Unterschied zum ersten Mechanismus eine Disproportionierungsreaktion (6) von Verbindung A und B formuliert, was bedeutet, dass neben einem $\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpmca})$ -Komplex eine $\text{Co}(\text{IV})$ -Verbindung (Verbindung F) entsteht (Abbildung 116). Diese $\text{Co}(\text{IV})$ -Verbindung kann in einem Zwei-Elektronen-Übertragungsprozess (7) vom Metallzentrum zum Liganden den entsprechenden $\text{Co}(\text{II})$ -Iminkomplex (Verbindung D) generieren. Analog zum ersten Mechanismus führt eine Autoxidation zu den $\text{Co}(\text{III})$ -Komplexen.

Anhand dieser Mechanismen ist ersichtlich, dass sowohl die basischen Bedingungen als auch die leichte Oxidierbarkeit des $\text{Co}(\text{II})$ zum $\text{Co}(\text{III})$ im tpmca-Komplex die Zerfallsreaktionen begünstigen. Über die Stabilität und das Redoxverhalten der relativ kurzlebigen Zwischenprodukte dieser Reaktionen können keine genauen Aussagen getroffen werden, ebenso wenig zur genauen Reihenfolge der Redoxprozesse. Ob diese Reaktionen reversibel sein können und ob es möglich ist, eine Kondensation von Pyridin-2-carbaldehyd mit einem Metallkomplex durchzuführen, wird in Kapitel 4 näher untersucht.

3.7 Ni^{2+} Komplexe

3.7.1 Stand der Forschung

Die $\text{Ni}(\text{II})$ Komplexe von taci, tmca und pmaci sind schon seit langem bekannt und zeigen alle eine oktaedrische Koordination des Ni^{2+} Ions über die Aminstickstoffdonoren. In Tabelle 36 sind die Stabilitätskonstanten der 1:2 Komplexe im Falle der dreizähligen Liganden taci und tmca, sowie des 1:1 Komplexes im Falle des sechszähligen pmaci angegeben.

Tabelle 36: Stabilitätskonstanten von $\text{Ni}(\text{II})$ Komplexen

$\text{Ni}(\text{taci})_2^{2+}$	20.94 ^[26]
$\text{Ni}(\text{tmca})_2^{2+}$	25.91 ^[14]
$\text{Ni}(\text{pmaci})^{2+}$	21.6 ^[17]

Dabei bildet tmca den stabilsten Komplex, die Stabilitäten von taci und pmaci liegen etwa in der gleichen Größenordnung. Der Nickelkomplex des Liganden tpmca wurde ebenfalls eingehend untersucht und die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 117).^[33]

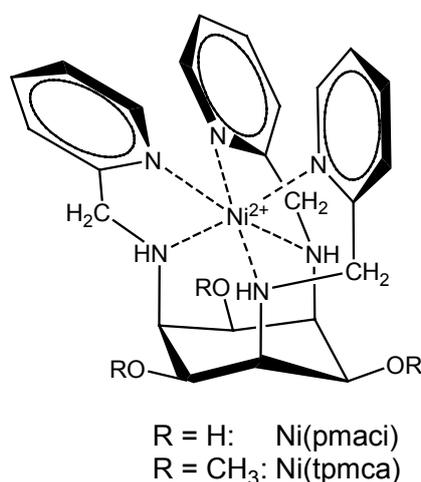


Abbildung 117: Die bekannten Ni(pmaci)- und Ni(tpmca)-Komplexe

Dabei zeigte sich auch hier eine N6-Koordination des Ni(II)-Ions mit einer verzerrten oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Ein Vergleich der Nickelkomplexe von tpmca und pmaci zeigt, dass die Längen der Ni-N Bindungen der beiden Komplexe im Bereich von 2.077 bis 2.117 Å liegen. Bei Ni(pmaci) wird ein Twistwinkel von 53°, beim Ni(tpmca)-Komplex eine etwas stärkere Verzerrung von 49° beobachtet. Die Stabilitätskonstante des Ni(pmaci)-Komplexes konnte von J. Sander mittels einer UV/Vis-spektrophotometrischen Batch-Titration zu 21.6 bestimmt werden. Allerdings ist dieser Wert nicht eindeutig gesichert, da nicht entschieden werden konnte, ob auch protonierte Metallkomplexe auftreten.^[17] Bei Untersuchungen des Ni(tpmca)-Komplex zeichnete sich eine höhere Stabilität ab, da man selbst in 2 molarer HCl noch eine Bildung des Komplexes beobachten kann. Allerdings war die Bestimmung der Stabilitätskonstante weder durch potentiometrische, noch mittels UV/Vis-spektrophotometrischen Titrations erfolgreich.

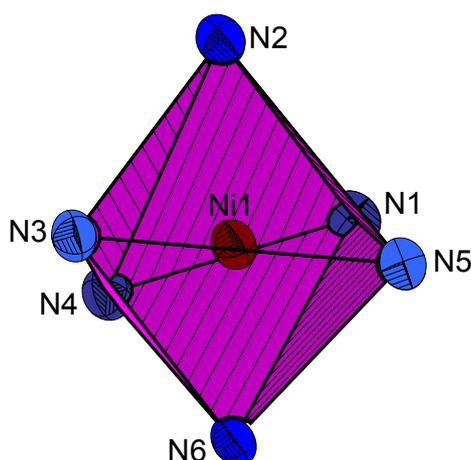


Abbildung 119: Koordinationspolyeder von Ni(tpmci)

In Abbildung 119 erkennt man die Verdrillung der beiden Kanten N3-N5 und N1-N4 zueinander. Die Ni-N Bindungslängen bei der Koordination der Pyridindonoren (N1, N2, N5) sind mit durchschnittlich 2.066 Å auffallend kürzer als die der Iminfunktionen (N3, N4, N6) mit 2.136 Å.

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

Ni(1)-N(4)	2.065(6)
Ni(1)-N(6)	2.066(6)
Ni(1)-N(3)	2.068(6)
Ni(1)-N(1)	2.128(7)
Ni(1)-N(5)	2.135(6)
Ni(1)-N(2)	2.145(7)
N(4)-C(26)	1.269(11)
N(4)-C(26)-C(8)	118.5(7)

Die geringere Ligandenfeldstabilisierungsenergie eines oktaedrisch koordinierten Ni²⁺ im Vergleich zum Co³⁺ trägt ebenfalls dazu bei, dass die Verzerrung beim Nickelkomplex stärker in Erscheinung tritt als bei Co(tpmci). Der mittlere Abstand der triaxial positionierten Stickstoffatome des Cyclohexanringes beträgt 2.815 Å und ist somit kleiner als der des Ni(tpmca)-Komplexes mit durchschnittlich 2.988 Å. Wie schon bei den beiden Co(III)-Komplexen von tpmca und tpmci beobachtet, führt die Doppelbindung der Iminfunktionen des Liganden tpmci zu einer geringeren Aufweitung des Cyclohexanringes bei der Komplexbildung, was aber gleichzeitig zu

einer Verlängerung der Metall-Pyridinstickstoff-Bindungslängen führt. Die übrigen Winkel und Abstände sind in Tabelle 37 angegeben und entsprechen den erwarteten Werten. Man beobachtet keine sterischen Spannungen des Liganden bei der Komplexierung, was man am Winkel N4-C26-C8 von $118.5(7)^\circ$ erkennen kann, der fast den idealen 120° eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffes entspricht.

3.8 Molecular-Modeling Berechnungen

Für eine Abschätzung der Selektivität der Liganden für bestimmte Metalle war es interessant festzustellen, welchen Einfluss die Größe des Metallions auf die Sterik des Liganden bei der Komplexbildung hat. Dazu wurde das Programm MOME97 in Verbindung mit HYPERCHEM verwendet.^[34,62,63] Das zugrunde liegende Prinzip dieser Berechnungen geht davon aus, dass die Positionen der Atome in einem Molekül durch Kräfte zwischen Paaren (z. B. kovalente Bindung, van-der-Waals-Wechselwirkungen) oder Gruppen von Atomen (z. B. Bindungswinkel oder Torsionswinkel) bestimmt werden. Die Moleküle werden behandelt wie starre Kugeln, die durch Federn miteinander verbunden sind. Die zwischen ihnen wirkenden Kräfte werden dabei repräsentiert durch einen Satz von aus der klassischen Mechanik bekannten Funktionen, woraus sich auch der Name „Molecular-Mechanics“ (MM) ableitet.^[63] Die einzelnen Energien E_i korrelieren mit den Positionen der Kerne im Molekül und somit mit der gesamten molekularen Struktur. Eine Minimierung der Gesamtspannungsenergie E_{strain} , die sich aus der Summe aller Einzelenergien zusammensetzt, führt durch Variation der Atomkoordinaten zu einem Energieminimum und einer damit verbundenen optimierten Geometrie des Moleküls. In MOME97 werden die Wechselwirkungen durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$E_b = \frac{1}{2} k_b (r_{ij} - r_0)^2$$

$$E_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

$$E_\phi = \frac{1}{2} k_\phi (1 + \cos(m(\phi_{ijkl} + \phi_{offset})))$$

$$E_\delta = \frac{1}{2} k_\delta (\delta_{ijkl})^2$$

$$E_{nb} = A e^{-Bd_{ij}} - C d_{ij}^{-6}$$

$$E_{hb} = f d_{ij}^{-12} - g d_{ij}^{-10}$$

$$E_\varepsilon = \frac{q_i q_j}{\varepsilon d_{ij}}$$

$$E_{strain} = \sum_{\text{Molekül}} (E_b + E_\theta + E_\phi + E_\delta + E_{nb} + E_{hb} + E_\varepsilon)$$

Dabei stehen E_b für die Bindungslängendeformations-, E_θ für die Winkeldeformations-, E_ϕ für die Torsionswinkelenergie, E_δ für das out-of-plane Potential, E_{nb} für den Energiebeitrag nicht bindender Wechselwirkungen, E_{hb} für Wasserstoffbrückenbindungen und E_ε für elektrostatische Wechselwirkungen.

Dieser Satz an Gleichungen und die darin auftretenden Parameter bilden das Kraftfeld. Obwohl in MOME97 eine umfangreiche Parametrisierung implementiert ist, wurde in dieser Arbeit ein von D. Kuppert erstellter erweiterter Parametersatz verwendet.^[47] Der erste Schritt der Berechnungen war es, den Parametersatz so abzustimmen, dass eine möglichst genaue Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen der Komplexe gewährleistet war (Tabelle 38). Ausgehend von den oktaedrisch koordinierten Co(III)-Komplexen der Liganden pmaci, tpmca und tpmci wurde die Länge der Co-N-Bindungen isotrop verändert und die Spannungsenergien des Moleküls berechnet.

Tabelle 38: Vergleich der Kristallstrukturdaten mit den berechneten Daten von Co(tpmca)

	gemessen	berechnet
Co-N Bindungslängen	1.934 - 1.964 Å	1.922 - 1.959 Å
<i>trans</i> N-Co-N Winkel	177 - 178°	178°
<i>cis</i> N-Co-N Winkel	84.4° bis 94.0°	86.0° - 93.5°

Es ergibt sich folgendes Energie(E_{Strain})-Bindungslängen-Diagramm (Abbildung 120).

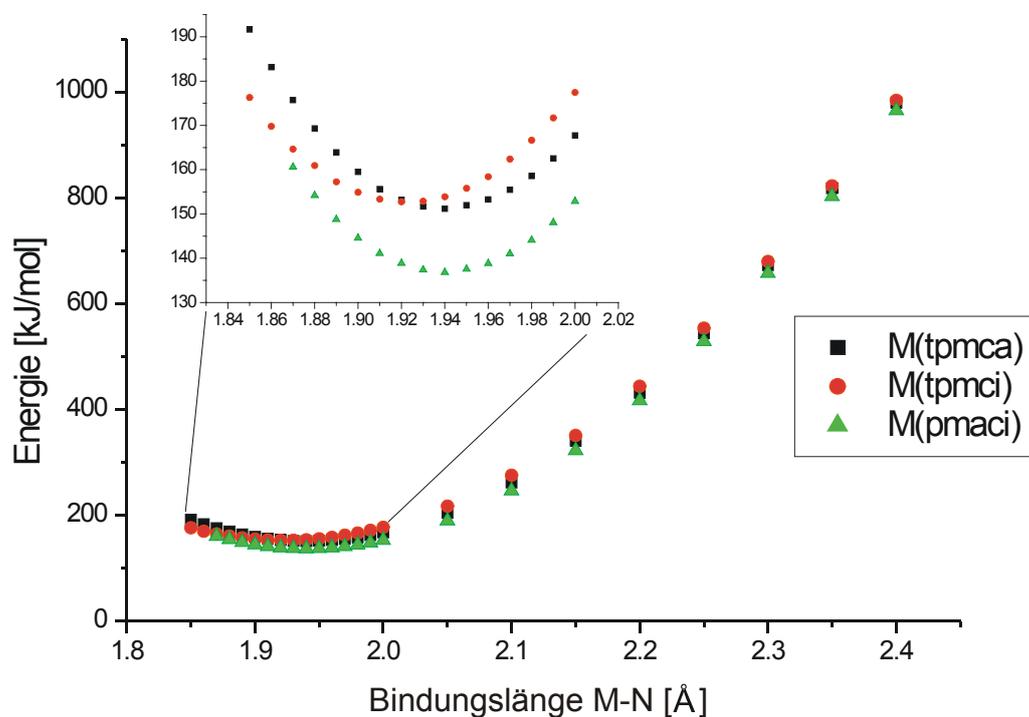


Abbildung 120: Energie(E_{Strain})-Bindungslängen-Diagramm

Man erkennt, dass der Verlauf der berechneten Energien für die unterschiedlichen Metallkomplexe sehr ähnlich ist. Die Minima der Energien liegen bei den Komplexen M(pmaci) und M(tpmca) nahezu beim gleichen Wert im Bereich von 1.94 Å. Somit hat die Methylierung keinen signifikanten Einfluss auf die sterischen Gegebenheiten der Liganden. Der Iminligand tpmci zeigt keine große Abweichung von diesem Wert. Das Energieminimum liegt hier bei ca. 1.92 Å und ist somit minimal nach kürzeren M-N Bindungslängen verschoben.

Betrachtet man die Metallbindungslängen einiger in dieser Arbeit synthetisierter Komplexe so erkennt man, dass die der low-spin Co(III)-Komplexe genau im Minimum der berechneten Kurve liegen (Tabelle 39). Somit ist das Kobalt(III)-Ion am besten für eine Komplexbildung mit den Liganden pmaci, tpmca und tpmci geeignet. Nickel(II) liegt ebenfalls nahe des Minimums wohingegen Zink(II) und auch Kupfer(II) mit Metallbindungslängen bis zu 2.243 bzw. 2.217 Å erheblich größere Spannungen im Ligandgrundgerüst erzeugen. Cadmium(II) stellt mit Metallbindungslängen von bis zu 2.408 Å den ungünstigsten Vertreter der untersuchten Metalle dar.

Tabelle 39: Metall-Bindungslängen ausgewählter Komplexe von pmaci und tpmca

Metall	Ionenradius [pm]	Metall-Stickstoff Bindungslängen [Å] im Komplex
Zn ²⁺	KZ=6: 88	Zn(tpmca): 2.130 - 2.243
Cd ²⁺	KZ=6: 109	Cd(pmaci): 2.317 - 2.408
Cu ²⁺	KZ=5: 79	Cu(tpmca): 2.004 - 2.217
Co ³⁺	KZ=6, ls: 68.5	Co(tpmca): 1.934 - 1.964
Ni ²⁺	KZ=6: 83	Ni(tpmci): 2.065 - 2.145

3.9 Die Liganden tpmca, tpmci und pmaci: Zusammenfassung und Diskussion

Das Komplexierungsverhalten der Liganden pmaci, tpmca und tpmci wurde mittels Röntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen eingehend untersucht. Dabei kommt der N6-Nische über die triaxialen sekundären Amin- und Iminfunktionen die wichtigste Rolle zu, was anhand der Komplexe mit Zn²⁺, Cd²⁺, Ga³⁺, Co³⁺ und Ni²⁺ gezeigt werden konnte. Die Liganden sind ausreichend flexibel, um Cu²⁺ zu koordinieren, wobei hier ein Pyridylmethylrest nicht oder nur sehr schwach mit dem Zentralatom wechselwirkt. Der Ligand tpmca zeigt bei oxidierenden Metallionen wie Co³⁺ eine geringe Beständigkeit, da im basischen Milieu die sekundären Aminfunktionen oxidiert und hydrolysiert werden können und der Komplex sukzessive alle Pyridylmethylgruppen abspaltet, wobei als stabiles Endprodukt der Co(tmca)₂-Komplex entsteht.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen am Co(tpmca) System bei pH=4.1 zeigten ein quasi-reversibles Voltammogramm, das Redoxpotential Co³⁺(tpmca)/Co²⁺(tpmca) konnte zu -0.08 V gegen NHE bestimmt werden.

Tabelle 40: Vergleich der Stabilitätskonstanten^[14,17,26,29,53]

	taci: logβ ₁₂₀	tmca: logβ ₁₂₀	pmaci: logβ ₁₁₀	tpmca: logβ ₁₁₀
Zn ²⁺	13.56	18.49	13.09	15.6
Cd ²⁺	10.95	15.70	9.86	13.95
Ga ³⁺	25.82	---	17.60	20.21

Die Stabilitätskonstanten der Zn^{2+} , Cd^{2+} und Ga^{3+} Komplexe bestätigen die Tendenz, dass eine Einführung von Methylgruppen die Stabilität der gebildeten Komplexe erhöht, so wie es schon bei den Liganden taci und tmca beobachtet wurde.

Bei einem Vergleich der Stabilitätskonstanten der 1:1 Komplexe der Liganden pmaci und tpmca (Tabelle 40 und Abbildung 121) beobachtet man keine lineare Freie-Energie Beziehung.

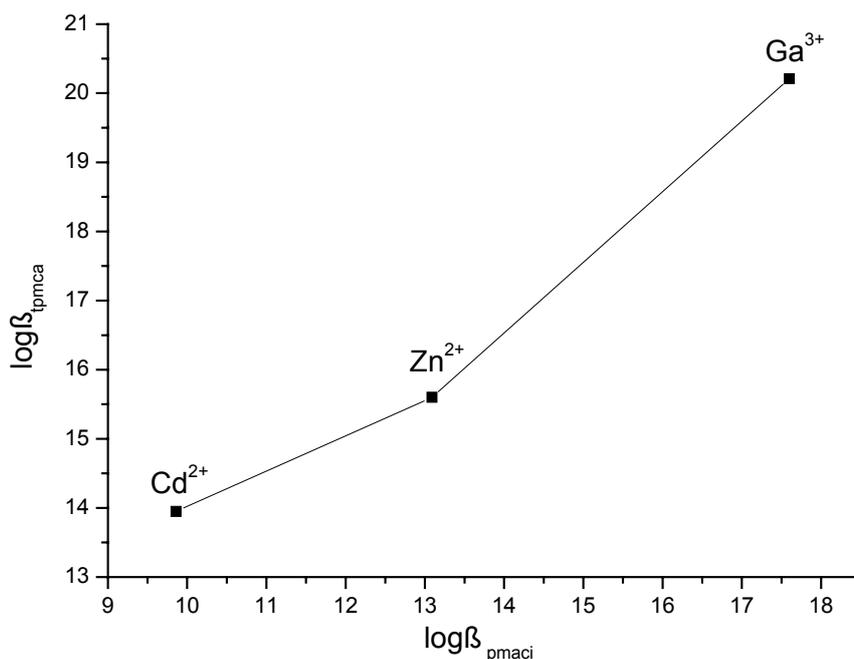


Abbildung 121: Vergleich der Stabilitätskonstanten von tpmca und pmaci

Es fällt vor allem die hohe Stabilität des $\text{Cd}(\text{tpmca})$ -Komplexes auf: er ist um vier pK-Einheiten stabiler als $\text{Cd}(\text{pmaci})$, während bei den Ga-Komplexen und den Zn-Komplexen der Unterschied mit 2.6 bzw. 2.5 pK-Einheiten in der gleichen Größenordnung liegt. Ein Grund für diesen Trend konnte nicht gefunden werden.

Es ist zu vermuten, dass tpmca mit Ni^{2+} stabilere Komplexe bildet als mit Cu^{2+} , wo nur eine fünffache Koordination beobachtet wird. Diese Tendenz wurde beim Liganden pmaci gefunden, allerdings zeigten UV/Vis-spektrophotometrische Untersuchungen, dass dieses Verhalten bei tpmca nicht so stark ausgeprägt zu sein scheint.^[33] Eine genaue Bestimmung der Komplexbildungskonstanten mit $\text{Ni}(\text{II})$ und $\text{Cu}(\text{II})$ im Konkurrenztitrationsverfahren schlug in beiden Fällen fehl.

Bei den untersuchten Komplexen gibt es prinzipiell drei Arten von Stickstoff-Metall Bindungen: die Koordination des Pyridinstickstoffdonors, die von sekundären oder primären Aminfunktionen und die von Iminstickstoffatomen an das Metallzentrum.

Tabelle 41: Vergleich mittlere Co(III)-N Bindungslängen der verschiedenen funktionellen Gruppen in [Å]

Komplexe	Metall: Co^{3+}			
	Pyridinrest	Amin		Imin
Co(tpmca)	1.95	1.96 (sek.)		---
Co(tpmci)	1.97	---		1.91
Co(Zerfall1)	1.96	1.94 (sek.)		1.89
Co(Zerfall2)	1.97	1.95 (prim.)	1.92 (sek.)	1.89
Co(pmenci)(pic)	1.94	1.95 (prim.)		1.89

Tabelle 41 zeigt die mittleren Bindungslängen aller Co(III)-Komplexe, die in dieser Arbeit untersucht worden sind. Die Co-N Bindungslängen der Pyridinstickstoffdonoren unterscheiden sich dabei kaum von denen der Aminfunktionen. Auffallend ist, dass die Co-N Bindungslängen der Iminfunktionen in allen Komplexen kürzer sind (bis zu 0.08 Å) als die der Pyridin- und Aminstickstoffdonoren. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von Hartshorn et al.^[91] Bei den Nickelkomplexen ist eine ähnliche Tendenz erkennbar. (Tabelle 42)

Tabelle 42: Vergleich mittlere Ni(II)-N Bindungslängen der verschiedenen funktionellen Gruppen in [Å]

Komplexe	Metall: Ni^{2+}			
	Pyridinrest	Amin		Imin
Ni(tpmca)	2.10	2.09 (sek.)		---
Ni(tpmci)	2.14	---		2.07
Ni(pmenci)(pic)	2.11	2.09 (prim.)		2.03

Auch hier sind die Bindungslängen der Iminstickstoffatome zum Metall um bis zu 0.08 Å kürzer als die der Amin- und Pyridindonoren.

Die Bindungslängen bei den Kupferkomplexen sind aufgrund der starken Verzerrungen schwierig einzuordnen, allerdings ist der Trend auch hier ersichtlich (Tabelle 43).

Tabelle 43: Vergleich mittlere Cu(II)-N Bindungslängen
der verschiedenen funktionellen Gruppen in [Å]

	<i>Metall: Cu²⁺</i>		
Komplexe	Pyridinrest	Amin	Imin
Cu(tpmca)	2.02	2.03 (sek.)	---
Cu(tpmci)	2.09	---	2.02

Die Molecular-Modeling Berechnungen zeigten, dass die sterischen Ansprüche der Liganden keine signifikante Auswirkung auf die Stabilität der Komplexe haben, da der Verlauf der Spannungsenergien bei allen drei Liganden nahezu identisch ist.

Es wurde bei den Liganden tpmca und tpmci keine Koordination über die Sauerstoffdonoren der Methoxygruppen beobachtet, so dass von einer erfolgreichen Blockierung dieses Koordinationsmodus ausgegangen werden kann. Durch die niedrigen pK_S -Werte der Liganden ist die Konkurrenz zwischen Protonen und Metallionen um den Liganden geringer als bei aliphatischen Aminen, so dass die Komplexbildung schon bei sehr kleinen pH-Werten einsetzen kann. Dabei bildete der Ligand tpmca im Vergleich zu pmaci die stabileren Komplexe, wobei dieses Resultat nicht alleine durch die pK_S -Werte erklärbar ist, sondern Solvatations- und Entropieeffekte mit berücksichtigt werden müssen.

4 Kondensationsreaktionen an Metallkomplexen

4.1 Einleitung

Beim baseninduzierten Zerfall des Co(tpmca)-Komplexes, der in Kapitel 3.6.5 beschrieben wurde, stellt sich die Frage, ob auch eine Rückreaktion in Form einer Kondensation des Pyridin-2-carbaldehyd an die Aminfunktion des Komplexes möglich ist (Abbildung 122). Eine solche Kondensationsreaktion würde zur Bildung von Iminkomplexen führen, welche anschließend zu den entsprechenden Aminkomplexen reduziert werden könnten.^[91,92]

Hartshorn et al. konnten zeigen, dass eine Reaktion zwischen an Co(III) koordinierten Aminen und Aldehyden zu den entsprechenden Iminkomplexen führt.^[91] Es muss dabei mindestens ein relativ labil gebundener Ligand wie z.B. Chlorid oder Wasser im Eduktkomplex enthalten sein, da bei der Kondensation ein Ligandaustausch stattfinden muss. Der Vorteil dieser Methode beruht auf der hohen Selektivität der Reaktion, da der Pyridin-2-carbaldehyd mit dem Metallzentrum wechselwirken kann und so eine Vororientierung stattfindet, die bei der intramolekularen Kondensation die Ausbildung verschiedener Isomere unterbindet.

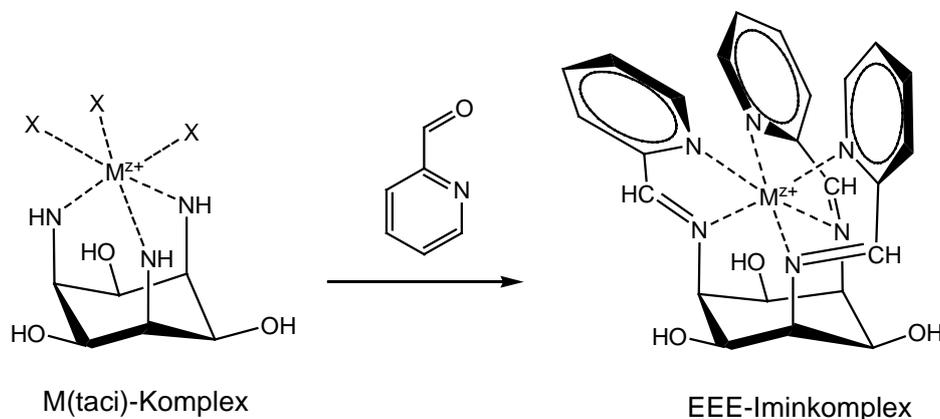


Abbildung 122: Kondensation ausgehend von einem taci 1:1 Komplex
X=H₂O oder Cl⁻

So führt z.B. die Umsetzung von taci mit Pyridin-2-carbaldehyd zu einem Gemisch von E- und Z-Isomeren, die nur schwierig voneinander abtrennbar sind. Setzt man jedoch statt des freien taci-Liganden einen 1:1-Metallkomplex ein, so sollte sich aufgrund der Wechselwirkung der Pyridinstickstoffatome mit dem Metallion bevorzugt ein Komplex bilden, der den Iminliganden als EEE-Isomer enthält.

4.2 Intramolekulare Kondensation von Co(taci) und Pyridin-2-carbaldehyd

Die Kondensationsreaktion von Co(taci) mit Pyridin-2-carbaldehyd wurde in einem Methanol/Wasser Gemisch durchgeführt (Abbildung 123). Dabei wurde taci als Hydrochlorid vorgelegt, mit LiOH deprotoniert und anschließend CoCl_2 zugegeben.

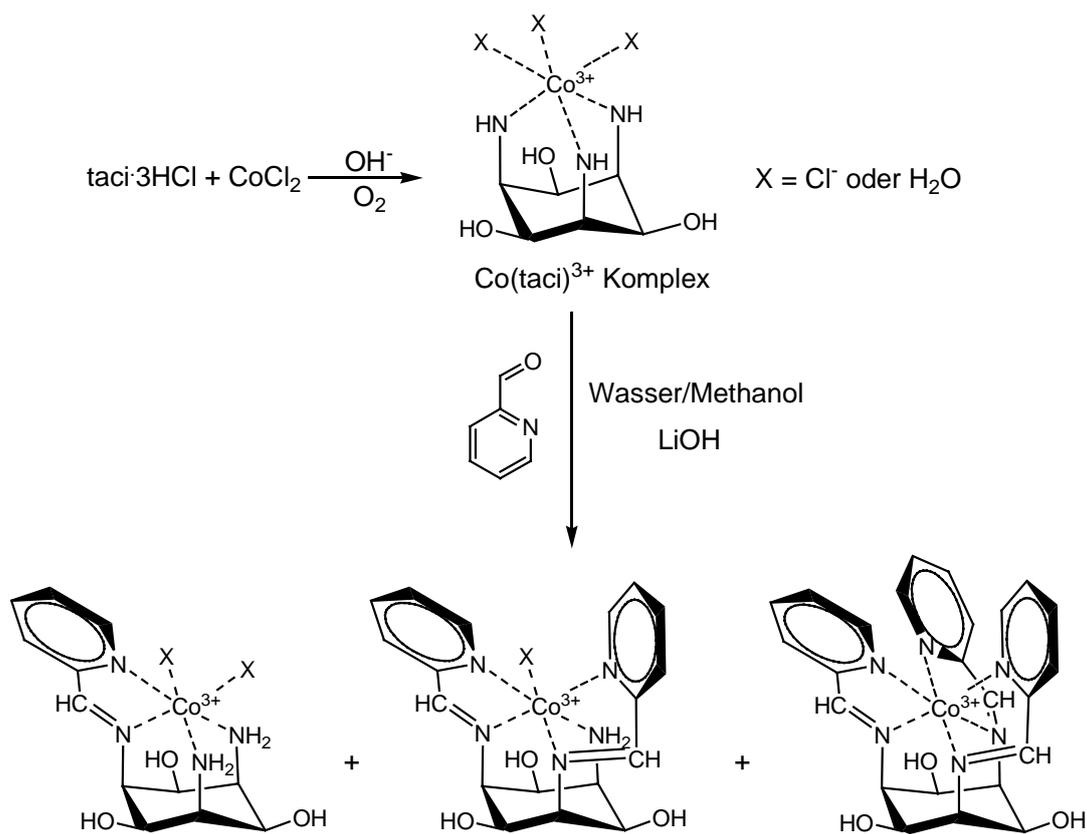


Abbildung 123: Kondensation des Co(taci)-Komplexes mit Pyridin-2-carbaldehyd

Zu dieser Lösung wurde Pyridin-2-carbaldehyd im Überschuss zutropft, wobei sich spontan eine rotbraune Lösung bildete. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten, dass es sich um ein Produktgemisch handelte und sich vermutlich mono-, di- und trisubstituierte Komplexe gebildet haben. Eine genaue Zuordnung der Resonanzen war allerdings nicht möglich und auch eine Trennung mittels Sephadex-Chromatographie verlief nicht erfolgreich. Unklar ist, welche Liganden die freien Koordinationsstellen der nicht vollständig substituierten Komplexe am Kobaltzentralatom besetzen.

Aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch mit Perchlorat als Gegenion erhielt man Kristalle, deren Analyse ein unerwartetes Ergebnis lieferte (Abbildung 124).

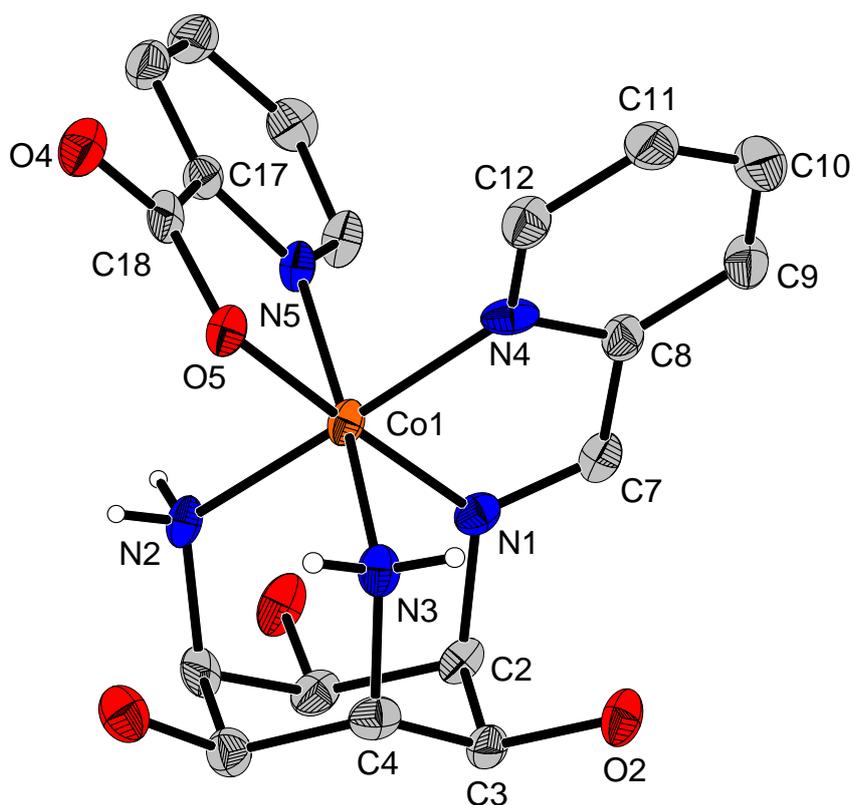


Abbildung 124: ORTEP-Darstellung von $\text{Co}(\text{pmenci})(\text{pic})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bis auf die Protonen der Amingruppen, die mit festem Radius vorgegeben sind, wurden die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich eine Pyridylmethylidengruppe ausgebildet hat und die beiden restlichen Koordinationsstellen des Kobalts von einer deprotonierten 2-Picolinsäure (*pic*) besetzt werden. Der erhaltene Ligand ist 1,3,5-Trideoxy-1-(2-pyridylmethylidene)amino-*cis*-inositol (*pmenci*), der gebildete Komplex $\text{Co}(\text{pmenci})(\text{pic})$.

Offensichtlich ist eine Redoxreaktion abgelaufen, in welcher der Pyridin-2-carbaldehyd zur Carbonsäure oxidiert wurde. Redoxdisproportionierungen von Aldehyden im basischen Milieu sind bekannt, und so könnte in Anwesenheit von LiOH der Pyridin-2-carbaldehyd in einer Art Cannizzaro-Reaktion zu 2-Picolinsäure und zu 2-Pyridinmethanol reagiert haben (Abbildung 125).^[55]

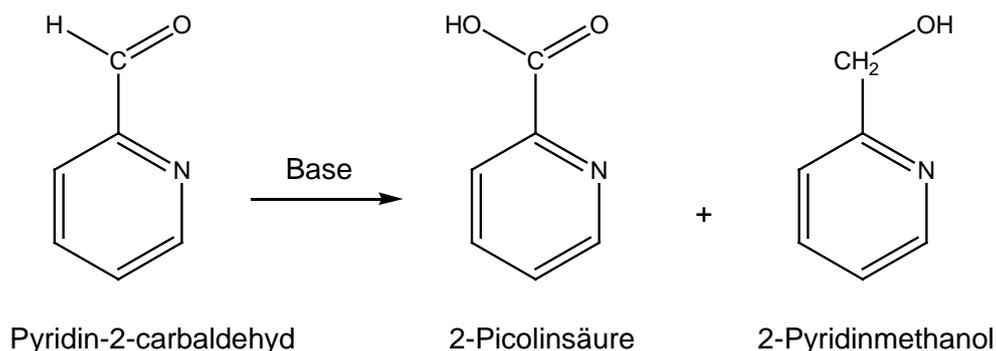


Abbildung 125: Cannizzaro Reaktion als Nebenreaktion

Inwiefern die Anwesenheit von Kobalt diese Redoxreaktion beeinflusst, kann nicht gesagt werden.

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Co(pmenci)(pic)

Co(1)-N(1)	1.889(3)	N(1)-C(7)	1.287(6)
Co(1)-O(5)	1.898(3)	O(4)-C(18)	1.227(5)
Co(1)-N(4)	1.933(4)	O(5)-C(18)	1.304(5)
Co(1)-N(2)	1.940(4)	N(1)-Co(1)-N(5)	99.14(15)
Co(1)-N(3)	1.948(4)	N(1)-Co(1)-N(4)	83.08(15)
Co(1)-N(5)	1.948(4)	N(1)-Co(1)-O(5)	174.95(16)

Tabelle 44 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und Winkeln des Co(pmenci)(pic)-Komplexes. Die Carboxyfunktion der Picolinsäure liegt deprotoniert vor und die Betrachtung der Bindungslängen zeigt, dass der Abstand des Kohlenstoffatoms C18 zum Sauerstoff O5, der ans Kobalt koordiniert, mit 1.304(5) Å länger ist als der Abstand C18-O4 mit 1.227(5) Å. Somit wird die Mesomerie der deprotonierten Carbonsäurefunktion durch die Koordination an das Metallzentrum eingeschränkt. Die Iminbindungslänge N1-C7 beträgt 1.287(6) Å, die der Co1-O5 Bindung 1.898(3) Å. Beide liegen somit im erwarteten Bereich. Auffallend an der Struktur ist, dass der Abstand der Iminfunktion zum Kobalt N1-Co1 mit 1.889 Å signifikant kürzer ist als der Abstand der primären Aminfunktionen zum Metallzentrum, der 1.94 Å beträgt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Daten von Hartshorn et al., die bei mehreren Kobaltkomplexen eine durchschnittliche Differenz von 0.05 Å zwischen koordinierenden Amin- und Iminfunktionen feststellten.^[91] Die Co-N Bindungslängen der aromatischen Pyridinstickstoffatome zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im erwarteten Bereich. Die Winkel N1-Co1-N5 mit 83.08(15)° und N1-Co1-N4 mit

99.14(15)° weichen vom 90°-Winkel einer idealen oktaedrischen Koordination ab, so dass das Koordinationspolyeder als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden kann. Der Twistwinkel der beiden Dreiecksflächen N1-N2-N3 zu N4-N5-O5 beträgt 53°.

Weitere Produkte der Reaktion von Co(taci) mit Pyridin-2-carbaldehyd konnten nicht abgetrennt werden.

Eine Reduktion mittels Natriumborhydrid in Wasser war nicht erfolgreich. Es bildete sich ein rotvioletter Feststoff, der nicht näher charakterisiert werden konnte. Vermutlich führt die oxidative Wirkung des Co(III)-Ions zu einer unkontrollierten Zersetzung der Komplexe.

4.3 Intramolekulare Kondensation von Ni(taci) und Pyridin-2-carbaldehyd

Um die oxidative Wirkung eines Metallions bei einer intramolekularen Kondensation zu umgehen, wurde anstatt des Co(taci)-Komplexes der Ni(taci)-Komplex eingesetzt. Die Reaktion wurde analog der Kondensation mit Kobalt durchgeführt. Man beobachtete zuerst die Bildung des blauen Ni(taci)-Komplexes, dessen Farbe nach der Zugabe des Pyridin-2-carbaldehyd spontan nach rotbraun wechselte. Das erhaltene Produkt wurde durch Lösen in Ethanol von den Salzen gereinigt.

Durch Eindampfen einer Lösung des Produktes in einem Wasser/Ethanol/Acetonitril Gemisch konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 126 zeigt die Struktur des erhaltenen Ni(pmenci)(pic)-Komplexes.

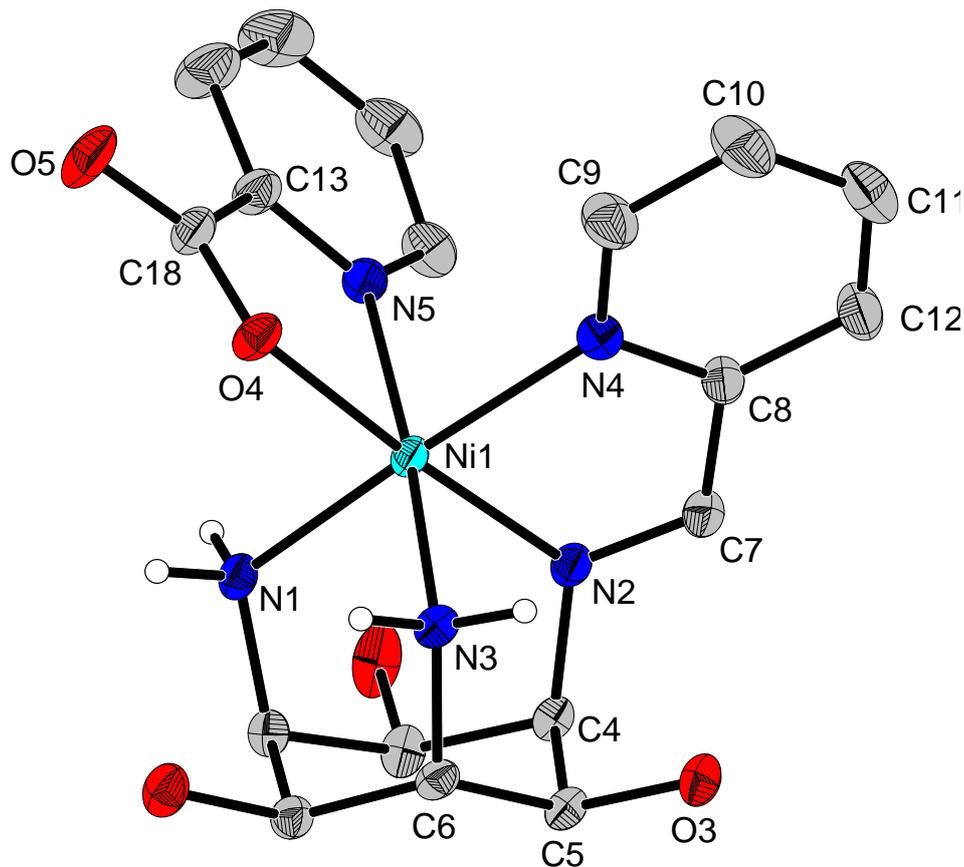


Abbildung 126: ORTEP-Darstellung von Ni(pmenci)(pic). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bis auf die Protonen der Amingruppen, die mit festem Radius vorgegeben sind, wurden die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Analog zur Reaktion mit Co(III) beobachtet man die Bildung des Liganden pmenci, die restlichen Koordinationsstellen werden auch hier von einer deprotonierten Picolinsäure besetzt.

Die Redoxdisproportionierung des Pyridin-2-carbaldehyd wird somit auch mit Ni(II) beobachtet und kann auf das basische Reaktionsmilieu zurückgeführt werden.

Tabelle 45 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und Winkeln. Die Bindung des Iminstickstoffatoms N2 zum Zentralatom ist mit 2.025(1) Å kürzer als die Bindungen der beiden primären Aminstickstoffatome N1 und N3 mit 2.072 Å bzw. 2.114(1) Å. Dies steht in Analogie zum Co(pmenci)(pic)-Komplex. Abweichungen von der idealen Oktaedersymmetrie erkennt man am relativ großen N2-Ni1-N5 Winkel mit 101.5° (statt 90°) und an der Verkleinerung des Winkels N1-Ni1-N4 mit 171.7° statt 180°. Der Twistwinkel der beiden Dreiecke N1-N2-N3 zu O4-N4-N5 beträgt 48° und zeigt eine stärkere Verzerrung als der vergleichbare Co(pmenci)(pic)-Komplex.

Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Strukturen der Iminkomplexe Co(tpmci) und Ni(tpmci) überein, bei denen im Falle des Nickelkomplexes ebenfalls die stärkere Verzerrung gefunden wurde (Kapitel 3.6.6 und 3.7.2).

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Ni(pmenci)(pic)

Ni(1)-N(2)	2.025(1)	C(7)-C(8)	1.471(2)
Ni(1)-N(1)	2.072(1)	C(18)-O(5)	1.237(2)
Ni(1)-O(4)	2.074(1)	C(18)-O(4)	1.274(2)
Ni(1)-N(5)	2.103(1)	N(2)-Ni(1)-N(5)	101.47(5)
Ni(1)-N(4)	2.112(1)	N(1)-Ni(1)-O(4)	90.27(5)
Ni(1)-N(3)	2.114(1)	N(2)-Ni(1)-O(4)	175.66(4)
N(2)-C(7)	1.282(2)	N(1)-Ni(1)-N(4)	171.73(5)

An den Bindungslängen C(18)-O(5) mit 1.237(2) Å und C(18)-O(4) mit 1.274(2) Å ist eine Einschränkung der Mesomerie der Carboxylatgruppe erkennbar, allerdings nicht in dem Ausmaße wie beim Kobaltkomplex.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Produkte sind aufgrund des Paramagnetismus von oktaedrisch koordiniertem Ni²⁺ nicht möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass, ähnlich der Kondensation mit Co(taci), weitere Iminkomplexe entstehen, die zwei oder drei Pyridylmethyliden Einheiten tragen.

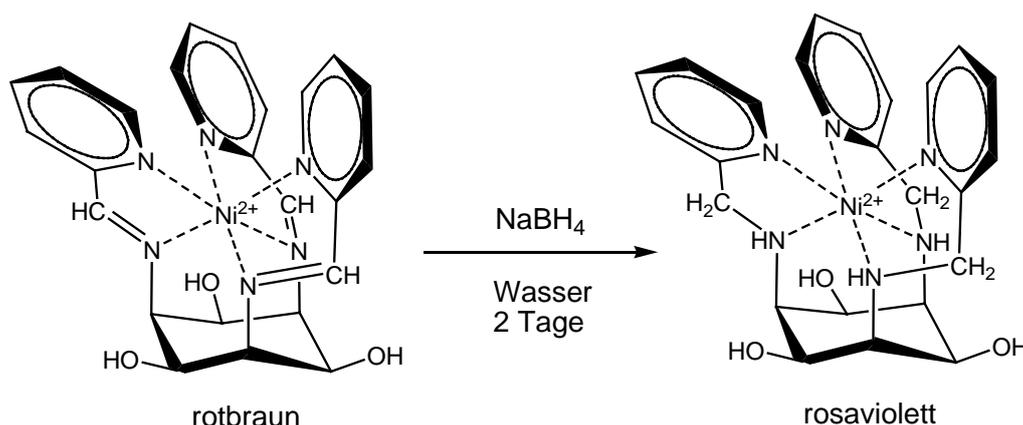


Abbildung 127: Reduktion des Nickel-Iminkomplexes mit Natriumborhydrid

Eine Dissoziation der Iminkomplexe mit Säure wurde nicht vorgenommen, da die Iminliganden im sauren Milieu hydrolysieren können und so eine Aussage über die genaue Struktur der Produkte nicht möglich ist. Stattdessen wurde versucht, die

erhaltenen Iminkomplexe mit Natriumborhydrid in wässriger Lösung zu den entsprechenden Aminkomplexen zu reduzieren, wie in Abbildung 127 exemplarisch am Triiminkomplex gezeigt.

Man beobachtet nach zwei Tagen eine Farbveränderung von rotbraun nach rosaviolett. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich hierbei hauptsächlich um den Ni(pmaci)-Komplex handelt. Eine Dissoziation des Komplexes durch Säurezugabe und Reinigung mittels Kationenaustauscherchromatographie lieferte folgendes NMR-Spektrum (Abbildung 128).

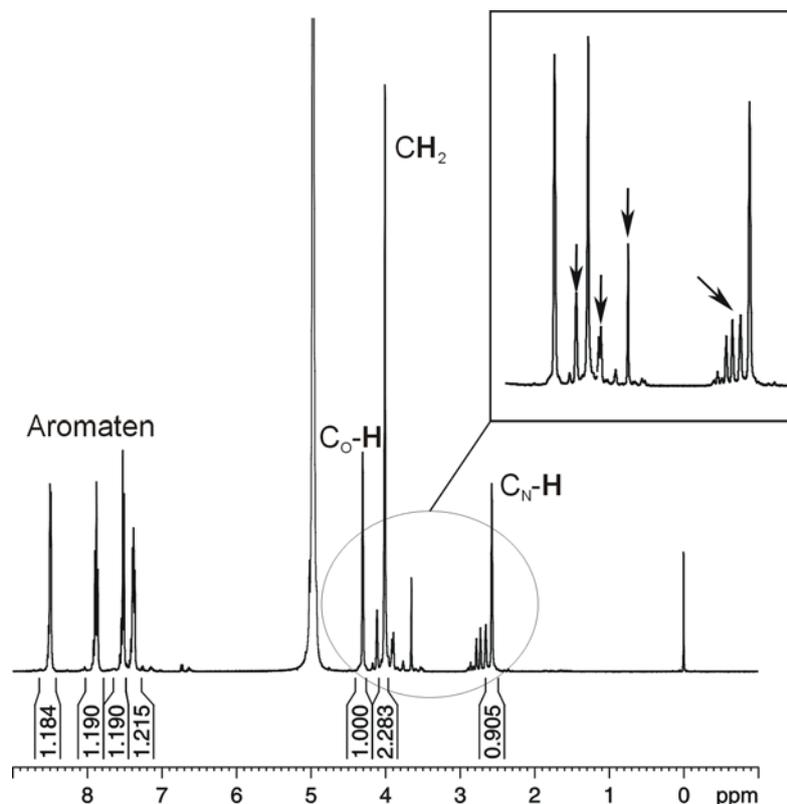


Abbildung 128: ^1H -NMR Spektrum des Reaktionsproduktes nach Abtrennung des Ni^{2+}

Der Ligand pmaci bildet dabei das Hauptprodukt der Reaktion und man beobachtet aufgrund der gemittelten C_{3v} -Symmetrie des Liganden vier Aromatensignale im Verhältnis 1:1:1:1, jeweils ein Signal für die $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ - und $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ -Protonen im Verhältnis 1:1 und eine Resonanz der verbrückenden CH_2 -Gruppe mit Integration zwei. Neben den Signalen des Liganden pmaci sind noch weitere Peaks erkennbar. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass sich auch einfach- und zweifach substituierte Verbindungen gebildet haben.

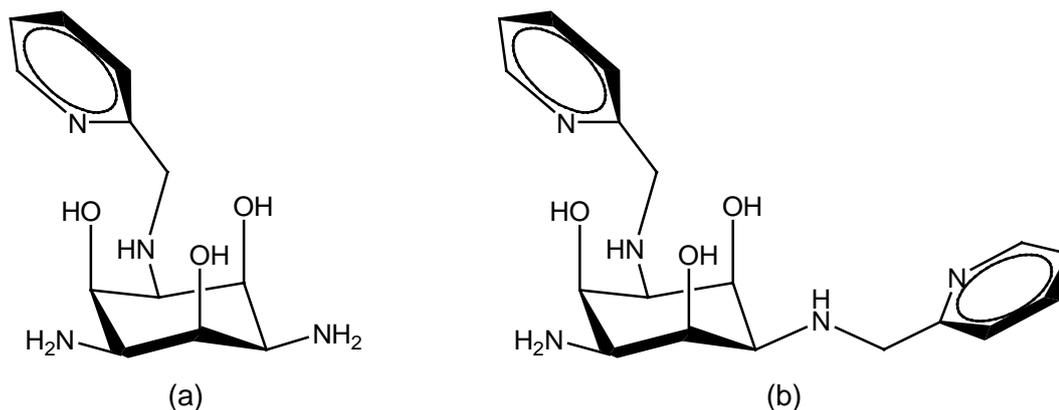


Abbildung 129: Einfach und zweifach substituierte Derivate von tacit: Die Liganden 1,3,5-Trideoxy-1-(2-pyridylmethyl)amino-*cis*-inosit (a) und 1,3,5-Trideoxy-1,3-bis-(2-pyridylmethyl)amino-*cis*-inosit (b)

Bei den durchgeführten Kondensationsreaktionen mit Pyridin-2-carbaldehyd im Überschuss entsteht somit ein Gemisch aus einfach, zweifach und dreifach substituierten Iminkomplexen, wobei der dreifach substituierte Iminkomplex die Hauptfraktion darstellt.

Das erhaltene Produktgemisch (Abbildung 128) wurde erneut mit einem Ni(II)-Salz versetzt und die erhaltenen Komplexe auf einer Sephadexsäule mit 0.03 molarer Citratlösung eluiert. Man erhielt eine rosafarbene Hauptfraktion sowie eine kaum erkennbare blaue Bande. NMR-spektroskopische Untersuchungen nach Zerstörung der Komplexe zeigten, dass es sich bei der rosa Fraktion um den reinen Ni(pmaci)-Komplex handelte. Die Ausbeute der blauen Fraktion war für eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie leider zu gering. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich um ein Gemisch der einfach und zweifachsubstituierten Liganden handelt (Abbildung 129).

Die Umsetzung des Ni(taci)-1:1-Komplexes mit zwei Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd, Reduktion mit NaBH₄ und anschließender Trennung über Sephadex-C25 liefert den einfach substituierten Liganden 1,3,5-Trideoxy-1-(2-pyridylmethyl)amino-*cis*-inosit als Hauptprodukt in guten Ausbeuten.^[109] Die Synthese dieses Liganden ist durch einfache Umsetzung von taci mit Pyridin-2-carbaldehyd im Verhältnis 1:1 nicht möglich, da in diesem Fall Gemische von einfach und mehrfach substituierten Verbindungen entstehen. Dieser Reaktionsweg ist somit eine effektive Methode, einfach substituierte Derivate von taci herzustellen.^[111]

4.4 Kondensationsversuche mit tmca und Pyridin-2-carbaldehyd

Mit dem Liganden tmca wurden ebenfalls Kondensationsreaktionen mit Ni(II) und Co(II) analog der Vorgehensweise aus Kapitel 4.2 und 4.3 durchgeführt. Dabei beobachtete man im Falle des Nickels, dass sich bei der Reduktion der Iminzwischenstufe mit NaBH₄ die Farbe wesentlich schneller zu rosa änderte als bei der vergleichbaren Reaktion mit taci. Es ist anzunehmen, dass die Derivate von tmca für Redoxreaktionen wesentlich besser zugänglich sind. Eine Isolierung des Ni(tpmca)-Komplexes gelang jedoch nicht, da eine Abtrennung des Ni²⁺ über Kationenaustauscherchromatographie nicht quantitativ verlief. Die Stabilität der tpmca-Komplexe scheint im sauren Milieu für eine vollständige Abtrennung des Ni(II) zu hoch zu sein.

Auch eine Kondensationsreaktion mit Co(II) brachte keine definierten Produkte. Es ist anzunehmen, dass ähnliche Zerfallsreaktionen ablaufen, wie sie bereits in Kapitel 3.6.5 ausgiebig diskutiert wurden.

5 Die Komplexbildung der Salicylderivate

5.1 Einleitung

Die Untersuchungen der Salicylderivate von *taci* und *tmca* in wässriger Lösung gestalteten sich äußerst schwierig, da die Löslichkeit der Liganden und Komplexe sehr gering ist. Zahlreiche Kristallisationsversuche führten zu nicht kristallinen, schwerlöslichen Niederschlägen, die nicht wieder in Lösung gebracht werden konnten. Potentiometrische Untersuchungen führten zu keinen Ergebnissen, da selbst in DMSO/Wasser-Gemischen (Molenbruch 0.22) die Löslichkeit zu gering war. Umsetzungen der Iminderivate *thici* und *thbci* mit Zink(II) zeigten unspezifische Hydrolysereaktionen der entstandenen Komplexe.^[67] J. Sander gelang es, mit dem Iminliganden *thici* einen Kobalt(III)-Komplex zu synthetisieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.^[51] Dabei zeigte sich eine N3O3-Koordination des Co(III)-Zentralatoms, wobei alle drei phenolischen OH-Gruppen des Liganden deprotoniert sind (Abbildung 130).

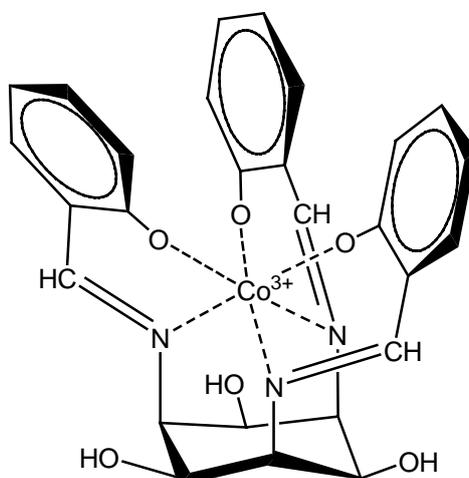


Abbildung 130: Der Co(H₃thici)-Komplex

Die Struktur wird durch zahlreiche intramolekulare Wasserstoffbrücken und eingelagerte Wassermoleküle stabilisiert.^[17,51]

5.2 Der Kobalt(III)-Komplex von thbca

Zur Untersuchung des Komplexbildungsverhaltens von thbca mit Kobalt wurden der Ligand und CoCl_2 im Verhältnis 1:1 bei $\text{pH}=7$ bzw. bei $\text{pH}=12$ in Wasser suspendiert und danach durch Einleiten von Luftsauerstoff das Co(II) zu Co(III) oxidiert. Da die aromatischen Alkoholfunktionen des Liganden thbca weniger basisch sind als die Aminfunktionen, gehen sie eher schwächere koordinative Bindungen ein. Werden sie jedoch deprotoniert, so können sie als starke Lewis-Basen stabile Komplexe bilden.^[5] Bei einem hochgeladenen Ion wie Co(III) läuft eine Deprotonierung der Hydroxyfunktionen leichter ab als bei weniger hoch geladenen Metallionen wie z.B. Ni^{2+} oder Cu^{2+} .^[12] Es ist nicht trivial vorauszusagen, mit wie vielen Donoratomen der Ligand tatsächlich koordiniert.

Die Aufreinigung des Ansatzes bei $\text{pH}=7$ erwies sich als äußerst problematisch, da der Komplex auf der Säule als Feststoff ausfiel und nicht wieder vom Kationenaustauschermaterial (DOWEX 50 WX2) eluiert werden konnte.

Aus dem Ansatz bei $\text{pH}=12$ erhielt man nach einiger Zeit einen schwarzgrünen Feststoff, der mehrmals mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Kristallisationsversuche der erhaltenen Verbindung waren leider nicht erfolgreich, jedoch konnte der Komplex NMR-spektroskopisch untersucht und die Struktur in Lösung eindeutig bestimmt werden.

Die Abbildungen 131 und 132 zeigen das $^1\text{H-NMR}$ - bzw. das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des $\text{Co(H}_3\text{thbca)}$ -Komplexes in d_6 -DMSO. Man erkennt folgende Signale, die für eine C_3 -Symmetrie des Komplexes in Lösung sprechen:

- zwei Dubletts und zwei Triplets der aromatischen Protonen im Verhältnis 1:1:1:1.
- jeweils ein Signal der $\text{C}_\text{O-H}$ und der $\text{C}_\text{N-H}$ Protonen im Verhältnis 1:1.
- ein Signal der Methylgruppe mit der Integration 3.
- ein Signal des NH -Protons, das im aprotischen Lösemittel DMSO und durch den Einfluss des Co(III) -Zentralatoms ein scharfes Signal liefert.
- zwei Signale der diastereotopen CH_2 -Protonen, die im aprotischen Lösemittel d_6 -DMSO durch die Kopplung mit dem Proton der sekundären Aminfunktion als Triplett und als Dublett aufspalten.

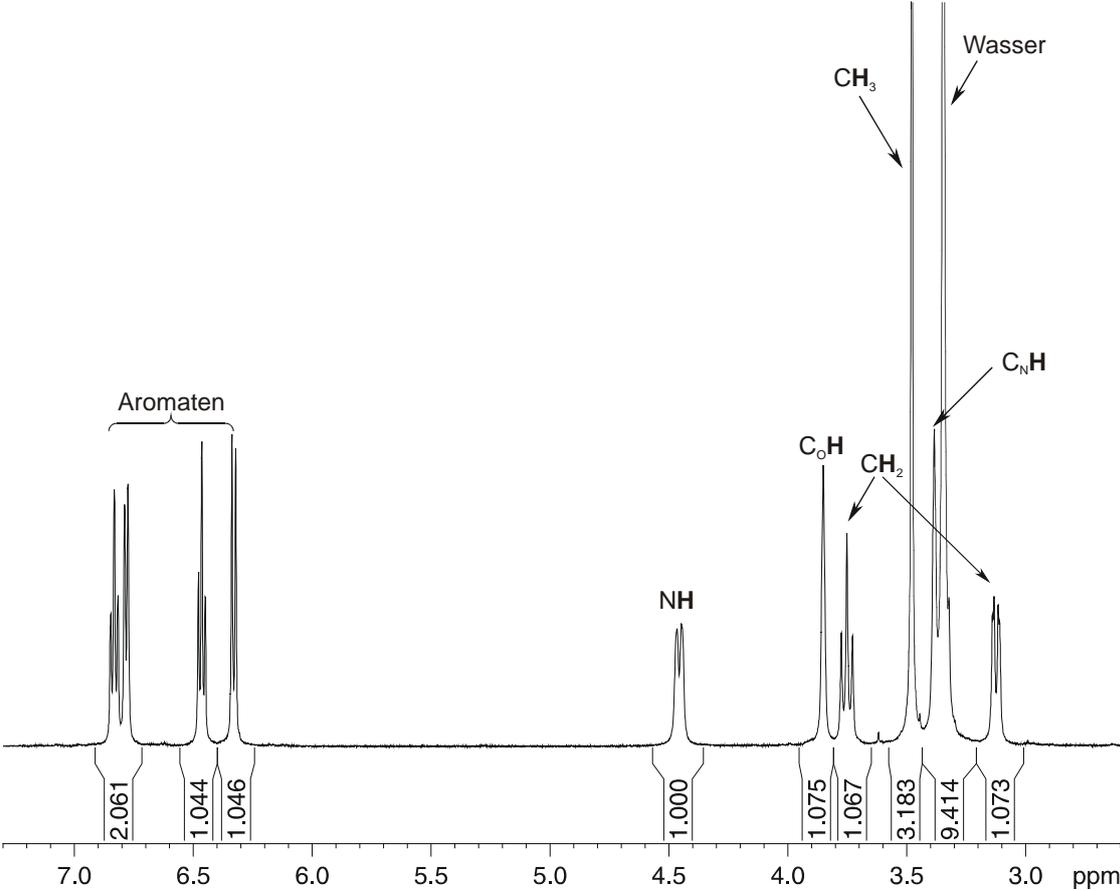


Abbildung 131: ¹H-NMR Spektrum von Co(H₃thbca) in d₆-DMSO

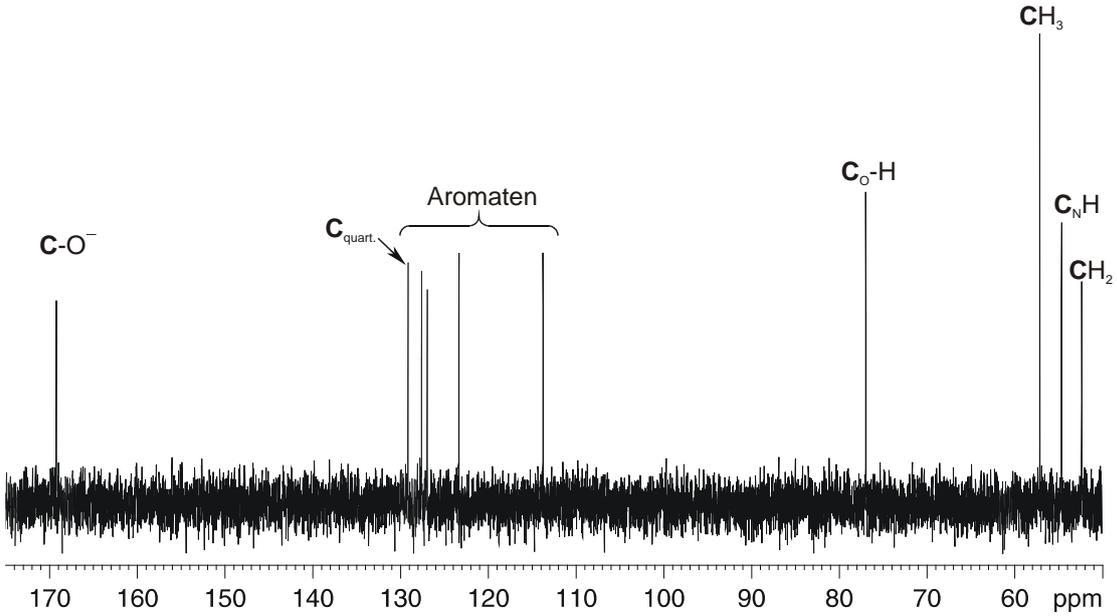


Abbildung 132: ¹³C-NMR Spektrum von Co(H₃thbca) in d₆-DMSO

Man beobachtet keine Signale der phenolischen Alkoholfunktionen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, was bedeutet, dass diese Gruppen deprotoniert vorliegen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ zeigt insgesamt zehn Resonanzen, deren Zuordnung in Abbildung 132 eingezeichnet ist. Man erkennt ein tieffeldverschobenes Signal der C-O^- -Funktion, dessen chemische Verschiebung in der Größenordnung des freien Liganden liegt. Die vorgeschlagene Struktur des $\text{Co}(\text{H}_3\text{thbca})$ ist in Abbildung 133 dargestellt.

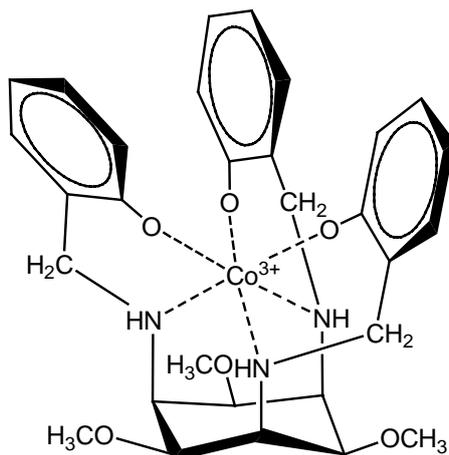


Abbildung 133: Vorgeschlagene Struktur von $\text{Co}(\text{H}_3\text{thbca})$

Ein Blick auf das H-H-COSY Spektrum der Verbindung zeigt folgendes Bild (Abbildung 134).

Tabelle 46: Wichtige Kopplungen im H-H-COSY Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_3\text{thbca})$ in d_6 -DMSO

H_2C	→	N-H	3J
H_2C	→	CH_2	1J
H-N	→	$\text{C}_\text{N}-\text{H}$	3J
H-N	→	$\text{C}_\text{O}-\text{H}$	4J
H-C_N	→	$\text{C}_\text{N}-\text{H}$	3J
H-C_O	→	$\text{C}_\text{N}-\text{H}$	3J

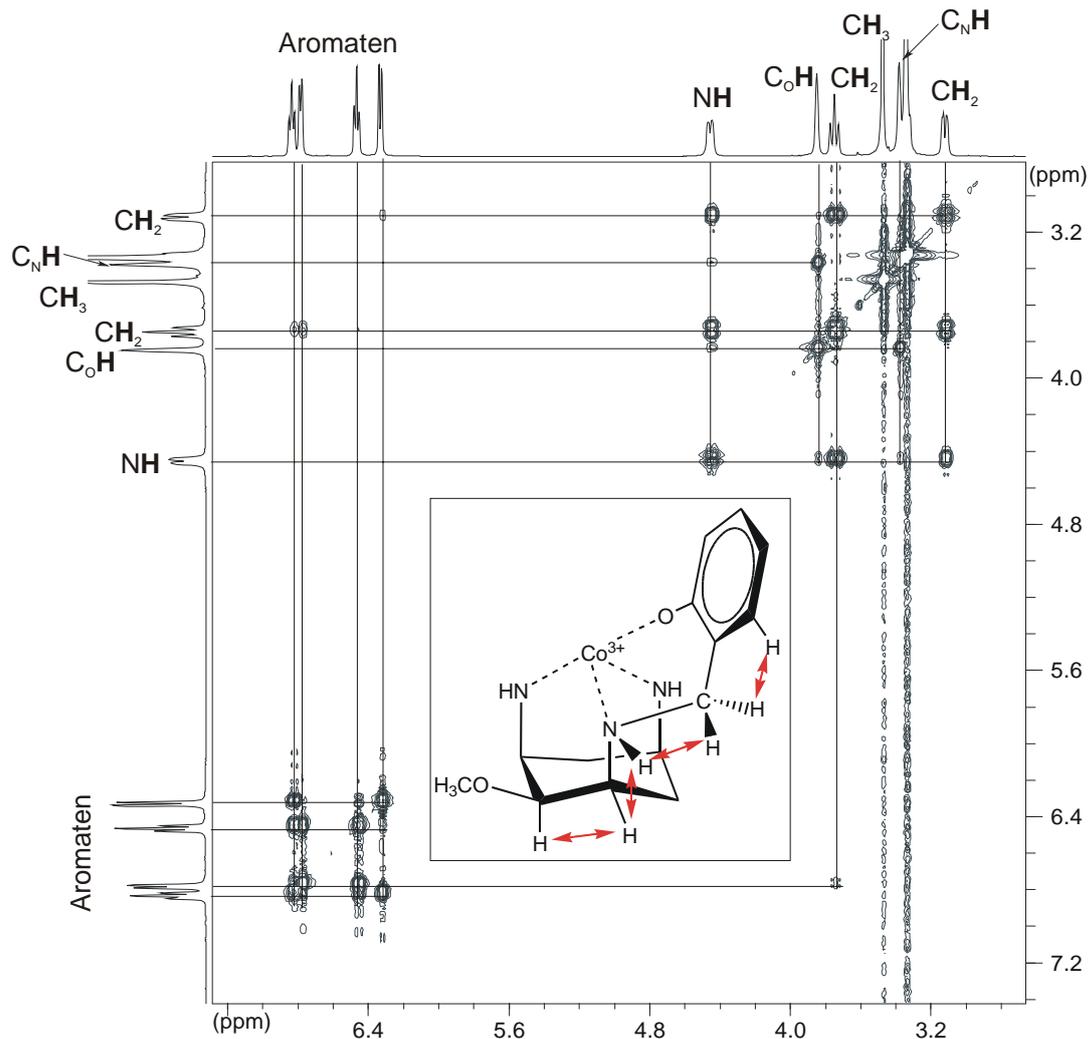


Abbildung 134: H-H-COSY Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_3\text{tbca})$ in d_6 -DMSO

Die CH_2 -Protonen koppeln untereinander (geminale Kopplung), mit dem Proton der sekundären Aminfunktion, als auch mit einem aromatischen Wasserstoffatom. Die NH -Gruppe koppelt ihrerseits vicinal mit dem Proton $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ aus dem Cyclohexanring sowie über eine 4J -Kopplung mit dem Proton $\text{C}_\text{O}\text{-H}$ in der Nähe der Methoxygruppe. Die Kopplungen der $\text{C}_\text{N}\text{-H}$ Gruppe sind kaum erkennbar, da das Signal vom Wasserpeak im DMSO überlagert wird.

Das C-H-longrange Spektrum ist in Abbildung 135 dargestellt. Hier beobachtet man die für eine $\text{N}3\text{O}3$ -Koordination zu erwartenden Kopplungen.

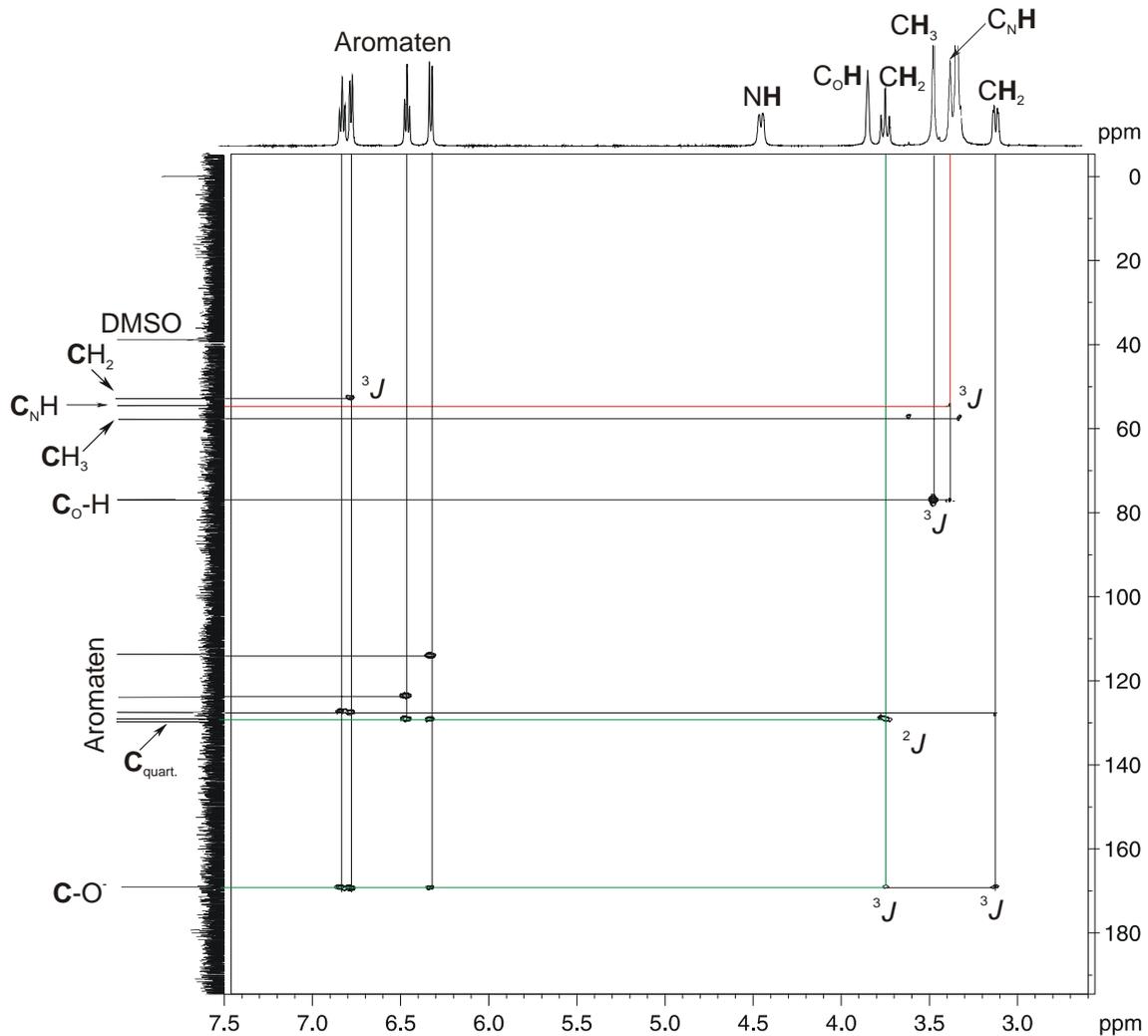


Abbildung 135 C-H longrange Spektrum von $\text{Co}(\text{H}_3\text{thbca})$ in d_6 -DMSO

Charakteristisch ist hierbei die geminale Kopplung (grün markiert) eines CH_2 -Protons mit dem quartären Kohlenstoffatom des Hydroxybenzylringes und die vicinalen Kopplungen beider CH_2 -Wasserstoffe mit dem aromatischen Kohlenstoffatom, das den Sauerstoff trägt. Weiterhin ist eine signifikante Kopplung der $\text{C}_\text{N}-\text{H}$ Protonen mit dem Kohlenstoffatom einer benachbarten $\text{C}_\text{N}-\text{H}$ Gruppe (rotmarkiert) erkennbar, die nach der Karplus-Beziehung auf die Konformation A mit triaxialer Stellung der Stickstoffatome des Cyclohexanringes hindeutet.

Tabelle 47: Kopplungen im C-H-longrange Spektrum von Co(H₃thbca) in d₆-DMSO.

H ₃ C	→	C _O -H	³ J
H ₃ C	→	CH ₃	¹ J (Satelliten)
H ₂ C	→	CH ₂	¹ J (Satelliten)
H ₂ C	→	C-O ⁻	³ J
H ₂ C	→	C _{quart.}	² J
H-C _N	→	C _N -H	³ J
H-C _N	→	C _O -H	² J

5.3 Der Nickel(II)-Komplex von thbca

Kristalle des Ni(thbca)-Komplexes wurden erhalten, indem man den freien Liganden in siedendem Methanol löste und dann mit NiSO₄ versetzte. Es wurde dabei keine externe Base zugesetzt. Durch langsames Eindampfen erhielt man nach einigen Wochen kleine, hellblaue Kristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Abbildung 136 zeigt die erhaltene Struktur.

thbca fungiert als vierzähliger Ligand, zwei der drei Hydroxybenzylreste sind nicht ans Nickel koordiniert und liegen protoniert vor. Das Sauerstoffatom O1 der ans Nickel koordinierenden Alkoholfunktion liegt deprotoniert vor. Die beiden restlichen Koordinationsstellen am Nickel werden durch ein Wassermolekül und ein Hydrogensulfation besetzt, so dass sich insgesamt eine verzerrt oktaedrische N3O3-Koordination ergibt. Die Ni-N Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 2.101 Å im erwarteten Bereich (Tab. 48). Die Ni1-O2 Bindung zum koordinierten Wassermolekül ist mit 2.11 Å um 0.04 Å kürzer als die Bindungslänge Ni1-O4S zum koordinierenden HSO₄⁻ und im Vergleich zum Nickelaquaion mit einer M-O-Bindungslänge von 2.06 Å leicht verlängert. Der mittlere Abstand der triaxialen Stickstoffatome des Cyclohexanringes beträgt 3.00 Å. Somit liegt eine leichte Aufweitung des Ringes vor.

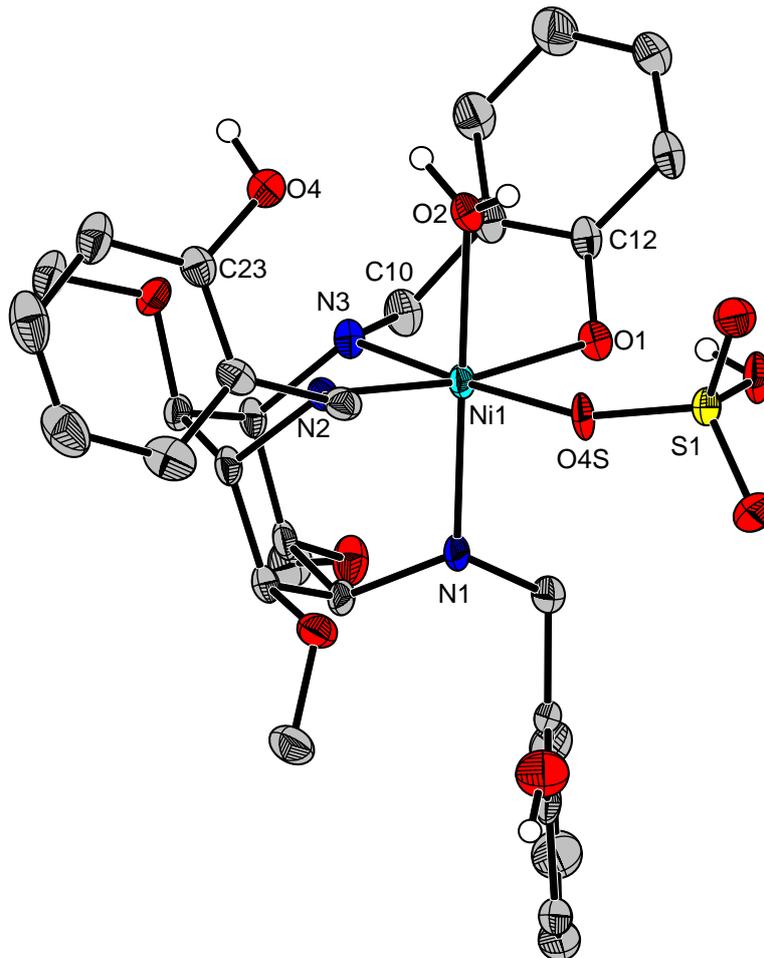


Abbildung 136: ORTEP-Darstellung von Ni(thbca) mit Hydrogensulfat als Gegenion. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden bis auf die O-H-Bindungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Charakteristisch für diese Struktur sind inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die in Abbildung 137 detailliert dargestellt sind. Man findet eine intramolekulare H-Brücke vom Hydrogensulfat zum Sauerstoffatom O1 der koordinierenden Alkoxyfunktion sowie zwei intermolekulare Bindungen: eine vom H4A Wasserstoffatom einer unkoordinierten Hydroxogruppe zum Sauerstoffatom O3S des Hydrogensulfats und eine Wasserstoffbrücke des koordinierten Wassers zum Sauerstoffatom der nicht koordinierenden Hydroxofunktion (H2O1-O4). Die S-O1S Bindungslänge ist mit 1.493 Å etwas länger als die zum unprotonierten Sauerstoffatom O3S mit 1.470 Å.

Tabelle 48: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von Ni(thbca)

Ni(1)-O(4S)	2.074(4)
Ni(1)-N(1)	2.091(5)
Ni(1)-N(3)	2.103(5)
Ni(1)-N(2)	2.109(5)
Ni(1)-O(2)	2.113(5)
Ni(1)-O(1)	2.148(4)
N(3)-C(10)	1.508(8)
O(1)-C(12)	1.371(7)

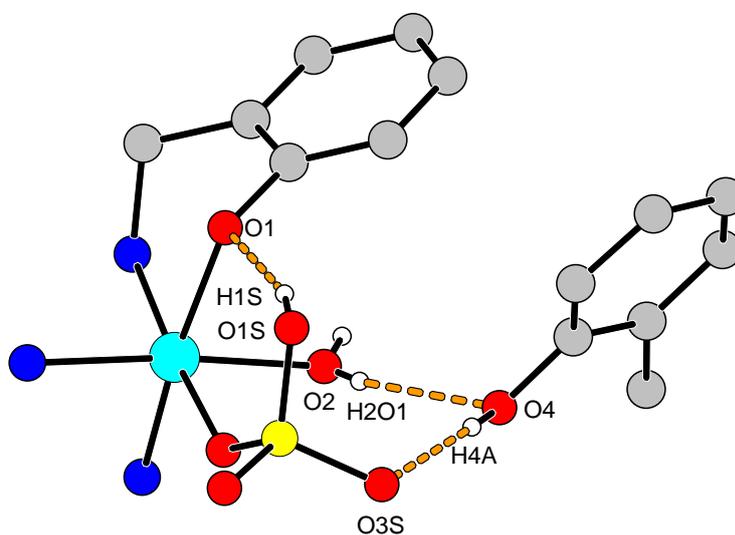


Abbildung 137: Wasserstoffbrückenbindungen im Ni(thbca)-Komplex

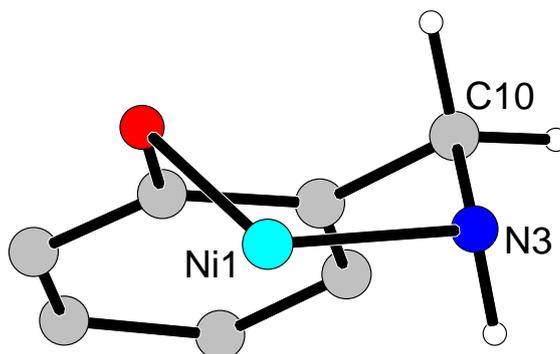


Abbildung 138: Chelatsechseckring im Ni(thbca)-Komplex als Wannenform

Im Vergleich zu den Liganden tpmca und pmaci bildet thbca bei der Koordination an ein Metallzentrum ausschließlich Chelatsechsringe aus, was dazu führt, dass sich die Wasserstoffatome an N3 und an C10 (Abbildung 138) gestaffelt anordnen können und nicht wie bei den Pyridylmethylderivaten in eine ekliptische Anordnung gezwungen werden. Der Chelatring liegt in einer Wannenform vor.

Abbildung 139 zeigt die Packung der Ni(thbca)-Moleküle im Kristall. Man beobachtet die Ausbildung von hydrophilen Bereichen, in denen die Hydrogensulfationen und die Wassermoleküle sitzen. Sie werden nach außen hin von den organischen Ligandmolekülen abgeschirmt.

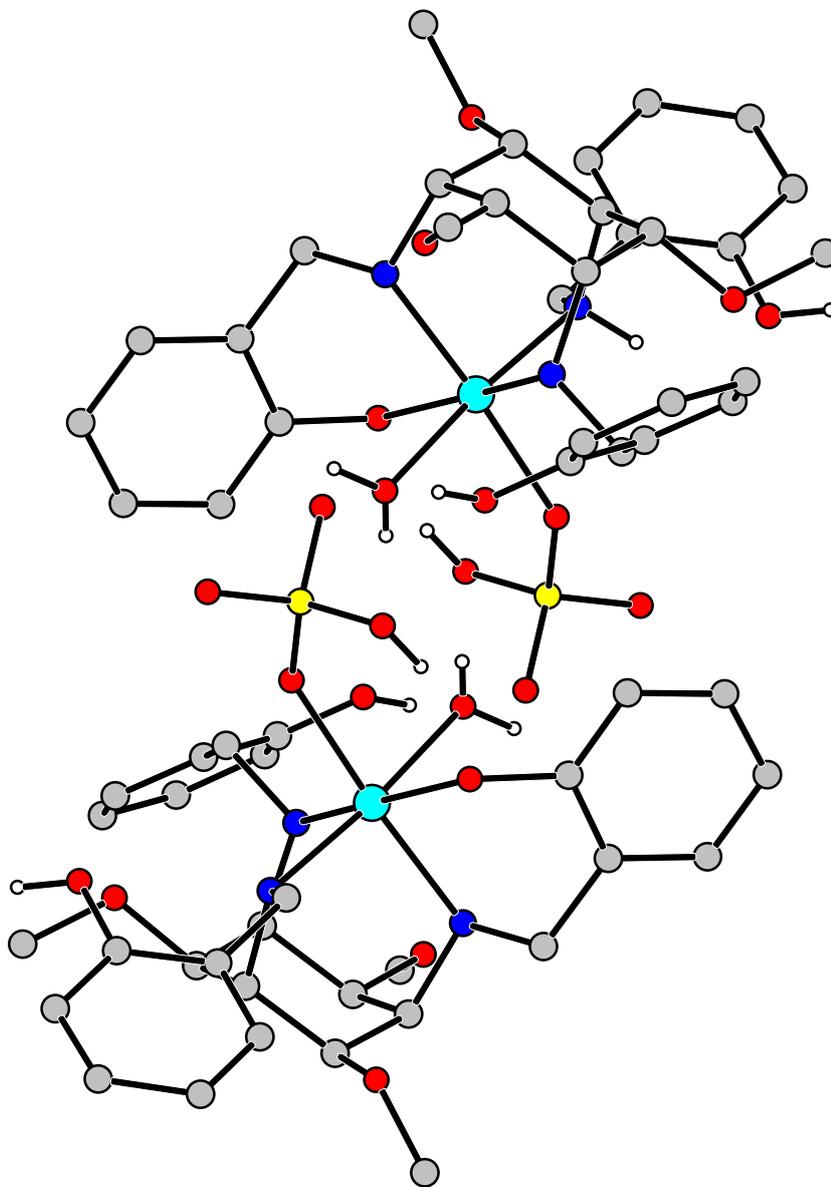


Abbildung 139: Packung im Kristall von Ni(thbca)

Die Struktur zeigt deutlich, dass die weniger basischen Hydroxybenzylgruppen erst in deprotonierter Form als effektive Donoratome für eine Komplexbildung in Frage kommen. Kristallisationsversuche mit Zugabe einer externen Base waren nicht erfolgreich.

5.4 Der Kupfer(II)-Komplex von *thbca*

Es konnten durch langsames Eindampfen einer Mischung von CuCl_2 und *thbca* in Methanol sehr kleine, tiefgrüne Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse von ausreichender Qualität waren.

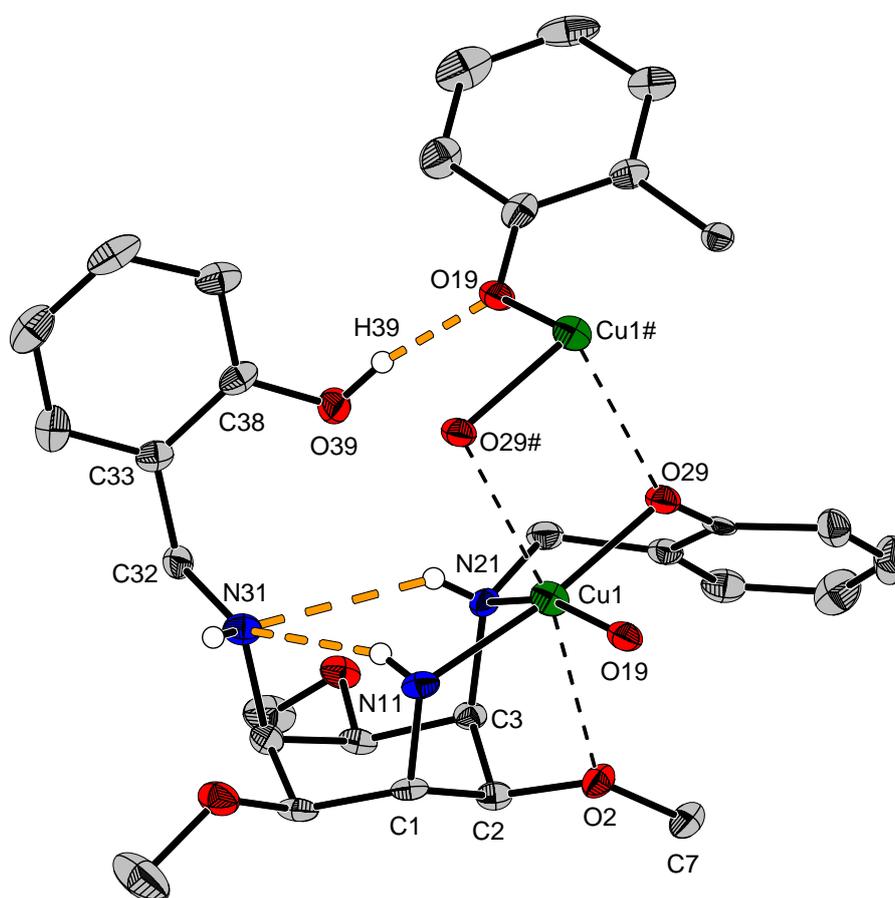


Abbildung 140: ORTEP-Darstellung von $\text{Cu}(\text{thbca})$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bis auf die protonierten Hydroxyfunktionen wurden die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Der nicht koordinierende Hydroxylbenzylrest ist nicht dargestellt. Die gestrichelten schwarzen Linien kennzeichnen schwache koordinative Wechselwirkungen, die orangefarbenen gestrichelten Linien zeigen die Wasserstoffbrückenbindungen.

Abbildung 140 zeigt die Struktur der erhaltenen Verbindung. Von den drei Hydroxyfunktionen des Liganden sind zwei deprotoniert. Die quadratisch-planar koordinierten, einkernigen Komplexe bilden im Festkörper ein zentrosymmetrisches Dimer, welches über zwei schwache Phenolat-Wechselwirkungen (Cu1-O29 mit 2.463 Å) verbrückt ist. Es bildet sich ein planarer Cu_2O_2 -Vierring aus, in dessen Mitte ein Inversionszentrum sitzt (Abbildung 141). Strukturen mit verbrückenden Phenolatgruppen sind literaturbekannt, als Beispiel sei hier ein Kupferkomplex des Liganden 2,6-Bis-(2'-hydroxyphenyl)pyridin genannt, der von U. Heinz synthetisiert werden konnte.^[108]

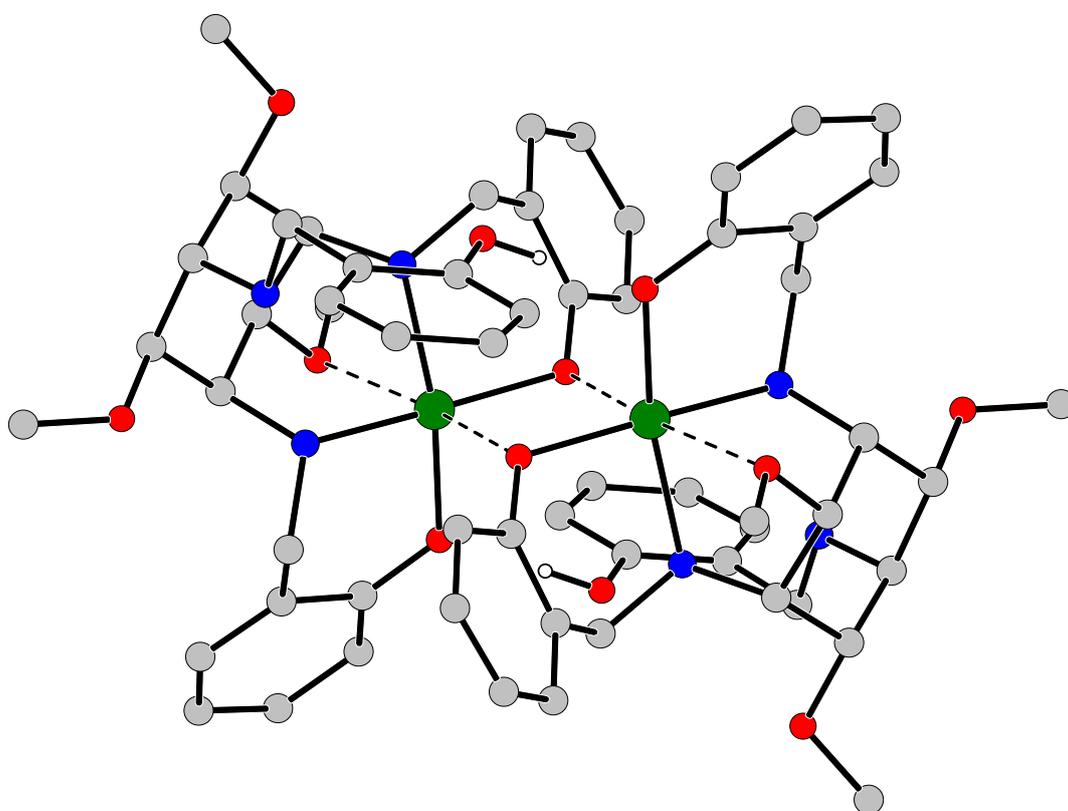


Abbildung 141: Struktur der dimeren Einheit von Cu(thbca) mit Ausbildung eines planaren Cu_2O_2 -Vierrings, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet.

Man beobachtet eine Wechselwirkung der Methoxygruppe mit dem Kupfer (Cu-O2 mit 2.462 Å), das Metall sitzt also in einer Art "side-on"-Koordinationsart mit starker Jahn-Teller-Verzerrung am Cyclohexanring.

Diese Struktur ist somit ein eindrucksvolles Beispiel dafür, dass trotz einer Methylierung der Sauerstoffdonoren eine Koordination an ein Metallzentrum möglich ist.

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Cu(thbca)

Cu(1)-O(29)	1.945(5)
Cu(1)-N(11)	1.989(6)
Cu(1)-O(19)	2.028(5)
Cu(1)-N(21)	2.119(6)
C(1)-N(11)	1.493(9)
O(29)-Cu(1)-N(11)	172.7(2)
N(11)-Cu(1)-N(21)	86.2(3)
O(19)-Cu(1)-N(21)	164.3(2)

Eine vergleichbare "side-on"-Koordination wurde bisher eher selten beobachtet.^[9,19,20,89,94]

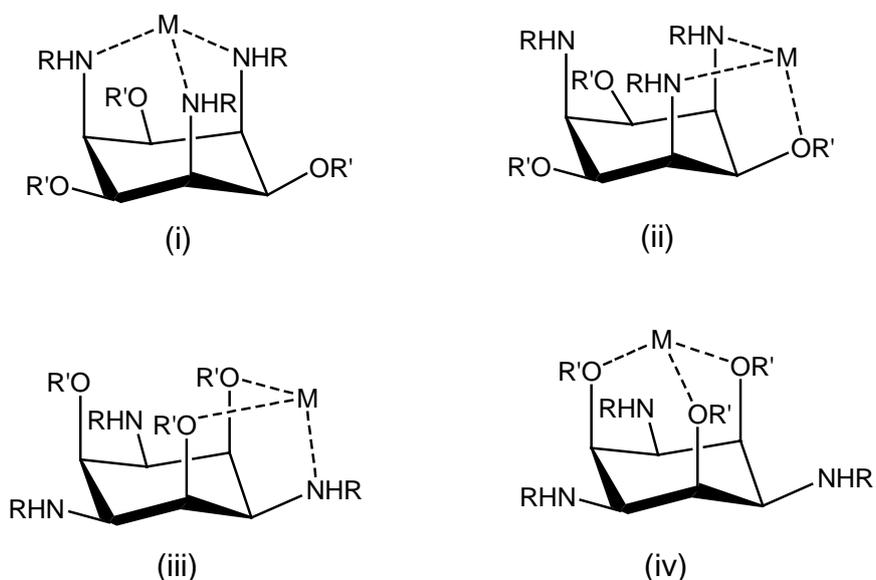


Abbildung 142: (i) N₃-, (ii) N₂O-, (iii) NO₂- und (iv) O₃-Koordinationsmodi von taci und Derivaten

Das Auftreten der verschiedenen Koordinationsmodi hängt von sterischen als auch von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den Liganden ab. Molecular-Mechanics Berechnungen zeigten, dass die Koordinationsmodi (i) und (iv) von kleinen Kationen bevorzugt werden, wohingegen größere Metallkationen vorzugsweise in den Modi (ii) und (iii) koordiniert werden (Abbildung 142).^[9] Die durchschnittliche Cu-N Bindungslänge des Cu(thbca)-Komplexes beträgt 2.054 Å und liegt somit deutlich unterhalb des Minimums der

Spannungsenergie bei einer M-N Bindungslänge von 2.3 Å. Unter rein sterischer Betrachtung ist der Modus (ii) dem Modus (iii) energetisch gesehen sehr ähnlich.^[94] Im Modus (ii) wird eine nahezu perfekt ekliptische Anordnung der H-N-C-H und H-N-C-C Fragmente erzwungen (Abbildung 143), wohingegen im Modus (iii) eine 1,3-diaxiale Repulsion der Methoxygruppen auftritt.

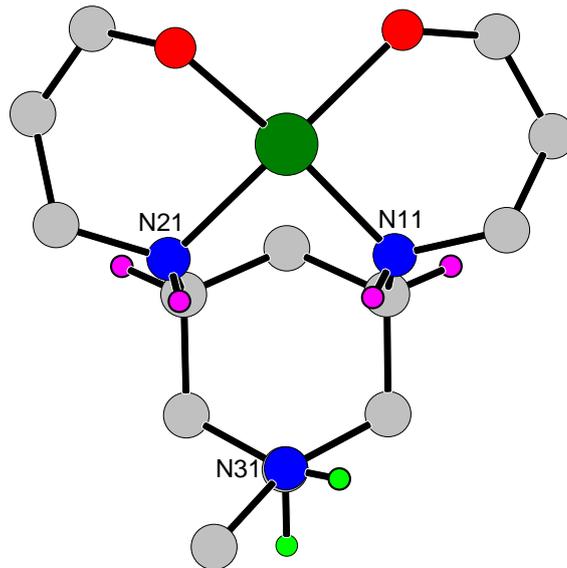


Abbildung 143: Nahezu ekliptische Anordnung der H-N-C-H und H-N-C-C Fragmente der beiden koordinierenden Aminfunktionen (N21 und N11) im Cu(thbca) Komplex. Der Rest am nicht koordinierenden Stickstoffatom (N31) zeigt eine gestaffelte Anordnung.

Als Gründe für die Stabilisierung des Komplexes können zum einen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (eine H-Brücke zwischen O19 und O39 mit $d(\text{O19-O39})=2.504$ Å sowie zwei H-Brücken zwischen den triaxial positionierten Aminfunktionen $d(\text{N11-N31})=3.020$ Å und $d(\text{N21-N31})=3.040$ Å) und zum anderen Packungseffekte im Festkörper aufgeführt werden. Die Festkörperstruktur sollte nicht mit der in Lösung gleichgesetzt werden und so ist es durchaus vorstellbar, dass der Komplex in Lösung eine andere Struktur aufweist. Der Winkel zwischen den beiden Kanten N11/N21 und O19/O29 von 15° zeigt, dass keine perfekt quadratisch-planare Koordination des Kupfers vorliegt, sondern eine leichte Verzerrung beobachtet werden kann (Abb. 140).

Kristallisationsversuche mit Zugabe einer externen Base waren nicht erfolgreich.

5.5 Zusammenfassung

Der Ligand thbca unterscheidet sich in seinem Koordinationsverhalten von den Pyridinderivaten in der Weise, dass die Hydroxygruppen erst im deprotonierten Zustand an das Metallzentrum koordinieren.^[116]

Dies führt im Falle des Nickelkomplexes dazu, dass der Ligand ohne Zugabe einer externen Base nur vierzählig koordiniert und die freien Koordinationsstellen am Nickel von Wasser und Hydrogensulfat besetzt werden. Die Bedingungen sind somit nicht alkalisch genug, um alle Hydroxofunktionen des Liganden zu deprotonieren und eine sechszählige Koordination des Liganden zu erreichen.

Beim Kupferkomplex sieht es ähnlich aus. Hier führt die Jahn-Teller-Verzerrung des Cu^{2+} -Ions zur Ausbildung einer dimeren Struktur, zwei der drei Hydroxygruppen sind deprotoniert und thbca agiert als fünfzähliger Ligand mit verbrückenden Phenolatgruppen. Erstaunlich ist hierbei, dass eine, wenn auch schwache, koordinative Wechselwirkung der Methoxygruppen mit dem Kupferzentralatom beobachtet werden kann, was zu der Ausbildung einer "side-on"-Koordination führt.

Der Kobaltkomplex wurde unter basischen Bedingungen (pH=12) synthetisiert. In diesem Fall sind alle phenolischen OH-Gruppen deprotoniert und binden an das Kobaltzentralatom. Der Ligand koordiniert in diesem Fall sechszählig und man erhält eine vergleichbare Struktur, wie sie bereits von J. Sander beim $\text{Co}(\text{H}_3\text{thici})$ -Komplex beobachtet wurde.^[51]

6 pK_S-Werte und Stabilität des Cu(II)-Komplexes von tmeca

6.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, haben kleine Veränderungen der Struktur der Liganden mitunter große Auswirkungen auf die Stabilität der Metallkomplexe. Auch die pK_S-Werte der Verbindungen ändern sich oft in signifikanter Weise. So ist für den ersten Protonierungsschritt tmca (pK_{S3}=9.30) eine leicht stärkere Base als der unsubstituierte taci-Ligand (pK_{S3}=8.90).^[26] Für die Werte pK_{S2} und pK_{S1} wird die umgekehrte Reihenfolge gefunden: Htmca⁺ und H₂tmca²⁺ haben eine geringere Affinität Protonen aufzunehmen als die Teilchen Htaci⁺ und H₂taci²⁺.^a

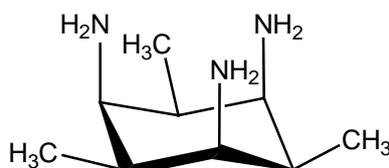


Abbildung 144: Der Ligand tmeca

Diese Resultate stimmen nicht mit den Beobachtungen von Parker et al. überein, die für den mit taci strukturverwandten Liganden *all-cis*-2,4,6-Trimethylcyclohexan-1,3,5-triamin (tmeca) einen bemerkenswert kleinen pK_{S3}-Wert bestimmt haben (Tabelle 50).^[23]

Tabelle 50: pK_S-Werte von tmeca nach Parker^[23]

Teilchen	pK _S -Werte ^b (I = 0.1M NMe ₄ NO ₃ und T = 25°C)
H ₃ tmeca ³⁺	pK _{S1} = 5.15
H ₂ tmeca ²⁺	pK _{S2} = 6.73
Htmeca ⁺	pK _{S3} = 7.83

Dies erklärte D. Parker durch eine Änderung der Konformation des Liganden beim Übergang von der einfach protonierten Spezies HL⁺, bei der die Stickstoffatome axial

^a pK_S-Werte taci siehe Seite 17, pK_S-Werte tmca siehe Seite 19

^b Für H_xL gilt: pK_{Si} = -logK_{Si}; K_{Si} = ([H_{x-1}L][H]) / (H_(x+1)L)

stehen, zur Form H_2L^{2+} , wo die Stickstoffatome aufgrund der durch die Protonierung entstehenden Repulsion der positiven Ladungen äquatorial angeordnet sind.^[23]

Aufgrund der Abweichungen zu den von Hegetschweiler et al. gemachten Beobachtungen wurden die pK_S -Werte des Liganden durch potentiometrische und NMR-spektroskopische Messungen erneut bestimmt und die Komplexbildung mit Cu^{2+} untersucht.

6.2 Potentiometrische Bestimmung der pK_S -Werte von tmeca

Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen des Liganden tmeca sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

Tabelle 51: Potentiometrische Titrationsen von tmeca·3HCl

Ionenstärke (mol l^{-1})	0.1 ^a	1.0 ^a	
$[\text{tmeca}]_t$ (mol l^{-1})	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	
Titrationmittel (mol l^{-1})	KOH (0.1)	KOH (0.1)	
gemessener pH-Bereich	4.16 – 10.88	4.40 – 10.89	
Anzahl Messpunkte	90	55	
Titrationmethode	kontinuierlich	kontinuierlich	
Mischzeit (s)	60	60	
$\log \kappa_{xy}$ ^b	1 1	11.22(1)	11.35(1)
	1 2	18.58(1)	19.10(1)
	1 3	23.85(1)	24.83(1)
σ ^c	0.3736	0.5013	

^a KCl als Inertelektrolyt

^b $\kappa_{xy} = [\text{H}_y\text{tmeca}_x] \cdot [\text{H}]^{-y} \cdot [\text{tmeca}]^{-x}$

^c siehe [60] und [61]

Der Vergleich mit den von D. Parker bestimmten Werten zeigt eine deutliche Diskrepanz.^[23] Der erste pK_S -Wert zeigt noch eine gute Übereinstimmung, der pK_S2 Wert ist bereits um 0.6 pK-Einheiten höher.

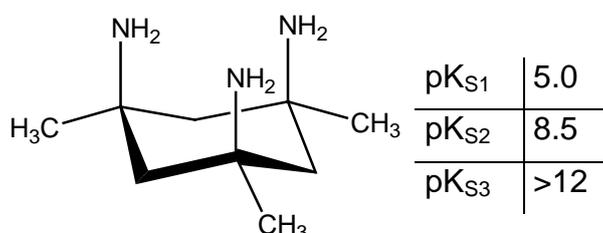
Tabelle 52: pK_S-Werte^a des Liganden tmeca

	Nach Lit. [23]	0.1 M KCl	1M KCl
pK _{S1}	5.15	5.27(1)	5.73(1)
pK _{S2}	6.73	7.36(1)	7.75(1)
pK _{S3}	7.83	11.22(1)	11.35(2)

Noch größere Abweichungen beobachtet man beim pK_{S3}-Wert, der um 3.4 pK-Einheiten größer ist als der von D. Parker bestimmte Wert.

Betrachtet man die in dieser Arbeit bestimmten ΔpK_S -Werte, so fällt auf, dass sie mit denen der Liganden taci und tmca gut übereinstimmen. Die ΔpK_S -Werte des Liganden tmeca betragen 2.09 und 3.86 im 0.1 molaren Medium bzw. 2.02 und 3.60 bei 1 molarer Ionenstärke. Somit ist die Aufnahme des zweiten Protons ungünstiger als der erste Protonierungsschritt.

Auch ein Vergleich mit dem strukturell eng verwandten Liganden all-*cis*-1,3,5-Trimethylcyclohexan-1,3,5-triamin zeigt, dass die Werte in der gleichen Größenordnung liegen, was die Richtigkeit der Messergebnisse bestätigt (Abbildung 145). Die Verbindung wurde von F. M. Menger et al. synthetisiert und die pK_S-Werte potentiometrisch bestimmt.^[107] Der basischste pK_S-Wert wird hier sogar als größer 12 angegeben.

Abbildung 145: all-*cis*-1,3,5-Trimethylcyclohexan-1,3,5-triamin

Über die Struktur und die eventuell auftretenden Konformationsänderungen der in Lösung vorliegenden Teilchen kann allein anhand der potentiometrischen Daten keine Aussage getroffen werden, so dass zusätzliche NMR-spektroskopische Untersuchungen in Kapitel 6.2 vorgenommen wurden.

^a Für H_xL gilt: $pK_{Si} = -\log K_{Si}$; $K_{Si} = ([H_{x-i}L][H])/([H_{(x+1)-i}L])$

In der mit dem Programm SPEX berechneten Teilchenverteilung (Abbildung 146) ist erkennbar, dass bereits bei einem pH Wert < 5 der Ligand nahezu vollständig als dreifach protonierte Form $\text{H}_3\text{tmeca}^{3+}$ vorliegt.

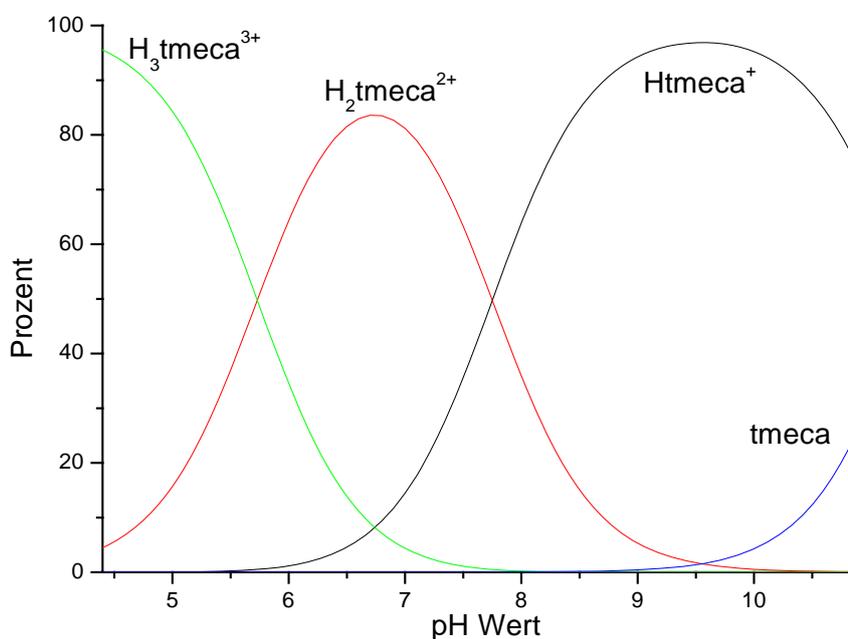


Abbildung 146: Teilchenverteilung von tmeca bei $I=1\text{M KCl}$

Bei einem pH-Wert von ca. 6.8 ist die zweifach protonierte Form $\text{H}_2\text{tmeca}^{2+}$ das vorherrschende Teilchen und der einfach protonierte Htmeca^+ Komplex dominiert im pH-Gebiet von 9-10. Der freie, unprotonierte Ligand bildet sich im gemessenen pH-Bereich nur zu maximal 24% bei $\text{pH}=10.8$.

Im Vergleich zu den Liganden taci und tmca besitzt tmeca eine leicht erhöhte Basizität, so dass für die Metallkomplexe eine größere Stabilität erwartet wird.

6.3 $^1\text{H-NMR-Titration des Liganden tmeca in D}_2\text{O}$

Um die pK_S -Werte aus den potentiometrischen Titrations durch eine unabhängige Methode zu verifizieren, wurde eine $^1\text{H-NMR-Titration}$ des Liganden tmeca bei einer Ionenstärke von 1 M KCl durchgeführt. Im sauren Milieu bis zu einem pH^* von 4 sind alle drei Aminogruppen des tmeca protoniert und man beobachtet drei Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Dies lässt den Schluss zu, dass der Ligand eine Sesselform mit gemittelter $\text{C}_{3\text{v}}$ -Symmetrie ausbildet. Anhand 2D-NMR spektroskopischer Messungen und mittels der Karplus-Beziehung kann gesagt werden, dass er als dreifach

protoniertes Teilchen H₃tmeca³⁺ in der Konformation B vorliegt. Dies ist auf die starke Repulsion der positiv geladenen protonierten Stickstoffatome zurückzuführen (Abbildung 147).

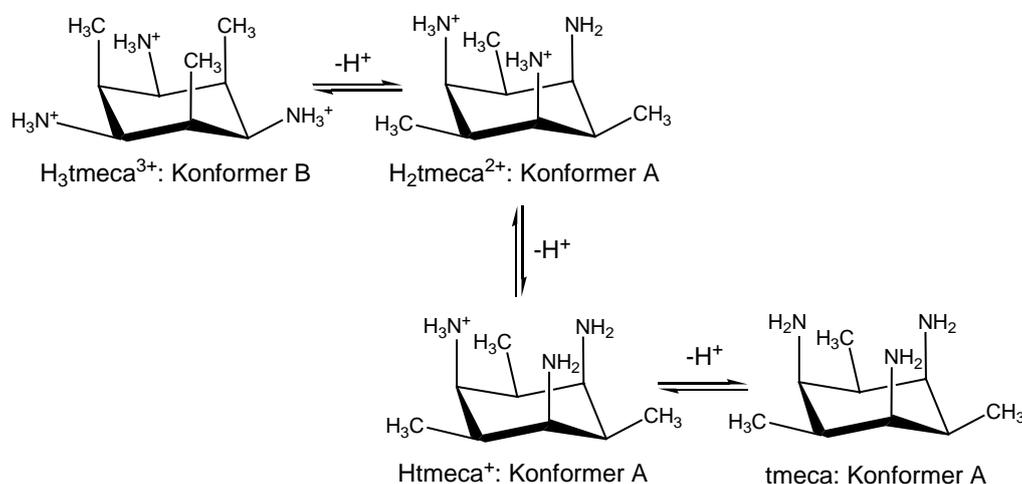


Abbildung 147: Protonierungssequenz und Konformationen des Liganden tmeca

Ab einem pH* > 4 beobachtet man das Auftauchen eines zweiten Isomers mit der gleichen Signalverteilung wie H₃tmeca³⁺. Aufgrund der in Kapitel 6.2 erstellten Teilchenverteilung liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die Verbindung H₂tmeca²⁺ handelt, die in einem Konformationsgleichgewicht mit dem Teilchen H₃tmeca³⁺ steht. Aufgrund der gleichen Symmetrie dieses zweiten Isomers und der erhaltenen Intensitäten in den C-H-Longrange Spektren kann gezeigt werden, dass es sich hierbei um die zweite Sesselkonformation des Liganden handelt, bei der die Aminogruppen triaxial angeordnet sind (Abbildung 147).

Abbildung 148 zeigt das ¹H-NMR Spektrum des Liganden tmeca bei pH* = 5.9. Man erkennt, dass beide Konformere A und B im Verhältnis 1:1 nebeneinander vorliegen. Die scharfen, getrennten Signale deuten auf eine langsame Konformationsumkehr hin. Wird der pH*-Wert weiter erhöht, so nimmt der Anteil des Konformers A im gleichen Maße zu wie der des Konformers B mit triäquatorialen Stickstoffatomen abnimmt, bis es ab einem pH* von 7.5 das einzig nachweisbare Teilchen ist. Aufgrund der Konformationsumkehr war es nötig, zur genauen pK_S-Wert Bestimmung gewichtete Mittelwertsignale der chemischen Verschiebungen zu errechnen. So erhält man eine stetige Titrationskurve, die für eine pK_S-Wert Bestimmung herangezogen werden kann.

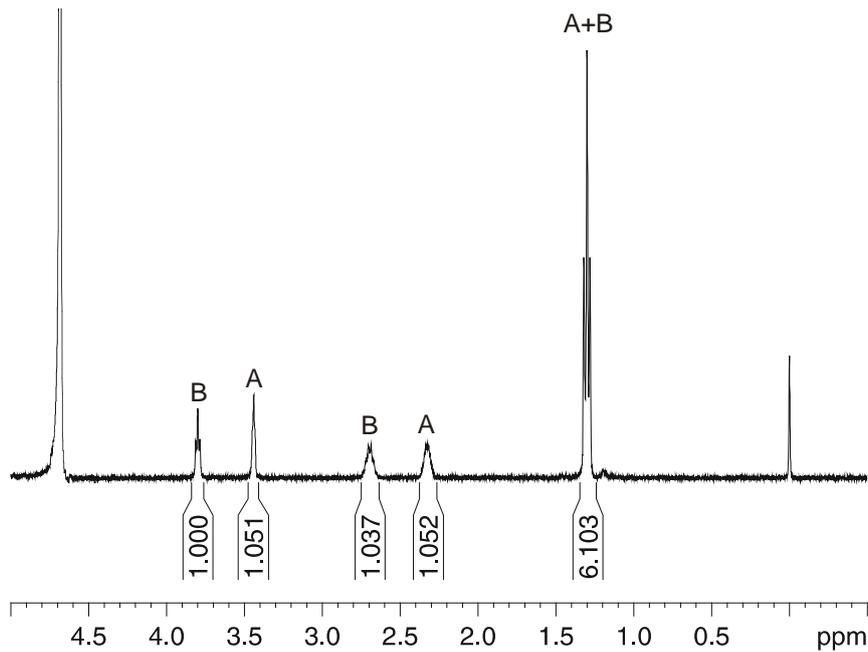


Abbildung 148: ^1H -NMR Spektrum von tmecca bei $\text{pH}^* = 5.9$, bei der beide Konformere A und B im Verhältnis 1:1 vorliegen

Diese mathematische Methode spiegelt zwar nicht die genaue Situation des NMR-Experiments wider, jedoch ist sie besser mit dem potentiometrischen Experiment vergleichbar.

Die mit dem Programm NMR-Tit berechneten pK_S -Werte sind in Tabelle 52 angegeben.^[95] Es wurden alle Resonanzen zur Auswertung herangezogen.

Tabelle 52: pK_S -Werte^a aus NMR-Tit

	tmecca, 1M KCl, $T=30^\circ$
pK_{S1}	5.44
pK_{S2}	7.57
pK_{S3}	11.58
σ_{pH}^b	0.0087

Die Werte stimmen gut mit denen der potentiometrischen Messungen überein. Abbildung 149 zeigt die Änderung der chemischen Verschiebung während der

^a Für H_xL gilt: $\text{pK}_{Si} = -\log K_{Si}$; $K_{Si} = ([\text{H}_{x-i}\text{L}][\text{H}]) / ([\text{H}_{(x+1-i)}\text{L}])$

^b $\sigma_{\text{pH}} = (\sum \omega (\text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{berechnet}})^2 / \sum \omega)^{1/2}$; $\omega = (\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_{i-1})^2$ siehe [95]

Titration. Die linke Abbildung (a) zeigt die tatsächlich gemessenen chemischen Verschiebungen der beiden Konformere.

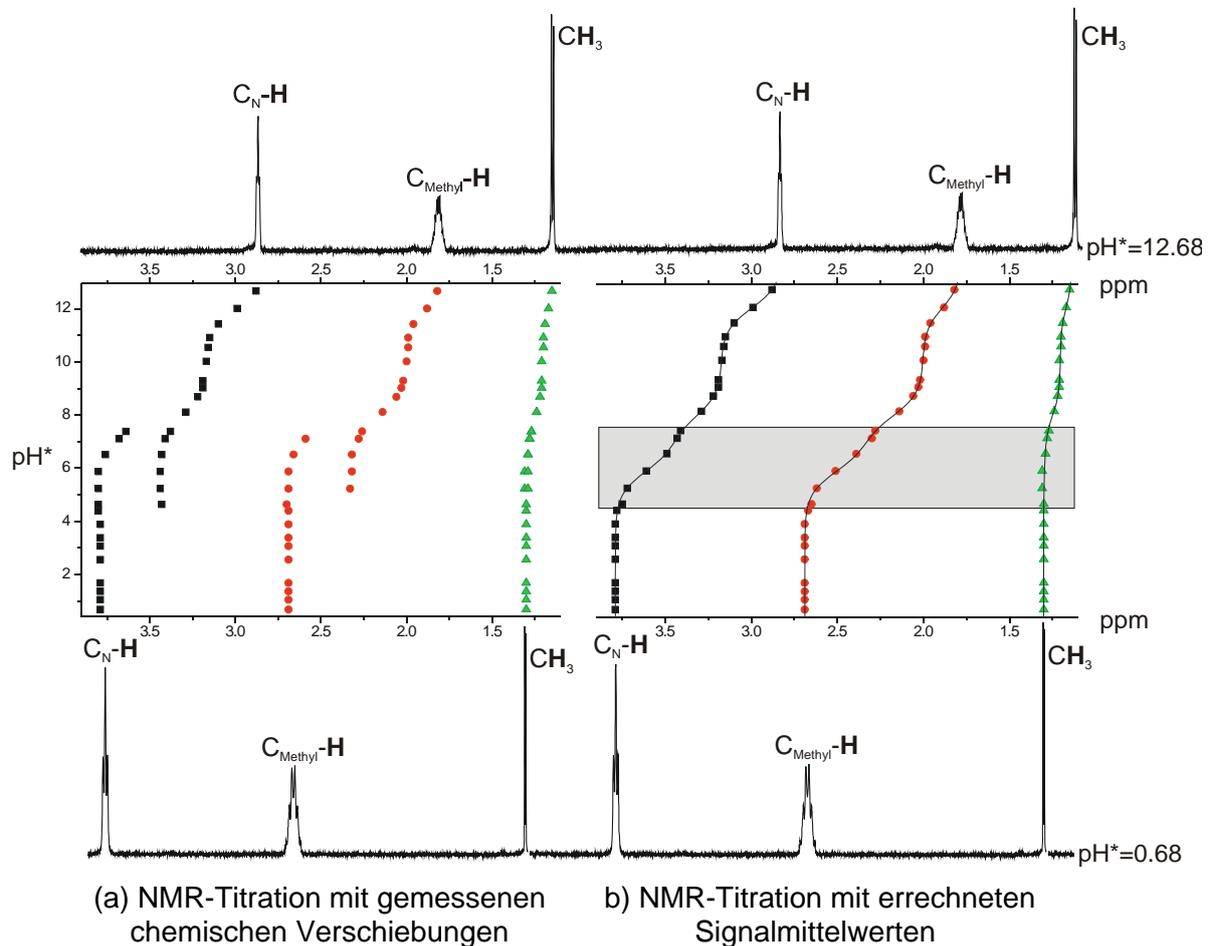


Abbildung 149: NMR-Titration von tmeca. Zu Bild (b): Die durchgezogenen schwarzen Linien entsprechen dem von NMR-Tit errechneten Fit. Im grau unterlegten Bereich wurden Signalmittelwerte berechnet.

Im rechten Bild (b) ist die anhand von Signalmittelwerten errechnete Titrationskurve zu sehen. Die durchgezogene Linie entspricht dem mit dem Programm NMR-Tit berechneten Fit.

Anzumerken ist, dass in deuterierten Lösemitteln gearbeitet wird und der mit der pH-Elektrode gemessene pH*-Wert nicht der tatsächlichen Konzentration [D⁺] in Lösung entspricht.^[40]

Man erkennt, dass die Signale mit abnehmendem pH*-Wert zu größeren ppm-Werten verschoben werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass im sauren Milieu die Amine protoniert sind und somit die Wasserstoffatome in der Nähe der positiven

Ladung eine Entschirmung erfahren.^[96] Erhöht man den pH*-Wert, so wird der Ligand deprotoniert und die Entschirmung der Wasserstoffatome nimmt ab, was zu einer sukzessiven Tieffeldverschiebung dieser Signale führt.

Die Strukturen der unterschiedlich protonierten Spezies von tmeca können aufgrund ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten als auch anhand der potentiometrischen Messungen wie folgt gedeutet werden: Im Verlauf der Deprotonierung erfährt der Ligand eine Konformationsumkehr, wobei die Teilchen H_2tmeca^{2+} , $Htmeca^+$ sowie tmeca alle als Konformer A mit triaxialen Stickstoffatomen vorliegen. Der dreifach protonierte Ligand H_3tmeca^{3+} ist der einzige Vertreter, der als Konformer B mit triäquatorialen Aminogruppen vorliegt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Festkörperstrukturen von H_2tmeca^{2+} und H_3tmeca^{3+} .^[23,102] Das Verhalten der Liganden tmeca, tmca, tpmca und taci in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad ist unterschiedlich.

Der freie Ligand tmca und die einfach protonierte Spezies $Htmca^+$ liegen in der Konformation A mit triaxialen Stickstoffatomen vor.^[47]

Tabelle 54: Konformation der Liganden bei unterschiedlichem Protonierungsgrad in Lösung

Teilchen	tpmca	tmca	tmeca	taci
L	A	A	A	B
HL^+	B	A	A	B
H_2L^{2+}	B	B	A	B
H_3L^{3+}	B	B	B	B

Bei tpmca liegt nur der freie Ligand als Konformer A vor, die erste Protonierung führt hier schon zu einem Umklappen des Cyclohexanringes.^[33] Der Ligand taci liegt ausschließlich als Konformer B vor.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Konformationen bei diesen Verbindungen haben neben intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und Solvatationseffekten auch die sterischen Ansprüche der organischen Reste. So scheint die 1,3-diaxiale Repulsion der sperrigen Pyridylmethyl-Substituenten bei tpmca dazu zu führen, dass der Ligand bereits beim ersten Protonierungsschritt zum Konformer B umklappt. Die Liganden tmca und tmeca haben sterisch weniger anspruchsvolle Methoxy- bzw. Methylreste. Hierbei scheinen die Methylgruppen die Konformation A stärker zu stabilisieren als es bei den Methoxygruppen des Liganden

tmca der Fall ist. Eine Aussage über Solvatationseffekte und die damit verbundene Änderung der Entropie dieser Systeme ist nicht trivial, jedoch ist zu vermuten, dass sie den größten Einfluss auf die Konformation in Lösung ausüben. Aufschluss über die thermodynamischen Größen solcher Reaktionen können mikrokalorimetrische Messungen geben, die jedoch in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.^[114]

6.4 Die Komplexbildung von tmeca mit Cu²⁺

Mithilfe der in Kapitel 6.2 bestimmten pK_S-Werte des Liganden wurde die Komplexbildung mit Cu²⁺ im Metall-Ligand Verhältnis 1:2 in wässriger Lösung untersucht. Dazu wurde der Ligand tmeca als Hydrochlorid eingesetzt, mit einem halben Äquivalent CuCl₂ Salz versetzt und alkalimetrisch in 0.1 molarem KCl Medium titriert. Die Ergebnisse der Titration sind in Tabelle 55 aufgetragen.

Tabelle 55: Potentiometrische Titration von Cu und tmeca im Verhältnis 1:2

Ionenstärke (mol/l)	0.1 ^a
[Cu(tmeca) ₂] _t ²⁺ (mol/l)	0.001
Titrationmittel	KOH
gemessener pH-Bereich	3.37 bis 5.53
Anzahl Messpunkte	55
Mischzeit (s)	900
logβ ₁₁₀ ^b	16.27(1)
logβ ₁₂₀ ^b	27.01(2)
σ ^c	0.4696

^a KCl als Inertelektrolyt

^b β_{xyz}=[Cu_xtmeca_yH_z] [Cu]^{-x} [tmeca]^{-y} [H]^{-z}

^c siehe [60] und [61]

Man beobachtet im gemessenen pH-Bereich das Auftreten eines 1:1- sowie eines 1:2-Komplexes. Protonierte Spezies konnten nicht eingerechnet werden. Ab einem pH>5.5 war eine Niederschlagsbildung zu beobachten, eine Auswertung oberhalb dieses Wertes war nicht mehr möglich. Die CHN-Analyse des Niederschlages zeigte, dass es sich um Cu(tmeca)₂Cl₂ handelt.

Abbildung 150 zeigt die errechnete Teilchenverteilung, die gemessene Titrationskurve und der berechnete Fit des Programmes HYPERQUAD.^[60,61] Bei

pH=5.5 liegt der 1:1 Komplex zu ca. 72% vor und ist das dominierende Teilchen bis zu einem pH-Wert von ca. 3.6. Der 1:2 Komplex hat bei pH=5.5 sein maximales Vorkommen von 28%. Ab einem pH<4.0 bildet sich das freie Cu(II)-Aquaion und wird ab pH<3.6 das dominierende Teilchen.

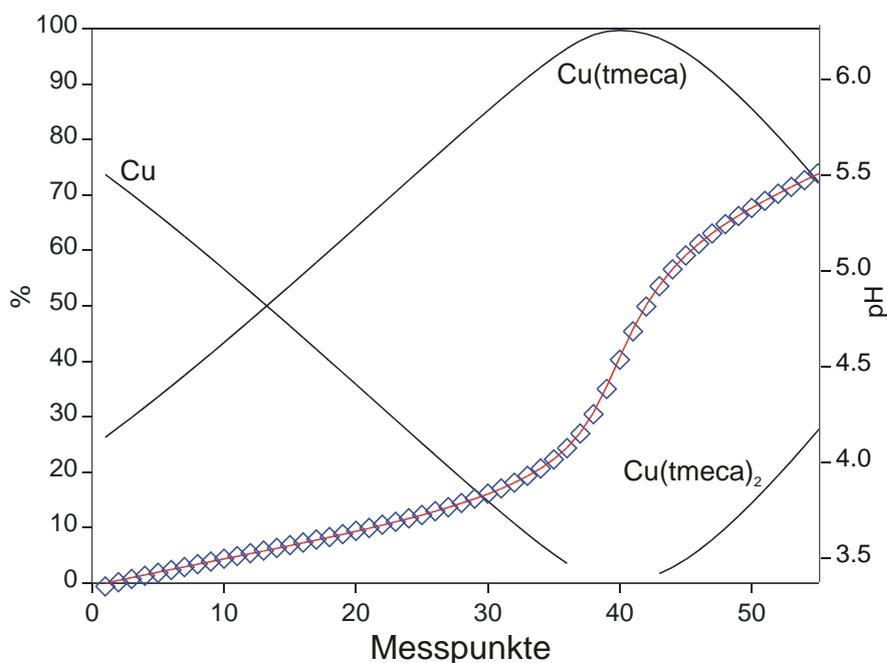


Abbildung 150: Titrationskurve von Cu und tmeca im Verhältnis 1:2

Die Werte in Tabelle 56 zeigen, dass der Komplex um 8.2 pK-Einheiten stabiler ist als der Cu(taci)₂-Komplex.

Tabelle 56: Stabilitätskonstanten der Cu(II)-Komplexe

Ligand	log β_{110}	log β_{120}
taci ^[26]	12.09	18.78
tmca ^[14]	14.44	23.63
tmeca	16.27	27.01

Vermutlich führt die schlechte Solvation des Cu(tmeca)₂-Komplexes in Wasser zu einem begünstigten Entropieterm, der die hohe Stabilität erklärt (Abbildung 151).^[114]

Der Komplex hat eine recht hydrophobe Oberfläche und schirmt die Ladung des Kupferions im Zentrum gut ab.

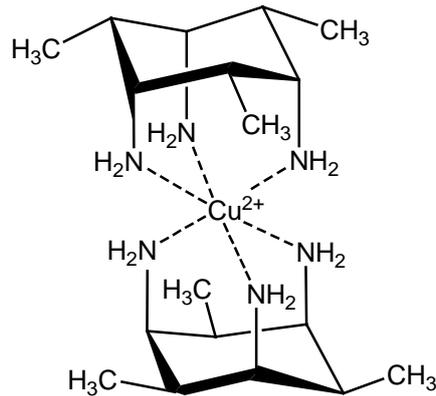


Abbildung 151: Cu(tmeca)₂-Komplex

Die Solvation und die Wechselwirkungen der Methylgruppen mit den Wassermolekülen scheint somit mehr Unordnung zu erzeugen als bei den taci- und tmca-Komplexen, die mit den Alkohol- bzw. Etherfunktionen eine bessere Solvation in wässriger Lösung erfahren. Die Tatsache, dass der Cu(tmeca)₂Cl₂ Komplex bei neutralem pH-Wert schwerlöslich ist, bestätigt diese Annahme.

6.5 Die Wannenform des Liganden tmeca in Lösung

Neben der in Kapitel 6.3 durchgeführten NMR-Titration im 1M KCl Medium wurde das Verhalten des Liganden tmeca als Trihydrogensulfat bei verschiedenen pH*-Werten durch NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei beobachtete man die Ausbildung einer Wannenform des Liganden, die neben der Sesselform vorliegt. Abbildung 152 zeigt das ¹H-NMR Spektrum des Konformerengleichgewichtes in D₂O bei einem pH* von 9.02. Man erkennt, dass neben den bekannten Signalen der Sesselform des Liganden tmeca eine zweite Spezies existiert, die insgesamt sechs Signale im Spektrum generiert, welche teilweise isochron mit den Signalen der Sesselform erscheinen. Dies ist gut vereinbar mit der Ausbildung einer Wannenform des Liganden, die die Punktgruppe C_S besitzt mit einer Spiegelebene als einziges Symmetrieelement (Abbildung 153).

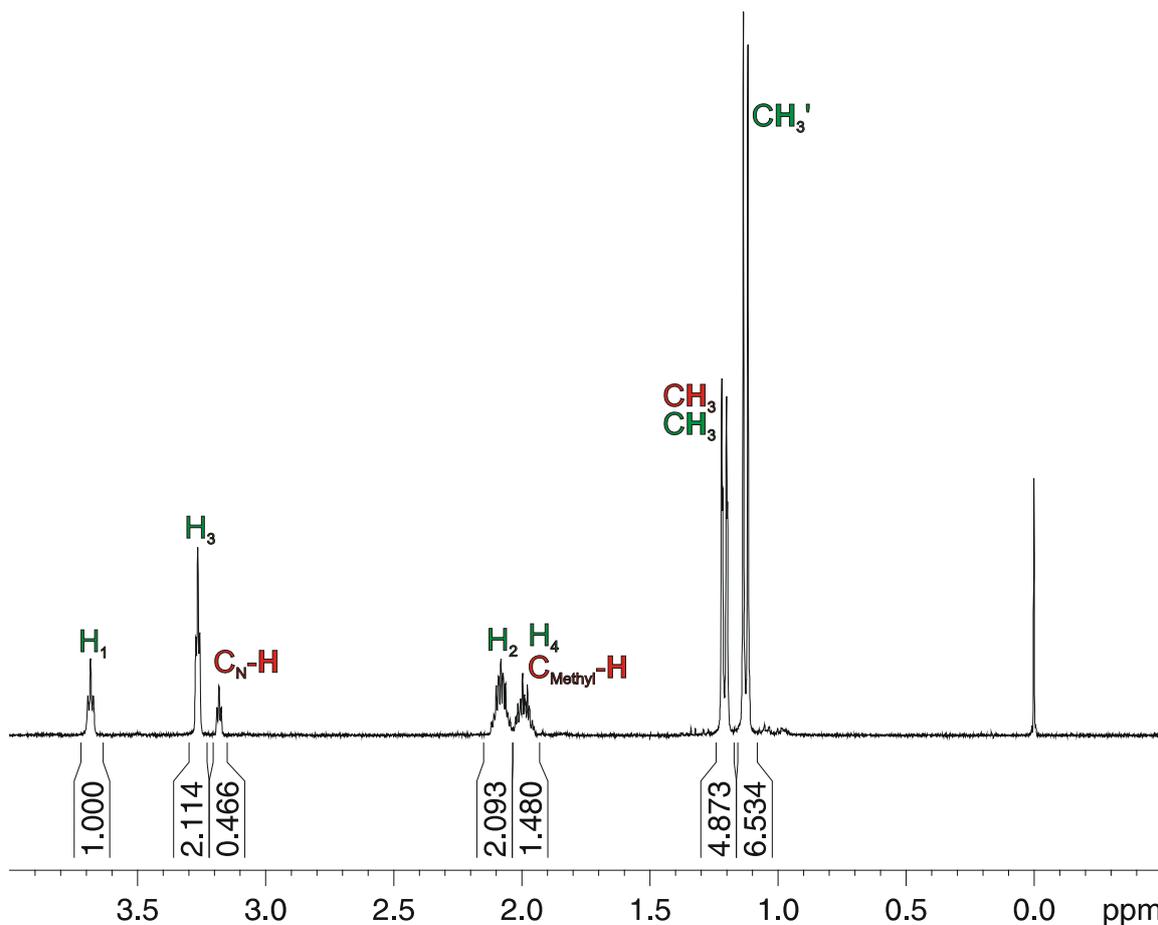


Abbildung 152: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von tmeqa in D_2O bei $\text{pH}^*=9$

Die rot gekennzeichneten Protonen gehören dabei zur Sesselform des Liganden und integrieren im Verhältnis 1:1:3.

Die Signale der Wannenförmigkeit zeigen folgendes Intensitätsverhältnis: H_1 und H_4 integrieren zu eins, H_3 und H_2 jeweils zu zwei, die CH_3 -Gruppe zu drei und die beiden CH_3' zusammen zu sechs. Weiterhin erkennt man aus der Integration, dass das Verhältnis Wannenförmigkeit zu Sesselförmigkeit bei ca. 2:1 liegt. Die Signale H_4 sowie $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{-H}$ und die Signale der CH_3 -Gruppen von Wannenförmigkeit und Sesselförmigkeit liegen isochron und ergeben zusammen die zu erwartenden Signalintensitäten.

Abbildung 154 zeigt das H-H-COSY Spektrum des Konformerengemisches. Die Sesselförmigkeit mit den drei Signalen der $\text{C}_{\text{N}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{-H}$ und der CH_3 -Protonen ist rot markiert und bildet ein in sich abgeschlossenes Spinsystem. Die $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{-H}$ Protonen in direkter Nachbarschaft zur Methylgruppe koppeln sowohl mit den CH_3 Wasserstoffatomen als auch mit den $\text{C}_{\text{N}}\text{-H}$ Protonen. Eine Kopplung zwischen $\text{C}_{\text{N}}\text{-H}$ und CH_3 wird aufgrund der großen Entfernung nicht beobachtet.

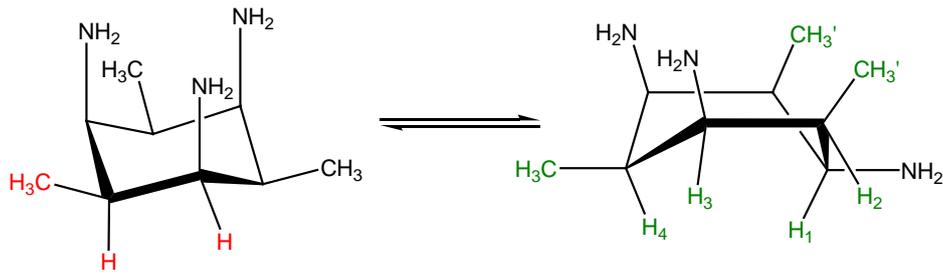
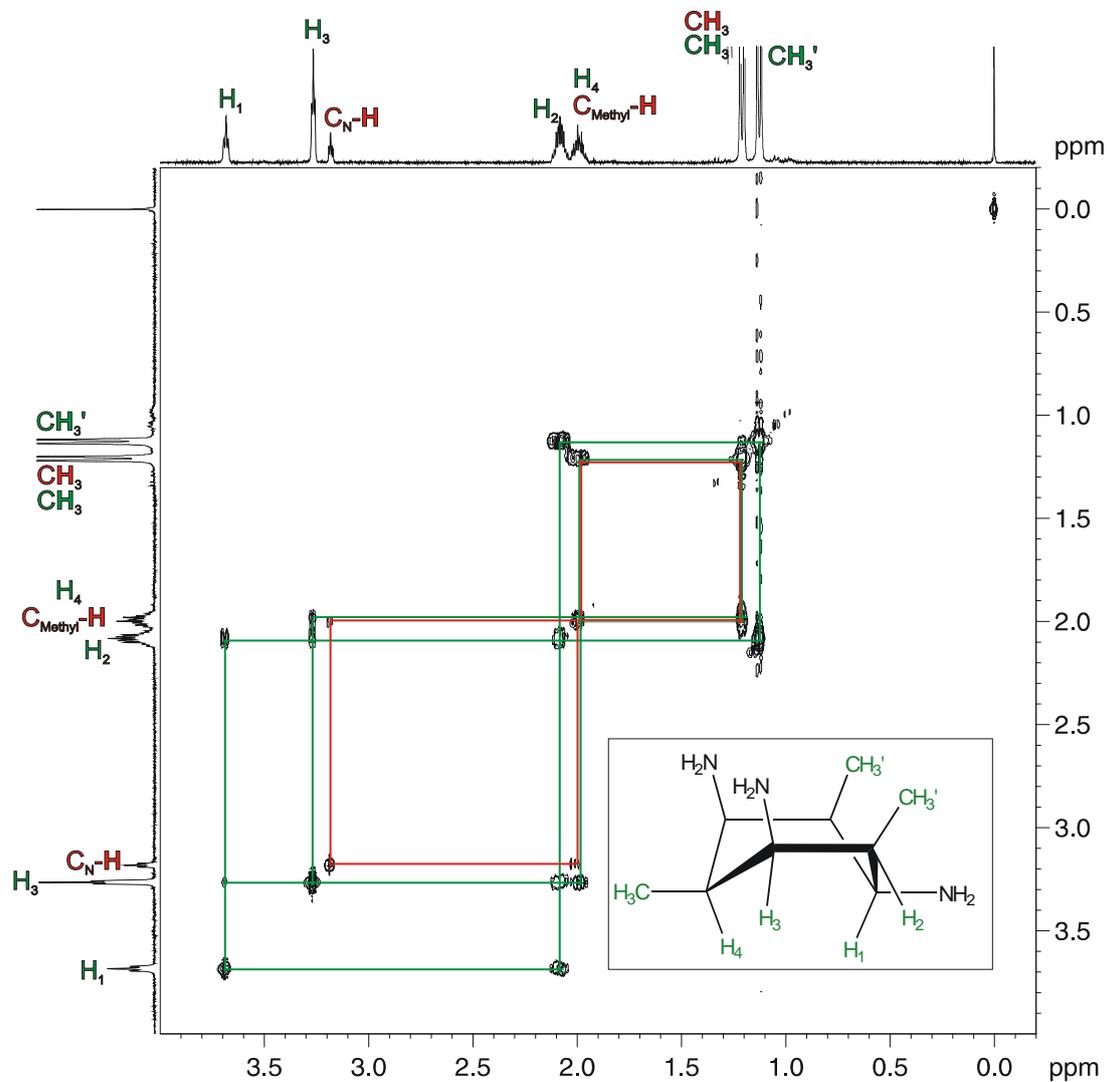


Abbildung 153: Umwandlung der Sessel- in die Wannenform

Das Spinsystem der Wannenform ist grün markiert und zeigt folgendes Kopplungsmuster: Aufgrund der C_S-Symmetrie gibt es zwei Arten von Methylgruppen: CH₃ und CH₃' im Verhältnis 1:2. Die CH₃' Gruppe koppelt vicinal mit H₂, wohingegen die CH₃-Protonen mit dem Wasserstoffatom H₄ koppeln.

Abbildung 154: H-H-COSY Spektrum von tmecca in D₂O bei pH* = 9

Weiterhin beobachtet man eine vicinale Kopplung des Protons H_1 zu H_2 sowie eine schwächer ausgeprägte 4J -Kopplung zum Proton H_3 . Das Wasserstoffatom H_2 koppelt seinerseits vicinal zu den CH_3' -, den H_1' - sowie den H_3 -Protonen. Das Proton H_3 koppelt zu den beiden Wasserstoffatomen H_2 und H_4 wohingegen das Proton H_4 vicinal zu H_3 und CH_3 koppelt (Tabelle 57).

Tabelle 57: Kopplungen im 1H - 1H -COSY-Spektrum der Wannenform von tmeca in D_2O

H_3'	→	H_2	3J
H_3C	→	H_4	3J
H_4	→	CH_3	3J
H_4	→	H_3	3J
H_2	→	CH_3'	3J
H_2	→	H_3	3J
H_2	→	H_1	3J
H_3	→	H_4	3J
H_3	→	H_2	3J
H_1	→	H_2	3J
H_1	→	H_3	4J (schwache Kopplung)

Dieses Kopplungsmuster sowie die Integration der Signale im 1H -NMR Spektrum zeigen eindeutig, dass es sich bei der gefundenen Verbindung um die Wannenform des Liganden tmeca handelt. Anzumerken ist, dass diese Form nur mit Sulfat als Gegenion beobachtet wurde. Vermutlich ist das Gleichgewicht sowohl pH- als auch konzentrationsabhängig. Die Frage, warum das Sulfatgegenion eine Wannenform des Liganden tmeca stabilisiert, kann bis heute nicht beantwortet werden.

1 Chemikalien

In der Regel wurden handelsübliche Chemikalien in höchst möglicher Qualität der Firmen Merck AG, Fluka AG und Aldrich Chem. Co. verwendet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der nicht im Handel erhältliche Ligand taci wurde von der Firma EMS Dottikon unter der Leitung von Prof. K. Hegetschweiler synthetisiert und von Herrn Anton Zschka an der Universität des Saarlandes gereinigt. Der zur Synthese des Liganden tmca verwendete $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex wurde von Anton Zschka hergestellt. Die Ionenaustauscherharze Dowex 50 W-X2 (100-200 mesh) und Dowex 2-X8 (20-50 mesh) waren von der Firma Fluka und wurden vor erstmaligem Gebrauch 24 h in Wasser gequellert und danach gründlich mit Wasser gewaschen. SP Sephadex C25 Kationenaustauscher stammte von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

2 Analytik

Elementaranalysen (C, H, N) wurden von Frau Helga Feuerhake mit einem CHN 900 Analysengerät der Firma Leco am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt, sowie von Herrn Anton Zschka im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik von Prof. Christian Huber an einem vario EL Elementar-Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

NMR-Spektren wurden mit einem Avance Ultrashield 400 der Firma Bruker aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, betrug die Messtemperatur 300K. Bei Hoch- bzw. Tieftemperaturmessungen wurde die interne Temperaturanzeige des Spektrometers benutzt und keine Kalibrierung durchgeführt. Damit sind Abweichungen der tatsächlichen Proben temperatur von einigen Grad möglich. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu TMS für nichtwässrige Lösemittel und relativ zu Natriumtrimethylsilylpropionat- d_4 für D_2O angegeben. Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Bei Spektren in Abhängigkeit vom pH^* wurde dieser durch Zugabe von DCI oder KOD in D_2O eingestellt. Die Messung erfolgte mit einer im wässrigen Medium kalibrierten Glaselektrode (Dreipunktskalibrierung mit Standardpuffern pH 2.0, pH 7.0 und pH 10.0 der Firma Fluka AG). Die pH-Werte wurden gemäß der Gleichung $\text{pH}^* = \text{pD} - 0.4$ gemessen.^[40]

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Uvikon 940/941 der Firma Kontron Instruments bei 25 °C in Quarzküvetten von 1 cm Kantenlänge gemessen. Die Konzentration wurde so gewählt, dass die Absorption zwischen 0.2 und 1 lag. Ebenfalls wurde ein TIDAS UV-NIR/100-1 Spektrometer der Firma J&M verwendet. Dabei wurde eine Tauchsonde (Strahlengang: 1cm) der Firma HELLMA verwendet.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einer BAS C2 Messzelle mit einem BAS 100B/W 2 Vers. 2 Potentiostaten unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenz wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet deren Potential gegen Kaliumhexacyanoferrat bestimmt wurde.^[97] Als Ableitelektrode diente ein Platindraht, als Gegenelektrode wurde eine Platin- bzw. Gold-Elektrode verwendet.

Kristallstrukturbestimmungen wurden von Dr. Volker Huch und Dr. Stefan Stucky am Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes durchgeführt. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS97^[98] und zur Strukturverfeinerung das SHELXL97^[99] verwendet.

Weitere Messungen wurden von Dr. Iris Müller am Institut für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum und Dr. Thomas Weyhermüller am Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim durchgeführt.

Potentiometrische Titrations wurden mit einem Metrohm 713 pH-Meter und einer kombinierten Metrohm Glaselektrode mit einer internen Ag/AgCl Referenz durchgeführt. Unter Benutzung einer vollautomatischen Kolbenbürette Metrohm Dosimat 665 wurden 50 ml der jeweiligen Lösungen mit 0.1M KOH bzw. 0.1M HCl (Titrisol von Merck) titriert. Die Ionenstärke der Lösungen wurde durch Zugabe von KNO₃ bzw. KCl auf 0.1 mol/l eingestellt. Zur automatisierten Aufnahme der Daten und zur Steuerung der Zugabe des Titranden wurde das Programm MESSLABOR verwendet.^[101] Vor und nach jeder Messung erfolgte eine Kalibrierung der Elektrode gegen 2mM HCl. Aus den Kalibrierungen wurde mit Hilfe des Programms TITKURVE^[100] der E⁰-Wert der Elektrode und der pK_w-Wert bestimmt. Es wurden nur Messungen ausgewertet, bei denen die Elektrodentrift $\Delta E^0 < 1\text{mV}$ war. Alle Messungen wurden in thermostatisierten Gefäßen bei 25°C unter Stickstoff ausgeführt, der zuvor durch eine 0.1M KNO₃ bzw. KCl-Lösung geleitet wurde. Die Batch Titrations wurden in thermostatisierten Glasgefäßen bei 25°C durchgeführt. Die einzelnen Messzellen wurden mit je zwei Lagen Parafilm™ verschlossen.

Gleichgewichtskonstanten wurden als Konzentrationskonstanten berechnet, der pH-Wert wurde definiert als $-\log[\text{H}^+]$ und der Wert für die Autoprotolyse des Wassers als pK_w = 13.78 für I = 0.1M bei 25°C) vorgegeben. Der E⁰-Wert der Elektrode wurde aus den Kalibrierungsmessungen erhalten. Zur Berechnung der pK_S-Werte wurden feste Werte für das pK_w und die Totalkonzentration an Ligand und Protonen eingesetzt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm HYPERQUAD.^[60,61] Dabei gibt der Experimentator das Modell der vorliegenden Gleichgewichte an und entscheidet anhand eines sogenannten σ -Wertes über die Güte des Fits. Der Fit ist dabei umso besser, je kleiner der σ -Wert ist.

3 Konditionierung der Austauscherharze

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1):

Kationenaustauscherharz

100 g Kationenaustauscherharz Dowex 50 WX2 wurden nach vorhergehendem Quellen über Nacht in 500 ml Wasser in eine Chromatographiesäule gefüllt. Anschließend wurde mit 0.5 l Wasser und 0.5 l 6 mol/l Salzsäure eluiert. Danach wurde die Säule erneut mit Wasser gespült bis zur neutralen Reaktion des Eluats. Nach Verwendung der Säule wurde jedes mal mit 0.8 l 6 mol/l Salzsäure eluiert und anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2):

Anionenaustauscherharz

100 g Anionenaustauscherharz Dowex 2X8 wurden nach vorhergehendem Quellen über Nacht in 500 ml Wasser in eine Chromatographiesäule gefüllt. Danach wurde mit 0.5 l Wasser und 1.0 l 0.5 mol/l Natronlauge eluiert. Anschließend wurde die Säule erneut mit Wasser gespült, bis zur neutralen Reaktion des Eluats. Nach Verwendung der Säule wurde jedes mal mit 1.0 l 0.5 mol/l Salzsäure eluiert, mit 1.0 l Wasser gespült und dann mit 1 mol/l Natronlauge eluiert bis das Eluat mit salpetersaurer Silbernitratlösung keine Fällung von Silberchlorid mehr ergab. Danach wurde die Säule mit Wasser neutral gespült.

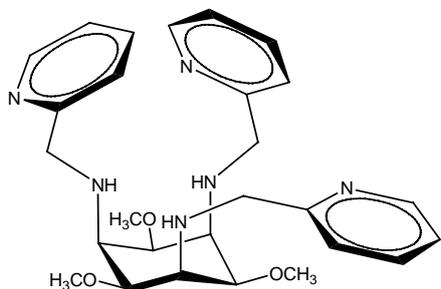
Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3):

SP-Sephadex C25 Austauscherharz

50g SP Sephadex C25 Pulver wurden in 500 ml Wasser gegeben und über Nacht gerührt. Vor dem Gebrauch wurde das Material mit 500 ml des jeweiligen Eluats konditioniert und anschließend mit Wasser neutral gewaschen.

4 Synthesevorschriften

4.1 Synthese von tpmca



1,800 g (5,48 mmol) tpmca·3HCl·1,5H₂O wurden in 80 ml Methanol gelöst und 0,937 g (16,70 mmol) Kaliumhydroxid zugesetzt. Die erhaltene Suspension wurde eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Danach ließ man sie auf Raumtemperatur abkühlen und gab 2 ml (16,95 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd zu. Die Lösung färbte sich spontan gelb und wurde 2 h bei RT

weitergerührt. Anschließend wurden spatelweise 1,62 g (42,82 mmol) NaBH₄ zugegeben. Es kam zu einer leichten Erwärmung und Gasentwicklung. Die leicht grünlich gefärbte Lösung ließ man über Nacht bei RT rühren. Ausgefallenes NaCl wurde mit destilliertem Wasser aufgelöst und die Lösung mit konz. HCl auf einen pH von 1-2 gebracht. Die Lösung wurde auf eine Kationenaustauschersäule aufgetragen und es wurde mit 500 ml Wasser, 500 ml 0,5M HCl, 500 ml 1M HCl und mit 800 ml konzentrierter Salzsäure eluiert. Das Eluat der konzentrierten Salzsäure wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Man erhielt ein leicht gelbliches Pulver. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und über eine Anionenaustauschersäule gegeben. Man spülte bis zur neutralen Reaktion mit Wasser. Anschließend wurde das erhaltene Eluat bis zur Trockne einrotiert und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 1,86 g (3,73 mmol) (68 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: tpmca: C₂₇H₃₆N₆O₃; M=492,6 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	65,83	7,37	17,06
% gefunden	65,93	7,60	16,92

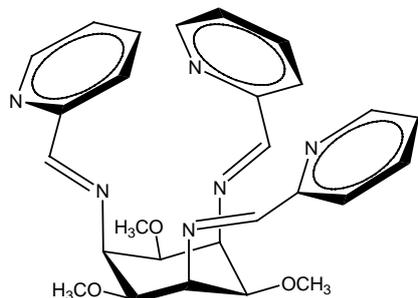
¹H-NMR: D₂O: pH*>12, δ in ppm:

2,73 (t, 3H, ³J=3,0 Hz); 3,59 (s, 9H); 3,96 (t, 3H, ³J=2,9 Hz); 4,07 (s, 6H); 7,40 (t, 3H, ³J=6,4 Hz); 7,52 (d, 3H, ³J=8 Hz); 7,87 (t, 3H, ³J=7,8 Hz); 8,51 (d, 3H, ³J=5,2 Hz)

¹³C-NMR: D₂O: pH*>12, δ in ppm:

53,5; 61,9; 64,8; 81,4; 125,7; 125,8; 141,1; 151,4; 160,7

4.2 Synthese von *Li(tpmci)Cl*



2,34 g (6,41 mmol) *tmca*·3HCl wurden in 80 ml absolutem Methanol gelöst und 0,808 g (19,24 mmol) Lithiumhydroxid zugesetzt. Dann wurden 2,3 ml (19,24 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd zugetropft. Die Lösung wurde spontan gelb und es fiel nach ca. 1 min ein weißer Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1,89 g (3,46 mmol) *Li(tpmci)Cl* (54 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: *Li(tpmci)Cl*·1H₂O: C₂₇H₃₂N₆O₄; M=547,0 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	59,29	5,90	15,36
% gefunden	58,86	6,09	14,99

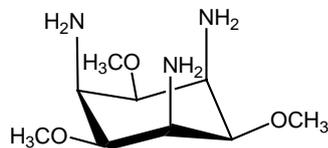
¹H-NMR: d₆-DMSO, δ in ppm:

3,35 (s, 3H); 3,98 (t, 1H, ³J=3,4 Hz); 4,45 (t, 1H, ³J=3,2 Hz); 7,60 (t, 1H, ³J=8,1 Hz); 7,71 (d, 1H, ³J=7,9 Hz); 7,99 (t, 1H, ³J=8,0 Hz); 8,35 (s, 1H); 9,23 (d, 1H, ³J=4,1 Hz)

¹³C-NMR: d₆-DMSO, δ in ppm:

55,9; 67,1; 78,4; 121,6; 138,3; 147,3; 150,4; 151,6; 161,1

4.3 Synthese von *tmca*·3HCl·H₂O



5,57 g (10,7 mmol) [Ni(*taci*)₂]SO₄·4H₂O werden in 600 ml DMF suspendiert. Die Suspension wird mit 3,5 ml Wasser und portionsweise mit 7,8 g (193,3 mmol) NaH-Dispersion (60% in Öl) versetzt. Anschließend wird 1 h bei RT gerührt.

Danach erfolgt unter Kühlung mit einem Wasserbad tropfenweise Zugabe von 12 ml (192,8 mmol) CH₃I. Die Suspension wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Gemisch erneut mit den gleichen Mengen Wasser, NaH und CH₃I versetzt und über Nacht gerührt. Dabei fällt weißes Natriumiodid aus. Dieser Feststoff wird abfiltriert und der Niederschlag mit ca. 50 ml DMF gewaschen. Zur Entfernung des überschüssigen Methyljodids wird das Filtrat mit 100 ml 25% NH₃-Lösung versetzt. Man lässt 1 h bei RT rühren und stellt danach durch Zugabe von 1 M HCl einen pH-

Wert von zwei ein. Dabei erfolgt ein Farbwechsel von rosa über blau nach gelb-grün. Die Lösung wird über Nacht gerührt, mit Wasser auf das doppelte Volumen (ca. 1,5 l) verdünnt, mit 3 M HCl auf pH=1,6 angesäuert und auf eine Kationenaustauschersäule (DOWEX 50 WX2) aufgetragen. Eluiert wird mit jeweils einem Liter 0,5 M, 1 M und 3 M Salzsäure. Die Fraktion der 3 M HCl wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit Ethanol versetzt. Dabei fällt das Produkt in Form eines weißen Niederschlags aus. Dieser wird abgesaugt, mit wenig Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

* Anmerkung: Aufgrund der hohen Giftigkeit des Methyljodids wurden alle Arbeiten im Abzug durchgeführt.

Ausbeute: 5,61 g (15,8 mmol) (74%)

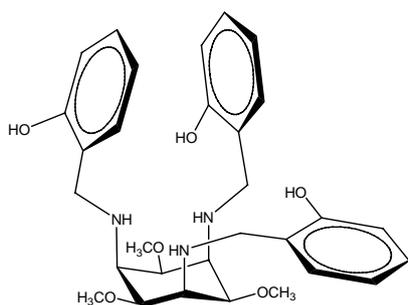
CHN-Analyse: tmca·3HCl·H₂O: C₉H₂₆N₃O₄Cl₃; M=346,7 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	31,18	7,56	12,12
% gefunden	30,76	8,15	12,15

¹H-NMR: D₂O, pH* < 2, δ in ppm:
3,56 (s, 9H); 3,78 (t, 3H); 4,06 (t, 3H)

¹³C-NMR: D₂O, pH* < 2, δ in ppm:
35,7; 65,3; 77,8

4.4 Synthese von *thbca*



2,00 g (5,63 mmol) tmca·3HCl·2H₂O werden in 100 ml Methanol suspendiert. Dazu werden 0,95 g (16,9 mmol) KOH gegeben. Die Lösung wird 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden 1,77 ml Salicylaldehyd zugegeben. Anschließend wird die gelbe Lösung 2 h bei RT gerührt. Durch Versetzen mit 1,70 g (45,0 mmol) NaBH₄ entsteht eine klare farblose Lösung, die über Nacht bei RT gerührt wird. Das

Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der resultierende weiße Rückstand wird mit 150 ml Wasser versetzt, auf pH=8 gebracht und 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, in Methanol umkristallisiert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1,12 g (2,1 mmol) (37%)

Charakterisierung:**CHN-Analyse:** thbca: C₃₀H₃₃N₃O₆; M=537,7 g/mol

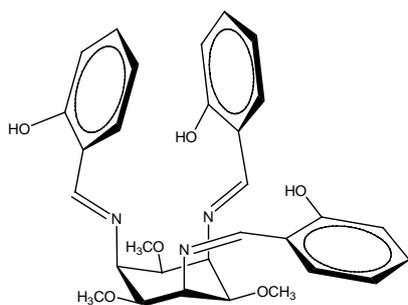
Anteil	C	H	N
% berechnet	67,02	7,31	7,82
% gefunden	66,44	7,66	7,72

¹H-NMR: D₂O, pH* < 2, δ in ppm:

3,58 (t, 1H); 3,68 (s, 3H); 4,51 (s, 2H); 4,59 (t, 1H); 7,00 (t, 1H); 7,06 (d, 1H); 7,41 (t, 1H); 7,45 (d, 1H)

¹³C-NMR: D₂O, pH* < 2, δ in ppm:

48,6; 59,8; 65,3; 76,4; 118,8; 119,1; 123,8; 135,0; 135,1; 158,2

4.5 Synthese von thbci

2,00 g (5,63 mmol) tmca·3HCl·2H₂O werden in 100 ml Methanol suspendiert. Dazu werden 0,95 g (16,9 mmol) KOH gegeben. Die Lösung wird 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden 1,77 ml Salicylaldehyd zugegeben. Anschließend wird die gelbe Lösung für 2 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter milden Bedingungen (ca. 150 mbar, T < 40°C) am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbe

Rückstand wird mit ca. 50 ml gekühltem Wasser versetzt, abfiltriert und im HV getrocknet. Man erhält 2,79 g eines amorphen, gelben Feststoffes. Zur Reinigung wird dieser in ca. 100 ml siedendem Acetonitril gelöst und mit 0,5 l Wasser versetzt. Dabei fällt erneut ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert und im HV getrocknet wird.

Ausbeute: 1,12 g (2,1 mmol) (37%)**Charakterisierung:****CHN-Analyse:** thbci: C₃₀H₃₃N₃O₆; M=531,6 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	67,78	6,26	7,90
% gefunden	67,45	6,40	7,90

¹H-NMR: d₆-DMSO, δ in ppm:

3,31 (s, 3H); 3,76 (t, 1H); 4,25 (t, 1H); 6,64 (d, 1H); 6,70 (t, 1H); 7,17 (t, 1H); 7,57 (d, 1H); 8,39 (d, 1H); 12,04 (s, 1H)

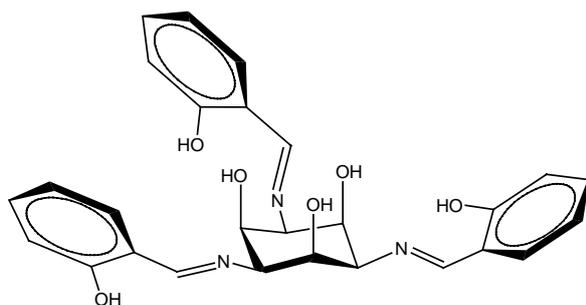
$^{13}\text{C-NMR}$: d_6 -DMSO, δ in ppm:

56,0; 66,6; 116,1; 117,3; 119,8; 131,1; 131,4; 160,2; 163,6

UV-Spektrum

Der Ligand zeigt zwei Absorptionsmaxima in DMSO bei 320 und 425 nm.

4.6 Synthese von thici



1,00 g (5,64 mmol) taci wurden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und 1,80 ml (17,25 mmol) Salicylaldehyd zugegeben. Es bildete sich sofort eine gelbe Lösung, aus der nach 2 h ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit 100 ml Methanol gewaschen, am HV getrocknet und an der Luft äquilibriert.

Ausbeute: 2,40 g (4,81 mmol) (85%).

CHN-Analyse: thici-0.5H₂O: C₂₇H₂₈N₃O_{7,5}; M=498,5 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	65,05	5,66	8,43
% gefunden	64,76	5,55	8,20

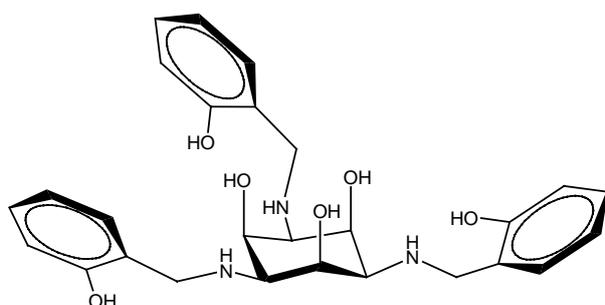
$^1\text{H-NMR}$: d_6 -DMSO, δ in ppm:

2,50 (s, 3H), 3,30 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 4,27 (s, 3H); 5,10 (d, 3H, $^3J = 8$ Hz); 6,86 (t, 6H, $^3J = 8$ Hz); 7,33 (t, 3H, $^3J = 8$ Hz); 7,44 (d, 3H, $^3J = 8$ Hz); 8,79 (s, 3H); 14,04 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$: d_6 -DMSO, δ in ppm:

66,8; 73,2; 117,0; 117,6; 118,6; 131,8; 132,4; 162,1; 166,1

4.7 Synthese von thci



1,00 g (5,64 mmol) taci wurden in 50 ml absolutem Methanol suspendiert und mit 1,9 ml (17 mmol) Salicylaldehyd versetzt. Nach ca. 2 h bildete sich ein gelber Niederschlag. Anschließend erfolgte die spatelweise Zugabe von 1,50 g NaBH₄. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der

resultierende weiße Rückstand wird mit 150 ml Wasser versetzt, auf pH=8 gebracht

und 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, in Ethanol umkristallisiert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1,5 g (2,97mmol) (54%).

CHN-Analyse für thci-0.5H₂O: C₂₇H₃₄N₃O_{6.5} ; M=504.6 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	64,27	6,79	8,33
% gefunden	63,99	6,86	8,27

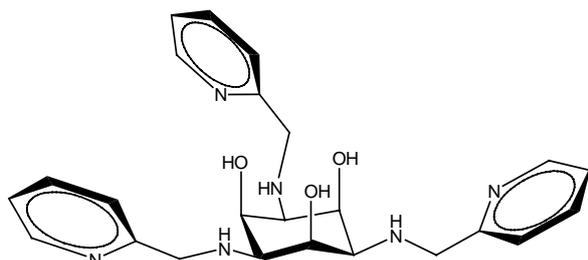
¹H-NMR d₆-DMSO, δ in ppm:

2,57 (s, 3H); 3,98 (s, 6H); 4,14 (s, 3H); 6,74-6,75 (m, 6H); 7,09 (t, 3H, ³J = 8 Hz); 7,15 (d, 3H, ³J = 8 Hz)

¹³C-NMR d₆-DMSO, δ in ppm:

46,2; 56,8; 68,0; 115,3; 118,6; 123,3; 128,1; 128,9; 157,1

4.8 Synthese von pmaci



Die Synthese erfolgte in leicht abgeänderter Form nach der in Literatur [17] angegebenen Vorschrift. 1,00 g (5,46 mmol) taci wurden in 50 ml absolutem Methanol suspendiert und mit 1,85 (17 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd^(*) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die resultierende

klare gelbe Lösung wurde portionsweise mit 1,8 g NaBH₄ versetzt und so lange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH von ca. 2 angesäuert und die Lösung auf eine Kationenaustauschersäule gegeben. Es wurde mit 400 ml Wasser, 600 ml 0,5 mol/l Salzsäure, 600 ml 1 mol/l Salzsäure und anschließend mit 800 ml konzentrierter Salzsäure eluiert. Das Eluat der konzentrierten Salzsäure wurde einrotiert, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und auf einen Anionenaustauscher Dowex 2X8-200 gebracht, welcher bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült wurde. Das Eluat wurde einrotiert, in wenig Ethanol gelöst, mit der vierfachen Menge an Diethylether versetzt. Bei 4°C bildete sich ein weißer Niederschlag von pmaci, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde.

^(*)Anmerkung: Pyridin-2-carbaldehyd ist stark oxidations- und lichtempfindlich und wird mit der Zeit rotbraun. Er sollte daher immer vor Verwendung durch Destillation unter Vakuum gereinigt werden.

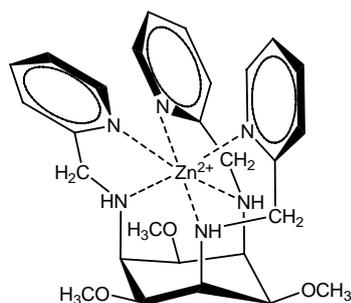
Ausbeute: 1,85 g (4,11 mmol) (73%)

Charakterisierung:**CHN-Analyse:** pmaci: C₂₄H₃₀N₆O₃; M=450,6 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	63,98	6,71	18,65
% gefunden	63,54	6,61	18,57

¹H-NMR: D₂O, pH*=9, δ in ppm:2,68 (t 3H); 3,99 (s 6H); 4,25 (t 3H); 7,37 (t 3H, ³J=6,3 Hz); 7,48 (d, 3H; ³J=7,8 Hz); 7,87 (t, 3H; ³J=7,6 Hz); 8,48 (d, 3H, ³J=5,2 Hz)**¹³C-NMR:** D₂O, pH*=9, δ in ppm:

53,3; 60,7; 72,6; 126,1; 126,2; 141,4; 151,6; 161,0

4.9 Synthese von [Zn(tpmca)](NO₃)₂

0,50 g (1,00 mmol) tpmpca wurden in 15 ml Methanol gelöst und mit 0,30 g (1,00 mmol) Zn(NO₃)₂·6H₂O versetzt. Die klare Lösung wurde bis zur Trockne einrotiert und der Rückstand wurde in ein wenig Acetonitril gelöst und mit der dreifachen Menge an Diethylether überschichtet. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und im HV getrocknet.

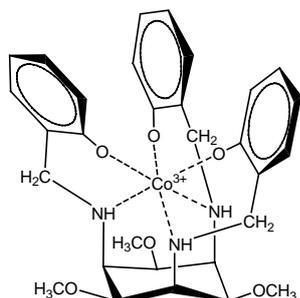
Ausbeute: 0,58 g (0,85 mmol) (85%)**Charakterisierung:****CHN-Analyse:** [Zn(tpmca)](NO₃)₂·2/3 H₂O: C₂₇H_{39,3}N₉O_{10,5}Zn; M=694,0 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	46,73	5,42	16,15
% gefunden	47,27	5,72	16,08

¹H-NMR: D₂O, pH*>12, δ in ppm:3,43 (s, 9H); 3,68 (t, 3H, ³J=2,9 Hz); 4,12 (t, 3H, ³J=2,9 Hz); 4,35 (d, 3H, ²J=14,4 Hz); 4,69 (d, 3H, ²J=14,1 Hz); 7,38 (t, 3H, ³J=5,2 Hz); 7,51 (d, 3H, ³J=6,3 Hz); 7,81 (d, 3H, ²J=4,0 Hz); 8,00 (t, 3H, ³J=3,0 Hz)**¹³C-NMR:** D₂O, pH*>12, δ in ppm:

53,1; 58,0; 60,0; 81,4; 126,5; 143,1; 149,3; 160,4

4.10 Synthese des [Co(thbca)]



0,3 g (0,56 mmol) thbca werden in 50 ml Wasser suspendiert. Die Lösung wird 1 M KOH auf pH=12 gebracht. Dazu werden 0,132 g (0,56 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. In diese Suspension wird dann unter Rühren bei RT 24 h lang Luft eingeleitet. Der grün-schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 0,097 g (0,16 mmol) (29%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: $\text{Co}(\text{thbca})$ $\text{CoC}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_3$; $M=611,6$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	58,92	6,26	6,87
% gefunden	56,32	6,02	6,72

$^1\text{H-NMR}$: d_6 -DMSO, δ in ppm:

3,11 (d, 1H); 3,38 (t, 1H); 3,48 (s, 3H); 3,75 (q, 1H); 3,85 (t, 1H); 4,45 (d, 1H)

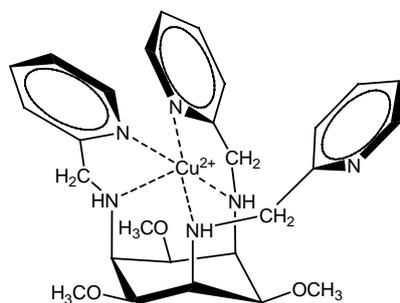
$^{13}\text{C-NMR}$: d_6 -DMSO, δ in ppm:

52,3; 54,6; 57,1; 76,9; 113,7; 123,3; 126,9; 127,6; 129,1; 169,2

UV-Spektrum

390 und 590 nm

4.11 Synthese von [Cu(tpmca)](NO_3) $_2$



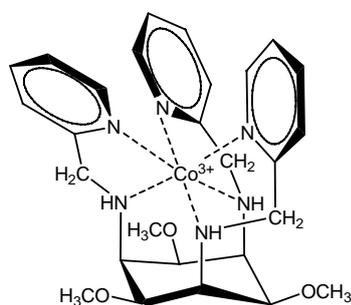
0,050 g (0,21 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wurden in 2 ml Acetonitril suspendiert. Hierzu wurde eine Lösung von 0,102 g (0,21 mmol) tpmca in 0,5 ml Acetonitril zugetropft. Es bildete sich unter leichtem Erwärmen eine klare dunkelblaue Lösung, welche in einem Diffusionsröhrchen mit der gleichen Menge Diethylether überschichtet wurde. Bei 4°C bildeten sich dunkelblaue Kristalle von $[\text{Cu}(\text{pmaci})](\text{NO}_3)_2$.

Charakterisierung:

CHN-Analyse für $[\text{Cu}(\text{tpmca})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{27}\text{H}_{39.3}\text{N}_9\text{O}_{10.5}\text{Cu}$; $M=698,1$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	46,45	5,49	16,05
% gefunden	47,32	5,00	16,31

UV/VIS (H_2O): 630 nm

4.12 Synthese von $[\text{Co}(\text{tpmca})](\text{ClO}_4)_3$ 

0.44 g (0.98 mmol) tpmca wurden in 150 ml Wasser gelöst und mit 0.23 g (0.97 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Der pH der Lösung wird mit 0.5 mol/l Salzsäure auf pH=5 eingestellt. Es wurde über Nacht bei 80°C Luft durch die Lösung geleitet. Anschließend ließ man die Lösung abkühlen und der pH wurde auf 1 eingestellt. Die erhaltene orangegelbe Lösung wurde auf eine Kationenaustauschersäule (Dowex 50 WX2) gegeben. Es wurde nacheinander mit 300 ml Wasser und 500 ml 0.5 mol/l Salzsäure eluiert. Anschließend wurde mit 1.5 mol/l Salzsäure eluiert. Es bildeten sich zwei Fraktionen. Die erste rotfarbene Fraktion wurde verworfen. Die zweite orangefarbene Fraktion wurde gesammelt und bis zur Trockne einrotiert. Der Rückstand wurde am HV getrocknet und an der Luft äquilibriert. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle konnten durch Zugabe von einigen Milligramm NaClO_4 und anschließendes langsames Eindampfen aus einem Ethanol/Wasser Gemisches erhalten werden.

Ausbeute: 0,55 g (0.81 mmol) (83%).

Charakterisierung:

CHN- Analyse: $[\text{Co}(\text{tpmca})\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4\text{CoCl}_3$; $M = 675,9$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	47,98	5,67	12,43
% gefunden	48,32	5,02	12,55

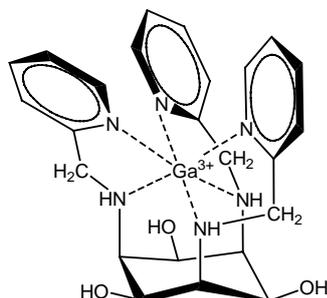
$^1\text{H-NMR}$: D_2O , pH*=9, δ in ppm:

3,46 (s, 9H); 3,57 (t, 3H); 4,09 (t, 3H, $^3J = 3,3$ Hz); 4,98 (AB-System, dd, 6H, $^2J = 15$ Hz); 6,90 (d, 3H); 7,56 (t, 3H, 6,4Hz); 7,87 (d, 3H, 8Hz); 8,27 (t, 3H, 8Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$: D_2O , pH*=9, δ in ppm:

55,8; 61,4; 78,8; 127,3; 130,8; 145,5; 152,1; 167,2

4.13 Synthese von $[Ga(pmaci)](NO_3)_3 \cdot 0.5CH_3OH$



0,15 g (0,33 mmol) pmaci wurden in 2 ml Wasser gelöst und mit 0,14 g (0,34 mmol) $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ versetzt. Nach einem Tag Rühren bei RT wurde das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 0,16 g (0.22 mmol) (83%).

Charakterisierung:

CHN- Analyse: $[Ga(pmaci)](NO_3)_3 \cdot 0,5CH_3OH$: $C_{24.5}H_{32}N_9O_{12.5}Ga$; $M=722,3$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	40,74	4,47	17,45
% gefunden	40,37	4,51	17,41

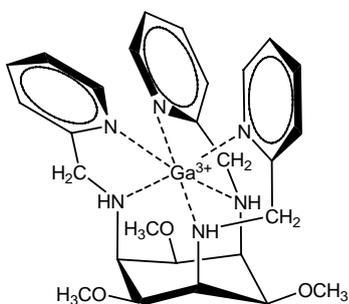
1H -NMR: D_2O , δ in ppm:

3,97 (t, 3H, $^3J = 4$ Hz); 4,38 (t, 3 H, $^3J = 4$ Hz); 4,98 (AB-System, dd, 6 H, $^2J = 15$ Hz); 7,53 (d, 3H, $^3J = 6$ Hz); 7,66 (t, 3H, $^3J = 6$ Hz); 7,89 (d, 3H, $^3J = 8$ Hz); 8,38 (t, 3H, $^3J = 8$ Hz).

^{13}C -NMR: D_2O , δ in ppm:

53,1; 65,1; 69,3; 128,5; 129,3; 147,2; 147,3; 157,3.

4.14 Synthese von $[Ga(tpmca)](NO_3)_3 \cdot 0,5CH_3OH$



0,16 g (0,33 mmol) tpmca wurden in 2 ml Wasser gelöst und mit 0,14 g (0,34 mmol) $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ versetzt. Nach einem Tag Rühren bei RT wurde das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand in Ethanol aufgenommen. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und im HV getrocknet.

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle konnten durch Zugabe von einigen Milligramm $NaClO_4$ und anschließendes langsames Eindampfen aus Methanol erhalten werden.

Charakterisierung:

CHN- Analyse: $[\text{Ga}(\text{tpmca})](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_9\text{O}_{14}\text{Ga}$; $M = 784,4 \text{ g mol}^{-1}$:

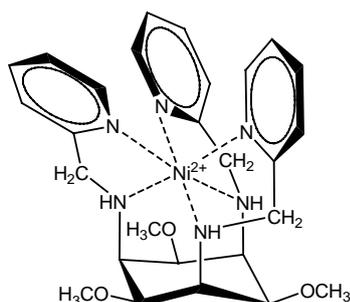
Anteil	C	H	N
% berechnet	41,34	5,14	16,07
% gefunden	39,37	4,90	15,37

$^1\text{H-NMR}$ D_2O , δ in ppm:

3,97 (t, 3H, $^3J = 4 \text{ Hz}$); 4,38 (t, 3H, $^3J = 4 \text{ Hz}$); 5,07 (AB-System, dd, 6H, $^2J = 20 \text{ Hz}$); 7,53 (d, 3H, $^3J = 6 \text{ Hz}$); 7,66 (t, 3H, $^3J = 6 \text{ Hz}$); 7,89 (d, 3H, $^3J = 8 \text{ Hz}$); 8,38 (t, 3H, $^3J = 8 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ D_2O , δ in ppm:

53,1; 65,1; 69,3; 128,5; 129,3; 147,2; 147,3; 157,3.

4.15 Synthese von $[\text{Ni}(\text{tpmca})]\text{SO}_4$ 

0,63 g (1,28 mmol) tpmca werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 0,345 g (1,28 mmol) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Die Lösung färbt sich rosaviolett. Einrotieren aus Acetonitril liefert den Komplex als violetten Feststoff.

Ausbeute: 0,65 g (0,98 mmol) (77%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: $[\text{Ni}(\text{tpmca})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8\text{NiS}$; $M = 665,3 \text{ g/mol}$

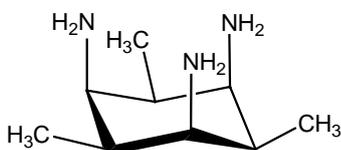
Anteil	C	H	N
% berechnet	48,74	5,76	12,63
% gefunden	48,33	5,80	12,62

4.16 Synthese von $[\text{Ni}(\text{tpmca})]\text{Br}_2$

0,33 g (0,49 mmol) $[\text{Ni}(\text{tpmca})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden über eine Anionenaustauschersäule geleitet, die vorher mit HBr konditioniert wird. Um Kristalle zu erhalten, wird das erhaltene Öl in wenigen Millilitern Ethanol aufgenommen und mit Ether überschichtet.

Ausbeute: 0,30 g (0,45 mmol) $[\text{Ni}(\text{tpmca})]\text{Br}_2$ (92%)

4.17 $[H_3tmeca]_2(SO_4)_3$



Zur Reinigung des Liganden wurden 1 g des Rohproduktes in möglichst wenig Wasser gelöst und bei 4°C in den Kühlschrank gestellt. Nach einigen Tagen fiel reines all-*cis*-2,4,6-Trimethylcyclohexan-1,3,5-triamin als Hydrogensulfat aus.

Charakterisierung:

CHN-Analyse: $[H_3tmeca]_2(SO_4)_3$: $C_9H_{31}N_3O_{9,5}S_{1,5}$; $M=381,5$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	28,34	8,19	11,02
% gefunden	28,49	8,11	11,11

1H -NMR (D_2O , δ in ppm):

3,76 (t, 3H); 2,66 (m, 3H); 1,29 (d, 9H)

4.18 $[H_3tmeca]Cl_3$

Es wurden ca. 0,5 g $[H_3tmeca]_2(SO_4)_3$ auf eine Kationentauschersäule gegeben. Danach eluierte man mit 500 ml Wasser, 800 ml 1M HCl und danach mit 1l 3M HCl eluiert. Die Fraktion der 3M HCl wurde zur Trockne einrotiert und das erhaltene leicht gelbliche Pulver am HV getrocknet.

Charakterisierung:

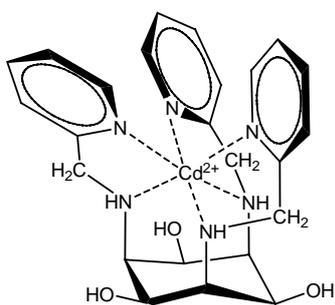
CHN-Analyse $[H_3tmeca]Cl_3$: $C_9H_{25,4}N_3O_{0,7}Cl_3$; $M = 293,3$ g/mol:

Anteil	C	H	N
% berechnet	36,86	8,73	14,33
% gefunden	36,56	8,43	14,25

1H -NMR (D_2O , δ in ppm):

3,78 (t, 3H); 2,67 (m, 3H); 1,29 (d, 9H)

4.19 $Cd(pmaci)Cl_2$



lösung angesetzt.

0,050 g (0,11 mmol) pmaci wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0,024 g (0,12 mmol) $CdCl_2$ versetzt, wobei man eine leicht trübe Lösung erhielt. Durch Zugabe einiger Milligramm $NaClO_4$ und langsames Eindampfen der Lösung konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die Titrationslösungen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden mit einer Cadmiumstamm-

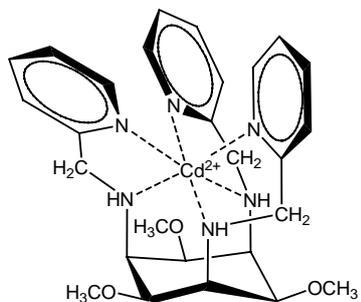
Ausbeute: 0,052 g (0,08 mmol) (72%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: $[Cd(pmaci)]Cl_2 \cdot H_2O$: $CdC_{27}H_{38}N_6O_4Cl_2$ $M=651,9$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	44,22	4,95	12,89
% gefunden	44,26	4,82	13,01

4.20 $Cd(tpmca)Cl_2$



Cadmiumstamm-
lösung angesetzt.

0,050 g (0,10 mmol) pmaci wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0,021 g (0,12 mmol) $CdCl_2$ versetzt, wobei man eine leicht trübe Lösung erhielt. Durch langsames Eindampfen der Lösung konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die Titrationslösungen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden mit einer

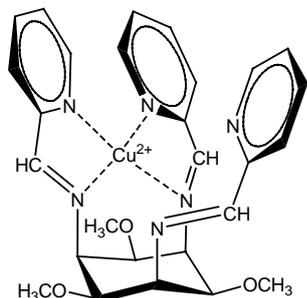
Ausbeute: 0,048 g (0,07 mmol) (70%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: $[Cd(tpmca)]Cl_2 \cdot H_2O$: $C_{27}H_{38}N_7O_3CdCl_2$; $M=694,0$ g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	46,73	5,52	12,11
% gefunden	47,13	5,80	12,32

4.21 [Cu(tpmci)](ClO₄)₂



0,017 g (0,10 mmol) CuCl₂ wurden in 20 ml Wasser gelöst. Hierzu wurden 0,050 g (0,10 mmol) tpmci gegeben und die erhaltene Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Zugabe einiger Milligramm NaClO₄ und anschließendes langsames Abkühlen der Probe auf RT führt zur Kristallisation des blaugrünen Cu(tpmci) Komplexes, der mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte.

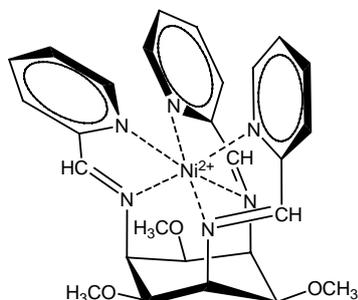
Ausbeute: 0,024 g (0,03 mmol) (30%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: [Cu(tpmci)](ClO₄)₂·2H₂O: C₂₇H₃₆N₆O₁₃Cl₂Cu; M=787,1 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	41,20	4,61	10,68
% gefunden	40,78	4,83	10,62

4.22 [Ni(tpmci)](ClO₄)₂



0,024 g (0,10 mmol) NiCl₂ wurden in 20 ml Wasser gelöst. Hierzu wurden 0,050 g (0,10 mmol) tpmci gegeben und die erhaltene Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Langsames Abkühlen der Probe auf RT führt zur Kristallisation des rotbraunen Ni(tpmci) Komplexes, der mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte.

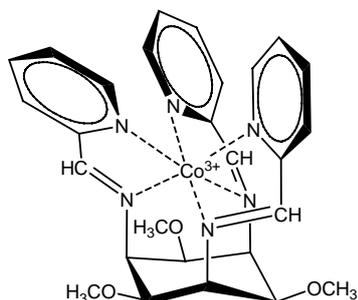
Ausbeute: 0,023 g (0,03 mmol) [Ni(tpmci)](ClO₄)₂·H₂O (30%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: [Ni(tpmci)](ClO₄)₂·H₂O: C₂₇H₃₄N₆O₁₂Cl₂Ni; M=764,2 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	48,74	5,76	12,63
% gefunden	48,33	5,80	12,62

4.23 $\text{Co}(\text{tpmci})(\text{ClO}_4)_3$



0,024 g (0,10 mmol) CoCl_2 wurden in 20 ml Wasser gelöst. Hierzu wurden 0,050 g (0,10 mmol) tpmci gegeben und die erhaltene Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Langsames Abkühlen der Probe auf RT führt zur Kristallisation des rotbraunen $\text{Co}(\text{tpmci})$ Komplexes, der mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte.

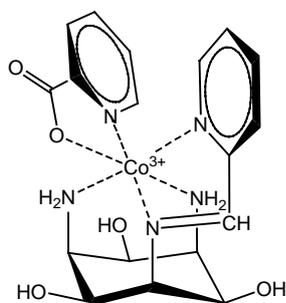
Ausbeute: 0,018 g (0,02 mmol) (20%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: $[\text{Co}(\text{tpmci})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Cl}_3\text{Co}$; $M = 881,9\text{g/mol}$

Anteil	C	H	N
% berechnet	36,77	4,11	9,53
% gefunden	36,20	4,40	9,13

4.24 $\text{Co}(\text{pmenci})(\text{pic})(\text{ClO}_4)_2$



1,0 g $\text{taci} \cdot 3\text{HCl}$ (3,3 mmol) und 0,785 g CoCl_2 (3,3 mmol) wurden in einem Gemisch von 50 ml Methanol und 50 ml Wasser gelöst. Zu dieser leicht rosa farbigen Lösung werden 2,2 ml Pyridin-2-carbaldehyd (19,8 mmol) zugegeben und anschließend 0,396 g (9,9 mmol) LiOH zugegeben. Man beobachtet eine spontane Braunfärbung und lässt die Lösung zwei Tage bei RT rühren.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf eine Sephadexsäule aufgebracht und mit 0,03 M Citratlösung eluiert. Dabei bildeten sich zwei Banden, wobei die erste rosafarbene Bande nicht genauer charakterisiert werden konnte. Die zweite rotbraune Bande wurde aufgefangen und am Rotationsverdampfer getrocknet. Anschließend wurde der erhaltene Rückstand in wenig Wasser gelöst und auf eine Kationentauschersäule aufgebracht. Eluiert wurde mit 500 ml Wasser, 800 ml 1M HCl und 800 ml 3M HCl . Die 3M Fraktion wurde gesammelt, das Lösemittel am Rotationsverdampfer einrotiert und im HV getrocknet. Kristalle des $\text{Co}(\text{pmenci})(\text{pic})(\text{ClO}_4)_2$ Komplexes konnten erhalten werden, in dem man den erhaltenen Feststoff in wenig Wasser löste, einige Milligramm NaClO_4 zugab und anschließend Ethanol zutropfte, bis eine leichte Trübung zu erkennen war. Nach einigen Tagen bildeten sich bei RT rotbraune Kristalle.

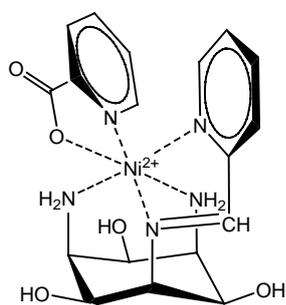
Ausbeute: 0,13 g (0,2 mmol) (6%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: Co(pmenci)(pic)(ClO₄)₃·H₂O: C₁₈H₂₄N₆O₁₃CoCl₂; M= 662,3 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	32,65	3,65	12,69
% gefunden	32,88	3,44	12,27

4.25 Ni(pmenci)(pic)ClO₄



1,0 g taci·3HCl (3,3 mmol) und 0,780g NiCl₂ (3,3 mmol) wurden 50 ml Methanol suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 0,396 g (9,9 mmol) LiOH in 50 ml Wasser zugegeben wobei sich die Lösung spontan blau färbte. Zu dieser Lösung werden 2,2 ml Pyridin-2-carbaldehyd (19,8 mmol) zugetropft und man beobachtete eine spontane Braunfärbung. Man ließ die Lösung zwei Stunden bei RT rühren und entfernte anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer, wobei ein rotbrauner Feststoff zurückbleibt.

Die CHN-Analyse der erhaltenen Verbindung konnte nicht eindeutig ausgewertet werden, da es sich um ein Produktgemisch verschieden substituierter Komplexe handelte.

Kristalle des Ni(pmenci)(pic) Komplexes konnten erhalten werden, in dem man den Komplex in wenig Wasser löste, einige Milligramm NaClO₄ zugab und mit einem Ethanol/Acetonitril-Gemisch im Verhältnis 1:1 versetzte, bis eine Trübung auftrat. Nach einigen Tagen bildeten sich rotbraune Kristalle

Ausbeute: 0,17 g (0,3 mmol) (9%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: Ni(pmenci)(pic)ClO₄·H₂O C₁₈H₂₄N₆O₉ClNi; M=562,6 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	38,43	4,30	14,94
% gefunden	38,18	4,29	14,57

4.26 Reduktion des Ni(pmenci)(pic) Komplexes

Einige Milligramm der unter 4.25 erhaltenen Verbindungen wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit einem Überschuss an NaBH₄ versetzt. Nach zwei Tagen veränderte sich die Farbe der ursprünglich braunroten Lösung nach rosa.

Das entstandene Produktgemisch wurde durch Zugabe von 3M HCl auf einen pH von ca. 0 gebracht und auf einem Kationentauscher von den Salzen gereinigt. Als Hauptprodukt erhielt man pmaci.

4.27 *Ni(thbca)HSO₄*

1,0 g thbca (2,02 mmol) wurde in der Siedehitze in Methanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 0,531g (2,02 mmol) NiSO₄ gegeben, wobei eine leichte Blaufärbung erkennbar war. Durch anschließendes Abkühlen der Lösung auf RT und langsames Abdampfen des Lösemittels konnten nach einigen Monaten hellblaue Kristalle des Ni(thbca) Komplexes erhalten werden.

Ausbeute: 0,36 g (0,5 mmol) [Ni(thbca)]SO₄ (25%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: [Ni(thbca)]HSO₄·2H₂O: C₃₀H₄₃N₃O₁₂SNi; M= 728,5 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	49,46	5,95	5,77
% gefunden	49,43	5,55	6,13

4.28 *Cu(thbca)Cl*

1,0 g thbca (2,02 mmol) wurde in der Siedehitze in Methanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 0,344 g CuCl₂ gegeben, wobei sofort eine tiefgrüne Lösung entstand. Durch anschließendes Abkühlen der Lösung auf RT und langsames Abdampfen des Lösemittels konnten nach einigen Monaten sehr kleine, hellgrüne Kristalle des Cu(thbca) Komplexes erhalten werden.

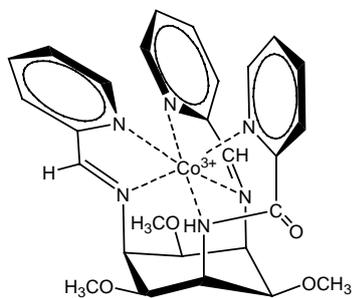
Ausbeute: 0,13 g (0,2 mmol) (10%)

Charakterisierung:

CHN-Analyse: Cu(thbca)Cl·H₂O: C₂₇H₃₃N₃O₆Cl₂Cu; M= 652,7 g/mol

Anteil	C	H	N
% berechnet	55,21	6,02	6,44
% gefunden	55,00	5,64	7,01

4.29 *Co(tpmca)*-Zerfall: der Komplex des Liganden *all-cis-2,4,6-Trimethoxy-N¹-(2-pyridylcarbonyl)-N³-N⁵-bis-[(E)-2-pyridylmethyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin*



Charakterisierung:

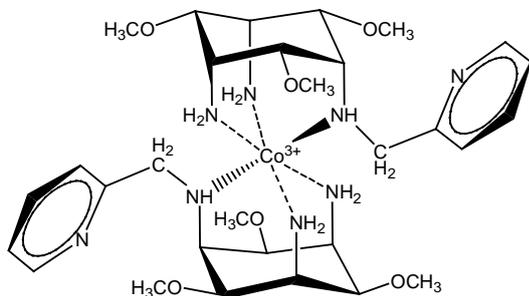
¹H-NMR: D₂O, δ in ppm:

3,45 (s, 3H); 3,52 (s, 3H); 3,58 (s, 3H); 4,25 (t, 1H), 4,28 (t, 1H); 4,37 (t, 1H); 4,67 (t, 1H); 4,75 (t, 1H); 4,78 (t, 1H); 6,45 (d, 1H); 6,67 (d, 1H); 6,80 (d, 1H); 7,74 (t, 1H); 7,86 (t, 1H); 8,30 (t, 1H); 8,46 (t, 1H); 8,56 (t, 1H); 8,60 (t, 1H); 8,64 (t, 1H); 8,79 (s, 1H); 8,88 (s, 1H)

¹³C-NMR: D₂O, δ in ppm:

52,4; 60,5; 60,7; 61,1; 67,9; 68,3; 77,3; 78,0; 79,1; 130,5; 133,7; 134,3; 134,7; 134,8; 146,0; 146,1; 153,3; 154,3; 155,6; 157,0; 157,1; 178,2; 180,6; 181,1

4.30 *Co(tpmca)*-Zerfall: der Komplex des Liganden *all-cis-2,4,6-Trimethoxy-N¹-(2-pyridylmethyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin*



Charakterisierung:

¹H-NMR: D₂O, δ in ppm:

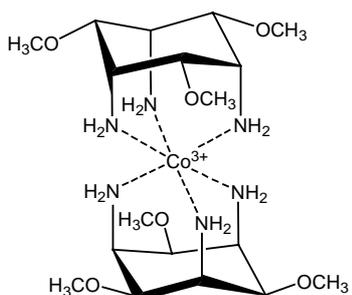
3,63 (s, 3H); 3,70 (s, 6H); 3,88 (3H isochron); 4,17 (t, 1H, ³J = 3,3 Hz); 4,40 (t, 2H); 4,91 (s, 2H); 8,19 (t, 1H, ³J = 6,9 Hz); 8,38 (d, 1H, ³J = 8,0 Hz); 8,74 (t, 1H, ³J = 8,0 Hz); 8,96 (d, 1H, ³J = 5,7 Hz)

¹³C-NMR: D₂O, δ in ppm:

48,7; 53,7; 60,8; 65,4; 77,0; 77,8; 130,6;

131,5; 145,6; 148,6; 148,6; 150,2

4.31 Kobaltzerfall: der *Co(tmca)₂*-Komplex



Charakterisierung:

¹H-NMR: D₂O, δ in ppm:

3,24 (t, 1H); 3,47 (s, 3H); 3,62 (t, 1H)

¹³C-NMR: D₂O, δ in ppm:

46,8; 60,1; 75,0

1) thbca (DMSO/Wasser-Gemisch bei pH*=14)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₃₀ H ₃₉ N ₃ O ₆	
Molmasse [g/mol]	537.64	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 9.929(2) Å	α = 90°
	b = 15.220(3) Å	β = 95.24(3)°
	c = 18.346(4) Å	γ = 90°
Volumen	2760.8(10) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.293 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.090 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Theta Bereich	2.23 to 24.06°.	
h,k,l-Bereiche	-11<=h<=11	
	-17<=k<=17	
	-21<=l<=20	
Gemessene Reflexe	17246	
Unabhängige Reflexe	4339 [R(int) = 0.0407]	
Vollständigkeit zu theta	99.2 %	
= 24.06°		
Verfeinerung	Full-matrix	
	least-squares on F ²	
Data / Restraints /	4339 / 2 / 428	
Parameter		
Goodness-of-fit on F ²	0.954	
R/ wR für [I>2 (I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0948	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1030	
Restelektronendichte	0.311 and -0.208 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)

U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-739(2)	-423(1)	1440(1)	33(1)
C(2)	-721(2)	249(1)	2071(1)	32(1)
C(3)	-1011(2)	-124(1)	2820(1)	34(1)
C(4)	-2271(2)	-713(1)	2741(1)	36(1)
C(5)	-2263(2)	-1403(1)	2128(1)	35(1)
C(6)	-2068(2)	-931(1)	1411(1)	34(1)
N(1)	460(2)	-1007(1)	1517(1)	32(1)
C(11)	871(2)	-1262(2)	795(1)	39(1)
C(111)	2140(2)	-1811(1)	825(1)	33(1)
C(112)	2768(2)	-1914(1)	178(1)	36(1)
C(113)	3955(2)	-2402(1)	170(1)	47(1)

C(114)	4518(2)	-2795(2)	807(1)	59(1)
C(115)	3906(3)	-2712(2)	1451(1)	61(1)
C(116)	2723(2)	-2221(1)	1455(1)	47(1)
O(112)	2179(2)	-1509(1)	-435(1)	50(1)
O(2)	555(1)	686(1)	2191(1)	40(1)
C(21)	861(2)	1265(1)	1621(1)	51(1)
N(3)	197(2)	-569(1)	3189(1)	37(1)
C(31A)	346(3)	-478(2)	3990(1)	46(1)
C(31B)	992(12)	-42(7)	3712(6)	49(3)
C(311)	1760(2)	-716(2)	4316(1)	51(1)
C(312)	2342(2)	-1507(2)	4128(1)	59(1)
C(313)	3533(2)	-1798(1)	4492(1)	50(1)
C(314)	4146(2)	-1330(2)	5055(1)	56(1)
C(315)	3584(3)	-551(2)	5258(2)	83(1)
C(316)	2407(3)	-244(2)	4881(1)	62(1)
O(31A)	1644(3)	-2084(2)	3648(2)	69(1)
O(31B)	2181(10)	-1674(6)	3300(4)	97(3)
O(4)	-2381(1)	-1111(1)	3435(1)	43(1)
C(41)	-3671(2)	-1482(2)	3523(1)	55(1)
N(5)	-1209(2)	-2079(1)	2346(1)	34(1)
C(51)	-1293(3)	-2938(1)	1942(1)	41(1)
C(511)	-504(2)	-3620(1)	2398(1)	36(1)
C(512)	-772(2)	-3705(1)	3140(1)	37(1)
C(513)	-96(2)	-4371(1)	3562(1)	46(1)
C(514)	783(2)	-4934(2)	3259(1)	54(1)
C(515)	1054(2)	-4845(1)	2536(1)	52(1)
C(516)	426(2)	-4175(1)	2113(1)	44(1)
O(512)	-1653(2)	-3161(1)	3406(1)	46(1)
O(6)	-2237(1)	-1545(1)	822(1)	41(1)
C(61)	-2887(3)	-1175(2)	169(1)	57(1)

2) thbca (Methanol)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₆	
Molmasse [g/mol]	495.56	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 15.815(3) Å	α = 90°
	b = 9.196(2) Å	β = 100.53(3)°
	c = 19.653(4) Å	γ = 90°
Volumen	2810.1(10) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.171 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.083 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.1 mm ³	
Theta Bereich	2.11 to 24.15°.	
h,k,l-Bereiche	-18<=h<=18	
	-9<=k<=9	

-21<=l<=22

Gemessene Reflexe 17292
 Unabhängige Reflexe 4207 [R(int) = 0.1113]
 Vollständigkeit zu theta 93.8 %
 = 24.06°
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Data / Restraints / Parameter 4207 / 0 / 361
 Goodness-of-fit on F² 0.903
 R/ wR für [I>2 (I)] R1 = 0.0721, wR2 = 0.1733
 R für alle Reflexe R1 = 0.1314, wR2 = 0.1998
 Restelektronendichte 0.489 and -0.420 e.Å⁻³

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³) U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8632(3)	7050(4)	1804(2)	42(1)
C(2)	8541(2)	7566(5)	1050(2)	45(1)
C(3)	7717(2)	7043(5)	579(2)	47(1)
C(4)	6959(3)	7586(5)	893(2)	51(1)
C(5)	6961(3)	6987(5)	1620(2)	47(1)
C(6)	7812(3)	7478(5)	2072(2)	45(1)
O(2)	9294(2)	7108(4)	805(1)	59(1)
O(4)	6185(2)	7274(4)	419(2)	70(1)
O(6)	7883(2)	7023(3)	2774(1)	56(1)
N(1)	8916(2)	5528(4)	1875(2)	40(1)
N(3)	7750(2)	5462(4)	493(2)	43(1)
N(5)	6773(2)	5435(4)	1608(2)	48(1)
C(11)	9266(3)	5011(5)	2585(2)	46(1)
C(111)	10121(2)	5713(4)	2861(2)	38(1)
C(112)	10320(3)	6245(5)	3533(2)	53(1)
C(113)	8875(3)	11764(5)	1202(2)	63(1)
C(114)	8256(3)	11809(5)	1608(3)	60(1)
C(115)	8434(3)	11337(5)	2293(2)	52(1)
C(116)	10751(2)	5801(4)	2449(2)	40(1)
O(116)	10551(2)	5326(3)	1778(1)	59(1)
C(21)	9405(3)	7784(6)	167(2)	78(2)
C(31)	7115(3)	4882(5)	-99(2)	51(1)
C(311)	7384(3)	3433(5)	-327(2)	47(1)
C(312)	6963(3)	2146(6)	-215(2)	62(1)
C(313)	7209(4)	823(6)	-457(3)	75(2)
C(314)	12122(4)	9226(6)	814(3)	73(2)
C(315)	11681(3)	7992(6)	925(2)	59(1)
C(316)	8080(3)	3337(5)	-680(2)	48(1)
O(316)	8493(2)	4589(4)	-765(2)	65(1)
C(41A)	5530(20)	8250(40)	554(15)	77(7)
C(41B)	5370(20)	7830(50)	556(19)	121(16)
C(51)	6592(5)	4745(9)	2247(3)	51(2)
C(511)	6073(6)	3314(8)	2093(6)	52(3)
C(512)	6208(4)	2242(14)	2600(3)	75(3)
C(513)	5729(7)	966(10)	2511(5)	92(3)
C(514)	5116(7)	762(8)	1915(6)	81(3)
C(515)	4981(4)	1834(15)	1408(4)	89(3)

C(516)	5460(7)	3111(10)	1497(4)	69(2)
O(516)	5314(4)	4171(7)	1016(3)	85(2)
C(71)	5817(7)	5133(15)	1458(7)	72(4)
C(711)	5703(10)	3536(9)	1705(8)	61(3)
C(712)	5073(9)	2624(19)	1349(5)	102(5)
C(713)	4960(6)	1239(16)	1601(8)	75(4)
C(714)	5479(9)	765(8)	2209(8)	50(3)
C(715)	6110(8)	1677(17)	2565(4)	97(6)
C(716)	6222(6)	3062(13)	2313(8)	47(4)
O(716)	6841(6)	3944(14)	2689(6)	101(3)
C(61)	7385(4)	7854(6)	3165(2)	86(2)

3) thbci

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₂₄ H _{25.60} N _{2.40} O _{4.80}	
Molmasse [g/mol]	424.47	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 9.517(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.546(3) Å	$\beta = 93.40(3)^\circ$
	c = 18.440(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2723.4(10) Å ³	
Z	5	
Berechnete Dichte	1.294 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.091 mm ⁻¹	
F(000)	1124	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta Bereich	2.21 to 24.09°.	
h,k,l-Bereiche	-10<=h<=10	
	-17<=k<=17	
	-20<=l<=21	
Gemessene Reflexe	16930	
Unabhängige Reflexe	4254 [R(int) = 0.0590]	
Vollständigkeit zu theta	98.6 %	
= 24.06°		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / Restraints /	4254 / 0 / 484	
Parameter		
Goodness-of-fit on F ²	0.843	
R/ wR für [I>2 (I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0685	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0747, wR2 = 0.0768	
Restelektronendichte	0.165 and -0.177 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2472(2)	588(1)	2796(1)	36(1)
C(2)	2419(2)	1273(1)	2185(1)	33(1)
C(3)	2784(2)	848(1)	1472(1)	33(1)
C(4)	4192(2)	374(1)	1488(1)	31(1)
C(5)	4190(2)	-292(1)	2109(1)	32(1)
C(6)	3832(2)	61(1)	2856(1)	32(1)
O(1)	2325(2)	956(1)	3493(1)	45(1)
C(11)	939(3)	1261(2)	3616(2)	60(1)
O(3)	2630(1)	1454(1)	888(1)	41(1)
C(31)	2034(4)	1081(2)	227(1)	60(1)
O(5)	5482(1)	-737(1)	2225(1)	39(1)
C(51)	5783(3)	-1310(2)	1650(1)	49(1)
N(21)	3216(2)	2034(1)	2436(1)	35(1)
C(21)	3988(2)	2551(1)	2081(1)	36(1)
C(211)	4642(2)	3291(1)	2413(1)	35(1)
C(212)	4366(2)	3522(1)	3147(1)	40(1)
C(213)	5100(3)	4251(2)	3446(1)	52(1)
C(214)	6019(3)	4700(2)	3044(2)	57(1)
C(215)	6253(3)	4466(2)	2333(2)	53(1)
C(216)	5592(2)	3783(1)	2023(1)	43(1)
O(212)	3470(2)	3091(1)	3513(1)	50(1)
N(41)	5393(2)	963(1)	1561(1)	31(1)
C(41)	6055(2)	1075(1)	982(1)	33(1)
C(411)	7252(2)	1663(1)	942(1)	31(1)
C(412)	7812(2)	1828(1)	267(1)	37(1)
C(413)	8955(2)	2386(1)	224(1)	45(1)
C(414)	9549(3)	2763(2)	849(1)	48(1)
C(415)	9004(2)	2607(2)	1523(1)	49(1)
C(416)	7867(2)	2064(1)	1566(1)	40(1)
O(412)	7225(2)	1429(1)	-339(1)	56(1)
N(61)	4980(2)	557(1)	3208(1)	33(1)
C(61)	5536(2)	260(1)	3807(1)	39(1)
C(611)	6637(2)	707(1)	4237(1)	37(1)
C(612)	7149(2)	1501(1)	4012(1)	35(1)
C(613)	8163(2)	1929(2)	4454(1)	43(1)
C(614)	8686(3)	1568(2)	5103(1)	48(1)
C(615)	8197(3)	786(2)	5329(1)	58(1)
C(616)	7187(3)	360(2)	4898(1)	53(1)
O(612)	6679(2)	1866(1)	3372(1)	52(1)

4) thci

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS
Zusammensetzung	$\text{C}_{29} \text{H}_{39} \text{N}_3 \text{O}_7 \text{S}$
Molmasse [g/mol]	573.69
Temperatur	273(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	I2/a

Raumgruppe	Monoklin	
Zellkonstanten	a = 18.5791(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.0741(4) Å	$\beta = 99.888(3)^\circ$
	c = 25.4303(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	5619.9(4) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.356 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.167 mm ⁻¹	
F(000)	2448	
Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta Bereich	1.63 to 26.52°.	
h,k,l-Bereiche	-23<=h<=23	
	-15<=k<=15	
	-31<=l<=31	
Gemessene Reflexe	61082	
Unabhängige Reflexe	5792 [R(int) = 0.0266]	
Vollständigkeit zu theta	99.3 %	
= 24.06°		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / Restraints /	5792 / 0 / 496	
Parameter		
Goodness-of-fit on F ²	1.102	
R/ wR für [I>2 (I)]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1528	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1743	
Restelektronendichte	0.783 and -0.546 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å² $\times 10^3$)
U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	171(1)	3384(2)	3303(1)	22(1)
C(2)	-286(1)	2351(2)	3364(1)	23(1)
C(3)	129(1)	1303(2)	3250(1)	20(1)
C(4)	371(1)	1357(2)	2704(1)	20(1)
C(5)	840(1)	2388(2)	2665(1)	18(1)
C(6)	438(1)	3457(2)	2767(1)	20(1)
O(2)	-976(1)	2429(2)	3019(1)	32(1)
O(4)	-238(1)	1298(1)	2273(1)	25(1)
O(6)	-167(1)	3644(1)	2349(1)	24(1)
N(1)	-227(1)	4415(2)	3383(1)	25(1)
C(11)	-456(1)	4493(2)	3915(1)	32(1)
C(111)	210(1)	4461(2)	4342(1)	28(1)
C(112)	785(1)	5193(2)	4301(1)	29(1)
C(113)	1415(1)	5185(2)	4690(1)	35(1)
C(114)	1473(2)	4447(2)	5109(1)	40(1)
C(115)	923(2)	3705(2)	5147(1)	42(1)
C(116)	287(2)	3714(2)	4763(1)	35(1)
O(112)	734(1)	5899(1)	3883(1)	32(1)
N(3)	-301(1)	287(2)	3278(1)	23(1)
C(31)	-468(1)	47(2)	3820(1)	26(1)
C(311)	200(1)	-270(2)	4217(1)	24(1)
C(312)	448(1)	-1361(2)	4257(1)	27(1)
C(313)	1046(1)	-1651(2)	4644(1)	34(1)
C(314)	1397(1)	-852(2)	4989(1)	33(1)

C(315)	1158(1)	229(2)	4955(1)	32(1)
C(316)	558(1)	512(2)	4573(1)	28(1)
O(312)	84(1)	-2124(1)	3913(1)	33(1)
N(5)	1091(1)	2388(1)	2148(1)	20(1)
C(51)	1665(1)	3215(2)	2114(1)	21(1)
C(511)	2078(1)	2968(2)	1665(1)	22(1)
C(512)	2250(1)	1873(2)	1547(1)	24(1)
C(513)	2705(1)	1663(2)	1176(1)	32(1)
C(514)	2965(1)	2533(2)	905(1)	35(1)
C(515)	2783(1)	3612(2)	1004(1)	34(1)
C(516)	2343(1)	3825(2)	1386(1)	28(1)
O(512)	1994(1)	1002(1)	1802(1)	31(1)
S(1D)	2366(1)	7552(1)	3695(1)	51(1)
O(1D)	3057(1)	8129(2)	3620(1)	78(1)
C(1D)	2224(2)	6450(3)	3213(2)	69(1)
C(2D)	1653(2)	8398(3)	3379(1)	48(1)

5) thici

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch		
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS		
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₃₇ N ₃ O _{9.50}		
Molmasse [g/mol]	555.60		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoclinic		
Raumgruppe	P2(1)/c		
Zellkonstanten	a = 14.778(3) Å	α = 90°	
	b = 10.984(2) Å	β = 96.22(3)°	
	c = 17.464(3) Å	γ = 90°	
Volumen	2818.1(9) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.310 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.100 mm ⁻¹		
F(000)	1184		
Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³		
Theta Bereich	2.32 to 24.04°.		
h,k,l-Bereiche	-16<=h<=16		
	-12<=k<=12		
	-19<=l<=19		
Gemessene Reflexe	17235		
Unabhängige Reflexe	4381 [R(int) = 0.0853]		
Vollständigkeit zu theta	98.5 %		
= 24.06°			
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / Restraints /	4381 / 0 / 376		
Parameter			
Goodness-of-fit on F ²	0.850		
R/ wR für [I>2 (I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1231		
R für alle Reflexe	R1 = 0.1006, wR2 = 0.1382		
Restelektronendichte	0.796 and -0.274 e.Å ⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1522(2)	2374(3)	2748(2)	35(1)
C(2)	1705(2)	1409(3)	3387(2)	37(1)
C(3)	804(2)	1073(3)	3702(2)	35(1)
C(4)	65(2)	678(2)	3070(2)	36(1)
C(5)	-74(2)	1663(2)	2443(2)	33(1)
C(6)	819(2)	1955(2)	2097(2)	33(1)
N(1)	2372(2)	2670(2)	2427(1)	39(1)
C(11)	2892(2)	3475(3)	2766(2)	50(1)
C(12)	3790(2)	3731(3)	2539(2)	51(1)
C(13)	4359(3)	4571(4)	2957(2)	80(1)
C(14)	5239(3)	4753(5)	2784(3)	98(2)
C(15)	5554(3)	4082(6)	2193(3)	103(2)
C(16)	5018(3)	3257(5)	1775(2)	89(1)
C(17)	4120(2)	3089(3)	1931(2)	58(1)
O(11)	3592(2)	2287(3)	1498(1)	70(1)
N(5)	-781(2)	1290(2)	1842(1)	35(1)
C(51)	-1462(2)	1983(3)	1582(2)	41(1)
C(52)	-2152(2)	1594(3)	1005(2)	43(1)
C(53)	-2857(2)	2406(4)	747(2)	66(1)
C(54)	-3527(3)	2078(5)	190(2)	89(2)
C(55)	-3517(3)	902(5)	-122(2)	88(1)
C(56)	-2834(2)	82(4)	100(2)	68(1)
C(57)	-2126(2)	411(3)	673(2)	47(1)
O(51)	-1459(2)	-347(2)	897(1)	53(1)
N(3)	934(2)	114(2)	4295(1)	37(1)
C(31)	1488(2)	198(3)	4925(2)	41(1)
C(32)	1636(2)	-770(3)	5468(2)	41(1)
C(33)	2310(2)	-663(3)	6106(2)	54(1)
C(34)	2507(2)	-1604(4)	6613(2)	61(1)
C(35)	2017(2)	-2692(3)	6485(2)	58(1)
C(36)	1352(2)	-2834(3)	5884(2)	49(1)
C(37)	1131(2)	-1882(3)	5347(2)	39(1)
O(31)	509(1)	-1998(2)	4764(1)	47(1)
O(6)	1133(1)	890(2)	1727(1)	41(1)
O(4)	238(1)	-482(2)	2740(1)	43(1)
O(2)	2164(1)	364(2)	3134(1)	49(1)
O(1LM)	1076(2)	1763(2)	308(1)	79(1)
O(2LM)	3279(4)	1948(6)	4957(3)	94(3)
O(3LM)	-5652(9)	3491(13)	-955(9)	175(9)
O(4LM)	-5985(9)	2782(15)	-436(8)	144(9)
O(5LM)	-4770(20)	4410(30)	-541(16)	350(20)
O(6LM)	4019(10)	990(16)	4686(10)	247(11)
O(7LM)	3595(18)	380(30)	4333(15)	104(15)

6) Cd(pmaci)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. T. Weyhermüller		
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD		
Zusammensetzung	C ₂₄ H ₃₀ Cd Cl ₂ N ₆ O ₁₁		
Molmasse [g/mol]	761.84		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	P2 ₁ /c		
Raumgruppe	Monoklin		
Zellkonstanten	a = 13.3709(4) Å	α = 90°	
	b = 13.9459(4) Å	β = 110.194(5)°	
	c = 15.9649(5) Å	γ = 90°	
Volumen	2793.97(15) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.811 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	1.046 mm ⁻¹		
F(000)	1544		
Kristallgröße	0.05 x 0.04 x 0.03 mm		
Theta Bereich	2.92 to 31.00°.		
h,k,l-Bereiche	-19<=h<=19		
	-20<=k<=20		
	-23<=l<=23		
Gemessene Reflexe	79421		
Unabhängige Reflexe	8895 [R(int) = 0.0515]		
Vollständigkeit zu theta = 24.06°	99.9 %		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / Restraints / Parameter	8895 / 115 / 482		
Goodness-of-fit on F ²	1.037		
R/ wR für [I>2 (I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0841		
R für alle Reflexe	R1 = 0.0623, wR2 = 0.0950		
Restelektronendichte	1.365 and -1.420 e.Å ⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)
 U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	2682(1)	5052(1)	3132(1)	26(1)
C(1)	658(4)	5356(3)	3854(4)	37(1)
C(2)	-200(4)	5074(3)	2984(3)	34(1)
C(3)	124(4)	4276(3)	2477(3)	33(1)
C(4)	434(4)	3421(3)	3099(4)	40(1)
C(5)	1320(4)	3597(4)	3983(4)	38(1)
C(6)	1012(4)	4465(5)	4441(3)	42(1)
O(2)	-594(4)	5846(3)	2393(4)	49(1)
O(4)	671(4)	2603(3)	2678(4)	58(1)
O(6)	1833(4)	4750(4)	5238(3)	68(1)
N(11)	1642(3)	5833(3)	3817(3)	34(1)
C(12)	1537(4)	6842(4)	3555(4)	34(2)

N(21)	945(3)	4611(3)	2120(3)	31(1)
C(22)	1066(10)	4014(18)	1420(6)	53(3)
N(31)	2344(3)	3661(3)	3820(3)	36(1)
C(32)	3270(7)	3390(12)	4585(14)	44(2)
C(1X)	450(5)	5517(4)	3589(5)	37(1)
C(2X)	-255(5)	4894(4)	2820(4)	34(1)
C(3X)	304(5)	4016(5)	2644(5)	33(1)
C(4X)	682(6)	3444(4)	3512(5)	40(1)
C(5X)	1418(5)	3953(5)	4322(5)	38(1)
C(6X)	876(6)	4908(6)	4420(4)	42(1)
O(2X)	-702(6)	5472(5)	2057(5)	49(1)
O(4X)	1124(5)	2561(4)	3384(6)	58(1)
O(6X)	1543(6)	5431(6)	5166(5)	68(1)
N(11X)	1296(5)	6009(4)	3330(5)	34(1)
C(12X)	1755(8)	6851(6)	3874(7)	34(2)
N(21X)	1198(4)	4158(4)	2320(4)	31(1)
C(22X)	965(15)	4180(30)	1369(10)	53(3)
N(31X)	2504(4)	4128(4)	4313(4)	36(1)
C(32X)	3206(11)	3299(18)	4480(20)	44(2)
C(13)	2565(2)	7268(2)	3514(2)	31(1)
C(14)	2750(2)	8250(2)	3596(2)	36(1)
C(15)	3610(2)	8625(2)	3418(2)	38(1)
C(16)	4279(2)	8009(2)	3187(2)	39(1)
C(17)	4046(2)	7041(2)	3124(2)	37(1)
N(18)	3207(2)	6668(2)	3285(2)	31(1)
C(23)	1949(3)	4363(2)	1121(2)	40(1)
C(24)	1920(3)	4176(3)	258(2)	51(1)
C(25)	2774(3)	4427(3)	14(2)	51(1)
C(26)	3629(3)	4874(2)	625(2)	45(1)
C(27)	3609(3)	5042(2)	1470(2)	37(1)
N(28)	2786(2)	4787(2)	1723(2)	32(1)
C(33)	4247(2)	3502(2)	4328(2)	36(1)
C(34)	5032(3)	2799(3)	4516(2)	44(1)
C(35)	5927(3)	2951(3)	4308(2)	47(1)
C(36)	6046(3)	3818(3)	3933(2)	47(1)
C(37)	5239(2)	4480(3)	3760(2)	41(1)
N(38)	4335(2)	4324(2)	3934(2)	34(1)
Cl(4)	3037(5)	1557(5)	2346(4)	39(1)
O(41)	3846(6)	986(5)	2227(8)	80(3)
O(42)	2887(7)	1295(6)	3168(4)	69(2)
O(43)	2036(6)	1393(15)	1636(5)	72(2)
O(44)	3284(14)	2554(4)	2374(10)	56(2)
Cl(4X)	3061(8)	1669(7)	2272(6)	39(1)
O(41X)	3663(8)	1404(7)	1738(8)	80(3)
O(42X)	3401(9)	1148(8)	3098(6)	69(2)
O(43X)	1953(7)	1460(20)	1794(8)	72(2)
O(44X)	3150(20)	2674(6)	2462(15)	56(2)
Cl(4Y)	3233(7)	1467(7)	2466(6)	39(1)
O(41Y)	4208(9)	985(11)	2865(13)	80(3)
O(42Y)	2710(14)	1585(13)	3108(10)	69(2)
O(43Y)	2548(11)	927(14)	1717(9)	72(2)
O(44Y)	3398(16)	2396(8)	2156(12)	56(2)
Cl(5)	1167(1)	7129(1)	746(1)	30(1)
O(51)	1877(2)	7795(2)	1328(2)	67(1)
O(52)	1706(2)	6538(2)	306(2)	53(1)
O(53)	701(2)	6548(2)	1265(2)	50(1)
O(54)	325(2)	7639(2)	95(2)	45(1)

7) Cd(tpmca)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. T. Weyhermüller		
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD		
Zusammensetzung	C ₃₀ H ₄₈ Cd ₂ C ₁₄ N ₆ O ₆		
Molmasse [g/mol]	955.34		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	P-3		
Raumgruppe	Trigonal		
Zellkonstanten	a = 12.6814(5) Å	α = 90°	
	b = 12.6814(5) Å	β = 90°	
	c = 15.6838(8) Å	γ = 120°	
Volumen	2184.32(17) Å ³		
Z	2		
Berechnete Dichte	1.453 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	1.260 mm ⁻¹		
F(000)	964		
Kristallgröße	0.17 x 0.08 x 0.07 mm		
Theta Bereich	3.19 to 27.50°.		
h,k,l-Bereiche	-16<=h<=16		
	-16<=k<=13		
	-20<=l<=20		
Gemessene Reflexe	22654		
Unabhängige Reflexe	3345 [R(int) = 0.0632]		
Vollständigkeit zu theta = 27.50°	99.3 %		
Absorptionskorrektur	Multiscan		
Max. und min. Transmission	0.9170 and 0.8143		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / Restraints / Parameter	3345 / 13 / 175		
Goodness-of-fit on F ²	1.147		
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1500		
R für alle Reflexe	R1 = 0.0932, wR2 = 0.1590		
Restelektronendichte	1.006 and -0.759 e.Å ⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)

U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	6667	3333	7336(1)	35(1)
C(1)	5890(6)	3900(4)	14227(3)	60(2)
C(2)	5403(4)	2588(5)	14477(4)	80(4)
O(3)	4150(4)	1837(4)	14244(3)	72(2)
C(4)	3452(7)	809(5)	14764(5)	68(2)
N(11)	5764(4)	4083(5)	13303(2)	47(1)
C(12)	4527(4)	3757(7)	13058(3)	53(1)
C(1X)	5424(8)	3199(6)	14302(4)	60(2)
C(2X)	5577(7)	2183(6)	14670(6)	80(4)

O(3X)	4629(6)	1005(6)	14405(5)	72(2)
C(4X)	3487(7)	566(14)	14805(10)	68(2)
N(11X)	5224(6)	3112(7)	13362(3)	47(1)
C(12X)	4549(8)	3690(10)	13058(4)	53(1)
C(13)	4396(4)	3704(4)	12103(3)	43(1)
C(14)	3508(5)	3866(5)	11720(4)	56(1)
C(15)	3367(4)	3796(5)	10852(4)	55(1)
C(16)	4140(4)	3572(4)	10366(3)	46(1)
C(17)	5006(4)	3420(4)	10773(3)	43(1)
N(18)	5160(3)	3490(3)	11624(2)	38(1)
Cd(20)	6667	3333	12361(1)	43(1)
Cl(21)	6667	3333	8883(1)	46(1)
Cl(22)	4733(1)	2986(1)	6721(1)	54(1)
O(30)	7165(6)	6761(5)	11779(6)	91(2)
C(31)	8143(9)	7916(7)	11520(9)	120(4)
O(30X)	7225(6)	6490(8)	12555(4)	91(2)
C(31X)	6711(9)	6659(10)	11797(6)	120(4)

8) Co(pmenci)(pic)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₁₈ H ₂₂ C ₁₂ Co N ₅ O ₁₃	
Molmasse [g/mol]	646.24	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.0773(6) Å	α = 85.264(4)°
	b = 10.6961(7) Å	β = 71.661(4)°
	c = 13.3343(12) Å	γ = 75.558(4)°
Volumen	1190.05(15) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.803 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.026 mm ⁻¹	
F(000)	660	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta Bereich	1.61 to 24.75°.	
h,k,l-Bereiche	-10<=h<=10	
	-12<=k<=12	
	-15<=l<=15	
Gemessene Reflexe	13154	
Unabhängige Reflexe	3939 [R(int) = 0.0357]	
Vollständigkeit zu theta=24.75°	96.6 %	
Verfeinerung	Full-matrix	
	least-squares on F ²	
Data / Restraints / Parameter	3939 / 0 / 431	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0992	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0747, wR2 = 0.1158	
Restelektronendichte	0.833 and -0.496 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	6731(1)	9295(1)	7215(1)	17(1)
Cl(1)	8801(1)	12204(1)	9043(1)	24(1)
Cl(2)	6964(2)	14017(1)	12968(1)	39(1)
O(6)	7139(4)	12726(3)	9163(3)	35(1)
O(7)	9241(5)	10827(4)	8811(3)	32(1)
O(19)	9240(30)	11510(30)	8000(20)	55(7)
O(8)	9781(5)	12859(4)	8247(4)	35(1)
O(20)	9880(20)	13153(19)	8675(19)	17(5)
O(9)	9020(5)	12340(4)	10059(4)	39(1)
O(21)	9260(30)	11390(30)	9830(20)	42(6)
O(13)	7650(7)	12680(5)	12683(5)	30(2)
O(10)	7153(17)	12718(12)	12986(12)	29(4)
O(14)	8048(7)	14753(6)	12854(5)	41(2)
O(11)	8391(13)	14328(11)	13140(10)	23(3)
O(15)	5735(8)	14512(6)	12484(6)	29(2)
O(16)	5589(9)	14659(8)	13671(7)	50(2)
O(17)	6098(9)	13921(7)	14161(6)	41(2)
O(18)	6961(11)	14549(9)	11852(8)	63(2)
O(1)	4150(4)	17139(4)	12965(3)	27(1)
O(2)	3132(4)	10245(3)	9728(3)	24(1)
O(3)	13481(4)	9885(3)	6023(3)	25(1)
O(4)	11209(4)	9036(3)	5539(3)	27(1)
O(5)	8812(3)	9604(3)	6754(2)	19(1)
N(1)	4677(4)	8970(3)	7795(3)	18(1)
N(2)	6120(5)	10546(4)	6191(3)	18(1)
N(3)	6060(5)	10642(4)	8273(4)	20(1)
N(4)	7284(4)	7926(3)	8167(3)	20(1)
N(5)	7620(4)	8010(3)	6096(3)	19(1)
C(1)	3222(5)	10726(5)	6870(4)	22(1)
C(2)	3204(5)	9982(4)	7892(4)	18(1)
C(3)	3115(5)	10910(4)	8758(4)	20(1)
C(4)	4492(5)	11577(4)	8415(4)	20(1)
C(5)	5520(6)	17669(4)	12607(4)	22(1)
C(6)	5464(5)	18538(4)	13468(4)	20(1)
C(7)	4604(5)	7955(4)	8380(4)	21(1)
C(8)	6092(5)	7269(4)	8571(4)	21(1)
C(9)	6278(6)	6159(5)	9171(4)	28(1)
C(10)	7692(6)	15711(5)	9415(4)	33(1)
C(11)	1144(6)	13617(5)	10947(4)	27(1)
C(12)	8636(6)	7488(5)	8424(4)	25(1)
C(13)	6912(6)	7190(4)	5815(4)	23(1)
C(14)	7703(6)	16361(5)	14959(4)	24(1)
C(15)	9238(6)	6395(5)	4376(4)	25(1)
C(16)	9992(6)	7224(5)	4668(4)	24(1)
C(17)	9161(5)	8000(4)	5534(4)	19(1)
C(18)	9833(5)	8927(4)	5950(4)	19(1)

9) Co(tpmca)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. I. Müller		
Diffraktometer			
Zusammensetzung	C27 H40 Cl3 Co N6 O17		
Molmasse [g/mol]	885.93		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	Pca2(1)		
Zellkonstanten	a = 21.498(3) Å		$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.026(2) Å		$\beta = 90^\circ$
	c = 21.338(2) Å		$\gamma = 90^\circ$
Volumen	6892.8(16) Å ³		
Z	8		
Berechnete Dichte	1.707 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.818 mm ⁻¹		
F(000)	3664		
Kristallgröße	0.307 x 0.200 x 0.173 mm		
Theta Bereich	3.31 to 25.25°.		
h,k,l-Bereiche	-25<=h<=22 -18<=k<=18 -25<=l<=25		
Gemessene Reflexe	45110		
Unabhängige Reflexe	11984 [R(int) = 0.0625]		
Vollständigkeit zu theta=25.25°	99.1 %		
Absorptionskorrektur	Numerisch		
Max. und min. Transmission	0.8963 and 0.8477		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / Restraints / Parameter	11984 / 1 / 959		
Goodness-of-fit on F ²	0.905		
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0971		
R für alle Reflexe	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1030		
Absoluter Strukturparameter	0.00		
Restelektronendichte	0.751 and -0.435 e.Å ⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å² $\times 10^3$)
 $U(eq) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	407(1)	2587(1)	3498(1)	48(1)
O(11)	707(2)	3000(3)	4032(2)	58(1)
O(12)	-203(3)	2850(5)	3456(3)	104(3)
O(13)	524(4)	1710(4)	3466(3)	133(3)
O(14)	696(3)	2924(4)	2899(3)	97(2)
Cl(2)	4861(1)	2532(1)	3235(1)	30(1)
O(21)	5138(2)	1667(3)	3275(2)	48(1)

O(22)	4232(2)	2450(3)	3015(2)	52(1)
O(23)	5220(2)	3085(3)	2820(2)	57(1)
O(24)	4877(2)	2920(3)	3835(2)	55(1)
Cl(3)	4913(1)	625(1)	1402(1)	23(1)
O(31)	5326(2)	84(3)	1764(2)	39(1)
O(32)	4334(2)	155(2)	1313(2)	30(1)
O(33)	4794(2)	1452(2)	1728(2)	35(1)
O(34)	5182(2)	802(2)	803(2)	35(1)
Cl(4)	2847(1)	-7346(1)	5509(1)	32(1)
O(41)	2685(2)	-7768(4)	4947(3)	73(2)
O(42)	3509(2)	-7317(3)	5537(2)	57(1)
O(43)	2600(2)	-6470(3)	5494(3)	87(2)
O(44)	2599(3)	-7807(4)	6020(3)	84(2)
Cl(5)	2427(1)	-4412(1)	2097(1)	33(1)
O(51)	1804(2)	-4757(3)	2190(2)	41(1)
O(52)	2806(2)	-5085(3)	1823(2)	47(1)
O(53)	2404(2)	-3666(3)	1683(2)	43(1)
O(54)	2681(2)	-4131(3)	2692(2)	48(1)
Cl(6)	2739(1)	-2394(1)	36(1)	33(1)
O(61)	2908(3)	-2008(3)	623(2)	53(1)
O(62)	2925(2)	-1829(2)	-474(2)	36(1)
O(63)	3050(3)	-3226(3)	-43(3)	70(2)
O(64)	2084(2)	-2544(3)	-2(3)	76(2)
Co(1)	2641(1)	115(1)	3266(1)	17(1)
C(11)	2774(3)	-1760(3)	2877(3)	25(1)
C(12)	3226(3)	-1529(3)	2365(3)	31(2)
C(13)	3097(3)	-620(3)	2070(3)	25(1)
C(14)	2445(3)	-662(3)	1790(3)	30(1)
C(15)	1957(3)	-856(3)	2288(2)	20(1)
C(16)	2111(3)	-1740(3)	2623(3)	24(1)
N(111)	2791(2)	-1144(2)	3433(2)	20(1)
C(112)	3355(3)	-1291(3)	3836(3)	30(2)
C(113)	3589(3)	-448(3)	4084(3)	25(1)
C(114)	4040(3)	-409(4)	4541(3)	28(1)
C(115)	4261(3)	402(4)	4735(3)	36(2)
C(116)	4035(3)	1166(3)	4468(3)	27(1)
C(117)	3573(3)	1105(3)	4022(3)	25(1)
N(118)	3340(2)	309(3)	3832(2)	19(1)
O(121)	3844(2)	-1567(3)	2620(2)	48(1)
C(122)	4325(3)	-1763(4)	2201(3)	51(2)
N(131)	3211(2)	96(2)	2551(2)	18(1)
C(132)	3272(3)	1002(3)	2261(3)	25(1)
C(133)	2882(3)	1675(3)	2600(3)	22(1)
C(134)	2864(3)	2559(3)	2432(3)	29(1)
C(135)	2510(3)	3151(3)	2768(3)	38(2)
C(136)	2180(3)	2845(3)	3275(3)	34(2)
C(137)	2213(3)	1957(3)	3435(3)	23(1)
N(138)	2559(2)	1376(2)	3106(2)	18(1)
O(141)	2317(2)	150(2)	1479(2)	25(1)
C(142)	1825(3)	75(4)	1019(3)	38(2)
N(151)	1912(2)	-73(3)	2727(2)	19(1)
C(152)	1317(2)	-39(3)	3088(2)	18(1)
C(153)	1434(3)	-8(3)	3771(3)	18(1)
C(154)	957(3)	-53(3)	4201(3)	21(1)
C(155)	1088(3)	42(3)	4839(3)	25(1)
C(156)	1704(3)	166(3)	5019(3)	21(1)
C(157)	2162(3)	207(3)	4578(3)	20(1)
N(158)	2033(2)	115(2)	3952(2)	17(1)
O(161)	1668(2)	-1857(2)	3118(2)	27(1)

C(162)	1594(3)	-2768(3)	3302(3)	30(1)
Co(2)	37(1)	-4999(1)	5313(1)	17(1)
C(21)	-351(3)	-5671(3)	6549(2)	25(1)
C(22)	-442(3)	-6612(3)	6306(3)	25(1)
C(23)	5(3)	-6836(3)	5782(3)	25(1)
C(24)	679(3)	-6749(3)	6025(3)	26(1)
C(25)	794(3)	-5836(3)	6299(2)	22(1)
C(26)	315(3)	-5589(3)	6785(3)	30(1)
N(211)	-523(2)	-5024(3)	6043(2)	20(1)
C(212)	-636(3)	-4092(3)	6286(3)	28(1)
C(213)	-245(3)	-3426(3)	5941(3)	26(1)
C(214)	-229(3)	-2534(3)	6118(3)	35(2)
C(215)	117(3)	-1949(4)	5758(3)	42(2)
C(216)	461(3)	-2251(3)	5265(3)	33(2)
C(217)	437(3)	-3137(3)	5129(3)	27(1)
N(218)	90(2)	-3719(2)	5451(2)	21(1)
O(221)	-1074(2)	-6726(2)	6151(2)	30(1)
C(222)	-1275(3)	-7603(3)	6241(3)	39(2)
N(231)	-53(2)	-6282(3)	5213(2)	22(1)
C(232)	-634(3)	-6497(3)	4840(3)	27(1)
C(233)	-899(3)	-5695(4)	4548(3)	25(1)
C(234)	-1363(3)	-5731(4)	4103(3)	31(1)
C(235)	-1628(3)	-4935(4)	3892(3)	32(2)
C(236)	-1423(3)	-4153(4)	4140(3)	35(2)
C(237)	-943(3)	-4150(4)	4572(3)	25(1)
N(238)	-681(2)	-4911(3)	4767(2)	18(1)
O(241)	1102(2)	-6901(2)	5530(2)	29(1)
C(242)	1170(3)	-7827(3)	5366(3)	40(2)
N(251)	789(2)	-5103(3)	5822(2)	19(1)
C(252)	1370(2)	-5071(3)	5434(3)	21(1)
C(253)	1223(2)	-5053(3)	4762(3)	20(1)
C(254)	1686(3)	-5060(3)	4311(3)	28(1)
C(255)	1525(3)	-4975(3)	3691(3)	30(2)
C(256)	916(3)	-4896(3)	3528(3)	29(1)
C(257)	465(3)	-4912(3)	3996(3)	28(1)
N(258)	616(2)	-4986(2)	4608(2)	21(1)
O(261)	404(2)	-4715(3)	7006(2)	40(1)
C(262)	765(3)	-4643(5)	7566(3)	55(2)
O(1)	1787(2)	5203(2)	608(2)	31(1)
O(2)	4479(2)	105(2)	2972(2)	34(1)
O(3)	3682(2)	6615(3)	1297(2)	51(1)
O(4)	1463(2)	1590(3)	2088(2)	42(1)

10) Co Zerfall 1: der Ligand all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy-*N*¹-*N*³-bis-[(*E*)-2-Pyridylmetylen]-1,3,5-cyclohexan-triamin

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. I. Müller
Diffraktometer	
Zusammensetzung	C ₂₁ H ₂₇ C ₁₃ Co N ₅ O ₁₁
Molmasse [g/mol]	690.76
Temperatur	101(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zellkonstanten	a = 19.371(4) Å α = 90°

	b = 9.3942(19) Å	β=113.39(3)°
	c = 16.190(3) Å	γ= 90°
Volumen	2703.9(9) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.697 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.000 mm ⁻¹	
F(000)	1416	
Kristallgröße	0.31 x 0.14 x 0.08 mm ³	
Theta Bereich	2.79 to 25.00°.	
h,k,l-Bereiche	-23<=h<=23 -11<=k<=11 -19<=l<=19	
Gemessene Reflexe	33159	
Unabhängige Reflexe	4740 [R(int) = 0.1377]	
Vollständigkeit zu theta=25.00°	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.916 and 0.814	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / Restraints / Parameter	4740 / 8 / 370	
Goodness-of-fit on F ²	1.343	
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.1322, wR2 = 0.2739	
R für alle Reflexe	R1 = 0.1691, wR2 = 0.2903	
Restelektronendichte	1.005 and -0.919 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)
U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	1977(1)	10020(2)	1242(1)	21(1)
Cl(1)	1067(2)	8426(3)	1104(2)	31(1)
C(1)	3094(6)	9709(12)	3122(8)	33(3)
C(2)	3525(6)	11005(13)	3013(8)	33(3)
C(3)	3557(6)	11084(13)	2089(7)	33(3)
C(4)	3817(6)	9706(13)	1847(8)	38(3)
C(5)	3405(6)	8418(14)	1967(8)	37(3)
C(6)	3353(6)	8346(13)	2871(9)	39(3)
N(11)	2289(5)	9947(10)	2535(5)	28(2)
O(21)	3267(5)	12292(9)	3224(5)	41(2)
C(22)	3422(10)	12471(16)	4158(9)	64(4)
N(31)	2754(5)	11394(11)	1461(6)	29(2)
C(32)	2547(6)	12692(14)	1383(7)	32(3)
C(33)	1733(6)	12943(12)	1165(7)	28(3)
C(34)	1428(8)	14271(14)	1106(8)	39(3)
C(35)	684(8)	14359(14)	1014(8)	42(3)
C(36)	302(7)	13123(15)	996(7)	41(3)
C(37)	640(6)	11772(13)	1055(7)	33(3)
N(38)	1348(5)	11695(8)	1147(5)	17(2)
O(41)	3843(4)	9752(10)	990(6)	45(2)
C(42)	4567(7)	9918(17)	981(10)	57(4)
N(51)	2653(5)	8585(10)	1236(6)	30(2)

C(52)	2540(7)	8107(13)	443(9)	40(3)
C(53)	1917(7)	8709(12)	-316(8)	36(3)
C(54)	1683(8)	8241(16)	-1175(9)	49(4)
C(55)	1082(8)	8945(15)	-1842(9)	47(4)
C(56)	790(7)	10145(12)	-1606(7)	33(3)
C(57)	1063(7)	10564(13)	-709(8)	36(3)
N(58)	1633(4)	9872(9)	-64(5)	21(2)
O(61)	2893(5)	7261(9)	2939(6)	49(2)
C(62)	3195(9)	5890(15)	3083(12)	65(4)
Cl(7)	1228(2)	765(3)	3694(2)	34(1)
O(71)	1845(5)	202(12)	4460(6)	62(3)
O(72)	948(5)	-353(9)	3074(7)	50(3)
O(73)	1493(5)	1905(9)	3299(6)	51(2)
O(74)	654(5)	1298(9)	3968(6)	45(2)
Cl(8)	4253(2)	9744(4)	6058(2)	40(1)
O(81)	3469(4)	9848(19)	5826(14)	39(6)
O(82)	4625(9)	8838(18)	6803(10)	30(5)
O(83)	4484(12)	11150(9)	6358(14)	48(6)
O(84)	4442(16)	9540(30)	5308(12)	76(9)
O(81')	3631(12)	9950(30)	6300(20)	73(8)
O(82')	4678(11)	8584(17)	6568(16)	48(7)
O(83')	4657(9)	11006(14)	6089(14)	39(6)
O(84')	4069(16)	9010(30)	5234(9)	77(9)

11) Co(tpmci)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. T. Weyhermüller	
Diffraktometer		
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₃₀ Cl ₃ Co N ₆ O ₁₅	
Molmasse [g/mol]	843.85	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Kubisch	
Raumgruppe	P ₃ ₁ ²	
Zellkonstanten	a = 14.8587(3) Å	α = 90°
	b = 14.8587(3) Å	β = 90°
	c = 14.8587(3) Å	γ = 90°
Volumen	3280.52(11) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.709 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.851 mm ⁻¹	
F(000)	1728	
Kristallgröße	0.24 x 0.22 x 0.18 mm ³	
Theta Bereich	3.07 to 24.99°.	
h,k,l-Bereiche	-17<=h<=17	
	-17<=k<=17	
	-17<=l<=17	
Gemessene Reflexe	38091	
Unabhängige Reflexe	1905 [R(int) = 0.0414]	
Vollständigkeit	98.2 %	
zu theta=24.99°		
Absorptionskorrektur	Keine	
Verfeinerung	Full-matrix	

	least-squares on F^2
Data / Restraints / Parameter	1905 / 94 / 207
Goodness-of-fit on F^2	1.059
R/ wR für $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1879
R für alle Reflexe	R1 = 0.0757, wR2 = 0.1902
Restelektronendichte	0.337 and -0.307 e.Å ⁻³

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq}) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	4699(1)	5301(1)	301(1)	61(1)
C(1)	4029(5)	7097(5)	817(6)	79(2)
O(2)	2817(4)	6911(6)	-230(4)	115(3)
C(19)	2099(8)	7429(7)	-452(7)	117(4)
C(2)	3028(5)	6800(7)	682(6)	90(2)
N(11)	4549(4)	6573(4)	165(5)	70(2)
C(12)	4601(5)	6816(5)	-691(6)	85(2)
C(13)	4720(6)	6155(6)	-1351(5)	79(2)
C(14)	4793(6)	6312(6)	-2308(6)	89(2)
C(15)	4784(7)	5591(8)	-2875(6)	104(3)
C(16)	4746(7)	4742(7)	-2531(5)	93(2)
C(17)	4710(5)	4613(6)	-1607(4)	72(2)
N(18)	4676(3)	5311(4)	-1022(4)	72(2)
Cl(20)	7920(2)	2920(2)	2080(2)	91(1)
O(21)	8482(5)	3482(5)	1518(5)	101(3)
O(22)	8435(5)	2179(5)	2420(6)	119(3)
Cl(30)	4674(1)	4674(1)	-5326(1)	103(1)
O(31)	3813(7)	4660(12)	-5728(13)	189(18)
O(32)	4654(15)	5345(12)	-4628(11)	270(40)
O(33)	4874(11)	3845(8)	-4935(12)	129(15)
O(34)	5322(9)	4926(11)	-5957(10)	86(7)
Cl(40)	1933(1)	1933(1)	1933(1)	59(1)
O(41)	1170(10)	1405(14)	1787(10)	90(5)
O(42)	1913(15)	2690(8)	1339(8)	75(7)
O(43)	2709(11)	1408(14)	1699(12)	109(13)
O(44)	2012(11)	2219(10)	2818(6)	110(7)

12) Co Zerfall 2: der Ligand all-*cis* -2,4,6-Trimethoxy-*N*¹-(2-pyridylmethyl)-*N*³-[(*E*)-2-pyridylmethyliden]-1,3,5-cyclohexan-triamin

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. T. Weyhermüller
Diffraktometer	
Zusammensetzung	C ₂₁ H ₂₈ C ₁₃ Co N ₅ O ₁₁
Molmasse [g/mol]	691.76
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/c

Zellkonstanten	a = 35.615(3) Å	α = 90°
	b = 9.4392(6) Å	β = 90.790(6)°
	c = 16.2537(7) Å	γ = 90°
Volumen	5463.6(6) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.682 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.990 mm ⁻¹	
F(000)	2840	
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta Bereich	3.02 to 22.50°.	
h,k,l-Bereiche	-38<=h<=38	
	-10<=k<=10	
	-17<=l<=17	
Gemessene Reflexe	26699	
Unabhängige Reflexe	3555 [R(int) = 0.0980]	
Vollständigkeit zu theta=22.50°	99.3 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / Restraints / Parameter	3555 / 94 / 386	
Goodness-of-fit on F ²	1.102	
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.1185, wR2 = 0.2624	
R für alle Reflexe	R1 = 0.1558, wR2 = 0.2860	
Restelektronendichte	1.698 and -0.674 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	3495(1)	7564(2)	4759(1)	27(1)
Cl(1)	3066(1)	5914(4)	4447(2)	52(1)
C(1)	4053(4)	7490(20)	3436(10)	68(5)
C(2)	4203(5)	6130(30)	3766(11)	103(8)
C(3)	4233(4)	6140(20)	4753(10)	84(7)
C(4)	4425(4)	7450(30)	5029(10)	90(7)
C(5)	4258(4)	8800(20)	4688(9)	66(5)
C(6)	4250(4)	8740(30)	3731(11)	77(6)
N(7)	3653(3)	7539(12)	3617(6)	40(3)
O(8)	3994(4)	4932(15)	3506(7)	104(5)
C(9)	4115(7)	3510(30)	3501(15)	132(9)
O(10)	4429(3)	7508(16)	5914(7)	100(5)
C(11)	4785(5)	7520(20)	6274(11)	90(6)
O(12)	4100(5)	9947(18)	3428(7)	104(5)
C(13)	4162(9)	10210(30)	2501(15)	188(16)
N(14)	3853(3)	6197(13)	5089(8)	53(3)
C(15)	3796(5)	5708(18)	5812(11)	72(5)
C(16)	3481(5)	6224(15)	6266(9)	61(5)
C(17)	3351(6)	5777(17)	7012(10)	75(5)
C(18)	3064(6)	6419(19)	7411(9)	76(6)
C(19)	2900(4)	7596(16)	7018(7)	51(4)
C(20)	3044(4)	8007(15)	6255(7)	42(3)
N(21)	3324(3)	7408(11)	5883(5)	33(2)
N(22)	3871(3)	8991(14)	4951(7)	52(3)
C(23)	3745(4)	10298(18)	4924(8)	54(4)

C(24)	3351(4)	10446(15)	4688(8)	45(4)
C(25)	3185(7)	11719(19)	4567(10)	77(5)
C(26)	2828(7)	11791(18)	4305(10)	78(6)
C(27)	2642(5)	10550(20)	4149(8)	67(5)
C(28)	2846(6)	9170(16)	4282(8)	56(5)
N(29)	3150(4)	9183(10)	4524(6)	33(3)
Cl(30)	3104(1)	8272(4)	1935(2)	50(1)
O(31)	2985(3)	7176(12)	2423(7)	82(4)
O(32)	2816(3)	8832(12)	1420(7)	79(4)
O(33)	3398(4)	7696(15)	1437(7)	99(5)
O(34)	3248(4)	9363(12)	2466(7)	94(4)
Cl(40)	4622(4)	12442(13)	6097(7)	54(3)
O(41)	4230(5)	12530(20)	6068(14)	118(12)
O(42)	4744(6)	12230(30)	6910(8)	148(10)
O(43)	4774(6)	13720(20)	5807(16)	115(6)
O(44)	4745(5)	11328(17)	5604(11)	75(6)
Cl(45)	4583(5)	12860(20)	6050(10)	54(3)
O(41X)	4298(8)	12750(30)	5451(16)	118(12)
O(42X)	4432(9)	13390(30)	6778(14)	148(10)
O(43X)	4860(9)	13800(30)	5770(20)	115(6)
O(44X)	4744(7)	11530(30)	6195(16)	75(6)

13) Cu(thbca)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. T. Weyhermüller		
Diffraktometer			
Zusammensetzung	C ₃₀ H ₃₇ Cu N ₃ O ₆		
Molmasse [g/mol]	599.17		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2(1)/c		
Zellkonstanten	a = 11.6477(5) Å	α = 90°	
	b = 17.7033(8) Å	β = 111.336(5)°	
	c = 14.6414(6) Å	γ = 90°	
Volumen	2812.2(2) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.415 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.825 mm ⁻¹		
F(000)	1260		
Kristallgröße	0.06 x 0.04 x 0.03 mm ³		
Theta Bereich	2.97 to 22.50°.		
h,k,l-Bereiche	-12<=h<=12		
	-19<=k<=19		
	-15<=l<=15		
Gemessene Reflexe	21936		
Unabhängige Reflexe	3666 [R(int) = 0.0874]		
Vollständigkeit zu theta=22.50°	99.8 %		
Absorptionskorrektur	Keine		
Verfeinerung	Full-matrix		
	least-squares on F ²		
Data / Restraints / Parameter	3666 / 3 / 374		

Goodness-of-fit on F^2	1.079
R/ wR für $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0745, wR2 = 0.1902
R für alle Reflexe	R1 = 0.1045, wR2 = 0.2100
Restelektronendichte	0.369 and -0.981 e.Å ⁻³

Tabelle 2. Atomkoordinaten($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å² $\times 10^3$)
 $U(eq) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	10574(1)	10490(1)	-702(1)	36(1)
C(1)	12548(6)	11450(4)	-863(5)	26(2)
O(2)	10505(4)	11356(3)	-2037(3)	31(1)
C(2)	11332(7)	11860(4)	-1366(5)	29(2)
C(3)	10822(6)	12178(4)	-620(5)	25(2)
O(4)	11236(5)	13073(3)	679(4)	32(1)
C(4)	11769(7)	12725(4)	40(5)	30(2)
C(5)	13037(7)	12373(4)	568(5)	31(2)
O(6)	14594(5)	11579(3)	321(4)	40(1)
C(6)	13478(7)	11978(4)	-176(6)	31(2)
C(7)	9503(7)	11705(5)	-2791(6)	42(2)
C(8)	11687(9)	13805(5)	1002(7)	53(2)
C(9)	15675(8)	11916(6)	365(9)	76(3)
N(11)	12340(6)	10741(4)	-394(4)	28(2)
C(12)	13108(6)	10095(4)	-485(5)	26(2)
C(13)	12755(7)	9835(4)	-1519(5)	29(2)
C(14)	13609(8)	9801(4)	-1974(6)	38(2)
C(15)	13279(10)	9499(5)	-2917(7)	52(3)
C(16)	12106(11)	9237(5)	-3388(7)	55(3)
C(17)	11242(9)	9281(5)	-2945(6)	45(2)
C(18)	11520(7)	9590(4)	-2025(5)	33(2)
O(19)	10683(4)	9645(3)	-1603(4)	33(1)
N(21)	10443(6)	11558(4)	-93(4)	26(2)
C(22)	9229(7)	11706(4)	-10(5)	32(2)
C(23)	8171(6)	11516(4)	-923(5)	28(2)
C(24)	7312(7)	12057(5)	-1410(6)	38(2)
C(25)	6270(8)	11854(6)	-2223(7)	53(3)
C(26)	6088(8)	11117(6)	-2499(6)	52(3)
C(27)	6940(7)	10572(5)	-2039(6)	35(2)
C(28)	8029(7)	10759(4)	-1254(5)	27(2)
O(29)	8897(4)	10245(3)	-824(3)	29(1)
N(31)	13065(6)	11808(4)	1332(5)	31(2)
C(32)	13068(7)	12139(4)	2251(5)	30(2)
C(33)	13139(7)	11530(4)	2976(5)	28(2)
C(34)	14211(7)	11368(5)	3775(6)	38(2)
C(35)	14235(9)	10831(5)	4452(6)	48(2)
C(36)	13197(9)	10421(5)	4335(6)	48(2)
C(37)	12108(8)	10543(4)	3537(6)	37(2)
C(38)	12068(7)	11105(4)	2866(5)	31(2)
O(39)	11043(5)	11294(3)	2111(4)	36(1)

14) Cu(tpmca)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₃₈ Cu N ₈ O ₁₀	
Molmasse [g/mol]	698.19	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.579(2) Å	α = 72.71(3)°
	b = 10.122(2) Å	β = 87.97(3)°
	c = 16.476(3) Å	γ = 82.70(3)°
Volumen	1512.9(5) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.533 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.793 mm ⁻¹	
F(000)	730	
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.2 mm ³	
Theta Bereich	2.59 to 24.26°.	
h,k,l-Bereiche	-10<=h<=9	
	-11<=k<=11	
	-19<=l<=18	
Gemessene Reflexe	9300	
Unabhängige Reflexe	4355 [R(int) = 0.0391]	
Vollständigkeit zu theta=24.26°	89.1 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Verfeinerung	Full-matrix	
	least-squares on F ²	
Data / Restraints / Parameter	4355 / 0 / 468	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1259	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1344	
Restelektronendichte	1.244 and -0.757 e.Å ⁻³	

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)
U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	8437(1)	9367(1)	7075(1)	34(1)
C(1)	5789(4)	9409(4)	8485(2)	35(1)
C(2)	5645(4)	8627(4)	7828(2)	37(1)
C(3)	6251(5)	7086(4)	8197(3)	49(1)
C(4)	7749(5)	6892(4)	8529(3)	45(1)
C(5)	7781(5)	7677(4)	9187(3)	48(1)
C(6)	7263(4)	9251(4)	8863(2)	38(1)
O(1)	5246(3)	10847(2)	8113(2)	38(1)
C(11)	4820(5)	11564(5)	8738(3)	55(1)
N(2)	6351(3)	9203(3)	6993(2)	35(1)
C(21)	5583(4)	10493(4)	6422(2)	36(1)

C(211)	6530(4)	11608(4)	6083(2)	33(1)
C(212)	5987(5)	12916(4)	5576(3)	51(1)
C(213)	6891(6)	13911(4)	5244(3)	63(1)
C(214)	8300(5)	13585(4)	5434(3)	50(1)
C(215)	8768(4)	12281(4)	5949(2)	36(1)
N(216)	7914(3)	11277(3)	6272(2)	30(1)
O(3)	6174(4)	6443(3)	7539(2)	59(1)
C(31A)	6030(30)	4890(20)	8024(11)	57(5)
C(31B)	6040(20)	5080(20)	7652(9)	55(4)
N(4)	8715(4)	7348(3)	7783(2)	40(1)
C(41)	10221(4)	6923(4)	7977(3)	40(1)
C(411)	11086(4)	7624(4)	7238(2)	34(1)
C(412)	12435(5)	7090(4)	7098(3)	44(1)
C(413)	13171(5)	7784(5)	6403(3)	49(1)
C(414)	12511(5)	8997(4)	5854(3)	45(1)
C(415)	11173(4)	9499(4)	6026(2)	39(1)
N(416)	10446(3)	8847(3)	6720(2)	33(1)
O(5)	9118(4)	7427(4)	9579(2)	70(1)
C(51A)	9087(10)	7282(12)	10373(5)	63(2)
C(51B)	9510(15)	6388(13)	10372(7)	59(4)
N(6)	8206(4)	10083(3)	8225(2)	34(1)
C(61)	9484(5)	10360(5)	8594(3)	47(1)
C(611)	10060(5)	11610(4)	8001(2)	39(1)
C(612)	11460(5)	11556(5)	7752(3)	49(1)
C(613)	11928(6)	12757(6)	7215(3)	62(1)
C(614)	10996(7)	13935(6)	6945(3)	65(2)
C(615)	9638(6)	13915(5)	7213(3)	56(1)
N(616)	9135(4)	12773(3)	7738(2)	45(1)
NG1	7555(4)	7506(3)	5406(2)	40(1)
OG11	12226(4)	12910(3)	5224(2)	60(1)
OG12	6353(4)	8048(4)	5532(2)	63(1)
OG13	8526(4)	7447(5)	5895(2)	85(1)
NG2A	12725(9)	7881(12)	9501(6)	45(2)
NG2B	13071(14)	6866(16)	9600(8)	77(3)
OG21	12687(5)	7888(6)	8861(3)	101(2)
OG22	12515(8)	8871(11)	9718(5)	177(3)
OG2A	13750(20)	6986(17)	10048(11)	126(7)
OG2B	12830(20)	6595(19)	10181(14)	194(9)
OW1A	3789(12)	4628(9)	9288(6)	140(4)
OW1B	2982(15)	5748(15)	9408(9)	112(4)

15) Cu(tpmci)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₃₂ C ₁₂ Cu N ₆ O ₁₃	
Molmasse [g/mol]	783.03	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 11.053(2) Å	α = 89.79(4)°
	b = 23.144(8) Å	β = 90.46(3)°

	$c = 25.406(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.03(3)^\circ$
Volumen	$6499(3) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.601 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.912 mm^{-1}	
F(000)	3224	
Kristallgröße	$0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$	
Theta Bereich	$1.76 \text{ to } 24.02^\circ$	
h,k,l-Bereiche	$-12 \leq h \leq 12$ $-25 \leq k \leq 26$ $-28 \leq l \leq 28$	
Gemessene Reflexe	20313	
Unabhängige Reflexe	5077 [R(int) = 0.0936]	
Vollständigkeit zu $\theta = 24.02^\circ$	98.9 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / Restraints / Parameter	5077 / 51 / 478	
Goodness-of-fit on F^2	1.108	
R/ wR für [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0842, wR2 = 0.2125	
R für alle Reflexe	R1 = 0.1055, wR2 = 0.2206	
Restelektronendichte	$0.670 \text{ and } -0.663 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1922(1)	1475(1)	1468(1)	39(1)
C(1)	2525(8)	238(3)	1096(3)	39(2)
C(2)	3560(7)	363(3)	713(3)	34(2)
C(3)	3374(7)	919(3)	401(3)	31(2)
C(4)	2163(7)	894(3)	101(3)	34(2)
C(5)	1088(7)	775(4)	474(3)	37(2)
C(6)	1315(7)	230(3)	793(3)	41(2)
N(1)	2502(6)	662(3)	1526(2)	34(2)
N(3)	3419(6)	1424(3)	765(2)	30(1)
N(5)	898(6)	1275(3)	821(2)	32(2)
O(2)	4687(5)	397(2)	988(2)	45(2)
C(21)	5345(9)	-122(4)	1012(4)	57(3)
O(4)	1884(5)	1405(3)	-178(2)	45(1)
C(41)	2597(9)	1495(4)	-637(3)	54(2)
O(6)	348(7)	151(3)	1155(3)	78(2)
C(61)	-90(30)	-376(11)	1228(12)	67(8)
C(62)	-500(20)	-214(11)	1053(10)	55(6)
C(11)	3013(8)	533(3)	1960(3)	43(2)
C(111)	2996(8)	972(3)	2390(3)	38(2)
C(112)	3513(9)	854(4)	2888(3)	51(2)
C(113)	3418(10)	1272(4)	3283(3)	57(3)
C(114)	2829(9)	1770(5)	3166(3)	56(3)
C(115)	2316(8)	1859(4)	2656(3)	44(2)
N(116)	2443(6)	1472(3)	2274(2)	35(2)
C(31)	4256(7)	1784(3)	688(3)	33(2)
C(311)	4498(7)	2271(3)	1050(3)	34(2)
C(312)	5357(7)	2682(4)	912(3)	38(2)

C(313)	5594(9)	3132(4)	1267(4)	47(2)
C(314)	5000(8)	3146(4)	1731(3)	47(2)
C(315)	4157(9)	2720(4)	1841(3)	49(2)
N(316)	3893(6)	2281(3)	1504(2)	38(2)
C(51)	156(7)	1657(4)	685(3)	39(2)
C(511)	80(7)	2188(3)	1009(3)	33(2)
C(512)	-755(8)	2619(4)	911(3)	44(2)
C(513)	-738(8)	3111(4)	1229(4)	49(2)
C(514)	142(9)	3156(4)	1616(4)	48(2)
C(515)	974(8)	2713(4)	1679(3)	44(2)
N(516)	931(6)	2220(3)	1390(2)	35(2)
Cl(1)	2348(2)	4006(1)	2573(1)	55(1)
O(1A)	2311(7)	3402(3)	2597(3)	88(3)
O(1B)	3353(12)	4222(5)	2813(7)	78(6)
O(1C)	1299(13)	4214(5)	2801(9)	250(30)
O(1D)	2330(20)	4162(6)	2040(4)	187(18)
O(1X)	3525(9)	4185(6)	2485(9)	120(10)
O(1Y)	2000(20)	4209(6)	3072(5)	174(16)
O(1Z)	1570(17)	4215(6)	2197(8)	220(20)
Cl(2)	7271(2)	1161(1)	60(1)	38(1)
O(2A)	8208(7)	1207(5)	-311(3)	101(3)
O(2B)	7588(11)	666(4)	370(4)	115(4)
O(2C)	6147(6)	1050(3)	-197(3)	67(2)
O(2D)	7200(7)	1650(4)	380(4)	107(4)
O(1W)	9710(30)	335(9)	2279(6)	287(13)
O(1)	9763(14)	1077(6)	1878(5)	161(5)

16) Ga(tpmca)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₃ Ga N ₆ O ₁₅	
Molmasse [g/mol]	674.49	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Rhombohedral	
Raumgruppe	R-3	
Zellkonstanten	a = 19.827(3) Å	α = 90°
	b = 19.827(3) Å	β = 90°
	c = 100.17(2) Å	γ = 120°
Volumen	34103(10) Å ³	
Z	48	
Berechnete Dichte	1.576 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.322 mm ⁻¹	
F(000)	16608	
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.15 mm ³	
Theta Bereich	1.83 to 24.05°.	
h,k,l-Bereiche	-21<=h<=22	
	-22<=k<=22	
	-114<=l<=114	
Gemessene Reflexe	71886	
Unabhängige Reflexe	11838 [R(int) = 0.1161]	
Vollständigkeit	98.6 %	

zu $\theta=24.05^\circ$
 Absorptionskorrektur None
 Verfeinerung Full-matrix
 least-squares on F^2
 Data / Restraints / Parameter 11838 / 0 / 1142
 Goodness-of-fit on F^2 1.473
 R/ wR für $[I>2\sigma(I)]$ R1 = 0.0894, wR2 = 0.2324
 R für alle Reflexe R1 = 0.1314, wR2 = 0.2476
 Restelektronendichte 2.667 and -1.110 e.Å⁻³

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å² $\times 10^3$)
 $U(eq)=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	9845(1)	2829(1)	2092(1)	30(1)
Ga(2)	322(1)	6291(1)	2908(1)	30(1)
Cl(1)	6667	3333	3116(1)	103(2)
O(3)	6742(9)	4060(8)	3085(2)	173(7)
C(32)	-1101(5)	6305(6)	2799(1)	41(2)
C(22)	-1595(6)	5423(6)	2818(1)	43(2)
C(12)	-1416(5)	5133(6)	2948(1)	40(2)
C(42)	-1136(6)	6748(6)	2920(1)	44(3)
O(22)	-1468(4)	5049(4)	2709(1)	51(2)
O(42)	-606(4)	7566(4)	2905(1)	58(2)
N(12)	-633(4)	5179(4)	2933(1)	34(2)
N(32)	-246(5)	6607(5)	2767(1)	39(2)
N(52)	-117(4)	6664(4)	3068(1)	41(2)
C(182)	442(6)	7497(6)	3104(1)	47(3)
C(72)	-480(6)	4736(6)	3037(1)	41(2)
N(92)	841(4)	5839(4)	3030(1)	35(2)
N(62)	713(4)	5998(4)	2737(1)	31(2)
N(82)	1218(4)	7429(4)	2920(1)	33(2)
C(172)	1198(5)	5705(5)	2732(1)	35(2)
C(112)	1916(7)	5807(8)	3131(1)	61(3)
C(102)	1604(6)	6188(6)	3066(1)	46(3)
C(222)	1845(5)	7764(5)	2840(1)	35(2)
C(11)	9632(6)	4123(5)	2214(1)	37(2)
C(41)	9160(6)	3914(6)	1930(1)	45(3)
C(51)	10036(6)	4333(6)	1969(1)	41(2)
C(21)	8782(6)	3709(6)	2170(1)	41(2)
C(31)	8631(6)	3314(6)	2034(1)	39(2)
O(21)	8327(4)	3149(4)	2269(1)	48(2)
C(41A)	9228(9)	4082(9)	1694(2)	87(4)
O(41)	9043(5)	3550(4)	1806(1)	63(2)
N(11)	9978(4)	3605(4)	2243(1)	33(2)
N(31)	8722(4)	2602(4)	2050(1)	33(2)
N(51)	10317(5)	3746(5)	1957(1)	40(2)
N(61)	9477(4)	2041(4)	2247(1)	28(2)
N(71)	10982(4)	3066(4)	2097(1)	35(2)
N(81)	9568(5)	2004(4)	1942(1)	35(2)
C(181)	9260(5)	1278(5)	2235(1)	34(2)
C(241)	10044(7)	1735(6)	1896(1)	47(3)
C(81)	11474(6)	3630(6)	2010(1)	43(2)
C(71)	11186(7)	4142(7)	1955(1)	59(3)
C(141)	9432(5)	2328(5)	2364(1)	33(2)

C(61)	10130(6)	4701(6)	2106(1)	41(2)
C(201)	8859(6)	1725(6)	1888(1)	44(2)
C(151)	9152(6)	1842(6)	2475(1)	44(3)
C(111)	11984(6)	2747(7)	2136(1)	59(3)
C(131)	9707(6)	3183(5)	2375(1)	37(2)
C(231)	9840(8)	1216(7)	1794(1)	55(3)
C(161)	8916(7)	1072(6)	2463(1)	52(3)
C(191)	8344(6)	2016(6)	1940(1)	47(3)
C(91)	12208(6)	3743(7)	1982(1)	52(3)
C(171)	8988(6)	783(6)	2343(1)	46(3)
C(101)	12460(7)	3291(7)	2048(1)	63(3)
C(221)	9120(9)	941(7)	1735(1)	69(4)
C(211)	8622(8)	1195(7)	1779(1)	65(4)
C(121)	11251(6)	2644(6)	2161(1)	48(3)
O(61)	10920(4)	5116(4)	2153(1)	54(2)
C(62)	-1485(6)	5599(6)	3065(1)	43(2)
C(52)	-943(6)	6488(6)	3051(1)	47(3)
O(62)	-1367(4)	5318(4)	3187(1)	53(2)
C(82)	379(6)	5076(6)	3062(1)	38(2)
C(132)	407(5)	6080(5)	2622(1)	31(2)
C(212)	2281(6)	8998(6)	2934(1)	53(3)
C(162)	1382(6)	5475(6)	2617(1)	40(2)
C(152)	1058(6)	5542(6)	2499(1)	46(3)
C(192)	1127(5)	7881(5)	3009(1)	39(2)
C(122)	-103(6)	6450(6)	2627(1)	41(2)
C(202)	1650(6)	8675(6)	3017(1)	51(3)
C(142)	582(6)	5849(6)	2501(1)	44(2)
C(232)	668(7)	4655(7)	3126(1)	54(3)
C(242)	2379(6)	8541(6)	2843(1)	40(2)
C(262)	-2160(8)	4364(8)	2666(2)	84(4)
C(252)	1451(8)	5026(8)	3161(1)	70(4)
C(61A)	11360(7)	5912(7)	2114(1)	73(4)
C(21A)	7697(9)	3202(9)	2314(2)	92(5)
C(62B)	-1738(8)	5427(8)	3301(1)	76(4)
C(42B)	-967(9)	8009(8)	2868(1)	80(4)
O(95)	6667	3333	3261(3)	290(20)
Cl(9)	820(30)	8950(40)	2650(6)	410(20)
Cl(9)	1202(4)	8732(4)	2578(1)	65(2)
O(91B)	660(7)	8270(6)	2667(1)	91(3)
O(92)	913(10)	8991(12)	2477(2)	180(7)
O(93)	1540(50)	9520(40)	2685(8)	250(20)
O(93)	1910(20)	9340(20)	2628(4)	106(9)
O(94)	1400(20)	8210(20)	2530(3)	268(18)
Cl(2)	2084(6)	8000(6)	2418(1)	91(2)
Cl(2)	2489(14)	7715(14)	2339(2)	253(8)
O(915)	2710(6)	8456(6)	2357(1)	96(4)
O(916)	2286(19)	7610(20)	2527(2)	350(20)
O(917)	1180(40)	7660(40)	2404(7)	340(30)
O(917)	1490(30)	7350(20)	2330(4)	164(13)
O(918)	2010(40)	8960(60)	2547(13)	400(40)
O(918)	1900(30)	8590(30)	2442(8)	70(30)
Cl(5)	0	0	1453(1)	55(1)
O(911)	489(13)	788(12)	1506(2)	88(6)
O(911)	65(17)	721(17)	1408(3)	100(8)
O(912)	0	0	1321(3)	229(17)
O(913)	-490(30)	860(30)	1451(5)	680(30)
O(914)	0	0	1586(3)	250(20)
Cl(8)	2704(3)	10445(2)	3252(1)	76(1)
O(919)	2990(19)	11160(20)	3316(3)	74(9)

O(919)	3133(9)	10774(10)	3364(2)	92(5)
O(920)	3368(16)	10763(16)	3134(3)	71(7)
O(920)	2872(16)	10410(16)	3138(3)	127(8)
O(921)	2731(15)	9773(15)	3282(2)	116(8)
O(921)	1925(13)	9711(13)	3304(2)	103(6)
O(922)	2320(20)	10970(20)	3243(3)	91(9)
O(922)	2065(16)	10344(17)	3195(3)	148(8)
Cl(6)	6877(2)	1048(2)	2241(1)	52(1)
O(81)	7654(5)	1216(6)	2227(1)	85(3)
O(91)	6791(8)	1554(8)	2142(1)	68(3)
O(91)	6560(30)	1060(30)	2109(4)	77(11)
O(71)	6285(11)	285(12)	2217(2)	63(4)
O(71)	6520(20)	150(30)	2254(4)	117(12)
O(101)	6900(12)	1341(15)	2373(2)	65(6)
O(101)	6518(12)	1219(15)	2351(2)	69(6)
O(1W)	13333	6667	2050(20)	900(200)
O(2W)	3333	6667	3468(7)	520(50)
Cl(3)	3333	6667	2800(1)	51(1)
O(161)	3333	6667	2653(2)	100(6)
O(171)	2872(5)	5884(4)	2842(1)	79(3)
Cl(4)	10000	10000	2095(1)	56(1)
O(151)	9270(5)	9871(6)	2057(1)	96(4)
O(142)	10000	10000	2236(3)	139(8)
Cl(7)	9095(2)	3385(2)	2746(1)	54(1)
O(111)	8730(30)	3332(18)	2623(5)	82(10)
O(111)	8578(16)	2990(11)	2638(3)	63(5)
O(121)	9777(16)	4154(19)	2756(3)	70(7)
O(121)	9480(16)	4159(18)	2728(3)	71(6)
O(131)	8489(7)	3368(7)	2846(1)	50(3)
O(131)	8902(15)	3113(15)	2873(3)	90(7)
O(141)	9870(20)	3303(19)	2705(3)	86(9)
O(141)	9279(9)	2820(9)	2777(2)	87(4)
X(1)	10654(7)	3516(8)	1588(1)	329(6)
X(2)	10485(9)	3159(9)	1695(2)	149(5)

17) Ni(pmenci)(pic)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	C ₁₈ H ₂₂ Cl N ₅ Ni O ₁₀	
Molmasse [g/mol]	562.57	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.7189(10) Å	α = 92.399(6)°
	b = 10.6966(11) Å	β = 99.103(6)°
	c = 11.4067(12) Å	γ = 99.527(5)°
Volumen	1151.9(2) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.622 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.023 mm ⁻¹	
F(000)	580	

Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³
Theta Bereich	1.81 to 36.29°.
h,k,l-Bereiche	-16<=h<=16 -17<=k<=17 -18<=l<=18
Gemessene Reflexe	49439
Unabhängige Reflexe	11060 [R(int) = 0.0259]
Vollständigkeit zu theta=36.29°	99.4 %
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	11060 / 0 / 362
Goodness-of-fit on F ²	1.073
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1231
R für alle Reflexe	R1 = 0.0523, wR2 = 0.1318
Restelektronendichte	1.334 and -1.771 e.Å ⁻³

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)
U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	8935(1)	2062(1)	3016(1)	14(1)
C(1)	8207(1)	1445(1)	5828(1)	17(1)
O(1)	9410(1)	870(1)	6198(1)	22(1)
C(2)	8750(1)	2814(1)	5575(1)	17(1)
N(1)	9755(1)	2848(1)	4726(1)	16(1)
C(3)	7517(1)	3489(1)	5119(1)	19(1)
O(2)	8123(1)	4714(1)	4821(1)	28(1)
C(4)	6455(1)	2758(1)	4082(1)	16(1)
N(2)	7048(1)	2638(1)	2994(1)	16(1)
C(7)	6202(1)	2454(1)	1995(1)	20(1)
C(8)	6701(1)	1894(1)	975(1)	20(1)
N(4)	7950(1)	1489(1)	1245(1)	20(1)
C(9)	8447(2)	912(2)	383(1)	28(1)
C(10)	7702(2)	679(2)	-778(2)	34(1)
C(11)	6416(2)	1077(2)	-1050(1)	31(1)
C(12)	5901(2)	1706(2)	-161(1)	27(1)
C(5)	5972(1)	1379(1)	4422(1)	17(1)
O(3)	5021(1)	634(1)	3487(1)	20(1)
C(6)	7208(1)	682(1)	4777(1)	16(1)
N(3)	7961(1)	445(1)	3770(1)	16(1)
C(13)	11422(1)	3450(1)	2244(1)	20(1)
C(14)	12375(2)	4363(2)	1825(2)	33(1)
C(15)	11919(2)	5461(2)	1423(2)	37(1)
C(16)	10542(2)	5610(2)	1461(2)	30(1)
C(17)	9662(2)	4665(1)	1926(1)	24(1)
N(5)	10091(1)	3603(1)	2306(1)	18(1)
C(18)	11812(1)	2205(1)	2645(1)	20(1)
O(4)	10806(1)	1402(1)	2912(1)	20(1)
O(5)	13043(1)	2031(1)	2662(1)	33(1)
O(1W)	10999(4)	1797(3)	8621(3)	94(1)
Cl(1)	6176(1)	6769(1)	3045(1)	46(1)
O(6)	6722(6)	7831(5)	2266(5)	72(1)
O(7)	4817(7)	7025(9)	2967(8)	72(2)

O(8)	6373(9)	5637(6)	2657(7)	100(2)
O(9)	6913(10)	7235(12)	4248(7)	135(4)
O(10)	7480(6)	7329(5)	3571(8)	101(3)
O(11)	5229(9)	7534(8)	2928(9)	80(3)
O(12)	5656(5)	5639(5)	3677(7)	94(2)
O(13)	6309(8)	6358(9)	1839(8)	116(3)

18) Ni(thbca)Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch		
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS		
Zusammensetzung	C _{30.50} H ₄₅ N ₃ Ni O _{12.50} S		
Molmasse [g/mol]	744.47		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zellkonstanten	a = 31.055(6) Å	α = 90°	
	b = 13.483(3) Å	β = 119.53(3)°	
	c = 20.013(4) Å	γ = 90°	
Volumen	7291(3) Å ³		
Z	8		
Berechnete Dichte	1.356 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.652 mm ⁻¹		
F(000)	3144		
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³		
Theta Bereich	1.83 to 23.98°.		
h,k,l-Bereiche	-35<=h<=35 -15<=k<=15 -22<=l<=22		
Gemessene Reflexe	22442		
Unabhängige Reflexe	5643 [R(int) = 0.1629]		
Vollständigkeit zu theta=23.98°	98.5 %		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / Restraints / Parameter	5643 / 0 / 442		
Goodness-of-fit on F ²	0.930		
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1700		
R für alle Reflexe	R1 = 0.1079, wR2 = 0.1842		
Restelektronendichte	1.605 and -0.365 e.Å ⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten(x 10⁴) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å²x 10³)U(eq)=1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6690(1)	4559(1)	9849(1)	25(1)
S(1)	6430(1)	4081(1)	8067(1)	33(1)
O(1S)	6640(2)	5086(4)	8100(2)	44(1)

O(2S)	5930(2)	4022(4)	7405(2)	47(1)
O(3S)	6742(2)	3337(4)	7972(2)	45(1)
O(4S)	6417(2)	3895(3)	8781(2)	35(1)
C(1)	5829(2)	5128(5)	10088(3)	32(2)
C(2)	5814(2)	4078(5)	10341(3)	32(1)
C(3)	6307(2)	3566(5)	10822(3)	30(1)
C(4)	6637(2)	4256(4)	11499(3)	28(1)
C(5)	6688(2)	5311(4)	11281(3)	29(1)
C(6)	6171(2)	5745(5)	10798(3)	32(2)
O(1)	6942(1)	5781(3)	9443(2)	33(1)
O(2)	7375(2)	3866(4)	10169(4)	37(1)
N(3)	7002(2)	5305(3)	10908(3)	29(1)
C(10)	7199(2)	6328(5)	10912(4)	40(2)
C(11)	7577(2)	6299(5)	10650(4)	36(2)
C(12)	7430(2)	6035(4)	9894(4)	32(2)
C(13)	7768(2)	6023(5)	9626(4)	39(2)
C(14)	8250(2)	6260(6)	10117(4)	48(2)
C(15)	8417(3)	6514(6)	10882(5)	55(2)
C(16)	8071(3)	6534(5)	11135(4)	48(2)
N(2)	6566(2)	3327(3)	10381(3)	26(1)
C(17)	6418(2)	2362(4)	9967(4)	32(1)
C(18)	8504(2)	3486(4)	9485(4)	32(2)
C(19)	6111(3)	1058(5)	10562(5)	52(2)
C(20)	8792(3)	4643(6)	8864(5)	63(2)
C(21)	8318(3)	4899(6)	8353(5)	60(2)
C(22)	7925(3)	4473(5)	8391(4)	47(2)
C(23)	8023(2)	3766(5)	8962(4)	33(2)
N(1)	5981(2)	5121(4)	9484(3)	33(1)
C(24)	5848(2)	6029(5)	9001(4)	36(2)
C(25)	5346(2)	6496(5)	8738(3)	35(2)
C(26)	4911(2)	5981(5)	8325(3)	37(2)
C(27)	5553(2)	6463(6)	6957(4)	43(2)
C(28)	5560(3)	2553(6)	11795(4)	51(2)
C(29)	5123(3)	2017(6)	11367(5)	61(2)
C(30)	4673(3)	2489(6)	11100(4)	52(2)
O(3)	4946(2)	5011(4)	8200(3)	58(1)
O(4)	7654(2)	3306(3)	9032(2)	41(1)
O(5)	5520(1)	3437(3)	9692(2)	38(1)
C(7)	5014(2)	3399(6)	9481(4)	51(2)
O(6)	6154(2)	6750(3)	10575(3)	43(1)
C(8)	6239(3)	7469(5)	11146(4)	48(2)
O(7)	7127(1)	3865(3)	11924(2)	36(1)
C(9)	7185(2)	3079(3)	12455(2)	45(2)
O(1M)	8151(2)	3693(3)	11597(2)	66(2)
C(1M)	6336(2)	1018(3)	8192(2)	96(7)
O(1W)	5000(2)	2666(3)	7500(2)	370(20)

19) Ni(tpmci)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. V. Huch
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ Ni O ₁₂
Molmasse [g/mol]	760.18
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Zellkonstanten	a = 13.090(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.990(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 17.530(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3439.7(12) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.468 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.786 mm ⁻¹	
F(000)	1568	
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta Bereich	1.79 to 25.00°.	
h,k,l-Bereiche	0<=h<=15	
	0<=k<=17	
	0<=l<=20	
Gemessene Reflexe	3397	
Unabhängige Reflexe	3397 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit zu theta=25.00°	100.0 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / Restraints / Parameter	3397 / 0 / 494	
Goodness-of-fit on F ²	1.257	
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1483	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0738, wR2 = 0.1673	
Restelektronendichte	0.83(4)	

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters (Å² $\times 10^3$)
 $U(eq) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4010(1)	4223(1)	2573(1)	42(1)
Cl(1)	489(2)	1570(2)	839(2)	81(1)
Cl(2)	8886(2)	2644(2)	3820(2)	86(1)
N(2)	4629(5)	3111(4)	1955(4)	52(2)
N(1)	5450(5)	4581(5)	3045(4)	52(2)
N(3)	2708(4)	3494(4)	2332(3)	46(1)
N(4)	3813(5)	3877(4)	3703(4)	51(2)
N(6)	3017(4)	5253(4)	2820(3)	44(1)
N(5)	4262(4)	5108(4)	1638(3)	44(1)
O(1)	3004(5)	5355(4)	4493(3)	66(2)
C(3)	2782(7)	3795(6)	4055(5)	59(2)
C(1)	2336(7)	4765(6)	4098(5)	60(2)
C(2)	2097(6)	5133(6)	3309(4)	54(2)
C(6)	1783(6)	3552(6)	2800(5)	59(2)
C(5)	2058(7)	3186(6)	3610(5)	64(2)
C(4)	1378(6)	4505(5)	2862(5)	54(2)
O(3)	1186(4)	4868(5)	2126(3)	71(2)
O(2)	2521(6)	2334(4)	3542(5)	87(2)
C(16)	3821(5)	5913(5)	1767(4)	45(2)
C(10)	3881(7)	2628(5)	1616(5)	52(2)
C(15)	3060(5)	5921(5)	2371(4)	49(2)
C(26)	4569(7)	4024(6)	4139(5)	62(2)
C(19)	5153(7)	5732(7)	577(5)	67(2)

C(11)	4089(9)	1973(6)	1086(6)	78(3)
C(17)	4026(8)	6644(5)	1307(5)	64(2)
C(9)	2832(7)	2839(6)	1917(5)	59(2)
C(12)	5097(10)	1776(6)	894(7)	81(3)
C(13)	5850(8)	2249(6)	1225(6)	71(2)
C(20)	4903(6)	5027(6)	1037(4)	51(2)
C(8)	5531(7)	4334(6)	3797(5)	58(2)
C(14)	5594(6)	2898(6)	1756(5)	61(2)
C(18)	4731(9)	6567(7)	716(6)	74(3)
C(21)	6293(6)	4900(7)	2719(5)	67(2)
C(222)	2771(11)	5510(10)	5250(6)	111(5)
C(25)	7293(8)	4776(8)	3837(7)	88(3)
C(23)	6433(8)	4446(7)	4199(6)	82(3)
C(24)	7219(7)	5003(8)	3094(6)	76(3)
C(27)	190(8)	4907(12)	1883(8)	117(5)
O(6)	9442(8)	3430(7)	3860(6)	124(3)
O(41)	9400(30)	2307(19)	3029(11)	101(16)
O(42)	8143(12)	2703(11)	3256(7)	136(8)
O(7)	8174(11)	2807(12)	4494(10)	192(6)
O(5)	9520(40)	1890(20)	4182(15)	148(19)
O(5)	9020(80)	1980(30)	4090(30)	340(50)
O(11)	1350(8)	1562(13)	374(8)	190(7)
O(81)	-438(18)	1770(40)	424(19)	185(19)
O(82)	-320(40)	1220(40)	520(20)	160(20)
O(91)	460(20)	2110(70)	1460(50)	240(60)
O(92)	410(30)	2521(17)	880(30)	182(16)
O(101)	704(16)	1270(20)	1557(10)	174(16)
O(102)	330(20)	613(15)	950(20)	95(15)
O(12)	2467(9)	633(7)	9202(7)	133(3)
O(13)	8320(8)	2921(8)	1626(6)	125(3)
C(28)	2045(14)	1639(9)	3789(13)	171(9)

20) Zn(tpmca)

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. I. Müller		
Diffraktometer			
Zusammensetzung	C ₃₁ H ₄₂ Cl ₄ N ₈ O ₃ Zn ₂		
Molmasse [g/mol]	847.27		
Temperatur	213(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Orthorombisch		
Raumgruppe	Pna2(1)		
Zellkonstanten	a = 24.516(7) Å	α = 90°	
	b = 9.767(4) Å	β = 90°	
	c = 15.861(4) Å	γ = 90°	
Volumen	3798(2) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.482 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	1.587 mm ⁻¹		
F(000)	1744		
Kristallgröße	0.24 x 0.12 x 0.11 mm ³		
Theta Bereich	2.10 to 24.99 °.		
h,k,l-Bereiche	-29<=h<=28		

-11<=k<=11
 -18<=l<=8
 Gemessene Reflexe 20366
 Unabhängige Reflexe 4649 [R(int) = 0.2165]
 Vollständigkeit 98.8 %
 zu theta=24.99°
 Verfeinerung Full-matrix
 least-squares on F²
 Data / Restraints / Parameter 4649 / 7 / 403
 Goodness-of-fit on F² 0.908
 R/ wR für [I>2σ(I)] R1 = 0.0727, wR2 = 0.1612
 R für alle Reflexe R1 = 0.1436, wR2 = 0.1919
 Restelektronendichte 1.293 and -1.301

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische
 Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	855(1)	9526(1)	7939(1)	35(1)
Zn(2)	2658(1)	13466(2)	6261(1)	40(1)
Cl(1)	3094(2)	11375(3)	6148(3)	51(1)
Cl(2)	1744(2)	13126(4)	6125(3)	59(1)
Cl(3)	2867(2)	14313(4)	7577(2)	51(1)
Cl(4)	2978(2)	14976(4)	5264(2)	54(1)
C(1)	1988(6)	8823(13)	7073(8)	31(3)
C(2)	1684(6)	7984(13)	6381(9)	39(4)
C(3)	1174(6)	7236(13)	6671(9)	41(4)
C(4)	1332(6)	6323(12)	7468(9)	41(4)
C(5)	1643(5)	7015(13)	8155(8)	32(3)
C(6)	2137(5)	7772(13)	7758(9)	37(4)
N(11)	1645(4)	10001(11)	7356(7)	36(3)
C(12)	1946(5)	10988(11)	7891(9)	30(3)
C(13)	1590(3)	11826(8)	8469(5)	39(4)
N(14)	1071(3)	11315(6)	8630(5)	36(3)
C(15)	737(3)	11959(8)	9218(6)	37(4)
C(16)	923(4)	13112(9)	9643(5)	48(4)
C(17)	1441(4)	13623(7)	9482(6)	43(4)
C(18)	1775(3)	12980(8)	8894(6)	38(4)
N(31)	710(4)	8102(10)	6935(7)	32(3)
C(32)	402(6)	8703(15)	6226(12)	50(4)
C(33)	21(3)	9786(7)	6535(5)	40(4)
N(34)	219(3)	10594(8)	7189(5)	41(3)
C(35)	-88(4)	11689(8)	7486(5)	52(4)
C(36)	-593(4)	11976(8)	7130(6)	54(4)
C(37)	-791(3)	11169(10)	6476(6)	55(5)
C(38)	-484(4)	10074(9)	6179(5)	50(4)
N(51)	1340(5)	8044(11)	8681(7)	38(3)
C(52)	1006(6)	7402(17)	9375(10)	51(4)
C(53)	421(3)	7688(9)	9351(7)	50(4)
N(54)	222(4)	8720(8)	8831(5)	45(3)
C(55)	-328(4)	9064(9)	8853(7)	59(5)
C(56)	-679(3)	8376(12)	9396(8)	70(6)
C(57)	-481(5)	7344(11)	9915(7)	75(6)
C(58)	69(5)	7001(9)	9893(6)	61(5)

O(21)	1552(4)	8821(9)	5662(6)	40(2)
C(22)	2009(7)	9163(16)	5137(9)	56(5)
O(41)	843(4)	5767(8)	7856(8)	49(3)
C(42)	618(7)	4618(13)	7441(12)	63(5)
O(61)	2490(4)	8407(9)	8370(6)	40(2)
C(62)	2730(6)	7446(16)	8969(9)	50(4)
N(7)	-469(5)	16612(18)	7053(15)	108(7)
C(71)	-916(6)	16883(16)	6964(14)	70(6)
C(72)	-1493(6)	17264(18)	6877(13)	69(5)
N(8)	583(7)	6630(20)	4348(14)	123(8)
C(81)	1010(7)	6320(20)	4140(12)	81(7)
C(82)	1572(7)	5970(19)	3902(14)	93(7)

21) Co Zerfall 3: der Ligand all-cis-2,4,6-Trimethoxy-N¹-[(E)-(2-pyridylmethyliden)-N³-N⁵-bis-(2-pyridylcarbonyl)-1,3,5-cyclohexan-triamin

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Operator	Dr. I. Müller		
Diffraktometer			
Zusammensetzung	C ₂₇ H ₂₀ Cl ₃ Co N ₆ O ₁₅		
Molmasse [g/mol]	833.77		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	P-1		
Zellkonstanten	a = 12.453(2) Å	α = 80.154(10)°	
	b = 13.3340(16) Å	β = 87.636(12)°	
	c = 21.062(3) Å	γ = 72.902(14)°	
Volumen	3293.5(8) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.682 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.847 mm ⁻¹		
F(000)	1688		
Kristallgröße	0.21 x 0.10 x 0.14 mm ³		
Theta Bereich	2.95 to 25.00°		
h,k,l-Bereiche	-14<=h<=14		
	-12<=k<=15		
	-19<=l<=25		
Gemessene Reflexe	22760		
Unabhängige Reflexe	11314 [R(int) = 0.0845]		
Vollständigkeit zu theta=24.99°	97.5 %		
Verfeinerung	Full-matrix		
	least-squares on F ²		
Data / Restraints / Parameter	11314 / 0 / 697		
Goodness-of-fit on F ²	1.632		
R/ wR für [I>2σ(I)]	R1 = 0.1816, wR2 = 0.3620		
R für alle Reflexe	R1 = 0.2626, wR2 = 0.4001		
Restelektronendichte	3.127 and -1.224		

Tabelle 2. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})=1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	9336(2)	2463(2)	865(1)	30(1)
C(11)	7882(14)	2115(13)	-19(8)	42(4)
N(111)	8988(10)	1761(9)	279(6)	30(3)
C(112)	9848(15)	1295(12)	-57(7)	35(4)
C(113)	10899(15)	1460(13)	55(8)	44(2)
C(114)	11900(15)	904(13)	-228(8)	44(2)
C(115)	12842(15)	1254(13)	-125(8)	44(2)
C(116)	12730(15)	1909(13)	279(8)	44(2)
C(117)	11778(15)	2299(13)	617(8)	44(2)
N(118)	10829(12)	2091(10)	482(7)	44(2)
OA2	9741(17)	690(20)	-530(10)	149(9)
C(12)	7814(17)	3165(12)	-447(7)	41(5)
O(121)	8604(9)	3132(8)	-882(5)	37(3)
C(122)	8404(13)	2854(13)	-1480(7)	35(4)
C(13)	7776(15)	4037(13)	-42(8)	40(4)
N(131)	8833(12)	3768(10)	325(6)	37(3)
C(132)	9137(17)	4537(16)	476(9)	51(5)
C(133)	9828(16)	4256(14)	1102(9)	49(2)
C(134)	10211(16)	5068(14)	1303(9)	49(2)
C(135)	10701(15)	4666(14)	1940(9)	49(2)
C(136)	10741(16)	3718(13)	2273(9)	49(2)
C(137)	10349(16)	3032(14)	1993(9)	49(2)
N(138)	9900(13)	3282(11)	1426(7)	49(2)
OA1	8970(30)	5570(19)	185(12)	202(13)
C(14)	6827(14)	4128(12)	475(8)	42(5)
O(141)	6797(11)	4839(9)	887(7)	60(4)
C(142)	6090(20)	5840(17)	687(11)	77(7)
C(15)	6939(15)	3009(15)	900(8)	47(5)
N(151)	7993(11)	2530(11)	1257(6)	41(3)
C(152)	7954(17)	1870(13)	1799(8)	49(5)
C(153)	9055(17)	1121(14)	1988(9)	52(2)
C(154)	9238(16)	343(14)	2538(9)	52(2)
C(155)	10336(16)	-442(14)	2627(9)	52(2)
C(156)	11130(17)	-411(14)	2209(9)	52(2)
C(157)	10868(17)	451(14)	1675(9)	52(2)
N(158)	9907(13)	1193(11)	1545(7)	52(2)
C(16)	6934(13)	2115(12)	486(8)	33(4)
O(161)	7033(10)	1182(9)	831(5)	45(3)
C(162)	5964(14)	1037(14)	1037(9)	49(5)
Co(2)	5970(2)	7466(2)	4237(1)	33(1)
C(21)	3852(13)	9017(12)	3902(8)	36(4)
N(211)	4909(11)	8790(10)	4235(7)	39(3)
C(212)	5284(15)	9592(12)	4303(8)	38(4)
C(213)	6543(16)	9307(14)	4339(9)	50(2)
C(214)	7051(16)	10081(14)	4441(9)	50(2)
C(215)	8278(16)	9675(14)	4372(9)	50(2)
C(216)	8747(17)	8751(14)	4217(9)	50(2)
C(217)	8142(16)	8043(15)	4169(9)	50(2)
N(218)	7066(13)	8339(11)	4218(7)	50(2)
C(219)	4779(17)	10544(15)	4407(10)	61(6)
C(22)	3195(12)	8218(12)	4090(8)	33(4)

O(221)	2967(10)	8160(9)	4755(5)	44(3)
C(222)	1999(15)	7864(16)	4922(10)	60(6)
C(23)	3894(13)	7104(13)	3955(8)	41(4)
N(231)	4887(11)	6742(11)	4353(6)	38(3)
C(232)	4789(14)	6302(12)	4964(7)	33(4)
C(233)	5524(16)	6427(14)	5423(9)	50(2)
C(234)	5550(16)	5937(14)	6070(9)	50(2)
C(235)	6285(16)	6185(13)	6499(9)	50(2)
C(236)	6868(16)	6886(13)	6266(9)	50(2)
C(237)	6855(16)	7275(14)	5587(9)	50(2)
N(238)	6156(13)	7083(11)	5189(7)	50(2)
C(239)	4057(18)	5691(15)	5171(10)	61(6)
C(24)	4206(17)	7151(13)	3221(8)	45(5)
O(241)	4786(10)	6174(9)	3103(5)	44(3)
C(242)	4655(18)	5915(13)	2487(8)	55(6)
C(25)	4834(16)	7981(17)	3016(8)	61(6)
N(251)	5869(11)	7596(10)	3357(6)	30(3)
C(252)	6689(14)	6856(12)	3108(8)	36(4)
C(253)	7496(17)	6127(15)	3548(9)	54(2)
C(254)	8361(16)	5370(14)	3358(10)	54(2)
C(255)	9101(17)	4579(15)	3828(9)	54(2)
C(256)	8834(17)	4665(14)	4427(9)	54(2)
C(257)	7957(16)	5474(14)	4619(10)	54(2)
N(258)	7297(13)	6184(12)	4187(8)	54(2)
C(26)	4120(16)	9121(13)	3181(9)	51(5)
O(261)	4735(13)	9826(10)	2961(6)	66(4)
C(262)	4117(19)	10747(16)	2649(10)	71(6)
Cl(1)	4329(3)	8665(3)	1160(2)	29(1)
O(11)	3527(14)	9050(20)	1571(10)	151(10)
O(12)	4404(18)	9430(20)	628(13)	217(16)
O(13)	4136(17)	7903(17)	868(13)	161(11)
O(14)	5420(10)	8227(10)	1469(6)	57(4)
Cl(2)	3902(3)	3725(3)	1548(2)	29(1)
O(21)	3274(14)	3000(12)	1557(10)	101(6)
O(22)	4256(13)	4010(15)	925(7)	113(7)
O(23)	3235(15)	4655(11)	1776(9)	103(6)
O(24)	4877(9)	3224(9)	1961(5)	47(3)
Cl(3)	1084(3)	6400(3)	3411(2)	28(1)
O(31)	1643(14)	7111(13)	3283(9)	123(8)
O(32)	920(30)	6120(20)	4024(8)	182(12)
O(33)	12(12)	6843(13)	3073(9)	105(6)
O(34)	1570(20)	5559(16)	3138(12)	190(13)
Cl(4)	713(3)	1345(3)	3817(2)	31(1)
O(41)	1490(15)	1174(16)	3311(8)	112(6)
O(42)	672(17)	392(12)	4192(8)	107(7)
O(43)	-366(13)	1831(12)	3489(8)	89(5)
O(44)	901(16)	2068(12)	4192(8)	102(6)
O(2)	7130(30)	3280(20)	3237(16)	217(13)
C(2)	8010(40)	3080(30)	2790(20)	193(18)
O(3)	8410(20)	8163(18)	1893(12)	146(8)
C(3)	8160(30)	8140(30)	2487(19)	147(13)
O(1')	6807(18)	9923(14)	2718(9)	119(6)
O(2')	6450(30)	1940(20)	3167(15)	206(12)
O(3')	7451(18)	4920(15)	2067(11)	134(7)

Literaturverzeichnis

- [1] R.G. Pearson, *Chemical Hardness*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997.
- [2] A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, Plenum Press, New York, 1996.
- [3] J. N. Butler, D. R. Cogley, *Ionic Equilibrium - Solubility and pH Calculations*, Wiley, New York, NY, 1998.
- [4] E. Pretsch, G. Toth, M. E. Munk, M. Badertscher, *Computer-Aided Structure Elucidation*, VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [5] K. Hegetschweiler, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 239-249.
- [6] S. J. Angyal, *Chem. Soc. Rev.*, 1980, **9**, 415.
- [7] S. J. Angyal, R. J. Hickman, *Aust. J. Chem.*, 1975, **28**, 1279.
- [8] M. C. Ghisletta, Dissertation Nr. 10891, ETH-Zürich, Switzerland, 1994.
- [9] K. Hegetschweiler, M. Wörle, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalle, H. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **35**, 250.
- [10] K. Hegetschweiler, R. D. Hancock, M. Ghisletta, T. Kradofer, V. Gramlich, H. W. Schmalle, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5273.
- [11] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1875.
- [12] K. Hegetschweiler, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 1997, **42**, 257-279.
- [13] K. Hegetschweiler, I. Erni, W. Schneider, H. Schmalle, *Helv. Chim. Acta*, 1990, **73**, 97.
- [14] M. Weber, D. Kuppert, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 859.
- [15] K. Hegetschweiler, M. Weber, V. Huch, M. Veith, H. W. Schmalle, A. Linden, R. J. Geue, P. Osvath, A. M. Sargeson, A. C. Willis, W. Angst, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4121-4127.
- [16] K. Hegetschweiler, T. Kradofer, V. Gramlich, R. D. Hancock, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 74.
- [17] J. Sander, Dissertation, Saarbrücken, 2002.
- [18] J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Kristallogr.*, 2000, NCS **215**, 186-188.
- [19] K. Hegetschweiler, A. Egli, R. Alberto, H. W. Schmalle, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, No. 20., 4027.
- [20] A. Kramer, R. Alberto, A. Egli, I. Novak-Hofer, K. Hegetschweiler, U. Abram, P. V. Bernhardt, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.*, 1998, **9**, No. 6.
- [21] R. Hedinger, Dissertation, Diss. No. 10936, ETH Zürich, Switzerland, 1998.
- [22] R. Hedinger, T. Kradofer, K. Hegetschweiler, M. Wörle, K.-H. Dahmen, *Chem. Vap. Deposition*, 1999, **5**, 29.
- [23] D. Parker, K. Senanayake, J. Vepsäläinen, S. Williams, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, 1997, **2**, 1445.
- [24] M. Ghisletta, H.-P. Jalett, T. Gerfin, V. Gramlich, K. Hegetschweiler, *Helv. Chim. Acta*, 1992, **75**, 2233.
- [25] S. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1960, **33**, 566; *ibid.* 1961, **34**, 1544.
- [26] K. Hegetschweiler, V. Gramlich, M. Ghisletta, H. Samaras, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2341-2346.
- [27] E. L. Eliel, H. Haubenstock, R. V. Acharya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2351.

- [28] G. Anderegg, E. Hubmann, N. G. Podder, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta*, 1977, **60**, 14, 123-140.
- [29] M. Weber, Dissertation Nr. 12071, ETH-Zürich, Switzerland, 1997.
- [30] H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, R. J. Good, R. Moody, C. O. Rodriguez de Barbarin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 207-218.
- [31] T. J. Lane, C.S.C., A. J. Kandathil, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3782.
- [32] R. J. Hovey, J. J. O'Connell, A. E. Martell, *ibid.*, 1959, **81**, 3189.
- [33] J. Huppert, Diplomarbeit, Saarbrücken, 2002.
- [34] Hyperchem for Windows, Release 7.51, Hypercube Inc., Florida USA, 2003.
- [35] P. A. Frey, S. A. Whitt, J. B. Tobin, *Science*, 1994, **264**, 1927-1930.
- [36] C. Godoy-Alcántar, A. K. Yatsimirsky, J.-M. Lehn, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 979-985.
- [37] A. Koll, M. Rospenk, E. Jagodzińska, T. Dziembowska, *Journal Of Molecular Structure*, 2000, **552**, 193-204.
- [38] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 807-812.
- [39] G. Gencheva, P. R. Bontchev, J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Kristallogr.*, 2000, NCS **215**, 183-185.
- [40] (a) R. Delgado, J. J. R. Frausto Da Silva, M. T. S. Amorim, M. F. Cabral, S. Chaves, J. Costa, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **245**, 271. (b) R. Lumry, E. L. Smith, R. R. Glantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4330.
- [41] (a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 11. (b) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1187.
- [42] A. Hazell, J. Overgaard, S. K. Lausen, H. Hu, L. E. Khoo, *Acta Cryst.*, 1997, **C53**, 640-641.
- [43] J. Ondráček, Z. Kovářová, J. Maixner, F. Jursik, *Acta Cryst.*, 1993, **C49**, 1948-1949.
- [44] D. H. R. Barton, *Experientia*, 1950, **6**, 316.
- [45] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley: New York, 1994.
- [46] S. Winstein, N. J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5562.
- [47] D. Kuppert, Dissertation, Saarbrücken, 2000.
- [48] W. L. Jørgensen, *Chemtracts Org. Chem.*, 1991, **4**, 91.
- [49] E. L. Eliel, *Angew. Chem.*, 1965, **77**, 784.
- [50] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, 1. Aufl., Weinheim, 1998.
- [51] M. Winter, J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Kristallogr.*, 2001, NCS**216**, 108-110.
- [52] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1646-1651.
- [53] K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, T. F. Fässler, R. Nesper, H. W. Schmalte, G. Rihs, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2032-2041.
- [54] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1995.
- [55] D. Hänssgen, T. Eicher, *Chemie für Pharmazeuten und Naturwissenschaftler*, 2. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1997.
- [56] J.-L. Tian, M.-J. Xie, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, P. Cheng, *Acta Cryst.*, 2004, **E60**, m1689-m1691.
- [57] P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Cryst.*, 1998, **C54**, 722-725.

- [58] A. Jäntti, M. Wagner, R. Suontamo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1555-1562.
- [59] R. B. Martin, H. Siegel, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, **23**, 83-96.
- [60] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**, 463.
- [61] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **148**, 311-318.
- [62] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, G. Lauer, *Momec97, a Molecular Modeling Package for Inorganic Compounds*, CVS, e-mail: CVS@t-online.de, Heidelberg, 1997.
- [63] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH: Weinheim, 1995.
- [64] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **A32**, 751.
- [65] S. Alvarez, M. Mlunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3288.
- [66] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- [67] B. Greener, L. Gronin, G. D. Wilson, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 401-403.
- [68] O. Jarjayes, F. Mortini, A. du Moulinet d'Hardemare, C. Philouze, G. Serratrice, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4417-4424.
- [69] G. Ambrosi, A. Boggioni, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, S. Lucarini, M. Micheloni, F. Secco, M. Venturini, G. Zappia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2005, **3**, 485-490.
- [70] Y. Sun, C. J. Anderson, T. S. Pajean, D. E. Reichert, R. D. Hancock, J. Motekaitis, A. E. Martell, M. J. Welch, *J. Med. Chem.*, 1996, 458-470.
- [71] W. R. Harris, A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 1976, Vol. **15**, No. 3, 713.
- [72] K. Wieghardt, M. Kleine-Boymann, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, **536**, 179-186.
- [73] S. M. Bradley, R. A. Kydd, R. Yamdagni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 413.
- [74] O. A. Gerasko, E. A. Mainicheva, D. Y. Naumov, N. V. Kuratieva, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4133-4135.
- [75] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley: New York, 1976.
- [76] H. C. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, Sylvain Bernès, N. Farfán-García, H. Höpfl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 3415-3420.
- [77] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [78] (a) K. Wieghardt, W. Schmidt, H. Endres, C. R. Wolfe, *Chem. Ber.*, 1979, **112**, 2837. (b) K. Wieghardt, W. Schmidt, B. Nuber, B. Prikner, J. Weiss, *Chem. Ber.*, 1980, **113**, 36.
- [79] K. A. Hilfiker, M. W. Brechbiel, R. D. Rogers, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4600-4603.
- [80] J. Heinze, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 823-840.
- [81] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **198-200**, 663-669.
- [82] L. Cronin, B. Greener, S. P. Foxon, S. L. Heath, P. H. Walton, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2594-2600.
- [83] B. Greener, M. H. Moore, P. H. Walton, *Chem. Commun.*, 1996, **1**, 27-28.
- [84] M. J. Ridd, F. R. Keene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5733-5740.

- [85] M. Menon, S. Choudhury, A. Pramanik, A. K. Deb, S. K. Chandra, N. Bag, S. Goswami, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 57-58.
- [86] H. L. Chum, P. Krumholz, *Inorg. Chem.*, 1974, Vol. **13**, No. 3, 514.
- [87] G. M. Brown, T. R. Weaver, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1976, Vol. **15**, No. 1, 190.
- [88] P. Maruthamuthu, L. K. Patterson, G. Ferraudi, *Inorg. Chem.*, 1978, Vol. **17**, No. 11, 3157.
- [89] M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, K. Gajda-Schranz, G. Machula, L. Nagy, H. W. Schmale, G. Rihs, F. Enders, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.*, 1997, Vol. **37**, No. 5, 997-1008.
- [90] M. Menon, A. Pramanik, N. Bag, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 1994, Vol. **33**, No. 3, 403.
- [91] J. M. W. Browne, J. Wikaira, C. M. Fitchett, R. M. Hartshorn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2227-2234.
- [92] G. A. McLachlan, S. J. Brudenell, G. D. Fallon, R. L. Martin, L. Spiccia, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 439.
- [93] S. Steinhauser, *Dissertation*, Saarbrücken, 2006.
- [94] K. Hegetschweiler, A. Egli, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, R. Alberto, V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta*, 2005, Vol. **88**, 426.
- [95] A. Ries, *Diplomarbeit*, Saarbrücken, 1997.
- [96] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2. Aufl., 1992.
- [97] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 74th Edition, 1993-1994.
- [98] G. M. Sheldrick, *SHELXS97*, Program for the solution of crystal structures, Universität Göttingen, 1997.
- [99] G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen, 1997.
- [100] K. Hegetschweiler, *TITKURVE*, Programm Titrationskurven Version 1.1, unveröffentlicht, 1993.
- [101] ScienTec GmbH, *MESSLABOR*, Saarbrücken, 2002.
- [102] A. Demangeon, *Diplomarbeit*, Saarbrücken, 2001.
- [103] B. Morgenstern, *Diplomarbeit*, Saarbrücken, 1998.
- [104] K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, T. Kradolfer, H. W. Schmale, V. Gramlich, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**(7), , 1950.1953.
- [105] (a) R. D. Hancock, *Prog. Inorg. Chem.*, 1989, **37**, 189.; (b) R. D. Hancock, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 253.
- [106] R. R. Holmes, *Progr. Inorg. Chem.*, 1984, **32**, 119.
- [107] F. M. Menger, J. Bian, V. A. Azov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, No. 41, 2581.
- [108] S. Steinhauser, U. Heinz, J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 1829-1838.
- [109] S. Stucky, unveröffentlichte Ergebnisse
- [110] G. H. Searle, *Aust. J. Chem.*, 1977, **30**, 2625-37.
- [111] H. Chong, F. M. Torti, S. V. Torti, M. W. Brechbiel, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 8072-8078.
- [112] B. Brenet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta*, 2000, **83**, 995.

-
- [113] M. Beltramello, M. Gatos, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Tetrahedron Letters*, 2001, **41**, 9143-9146.
- [114] R. T. Myers, *Inorg. Chem.*, 1978, Vol. **17**, No. 4, 952.
- [115] B. Brzezinski, H. Maciejewska, G. Zundel, R. Krämer, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 528-531.
- [116] A. K. Nairn, R. Bhalla, S. P. Foxon, X. Liu, L. J. Yellowlees, B. C. Gilbert, P. H. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, 1253-1255.