

Synthese und Komplexbildung neuartiger, multidentater Derivate von  
1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*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

Mark Bartholomä

Saarbrücken

2007

Tag des Kolloquiums: 31.08.2007

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Berichtersteller: Prof. Dr. K. Hegetschweiler  
Prof. Dr. M. Veith  
Prof. Dr. G. Wenz

Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen den Leuten zu danken, die mit ihrer Unterstützung zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich bedanken bei

- Herrn Prof. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung, die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft in jeglicher Hinsicht und für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit.
- Frau Helga Feuerhake und Herrn Anton Zschka für das Messen der zahlreichen Elementaranalysen.
- Herrn Anton Zschka für das Bereitstellen des Liganden taci.
- dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Beck, insbesondere bei Frau Traudel Allgayer, für die quantitative Analyse verschiedenster Substanzen und Lösungen mittels ICP-OES.
- Herrn Dr. Volker Huch für das Vermessen der Kristalle und bei Herrn Dr. Stefan Stucky, Thorsten Riebold und Christian Neis für das Lösen der Kristallstrukturen.
- Herrn Dr. Bernd Morgenstern, Christian Neis, Nadine Koch und Thorsten Riebold für die kritische Durchsicht an Teilen dieses Manuskripts.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester Beatrice und meiner Freundin Sabrina, die mich mit ihrer unendlichen Unterstützung und ihrem festen Glauben an meine Person immer wieder bestärkt haben und so einen entscheidenden Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit hatten. Vielen Dank.

## Abkürzungsverzeichnis

$\mu$	Ionenstärke
Abb.	Abbildung
COSY	Correlated spectroscopy
h	Stunde
HV	Hochvakuum
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
L	Ligand
M	Metall
min	Minute
MM	Molecular Mechanics
MRI	Magnetic Resonance Imaging
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Nuclear magnetic resonance
Ref.	Referenz
RV	Rotationsverdampfer
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TMPS	3-(Trimethylsilyl)-propionsäure
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolet / Visible
vgl.	vergleiche
[ ] <sub>t</sub>	Totalkonzentration

## Ligandabkürzungen

[18]aneN6	1,4,7,10,13,16-Hexaazacycloactadecan
[9]aneN3	1,4,7-Triazacyclononan
3,2,2,2,3-hex	1,5,8,11,14,18-Hexaazaoctadecan
3,3,2,3,3-hex	1,5,9,12,16,20-Hexaazaicosan
abba	N-[6,8,9-tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl]acetamid
ahba	7-Amino-6,8,9-trihydroxy-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on
Bis-TACI	2,4-Diamino-6-({2-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino]ethyl}-amino)-1,3,5-cyclohexantriol
<i>cis</i> -Inosit	<i>all-cis</i> -1,2,3,4,5,6-Cyclohexanhexol
dapi	<i>cis</i> -3,5-Diaminopiperidin
DTMX	2,4-Diamino-6-[(3-{{(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino}methyl}benzyl)amino]-1,3,5-cyclohexantriol
DTPX	2,4-Diamino-6-[(4-{{(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino}methyl}benzyl)amino]-1,3,5-cyclohexantriol
Ethylen-bistacn	Ethylenbis(1,4,7-triazacyclononan)
Me2pentaen	2,5,8,11,14,17-Hexaazaoctadecan
Penten	Ethylendinitrilotetrakis(ethylenamin)
Ptetraen	Trimethylendinitrilotetrakis(ethylenamin)
PXBDE	1,4-Bis[bis(2-aminoethyl)aminomethyl]benzen
Py-AHBA	6,8,9-Trihydroxy-7-{{(6-{{(6,8,9-trihydroxy-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl)amino}methyl-2-pyridinyl)-methyl}amino}-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on
Pyridin-tbca	6,8,9-Tris(benzyloxy)-7-{{(6-{{(6,8,9-tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl)amino}methyl)-2-pyridinyl)-methyl}amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on
Py-TACI	2,4-Diamino-6-{{(6-{{(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)-amino}methyl-2-pyridinyl)methyl}amino}-1,3,5-cyclo-hexantriol
tach	<i>all-cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
TADX	Tetrakis(2-aminoethyl)-a,a'-diamino-4-xylen
tame	1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan
Tapen	Ethylendinitrilotetrakis(trimethylenamin)
tbca	2,4,6-Tris(benzyloxy)-1,3,5-cyclohexantriamin
tdci	1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)- <i>cis</i> -inosit
tmca	<i>all-cis</i> -2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin
ttbn	6,8,9-Trihydroxy-7-{{(2-[(6,8,9-trihydroxy-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl)amino]ethyl)amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on
Urea-tbca	7-Amino-6,8,9-tris(benzyloxy)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on



# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung / Abstract

Zusammenfassung / Summary

Kapitel I: Einleitung .....	8
1. Der Ligand taci .....	8
1.1 Eigenschaften des Liganden taci .....	8
1.2 Derivatisierung des Liganden taci an den O- und N-Donoren .....	16
1.3 taci – Der Grundbaustein neuartiger multidentater Liganden .....	19
1.3.1 Einführung zusätzlicher Donorgruppen .....	19
1.3.2 Templatsynthesen .....	20
2. Anwendungsbeispiele .....	22
2.1 Zink- und Kupferkomplexe des Liganden taci als DNA-Spaltungsreagenz .....	22
2.2 Gadoliniumkomplexe als Kontrastmittel in der MRI .....	23
3. Zielsetzung dieser Arbeit .....	24
Kapitel II: Resultate und Diskussion .....	26
1. Synthese der beiden Liganden Bis-TACI und Py-TACI .....	26
1.1 Syntheschema .....	26
1.2 Synthese der Vorstufen .....	28
1.2.1 Darstellung von tbca .....	28
1.2.2 Kristallstruktur von $tbca \cdot 3 H_2O$ .....	29
1.2.3 Darstellung von abba .....	31
1.2.4 Darstellung von ahba .....	31
1.3 Synthese des Liganden Bis-TACI .....	34
1.3.1 Synthese von ttbn .....	34
1.3.2 Synthese von Bis-TACI .....	38
1.4 Synthese des Liganden Py-TACI .....	39
1.4.1 Synthese von Py-AHBA .....	39
1.4.2 Synthese Py-TACI .....	40
1.5 Weitere Syntheseansätze .....	41
1.5.1 Synthese von Urea-tbca .....	42
1.5.2 Synthese von Pyridin-tbca .....	44
1.5.3 Kristallstruktur von Pyridin-tbca .....	47

2.	Potentiometrie .....	49
2.1	Grundlagen .....	49
2.2	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten in dieser Arbeit.....	54
3.	Der Ligand Bis-TACI.....	59
3.1	$pK_s$ -Wert-Bestimmung mittels Potentiometrie .....	59
3.2	Strukturaufklärung in Lösung mittels NMR-Spektroskopie .....	63
3.3	Die Struktur des Liganden Bis-TACI im Festkörper .....	69
4.	Metallkomplexbildung von Bis-TACI .....	73
4.1	Komplexbildung mit Cobalt .....	73
4.1.1	Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})(\text{ZnCl}_4)\text{Cl}]$ .....	73
4.1.2	Konformationsanalyse des $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes in Lösung .....	77
4.1.3	Redoxeeigenschaften des $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes .....	81
4.2	Komplexbildung mit Kupfer .....	83
4.2.1	Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .....	83
4.2.2	Komplexbildung in Lösung.....	87
4.2.2.1	Komplexbildung bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis .....	89
4.2.2.2	Komplexbildung bei Metallüberschuss .....	99
4.2.2.3	Komplexbildung bei Ligandüberschuss .....	103
4.3	Komplexbildung mit Zink .....	107
4.3.1	Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})\text{CO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ .....	107
4.3.2	Komplexbildung in Lösung.....	110
4.3.2.1	Komplexbildung bei äquimolarem Verhältnis .....	111
4.3.2.2	Komplexbildung bei Metallüberschuss .....	117
4.3.2.3	Komplexbildung bei Ligandüberschuss .....	120
4.4	Komplexbildung mit Cadmium.....	123
4.4.1	Komplexbildung in Lösung.....	123
4.4.1.1	Komplexbildung bei äquimolarem Verhältnis .....	124
4.4.1.2	Komplexbildung bei Metallüberschuss .....	128
4.4.1.3	Komplexbildung bei Ligandüberschuss .....	131
4.5	Komplexbildung mit Mangan .....	134
4.5.1	Komplexbildung in Lösung.....	134
4.5.2	Redoxeeigenschaften des $\text{Mn}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems .....	138
4.6	Komplexbildung mit Nickel .....	139
4.6.1	Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})\text{Cl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$ .....	139

4.6.2	Redoxeingenschaften des $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes.....	142
4.7	Komplexbildung mit Gallium .....	145
4.7.1	Kristallstruktur von $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})\text{H}_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .....	145
4.8	Allgemeine Betrachtungen zur Komplexbildung des Liganden Bis-TACI.....	148
4.9	Molecular Mechanics Berechnungen .....	152
4.9.1	Grundlagen .....	152
4.9.2	Ergebnisse .....	153
5.	Der Ligand Py-TACI.....	155
5.1	$pK_s$ -Wert-Bestimmung mittels Potentiometrie.....	155
5.2	Strukturaufklärung in Lösung mittels NMR-Spektroskopie .....	157
5.3	$pK_s$ -Wert-Bestimmung mittels NMR-Spektroskopie .....	160
5.4	Die Struktur des Liganden Py-TACI im Festkörper.....	162
6.	Metallkomplexbildung von Py-TACI.....	164
6.1	Komplexbildung mit Kupfer .....	164
6.1.1	Komplexbildung in Lösung.....	164
6.2	Komplexbildung mit Gadolinium .....	170
6.2.1	Stand der Forschung.....	170
6.2.2	Komplexbildung in Lösung.....	172
Kapitel III: Experimenteller Teil.....		177
1.	Chemikalien.....	177
2.	Analytik.....	177
2.1	Elementaranalysen.....	177
2.2	NMR.....	177
2.3	UV/Vis-Spektren .....	178
2.4	Cyclovoltammetrische Bestimmungen.....	178
2.5	IR-Spektren .....	179
2.6	Stamm- und Titrationslösungen .....	179
2.7	Kristallstrukturbestimmungen .....	179
2.8	Potentiometrische Titrationsen .....	179
2.9	Gleichgewichtskonstanten.....	180
2.10	Molecular Mechanics Berechnungen .....	180
3.	Allgemeine Arbeitsvorschriften: Konditionierung der Austauschharze .....	181
3.1	Kationentauscher .....	181

3.2	Anionentauscher.....	181
4.	Synthesevorschriften.....	182
4.1	Synthese von tbca.....	182
4.2	Synthese von abba.....	183
4.3	Synthese von ahba.....	185
4.4	Synthese von ttbn.....	187
4.5	Synthese von Bis-TACl.....	189
4.6	Synthese von Py-AHBA.....	191
4.7	Synthese von Py-TACl.....	193
4.8	Synthese von Urea-tbca.....	194
4.9	Synthese von Pyridin-tbca.....	195
4.10	Synthese von $[\text{Co}(\text{Bis-TACl})\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ .....	196
4.11	Synthese von $[\text{Cu}(\text{Bis-TACl})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .....	198
4.12	Synthese von $[\text{Ni}(\text{Bis-TACl})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .....	198
4.13	Synthese von $[\text{Ga}(\text{Bis-TACl})\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ .....	199
4.14	Synthese von $[\text{Zn}(\text{Bis-TACl})\text{CO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ .....	199

## Kristallographischer Anhang

## Literaturverzeichnis

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit konnten nach einer fünfstufigen Synthese die beiden multidentaten Liganden Bis-TACI (= 2,4-Diamino-6-(2-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino]ethyl)-amino)-1,3,5-cyclohexantriol) und Py-TACI (= 2,4-Diamino-6-[(6-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)-amino]methyl-2-pyridinyl)methyl]amino)-1,3,5-cyclohexantriol) dargestellt werden. Die Kristallstrukturen der beiden Liganden konnten mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Die Konformationsanalyse der beiden Liganden ergab eine triaxiale Anordnung der Hydroxyfunktionen im Festkörper und in Lösung. Des Weiteren konnten die  $pK_a$ -Werte von Bis-TACI und Py-TACI durch potentiometrische pH-Titrationen ermittelt werden. Die Komplexbildung von Bis-TACI mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  wurde durch potentiometrische und spektrophotometrische Titrationen bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen untersucht. Ferner konnten Kristallstrukturen von Bis-TACI mit  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Ga}^{\text{III}}$  erhalten werden. Das Redoxverhalten der entsprechenden Bis-TACI-Komplexe mit  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Komplexbildung von Py-TACI wurde durch potentiometrische und spektrophotometrische pH-Titrationen mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Gd}^{\text{III}}$  bei unterschiedlichen Metall-Ligand-Verhältnissen untersucht.

## Abstract

In this work, the two novel ligands Bis-TACI (= 2,4-diamino-6-(2-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxy-cyclohexyl)amino]ethyl)-amino)-1,3,5-cyclohexanetriol) and Py-TACI (= 2,4-diamino-6-[(6-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)-amino]methyl-2-pyridinyl)-methyl]amino)-1,3,5-cyclohexanetriol) were synthesized by a 5-step procedure. Crystal structures of both ligands could be obtained by X-ray diffraction. Conformational analysis of both ligands revealed a triaxial orientation of the hydroxy groups in the solid state and solution. The  $pK_a$  values of Bis-TACI and Py-TACI were determined by potentiometric titration experiments. Complex formation of Bis-TACI with  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  and  $\text{Mn}^{\text{II}}$  was investigated in different metal-to-ligand ratios by potentiometry and spectrophotometry. Furthermore, crystal data could be obtained of closed Bis-TACI complexes with  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Ga}^{\text{III}}$ . The redox properties of Bis-TACI with  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Mn}^{\text{II}}$  were investigated by cyclic voltammetry. Complex formation of Py-TACI with  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Gd}^{\text{III}}$  in different metal-to-ligand ratios was investigated by potentiometric and spectrophotometric titrations.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte eine fünfstufige Synthese entwickelt werden, die eine selektive *N*-Verbrückung zweier taci Moleküle (taci = 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit) erlaubt. Nach dieser Synthese konnten die beiden Liganden Bis-TACI (= 2,4-Diamino-6-({(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino}ethyl)-amino)-1,3,5-cyclohexantriol) und Py-TACI (= 2,4-Diamino-6-({(6-({(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)-amino)methyl-2-pyridinyl)methyl}amino)-1,3,5-cyclohexantriol) erfolgreich dargestellt werden. Durch eine alternative Synthese konnte ausgehend von Urea-tbca (= 7-Amino-6,8,9-tris(benzyloxy)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) eine weitere *N*-verbrückte Verbindung Pyridin-tbca (= 6,8,9-Tris(benzyloxy)-7-({(6-({(6,8,9-tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-ylamino)-methyl)-2-pyridinyl)-methyl}amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) hergestellt werden. Die  $pK_s$ -Werte von Bis-TACI und Py-TACI sowie der erhaltenen Zwischenprodukte konnten durch potentiometrische pH-Titrationen bestimmt werden. Anhand der Kristallstrukturdaten von Bis-TACI und Py-TACI konnte gezeigt werden, dass die Cyclohexanringe beider Liganden im Festkörper eine Sesselkonformation mit triaxialen Hydroxygruppen bevorzugen. Bei Bis-TACI wird diese Konformation durch die Koordination eines  $Na^+$ -Kations über die triaxialen Hydroxygruppen unter Ausbildung einer für die Metallkomplexe des Liganden taci bekannten adamantanähnlichen Struktur stabilisiert. Darüber hinaus wurde das Konformationsverhalten von Bis- und Py-TACI in Abhängigkeit des pH-Wertes mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht. Die Cyclohexanringe beider Liganden liegen in Lösung ebenfalls als Sessel mit triaxialen Hydroxygruppen vor. Eine Konformationsumkehr konnte über den gesamten pH-Bereich nicht beobachtet werden. Die Komplexbildung von Bis-TACI in Lösung mit den Metallkationen von  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$  und  $Mn^{II}$  wurde mittels Potentiometrie untersucht. Angesichts der Komplexität der entsprechenden Systeme mussten die Titrationen bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen durchgeführt werden, um eine breite Basis an experimentellen Daten zu schaffen und eine hohe Sicherheit der Bestimmungen zu gewährleisten. Aufgrund dieser Daten konnte ein eindeutiges Teilchenmodell für jedes entsprechende System entwickelt werden. Für die Bestimmung der Komplexbildungsgleichgewichte des  $Cu^{II}$ /Bis-TACI Systems wurden Titrationen in den Verhältnissen 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:4 durchgeführt. Die Ergebnisse der Potentiometrie konnten durch die simultan durchgeführten spektrophotometrischen Bestimmungen bei den Metall-Ligand-Verhältnissen 2:1 und 1:1 durch eine unabhängige Methode bestätigt werden. Bei Metallüberschuss bildet Bis-TACI vornehmlich

dinukleare Komplexe, in denen je eine taci-Einheit ein Kupferkation koordiniert. Die Stabilität des  $[\text{Cu}_2(\text{Bis-TACI})]^{4+}$ -Komplexes beträgt  $\log \beta = 26.18(2)$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Bei äquimolarer Zusammensetzung der Titrationslösung konnte hauptsächlich die Bildung von mononuklearen Komplexen beobachtet werden. Das dominierende Teilchen in diesem System ist ein geschlossener cage-artiger Komplex  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$  von hoher Stabilität. Die entsprechende Stabilitätskonstante beträgt  $\log \beta = 20.08(2)$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Anhand der Kristallstrukturdaten und der UV/Vis Spektren konnte eine  $N_6$ -Koordination für diesen Komplex nachgewiesen werden. Der durch die eingeführte Brücke zwischen den beiden taci-Einheiten hervorgerufene Chelateffekt bewirkt einen Stabilitätszuwachs von  $1.20 \log K$ -Einheiten im Vergleich zu dem entsprechenden bis-Komplex von taci. Bei Ligandüberschuss bilden sich neben den 1:1-Komplexen bis-Komplexe, die eine ungewöhnliche hohe Stabilität besitzen. Die Stabilitätskonstante des  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})_2]^{2+}$ -Komplexes beträgt  $\log \beta = 25.52(7)$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Eine Erklärung für die hohe Stabilität ist zur Zeit noch unklar. Der Protonierungsgrad der bis-Komplexe kann über den gesamten pH-Bereich variiert werden.

Die Komplexbildung mit den zweiwertigen Metallkationen von Zink, Cadmium und Mangan wurde bei den Metall-Ligand-Verhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 untersucht. Bei Zink und Cadmium zeigt sich eine starke Ähnlichkeit zu den entsprechenden  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Bis-TACI}$  Systemen. Bei Metallüberschuss werden ebenfalls dinukleare Komplexe gebildet. Bei Cadmium konnte darüber hinaus die Bildung von oligonuklearen Komplexen beobachtet werden. Im Unterschied zum entsprechenden  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Bis-TACI}$  System liegt bei Zink und Cadmium bei Ligandüberschusses neben den bis-Komplexen kein geschlossener 1:1-Komplex vor. Bei äquimolarer Zusammensetzung der Titrationslösung werden analog zu Kupfer hingegen geschlossene 1:1-Komplexe gebildet. Aufgrund der unterschiedlichen Größenanforderungen der Metallkationen und dem gebildeten Hohlraum in den geschlossenen 1:1-Komplexen unter Ausbildung einer  $N_6$ -Koordination, beobachtet man eine bevorzugte Koordination kleinerer Kationen. Anhand einer linearen freien Energiebeziehung zwischen den 1:1-Komplexen von Bis-TACI und den bis-Komplexen von taci ist zu erkennen, dass durch die eingeführte Brücke ein Stabilitätszuwachs bei kleineren Kationen wie  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  erzielt werden konnte, wohingegen bei den sterisch anspruchsvolleren, zweiwertigen Kationen von Cadmium und Mangan weniger stabile Komplexe gebildet werden. Dies steht im Einklang mit den durchgeführten MM-Berechnungen anhand derer gezeigt werden konnte, dass der gebildete Hohlraum ideal für das kleine  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Kation mit einer  $d^6$ -low spin Elektronenkonfiguration ist. Die Kristallstruktur des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes bestätigt die durchgeführten

Berechnungen. Das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Kation wird ohne signifikante Verzerrung oktaedrisch über die sechs Stickstoffatome des Liganden gebunden. Durch NMR spektroskopische Untersuchungen wurde eine  $\text{C}_2$  Symmetrie für den  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplex in Lösung gefunden. Anhand der erhaltenen Kristallstrukturen der geschlossenen Komplexe von Bis-TACI mit  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  konnte gezeigt werden, dass der Ligand durch Verdrillung der beiden taci-Einheiten auf die gegebenen Größenverhältnisse reagiert. Mit zunehmender sterischer Beanspruchung nimmt der mittlere Twistwinkel in der Reihenfolge  $\phi(\text{Co}^{\text{III}}) < 1^\circ$ ,  $\phi(\text{Ni}^{\text{II}}) = 9.83^\circ$ ,  $\phi(\text{Cu}^{\text{II}}) = 11.08^\circ$  und  $\phi(\text{Zn}^{\text{II}}) = 11.37^\circ$  zu.<sup>74</sup>

Darüber hinaus konnte eine Kristallstruktur von Bis-TACI mit dem härteren, dreiwertigen Gallium erhalten werden. Aus sterischen Gründen beobachtet man eine  $\text{N}_4\text{O}_2$ -side-on Koordination, in der die beiden O-Donoren deprotoniert vorliegen.

Durch cyclische Voltammetrie konnten die Redoxpotentiale des  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ - und  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes zu 0.90 V bzw. -0.38 V gegen NHE bestimmt werden. Des Weiteren wurde das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ /Bis-TACI System mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Ab einem  $\text{pH} > 12$  beobachtet man zwei Reduktionspeaks bei 0.12 V und -0.37 V sowie einen Oxidationspeak bei 0.49 V gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Die Komplexbildung von Py-TACI in Lösung wurde mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Gd}^{\text{III}}$  mittels Potentiometrie und im Falle des Kupfers auch mittels Spektrophotometrie untersucht. Im  $\text{Cu}^{\text{II}}$ /Py-TACI System werden Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_x(\text{Py-TACI})_x\text{H}_y]$  mit  $x = 1-2$  und  $y = -2 - 5$  gebildet. Allerdings war es nicht möglich, mit den potentiometrischen und spektrophotometrischen Daten ein eindeutiges Teilchenmodell zweifelsfrei festzulegen. Anhand der spektrophotometrischen Daten ist jedoch zu erkennen, dass sich der Koordinationsmodus der einzelnen Komplexe nicht ändert.

Bei  $\text{Gd}^{\text{III}}$  wurden Titrations in den Metall-Ligand-Verhältnissen 3:1 und 1:1 durchgeführt. Neben einem mononuklearen Komplex mit einer Stabilitätskonstanten von  $\log \beta = 8.7(1)$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ , werden hauptsächlich trinukleare Komplexe gebildet. Der sechsfach deprotonierte, trinukleare Komplex  $[\text{Gd}_3(\text{Py-TACI})\text{H}_6]^{3+}$  mit einer Stabilitätskonstanten von  $\log \beta = -21.15(3)$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ , stellt das dominierende Teilchen bei beiden Systemen dar.

## Abstract

In this work, two novel ligands derived from taci (= 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol) were synthesized by a 5-step-procedure in good yields. Due to the high functionality of taci, a suitable protection/deprotection procedure was developed to obtain the selectively *N*-derivatized compounds Bis-TACI (= 2,4-diamino-6-({2-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino]ethyl}-amino)-1,3,5-cyclohexanetriol) and Py-TACI (= 2,4-diamino-6-{{(6-{{[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)-amino]methyl-2-pyridinyl)-methyl]amino}-1,3,5-cyclohexanetriol). By an alternative synthetic route starting from the organosoluble Urea-tbca (= 7-amino-6,8,9-tris(benzyloxy)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-one) another *N*-bridged compound Pyridin-tbca (= 6,8,9-tris(benzyloxy)-7-({(6-{{[6,8,9-tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl]amino}-methyl)-2-pyridinyl]-methyl}amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) was obtained.

The  $pK_a$  values of the ligands Bis-TACI and Py-TACI and the corresponding intermediate products could be determined by potentiometric titrations. The crystal structure determination of Bis- and Py-TACI revealed a chair conformation with a triaxial orientation of the oxygen donors for both cyclohexane rings of the corresponding ligand. In the case of Bis-TACI, this conformer is stabilized by the coordination of a  $Na^+$  cation to the triaxial oxygen donors forming an adamantan-like structure known for many metal complexes of the ligand taci. Furthermore, pH dependent NMR experiments were carried out in aqueous media to elucidate the conformation of the cyclohexane backbones and the preorientation of the two possible donor sets. The cyclohexane rings of both ligands adopt the conformation with the oxygen donors in axial position. An intercrossing or a splitting of the corresponding resonances, which is indicative for conformational change, was not observed.

Complex formation of Bis-TACI with the metal cations of  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$  and  $Mn^{II}$  was investigated by potentiometric titrations. Due to the various coordination modes of Bis-TACI, an unambiguous determination of the complexes present in solution appeared to be difficult. Therefore, comprehensive investigations by several titration experiments in different metal-to-ligand molar ratios had to be carried out to elucidate the species present in solution. For the  $Cu^{II}$ /Bis-TACI system, titrations in the metal-to-ligand ratio of 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 were carried out. The results of the potentiometry in the ratios 2:1 and 1:1 were confirmed by the spectrophotometric data. With excess metal, Bis-TACI principally forms dinuclear complexes, in which each metal centre is coordinated to one taci moiety. The formation constant of the  $[Cu_2(Bis-TACI)]^{4+}$  complex is  $\log \beta = 26.18(2)$  at  $T = 25^\circ C$  and  $\mu = 0.1$  M. For

an equimolar ratio, formation of mononuclear complexes is mainly observed. The dominant species at these conditions is a closed cage-like complex of the composition  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ . The corresponding formation constant is  $\log \beta = 20.08(2)$  at  $T = 25^\circ\text{C}$  and  $\mu = 0.1$  m. The chelate effect caused by the introduced bridge between the two taci moieties leads to an increase in stability of  $1.20 \log K$  units compared to the corresponding bis-complex of the ligand taci. In this complex, the copper cation is coordinated by the six nitrogen donors which was proved by crystal structure analysis and spectrophotometric investigations. With excess ligand, the simultaneous formation of the mononuclear complex  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$  and of bis-complexes is noted. These bis-complexes are of exceptionally high stability. An explanation of this phenomenon could not be given. The degree of protonation of these bis-complexes can be varied across the entire pH range and the protonation takes place at noncoordinated amino functions.

The complex formation of Bis-TACI with the divalent metal cations of  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  and  $\text{Mn}^{\text{II}}$  was determined for metal-to-ligand ratios of 2:1, 1:1 and 1:2. In the case of zinc and cadmium, no significant differences were observed compared to the corresponding copper complexes. With excess metal, dinuclear complexes are formed as well and in the case of cadmium even oligonuclear species were observed. With excess ligand, bis-complexes are formed. In contrast to the corresponding copper system, no simultaneous formation of the closed mononuclear complex is observed. However for an equimolar ratio, the formation of closed complexes analogous to the copper system has been noted. Due to the different steric demands of the metal cations and the size of the cavity formed in the closed 1:1 complexes, smaller cations are preferentially bonded to the six nitrogen donors of Bis-TACI. It can be shown by a linear free energy relationship for the closed 1:1 complexes of Bis-TACI and the bis-complexes of taci that an increase of stability has to be noted for comparable smaller cations like zinc and copper whereas steric demanding cations such as cadmium and manganese form less stable complexes. This is in agreement with the results of the molecular mechanics calculations which were performed to investigate the steric strain within the closed cage-like complexes as a function of the ionic radius. The calculations revealed a minimum of energy for  $d^6$ -low spin  $\text{Co}^{\text{III}}$ , which is consistent with the observations of the crystal data, where  $\text{Co}^{\text{III}}$  forms an ideally octahedral coordination. For the  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$  complex  $C_2$  symmetry was observed in solution as determined by NMR spectroscopy. The crystal data of the closed 1:1 complexes of Bis-TACI with  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  revealed that some of the steric strain is avoided by twisting the two taci moieties around the pseudo-3-fold axis. With

increasing steric demand the mean twist angle  $\phi$  increased in the order  $\phi(\text{Co}^{\text{III}}) < 1^\circ$ ,  $\phi(\text{Ni}^{\text{II}}) = 9.71^\circ$ ,  $\phi(\text{Cu}^{\text{II}}) = 11.08^\circ$  and  $\phi(\text{Zn}^{\text{II}}) = 11.37^\circ$ .

Furthermore, a crystal structure of the complex with the harder  $\text{Ga}^{\text{III}}$  cation could be obtained, where a “side on” coordination with a mixed nitrogen/oxygen donor set (N-O-N coordination) is observed. The oxygen donors are deprotonated.

The redox potentials of the  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$  and  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$  complex could be determined by means of cyclic voltammetry to 0.90 V and  $-0.38\text{V}$  respectively. Furthermore, the  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Bis-TACI}$  system was investigated by cyclic voltammetry. Above  $\text{pH} > 12$ , two reduction peaks at 0.12 V and  $-0.37\text{ V}$  and a oxidation peak at 0.49 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  were observed.

Complex formation of Py-TACI was investigated by potentiometry and in the case of copper additionally by spectrophotometry. In the  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Py-TACI}$  system, complexes of the composition  $[\text{Cu}_x(\text{Py-TACI})_y\text{H}_y]$  ( $x = 1 - 2$  and  $y = -2 - 5$ ) are formed. The nuclearity of the complexes could not be determined unambiguously. In the evaluation of the potentiometric data, several dinuclear complexes could be exchanged by the corresponding mononuclear species. The spectrometric data indicates that the coordination mode of the corresponding complexes does not change.

For the determination of complex formation with  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , several titrations in the metal-to-ligand ratios of 3:1 and 1:1 were performed. Besides the mononuclear complex with a stability constant of  $\log \beta = 8.7(1)$  at  $T = 25^\circ\text{C}$  and  $\mu = 0.1\text{ M}$ , trinuclear complexes are mainly observed. The sixfold deprotonated, trinuclear complex  $[\text{Gd}_3(\text{Py-TACI})\text{H}_6]^{3+}$  is the dominant species in both investigated systems. The corresponding formation constant is  $\log \beta = -21.15(3)$  at  $T = 25^\circ\text{C}$  and  $\mu = 0.1\text{ M}$ .

## Kapitel I: Einleitung

### 1. Der Ligand taci

#### 1.1 Eigenschaften des Liganden taci

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Verbindungen leiten sich vom Liganden taci (= 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inosit) ab, der der Klasse der Polyamino-Polyalkohole angehört, die sowohl Stickstoff- als auch Sauerstoffatome als Donorgruppen enthalten. Das mit dem Streptomycin verwandte taci wurde erstmals von *Quadbeck* und *Röhm* im Jahre 1954 dargestellt.<sup>1</sup> Die *all-cis* Konfiguration wurde 1966 von *Lichtenthaler* und Mitarbeitern mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt.<sup>2</sup> Trotz der bemerkenswerten Struktur, Cyclohexanderivate mit einer stabilen *syn*-1,3,5-triaxialen Anordnung der Substituenten sind selten, wurde bis 1990 über keine weiteren Untersuchungen dieser Verbindung berichtet.<sup>3</sup> Dies ist hauptsächlich auf die langwierige und gefährliche Darstellungsmethode zurückzuführen, in der die explosiven Trinitroso- und Trinitrophloroglucinole als Zwischenprodukte isoliert werden mussten. Im Jahre 1992 entwickelten *Hegetschweiler* und Mitarbeiter einen neuen Syntheseweg von taci. Ausgehend von Phloroglucin, welches durch Azokopplung mit 4-Diazobenzolsulfonsäure zu Trinitrium-tris-(p-sulfonatophenylazo)-phloroglucinol umgesetzt wurde, konnte taci durch anschließende Hydrierung in wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels eines Pt/Rh-Katalysators nach *Nishimura* auf sicherem Wege hergestellt werden (vgl. Abb. 1).<sup>4</sup>

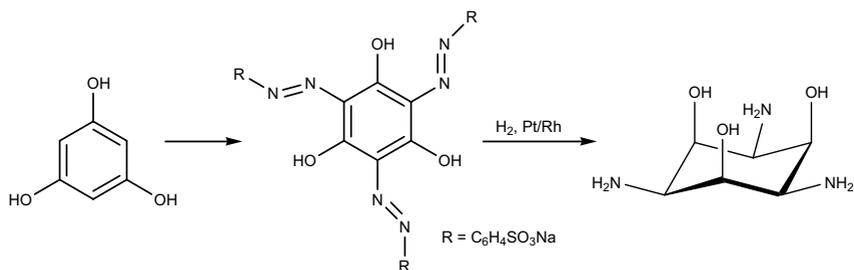


Abb. 1. Darstellung des Liganden taci.

Der Ligand *taci* stellt angesichts seiner zahlreichen Donorgruppen einen sehr vielseitigen Liganden dar. Die Starrheit des Cyclohexangerüsts erlaubt ausschließlich eine tridentate, faciale Koordination an ein gegebenes Metallzentrum. Die Besonderheit des Liganden *taci* im Vergleich zu den strukturverwandten Verbindungen 1,3,5-Triaminocyclohexan (*tach*) und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan liegt in der Vororientierung der Donoratome (vgl. Abb. 2). So steht bei *taci* unabhängig von der Lage des Konformationsgleichgewichts des Cyclohexanringes stets eine der beiden Donorsätze in axialer Position (vgl. Abb. 3). Bei 1,3,5-Triaminocyclohexan (*tach*) und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan muss zuerst ein Umklappen des Cyclohexanringes erfolgen, um eine faciale Koordination an ein bestimmtes Metallzentrum zu ermöglichen, da bei beiden Verbindungen das Konformer mit den Donoratomen in äquatorialer Position energetisch bevorzugt ist.<sup>5</sup>

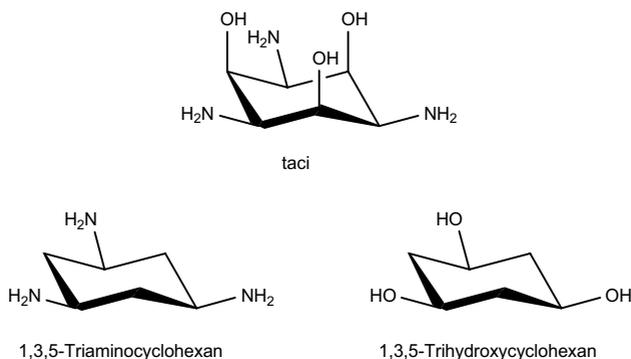


Abb. 2. Der Ligand *taci* und die strukturverwandten Cyclohexanderivate 1,3,5-Triaminocyclohexan (*tach*) und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan.

Durch NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Konformationsgleichgewicht von *taci* auf der Seite des Konformes mit triaxialen Hydroxygruppen liegt. Im Vergleich zu den beiden strukturverwandten Verbindungen ist die Energiebarriere zur Konformationsumkehr eher gering, was sich letztlich auch in der Stabilität der entsprechenden Komplexverbindungen widerspiegelt (vgl.  $\log \beta_{110} \text{Ni}(\text{tach}) = 10.30$ ;  $\log \beta_{120} \text{Ni}(\text{tach})_2 = 16.49$ ;  $\log \beta_{110} \text{Ni}(\text{taci}) = 12.37$ ;  $\log \beta_{120} \text{Ni}(\text{taci})_2 = 20.94$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ ).<sup>6,7</sup>

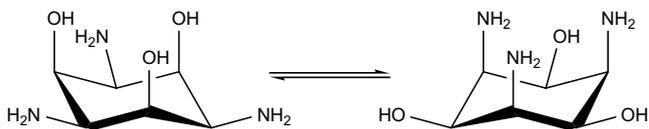


Abb. 3. Konformationsgleichgewicht von 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inosit.

Der Ligand *taci* verfügt darüber hinaus über zwei verschiedene Donorsätze, die beide im Sinne des empirischen HSAB-Prinzips nach Pearson als harte Donoren bzw. Lewisbasen bezeichnet werden. Die Hydroxyfunktion gilt im Vergleich zur Aminfunktion als der härtere Donor.<sup>8</sup> Folglich binden weichere Metallzentren bevorzugt über die Aminfunktionen, wohingegen härtere Metallionen eher über die Alkoholfunktionen koordinieren.

Im Hinblick auf die Komplexbildung spielt die Basizität der Donorgruppen ebenfalls eine entscheidende Rolle. In Bezug auf die absolute Stabilität bilden basischere Liganden auch die stabileren Komplexe.<sup>9</sup> Die tatsächliche oder auch konditionelle Stabilität kann jedoch unter bestimmten Bedingungen variieren.<sup>10</sup> Polyole sind schwache Säuren ( $pK_s > 12$ ) und die Wechselwirkung von aliphatischen oder alizyklischen, gesättigten Polyalkoholen mit Metallkationen ist in der Regel schwach ausgeprägt, so dass keine signifikante Komplexbildung in wässriger Lösung zu beobachten ist. Deprotonierte Polyalkohole sind dagegen stärkere Basen als Polyamine und stellen vergleichbar starke und effiziente Komplexbildner dar. Jedoch muss zur Komplexbildung zusätzlich die Protonierung als Konkurrenzreaktion betrachtet werden. Die geringere Basizität der Aminfunktionen im Vergleich zu den Alkoxogruppen erlaubt bereits eine Komplexbildung bei niedrigeren pH-Werten. Im Gegensatz zu den Aminogruppen stellen die Alkoxogruppen aufgrund ihrer hohen Basizität und der damit verbundenen hohen Affinität zu Protonen unter sauren Bedingungen schlechte Komplexbildner dar. Im basischen pH-Bereich hingegen, bilden Polyalkohol-liganden in der Regel sehr stabile Komplexe, welche jedoch bei Erniedrigung des pH-Wertes unter Protonierung der Alkoxofunktionen zerfallen.<sup>11</sup>

Der Ligand *taci* verfügt nicht nur über die Eigenschaften von Polyaminen und Polyalkoholen. Das Vorhandensein beider funktioneller Gruppen in einem Molekül eröffnet weitere Möglichkeiten, die für zwei individuelle Liganden nicht realisierbar sind. Die Aminogruppen können als interne Basen agieren und somit die Koordination über die deprotonierten Sauerstoffdonoren unter intramolekularem Protonentransfer erleichtern.

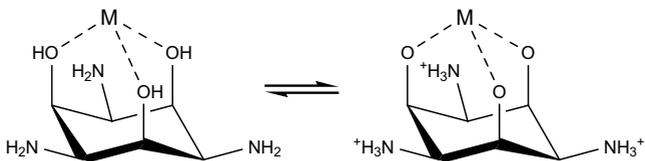
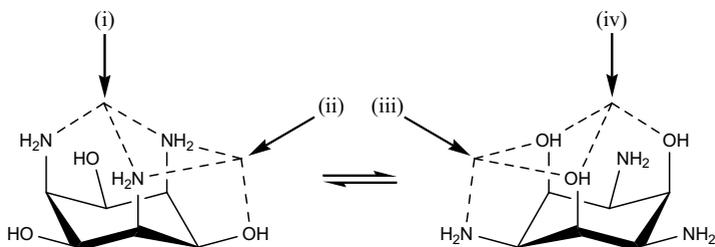


Abb. 4. Interner Protonentransfer bei der Koordination über die Hydroxygruppen.

Dabei entsteht eine zwitterionische Form des Komplexes. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, ist die Lage dieses Gleichgewichts im Gegensatz zu einem reinen Polyolliganden unabhängig von der Protonenkonzentration und die Bildung der deprotonierten Sauerstoffdonoren erfolgt ohne die Zugabe einer externen Base. Der Protonierungsgrad und die damit verbundene Gesamtladung des Komplexes kann folglich über einen weiten pH-Bereich variiert werden, ohne die Koordinationssphäre um das Zentralion maßgeblich zu beeinflussen.

Eine Deprotonierung der Hydroxyfunktionen ist bei dem freien Liganden nicht zu beobachten. Die Koordination eines harten, hochgeladenen Metallkations erhöht die Acidität der Hydroxyfunktionen erst so weit, dass eine Deprotonierung erfolgen kann.

Abb. 5. Verschiedene Koordinationsmodi von *taci*.

Der Ligand *taci* verfügt über vier unterschiedliche Koordinationsmodi zur Metallbindung (vgl. Abb. 5). Die adamantan-ähnlichen Modi (i) und (iv) entsprechen der bereits erwähnten Komplexbildung eines reinen Polyamins und des entsprechenden Polyols, während die Modi (ii) und (iii) eine sogenannte „side-on“ Koordination mit einem gemischten N–O Donorensatz darstellen. Anhand von Molecular Mechanics Berechnungen konnte gezeigt werden, dass sich die vier Koordinationsmodi des Liganden *taci* in ihren sterischen Anforderungen an ein bestimmtes Metallzentrum unterscheiden. Kleinere Kationen werden bevorzugt über die symmetrischen adamantan-ähnlichen Modi (i) und (iv) gebunden, während größere Kationen über die unsymmetrischen Modi (ii) und (iii) koordinieren.<sup>12</sup>

Alle Koordinationsmodi sind ausschließlich auf eine faciale Koordination beschränkt, was entscheidenden Einfluss auf die Selektivität des Liganden nimmt. So zeigen z.B. tridentate Liganden mit einer tripodalen Anordnung der Donoratome und einem starren Ligandgerüst wie *taci* und *tmca* (= *all-cis-2,4,6*-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin) eine vergleichsweise geringe Affinität gegenüber  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Dieses Kation bevorzugt aufgrund der  $d^9$ -Elektronenkonfiguration und der damit verbundenen Jahn-Teller-Verzerrung eine tetragonal verzerrte 4+2 Koordination, so dass man bei diesen Liganden sogar eine Umkehr der Irving-Williams Reihe beobachtet und die entsprechenden  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe eine höhere Stabilität als die entsprechenden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe besitzen (vgl. Abb. 6 und Tab. 1). Die Komplexstabilitäten von 1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan (*tame*), der ebenfalls eine tripodale Koordinationsgeometrie aufweist und facial an ein Metallzentrum koordiniert, folgen der Irving-Williams-Reihe. Die Stabilität des entsprechenden Kupferkomplexes fällt jedoch im Vergleich zu Liganden mit flexiblerem Ligandgerüst, wie z.B.  $[\text{9}]ane\text{N}3$ , weitaus geringer aus.

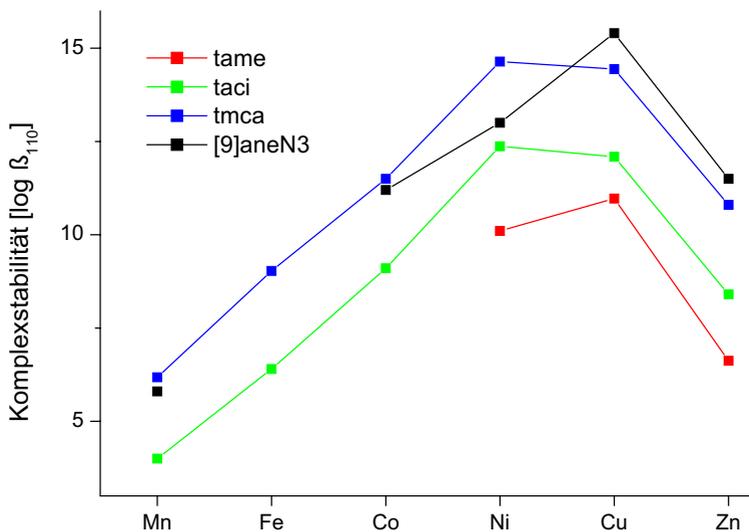


Abb. 6. Verlauf der Komplexstabilitäten der 1:1-Komplexe von *tame*,  $[\text{9}]ane\text{N}3$ , *taci* und *tmca* mit verschiedenen Metallen zur Verdeutlichung der Irving-Williams-Reihe.

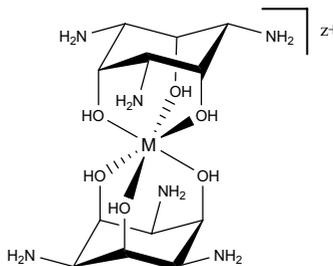
Tab. 1. Vergleich verschiedener Komplexstabilitäten der 1:1-Komplexe von tame, taci und tmca bei T = 25 °C und  $\mu = 0.1$  M.

Metall	$\log \beta_{110}(\text{tame})^{[a],[b]}$	$\log \beta_{110}([\text{9}]jane\text{N}3)^{[a],[b]}$	$\log \beta_{110}(\text{taci})^{[a],[c],[d]}$	$\log \beta_{110}(\text{tmca})^{[a],[b]}$
$\text{Mn}^{2+}$	–	5.8	4.0	6.18
$\text{Fe}^{2+}$	–	–	6.40	9.03
$\text{Co}^{2+}$	–	11.2	9.10	11.50
$\text{Ni}^{2+}$	10.10	13.0	12.37	14.64
$\text{Cu}^{2+}$	10.97	15.4	12.09	14.44
$\text{Zn}^{2+}$	6.62	11.5	8.40	10.80

[a]  $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{M}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ ; [b] aus Ref. 13; [c] aus Ref. 14. [d] aus Ref. 83.

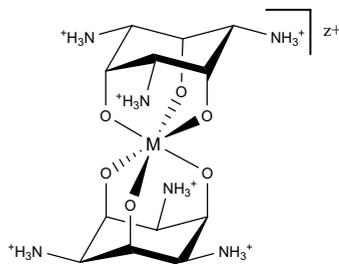
Die Komplexbildung des Liganden taci wurde weitestgehend untersucht und Kristallstrukturanalysen von über 30 unterschiedlichen Elementen durchgeführt.<sup>11</sup> Es werden sowohl mononukleare 1:1 Komplexe unter Koordination eines Liganden als auch 1:2 Komplexe mit zwei koordinierten taci-Einheiten gebildet. Die Komplexbildung kann unter Berücksichtigung der unterschiedlichen sterischen Anforderungen der vier Koordinationsmodi, der Ladung des entsprechenden Metallkations  $\text{M}^{z+}$  und dessen Affinität zu N- bzw. O-Donoren in fünf Kategorien unterteilt werden.<sup>15</sup>

- 1) Die Metallkationen der 1. und 2. Hauptgruppe mit Ausnahme des  $\text{Be}^{2+}$  mit der Ladung  $z \leq 2$  und einer  $d^0$ -Elektronenkonfiguration bilden mononukleare Bis-Komplexe von geringer Stabilität des Typs (iv). Taci verhält sich dabei wie ein Polyalkohol. Aufgrund der geringen Acidität der Metallkationen erfolgt keine

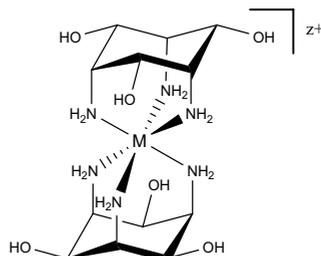


Deprotonierung der koordinierten Hydroxygruppen bzw. ein Protonentransfer von den Hydroxygruppen zu den Aminfunktionen. Beispiele:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ . Die schwereren Elemente  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  besitzen höhere Koordinationszahlen. Hier werden die zusätzlichen Stellen von  $\text{H}_2\text{O}$  oder Gegenionen eingenommen.

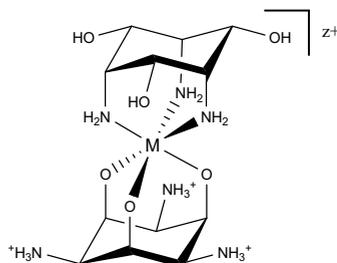
- 2) Kleine Metallkationen mit der Ladung  $z \geq 3$  und einer  $d^0$ - oder  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration bilden ausschließlich oktaedrische bis-Komplexe des Typs (iv) von hoher Stabilität (vgl. Abb. 5). Die Hydroxygruppen sind aufgrund der hohen Ladung der Metallionen deprotoniert und der Komplex liegt in der zwitterionischen Form vor. Beispiele:  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  und  $Ge^{4+}$ .



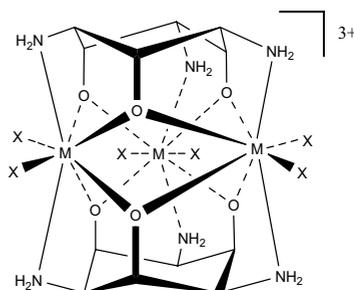
- 3) Die zweiwertigen Übergangsmetallkationen bilden oktaedrische bis-Komplexe des Typs (i), in denen *taci* als einfaches Triamin fungiert und die Stabilitäten im wässrigen Medium mit Komplexen einfacher Triamine vergleichbar sind. Beispiele:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$ .



- 4) Einige dreiwertige Übergangsmetallionen und kleine dreiwertige Metallionen mit einer  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration ergeben mononukleare bis-Komplexe, in denen ein Ligand über die N-Donoren nach Typ (i) und der zweite Ligand über die O-Donoren nach Typ (iv) koordiniert, wobei der sauerstoffgebundene Ligand in einer zwitterionischen Form vorliegt. Beispiele:  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ .



- 5) Große und ausreichend harte, dreiwertige Metallionen bilden trinukleare bis-Komplexe der Zusammensetzung  $[M_3(taci)_2H_6]^{3+}$ , in denen alle drei Koordinationsstellen des Typs (iii) eines Ligandmoleküls besetzt werden. Jedes einzelne Metallion bindet an zwei deprotonierte Hydroxy- und eine Aminogruppe eines Liganden. Beispiele:  $Bi^{3+}$  und die Lanthanoide.



Die Koordinationssphäre der Lanthanoide wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  oder entsprechende Gegenionen komplettiert.

Die Wechselwirkungen des Liganden *taci* mit unterschiedlichen Metallzentren können wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) Der Ligand koordiniert über die Aminogruppen und fungiert als reines Polyamin mit vergleichbaren Komplexstabilitäten. Die Hydroxyfunktionen sind an der Komplexbildung nicht beteiligt, erhöhen aber zusätzlich die Hydrophilie.
- (2) *taci* koordiniert über die Hydroxygruppen. Je nach Härte und Ladung des entsprechenden Metallkations findet eine Deprotonierung der Hydroxygruppen statt. Die deprotonierten Komplexe besitzen aufgrund des intramolekularen Protonentransfers zu den Aminogruppen eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu einfachen Polyalkoholen.
- (3) Es liegt eine gemischte N-O Koordination des Typs (ii) bzw. (iii) vor, in der die Sauerstoffdonoren als Alkoholat oder Alkohol fungieren.

Darüber hinaus sind weitere Komplexverbindungen von *taci* bekannt, die nicht in das obige Schema eingeordnet werden können. Die kleine und starke Lewisäure  $\text{Be}^{\text{II}}$ , welche ausschließlich eine tetraedrische Koordinationsgeometrie bevorzugt, bildet mit *taci* einen trinuklearen Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Be}_3(\text{taci})_3]^{6+}$ . Die drei Metallzentren werden ausschließlich über die Sauerstoffdonoren der drei Liganden koordiniert und die Liganden liegen in der zwitterionischen Form vor. Die tetraedrische Koordinationsumgebung des  $\text{Be}^{\text{II}}$  wird durch einen O-Donor komplettiert, der eine Brücke zu einem benachbarten Metallkation ausbildet.<sup>73</sup>

Mit  $\text{Co}^{\text{III}}$  konnten eine Reihe von Komplexen der Koordinationsmodi (i), (ii) und (iii) charakterisiert werden (vgl. Abb. 5), die thermodynamisch nicht dem stabilsten Zustand entsprechen.<sup>14</sup> Der Koordinationstyp (ii) ist im Vergleich zu den verbleibenden Koordinationsmodi eher selten. Neben dem  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex wurde er in zwei Rheniumkomplexen, der Zusammensetzung  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_1\text{taci})]^{16,17}$  bzw.  $[\text{ReO}_3(\text{H}_1\text{taci})]^{17}$ , sowie in einem trinuklearen  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ -Cluster beobachtet.<sup>12</sup>

## 1.2 Derivatisierung des Liganden taci an den O- und N-Donoren

Die Fähigkeit ein bestimmtes Metallkation entweder über die Sauerstoff- oder die Stickstoffatome zu koordinieren sowie die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der vier Koordinationsmodi, machen taci zu einem vielseitigen Liganden und zu einem idealen Grundbaustein für die Entwicklung neuartiger Liganden.

Durch die gezielte Blockierung einzelner Donorgruppen kann die Selektivität des Liganden in Bezug auf bestimmte Metallkationen erhöht werden. Es konnte gezeigt werden, dass das *O*-methylierte Derivat tmca (= *all-cis*-2,4,6-Trimethoxycyclohexan-1,3,5-triamin) eine hohe Affinität gegenüber den späten zweiwertigen Übergangsmetallen, wie z.B. Ni<sup>II</sup> und Zn<sup>II</sup>, besitzt. Die Metallkationen werden in den Komplexen facial über die triaxialen Aminogruppen des Liganden gebunden.<sup>18</sup> Im Vergleich zur Ausgangsverbindung taci sind die entsprechenden Komplexstabilitäten stark erhöht. Der mononukleare [Ni(tmca)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex

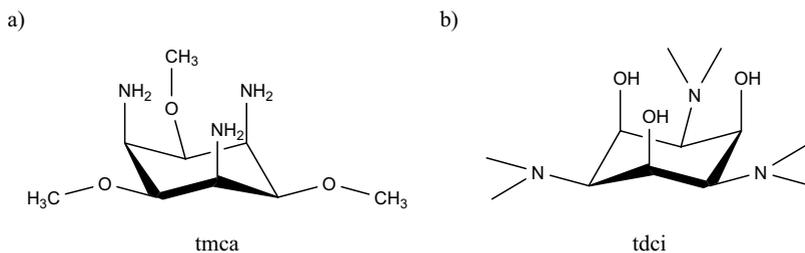


Abb. 7. *N*- und *O*-methylierte Derivate von taci.

besitzt z.B. eine um fünf Größenordnungen erhöhte Stabilität als der entsprechende [Ni(taci)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex ( $\log \beta$  [Ni(tmca)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> = 25.9;  $\log \beta$  [Ni(taci)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> = 20.9 für T = 25°C und  $\mu$  = 0.1 M).<sup>18</sup> Die erhöhte Stabilität der Komplexe mit den späten Übergangsmetallkationen kann zu einem geringen Teil auf die bessere Vororientierung der Stickstoffdonoren zurückgeführt werden. Zusätzlich muss eine günstigere Solvataion des Komplexes in Form eines positiveren Entropieterms in Betracht gezogen werden. Die Koordination eines Metallzentrums über die Methoxygruppen würde zu einer erhöhten sterischen Repulsion und zu einer verminderten Komplexstabilität führen.

Weiterhin lässt sich die Selektivität des Liganden taci durch Alkylierung der Aminfunktionen in Richtung harter und hochgeladener Kationen erhöhen. Das zweifach *N*-methylierte Derivat tdc1 (= 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)-*cis*-inositol) besitzt eine hohe Affinität gegenüber harten oxophilen Metallkationen, wie z.B. Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> ( $\log \beta$  [Al(tdc1)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> = 23.6;  $\log \beta$  [Al(taci)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> = 18.8 für T = 25°C und  $\mu$  = 0.1 M).<sup>19</sup> Diese oxophilen Metallzentren

koordinieren ausschließlich über die triaxialen O-Donoren. Die Dimethylamino-Gruppen von tdcI verfügen in Analogie zu taci ebenfalls über ein freies nichtbindendes Elektronenpaar, so dass der Ligand sowohl Hydroxy- als auch Alkoxygruppen zur Koordination eines Metallzentrums zur Verfügung stellen kann. Große Metallkationen, die eine hohe Affinität zu O- und N-Donoren besitzen, können auch über die O-N-O Nische gebunden werden. Aufgrund der Alkylierung ist das Konformer mit den drei axialen Dimethylamino-Gruppen durch die intramolekulare Repulsion der sperrigen Reste destabilisiert, so dass der Ligand bevorzugt in der Konformation mit triaxialen Hydroxygruppen vorliegt. Eine Koordination über die tertiären Aminogruppen wäre aus sterischen Gründen und der damit verbundenen Abstoßung der Alkylreste energetisch ungünstig.

Der enorme Zuwachs an Stabilität kann bei tdcI ebenfalls nur beschränkt durch die entsprechende Vororientierung der Donoratome erklärt werden, denn taci liegt im Vergleich zu tdcI ebenfalls als Konformer mit drei triaxialen Hydroxygruppen vor und besitzt somit eine vergleichbare Vororientierung. Zwar ist der Grad der Vororientierung bei tdcI größer als bei taci, da die Sesselinversion aufgrund der sperrigen zweifach methylierten Aminfunktionen stark eingeschränkt ist, jedoch müssen zur Erklärung des außerordentlichen Stabilitätswachses zusätzliche Faktoren, wie z.B. eine günstigere Solvatation der Komplexe in Form eines größeren Entropieterms, in Betracht gezogen werden.

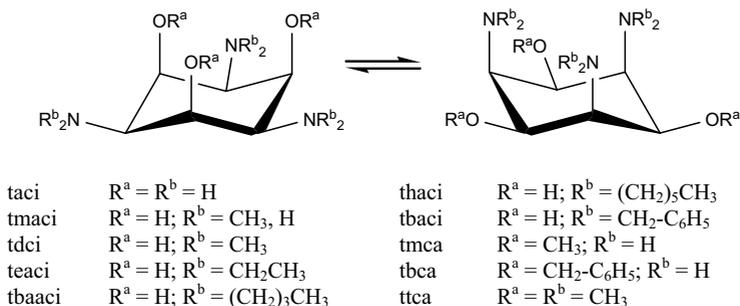


Abb. 8. Übersicht der N- und O-alkylierte Derivate von taci.

Neben den bisher diskutierten Derivaten tmca und tdcI wurde in der Literatur über weitere Modifikationen sowohl an den Sauerstoff- als auch an den Stickstoffatomen des Liganden taci berichtet (Abb. 8). Neben dem einfach N-methylierten Derivat tmaci (= 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(methylamino)-*cis*-inosit)<sup>25</sup>, sind die alkylierten Derivate 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(ethylamino)-*cis*-inosit (teaci), 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(butylamino)-*cis*-inosit (tbaaci), 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(hexylamino)-*cis*-inosit (thaci) und das N-benzylierte Derivat 1,3,5-

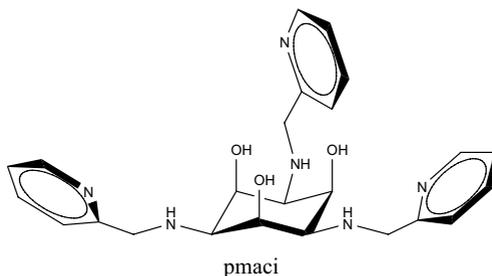
Tridesoxy-1,3,5-tris(benzylamino)-*cis*-inosit (tbaci) in der Literatur bekannt.<sup>20</sup> Die Substitution der Wasserstoffatome durch organische Reste führt zu einer erhöhten Lipophilie der Liganden, welche einen entscheidenden Einfluss auf die komplexchemischen Eigenschaften nimmt. Der unsubstituierte Ligand taci ist ausschließlich in Wasser und zu einem geringen Anteil auch in Methanol löslich, wohingegen sich tdcı in Chloroform und sogar siedendem Hexan löst.<sup>3</sup> Die Löslichkeit der längerkettigen *N*-alkylierten Derivate in Wasser nimmt mit zunehmender Länge der Alkylkette ab. Der Ligand teaci ist noch vollständig in Wasser löslich.<sup>20</sup> Diese Liganden liegen aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten als Konformer mit triaxialen Hydroxygruppen vor. Die Methylgruppen in den Komplexen von tdcı und tmca erzeugen eine hydrophobe Außenfläche, die den hydrophilen Kern im Inneren der Komplexe effektiv abschirmt, wodurch ein zusätzlicher Beitrag zur Komplexstabilität in Form einer günstigeren Solvationsentropie entsteht. Die Derivatisierung der einzelnen Donoren nimmt im Falle der methylierten Derivate keinerlei Einfluss auf die Koordinationssphäre. Die entsprechenden Bindungsverhältnisse (M–O und M–N Bindungsabstände und X–M–X und X–M–C Winkel) sind im Vergleich zu taci nahezu identisch. Mit zunehmender Größe der Substituenten nimmt auch deren sterischer Einfluss immer mehr zu, so dass die Stabilität der trinuklearen Lanthanoid-Komplexe der *N*-alkylierten Derivate der Zusammensetzung  $[\text{Ln}_3\text{L}_2\text{H}_6]^{3+}$  im Vergleich zum unsubstituierten taci vermindert ist (vgl.  $\log \beta[\text{Eu}_3(\text{taci})_2\text{H}_6]^{3+} = -18.5$ ;  $\log \beta[\text{Eu}_3(\text{teaci})_2\text{H}_6]^{3+} = -21.4$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ ).<sup>20, 21</sup> Im Falle des zweifach *N*-methylierten Derivats tdcı beobachtet man hingegen einen Stabilitätswachstum im Vergleich zum korrespondierenden taci-Komplex (vgl.  $\log \beta[\text{Eu}_3(\text{taci})_2\text{H}_6]^{3+} = -18.5$ ;  $\log \beta[\text{Eu}_3(\text{tdci})_2\text{H}_6]^{3+} = -16.8$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ ).<sup>21</sup> Die Synthese der *O*-alkylierten Derivate erwies sich in der Vergangenheit als schwierig, da bei Umsetzungen mit entsprechenden Alkylierungsmitteln bevorzugt die *N*-alkylierten Verbindungen gebildet wurden. Eine Derivatisierung der Hydroxyfunktionen bei Verwendung klassischer organischer Schutzgruppen an den Aminofunktionen konnte nicht durchgeführt werden. Offenbar erzwingen die sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen eine äquatoriale Position der Aminogruppen und folglich eine ungünstige, weniger reaktive, axiale Anordnung der Hydroxyfunktionen.<sup>22</sup> Eine äquatoriale Anordnung der Hydroxygruppen und einen effektiven Schutz der Aminogruppen konnte durch die Verwendung des  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplexes, in dem die beiden Liganden nach Typ (i) über die Stickstoffatome gebunden sind (vgl. Abb. 5), erreicht werden.<sup>18</sup> Die Verwendung des Komplexes als Ausgangsmaterial erlaubte eine fast quantitative und selektive Alkylierung der Hydroxyfunktionen des Liganden taci.

### 1.3 taci – Der Grundbaustein neuartiger multidentater Liganden

#### 1.3.1 Einführung zusätzlicher Donorgruppen

Die große Anzahl an funktionellen Gruppen des Liganden taci lassen nicht nur die gezielte Blockierung einzelner Donorstellen zur Erhöhung der Selektivität oder der Variation der Lipophilie zu, sondern machen ihn ebenso zu einem idealen Grundbaustein zur Entwicklung neuartiger mehrzähliger Liganden. Durch die Einführung von Substituenten, die zusätzliche Donorstellen besitzen, lassen sich so je nach Substitutionsgrad fünf- bzw. sechszählige Liganden, wie z.B. pmaci (= 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(2-pyridylmethylamino)-*cis*-inosit) und thci (= 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris[(2-hydroxybenzyl)amino]-*cis*-inosit<sup>23</sup> darstellen (siehe Abb. 9). Der Ligand pmaci besitzt drei aliphatische, sekundäre Aminfunktionen, drei aliphatische Hydroxygruppen und drei aromatische Pyridinstickstoffatome zur Koordination eines Metallzentrums, wohingegen thci drei phenolische Hydroxygruppen anstelle der aromatischen N-Atome bereitstellt. Die Synthese solcher mehrzähliger Liganden erfolgt durch die reduktive Aminierung von taci mittels Pyridin-2-carb- bzw. Salicylaldehyd.

a)



b)

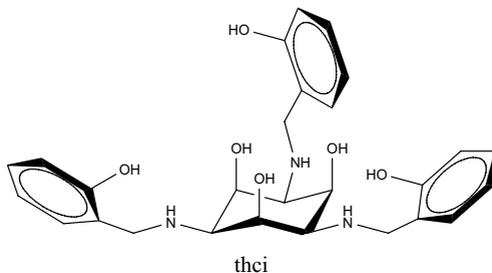


Abb. 9. Einführung zusätzlicher Donorstellen und Erweiterung der Zähnnigkeit durch Derivatisierung am Beispiel der Liganden pmaci und thci.

### 1.3.2 Templatsynthesen

Ein weiterer erfolversprechender Syntheseansatz zur Darstellung neuartiger hexadentater Liganden stellt die Templatsynthese dar, in der zwei taci Moleküle über eine Brücke miteinander verbunden werden. Die Koordination des Liganden an ein Metallzentrum (hier:  $\text{Co}^{\text{III}}$ ) sorgt, vergleichbar zum  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex, für eine optimale Vororientierung der zu verbrückenden Donorgruppen. Der Syntheseansatz geht auf Ergebnisse von *Sargeson* zurück, der durch Kondensation eines  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Amin-Komplexes mit Formaldehyd unter basischen Bedingungen und anschließender Verbrückungsreaktion einen entsprechenden „cage“-Komplex (cage, engl. = Käfig) darstellen konnte.<sup>24</sup> Das verbrückende Reagens ist üblicherweise eine schwache, dreibasige Verbindung, wie z.B.  $\text{NH}_3$  oder Nitromethan. Für die entsprechende Templatsynthese im Falle von taci dienten die beiden Hexaamin-Komplexe  $[\text{Co}(\text{taci})_2]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{tmca})_2]^{3+}$  als Ausgangssubstanzen, welche durch Zugabe von Triethylamin und Paraformaldehyd leicht in die Hexaimin-Derivate umgewandelt werden konnten (vgl. Abb. 10).<sup>25</sup> Die Umsetzung der beiden Hexaimin-Komplexe mit Natriumborhydrid führt zu einer sofortigen Reduktion der  $\text{C}=\text{N}$  Doppelbindungen und des  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Nach gleichzeitiger Zersetzung der labilen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe konnten die beiden einfach *N*-methylierten Derivate *ttca* und *tmaci* erhalten werden.

Interessanter ist die Umsetzung des  $[\text{Co-hmi}-(\text{taci})_2]^{3+}$ -Komplexes (hmi = Hexamethylenimin) mit entsprechenden Nukleophilen, um die beiden taci-Einheiten miteinander zu verbrücken. Die Umsetzung der Imingruppen des  $[\text{Co-hmi}-(\text{taci})_2]^{3+}$ -Komplexes mit Nitromethan und Triethylamin als Base in Acetonitril führt zum makrozyklischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex  $[\text{Co}(\text{hebdoc})]^+$  (vgl. Abb. 10). Die Reaktion mit einem Formaldehyd/Acetaldehyd-Gemisch mit anschließender Hydrolyse der exozyklischen und Reduktion der endozyklischen Imine mit Natriumborhydrid, liefert nach Reoxidation des entstehenden  $\text{Co}^{\text{II}}$  durch Luftsauerstoff den  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{abuca})]^{3+}$ -Komplex (vgl. Abb. 10). Die Demetallierung der beiden Komplexverbindungen als auch die Isolierung der reinen macrocyclischen Liganden wurde bis dato jedoch nicht durchgeführt. In neuester Zeit wurde über weitere Kondensationsreaktionen des Hexamethylen-Imin-Komplexes  $[\text{Co-hmi}-(\text{taci})_2]^{3+}$  mit Ammoniak, Anilin und Cyanid in der Literatur berichtet.<sup>26</sup>

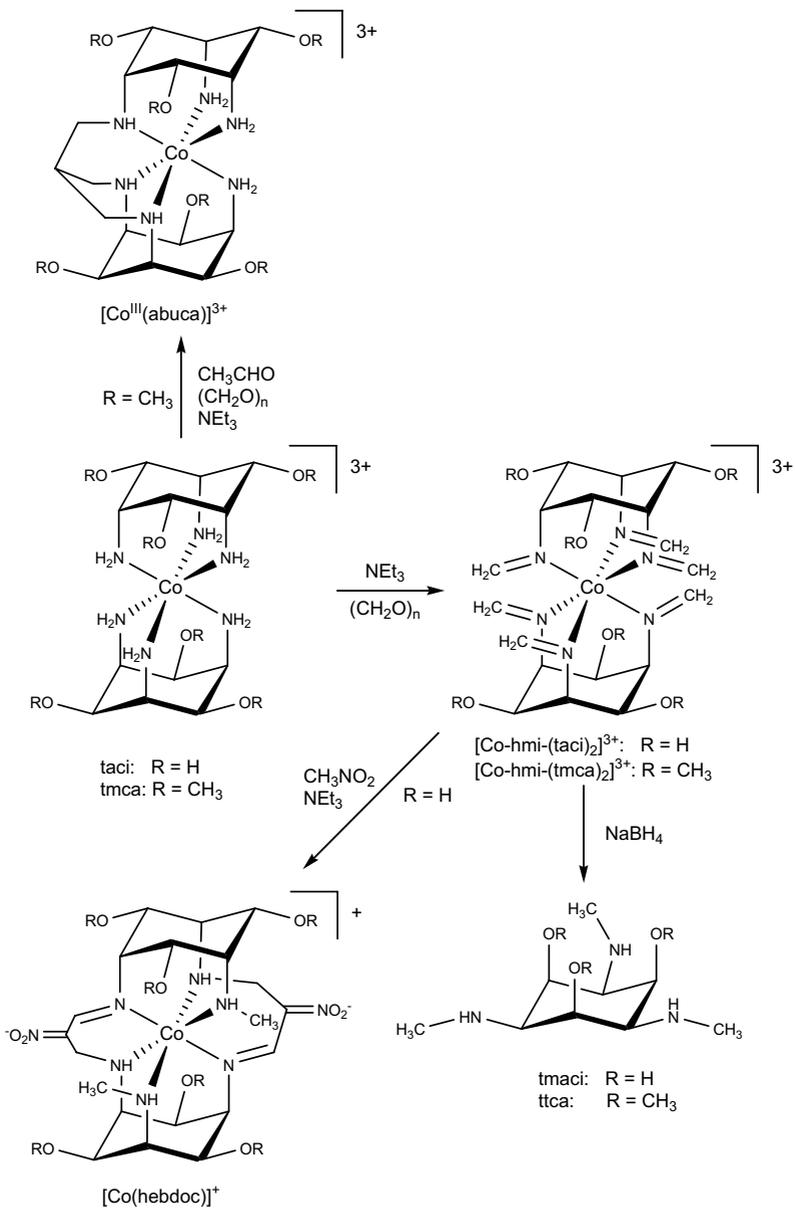


Abb. 10. Templatsynthese neuartiger hexadentater tacine-Derivate.

## 2. Anwendungsbeispiele

### 2.1 Zink- und Kupferkomplexe des Liganden *taci* als DNA-Spaltungsreagenz

Phosphodiester wurden von der Natur als Bausteine für das strukturelle Rückgrat der Nucleinsäuren gewählt, um die genetische Information zu schützen. Der Grund für diese Wahl liegt offensichtlich in der extrem hohen Stabilität der P–O-Bindung gegenüber einer hydrolytischen Spaltung. In Wasser bei  $\text{pH} = 7$  und  $T = 25^\circ\text{C}$  beträgt die geschätzte Halbwertszeit der RNA 110 Jahre und die der DNA zwischen 10–100 Milliarden Jahren.<sup>27</sup> Natürliche Nucleasen können dagegen die DNA innerhalb von wenigen Sekunden hydrolytisch spalten. Es besteht daher seit einiger Zeit ein reges Interesse, künstliche Reagenzien zur effektiven Spaltung von DNA zu entwickeln, die analog zu den natürlich vorkommenden Metalloenzymen auf Metallkomplexen basieren. Die Untersuchungen von *Mancin* über die katalytischen Effekte von  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplexen mit Polyaminliganden bei der Hydrolyse aktivierter Phosphodiester zeigten, dass tridentate Liganden mit einer facialen Koordinationsgeometrie, darunter auch der Ligand *taci*, reaktiver sind als andere tridentate oder tetradentate Liganden.<sup>28</sup> Weitere Untersuchungen von *Mancin* und Mitarbeitern zeigten, dass der mononukleare  $[\text{Cu}(\text{taci})]^{2+}$ -Komplex in Abwesenheit eines Cofaktors, einer der effizientesten Katalysatoren zur Spaltung von Plasmid-DNA ist.<sup>29</sup> Weiterhin beinhalten zahlreiche natürlich vorkommende Enzyme, welche die hydrolytische bzw. nukleophile Spaltung von Phosphateestern und Nucleinsäuren katalysieren, in ihren aktiven Zentren zwei oder mehrere Metallkationen. Daher wurde versucht, die Effektivität der Spaltungsreagenzien durch die Verwendung von dinuklearen  $\text{Zn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen mit Liganden mit *taci*-Grundgerüst zu erhöhen. In der Literatur wurde in neuester Zeit über Untersuchungen an homo- und heterodinuklearen  $\text{Zn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen von *taci* zur Spaltung von Phosphodiestern berichtet, welche erhöhte Umsatzraten zeigten.<sup>30</sup> In der Arbeitsgruppe von *Mancin* wurden zwei *taci* Moleküle über eine *N*-gebundene 1,3- bzw. 1,4-Xylylbrücke miteinander verknüpft und auf ihre Spaltungsreaktivität untersucht.<sup>31</sup> Die dinuklearen Komplexe des Kupfers zeigten aufgrund der Bildung von intramolekularen  $\mu$ -Hydroxobridgen keinerlei Aktivität, wohingegen die dinuklearen Zinkkomplexe eine höhere Aktivität als der mononukleare  $[\text{Zn}(\text{taci})]^{2+}$ -Komplex aufwiesen. Diese Ergebnisse machen die in dieser Arbeit untersuchten Liganden, insbesondere den Liganden Bis-TACI und dessen dinuklearen Komplexe mit  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , zu interessanten Kandidaten für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der hydrolytischen DNA-Spaltung.

## 2.2 Gadoliniumkomplexe als Kontrastmittel in der MRI

In der Magnetresonanztomographie (MRT) oder auch MRI (magnetic resonance imaging) werden die Kerne der Wasserstoffatome zur Bildgewinnung verwendet, wobei sich körperliches Gewebe, das größere Mengen an Wasser enthält, besonders gut zur Bildgebung eignet. Zur Kontraststeigerung werden Komplexe paramagnetischer Metallkationen, wie z.B.  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Gd}^{3+}$ , eingesetzt. Der kontraststeigernde Effekt geht auf eine beschleunigte Relaxation der an den paramagnetischen Metallzentren gebundenen Protonen von Wassermolekülen zurück. Die Wasseraustauschgeschwindigkeit der entsprechenden Komplexe stellt folglich ein wichtiges Kriterium dar. Aufgrund der Toxizität des freien Gadoliniums muss dieses in Form von Komplexverbindungen appliziert werden, die unter physiologischen Bedingungen stabil sind. Die zur Zeit bekanntesten Vertreter sind  $\text{Gd}^{\text{III}}$ -Komplexe mit Polyamino-Polycarboxylaten wie z.B. Diethyltrinitrilolpentaacetat (DTPA) oder 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-tetraacetat (DOTA).

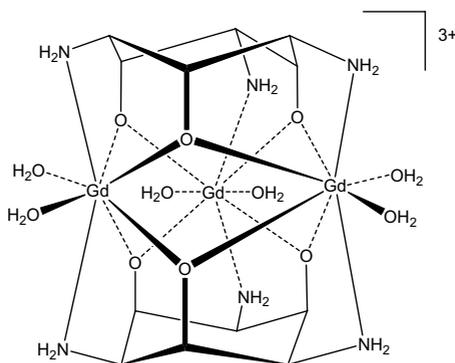


Abb. 11. Trinuklearer Gd-Komplex des Liganden taci.

Der in unserer Forschungsgruppe entwickelte trinukleare  $[\text{Gd}_3\text{H}_6(\text{taci})_2]^{3+}$ -Komplex, stellt aufgrund seiner kompakten Struktur, dem hohen Grad an Paramagnetismus, hervorgerufen durch die drei  $\text{Gd}^{\text{III}}$ -Zentren, und den sechs gebundenen Wassermolekülen eine interessante Verbindung im Hinblick auf die Anwendung als Kontrastmittel dar (vgl. Abb. 11).<sup>32,33</sup> Eine mögliche Anwendung des Komplexes scheiterte jedoch an der zu geringen Komplexstabilität unter physiologischen Bedingungen. Durch die gezielte Einführung einer Brücke zwischen den beiden taci-Einheiten sollte die Stabilität des Komplexes ausreichend erhöht werden können.

### 3. Zielsetzung dieser Arbeit

In den vorangegangenen Abschnitten wurde über zahlreiche Modifikationen am Grundkörper *taci* berichtet. Neben der Blockierung einzelner Donorgruppen, die Einfluss auf die komplexbildenden Eigenschaften von *taci* nimmt, wurden auch zusätzliche Donoratome durch die Wahl verschiedenster Substituenten erfolgreich eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte durch die selektive Verbrückung zweier *taci*-Einheiten über eine Aminfunktion neuartige, multidentate Liganden dargestellt werden. Eine Aufgabe bestand in der Entwicklung eines geeigneten Syntheseweges, der eine selektive Verknüpfung auf gutem Wege ermöglichen sollte. Angesichts der insgesamt sechs funktionellen Gruppen des Grundkörpers *taci* lag die Herausforderung in der Entwicklung einer geeigneten Schutzgruppentechnik, um letztlich eine Ausgangsverbindung zu erhalten, in der ausschließlich eine Aminfunktion für die nachfolgende Umsetzung zur Verfügung stand. Im Rahmen dieser Arbeit konnten insgesamt zwei *N*-verbrückte Derivate Bis-TACI und Py-TACI synthetisiert werden, die in den anschließenden Kapiteln vorgestellt werden. Angesichts der erhaltenen Ergebnisse sollte eine zweite, alternative Syntheseroute entwickelt werden, um eine weitere Ausgangsverbindung zur selektiven Verbrückung zu erhalten. Idealerweise sollte diese ebenfalls eine freie Aminfunktion besitzen und eine bessere Löslichkeit in organischen Lösemitteln besitzen, um die synthetischen Möglichkeiten zur Verbrückung zu erweitern.

Neben der Bestimmung der  $pK_s$ -Werte sollte das Konformationsverhalten der beiden Liganden Bis-TACI und Py-TACI im Festkörper sowie in Lösung mittels NMR-Spektroskopie studiert werden. Nach erfolgreicher Darstellung sollte eine eingehende Untersuchung der komplexbildenden Eigenschaften der beiden Derivate erfolgen. Aufgrund der vergleichbar niedrigen Ligandaustauschgeschwindigkeit des  $Cu^{II}$ -Kations, welches eine Bestimmung der Komplexbildungsgleichgewichte mittels kontinuierlicher Titrations erlaubt, und der Möglichkeit zur Überprüfung der potentiometrischen Daten durch die Spektrophotometrie, sollte im Falle von Bis-TACI zu Beginn die Komplexbildung mit divalentem Kupfer untersucht werden. Angesichts der Komplexität des entsprechenden Systems sollte im Anschluss eine Variation des Metall-Ligand-Verhältnisses und der Konzentrationsbereiche bei den potentiometrischen Bestimmungen durchgeführt werden, um eine breite Basis an experimentellen Daten zu schaffen. Dieses Verfahren sollte im Anschluss auch bei den potentiometrischen Untersuchungen der Komplexbildung von Bis-TACI mit den

zweiwertigen Metallen Zink, Cadmium und Mangan angewendet werden. Bei  $Zn^{II}$  sollte neben der Bestimmung der Komplexbildungsgleichgewichte durch potentiometrische pH-Titrations eine parallele Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie erfolgen, um Einblicke in die Struktur der gebildeten Komplexe zu erhalten. Zusätzlich sollte die Koordinationsgeometrie der Komplexe mit verschiedenen Haupt- und Nebengruppenmetallkationen anhand von Kristallstrukturdaten untersucht werden. Aufgrund der kinetischen Stabilität und der magnetischen Eigenschaften sollte der entsprechende  $Co^{III}$ -Komplex mit Bis-TACI dargestellt werden und neben der Untersuchung seiner Struktur im Festkörper und in Lösung dessen Redoxverhalten unter Verwendung von Cyclovoltammetrie untersucht werden. Eine Untersuchung der Redoxprozesse sollte ebenfalls für das entsprechende  $Ni^{II}$ - und  $Mn^{II}$ -System erfolgen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Darstellung eines geeigneten Liganden, der durch die Einführung einer genügend großen Brücke und einem zusätzlichen Donoratom, die Stabilität des trinuklearen Gadolinium-Komplexes des Liganden *taci* (vgl. Abb. 11) ausreichend erhöhen sollte, um eine Anwendung des entsprechenden Komplexes als Kontrastmittel in der MRI zu ermöglichen. Der Ligand Py-TACI erfüllt aufgrund der eingeführten Dimethylpyridin-Brücke diese Voraussetzungen. Um erste Erkenntnisse über dessen Koordinationseigenschaften zu erhalten, sollte zu Beginn die Komplexbildung mit divalentem Kupfer mittels Potentiometrie und Spektrophotometrie untersucht werden. Im Anschluß sollte die Komplexbildung mit  $Gd^{III}$  bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen durch potentiometrische pH-Titrations untersucht und die entsprechenden Stabilitätskonstanten bestimmt werden.

## Kapitel II: Resultate und Diskussion

## 1. Synthese der beiden Liganden Bis-TACI und Py-TACI

## 1.1 Syntheschema

In dieser Arbeit konnten die beiden multidentaten Derivate Bis-TACI (= 2,4-Diamino-6-({2-[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino]ethyl}-amino)-1,3,5-cyclohexantriol), ein Derivat in dem beide tacI-Einheiten über eine Ethenylbrücke selektiv miteinander verknüpft sind, und Py-TACI (= 2,4-Diamino-6-{{6-{{[(3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)-amino]methyl-2-pyridinyl)methyl]amino}-1,3,5-cyclohexantriol}, in dem eine 2,6-Dimethylpyridingruppe als Brücke dient, in einer fünfstufigen Synthese dargestellt werden.

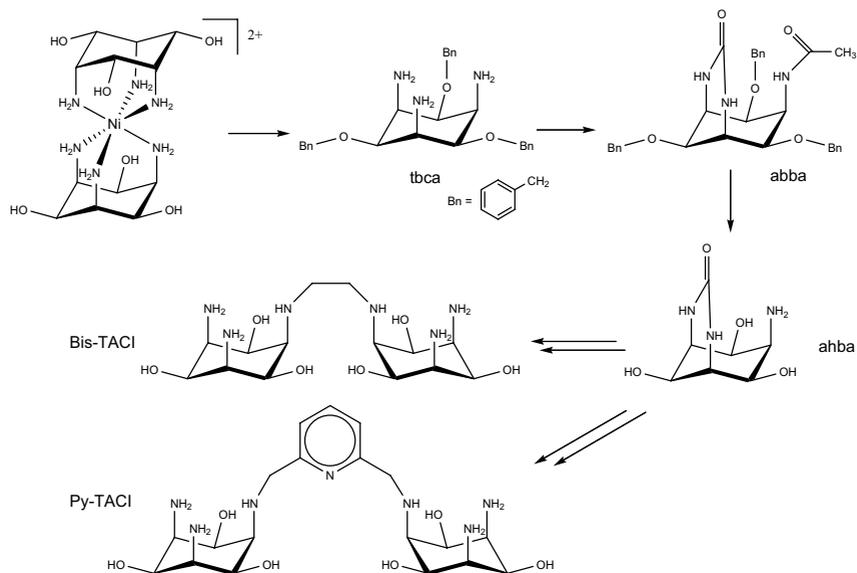


Abb. 12. Fünfstufige Synthese der Liganden Bis-TACI und Py-TACI.

Die selektive Verbrückung zweier tacI-Einheiten über die Aminfunktion stellt aufgrund der großen Anzahl an funktionellen Gruppen des Liganden tacI eine hohe Anforderung an die Synthese.<sup>11</sup> Die Wahl einer geeigneten Schutzgruppentechnik erlaubte es eine Ausgangsverbindung zu synthetisieren (abba), in der ausschließlich eine Aminfunktion für die Verbrückungsreaktion mit den entsprechenden Reaktionspartnern zur Verfügung steht. Die

Löslichkeit von taci ist auf Wasser und Methanol beschränkt, so dass die Möglichkeiten der organischen Umsetzungen stark dezimiert sind.<sup>3</sup> Folglich musste während des Synthesewegs auch die Lipophilie erhöht werden. Das Ausgangsmaterial aller in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen ist der  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex. Die Synthese von taci ist literaturbekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.<sup>4</sup>

Wie bereits in Kapitel I Abschnitt 2.1 angesprochen, wurde in der Forschungsgruppe von Mancin nahezu zeitgleich an einer Synthese neuartiger hexadentater Liganden basierend auf dem Liganden taci gearbeitet.<sup>31</sup> Die Darstellung verläuft über das zweifach *N*-BOC geschützte taci-Derivat, welches durch Umsetzung mit 1,3- und 1,4-Dibromxylen und anschließender Entfernung der Schutzgruppen, zu den zwei neuartigen Liganden DTMX und DTPX umgesetzt wurde (vgl. Abb. 13). Die Herausforderung dieses Syntheseweges bestand in der Synthese der zweifach *N*-BOC geschützten Verbindung, denn normalerweise resultiert die Umsetzung von taci mit nur einem Äquivalent  $(\text{BOC})_2\text{O}$  in dem dreifach geschützten Produkt. Durch extrem langsame Zugabe von  $(\text{BOC})_2\text{O}$  (24 h) zu einer stark verdünnten methanolischen Lösung von taci (1-2 mM) bei tiefer Temperatur, konnte das zweifach geschützte Derivat in moderaten Ausbeuten hergestellt werden.

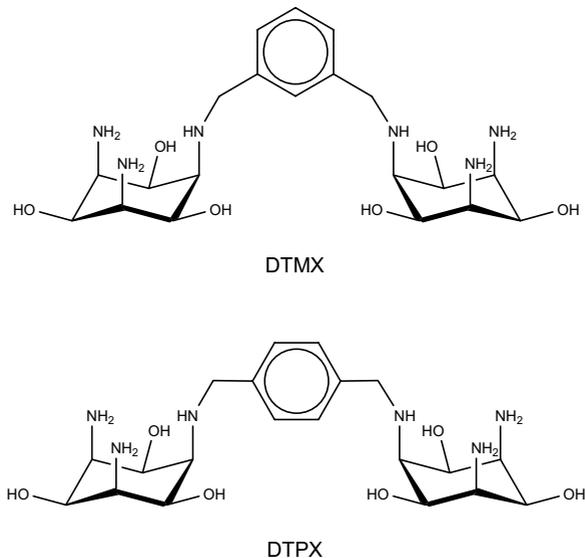


Abb. 13. Die strukturverwandten Derivate DTMX und DTPX.

## 1.2 Synthese der Vorstufen

## 1.2.1 Darstellung von tbca

Im ersten Syntheseschritt wurden ausgehend vom  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex die Alkoholgruppen durch Benzilyerung entsprechend geschützt (vgl. Abb. 14). Der Komplex wurde in Dimethylformamid mit einem Überschuß an Natriumhydroxid und Benzylbromid in einer zur Literatur leicht modifizierten Methode umgesetzt.<sup>18</sup> Die Verwendung von NaOH als Base

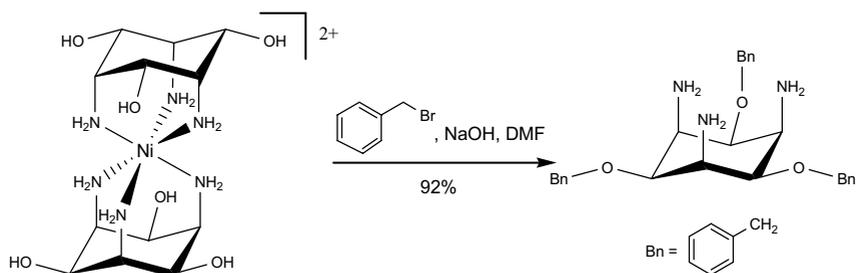


Abb. 14. Selektive Benzilyerung der Hydroxygruppen.

anstelle von KOH führt im Vergleich zu einer größeren Ausbeute und zu einer erhöhten Reinheit des Produktes. Das dreifach *O*-benzylierte Derivat tbca (= 2,4,6-Tris(benzyloxy)-1,3,5-cyclohexantriamin) konnte durch die anschließende Zerstörung des Komplexes unter Zugabe von konzentrierter HCl als Trihydrochlorid isoliert werden. Der freie Benzylether, der zur weiteren Umsetzung benötigt wurde, konnte nach Auflösen des Trihydrochlorids in Wasser, Deprotonierung mit 40%iger Natronlauge und anschließender Extraktion mittels Chloroform als weißes analysenreines Produkt in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Abb. 14). Die Synthese der *O*-alkylierten Derivate gestaltete sich in der Vergangenheit schwierig, da die Einführung klassischer organischer Schutzgruppen an den Stickstoffdonoren, wie z.B. BOC oder Phthalimid, aufgrund der hohen sterischen Anforderungen der Schutzgruppen zu einer äquatorialen Anordnung der Stickstoffatome und zu der weniger reaktiven, axialen Position der Sauerstoffatome führte. Eine Umsetzung bei der nachfolgenden Alkylierung bzw. Benzilyerung konnte nicht beobachtet werden.<sup>18</sup> Der  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex stellt daher eine ideale Ausgangsverbindung zur *O*-Alkylierung dar, in der die Aminfunktionen durch die Bindung zum Metallzentrum effektiv geschützt sind und die Hydroxygruppen in der reaktiveren, äquatorialen Position vorliegen.<sup>22</sup>

1.2.2 Kristallstruktur von  $tbc\alpha \cdot 3 H_2O$ 

Durch Überschichten einer ethanolischen  $tbc\alpha$ -Lösung mit Wasser konnten Einkristalle gezüchtet werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (siehe Abb. 15). Die Verbindung  $tbc\alpha$  liegt im Festkörper als Konformer mit den sterisch anspruchsvollen Benzylresten in axialer und den freien Aminogruppen in äquatorialer Position vor. Zwei der drei Benzylringe (C2XX und C4XX) sind nahezu parallel zueinander ausgerichtet. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt  $6.0(3)^\circ$ . Eine intra- und intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ( $\pi$ -Stacking) zwischen den Ringen ist nicht zu beobachten. Die Konformationsanalyse zeigt, dass  $tbc\alpha$  in einer fast idealen Sesselkonformation vorliegt. Die Puckering Parameter nach *Cremer und Pople*<sup>34</sup> sind  $Q = 0.52 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 2.27^\circ$ ,  $\phi = 240.57^\circ$ .\*

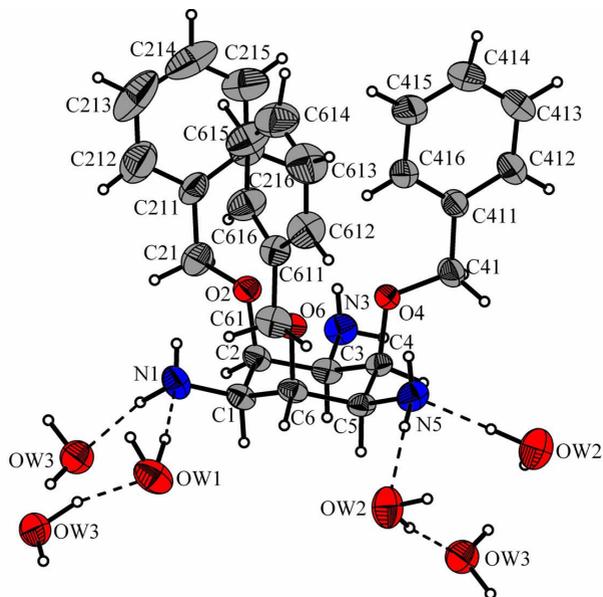


Abb. 15. Kristallstruktur von  $tbc\alpha$  mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt. Die Sauerstoffatome sind rot, die Stickstoffatome blau dargestellt.

\* Die totale Puckering Amplitude  $Q$  ist definiert als  $Q^2 = \sum_j z_j^2$ , wobei  $z_j$  für die Abweichung des Atoms C(j) von der mittleren Ebene des  $C_6$ -Ringes steht.  $Q$  beträgt für eine ideale Sesselkonformation  $0.63 \text{ \AA}$  für  $r(C-C) = 1.54 \text{ \AA}$ .  $\theta$  und  $\phi$  beschreiben die unterschiedlichen Konformationen:  $\theta = 0$  oder  $\theta = \pi$  (Sessel);  $\theta = \pi/2$ ,  $\phi = 0$  (Wanne);  $\theta = \pi/2$ ,  $\phi = \pi/2$  (Twist).

Aus sterischen Gesichtspunkten würde man eine äquatoriale Anordnung der sperrigen Benzylgruppen erwarten. Anhand von Konformationsstudien in Lösung mittels NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass *tbca* in aprotischen Lösemitteln, wie z.B. Acetonitril, die Konformation mit äquatorialen Benzylresten bevorzugt.<sup>35</sup> In  $D_2O$  ist eine Konformationsumkehr zu einer äquatorialen Anordnung der Amine ausschließlich bei der dreifach protonierten Verbindung zu beobachten. Offenbar besitzt *tbca*, bedingt durch die axiale Anordnung der Benzolringe im Kristall analog zu den wohlbekannten Tensiden, einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil.

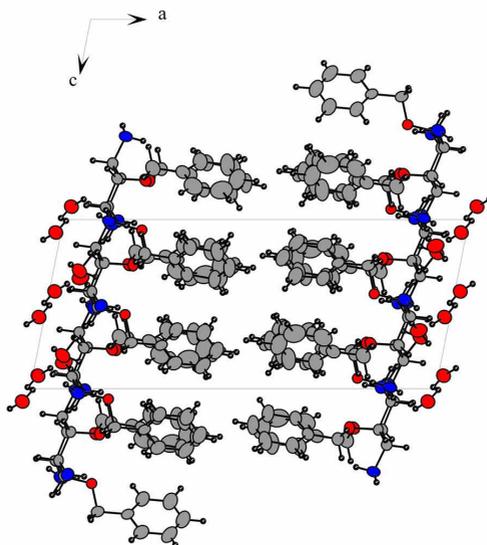


Abb. 16. Darstellung entlang der b-Achse mit Blick auf die Doppelschichten im *tbca*-Kristall.

Im Kristall bilden sich Doppelschichten parallel zur b-Achse aus, in denen die hydrophoben und hydrophilen Reste jeweils abwechselnd zueinander ausgerichtet sind (vgl. Abb. 16). Der hydrophile Teil der Verbindung, bestehend aus dem Cyclohexanring und den äquatorialen Aminfunktionen, wird durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen und Kristallwasser mit Aminfunktionen benachbarter Moleküle und Aminfunktionen der nächsten hydrophilen Schicht verbunden, was offensichtlich zu einer Stabilisierung dieser Konformation im Kristall führt.

### 1.2.3 Darstellung von abba

Im zweiten Syntheseschritt konnte durch die Umsetzung von tbca in absolutem Chloroform\* mit 1,1'-Carbonyl-diimidazol (CODIM) zwei Aminfunktionen auf einfache Art und Weise geschützt werden. Nach anschließender Zugabe von Acetanhydrid und einer chromatographischen Aufreinigung über Kieselgel (Ethylacetat/Methanol 8:1) wurde das Urea-Carbonsäureamid abba (= *N*-[6,8,9-Tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl]acetamid) als weißes Pulver erhalten.<sup>36</sup> Der Verlauf der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt.<sup>37</sup> Nach der Reaktion von tbca mit CODIM, die innerhalb weniger Sekunden quantitativ verläuft, beobachtete man eine weitergehende Reaktion, die in einem komplexen Reaktionsgemisch resultierte. Eine Charakterisierung konnte nicht erfolgen. Die Folgereaktion wurde durch die oben beschriebene Zugabe von Acetanhydrid unterbunden.

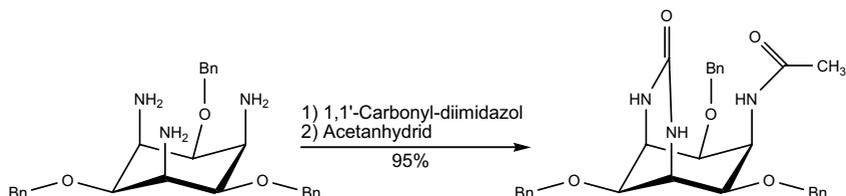


Abb. 17. Darstellung von abba (2.Synthesestufe).

### 1.2.4 Darstellung von ahba

Die Entfernung der Schutzgruppen im dritten Syntheseschritt erfolgte durch Refluxieren von abba in 6 M Salzsäure, bei der die Benzylreste sowie die Acetylgruppe abgespalten wurden. Man erhielt das Hydrochlorid von ahba (= 7-Amino-6,8,9-trihydroxy-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on in quantitativer Ausbeute (vgl. Abb. 18). Die Umsetzung zum freien Amin, welches zur weiteren Synthese benötigt wurde, erfolgte durch Anionenaustauscherchromatographie.

\* kommerziell erhältliches Chloroform enthält üblicherweise 1% Ethanol als Stabilisator. Die Formulierung absolut bezieht sich hier auf das Entfernen des enthaltenen Ethanols.

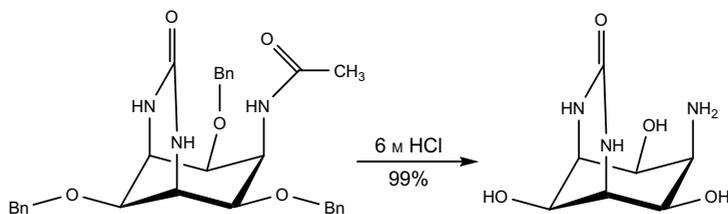


Abb. 18. Darstellung von ahba (3.Synthesestufe).

Das Harnstoffderivat ahba bildete einen optimalen Ausgangspunkt aller Verbrückungsreaktionen, da ausschließlich eine freie Aminfunktion zur Reaktion zur Verfügung steht. Die Löslichkeit der deprotonierten Form von ahba ist auf Wasser beschränkt, was die synthetischen Möglichkeiten einer selektiven Derivatisierung an der Aminfunktion stark einschränkt. Die von *Weber* durchgeführten Vorversuche, bei welchen versucht wurde eine Verbrückung mit aliphatischen Dihalogeniden zu erreichen, führten zu keinem Ergebnis.<sup>37</sup>

Angesichts der mäßigen Löslichkeit von ahba, erschien die reduktive Aminierung mit Dialdehyden unter Bildung des entsprechenden Imins und anschließender Hydrierung der C=N-Doppelbindung, als die geeignetste Darstellungsmethode *N*-verbrückter *taci* Derivate. Auf weitere Umsetzungen mit Dihalogeniden wurde angesichts der Ergebnisse von *Weber* sowie der geringen Selektivität dieser Alkylierungsmethode verzichtet.

Darüber hinaus verhindern die freien Hydroxyfunktionen und die schlechte Löslichkeit von ahba in organischen Lösemitteln entsprechende Umsetzungen mit aktivierten Carbonsäurederivaten, wie z.B. den Carbonsäurechloriden oder -imidazolen.

## Exkurs

Die Koordination eines bestimmten Metallkations nach dem Koordinationsmodus (i) (vgl. Abb. 5) unter Ausbildung einer adamantan-ähnlichen Struktur ist für eine Reihe von Komplexen des Liganden *taci* mit Übergangsmetallkationen, wie z.B.  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , bekannt (vgl. Kapitel I Abschnitt 1.1).<sup>11</sup> Bei näherer Betrachtung erkennt man, dass die freie Aminfunktion von ahba eine optimale Position (Winkel und Abstand) für einen nukleophilen Angriff des Carbonyl-C-Atoms der Harnstoffschutzgruppe besitzt. Ein nukleophiler Angriff

würde unter Bildung des entsprechenden Tetrols ebenfalls zu einer spannungsarmen Adamantanstruktur führen, in der im Vergleich zu den wohlbekannten Metallkomplexen das Metallkation durch ein C-Atom ersetzt ist. (vgl. Abb. 19). Es wurden daher weitere Untersuchungen von *Weber* und *Morgenstern* durchgeführt, die Aufschluss darüber geben sollten, ob abba in der Lage ist, entweder das entsprechende Tetrol zu bilden oder ob es zumindest zu einer schwachen Donor-Akzeptorwechselwirkung zwischen der Aminofunktion und dem elektrophilen C-Atom der Harnstoffgruppe kommt. Entsprechende Wechselwirkungen wurden für 1,8-disubstituierte Naphthalenderivate mit einer C=O-Funktion in 1-Position und einem nukleophilen Substituenten in 8-Position beobachtet.<sup>36,38</sup>

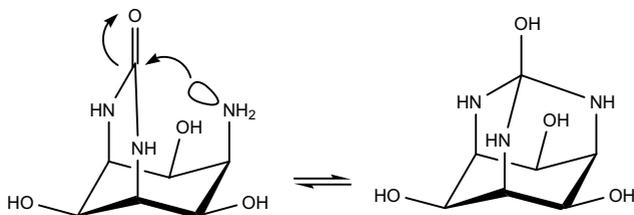


Abb. 19. Nukleophiler Angriff der Aminogruppe unter Ausbildung des Tetrols.

Anhand von Kristallstrukturanalysen des protonierten und des freien abbas konnte die ringoffene Struktur bestätigt werden.<sup>36</sup> Beide Kristallstrukturen wiesen eine hohe Spannung aufgrund der 1,3- und 1,5-diaxialen Abstoßung zwischen den N-Atomen der Harnstoffgruppe und der Ammonium- bzw. Aminogruppe auf. Die Bildung des Tetrols oder bereits eine schwache Donor-Akzeptorwechselwirkung würde zu einer erheblich verminderten sterischen Spannung innerhalb des Moleküls führen. Darüber hinaus konnte der  $pK_s$ -Wert der Aminfunktion zu 7.92(1) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1\text{ M}$  bestimmt werden und die Reaktion mit Essigsäureanhydrid lieferte das *N*-acylierte Produkt.<sup>36</sup> Die strukturellen Parameter sowie die beobachtete Reaktivität von abba gegenüber Elektrophilen lieferten kein Indiz für die Anwesenheit einer konstruktiven Wechselwirkung zwischen Aminogruppe und dem Carbonyl-C-Atom. Der hohe Grad an Stabilisierung durch die  $\pi$ -Delokalisierung an der Harnstoffgruppe, welche eine planare Geometrie benötigt, scheint die Bildung des entsprechenden Tetrols zu verhindern.

### 1.3 Synthese des Liganden Bis-TACI

#### 1.3.1 Synthese von ttbn

Die Verknüpfung zweier taci-Einheiten zu ttbn (= 6,8,9-Trihydroxy-7-(2-[(6,8,9-trihydroxy-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl)amino]ethyl)amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) gelang durch die Reaktion von abha mit Glyoxal im Verhältnis 2:1 in Wasser<sup>39</sup> und anschließender Reduktion des entstandenen Imins in situ mittels Natriumborhydrid.

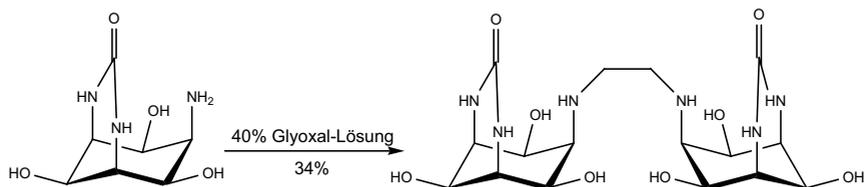


Abb. 20. Darstellung von ttbn (4. Synthesestufe).

Das Imin konnte nicht isoliert werden. Die Ausbeute dieser Reaktion fällt mit 34% sehr niedrig aus, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass die Iminbildung eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, in der im letzten Reaktionsschritt Wasser eliminiert wird. Das Lösemittel Wasser wirkt so der Produktbildung entgegen. Die Durchführung der Reaktion in Methanol bzw. einem Methanol/Wasser-Gemisch führte aufgrund der schlechten Löslichkeit von abha zu keiner Umsetzung. Ferner konnte durch die Variation der Temperatur bzw. der stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktionspartner (z.B. Überschuss an abha) keinerlei Verbesserung der Ausbeute erreicht werden.

#### Charakterisierung

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum von ttbn in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 1.20$ <sup>40</sup> zeigt aufgrund der  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie der Verbindung in Lösung fünf Signale, die mittels korrelierten  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY sowie  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -longrange Messungen eindeutig zugeordnet werden konnten (vgl. Abb. 21). Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum enthält zusätzlich zu den fünf korrespondierenden Signalen noch einen stark tieffeld verschobenen Peak bei 160 ppm, welcher zum C-Atom der Harnstoffschutzgruppe gehört. Die Protonen der Ethylenbrücke sind chemisch äquivalent und erscheinen im Spektrum

konsequenterweise als Singulett. Die Resonanzen von H<sub>1</sub> und H<sub>3</sub> sind durch die Überlagerung der üblichen <sup>3</sup>J-Kopplungen mit einer sogenannten W-Kopplung (<sup>4</sup>J-Kopplung) zwischen den beiden Protonen nicht gut aufgelöst. Die entsprechenden Kopplungskonstanten einer W-Kopplung sind recht klein und liegen normalerweise im Bereich von 1-4 Hz. Die Verbrückung der beiden taci-Einheiten konnte durch die Aufnahme eines <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-korrelierten longrange Spektrums bestätigt werden (vgl. Abb. 22). Die Nummerierung der C-Atome erfolgt analog zu den H-Atomen.

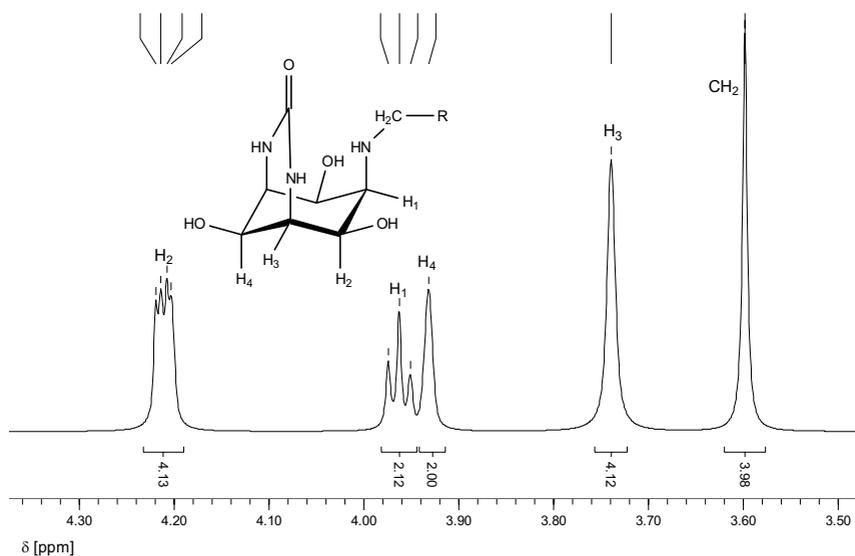
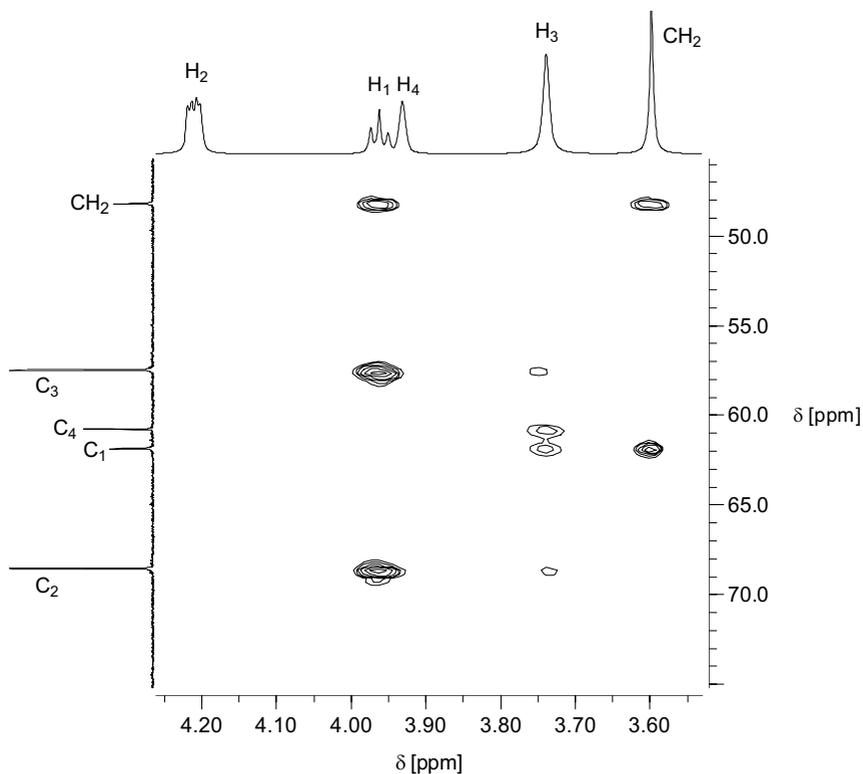


Abb. 21. <sup>1</sup>H-Spektrum von tbn in D<sub>2</sub>O bei pH\* = 1.20.<sup>40</sup>

Anhand des <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-longrange Spektrums in Abb. 22 ist die starke <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplung zwischen den Protonen der Ethenbrücke und dem C<sub>1</sub>-Atom des Cyclohexanringes sowie die korrespondierende <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplung zwischen H<sub>1</sub> und dem C-Signal der Brücke gut zu erkennen. Zusätzlich ist eine starke <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplung zwischen H<sub>1</sub> und C<sub>3</sub> zu sehen, die als Beleg für die axiale Orientierung aller Aminfunktionen gilt. In Tab. 2 sind die im <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-longrange Spektrum auftretenden Kopplungen nochmals zusammengefasst.


 Abb. 22.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -longrange Spektrum von ttbn in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 1.20$ .<sup>40</sup>

 Tab. 2. Im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -longrange Spektrum von ttbn in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 1.20$  auftretende Kopplungen.

$\text{CH}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	$^3J$
$\text{CH}_2$	$\Rightarrow$	$\text{CH}_2$	$^1J$ (Satelliten)
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{CH}_2$	$^3J$
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{C}_2$	$^2J$
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{C}_3$	$^3J$
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	$^3J$
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_2$	$^2J$
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_3$	$^1J$ (Satelliten)
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_4$	$^2J$

## Bestimmung der Säurekonstanten

Die Bestimmung der Säurekonstanten von ttbn mittels Potentiometrie ergab insgesamt drei  $pK_s$ -Werte von denen der zweite und dritte  $pK_s$ -Wert eindeutig bestimmt und den beiden ungeschützten sekundären Aminogruppen zugeordnet werden konnte. Die Mittelwerte aus vier Messungen mit den entsprechenden Fehlern sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3.  $pK_s$ -Werte ( $= -\log K_s$ )<sup>[a]</sup> von ttbn (= L) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .

$pK_s$ -Wert	
$pK_{s,1}$	< 2
$pK_{s,2}$	7.61(1)
$pK_{s,3}$	8.33(1)

$$[a] K_{s,i} = [\text{LH}_{3-i}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_{4-i}]^{-1}.$$

Die Stickstoffatome der Harnstoffgruppe besitzen eine geringe Basizität und sind im wässrigen Medium nur sehr schwer zu protonieren. Der  $pK_s$ -Wert\* von Harnstoff beträgt z.B. 0.10(1) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .<sup>41</sup> Der erste  $pK_s$ -Wert von ttbn ist so niedrig, dass er mittels Potentiometrie nicht mehr bestimmt werden kann. Für einen hypothetischen  $pK_s$ -Wert von 1.9 bei einer Konzentration von 1 mM ergibt sich ein errechneter pH-Wert von 3.03. Unter Annahme eines  $pK_s$ -Wertes von 1.5 bei gleicher Konzentration würde sich ein pH-Wert von 3.01 ergeben. Man erkennt, dass eine erhebliche Änderung des  $pK_s$ -Wertes nur zu einer minimalen Absenkung des pH-Wertes führt. Der experimentelle Fehler des Messwertes beträgt jedoch 0.02 pH-Einheiten.<sup>42</sup> Die im Vergleich zu ahba leicht erhöhte Basizität der ersten Protonierung ( $pK_s(\text{ahba}) = 7.92$ ) ist auf den +I-Effekt der Ethylenbrücke zurückzuführen. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden protonierten Aminfunktionen ist eher gering, was an dem im Vergleich zu ahba nur leicht erniedrigten zweiten  $pK_s$ -Wert zu erkennen ist (vgl. Tab. 3).

\*  $pK_s = -\log K_s$ ;  $K_s = [\text{HL}]/[\text{L}][\text{H}]$ ;  $\text{L} = \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ .

## 1.3.2 Synthese von Bis-TACI

Die Abspaltung der Harnstoffschutzgruppe erfolgte im letzten Syntheseschritt durch das Verkochen von *ttbn* in einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (2:1) mit KOH (vgl. Abb. 23).<sup>43,44</sup> Die Abspaltung mit gesättigter Bariumhydroxid-Lösung lieferte keine guten Ausbeuten.<sup>45</sup> Die wohlbekannte Abspaltung mit konzentrierter Salzsäure zeigte keinerlei Umsetzung.<sup>46</sup> Nach Aufarbeitung des entschützten Rohproduktes über eine Kationenaustauschersäule konnte das Produkt Bis-TACI als Hexachloridsalz in guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Abb. 23). Das Hexachloridsalz ist stabil und nur schwach hygroskopisch. Die Produktbildung wurde mittels NMR-Spektroskopie anhand der Abnahme des C-Signals der Harnstoffgruppe bei 160 ppm im entsprechenden <sup>13</sup>C-Spektrum verfolgt.

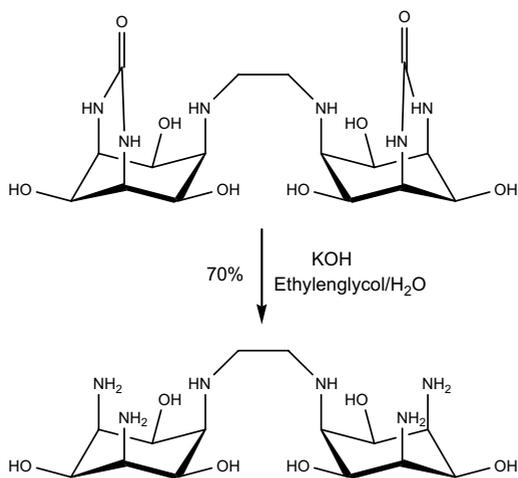


Abb. 23. Darstellung von Bis-TACI (5.Synthesestufe).

Der limitierende Schritt bei der Synthese von Bis-TACI stellt die Verbrückungsreaktion dar. Aufgrund der schlechten Ausbeute der vierten Synthesestufe ergibt sich eine Gesamtausbeute von 20 %.

Aufgrund der sechs basischen Aminfunktionen kann Bis-TACI über Kationenaustauschchromatographie für weitere Untersuchungen regeneriert werden. Der Ligand eluiert mit 3 M Salzsäure. Die Aufbewahrung des Liganden Bis-TACI sollte immer in Form des

Hydrochlorids erfolgen, da unter basischen Bedingungen eine vollständige Zersetzung des Liganden, angesichts der zuckerähnlichen Struktur der Verbindung wahrscheinlich ein bakterieller Abbau, mit fortschreitender Zeit beobachtet wurde.

## 1.4 Synthese des Liganden Py-TACI

### 1.4.1 Synthese von Py-AHBA

Die Darstellung des Liganden Py-TACI erfolgte weitestgehend nach der Synthese des Liganden Bis-TACI. Ausgangspunkt für die Verbrückung war ebenfalls ahba. Die Verknüpfungsreaktion an sich erfolgte durch reduktive Aminierung mit Natriumcyanoborhydrid.<sup>47,48</sup> Zunächst wurde ein Überschuss an ahba in Wasser gelöst und der pH-Wert mittels 1 M Salzsäure auf pH = 7 eingestellt. Nach der Zugabe von NaBH<sub>3</sub>CN wurde Pyridin-2,6-dicarboxaldehyd in Methanol zusetzt und die Lösung 24 h bei RT gerührt. Nach vollständiger Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsgemisches über eine Kationenaustauschersäule, erhielt man das verbrückte Produkt Py-AHBA (= 6,8,9-Trihydroxy-7-[(6-[(6,8,9-trihydroxy-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl)amino]methyl-2-pyridinyl) -methyl]amino]-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) in guten Ausbeuten (vgl. Abb. 24).

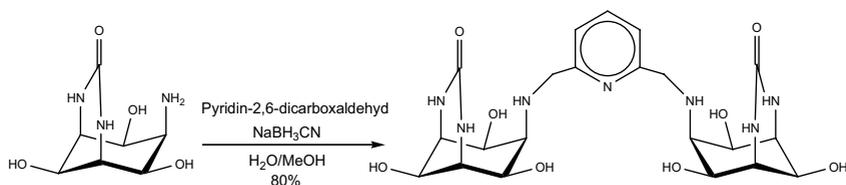


Abb. 24. Darstellung von Py-AHBA.

## 1.4.2 Synthese Py-TACI

Die Abspaltung der Urea-Schutzgruppe erfolgte analog zu der Synthese von Bis-TACI durch Verkochen von Py-AHBA mit KOH in einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch (2:1). Nach Aufarbeitung des entschützten Rohproduktes über eine Kationenaustauschersäule konnte das Produkt Py-TACI als Heptachloridsalz in guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Abb. 25). Py-TACI ist in der protonierten und deprotonierten Form stark hygroscopisch. Unter Luftausschluss ist der Ligand in Form des Hydrochlorids jedoch gut aufzubewahren. Für potentiometrische Bestimmungen sollten entsprechende wässrige Stammlösungen verwendet werden, um eine exakt definierte Zusammensetzung zu gewährleisten.

Der Ligand Py-TACI kann nach erfolgten Untersuchungen analog zu Bis-TACI durch Kationenaustauchchromatographie regeneriert werden. Py-TACI eluiert aufgrund der hohen Anzahl an protonierbaren Funktionen erst mit 6 M Salzsäure.

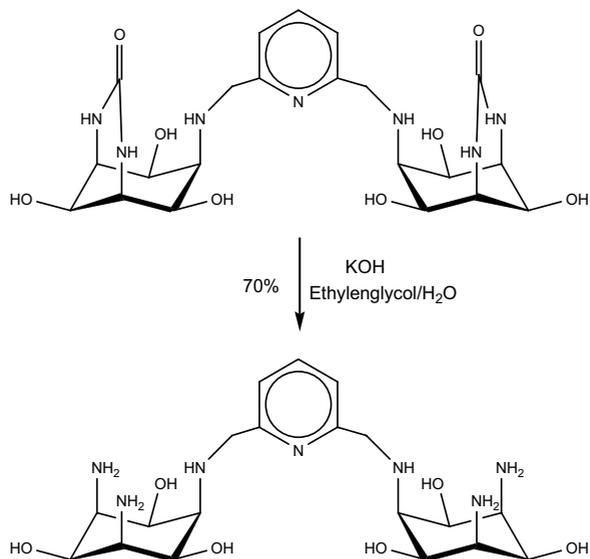


Abb. 25. Darstellung von Py-TACI.

## 1.5 Weitere Syntheseansätze

Die Reaktivität der freien Aminfunktion von *ahba* stellte sich bei den durchgeführten Synthesen als sehr zwiespältig dar. Bei Umsetzungen mit Phthaldialdehyd und Glutardialdehyd konnte trotz der Variation der Reaktionsstöchiometrie oder der Temperatur keine Reaktion festgestellt werden. In allen Fällen wurde immer ausschließlich das Edukt isoliert. Auch bei der Umsetzung mit Phthalimid konnte keine Reaktion beobachtet werden.<sup>37</sup>

Andererseits konnte bei der Reaktion mit Glyoxal in mäßigen Ausbeuten (vgl. Kapitel II Abschnitt 1.3.2) und bei der Reaktion mit Pyridin-2,6-dicarboxaldehyd sogar in guten Ausbeuten (vgl. Kapitel II Abschnitt 1.4.2) ein entsprechendes Produkt isoliert werden.

Die schlechte Löslichkeit von *ahba* in Wasser sowie die geringe Ausbeute bei der Verbrückung mit Glyoxal war Anlass für die Synthese einer weiteren Ausgangsverbindung, die in organischen Lösemitteln gut löslich sein sollte, um somit die Darstellungsmöglichkeiten verbrückter *taci*-Derivate zu erweitern. Die Erhöhung der Lipophilie sollte durch das Einbringen von geeigneten Substituenten an den Hydroxyfunktionen erreicht werden. Zusätzlich sollten die eingeführten Reste als Schutzgruppen dienen und wieder leicht entfernbar sein. Entsprechende Versuche mit dem *O*-methylierten *taci*-Derivat *tmca*, welches analog zur Synthese von *tbca* mittels Reaktion mit CODIM in das entsprechende Harnstoff-Derivat umgewandelt werden sollte, misslangen jedoch aufgrund der unspezifischen Zusammensetzung und der Instabilität des freien *tmca*. *Tmca* unterliegt im deprotonierten Zustand einer Zersetzung und ist nur als Hydrochlorid stabil. Eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung des freienamins ist nicht möglich, welche aber Voraussetzung für die Reaktion mit CODIM ist. Aufgrund der guten Ausbeuten der beiden ersten Synthesestufen (Benzylierung der *O*-Atome sowie die Schützung der beiden Aminfunktionen) wurde versucht die beschriebene Folgereaktion bei der Synthese von *abba* zu umgehen (vgl. Abschnitt 1.2). Versuche, die Acetylgruppe von *abba* unter basischen Bedingungen mit KOH abzuspalten (die Benzylreste sind basenstabil) führten allerdings zu keiner Umsetzung. Eine Hydrolyse der Acetylgruppe konnte auch unter drastischen Bedingungen nicht beobachtet werden (längere Reaktionsdauer, höhere KOH-Konzentration).

Die Folgereaktion bei der Synthese von *abba* konnte letztlich durch die direkte Zugabe von Wasser zum entsprechenden Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung mit CODIM erfolgreich unterbunden werden. Man erhielt das in organischen Lösemitteln lösliche Urea-*tbca*, welches ausschließlich eine Aminfunktion für die Verbrückung zur Verfügung stellt. Mit dieser Ausgangsverbindung wurde versucht eine alternative Syntheseroute zur Darstellung *N*-

verbrückter Derivate zu etablieren (vgl. Abb. 26). Durch die Verwendung von aktivierten Dicarbonsäurederivaten sollte nicht nur die Ausbeute der Verknüpfungsreaktion erhöht werden, sondern auch die Einführung neuer Brücken ermöglichen werden. Mit 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid gelang eine selektive Verbrückung in guten Ausbeuten. Vor der Entfernung der Benzyl- und Ureaschutzgruppen sollten zunächst die Carbonsäureamidfunktionen reduziert werden. Dies gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr.

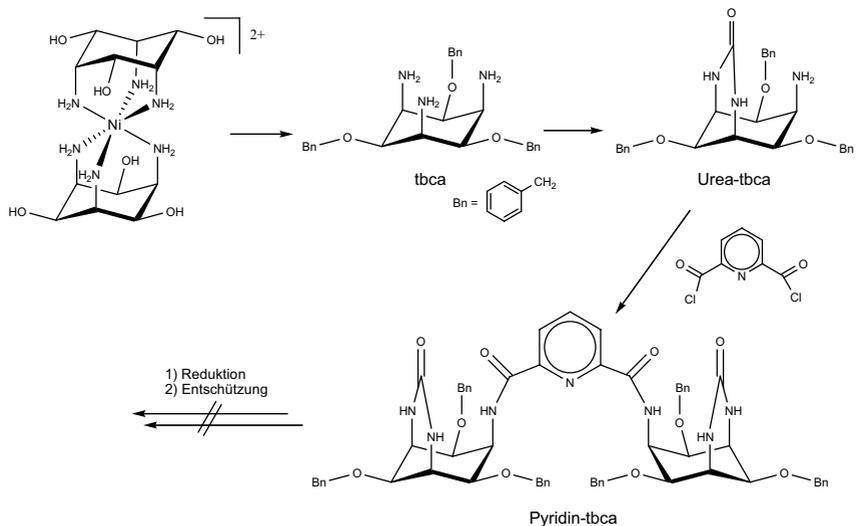


Abb. 26. Alternative Syntheseroute zur selektiven *N*-Verbrückung zweier tacn Moleküle.

### 1.5.1 Synthese von Urea-tbca

Die Darstellung des benzylierten ahba gelang schließlich durch die bereits beschriebene Umsetzung von tbca mit CODIM (vgl. Kapitel II Abschnitt 1.2.3 S. 31), welche innerhalb kürzester Zeit quantitativ verläuft. Die Reaktion wurde nach wenigen Minuten durch die Zugabe von Wasser beendet und somit die in Kapitel II Abschnitt 1.2.3 beschriebene Folgereaktion erfolgreich unterbunden. Nach chromatographischer Aufarbeitung über Kieselgel (Laufmittel: Ethylacetat/Methanol) wurde die Verbindung Urea-tbca (= 7-Amino-6,8,9-tris(benzyloxy)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) in quantitativer Ausbeute erhalten (vgl. Abb. 27).

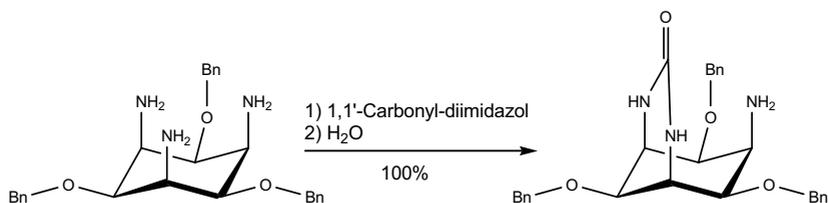


Abb. 27. Darstellung von Urea-tbca.

### Bestimmung der Säurekonstanten

Die in Kapitel II Abschnitt 1.2.4 diskutierte Donor-Akzeptorwechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar der Aminfunktion und dem Carbonylkohlenstoffatom der Schutzgruppe ist bei Urea-tbca ebenfalls denkbar. Durch potentiometrische Titration können jedoch zwei  $pK_s$ -Werte bestimmt werden, von denen der erste einer Protonierung an der Harnstoffschutzgruppe und der zweite der Protonierung an der freien Aminogruppe entspricht. Die acidimetrische Bestimmung erfolgte angesichts der schlechten Löslichkeit von Urea-tbca in reinem Wasser, in einem DMSO/H<sub>2</sub>O-Gemisch mit einem Molenbruch von  $x(\text{DMSO}) = 0.2$ . Die Nucleophilie der Aminfunktion bleibt folglich erhalten, so dass zusammen mit den im nächsten Abschnitt 1.5.2 beschriebenen Ergebnissen eine schwache Donor-Akzeptorwechselwirkung bzw. die Bildung des Tetrols ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Die im Vergleich zu ahba leicht erhöhte Acidität der Aminogruppe\* lässt sich zum einen durch die Fähigkeit des Lösemittels DMSO Protonen gut solvatisieren zu können (DMSO ist ein starker Elektronendonator) und zum anderen durch die verbesserte Löslichkeit der lipophilen Verbindung Urea-tbca in DMSO erklären.

Tab. 4.  $pK_s$ -Werte ( $= -\log K_s$ )<sup>[a]</sup> von Urea-tbca ( $= L$ ) in einem DMSO/H<sub>2</sub>O-Gemisch mit  $x(\text{DMSO}) = 0.2$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .

$pK_s$ -Wert	
$pK_{s,1}$	< 2
$pK_{s,2}$	7.54(1)

$$[a] K_{s,i} = [\text{LH}_{2-i}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_{3-i}]^{-1}.$$

\*  $pK_s(\text{ahba}) = 7.92(1)$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .

## 1.5.2 Synthese von Pyridin-tbca

Die Darstellung der pyridinverbrückten Verbindung Pyridin-tbca (= 6,8,9-Tris(benzyloxy)-7-({[6-({[6,8,9-tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl]amino}methyl)-2-pyridinyl]-methyl}amino)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) gelang selektiv (vgl. Abb. 28). Hierbei wurde Urea-tbca zusammen mit Triethylamin in absolutem Chloroform unter Schutzgasatmosphäre (Argon) vorgelegt und 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid in absolutem  $\text{CHCl}_3$  langsam zugegeben. Nach erfolgter Umsetzung, Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung über Kieselgel (Ethylacetat/Hexan 3:1) konnte das Produkt in guten Ausbeuten isoliert werden.

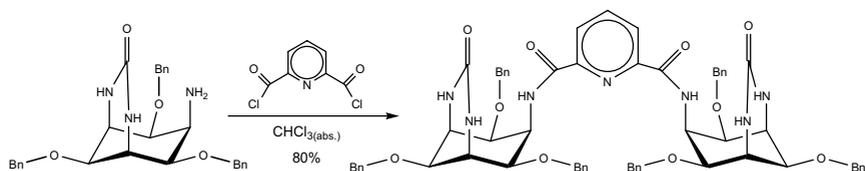


Abb. 28. Darstellung von Pyridin-tbca.

## Charakterisierung

Das Produkt wurde mit Hilfe von NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Pyridin-tbca besitzt in Lösung  $C_{2v}$ -Symmetrie und man erkennt im entsprechenden  $^1\text{H}$ -Spektrum in Abb. 29, drei Signale im Bereich von 3–4 ppm, die den Protonen des Cyclohexanringes zugeordnet werden können, sowie Signale der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei 4.5 ppm. Die Resonanz des zur Amidfunktion benachbarten Protons des Cyclohexanringes ist durch den Einfluss der Brücke zu tieferem Feld verschoben und erscheint bei 5.5 ppm. Ferner erkennt man im Spektrum die Resonanzen der Protonen der Benzylringe im Aromatenbereich zwischen 7.13 – 7.37 ppm sowie ein Dublett und ein Triplett des Pyridinringes bei 8.30 bzw. 8.05 ppm. Das NH-Signal des Carbonsäureamids erscheint bei 7.76 ppm. Die Resonanzen der Harnstoffprotonen erscheinen bei gleicher chemischer Verschiebung wie die von  $\text{H}_{\text{Py}1}$ , was den Anstieg der Grundlinie in diesem Bereich erklärt. Die entsprechende Kopplung der Ureaprotonen zu  $\text{H}_3$  ist im  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum jedoch nicht zu erkennen. Die exakte Zuordnung der einzelnen Resonanzen erfolgte unter Verwendung zweidimensionaler, korrelierter NMR-Spektren (vgl. Abb. 30).

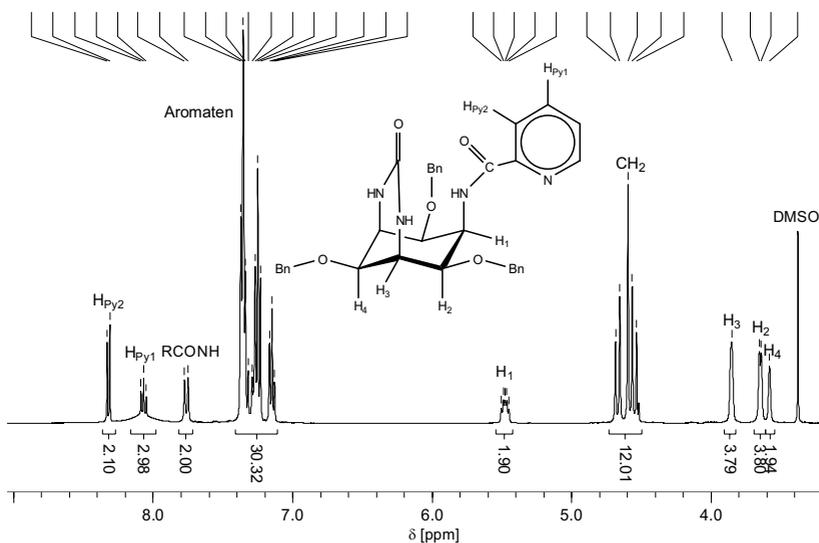


Abb. 29.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Pyridin-tbca in  $d_6\text{-DMSO}$ .

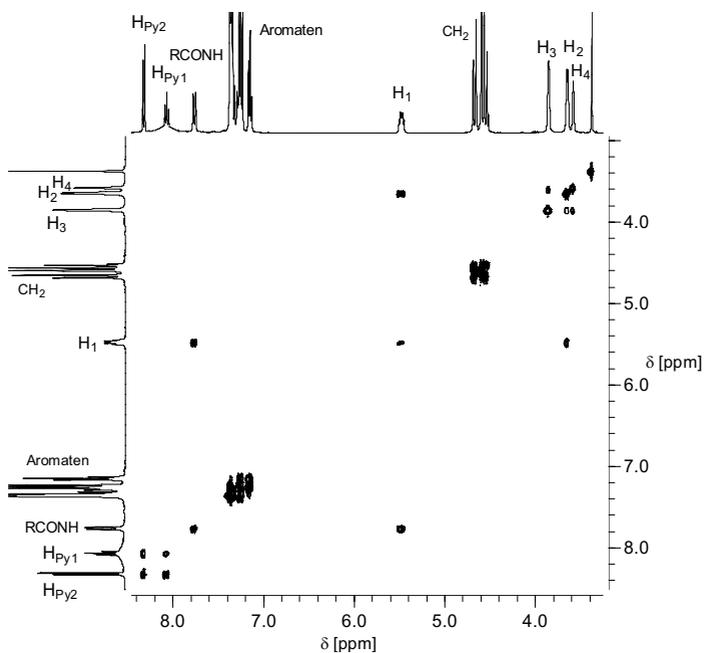


Abb. 30.  $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ -Spektrum von Pyridin-tbca in  $d_6\text{-DMSO}$ .

Abb. 30 zeigt das  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum in dem man die vicinale  $^3J$ -Kopplung zwischen  $\text{H}_1$  des Cyclohexanringes und des Protons der Amidfunktion erkennt, welche zu einer Aufspaltung des Signals in ein Multiplett führt. Die  $^3J$ -Kopplungskonstante des Amidprotons (RCONH) beträgt 10.1 Hz. Die Resonanzen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen und der Benzolringe der Benzylschutzgruppen als auch die Protonen der Pyridinbrücke koppeln erwartungsgemäß ausschließlich untereinander. Darüber hinaus enthält das Spektrum die entsprechenden Kopplungen der Cyclohexanringprotonen.

Um den freien Liganden zu erhalten, mussten vor der Entschützung der Sauerstoff- und Stickstoffatome, die Amidfunktionen entsprechend reduziert werden, da diese unter den basischen Reaktionsbedingungen für die Abspaltung der Harnstoffgruppe sowie unter den aciden Bedingungen zur Entfernung der Benzylreste hydrolysieren würden. Es musste daher eine Methode gefunden werden, die Amidfunktion selektiv zu reduzieren, ohne die Carbonylfunktion der Harnstoffgruppe zu beeinträchtigen. Dazu wurden eine Reihe in der Literatur bekannter Darstellungsmethoden durchgeführt. Die wohlbekannte Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte keine zufriedenstellenden Ergebnisse.<sup>49,50,51</sup> Bei milden Reaktionsbedingungen wurde weder an der Schutzgruppe noch an der Amidfunktion eine Reduktion beobachtet. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer führte zur Spaltung der C–N-Bindung der Amidfunktion und die anschließende Hydrolyse ergab den entsprechenden Alkohol und das Amin. Die Reaktionen mit Essigsäure/ $\text{NaBH}_4$ <sup>52</sup>,  $\text{TiCl}_4/\text{NaBH}_4$ <sup>53</sup> und die milde Methode mit  $\text{I}_2/\text{NaBH}_4$ <sup>54</sup> führten zu keinem Ergebnis. Durch Reduktion mit  $\text{POCl}_3/\text{NaBH}_4$  konnte das gewünschte Produkt ebenfalls nicht dargestellt werden, da bei dieser Reaktion nicht die Amide, sondern die Harnstoffschutzgruppe reduziert wurde.<sup>55</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte leider kein erfolgreicher Syntheseweg beschrieben werden, um die Carbonsäureamidfunktion zu reduzieren.

Urea-tbca stellt einen idealen Ausgangspunkt zur Darstellung verbrückter taci-Derivate dar. Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist im Vergleich zu abha ein entscheidender Vorteil und erweitert somit die synthetischen Möglichkeiten, so dass die gezielte Variation der Brückenlänge und auch das Einführen zusätzlicher Donoratome in die Brücke möglich ist. In Zukunft sollten über diese Syntheseroute weitere Derivate selektiv darstellbar sein.

## 1.5.3 Kristallstruktur von Pyridin-tbca

Durch das Auflösen von Pyridin-tbca in MeOD unter kurzer Wärmezufuhr und langsamem Abkühlen konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (vgl. Abb. 31). Pyridin-tbca kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn. Die Verbindung besitzt eine  $C_2$ -Symmetrie, bei der die zweizählige Achse durch die Atome H31, C31 und N5 des Pyridinringes verläuft und die zweite Hälfte des Moleküls generiert.

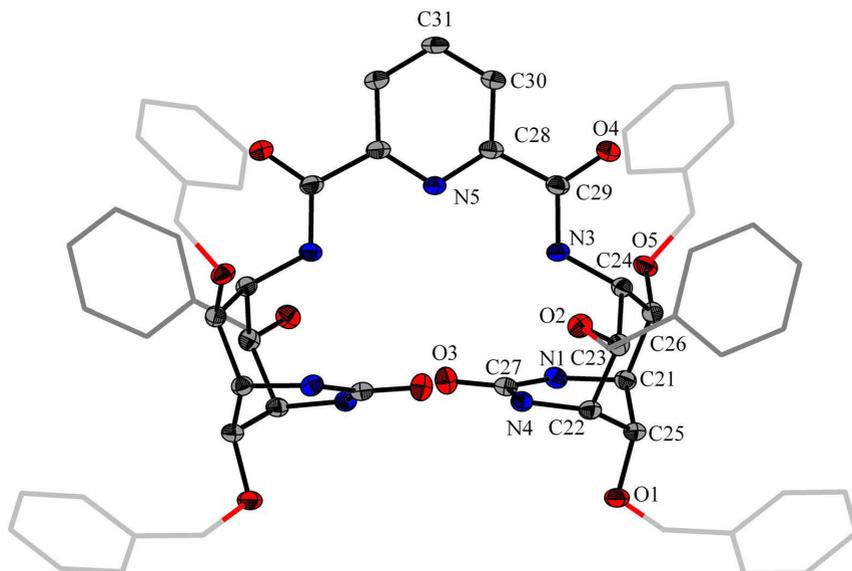


Abb. 31. Kristallstruktur von Pyridin-tbca mit Nummerierungsschema. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen. Die Benzylringe sind als Wires/Sticks-Modell aufgetragen. Die fehlgeordneten Benzylringe sind dunkel eingefärbt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen treten nicht auf. Der Cyclohexanring liegt in einer verzerrten Sesselkonformation mit einer Deformation in Richtung Halbsessel vor ( $Q = 0.61 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 164.7^\circ$ ,  $\phi = 249.9^\circ$ ).<sup>34</sup> Der zweite Sechsring, der die Harnstoffgruppe umfasst, bildet eine fast ideale Halbsesselkonformation aus ( $Q = 0.51 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 126.1^\circ$ ,  $\phi = 293.5^\circ$ ).<sup>34</sup> Die Struktur besitzt infolge einer Fehlordnung einen vergleichbar hohen  $wR_2$ -Wert von 27%.

Im Kristall unterliegen ein Lösemittelmolekül sowie einer der drei Benzylreste einer Fehlordnung (vgl. Abb. 32). Aufgrund der Deformation des Cyclohexanringes ist einer der beiden Bindungsabstände zwischen dem Stickstoffatom der Amidfunktion und den beiden N-Atomen der Harnstoffgruppe mit  $N3 \cdots N4$  3.0667(30) Å,  $N3 \cdots N1$  3.2573(30) Å im Vergleich zum freien ahba (3.0996(13) Å; 3.1566(13) Å) vergrößert.<sup>36</sup> Der Abstand der beiden Stickstoffatome der Ureagruppe ist mit  $N1 \cdots N4$  2.3271(31) Å ebenfalls ein wenig größer als bei ahba (2.3078(13) Å). Darüber hinaus ist eine Vergrößerung des Abstandes zwischen N3 und C27, dem Kohlenstoffatom der Harnstoffgruppe, mit 3.1200(31) Å ( $d(\text{ahba}) = 3.0819(14)$  Å) zu beobachten.

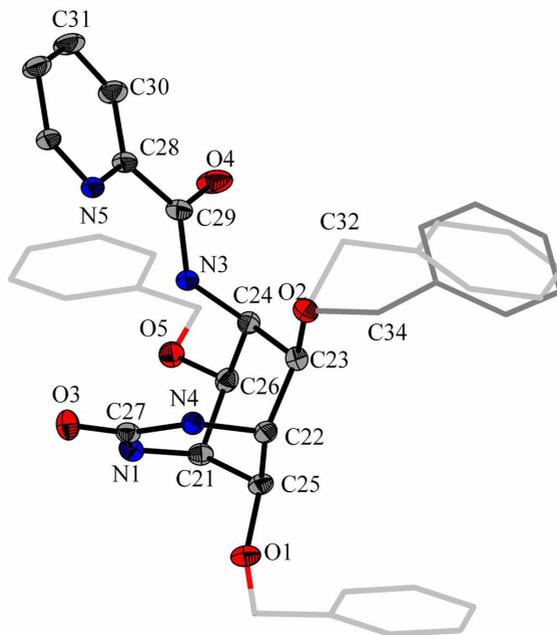


Abb. 32. Fehlordnung im Pyridin-tbca Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die beiden fehlgeordneten Benzylringe sind unterschiedlich eingefärbt.

## 2. Potentiometrie

### 2.1 Grundlagen

In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten beschrieben.<sup>56,57,58</sup> Die eleganteste und erfolgreichste Methode zur Bestimmung von Komplexbildungsgleichgewichten ist die potentiometrische Titration. Hierzu wird ein definiertes Volumen einer zu titrierenden Lösung mit bekannter Konzentration an Ligand und Metall vorgelegt und die Potentialänderung der Lösung in Abhängigkeit des zugegebenen Titranten mittels einer Einstabmesskette (Glaselektrode mit integrierter Referenz) gemessen. Man erhält so eine Potentialkurve in Abhängigkeit des zugegebenen Volumens an Titrationsmittel. Abb. 33 zeigt schematisch den Aufbau eines Titrationsstandes mit dem doppelwandigem Glasgefäß zur Temperierung, der Glaselektrode und der „Büretten“-Spitze, die zur Zugabe des Titranten (KOH bzw. HCl) dient. Die Zugabe der Maßlösung sowie die Messwerterfassung erfolgte computergesteuert mit dem Programm *Messlabor*.<sup>59</sup>

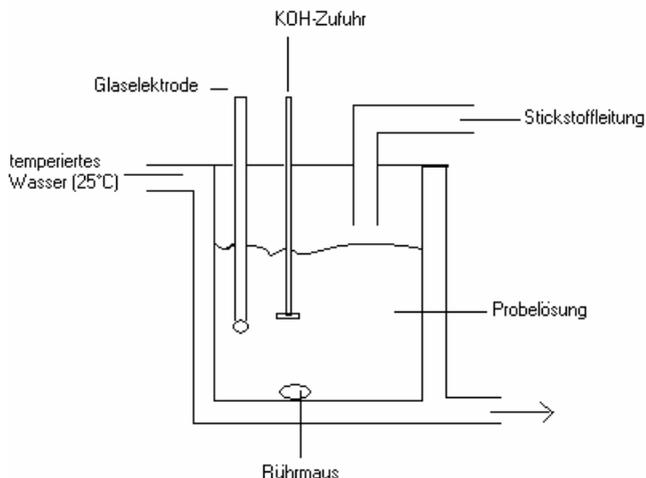


Abb. 33. Schematischer Aufbau einer Titrationsapparatur.

Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden entstammen der Klasse der Polyamino-Polyalkohole und die Komplexbildungsgleichgewichte können als Konkurrenzreaktion zwischen Metallion und Proton beschrieben werden (vgl. Abb. 34).

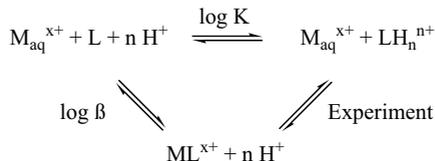
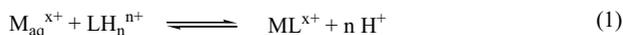


Abb. 34. Zusammenhang zwischen der Konkurrenzreaktion von Protonierung und Komplexbildung sowie der experimentellen Bestimmung der Komplexbildungskonstanten.

Die Komplexbildung beeinflusst die Protonenkonzentration, d.h. bei der Komplexbildung werden Protonen freigesetzt, und es kommt zu einer pH-Wert-Absenkung. Je stabiler ein Komplex ist, um so mehr Protonen werden frei. Die Änderung der Protonenkonzentration ist somit ein Maß für die Stärke der Komplexbildung. Betrachtet man die Gleichung (1) dann müssen zwei Extremfälle beachtet werden, in denen eine Bestimmung der Komplexbildungskonstanten mittels der Potentiometrie nicht mehr möglich ist.



- Es bilden sich sehr stabile Komplexe und das obige Gleichgewicht liegt vollständig auf der rechten Seite ( $\beta \rightarrow \infty$ ). Die Titrationskurve entspricht dann der einer starken Säure (z.B. HCl), und es handelt sich nicht mehr um ein protonenabhängiges Gleichgewicht, da alle Protonen bereits dissoziiert vorliegen. Die Auswertung einer solchen Titrationskurve ist nicht mehr möglich.
- Die Komplexbildung ist sehr schwach ausgeprägt und das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der linken Seite ( $\beta \rightarrow 0$ ). In diesem Fall gleicht die Titrationskurve der des freien Liganden. Die Komplexbildungskonstante kann nicht mehr bestimmt werden, da durch den Fehler der pH-Elektrode eine zuverlässige Unterscheidung zwischen der Titrationskurve des freien Liganden und der des schwachen Komplexes nicht mehr möglich ist.

In der Regel liegen die Titrationskurven realer Systeme zwischen diesen beiden Extremfällen.

Zur Auswertung der Messungen muss eine Umrechnung der gemessenen Potentiale in die entsprechenden pH-Werte erfolgen. Dazu müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein, die bei Betrachtung der Nernst-Gleichung (2) ersichtlich werden:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (2)$$

R: Gaskonstante  $8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: Temperatur [K]

z: Anzahl der übertragenen Elektronen

F: Faradaykonstante  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

a(Ox): Aktivität der oxidierten Form [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

a(Red): Aktivität der reduzierten Form [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

E: gemessenes Potential [V]

$E^0$ : Standardpotential der verwendeten Elektrode [V]

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Aktivität wird durch die Gleichung  $a(x) = \gamma \cdot c(x)$  ausgedrückt, wobei  $\gamma$  den sogenannten Aktivitätskoeffizienten darstellt, der hauptsächlich von der Temperatur und der Ionenstärke abhängig ist. Um die in der Nernst-Gleichung enthaltenen Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzen zu können, muss eine konstante Ionenstärke über die gesamte Titration gewährleistet sein. Dazu wird ein sogenanntes Inertsalz im Überschuss zugesetzt, welches die zu untersuchenden Gleichgewichte nicht beeinträchtigt (z.B. KCl,  $\text{KNO}_3$ ). Sorgt man nun ebenfalls für eine konstante Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  während der Messung, und rechnet vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus um, so vereinfacht sich die Nernst-Gleichung in diesem Fall zu:

$$E = E^0 - 0.059\text{V} \cdot \text{pH} \quad (3)$$

Zur Umrechnung der gemessenen Potentiale wird lediglich das Standardpotential der Glaselektrode benötigt. Da dieses Potential jedoch bei jeder verwendeten Elektrode unterschiedlich ist und darüber hinaus auch während der Messung nicht konstant bleibt, muss vor und nach jeder Titration eine gesonderte Bestimmung des Standardpotentials erfolgen.

Die Bestimmung wird durch eine standardisierte Titration einer starken Säure mit KOH durchgeführt. Die Auswertung der Kalibrierung erfolgte schließlich mit dem Programm *Titkurve*, aus dem man das Standardpotential der Elektrode sowie den experimentellen  $pK_w$ -Wert der Autoprotolyse des Wassers erhält.<sup>60</sup>

Die experimentellen Titrationskurven wurden unter Verwendung von Bruttokonstanten ausgewertet, welche eine einfache Beschreibung der vorhandenen Gleichgewichte in Lösung ermöglichen. Hierzu müssen zuerst sogenannte Grundkomponenten definiert werden, mit denen sich alle in Lösung gebildeten Teilchen definieren lassen. Die gebildeten Komplexe können im allgemeinen durch die drei Grundkomponenten M (Metall), L (Ligand) und H (Protonen) nach folgenden Gleichungen beschrieben werden (die Ladungen werden weggelassen):



$$\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z} \quad (5)$$

Mit Hilfe der Massenerhaltungssätze der Totalkonzentrationen an Metall  $[M]_t$ , Ligand  $[L]_t$  und Protonen  $[H]_t$ , zusammen mit dem Gleichgewicht für die Autoprotolyse des Wassers, lässt sich ein Gleichungssystem in Form eines sogenannten Tableaus erstellen, in dem alle in Lösung vorliegenden Teilchen beschrieben werden. Der vollständige Datensatz kann anschließend unter Zuhilfenahme eines Computerprogrammes (hier: *Hyperquad2000*)<sup>61</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate iterativ gelöst werden. Die Software führt dabei eine Variation der Konstanten durch bis eine ausreichend hohe Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Titrationskurve bzw. zwischen berechneten und gemessenen pH-Werten gewährleistet ist.

Dabei geht das Programm folgendermaßen vor:

- (1) Das Programm beginnt mit einem Satz an bekannten und abgeschätzten Bildungskonstanten und berechnet die Protonenkonzentration  $[H]$  an jedem Titrationspunkt.
- (2) Anschließend berechnet das Programm die gewichtete Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen berechneten ( $p[H]_{\text{calc}}$ ) und gemessenen pH-Werten ( $p[H]_{\text{obs}}$ ), wie in Gleichung (6) angegeben,

$$U = \sum w(p[\text{H}]_{\text{obs}} - p[\text{H}]_{\text{calc}})^2 \quad (6)$$

wobei  $w = 1/(p[\text{H}]_{i+1} - p[\text{H}]_{i-1})^2$  einen Gewichtungsfaktor darstellt, der die Ungenauigkeit der pH-Werte in der Nähe des Äquivalenzpunktes berücksichtigt.

- (3) Anpassung der unbekanntenen Stabilitätskonstanten und erneute Berechnung nach Schritt (1), bis keine weitere Abnahme von U zu beobachten ist.

Das Programm *Hyperquad* ist in der Lage das Modell zu modifizieren und eingetragene Teilchen zu eliminieren, falls deren Standardabweichungen der entsprechenden Bildungskonstanten zu groß werden oder der Wert der Konstante im Laufe der Iteration negativ wird. Am Ende der Berechnung erhält man einen sogenannten  $\sigma$ -Wert, der als Güte für das angewandte Teilchenmodell angesehen werden kann. Der  $\sigma$ -Wert ist nach folgender Gleichung definiert:

$$\sigma = (U/N)^{1/2} \text{ mit } N = \sum w \quad (6)$$

Das angewandte Modell kann dabei als korrekt begutachtet werden, wenn der  $\sigma$ -Wert nahe bei 1 oder darunter liegt. Die Teilchenverteilungen in dieser Arbeit wurden unter Verwendung des Programmes *Hyss* berechnet.<sup>62</sup>

Bei der Auswertung von Komplexgleichgewichten müssen ebenfalls die  $pK_s$ -Werte des Liganden vorgegeben werden. Diese können zwar mit den Komplexbildungsgleichgewichten zusammen ausgewertet werden, doch üblicherweise werden diese im Vorfeld separat bestimmt und bei der Auswertung konstant vorgegeben, um die Anzahl der zu bestimmenden Größen und somit die Fehler zu minimieren.

Grundsätzlich können potentiometrische Titrationsen auf zwei Arten durchgeführt werden. Zum einen acidimetrisch, bei der der freie Ligand bzw. die Komplexe vorgelegt werden und anschließend mit standardisierter Säure titriert werden oder alkalimetrisch, bei der der protonierte Ligand mit bzw. ohne Metallzusatz vorgelegt und anschließend mit Base titriert wird. Bei der acidimetrischen Bestimmung muss sehr genau darauf geachtet werden, dass sich die Zusammensetzung der zu titrierenden Lösung nicht ändert. Basische Lösungen neigen dazu  $\text{CO}_2$  aus der Luft aufzunehmen, was unter allen Umständen vermieden werden muss. Die Kenntnis über die genaue Zusammensetzung der Titrationslösung stellt eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung dar.

## 2.2 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten in dieser Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Liganden wurden ausschließlich in Form der Hydrochloride eingesetzt und alkalimetrisch mit KOH titriert. Die Hydrochloride sind im Gegensatz zu den freien Aminen in Form eines Feststoffs gut darstellbar und sind darüber hinaus auch besser zu handhaben. Das freie Amin von Bis-TACI ist an der Luft stabil und nicht hygroskopisch. Das freie Amin von Py-TACI liegt als braungelbes Harz vor. Das Hydrochloridsalz von Bis-TACI ist nur sehr schwach hygroskopisch und kann als Feststoff in die Titrationslösung eingewogen werden, wohingegen das entsprechende Salz von Py-TACI stark hygroskopisch reagiert. Um eine exakt definierte Zusammensetzung der Titrationslösungen zu gewährleisten, wurden daher wässrige Stammlösungen der beiden Liganden hergestellt, aus denen die Titrationslösungen durch die Entnahme eines wohldefinierten Volumens angesetzt wurden. Das entnommene Volumen wurde angesichts der höheren Genauigkeit eingewogen. Im Falle der Metallsalze wurden ebenfalls Stammlösungen verwendet, falls kein entsprechendes Metallsalz mit exakt definierter Zusammensetzung (Urtiler) erhältlich war.

Die genaue Evaluierung der in Lösung vorkommenden Teilchen gestaltete sich aufgrund der zahlreichen Möglichkeiten der beiden Liganden Bis- und Py-TACI zur Koordination eines Metallzentrums äußerst schwierig, da sich theoretisch eine Vielzahl von Komplexen bilden kann (vgl. Kapitel I Abschnitt 1.1 S.8). Zu Beginn war es möglich, die experimentellen Daten mit unterschiedlichen Teilchenmodellen zufriedenstellend, d.h. mit einem kleinen  $\sigma$ -Wert, zu lösen. Die Ergebnisse waren jedoch nicht eindeutig, sondern zeigten große Abweichungen in den gebildeten Teilchen und den entsprechenden Konstanten. Die Lösung eines solchen komplexen Systems ist nicht einfach. Folglich mussten umfassende Untersuchungen durchgeführt werden, um die Korrektheit des angewandten Teilchenmodells durch eine breite Basis an experimentellen Daten zu gewährleisten. Hierzu wurden Titrationen in verschiedenen Metall/Ligand Verhältnissen durchgeführt. Die Titrationen im äquimolaren Verhältnis wurden zusätzlich bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Aufgrund der verschiedenen Zusammensetzungen der Lösungen erfahren die zu untersuchenden Komplexe eine unterschiedliche Gewichtung in den jeweiligen Auswertungen. Der prozentuale Anteil eines Komplexes variiert je nach Zusammensetzung der Titrationslösung.

Tab. 5 und Tab. 6 geben Aufschluss über die mit den beiden Liganden Bis- und Py-TACI in dieser Arbeit durchgeführten Titrationsen. Die genauen Titrationsparameter und bestimmten Konstanten sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben. Zur Auswertung muss zusätzlich die Autoprotolyse des Wassers in Form des  $pK_w$ -Wertes berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die  $pK_w$ -Werte der Literatur für die jeweiligen Bedingungen verwendet.<sup>13</sup> Insgesamt wurden für die Evaluierung der Komplexbildungsgleichgewichte von Bis-TACI 56 Titrationsen für  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , 29 für  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , 32 für  $\text{Cd}^{\text{II}}$  und 12 für  $\text{Mn}^{\text{II}}$  durchgeführt. Bei Py-TACI wurden insgesamt 21 Titrationsen für  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und 14 Titrationsen für  $\text{Gd}^{\text{III}}$  vorgenommen.

Tab. 5. Übersicht der mit den Liganden Bis-TACI durchgeführten potentiometrischen Bestimmungen. Die Verhältnisse sind in Konzentrationen angegeben ( $10^{-3}$  M).

Verhältnis	$\text{Cu}^{\text{II}}$ [M] <sub>t</sub> : [L] <sub>t</sub>	$\text{Zn}^{\text{II}}$ [M] <sub>t</sub> : [L] <sub>t</sub>	$\text{Cd}^{\text{II}}$ [M] <sub>t</sub> : [L] <sub>t</sub>	$\text{Mn}^{\text{II}}$ [M] <sub>t</sub> : [L] <sub>t</sub>
4 : 1	4.0 : 1.0	—	—	—
2 : 1	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0	2.0 : 1.0
1 : 1	0.5 : 0.5	0.5 : 0.5	0.5 : 0.5	—
	1.0 : 1.0	1.0 : 1.0	1.0 : 1.0	1.0 : 1.0
	2.0 : 2.0	2.0 : 2.0	2.0 : 2.0	—
1 : 2	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	1.0 : 2.0
1 : 4	0.5 : 2.0	—	—	—

Tab. 6. Übersicht der mit dem Liganden Py-TACI durchgeführten potentiometrischen Bestimmungen. Die Verhältnisse sind in Konzentrationen angegeben ( $10^{-3}$  M).

Verhältnis	$\text{Cu}^{\text{II}}$ [M] <sub>t</sub> : [L] <sub>t</sub>	Verhältnis	$\text{Cu}^{\text{II}}$ [M] <sub>t</sub> : [L] <sub>t</sub>
2 : 1	2.0 : 1.0	3 : 1	3.0 : 1.0
1 : 1	1.0 : 1.0	1 : 1	1.0 : 1.0

Bei den Bestimmungen von Komplexbildungskonstanten muss den unterschiedlichen Ligandaustauschgeschwindigkeiten der zu untersuchenden Metallkationen Rechnung getragen werden. Die entsprechende Mischzeit an jedem einzelnen Titrationspunkt ist folglich so zu wählen, dass sich das System vollständig im Gleichgewicht befindet. In dieser Arbeit wurde die Gleichgewichtseinstellung nach erfolgter Hintitration mit Lauge durch eine Rücktitration

mit Säure unter exakt gleichen Bedingungen überprüft. Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die beiden so erhaltenen Titrationskurven exakt übereinander liegen und keine Hysterese zu beobachten ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse bei der Auswertung der Einzelmessungen, speziell im Falle von Bis-TACI, musste das Auswerteverfahren erweitert werden, um ein einheitliches Teilchenmodell entwickeln zu können. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte in Anlehnung an frühere Auswerteverfahren nach folgender Vorgehensweise:<sup>19</sup>

Es wurden zunächst mehrere Messungen simultan in *Hyperquad* ausgewertet (vgl. Tab. 7), wobei folgende Annahmen zugrunde lagen:

- Der Wert einer Stabilitätskonstante ist unabhängig vom gewählten System, d.h. wird ein bestimmter Komplex in verschiedenen Systemen gebildet, dann muss der Wert seiner Stabilitätskonstanten gleich sein.
- Die Lage der Gleichgewichte ist in den verschiedenen Systemen unterschiedlich stark ausgeprägt, d.h. der prozentuale Anteil eines bestimmten Komplexes ist in den verschiedenen Systemen unterschiedlich. Die Komplexe und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten können so mit größerer Sicherheit in den Metall-Ligand-Verhältnissen bestimmt werden, in denen ihr prozentualer Anteil größer ist.

Tab. 7. Kombination verschiedener Einzelmessungen bei der Auswertung der potentiometrischen Daten zur Evaluierung der Komplexbildungsgleichgewichte.

Verhältnisse	Beschreibung
1:1 / 1:2 / 1:4	Aufgrund des Ligandüberschusses erfahren hauptsächlich die 1:2 Komplexe in den Auswertungen eine stärkere Gewichtung, da sie bevorzugt gebildet werden.
1:1 / 1:2	
4:1 / 1:1 / 1:4	Alle Teilchen werden gleichermaßen berücksichtigt.
2:1 / 1:1 / 1:2	
2:1 / 1:1	Bei diesen Auswertungen werden die mehrkernigen Komplexe stärker berücksichtigt.
4:1 / 2:1 / 1:1	

In jedem Metall-Ligand-Verhältnis standen mehrere Einzelmessungen zur Auswertung zur Verfügung. Um die Anzahl möglicher Artefakte zu minimieren, denn leichte Abweichungen in den jeweiligen Titrationskurven können bei simultaner Auswertung von der Software als entsprechende Teilchen interpretiert werden, wurden verschiedene Einzelmessungen in den Gesamtauswertungen miteinander kombiniert. Aus den daraus erhaltenen Erkenntnissen konnte je ein passendes Modell für ein bestimmtes Metall-Ligand-Verhältnis bestimmt werden. Dieses Teilchenmodell wurde anschließend in jeder Einzelmessung des betreffenden Verhältnisses separat überprüft, um weitere Artefakte zu eliminieren.

Im Anschluss wurden die entwickelten Modelle in den Auswertungen in gleichem Verhältnis, aber in unterschiedlichen Konzentrationen, evaluiert. Hierzu wurden drei Titrationskurven simultan ausgewertet. Durch die Variation der Konzentration fallen sogenannte „minor species“, d.h. Komplexe, die sich nur zu einem geringen prozentualen Anteil bilden ( $\leq 10\%$ ), bei niedrigen Konzentrationen unter das Bestimmungsniveau und vereinfachen so das angewandte Teilchenmodell.

Das in Abb. 35 angegebene Schema veranschaulicht noch einmal das angewendete Verfahren. Es konnte so ein Modell entwickelt werden, welches für alle gewählten Metall-Ligand-Verhältnisse Gültigkeit besaß. Allerdings lassen sich nicht alle Komplexe gleich gut aus jedem System bestimmen. Wenn z.B. ein Komplex in einem System nur zu einem geringen Anteil als minor species vorliegt, so muss dieser aus dem Verhältnis bestimmt werden, in dem er bevorzugt gebildet wird. Um alle Komplexe und ihre Komplexbildungskonstanten mit größtmöglicher Sicherheit bestimmen zu können, wurde ein iteratives Verfahren angewendet, in dem jeweils drei Messungen eines bestimmten Verhältnis simultan ausgewertet wurden. Hier wurden lediglich die Komplexe verfeinert, die sich in dem jeweiligen Verhältnis bevorzugt bildeten und die Stabilitätskonstanten der verbleibenden Komplexe als konstant vorgegeben wurden. Aus den Titrations mit Metallüberschuss (Metall/Ligand = 2:1, 4:1) ließen sich so die Konstanten der di- und oligonuklearen Komplexe mit hoher Sicherheit bestimmen. Bei den Auswertungen der Titrations des äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnisses wurden nun die mehrkernigen Komplexe, falls vorhanden, als konstant vorgegeben und die Konstanten der mononuklearen Komplexe verfeinert. Die erhaltenen Komplexbildungskonstanten der 1:1-Komplexe wurden abermals in die Auswertungen der 2:1 und 4:1 Titrations übernommen und wieder als konstant vorgegeben. Dieses iterative Verfahren wurde für jedes untersuchte Metall und für jedes Verhältnis so lange wiederholt, bis sich die entsprechenden Konstanten nicht mehr änderten.

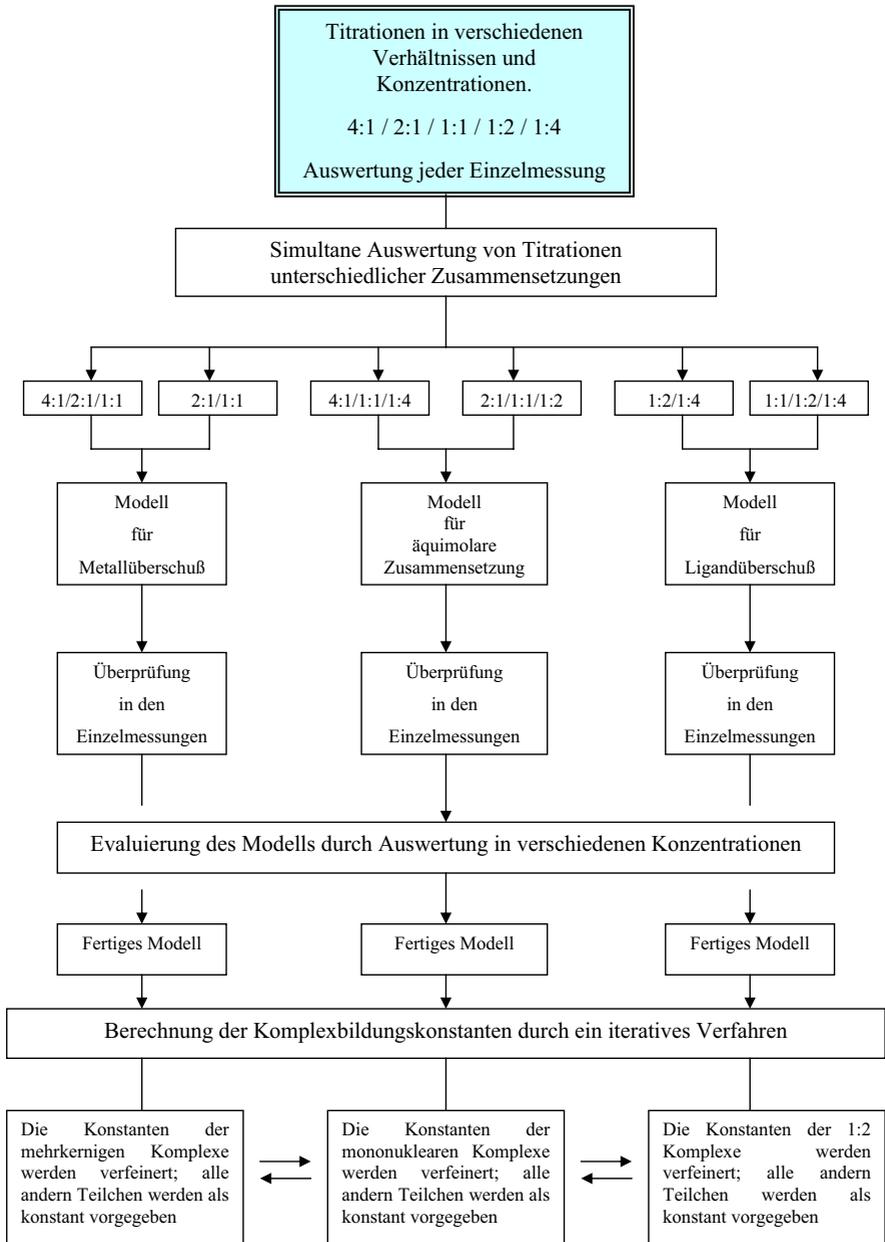


Abb. 35. Verwendetes Verfahren zur Auswertung der potentiometrischen Daten.

### 3. Der Ligand Bis-TACI

Der Ligand Bis-TACI gehört zu einer Klasse neuartiger hexadentater Liganden, welche auf dem Liganden taci aufbauen. Neben den beiden in dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Verbindungen Bis- und Py-TACI wurde nahezu zeitgleich über zwei weitere Vertreter dieser Klasse in der Literatur berichtet (vgl. Abb. 36).<sup>31</sup> Hierbei handelt es sich um zwei weitere Derivate, in denen die taci-Einheiten über eine 1,3- bzw. eine 1,4-Xylyl-Brücke miteinander verknüpft sind.

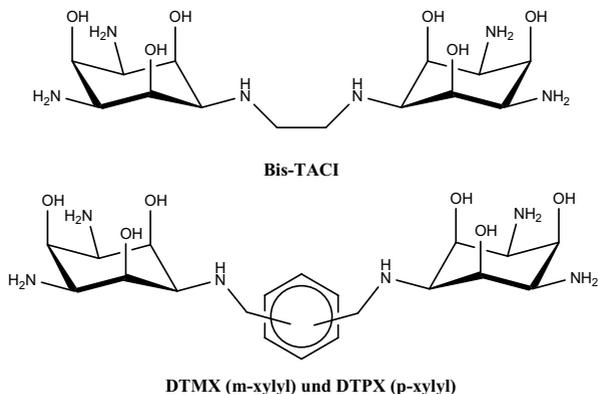


Abb. 36. Bis-TACI und die beiden Derivate DTMX und DTPX.

#### 3.1 $pK_s$ -Wert-Bestimmung mittels Potentiometrie

Die Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von Bis-TACI erfolgte bei unterschiedlichen Ionenstärken durch alkalimetrische Titration der vollständig protonierten Form des Liganden mittels standardisierter KOH. Die Titrationslösungen wurden aus einer Stammlösung des Liganden angesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Tab. 8.  $pK_s$ -Werte ( $= -\log K_s$ )<sup>[a]</sup> von  $[H_6\text{Bis-TACI}]^{6+}$  bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

	0.1 M KCl	1.0 M KCl	1.0 M KNO <sub>3</sub>
$pK_{s,1}$	2.99	3.46	3.53
$pK_{s,2}$	5.63	6.10	6.14
$pK_{s,3}$	6.72	7.15	7.15
$pK_{s,4}$	7.38	7.71	7.75
$pK_{s,5}$	8.37	8.63	8.63
$pK_{s,6}$	9.07	9.17	9.22

[a]  $K_{s,i} = [\text{LH}_{6-i}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_{7-i}]^{-1}$ . Die berechneten dreifachen Standardabweichungen aus *Hyperquad* sind kleiner 0.01.

Der vollständig protonierte Ligand  $[H_6\text{Bis-TACI}]^{6+}$  agiert als sechsprotonige Säure. Es konnten insgesamt sechs  $pK_s$ -Werte mittels Potentiometrie bestimmt werden, die der sukzessiven Deprotonierung der Aminogruppen zugeordnet werden können. Eine Deprotonierung der Hydroxygruppen ist wie bei *taci* unter diesen Bedingungen nicht zu beobachten. Der Austausch des Inertelektrolyten hat offensichtlich keinen Einfluss auf die  $pK_s$ -Werte des Liganden, so dass entsprechende Wechselwirkungen zwischen Ligand und Elektrolyt ausgeschlossen werden können (vgl. Tab. 8).

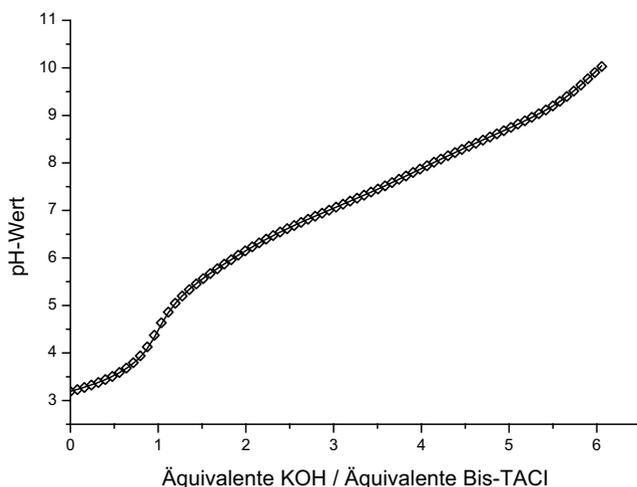


Abb. 37. Titrationskurve von Bis-TACI. Die Quadrate entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie. Die Linie repräsentiert die in *Hyperquad* berechnete Titrationskurve unter Zuhilfenahme der in Tab. 8 angegebenen  $pK_s$ -Werte für  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1\text{ M}$ .

Die Titrationskurve in Abb. 37 des Liganden zeigt nach der Zugabe des ersten Äquivalents an Lauge ein großes zusammenhängendes Puffergebiet. Die Differenzen der einzelnen  $pK_s$ -Werte sind zu gering, um die verschiedenen Äquivalenzpunkte in der Titrationskurve noch getrennt voneinander wahrnehmen zu können. Dazu müssten sich die  $pK_s$ -Werte um mindestens 2  $pK$ -Einheiten unterscheiden, wie dies z.B. bei der ersten Deprotonierung zu beobachten ist.

Der Ligand  $[H_6\text{Bis-TACI}]^{6+}$  ist im Vergleich zu den beiden Derivaten DTMX und DTPX die stärkere Säure (vgl. Tab. 9). Mit einem  $pK_s$ -Wert von 2.99 besitzt die vollständig protonierte Form von Bis-TACI eine vergleichbare Säurestärke wie Zitronensäure. \* Offensichtlich nimmt mit abnehmender Länge der Brücke zwischen den beiden taci-Einheiten die Säurestärke aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der protonierten Aminogruppen zu. Wie zu erwarten, führt die Alkylierung der Aminfunktionen zur Erhöhung der Basizität. DTPX ist die stärkste Base und die Aufnahme des ersten und zweiten Protons erfolgt gegenüber Bis-TACI und DTMX leicht bevorzugt, wie ein Vergleich der  $\Delta pK_s$ -Werte in Tab. 10 zeigt ( $\Delta pK_{s,6-5}(\text{Bis-TACI}) = 0.70$ ;  $\Delta pK_{s,6-5}(\text{DTMX}) = 0.59$ ,  $\Delta pK_{s,6-5}(\text{DTPX}) = 0.43$ ).

Tab. 9. Vergleich der  $pK_s$ -Werte (25 °C,  $\mu = 0.1$  M) verschiedener *N*-verbrückter taci-Derivate.

Ligand	$pK_{s,1}$	$pK_{s,2}$	$pK_{s,3}$	$pK_{s,4}$	$pK_{s,5}$	$pK_{s,6}$
taci <sup>[a]</sup>	5.98	7.41	8.87	-	-	-
Bis-TACI	2.99	5.63	6.72	7.38	8.37	9.07
DTMX <sup>[b]</sup>	4.99	5.67	6.73	7.33	8.39	8.98
DTPX <sup>[b]</sup>	5.26	5.65	6.95	7.65	8.87	9.30

[a] aus Ref. 3. [b] aus Ref. 31.

Tab. 10. Vergleich der  $\Delta pK_s$ -Werte von Bis-TACI, DTMX und DTPX.

	Bis-TACI	DTMX	DTPX
$\Delta pK_{s,6-5}$	0.70	0.59	0.43
$\Delta pK_{s,5-4}$	0.99	1.06	1.22
$\Delta pK_{s,4-3}$	0.66	0.60	0.70
$\Delta pK_{s,3-2}$	1.09	1.06	1.30
$\Delta pK_{s,2-1}$	2.64	0.68	0.40

\*  $pK_s = 2.99$  (25 °C,  $\mu = 0.1$  M).

Die Abfolge der  $\Delta pK_s$ -Werte der drei Derivate unterscheidet sich stark von Werten der unverbrückten Derivate. Die  $\Delta pK_s$ -Werte von tach ( $\Delta pK_s(\text{tach}) = 1.50$  und  $1.49$ )<sup>63</sup> und taci ( $\Delta pK_s(\text{taci}) = 1.49$  und  $1.46$ )<sup>7</sup> bewegen sich innerhalb der gleichen Größenordnung. Für tmca sind die  $\Delta pK_s$ -Werte dagegen signifikant vergrößert ( $2.42$  und  $1.69$ ).<sup>18</sup> Die Aufnahme des zweiten Protons erscheint im Falle von tmca hochgradig ungünstig. Dieser Sachverhalt kann mit einer Konformationsumkehr des Cyclohexangerüsts von der axialen Orientierung der Aminogruppen für L und  $\text{HL}^+$  in die äquatoriale Orientierung für  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  und  $\text{H}_3\text{L}^{3+}$  aufgrund der sterischen und elektrostatischen Abstoßung erklärt werden. Die einfach protonierte Form wird offensichtlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der protonierten Aminfunktion und den beiden verbleibenden Aminogruppen in axialer Position stabilisiert, was zu einer Erhöhung der Basizität im Vergleich zu taci führt ( $pK_{s,3}(\text{tmca}) = 9.30$ ;  $pK_{s,3}(\text{taci}) = 8.90$ ). Im Zuge des zweiten Protonierungsschritts kommt es aufgrund der elektrostatischen Repulsion der protonierten Aminogruppen zur Konformationsumkehr des Cyclohexangerüsts (vgl. Abb. 38).

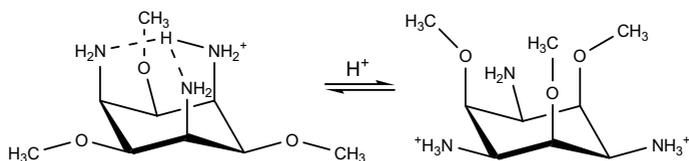


Abb. 38. Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken bei tmca im Falle der ersten Protonierung und Konformationsumkehr bei Protonierung der zweiten Aminfunktion.

Aus der Abfolge der  $\Delta pK_s$ -Werte von Bis-TACI lässt sich keine exakte Aussage über eine Konformationsumkehr während der Protonierung machen, da die entsprechenden Differenzen nicht sehr groß sind. Es wurden daher Konformationsstudien des Liganden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt, welche im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

Weiterhin bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der  $pK_s$ -Werte von Bis-TACI und DTMX, welche sich teilweise nur innerhalb der Messgenauigkeit unterscheiden. Erst beim letzten Protonierungsschritt beträgt der Unterschied zwei Größenordnungen, was offensichtlich auf den vergrößerten Abstand zwischen den beiden taci-Einheiten bei DTMX und damit einer verminderten elektrostatischen Abstoßung zwischen den protonierten Aminogruppen zurückzuführen ist.

Wie bereits in Kapitel I Abschnitt 1.1 erwähnt, nimmt die Basizität eines Liganden entscheidenden Einfluss auf seine komplexbildenden Eigenschaften. Normalerweise bilden

stärker basische Liganden auch die stabileren Komplexe. Die tatsächliche oder auch konditionelle Stabilität kann sich in einem gegebenen wässrigen Medium jedoch unterscheiden.<sup>10</sup> Unter sauren Bedingungen sind stark basische Liganden angesichts der Konkurrenzreaktion zwischen Metallkation und Protonen weniger effektive Komplexbildner. Man kann zeigen, dass für einen gegebenen Liganden die optimalen Bedingungen für die Komplexbildung herrschen, wenn der pH-Wert gleich dem Mittelwert der  $pK_s$ -Werte des Liganden ist. Ein Vergleich der durchschnittlichen  $pK_s$ -Werte (Mittelwerte) zeigt, dass alle verbrückten Derivate unter dem Mittelwert von taci liegen. Bis-TACI besitzt den niedrigsten Durchschnittswert ( $pK_s(\text{taci})_0 = 7.42$ ,  $pK_s(\text{Bis-TACI})_0 = 6.69$ ,  $pK_s(\text{DTMX})_0 = 7.02$ ,  $pK_s(\text{DTPX})_0 = 7.28$ ). Im Gegensatz zu den strukturverwandten Verbindungen DTMX und DTPX kann Bis-TACI aufgrund seiner höheren Acidität bereits bei niedrigeren pH-Werten stabilere Komplexe bilden.

### 3.2 Strukturaufklärung in Lösung mittels NMR-Spektroskopie

Cyclohexanderivate können in den Konformationen Sessel, Halbsessel, Wanne und Twist vorliegen. Die Sesselkonformation unterliegt nochmals einem Inversionsgleichgewicht, bei dem es zum Austausch der axialen und äquatorialen Positionen im Molekül kommt. Die einzelnen Konformationen besitzen unterschiedliche Energien und können sich gegenseitig ineinander umwandeln. Die Halbsessel-Konformation ist die energetisch ungünstigste Form und besitzt die größte Energie. Die Sessel- und Twist-Konformationen besitzen die niedrigsten Energien und bilden die stabilsten Konformationen. Die Twistform liegt energetisch zwischen Sessel- und Wannens-Konformation. Die Wannensform besitzt einen höheren Energiegehalt als die Sesselkonformation. Darüber hinaus ist bei der Wannensform des Cyclohexanringes eine Wechselwirkung zwischen den H-Atomen der beiden aus der Ebene herausstehenden C-Atomen möglich, die zu der erhöhten Energie im Vergleich zur Sesselkonformation führt. In der Vergangenheit wurde das Konformationsverhalten zahlreicher Cyclohexanderivate untersucht.<sup>64,65</sup> Ferner wurde der Einfluss verschiedenster Substituenten auf das Inversionsgleichgewicht der beiden Sesselkonformationen des Cyclohexanringes bestimmt. Anhand der Differenz der freien Enthalpien zweier Konformere, dem sogenannten „A-Wert“, lässt sich die Bevorzugung einzelner Substituenten für die axiale oder äquatoriale Position klassifizieren.<sup>66</sup> Große A-Werte entsprechen einer starken 1,3-diaxialen Repulsion, die zu einer äquatorialen Anordnung der Substituenten führt. Darüber hinaus wird die Lage des Konformerengleichgewichts durch die Art und Anzahl der

Substituenten, die Temperatur und das Lösemittel beeinflusst.<sup>67</sup> Bei den Liganden mit protonierbaren Donorgruppen, wie z.B. tmca, kann zusätzlich eine Abhängigkeit vom Protonierungsgrad der Aminogruppen vorliegen.

Wie bereits in Kapitel I Abschnitt 1.1 diskutiert, nimmt der Ligand taci hauptsächlich die zwei Sesselkonformationen A und B ein (vgl. Abb. 39). Der besondere Aspekt in Hinblick auf die komplexbildenden Eigenschaften ist die damit verbundene unterschiedliche Vororientierung der einzelnen Donorgruppen. Die Ausbildung weiterer Konformationen des Liganden taci ist grundsätzlich denkbar. Bisher konnten nur zwei Derivate charakterisiert werden, in denen der Cyclohexanring eine Twistkonformation ausbildet.<sup>26,68</sup>

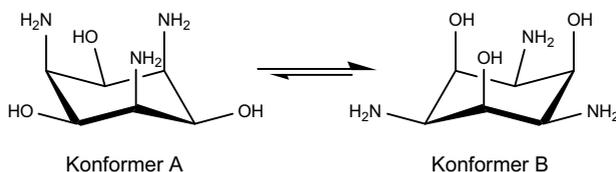


Abb. 39. Konformationsgleichgewicht von taci. Das Gleichgewicht liegt für den reinen Liganden im Festkörper sowie in Lösung auf der rechten Seite.

Die Ausbildung unterschiedlicher Konformationen ist im Falle von Bis-TACI ebenfalls denkbar und so wurden eine Reihe von NMR-Experimenten durchgeführt, um die Struktur des Liganden in Abhängigkeit des pH\*-Wertes vollständig aufzuklären. Die Charakterisierung des Liganden Bis-TACI in Lösung erfolgte durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren enthalten aufgrund der C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Liganden in Lösung jeweils fünf Signale, die mittels <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY und <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-COSY Experimenten eindeutig zugeordnet werden konnten (vgl. Abb. 40). Das <sup>1</sup>H-Spektrum von Bis-TACI in D<sub>2</sub>O ähnelt stark dem entsprechenden Spektrum von ttbn (vgl. Kapitel II Abschnitt 1.3). Es ist allgemein bekannt, dass Protonen in axialer Position aufgrund eines Anisotropieeffektes eine stärkere Abschirmung erfahren und die entsprechenden Resonanzen bei höherem Feld (kleinere ppm-Werte) erscheinen.<sup>69</sup> Die Signallagen der einzelnen Protonen werden folglich durch die Konformationen des Cyclohexanringes mitbestimmt. Im Falle von Bis-TACI stehen bei vergleichbarem pH\*-Wert die Protonen H<sub>2</sub> und H<sub>4</sub> offensichtlich in äquatorialer Position, da ihre Signale im Vergleich zu ttbn zu tieferem Feld verschoben sind (vgl. Abb. 21 auf S.35). Darüber lässt sich zwar nur eine qualitative Aussage machen, da hier keine Carbonylfunktion an die Aminogruppen in Position 3 gebunden ist, jedoch erscheint der Peak von H<sub>3</sub> bei der

gleichen chemischen Verschiebung. Der entschirmende Effekt der Carbonylfunktion, der eine Verschiebung des Peaks zu tieferem Feld zur Folge hätte, wird durch die stärkere Abschirmung von  $H_3$  in axialer Position gerade aufgehoben. Infolge der W-Kopplung ( $^4J$ ) zwischen  $H_2$  und  $H_4$  sind die entsprechenden Resonanzen nicht gut aufgelöst.

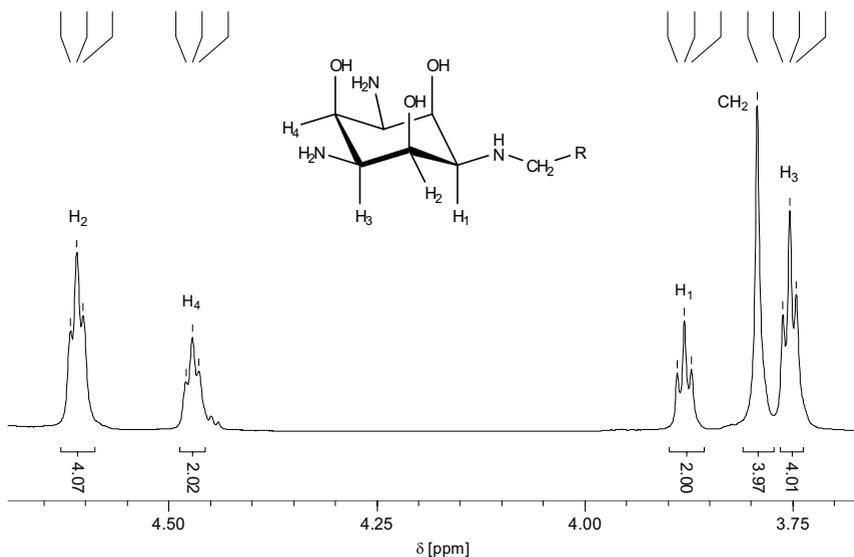


Abb. 40.  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Bis-TACI in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 1.13$ .<sup>40</sup>

Eine exaktere Aussage über die Konformation lässt sich anhand von korrelierten  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -longrange Messungen unter Zuhilfenahme der Karplus-Beziehung machen. So erwartet man für das Konformer A mit axialer Anordnung der Stickstoffatome eine starke vicinale Kopplung zwischen  $H_1$  und  $C_3$  bzw. zwischen  $C_1$  und  $H_3$  (die Nummerierung der C-Atome erfolgt analog zu den H-Atomen), da hier der dihedrale Winkel im Idealfall  $180^\circ$  beträgt und somit die entsprechende Kopplungskonstante maximal wird (vgl. Abb. 41). Im Gegensatz dazu erwartet man zwischen  $H_2/C_4$  und  $H_4/C_2$  eine kleine Kopplung, da hier der dihedrale Winkel nur  $60^\circ$  beträgt (vgl. Abb. 42).

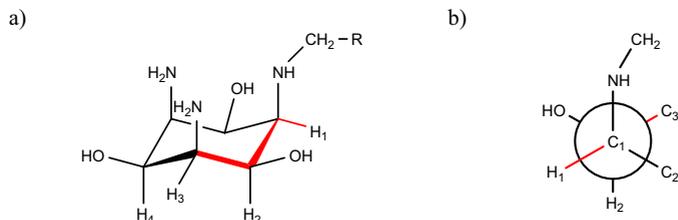


Abb. 41. a) Triaxiale Anordnung der Stickstoffatome (Konformation A). Die starke  $^3J_{C-H}$ -Kopplung zwischen  $H_1$  und  $C_3$  ist rot markiert. b) Newman-Projektion entlang der  $C_1$ - $C_2$ -Achse. Der Winkel zwischen  $H_1$  und  $C_3$  beträgt  $180^\circ$ .

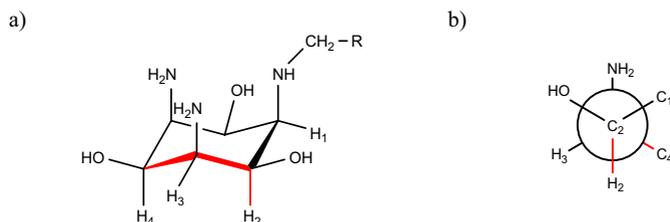


Abb. 42. a) Triaxiale Anordnung der Stickstoffatome (Konformation A). Die schwache  $^3J_{C-H}$ -Kopplung zwischen  $H_2$  und  $C_4$  ist rot markiert. b) Newman-Projektion entlang der  $C_2$ - $C_3$ -Achse. Der Winkel zwischen  $H_2$  und  $C_4$  beträgt  $60^\circ$ .

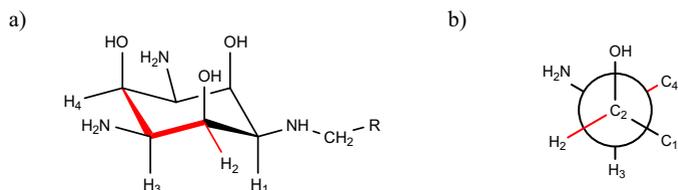


Abb. 43. a) Triaxiale Anordnung der Sauerstoffatome (Konformation B). Die starke  $^3J_{C-H}$ -Kopplung zwischen  $H_2$  und  $C_4$  ist rot markiert. b) Newman-Projektion entlang der  $C_2$ - $C_3$ -Achse. Der Winkel zwischen  $H_2$  und  $C_4$  beträgt  $180^\circ$ .

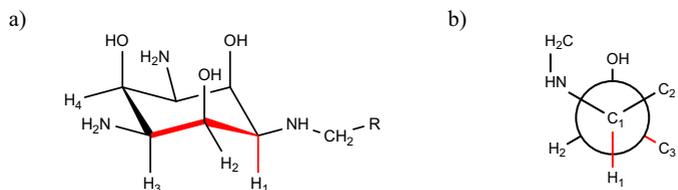


Abb. 44. a) Triaxiale Anordnung der Sauerstoffatome (Konformation B). Die schwache  $^3J_{C-H}$ -Kopplung zwischen  $H_1$  und  $C_3$  ist rot markiert. b) Newman-Projektion entlang der  $C_1$ - $C_2$ -Achse. Der Winkel zwischen  $H_1$  und  $C_3$  beträgt  $60^\circ$ .

Liegt der Ligand dagegen als Konformer B mit triaxialen Hydroxygruppen vor, so sollte die Kopplung zwischen  $H_2/C_4$  bzw.  $H_4/C_2$  stärker sein ( $180^\circ$ ) als die Kopplung zwischen  $H_1/C_3$  bzw.  $H_3/C_1$  ( $60^\circ$ ) (vgl. Abb. 43 und Abb. 44). Es kann vorkommen, dass eine schwache  $^3J_{C-H}$ -Kopplung im Spektrum nicht auftritt. Daher sollten für eine Konformationsanalyse ausschließlich die starken messbaren Kopplungen berücksichtigt werden.

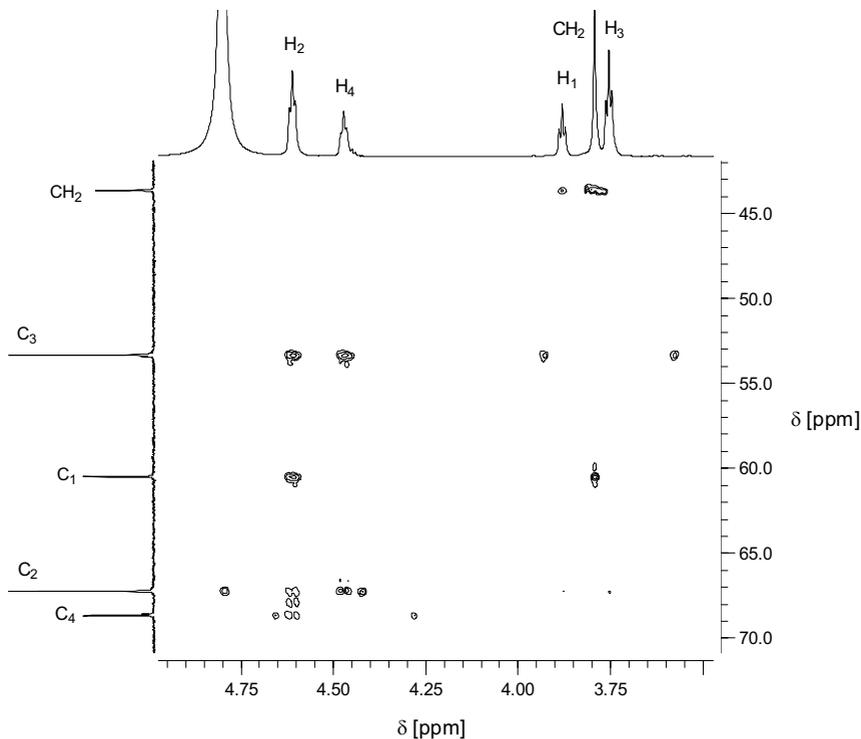


Abb. 45.  $^{13}C, ^1H$ -longrange Spektrum von Bis-TACI in  $D_2O$  bei  $pH^* = 1.13$ .

Aus dem entsprechenden korrelierten  $^{13}C, ^1H$ -longrange Spektrum von Bis-TACI bei  $pH^* = 1.13$  in Abb. 45, sind die starken vicinalen Kopplungen zwischen  $H_2/C_4$  bzw.  $H_4/C_2$  anhand der Kreuzpeaks deutlich zu erkennen. Somit liegen unter aciden Bedingungen beide Cyclohexanringe des Liganden angesichts der hohen elektrostatischen Abstoßung der protonierten Stickstoffe als Konformer B mit einer triaxialen Anordnung der Sauerstoffatome vor (vgl. Abb. 45). Die  $^3J_{C-H}$ -Kopplung zwischen den Protonen der Ethenbrücke und dem

Kohlenstoffatom C<sub>1</sub> des Cyclohexanringes sowie die korrespondierende Kopplung zwischen dem C-Atom der Brücke und H<sub>1</sub> verdeutlichen die Verknüpfung der beiden taci-Einheiten.

Protonen in der Nähe einer basischen Position erfahren eine Entschirmung während der Protonierung.<sup>70</sup> Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Anzahl an Bindungen zwischen dem betrachteten Proton und der basischen Funktion ab.<sup>68</sup> Aus diesem Grund wurden mehrere <sup>1</sup>H-NMR Spektren in Abhängigkeit des pH\*-Wertes aufgenommen (<sup>1</sup>H-NMR Titration), um das Konformationsverhalten über den gesamten pH\*-Bereich zu untersuchen (vgl. Abb. 46).

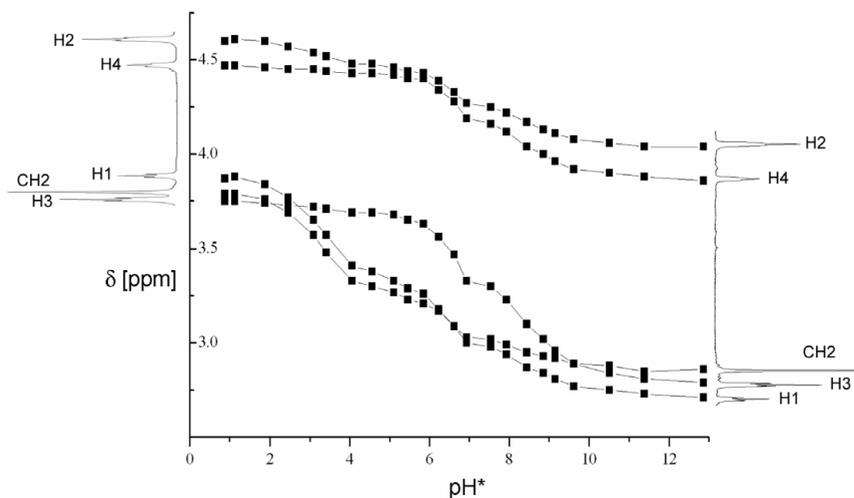


Abb. 46. pH\*-Abhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR Resonanzen von [H<sub>x</sub>Bis-TACI]<sup>x+</sup> (0 ≤ x ≤ 6). Die Punkte entsprechen den experimentellen Daten; die Linien dienen der besseren Darstellung.

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale folgen indes dem üblichen Verlauf einer schrittweisen Deprotonierung der Aminogruppen mit zunehmendem pH\*. Wie zu erwarten zeigen die Signale bei niedriger Frequenz, welche den H(-C-N) Wasserstoffatomen in äquatorialer Position entsprechen, eine stärkere pH\*-Abhängigkeit. Die Bestimmung der pK<sub>s</sub>-Werte aus den chemischen Verschiebungen war nicht möglich. Ein Grund hierfür könnte die große Anzahl an zu bestimmenden Konstanten und die im Vergleich zu anderen Systemen geringe pH\*-Abhängigkeit der betreffenden Signale sein. Eine Linienverbreiterung oder ein Aufspalten der Signale, wie es für ein ausreichend langsames Gleichgewicht zwischen den

beiden Konformeren zu erwarten wäre, oder ein Kreuzen der Resonanzen von H<sub>2</sub>/H<sub>4</sub> und H<sub>1</sub>/H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>, was auf eine Konformationsumkehr des Cyclohexanringes schließen lassen würde, konnte allerdings nicht beobachtet werden. Dieser Sachverhalt belegt, zusammen mit dem im basischen aufgenommenen <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-longrange Spektrum, in dem die starken Kopplungen zwischen H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub> bzw. H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub> ebenso auftreten, dass beide Cyclohexanringe des Liganden Bis-TACI unabhängig vom Protonierungsgrad als Konformer B mit triaxialen Hydroxygruppen vorliegen. Das gleiche Verhalten konnte für den Grundkörper taci anhand von NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen nachgewiesen werden.<sup>3,18</sup>

### 3.3 Die Struktur des Liganden Bis-TACI im Festkörper

Durch die Zugabe von äquimolaren Mengen an festem Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zu einer Lösung von Bis-TACI in 6 M Salzsäure konnten Einkristalle der Zusammensetzung [H<sub>6</sub>Na<sub>0,5</sub>Bis-TACI](BiCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>0,5</sub> · 4 H<sub>2</sub>O erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Ligand kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma und liegt sechsfach protoniert vor (vgl. Abb. 47). Das Inversionszentrum liegt im Mittelpunkt der Bindung zwischen den beiden C-Atomen C7 der Ethylenbrücke. Die Struktur wird von einem ausgedehnten und komplizierten Netz an Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel der H-Brücken sind in Tab. 11 aufgeführt.

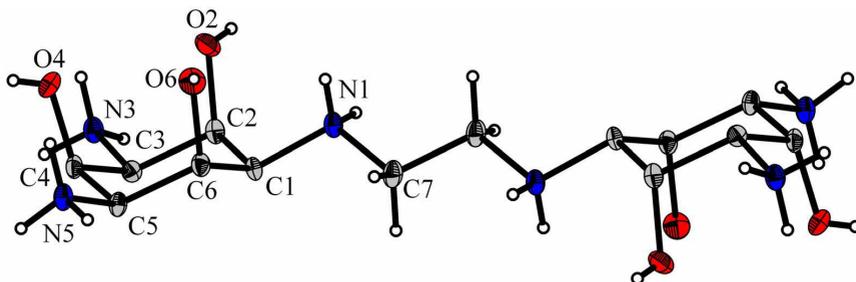


Abb. 47. Kristallstruktur von [H<sub>6</sub>Bis-TACI]<sup>6+</sup> mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nicht aufgetragen und ferner als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Tab. 11. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen im  $[\text{H}_6\text{Na}_{0,5}\text{Bis-TACl}][\text{BiCl}_6]_2\text{Cl}_{0,5} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Kristall.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
O6–H1O6...O3W	2.0784 (405) Å	O6–H1O6–O3W	153.032 (4394)°
O2–H1O2...Cl11	2.3757 (569) Å	O2–H1O2–Cl11	158.171 (6626)°
N1–H1N1...Cl6	2.3526 (430) Å	N1–H1N1–Cl6	158.476 (3811)°
N3–H1N3...Cl2	2.3393 (482) Å	N3–H1N3–Cl6	160.814 (4311)°
N3–H2N3...O2W	2.0594 (427) Å	N3–H2N3–O2W	173.993 (4108)°
N3–H3N3...Cl6	2.3402 (440) Å	N3–H3N3–Cl2	160.814 (3775)°
N5–H1N5...Cl4	2.4219 (425) Å	N5–H1N5–Cl4	162.053 (3679)°
N5–H2N5...O2W	2.0087 (446) Å	N5–H2N5–O2W	167.094 (4206)°
N5–H3N5...Cl3	2.3606 (489) Å	N5–H3N5–Cl3	159.366 (4289)°
O3W–H3B...Cl8	2.4421 (850) Å	O3W–H3B–Cl8	168.414 (8585)°
O4W–H4A...Cl1	2.4954 (945) Å	O4W–H4A–Cl1	171.752 (8153)°

Die primären protonierten Aminogruppen N3 und N5 bilden jeweils drei H-Brücken zu zwei Cl-Atomen der  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ -Gegenionen und einem peripheren Wassermolekül aus, wohingegen das Stickstoffatom N1 der sekundären Aminfunktion eine H-Brücke in Richtung des Cl-Atoms Cl6 des Gegenions ausbildet. Ferner beobachtet man H-Brücken zwischen der Hydroxygruppe des Liganden am Sauerstoffatom O2 und dem Cl11-Atom und zwischen dem Sauerstoffatom O6 und dem Kristallwassermolekül O3W. Darüber hinaus sind H-Brücken zwischen den Kristallwassermolekülen O3W und O4W und den Cl-Atomen der  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ -Gegenionen festzustellen.

Obwohl dem Kristallansatz kein Natriumsalz hinzugefügt wurde, kristallisiert der Ligand offensichtlich nur mit einem gewissen Anteil an Natrium aus.  $\text{Na}^+$ -Ionen sind ubiquitär und könnten aus dem verwendeten  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Salz bzw. der Salzsäure stammen. Der Natriumgehalt der Kristalle konnte durch die durchgeführte Elementaranalyse und durch die Bestimmung des Bismut/Natrium-Verhältnisses mittels ICP-OES bestätigt werden. Die entsprechenden Gitterplätze des Na-Atoms Na1 sind jedoch nicht vollständig besetzt, sondern weisen wie das Cl11-Atom einen Besetzungsgrad von nur 50% auf. Auch bei der Zugabe eines Überschusses von NaCl zum Kristallansatz werden die entsprechenden Gitterplätze des Natriums nicht vollständig besetzt. Ein möglicher Grund hierfür könnte die hohe elektrostatische Abstoßung zwischen dem sechsfach positiv geladenen Liganden und den Natriumkationen sein.

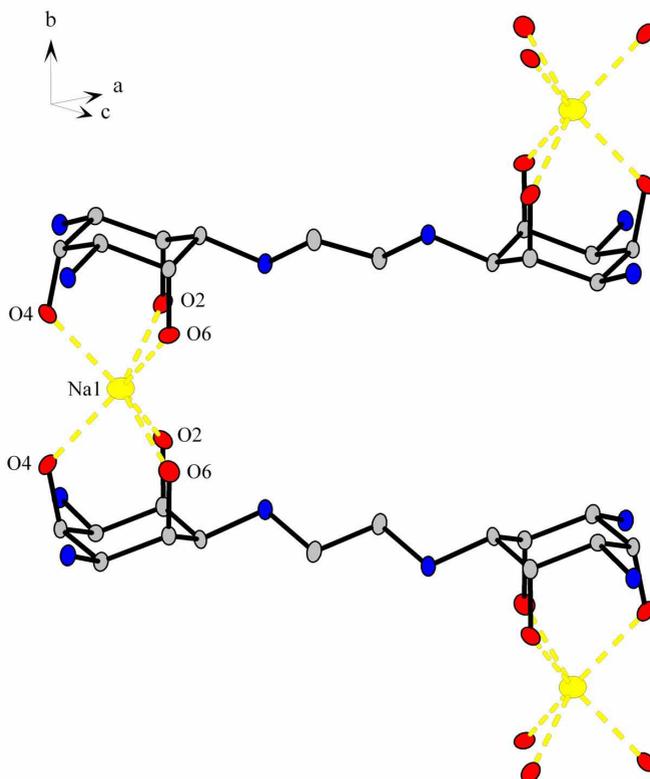


Abb. 48. Darstellung der verzerrt oktaedrischen Wechselwirkung der Sauerstoffatome O2, O4 und O6 mit dem Na-Atom Na1 im  $[\text{H}_6\text{Na}_{0,5}\text{Bis-TACI}](\text{BiCl}_6)_2\text{Cl}_{0,5} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen.

Die Ligandmoleküle sind im Kristall in Schichten parallel zur a,c-Ebene angeordnet, die durch die Koordination des Na-Atom über die triaxialen Hydroxygruppen, analog zu einem 1:2-Komplex von taci (vgl. Kapitel I Abschnitt 1.1), miteinander verbunden sind (vgl. Abb. 48/Abb. 49). Die oktaedrische Koordination eines Alkalimetallkations nach Typ (iv) (vgl. Abb. 5 S.11) ist für die Ausgangsverbindung taci bekannt.<sup>11</sup> Hier wird das Na-Atom verzerrt prismatisch von den Hydroxygruppen des Liganden koordiniert. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O2, O4 und O6 der Hydroxygruppen und dem Na-Atom Na1 liegen mit 2.299(4) Å, 2.221(4) Å und 2.245(4) Å im Bereich von Na–O-Abständen vergleichbarer Komplexe.<sup>71</sup>

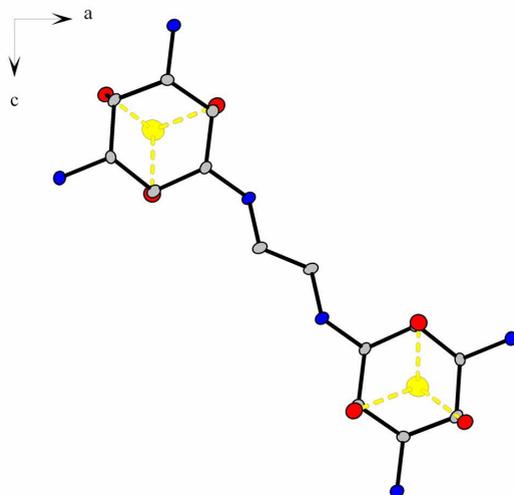


Abb. 49. Blick in Richtung der b-Achse im  $[\text{H}_6\text{Na}_{0.5}\text{Bis-TACI}](\text{BiCl}_6)_2\text{Cl}_{0.5} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Kristall.

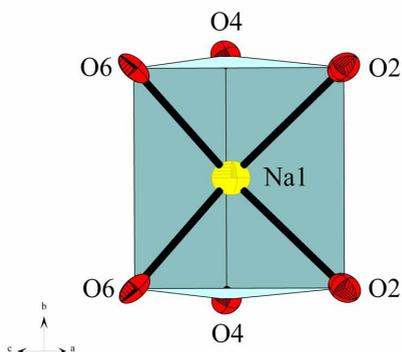


Abb. 50. Darstellung des prismatischen Koordinationspolyeders.

Die Konformationsanalyse zeigt, dass Bis-TACI in seiner protonierten Form eine fast ideale Sesselkonformation einnimmt, was mit der Konformationsanalyse von taci im Einklang steht.<sup>3</sup> Die Puckering Parameter nach *Cremer* und *Pople* sind  $Q = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 178.68^\circ$ ,  $\phi = 38.66^\circ$ .<sup>34</sup>

Es bleibt festzuhalten, dass die beiden Cyclohexanringe von Bis-TACI sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Konformer mit triaxialen Hydroxygruppen vorliegen. Folglich zeigt Bis-TACI das gleiche Verhalten wie seine strukturverwandte Ausgangsverbindung taci.

## 4. Metallkomplexbildung von Bis-TACI

### 4.1 Komplexbildung mit Cobalt

Ein Großteil der Erkenntnisse der Komplexchemie, wie z.B. Isomerieverhältnisse, allgemeine Eigenschaften und Reaktionsweisen sowie –mechanismen oktaedrischer Komplexe, basieren auf Untersuchungen an  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen. Aufgrund der  $d^6$ -Elektronenkonfiguration bildet  $\text{Co}^{\text{III}}$  mit Aminliganden in der Regel oktaedrische low-spin Komplexe und erzielt so eine hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Dagegen ist das reine  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Hexaaquakation in Wasser ein starkes Oxidationsmittel und ist nicht stabil. Allerdings ist es möglich, die hohe Oxidationsstufe durch die Wahl entsprechender Liganden zu stabilisieren, wobei in vielen Fällen sogar eine Autoxidation des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Kations zu beobachten ist.<sup>72</sup> Low-spin  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Hexaaminkomplexe stellen aufgrund der magnetischen Eigenschaften (diamagnetisch) und der Inertheit der Co–N-Bindung, sehr gute Modellverbindungen für komplexchemische und NMR-spektroskopische Untersuchungen dar. Die kinetische Stabilität (Inertheit) der Komplexe ist auf den Verlust an Ligandenfeldstabilisierungsenergie im Zuge von assoziativ bzw. dissoziativ verlaufenden Substitutionsreaktionen zurückzuführen.

#### 4.1.1 Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})](\text{ZnCl}_4)\text{Cl}$

Die Synthese des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes erfolgte durch Oxidation einer wässrigen Cobalt(II)chlorid-Lösung mittels Luftsauerstoff in Gegenwart von Bis-TACI bei pH 8.5. Das überschüssige Metallsalz wurde anschließend chromatographisch über eine Kationentauschersäule vom Komplex abgetrennt. Durch Auflösen des aufgereinigten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes in 3 M Salzsäure unter Zugabe von äquimolaren Mengen an  $\text{ZnCl}_2$ , konnten orangefarbige Einkristalle erhalten werden, die einer Kristallstrukturanalyse zugeführt wurden.

Der  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/m$  und besitzt eine fast ideale oktaedrische  $N_6$ -Koordination (vgl. Abb. 51). Der hohe  $wR_2$ -Wert der Struktur von 36% lässt jedoch auf ein schwerwiegendes Fehlordnungsproblem schließen. Durch die Atome Co1, O3, C5, C8, N4 bzw. N1, C1, C3, O1 verläuft eine Spiegelebene, die die zweite Hälfte des Komplexes generiert. Die Atome der Ethylenbrücke und die  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Gegenionen unterliegen einer Fehlordnung und weisen dabei einen Besetzungsgrad von 50% auf. Die beiden C-Atome der Ethylenbrücke besitzen vergleichbar hohe

Auslenkungsparameter, die eine Folge der verwendeten Raumgruppe sein könnten. Zur Zeit ist es nicht möglich diese Fehlordnung einwandfrei zu beschreiben. Ähnliche Fehlordnungsprobleme der Ethylengruppen sind bei den Komplexen mit tacn (= 1,4,7-Triazacyclononan) bekannt. Diese Fehlordnung sollte jedoch wenig Einfluss auf die Strukturparameter des Komplexes haben. In dieser Raumgruppe besitzt der Komplex eine  $C_2$ -Symmetrie mit mittleren Bindungswinkeln zwischen dem Metallzentrum und den N-Donoren von  $90.00^\circ$  bzw.  $179.1^\circ$ . Es liegt folglich keine signifikante Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre vor. Die durchschnittlichen Co–N-Bindungsängen von  $1.984 \text{ \AA}$ , sind im Vergleich zum  $[\text{Co}(\text{taci})_2]^{3+}$ -Komplex leicht verkürzt ( $\varnothing r_{\text{Co-N}} = 1.999 \text{ \AA}$ ).<sup>4,14</sup> Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tab. 12 aufgeführt.

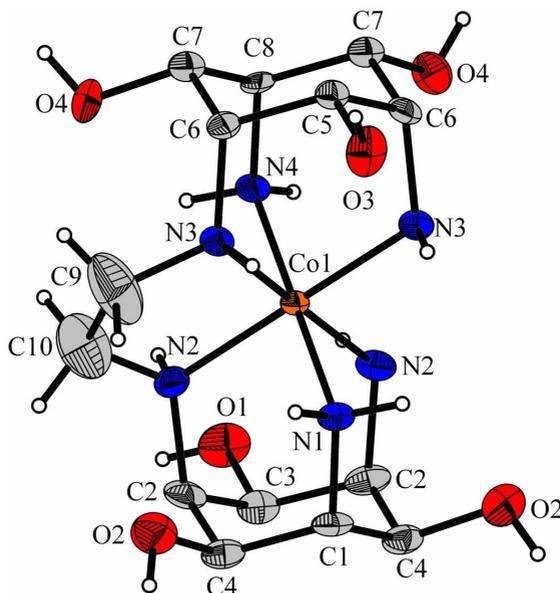


Abb. 51. Kristallstruktur des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nicht aufgetragen und darüber hinaus als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Tab. 12. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Co1–N3	1.968(8) Å	N3–Co1–N2	178.9(3)°
Co1–N2	1.984(8) Å	N3–Co1–N1	89.2(2)°
Co1–N1	1.987(9) Å	N3–Co1–N4	91.1(2)°
Co1–N4	2.014(9) Å	N2–Co1–N4	89.6(2)°

Wie bereits für den Grundkörper *taci* und dem strukturverwandten *cis*-Inosit anhand von MM-Rechnungen und Kristallstrukturdaten gezeigt werden konnte, binden kleinere Kationen mit einem Ionenradius  $r < 0.8 \text{ \AA}$  unter Ausbildung einer adamantan-ähnlichen Struktur bevorzugt über die triaxiale Position. Es werden dabei ausschließlich sechsgliedrige Chelatringe zwischen den Donoratomen und dem Metallzentrum gebildet.<sup>11,12,108</sup> In den bis-Komplexen des Koordinationstyps (i) (vgl. Kapitel I Abschnitt 1.1) treten je nach Größe des koordinierten Metallkations, angesichts des starren Ligangerüsts tri- bzw. tetragonale Verzerrungen der Komplexgeometrie auf.<sup>73</sup> Die Berechnungen ergaben weiterhin, dass der optimale Ionenradius für einen bis-Komplex des Liganden *taci* unter Ausbildung einer  $N_6$ -Koordination bei  $0.8 \text{ \AA}$  liegt. Das zweiwertige Zinkkation besitzt mit einem Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 74 \text{ pm}$ <sup>78</sup> die optimale Größe um in den gebildeten Hohlraum zu passen.<sup>15</sup> Dies ist bei Bis-TACI nur bedingt möglich, da eine Elongation entlang der pseudodreizähligen bzw. -vierzähligen Achse durch die eingeführte Ethylenbrücke erschwert wird. Man beobachtet bei Bis-TACI daher eine gegenseitige Verdrillung der beiden Cyclohexanringe mit einer damit verbundenen Konformationsänderung der Ethylenbrücke, was in den nachfolgenden Kapiteln bei der Diskussion der einzelnen Kristallstrukturen näher erläutert wird. Die genaue Erklärung des Twistwinkels  $\phi$  erfolgt bei der Diskussion der Kristallstruktur mit Kupfer (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.2.1).<sup>74</sup>

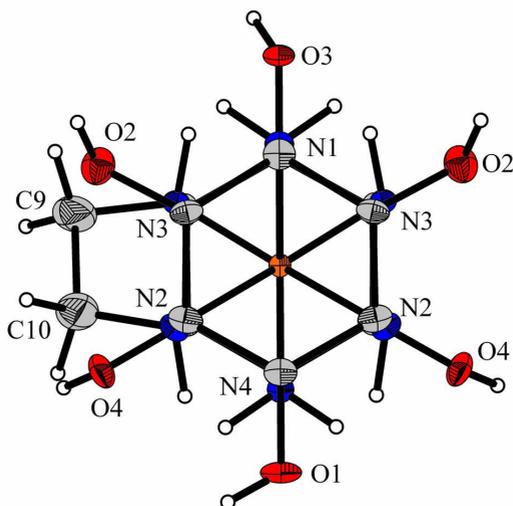


Abb. 52. Aufsicht auf die beiden Cyclohexanringe des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes.

Anhand von MM-Rechnungen konnte für den Liganden Bis-TACI gezeigt werden, dass der gebildete Hohlraum in den geschlossenen 1:1-Komplexen unter Ausbildung einer Hexaaminkoordination für Bindungslängen im Bereich von 1.96 – 1.98 Å ideal ist (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2). Mit mittleren Bindungslängen von 1.985 Å liegt der  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplex somit exakt im berechneten Energieminimum, was durch die obigen Kristallstrukturdaten belegt wird. Das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Kation mit einer  $d^6$ -low-spin Elektronenkonfiguration und einem effektiven Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 54.5 \text{ pm}^{78}$ , besitzt folglich die optimale Größe zur Ausbildung eines geschlossenen „cage“-Komplexes mit dem Liganden Bis-TACI. Eine merkliche Verdrillung der beiden Cyclohexanringe ist hier nicht zu beobachten und der mittlere Twistwinkel<sup>74</sup> ist mit  $\phi < 1^\circ$  vernachlässigbar. Beide Cyclohexanringe C1-C4-C2-C3-C2-C4 und C5-C6-C7-C8-C7-C6 des Liganden nehmen eine ideale Sesselkonformation ein. Die Puckering Parameter betragen  $Q = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 177.03^\circ$ ,  $\phi = 180.00^\circ$  bzw.  $Q = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 179.88^\circ$ ,  $\phi = 360.00^\circ$ .<sup>34</sup>

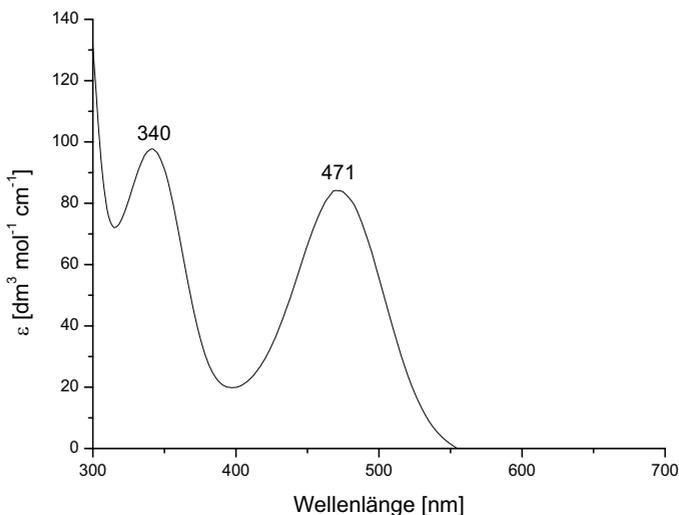


Abb. 53. UV/Vis-Spektrum des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes.

Das UV/Vis-Spektrum einer wässrigen Lösung des kristallinen Komplexes zeigt zwei Absorptionsbanden bei 340 nm ( $\epsilon = 97$ ) und 471 nm ( $\epsilon = 84$ ), welche im erwartenden Bereich für d–d-Übergänge entsprechender  $\text{CoN}_6$ -Chromophore liegen ( $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  mit  $\lambda_1 = 339 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 466 \text{ nm}$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  mit  $\lambda_1 = 339 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 475 \text{ nm}$ )<sup>75</sup> und exakt mit den Absorptionen des korrespondierenden  $[\text{Co}(\text{taci})_2]^{3+}$ -Komplexes übereinstimmen.<sup>73</sup>

4.1.2 Konformationsanalyse des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes in Lösung

Offensichtlich besitzt der  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplex angesichts der beobachteten Bindungsverhältnisse im Festkörper low-spin Charakter und ist folglich diamagnetisch, so dass NMR-Messungen zur Strukturaufklärung durchgeführt werden konnten. Das entsprechende  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 3.80^{40}$  zeigt insgesamt sieben Resonanzen (vgl. Abb. 54). Der Komplex besitzt demnach in Lösung eine  $\text{C}_2$  Symmetrie aufgrund derer sich die Anzahl der möglichen Resonanzen verringert. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Eine Unterscheidung der Protonen  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_6$  war nicht möglich, da beide bei gleicher chemischer Verschiebung erscheinen. Anhand der Kristallstrukturanalyse des Komplexes und des entsprechenden UV/Vis-Spektrums in Lösung konnte bereits gezeigt werden, dass der Ligand unter Ausbildung einer  $\text{N}_6$ -Koordination an das Metall gebunden ist.

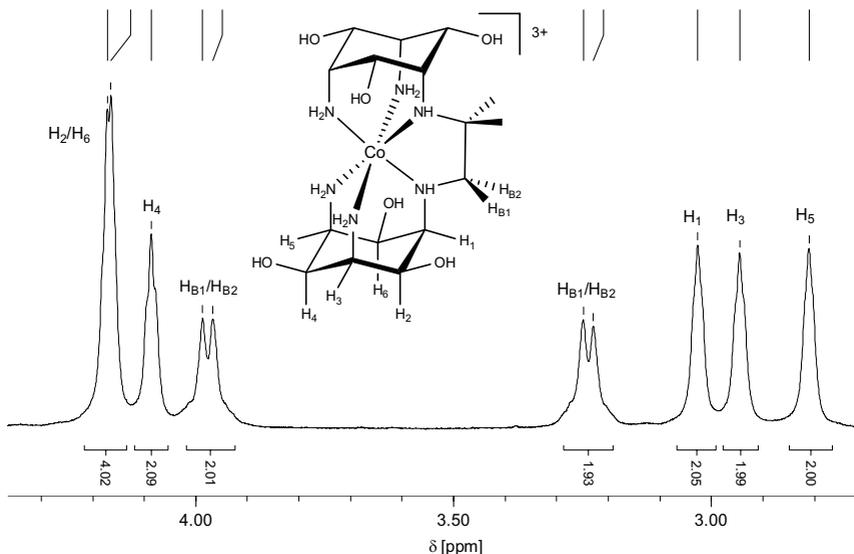


Abb. 54.  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 3.80$ .

Durch die Koordination des Liganden an das Metallzentrum sind die Protonen der Ethylenbrücke nicht mehr isochron und es kommt im Vergleich zum Spektrum des freien Liganden zu einer Aufspaltung der betreffenden Resonanzen. Eine exakte Zuordnung war durch die zweidimensionalen NMR-Spektren jedoch nicht möglich. Aus dem  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum in Abb. 55 ist zu erkennen, dass die Resonanzen der Ethylenbrücke ein unabhängiges Spinsystem darstellen und ausschließlich untereinander koppeln. Die entsprechende  $^2J$ -Kopplungskonstante beträgt 7.8 Hz. Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum enthält dagegen nur sechs Signale, da dort die Resonanzen von  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_5$  bei gleicher chemischer Verschiebung erscheinen (vgl. Abb. 56), wohingegen die entsprechenden Signale für  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$  bei unterschiedlicher Frequenz auftreten.

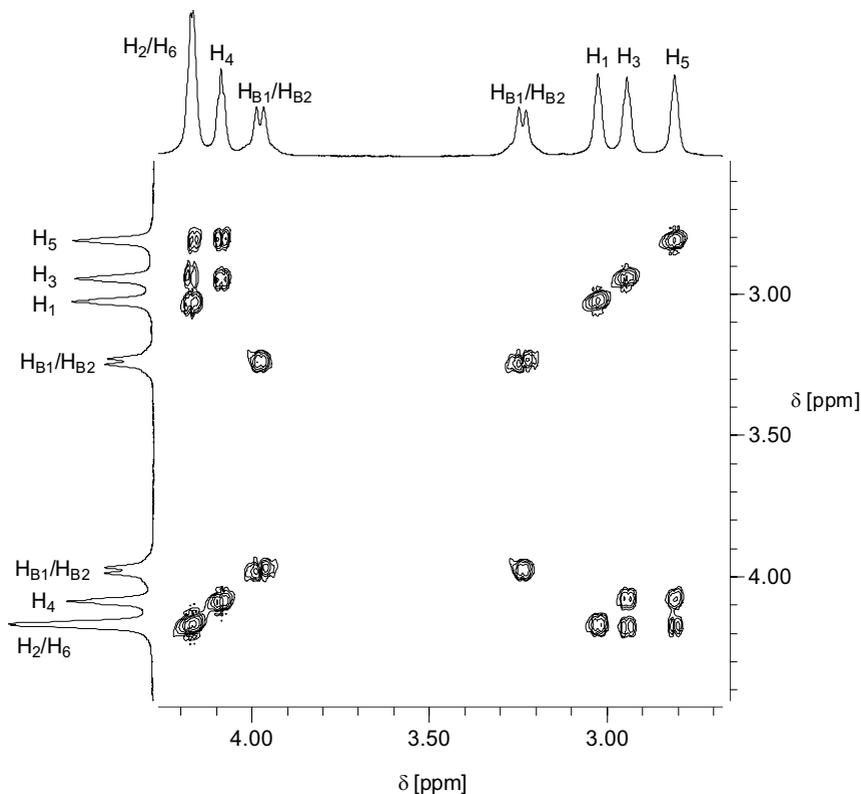


Abb. 55.  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACl})]^{3+}$ -Komplexes in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 3.80$ .

Normalerweise würde man bei einer triaxialen Orientierung der N-Donoren angesichts eines Anisotropieeffektes eine stärkere Entschirmung und folglich eine Tieffeldverschiebung der äquatorialen H(-C-N)-Protonen H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub> und H<sub>5</sub> erwarten. Im Gegenzug sollten die axialen Protonen H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub> und H<sub>6</sub> stärker abgeschirmt werden und somit bei höherem Feld erscheinen. Es gilt ferner zu bedenken, dass dieser Effekt von der unterschiedlichen elektronenziehenden Wirkung der Donoratome überlagert wird. Sauerstoff ist elektronegativer als Stickstoff, so dass die H(-C-O)-Protonen eine stärkere Entschirmung erfahren und tieffeldverschoben sind. Diese beiden Effekte wirken sich also konträr auf die Signallagen der betreffenden Protonen aus. Es ist folglich schwierig, den jeweiligen Einfluss dieser Effekte vorauszusagen, zumal der Einfluss des Co<sup>III</sup>-Kations auf die Lage der Resonanzen nicht geklärt ist. Die entsprechenden NMR-Daten für eine Reihe vergleichbarer Co<sup>III</sup>-Hexaaminkomplexe, wie z.B. dem [Co(taci)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex, zeigen jedoch, dass die axialen H(-C-O)-Protonen bei höherer Frequenz und die äquatorialen H(-C-N)-Protonen bei niedriger Frequenz erscheinen.<sup>14,73</sup>

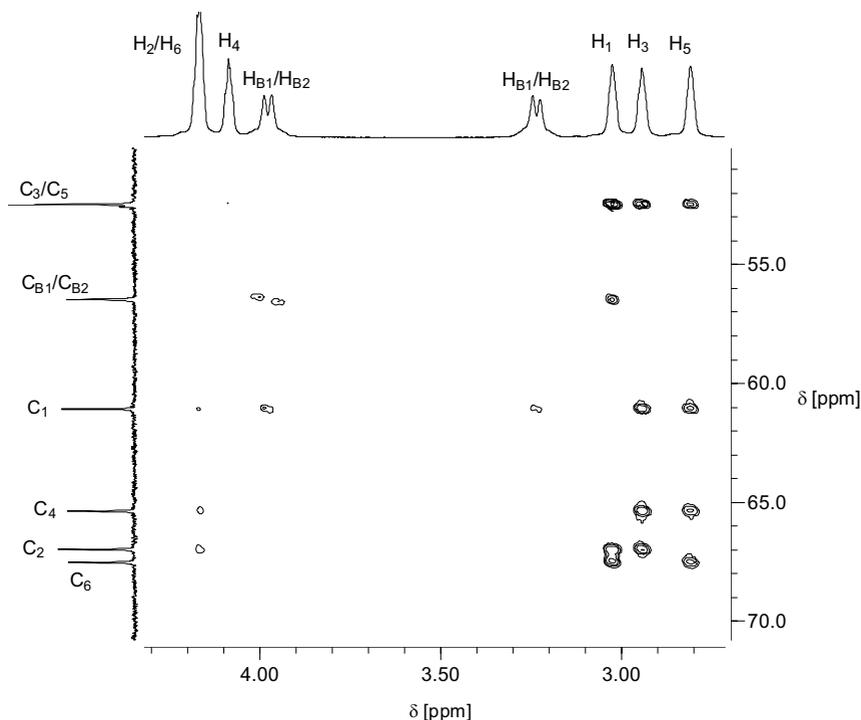


Abb. 56. <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-longrange Spektrum von [Co(Bis-TACl)]<sup>3+</sup> in D<sub>2</sub>O bei pH\* = 3.80.

Die Zuordnung der einzelnen Resonanzen erfolgte anhand des in Abb. 56 dargestellten  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -longrange Spektrums. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Kopplungen ist in Tab. 13 gegeben. Die starken  $^3J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen zwischen  $\text{H}_1$  und  $\text{C}_3/\text{C}_5$  respektive  $\text{H}_3/\text{H}_5$  und  $\text{C}_1$  unterstreichen die äquatoriale Anordnung der  $\text{H}(-\text{C}-\text{N})$ -Protonen der beiden Cyclohexanringe (zur Abhängigkeit der Kopplungskonstante siehe S.66). Aus der Abb. 56 ist außerdem eine schwache Kopplung zwischen den Protonen der Ethylenbrücke  $\text{H}_{\text{B}1}/\text{H}_{\text{B}2}$  und  $\text{C}_1$  bzw. zwischen  $\text{H}_1$  und  $\text{C}_{\text{B}1}/\text{C}_{\text{B}2}$  zu erkennen, die nochmals die Verbrückung der beiden taci-Einheiten belegt. Erwartungsgemäß erkennt man für die axialen  $\text{H}(-\text{C}-\text{O})$ -Protonen nur schwache Kreuzpeaks, da die korrespondierenden Winkel zu den entsprechenden C-Atomen alle  $60^\circ$  betragen, so dass die entsprechenden Kopplungen nach der Karplus-Beziehung minimal werden und hier teilweise nicht auftreten.

Tab. 13. wichtige Kopplungen im  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -longrange Spektrum von  $[\text{Co}(\text{Bis-TACl})]^{3+}$ .

$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{C}_3/\text{C}_5$	Starke $^3J$ -Kopplung
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{B}1}/\text{C}_{\text{B}2}$	Schwache $^3J$ -Kopplung
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{C}_2$ und $\text{C}_6$	$^2J$ -Kopplung
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	Starke $^3J$ -Kopplung
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_2$ und $\text{C}_4$	$^2J$ -Kopplung
$\text{H}_5$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	Starke $^3J$ -Kopplung
$\text{H}_5$	$\Rightarrow$	$\text{C}_4$ und $\text{C}_6$	$^2J$ -Kopplung
$\text{H}_{\text{B}1}/\text{B}2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	Schwache $^3J$ -Kopplung

### 4.1.3 Redox Eigenschaften des $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes

Die Redox Eigenschaften des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes wurden mittels cyclischer Voltmetrie untersucht. Der Komplex wurde im wässrigen Medium ( $c([\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}) = 1 \text{ mM}$ ) mit einer Inertsalzkonzentration von  $0.1 \text{ M KCl}$  bei verschiedenen pH-Werten und Scangeschwindigkeiten bei einer Temperatur von  $T = 23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, deren Potential gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode gemessen wurde. Das Standardpotential der Referenzelektrode wurde zu Beginn separat mit einer  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung bestimmt. Eine pH-Abhängigkeit des entsprechenden Redoxpotentials konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden. Die Abb. 57 zeigt das quasi-reversible Cyclovoltammogramm des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+/2+}$ -Redoxpaares bei einer Scangeschwindigkeit von  $10 \text{ mVs}^{-1}$  und  $\text{pH} = 9.04$ . Die Peakseparation beträgt  $68 \text{ mV}$ .

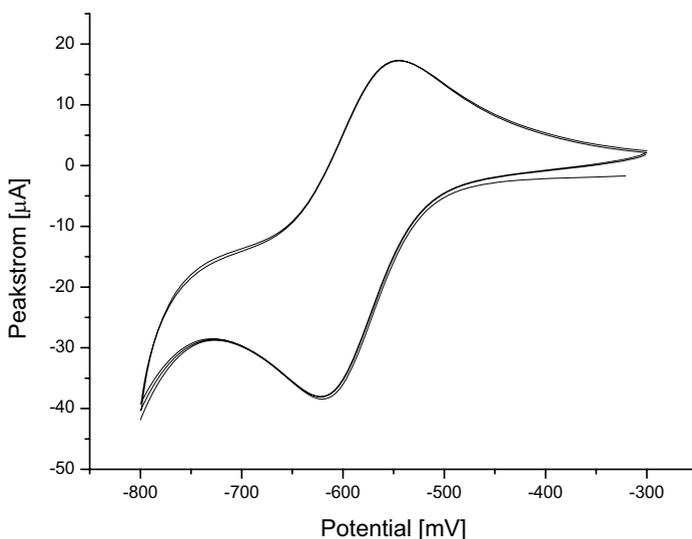


Abb. 57. Quasi-reversibles Cyclovoltammogramm des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+/2+}$ -Redoxpaares gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  bei einer Scangeschwindigkeit von  $10 \text{ mVs}^{-1}$  und einem  $\text{pH} = 9.04$ . Die Peakseparation beträgt  $68 \text{ mV}$ .

Gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) ergibt sich ein Potential von  $-0.38$  V. Die Ethylenbrücke scheint keinen entscheidenden Einfluss auf das Redoxpotential zu nehmen. Die Redoxpotentiale der korrespondierenden  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe von taci und tmca mit  $-0.39$  V bzw.  $-0.36$  V liegen im vergleichbaren Bereich.<sup>84</sup> Durch Auftragung des Peakstroms gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit in Abb. 58 ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der für ein diffusionskontrolliertes System charakteristisch ist.<sup>76</sup> Unter sauren Bedingungen beobachtet man dagegen kein quasi-reversibles System, sondern einen schnellen Zerfall des Komplexes nach erfolgter Reduktion. Wie bereits diskutiert ist der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex nur aufgrund seiner Inertheit unter aciden Bedingungen stabil. Offensichtlich wird nach der Reduktion des Metalls zu  $\text{Co}^{\text{II}}$  der Ligand unter aciden Bedingungen sofort protoniert und es kommt erwartungsgemäß zu einem schnellen Zerfall des Komplexes. Auch bei schnellen Scangeschwindigkeiten von  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  ist keine entsprechende Reoxidation zu beobachten.

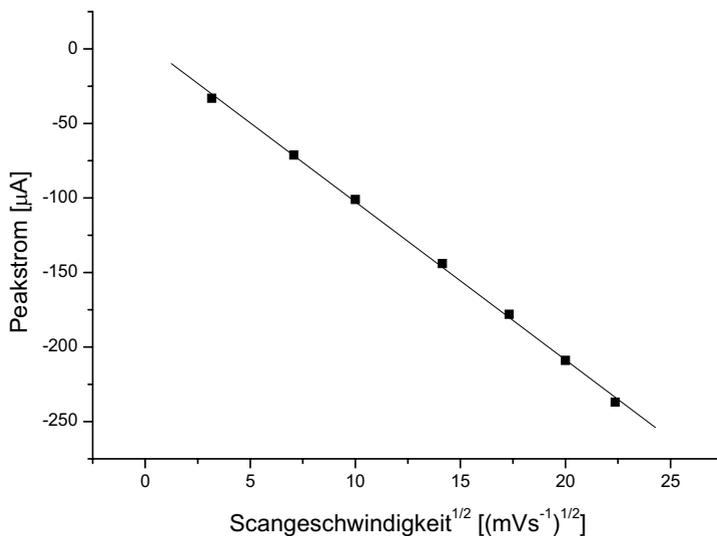


Abb. 58. Auftragung des Peakstroms gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit bei  $\text{pH} = 9.04$ . Die Quadrate entsprechen den gemessenen Scanraten, die Linie entspricht der linearen Regressionsgeraden mit einem R-Wert von 0.9995.

## 4.2 Komplexbildung mit Kupfer

### 4.2.1 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aus einer Lösung von freiem Bis-TACI  $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in äquimolarem Verhältnis konnten durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur tiefblaue Einkristalle gezüchtet werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das zentrale Cu-Atom wird in einer Art „cage“-Komplex verzerrt oktaedrisch über die sechs Stickstoffatome des Liganden koordiniert (vgl. Abb. 59). Der  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  und besitzt aufgrund der wohlbekannten

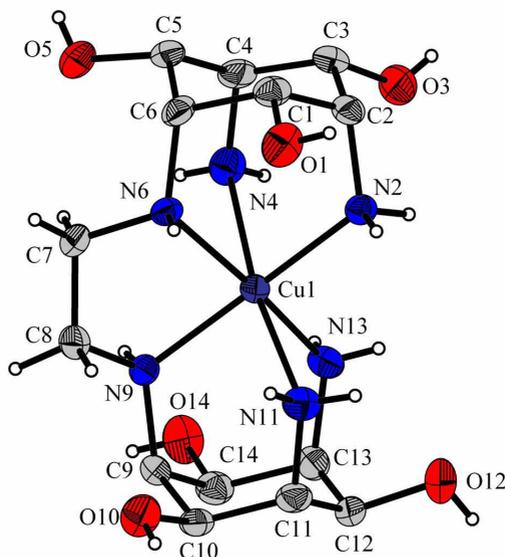


Abb. 59. Kristallstruktur des  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nicht aufgetragen und als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Jahn-Teller-Verzerrung eine typische 4+2 Koordination mit vier kürzeren Cu–N-Bindungen unterschiedlicher Länge im Bereich von 2.053–2.082 Å und zwei längeren Bindungen zwischen Cu1–N11 und Cu1–N4 von 2.395 bzw. 2.483 Å. Angesichts des starren Cyclohexanligandengerüsts kommt es zu einer starken Verzerrung der Koordinationssphäre um das zentrale Cu1-Atom, bei der die Winkel zwischen den Stickstoffatomen und dem Cu1-

Atom stark deformiert sind (vgl. Tab. 14). Der Winkel zwischen den Stickstoffatomen N6 und N9 der Ethylenbrücke und dem Cu1-Atom weicht mit  $83.8(1)^\circ$  deutlich vom idealen Winkel ab. Die beiden Cyclohexanringe sind dagegen nur schwach deformiert und liegen in einer fast idealen Sesselkonformation vor. Die Puckering Parameter der beiden Cyclohexanringe C1 bis C6 und C9 bis C14 sind  $Q = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 5.54^\circ$ ,  $\phi = 276.09^\circ$  bzw.  $Q = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 3.91^\circ$ ,  $\phi = 10.80^\circ$ .<sup>34</sup> Die Cu–N-Bindungslängen liegen in der gleichen Größenordnung wie für den entsprechenden  $[\text{Cu}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex beobachtet ( $2.086 \text{ \AA}$  bzw.  $2.322 \text{ \AA}$ ).<sup>7,77</sup> Die Bindung zwischen Cu1 und N4 ist dagegen deutlich verlängert. Die Abstände der äquatorialen Cu–N-Bindungen sind in Übereinstimmung mit den gewöhnlich beobachteten Bindungslängen für tetragonal verzerrte Kupferkomplexe, die im Bereich von  $2.01\text{--}2.08 \text{ \AA}$  liegen.<sup>7</sup> Einige ausgewählte Cu–N-Bindungslängen und –winkel sind zur besseren Übersicht in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel im  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplex.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Cu1–N2	2.053(5) Å	N6–Cu1–N9	83.8(1)°
Cu1–N9	2.062(4) Å	N4–Cu1–N9	101.2(1)°
Cu1–N13	2.076(3) Å	N4–Cu1–N2	84.6(1)°
Cu1–N6	2.082(3) Å	N2–Cu1–N13	95.9(1)°
Cu1–N11	2.395(4) Å	N4–Cu1–N6	82.0(1)°
Cu1–N4	2.483(4) Å	N2–Cu1–N11	89.6(1)°
		N4–Cu1–N11	172.5(1)°
		N6–Cu1–N13	169.4(1)°
		N2–Cu1–N9	171.6(1)°

Anhand von Molecular-Mechanics-Berechnungen konnte gezeigt werden (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2), dass der in den geschlossenen 1:1-Komplexen gebildete Hohlraum optimal für kleine Kationen, wie z. B. dem low-spin  $\text{Co}^{\text{III}}$  mit einem Ionenradius  $r_{\text{eff}}$  von  $54.5 \text{ pm}^{78}$ , ist. Das Energieminimum liegt bei M–N-Bindungslängen zwischen  $1.96 \text{ \AA}$  und  $1.98 \text{ \AA}$ . Der größere Ionenradius von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $r_{\text{eff}} = 73 \text{ pm}$ )<sup>78</sup> und die durch die  $d^9$ -Elektronenkonfiguration des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  hervorgerufene Jahn-Teller-Verzerrung führt zu einer Destabilisierung, die der Komplex durch eine gegenseitige Verdrillung der beiden taci-Einheiten zu kompensieren versucht (vgl. Abb. 60b). Der mittlere Twistwinkel zwischen den beiden Cyclohexanringen beträgt  $\phi = 11.08^\circ$ .<sup>74</sup> Aus dieser Verdrillung resultiert ein Energiegewinn aufgrund einer fast idealen gestaffelten Konformation der Ethylenbrücke mit einem Torsionswinkel (Diederwinkel) von  $\tau = 60.79^\circ$ . Abb. 61 verdeutlicht noch einmal die stark deformierte Koordinationsgeometrie um das zentrale Cu-Atom des  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes.

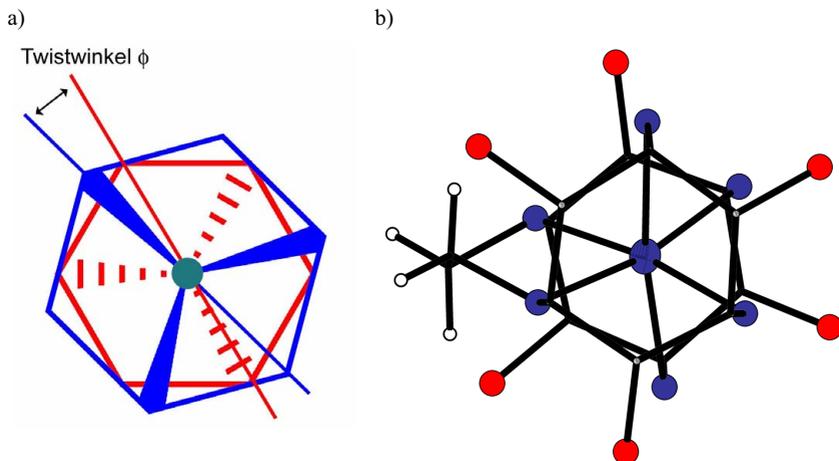


Abb. 60. a) Schematische Darstellung der beiden Cyclohexanringe im geschlossenen 1:1-Komplex. Der obere Ring ist zur besseren Darstellung blau, der untere Ring rot eingefärbt. b) Aufsicht auf den  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplex. Der mittlere Twistwinkel beträgt  $11.08^\circ$ .<sup>74</sup>

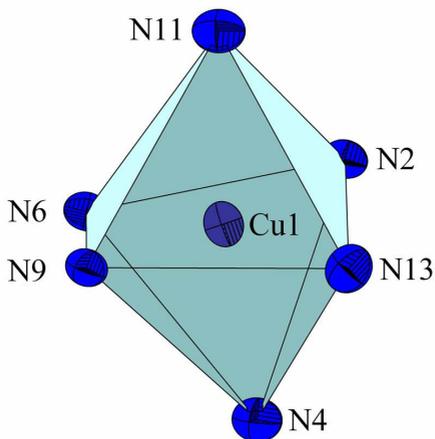


Abb. 61. Verzerrtes Koordinationspolyeder des  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes.

Die Struktur wird zusätzlich durch ein kompliziertes Netzwerk an Wasserstoffbrücken stabilisiert. Dabei sind H-Brücken zwischen benachbarten Komplexeinheiten (O10...O3, O10...N2, O10...N13), Komplexeinheiten und Kristallwasser (O5...OLM, O1...OLM, N11...OLM) sowie Komplexeinheiten und den  $\text{ClO}_4^-$  Gegenionen (O1...O5Cl, N2...O8Cl, O14...O2Cl, N4...O4Cl, N13...O4Cl, O12...O1Cl) zu beobachten. Ein O-Atom der Perchlorat-Ionen unterliegt einer Fehlordnung.

Das UV/Vis-Spektrum einer tiefblauen wässrigen Lösung des kristallinen  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACl})]^{2+}$ -Komplexes zeigt eine charakteristische Absorptionsbande bei  $\lambda = 603 \text{ nm}$  ( ${}^2\text{E}_{2(\text{g})} - {}^2\text{T}_{2(\text{g})}$  Übergang), welche dem  $\text{CuN}_6$ -Chromophor zugeordnet werden kann (vgl. Abb. 62). Das UV/Vis-Spektrum des Komplexes besitzt das gleiche Absorptionsmaximum wie das berechnete Individualspektrum des 110-Komplexes aus den spektrophotometrischen Bestimmungen (vgl. Abb. 65). Das Absorptionsmaximum ist angesichts der beiden sekundären Aminofunktionen im Vergleich zu den  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -bis-Komplexen der verwandten Verbindungen *taci* und *tach* zu kleineren Wellenlängen verschoben, die beide ihr Maximum bei 635 nm besitzen.<sup>7,63</sup> Der Ligand *dapi* (= *cis*-3,5-Diaminopiperidin) besitzt eine sekundäre, endocyclische und zwei primäre, exocyclische Aminfunktionen. Das Absorptionsmaximum des entsprechenden  $[\text{Cu}(\text{dapi})_2]^{2+}$ -Komplex ist mit 614 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben.<sup>40a,84</sup>

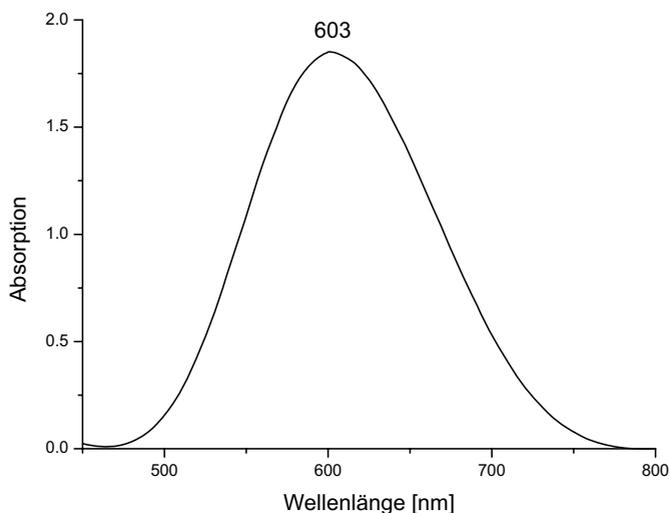


Abb. 62. UV/Vis-Spektrum des  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACl})]^{2+}$ -Komplexes.

## 4.2.2 Komplexbildung in Lösung

Die Komplexbildung des Liganden Bis-TACI mit Kupfer wurde mittels potentiometrischen pH-Titrations in vier verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) sowie im äquimolarem Verhältnis bei unterschiedlichen Konzentrationen (0.5 mM, 1 mM, 2 mM) bestimmt. Die Titrationslösungen wurden aus festem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und einer Stammlösung des Liganden angesetzt. Zusätzlich wurden zu den potentiometrischen Titrations auch spektrophotometrische Bestimmungen durchgeführt. Die Auswertung der spektrophotometrischen Daten erfolgte mit dem Programm *SPECFIT*.<sup>79,80</sup> Dazu wurde an jedem einzelnen Titrationspunkt vor jeder Zugabe des Titranten, ein entsprechendes UV/Vis-Spektrum der Lösung aufgenommen. Anhand der spektrophotometrischen Daten konnten nicht nur Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie der gebildeten Komplexe gezogen werden, sondern auch die angewandten Teilchenmodelle aus der Potentiometrie durch eine

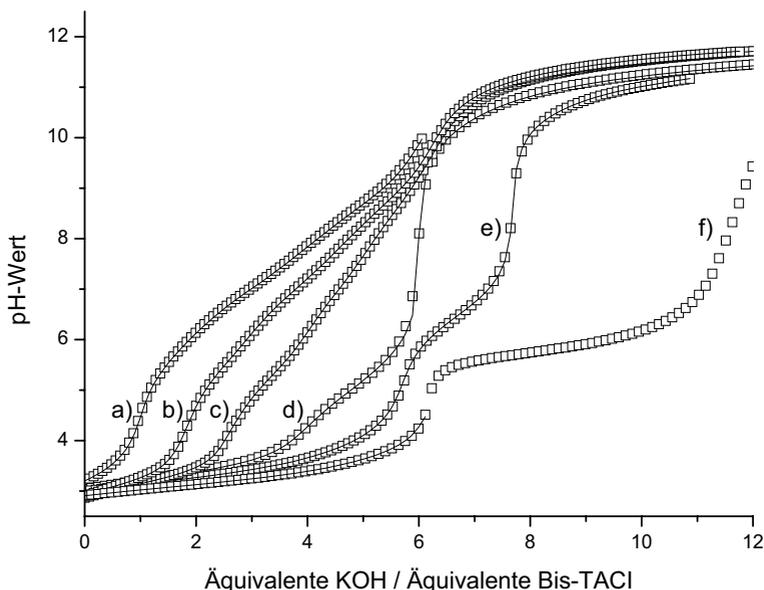


Abb. 63. Titrationskurven des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems (25 °C, 0.1 M KCl) in Abwesenheit von Metall (a) und bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen 1:4 (b), 1:2 (c), 1:1 (d), 2:1 (e) und 4:1 (f). Die Rechtecke entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie; die Linien entsprechen den in *Hyperquad* berechneten Titrationskurven unter Verwendung der in Tab. 15, Tab. 21 und Tab. 23 angegebenen Konstanten.

unabhängige Methode verifiziert werden. Um eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wurden die Mischzeiten der einzelnen Titrationsen so hoch gewählt, dass keine Hysterese zwischen Hin- und Rücktitration zu beobachten war. Insgesamt wurden 56 Titrationsen zur Aufklärung der Komplexbildungsgleichgewichte durchgeführt. Abb. 63 zeigt die Titrationskurven bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen (b-f) im Vergleich zur Neutralisationskurve des reinen Liganden (a). Man beobachtet, insbesondere bei Metallüberschuss eine hohe pH-Wert-Absenkung der jeweiligen Kurven, die auf eine starke Komplexbildung schließen lässt. Die Auswertung der Titrationsen mit vierfachem Metallüberschuss war angesichts einer Niederschlagsbildung bei weiterer Laugenzugabe nur bis zum Äquivalenzpunkt (6 Äquivalente KOH) möglich.

Um die vollständige Gleichgewichtseinstellung während der Titrationsen zu gewährleisten, mussten relativ lange Mischzeiten gewählt werden. Ein möglicher Grund für die verlängerte Gleichgewichtseinstellung könnte das Konformerengleichgewicht der beiden Cyclohexanringe des Ligandgerüsts sein, welches der eigentlichen Komplexbildung vorgelagert sein muss. Wie in Kapitel II Abschnitt 3.2 erläutert, liegen beide Cyclohexanringe als Sesselkonformer mit triaxialer Anordnung der Hydroxygruppen vor (Konformer B), so dass für eine Koordination über die Stickstoffatome zuerst eine Inversion beider Cyclohexanringe erfolgen muss.

## 4.2.2.1 Komplexbildung bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis

Die Bestimmung der Komplexbildungsgleichgewichte erfolgte bei äquimolarem Verhältnis bei verschiedenen Ionenstärken mittels alkalimetrischer Titration mit 0.1 M bzw. 1.0 M KOH. Die bestimmten Komplexe mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten und die exemplarischen Titrationsparameter sind in Tab. 15 zusammengefasst. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch Rücktitration mit HCl gleicher Konzentration verifiziert.

Tab. 15. Exemplarische Titrationsparameter der durchgeführten Bestimmungen bei verschiedenen Ionenstärken und Inertsalzen bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Ionenstärke	0.1 M KCl	1.0 M KCl	1.0 M KNO <sub>3</sub>
[L] <sub>t</sub> , mM	1.0034	9.9981	10.0054
[Cu] <sub>t</sub> , mM	0.9890	9.9931	10.0045
pH-Bereich	3.04 – 11.45	2.68 – 10.63	2.67 – 7.70
Anzahl Messpunkte	100	85	72
Mischzeit	700 s	700 s	650 s
pK <sub>w</sub> <sup>[b]</sup>	13.78	13.77	13.77
σ-Bereiche <sup>[c]</sup>	0.39 – 0.96	0.46 – 1.23	0.36 – 1.09
log β <sub>xyz</sub> <sup>[d]</sup>	0.1 M KCl	1.0 M KCl	1.0 M KNO <sub>3</sub>
log β <sub>110</sub>	20.08(2)	19.85(2)	20.56(1)
log β <sub>111</sub>	25.63(2)	25.72(2)	26.36(1)
log β <sub>112</sub>	30.40(3)	31.04(2)	31.56(1)
log β <sub>113</sub>	33.34(5)	33.95(6)	34.30(3)
log β <sub>210</sub>	26.18(2) <sup>[e]</sup>	26.23(5) <sup>[f]</sup>	26.42(7) <sup>[f]</sup>
log β <sub>11-1</sub>	9.85(4)	9.36(3)	—
log β <sub>11-2</sub>	-2.36(7)	—	—

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen σ-Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ ; [e] diese Konstante wurde aus den Verhältnissen mit Metallüberschuss bestimmt und hier als konstant vorgegeben. [f] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt.

Das aus der Potentiometrie bestimmte Teilchenmodell konnte durch die spektroskopischen Daten bestätigt werden. Aufgrund der geringen Intensität des zu beobachtenden d-d-Übergangs mussten die Bestimmungen in 1 M Medium durchgeführt werden. Dabei betragen die Totalkonzentrationen an Ligand und Metall 10 mM. Ein Vergleich der entsprechenden Komplexbildungskonstanten in Tab. 16 zeigt, dass sich die Konstanten nur geringfügig unterscheiden. Folglich konnte das angewandte Teilchenmodell aus der Potentiometrie durch die spektrophotometrischen Daten unabhängig bestätigt werden.

Tab. 16. Vergleich der Komplexbildungskonstanten aus der Potentiometrie und Spektrophotometrie. Die entsprechenden Fehler sind in Klammern angegeben.

log $\beta_{xyz}$ [a]	1.0 M KCl		1.0 M KNO <sub>3</sub>	
	Potentiometrie [b]	Spektrophotometrie [c]	Potentiometrie [b]	Spektrophotometrie [c]
log $\beta_{110}$	19.85(2)	19.80(2)	20.56(1)	20.63(3)
log $\beta_{111}$	25.72(2)	25.57(2)	26.36(1)	26.27(3)
log $\beta_{112}$	31.04(2)	30.97(2)	31.56(1)	31.41(3)
log $\beta_{113}$	33.95(6)	34.05(4)	34.30(3)	34.55(6)
log $\beta_{210}$ [d]	26.23(5)	26.30(2)	26.42(7)	26.88(4)
log $\beta_{11-1}$	9.36(3)	9.41(3)	—	—

[a]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^x \times [\text{L}]^y \times [\text{H}]^z$ ; [b] Die mit *Hyperquad* berechnete Standardabweichungen sind 3 mal kleiner als angegeben; [c] Die Fehler entsprechen den in *SPECFIT* berechneten Standardabweichungen; [d] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt.

Abb. 64 zeigt exemplarisch die experimentellen Spektren der Titrations in äquimolarem Verhältnis. Aus den experimentellen Daten lassen sich in *SPECFIT* die Individualspektren der einzelnen Spezies berechnen, welche wertvolle Informationen über den koordinierten Donorsatz liefern. Die aus diesen Spektren bestimmten Absorptionsmaxima der einzelnen Komplexe sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Tab. 17. Absorptionsmaxima der Cu<sup>II</sup>/Bis-TACl-Komplexe.

Cu <sub>x</sub> L <sub>y</sub> H <sub>z</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
1 1 0	602
1 1 1	626
1 1 2	645
1 1 3	675
2 1 0	649
1 1-1	618

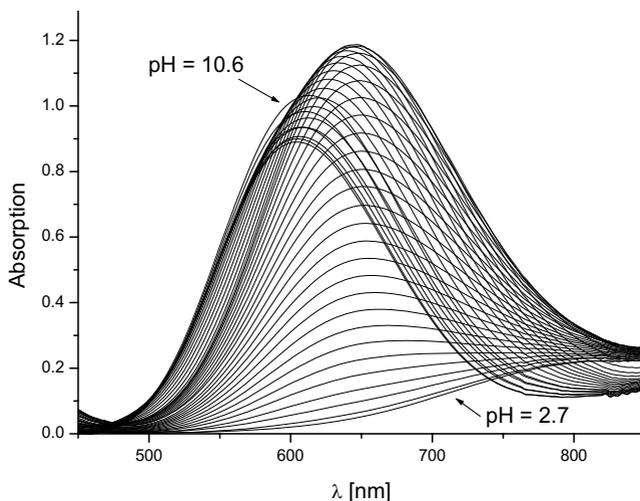


Abb. 64. UV/Vis-Spektren der spektrophotometrischen Titration im Metall-Ligand-Verhältnis 1:1 mit  $[Cu]_t = [L]_t = 10 \text{ mM}$  im pH-Bereich  $2.7 < \text{pH} < 10.6$ . Spektrenveränderung in Abhängigkeit des pH-Wertes.

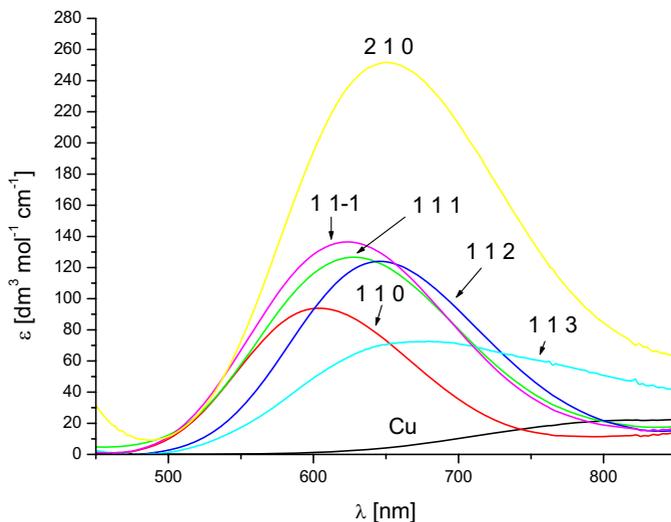


Abb. 65. Berechnete Individualspektren bei äquimolarem Verhältnis. Das Spektrum von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  wurde separat bestimmt und in der Auswertung als konstant vorgegeben. Die Ladungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen. Die Bezeichnung XYZ bezieht sich auf die gebildeten Komplexe  $\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z$ . Der freie Ligand und seine Protonierungsprodukte wurden bei der Auswertung als farblos betrachtet.

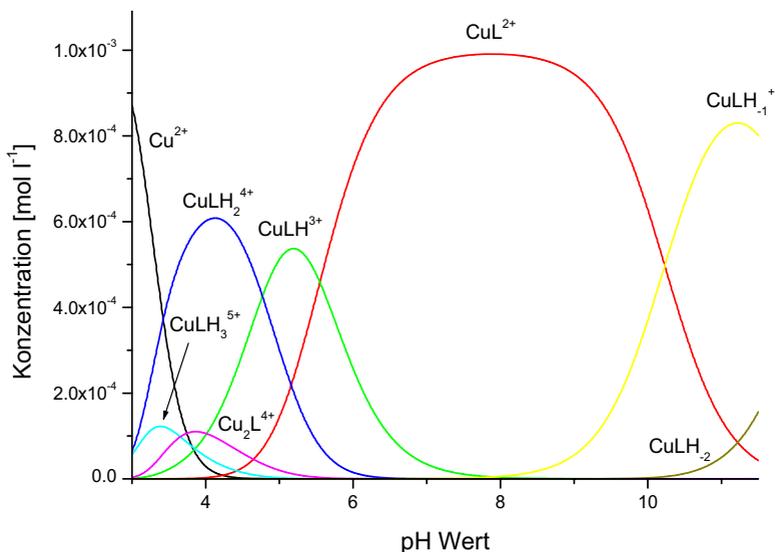


Abb. 66. Teilchenverteilung des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 15 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Cu}]_t = [\text{L}]_t = 1 \text{ mM}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

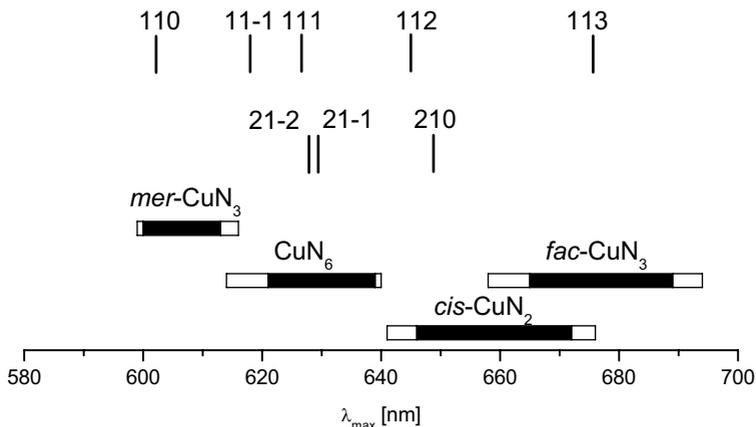


Abb. 67. Übersicht für Absorptionsmaxima von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Amin-Komplexen in wässriger Lösung.<sup>81,82</sup> Die Balken geben den gesamten Wellenlängenbereich an (Minimum und Maximum). Die schwarzen Balken innerhalb repräsentieren den Durchschnitt  $\pm$  eine Standardabweichung. Die Bezeichnung XYZ bezieht sich auf die gebildeten Komplexe  $\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z$ .

Anhand der Teilchenverteilung in Abb. 66 lässt sich der Verlauf der Komplexbildung in Abhängigkeit des pH-Wertes diskutieren. Die Komplexbildung von Bis-TACI mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in äquimolarem Verhältnis beginnt ab  $\text{pH} = 3$  mit dem dreifach protonierten 113-Komplex, der maximal zu 10% gebildet wird und daher als sogenannte minor species bezeichnet werden kann. Die exakte Bestimmung der entsprechenden Stabilitätskonstante ist somit erschwert und führt zu einer vergleichbar hohen Standardabweichung. Das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  des 113-Komplexes liegt bei 675 nm, welches auf ein faciales  $\text{CuN}_3$ -Chromophor schließen lässt. Es kann daher angenommen werden, dass in diesem Komplex das Metallzentrum über die triaxialen Stickstoffdonoren einer taci-Einheit gebunden wird, wohingegen die Stickstoffatome der zweiten taci-Einheit vollständig protoniert vorliegen (vgl. Abb. 68). Die Zuordnung der Absorptionsmaxima basiert auf einer umfassenden Literaturrecherche über Lösungsspektren von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen mit gesättigten Polyaminen mit  $\text{sp}^3$ -Stickstoffdonoren und Wassermolekülen (vgl. Abb. 67).<sup>81,82</sup> Wie der erste  $\text{pK}_s$ -Wert von 2.94 ( $\mu = 0.1 \text{ M}$ ) verdeutlicht, besitzt der dreifach protonierte 1:1-Komplex eine vergleichbare Stärke wie der freie, vollständig protonierte Ligand (vgl. Tab. 8). Während der Deprotonierung zum 112-Komplex wird ein hypsochromer Shift des Absorptionsmaximums zu 645 nm beobachtet. Obwohl eine exakte Zuordnung anhand der Literatur nicht möglich ist, kann angenommen werden, dass die Blauverschiebung des Absorptionsmaximums durch die Koordination eines vierten Stickstoffdonors erfolgt. Der zweifach protonierte 1:1-Komplex (112-Komplex) stellt das dominierende Teilchen im sauren pH-Bereich ( $\text{pH} = 3\text{-}5$ ) dar. Darüber hinaus wird in diesem pH-Bereich auch der dinukleare 210-Komplex gebildet, der aufzeigt, dass die zusätzlichen Stickstoffatome der zweiten taci-Einheit in der Lage sind, ein weiteres Metallzentrum zu koordinieren. Bei äquimolarer Zusammensetzung der Titrationslösung wird der 210-Komplex nur zu einem geringen Prozentsatz gebildet, was die exakte Bestimmung der Stabilitätskonstante erschwert. Das entsprechende Absorptionsmaximum bei 649 nm ist mit den von Mancin *et al.* beobachteten Absorptionen der korrespondierenden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe von DTMX und DTPX von 647 nm vergleichbar.<sup>31</sup> Mit zunehmendem pH erfolgt die sukzessive Deprotonierung des 112-Komplexes über den einfach protonierten Komplex (111-Komplex) zum  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplex (110), der im pH-Bereich zwischen 6 und 10 vornehmlich gebildet wird. Ob der 111-Komplex die in Abb. 68 gezeigte Struktur oder eine  $\text{CuN}_5\text{O}$  Koordinationssphäre mit einer verlängerten Cu–O-Bindung besitzt, wie für den einfach protonierten  $[\text{Cu}(\text{taci})_2\text{H}]^{3+}$ -Komplex vermutet<sup>7</sup>, kann hier nicht geklärt werden. Für den 110-Komplex wurde eine Absorptionsbande bei 602 nm gefunden, die dem  $\text{CuN}_6$ -Chromophor zugeordnet werden kann. Das Absorptionsmaximum ist in Übereinstimmung mit

dem bestimmten  $\lambda_{\text{max}}$  der kristallinen Verbindung. Im Vergleich zu den Absorptionsmaxima vergleichbarer Komplexe mit einer Hexaaminkoordination ist eine leichte Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten (vgl.  $\lambda_{\text{max}}$  (tach, taci) = 635 nm).<sup>7,63</sup> Der  $[\text{Cu}(\text{dapi})_2]^{2+}$ -Komplex, in dem zwei sekundäre und vier primäre Aminofunktionen an das Metall gebunden sind, besitzt sein Absorptionsmaximum bei 614 nm.<sup>40a,84</sup>

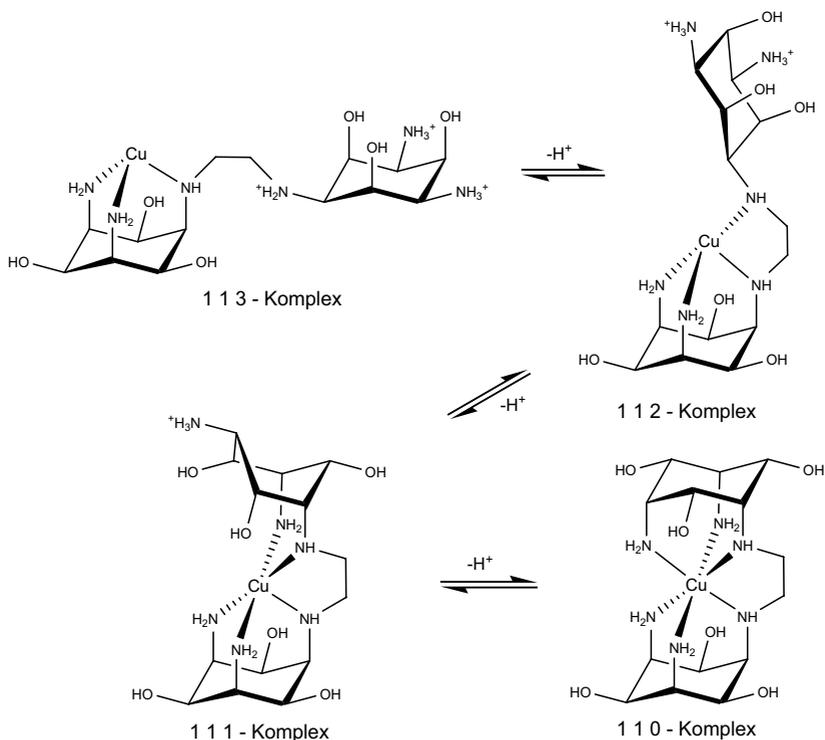


Abb. 68. Schematischer Verlauf der Deprotonierung des 113-Komplexes zum geschlossen 110-Komplex. Die Ladungen der einzelnen Komplexe sind nicht aufgetragen.

Die Übereinstimmung der UV/Vis-Spektren der kristallinen Verbindung mit den Spektren der Titrations sowie die relativ große Stabilitätskonstante des 110-Komplexes bestätigen die Bildung eines geschlossenen „cage“-Komplexes unter Ausbildung einer  $\text{N}_6$ -Koordination in Lösung. Ab  $\text{pH} = 8$  erfolgt die Deprotonierung des 1:1-Komplexes zuerst zum 11-1-Komplex und schließlich unter stark basischen Bedingungen zum 11-2-Komplex.

Die Komplexbildungskonstanten der beiden Medien mit 1 M Ionenstärke weichen deutlich voneinander ab. Die Stabilitätskonstanten im 1 M KCl Medium fallen kleiner aus, was auf einen Einfluss des Inertelektrolyten auf die Komplexbildungsgleichgewichte schließen lässt. Aufgrund der geringen Stabilität von Kupferchlorokomplexen erwartet man normalerweise keine Konkurrenzreaktion mit den Cl<sup>-</sup>-Ionen.<sup>13,83</sup> Durch den 100fachen Überschuss an Inertsalz kann es jedoch im Falle des 1 M KCl Mediums, insbesondere unter aciden Bedingungen, zur Ausbildung von schwachen Chlorokomplexen kommen.<sup>84</sup> Der Einfluss der Chlorokomplexe auf die Komplexbildungsgleichgewichte wird anhand des Massenwirkungsgesetzes deutlich. Im folgenden werden die Zusammenhänge exemplarisch für den 110-Komplex diskutiert:

Die Stabilitätskonstante des 110-Komplexes ist definiert als:

$$\beta_{110} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (7)$$

Es gilt zu berücksichtigen, dass die Konzentration des freien Metalls von der Ausbildung der entsprechenden Chlorokomplexe abhängig ist. In Gleichung (8) wird dieser Einfluss in das Massenwirkungsgesetz miteinbezogen. Man spricht dann von einer sogenannten konditionellen Stabilitätskonstante:

$$\beta_{110}^{\text{cond.}} = \frac{[ML]}{\sum_i [MCl_i] \cdot [L]} \quad (8)$$

Die entsprechenden Stabilitätskonstanten der Chlorokomplexe sind weiterhin definiert als:

$$\beta_i^{\text{Cl}} = \frac{[MCl_i]}{[M][Cl]^i} \quad (9)$$

Unter der Annahme, dass ausschließlich der Monochlorokomplex [MCl] gebildet wird und Einsetzen der Gleichung (9) in Gleichung (8) liefert folgenden Ausdruck:

$$\beta_{110}^{\text{cond.}} = \frac{[ML]}{\{[M] + [MCl]\}[L]} = \frac{[ML]}{\{[M] + \beta_1^{\text{Cl}}[M][Cl]\}[L]} = \frac{[ML]}{[M][L]\{1 + \beta_1^{\text{Cl}}[Cl]\}} \quad (10)$$

Und Einsetzen von Gleichung (7) in (10) ergibt sich die konditionelle Stabilitätskonstante:

$$\beta_{110}^{\text{cond.}} = \frac{\beta_{110}}{1 + \beta_1^{\text{Cl}}[Cl]} \quad (11)$$

Der Einfluss der verschiedenen Inertelektrolyten muss folglich beim Vergleich von Komplexbildungskonstanten berücksichtigt werden. Sind nun die Komplexbildungskonstanten beider Medien bekannt und geht man davon aus, dass im 1 M  $\text{KNO}_3$  Medium keine Wechselwirkungen zwischen Inertelektrolyt und Metall auftreten, dann kann der Einfluss der Chloridanionen auf die Komplexbildungsgleichgewichte und die konditionellen Komplexbildungskonstanten berechnet werden. Dazu wird das Teilchenmodell um eine weitere Grundkomponente, in diesem Fall um die  $\text{Cl}^-$ -Ionen, erweitert. Das zur Bestimmung der konditionellen Stabilitätskonstanten verwendete Modell ist in Tab. 18 aufgeführt. Bei der Auswertung wurden die  $\text{p}K_s$ -Werte des Liganden, die Autoprotolyse des Wassers sowie die Komplexbildungskonstanten aus dem 1 M  $\text{KNO}_3$  Medium konstant vorgegeben.

Tab. 18. Verwendetes Teilchenmodell zur Berechnung der konditionellen Stabilitätskonstanten im  $\text{Cu}^{II}$ /Bis-TACl System.

Formel	Cu	L	H	Cl	
LH	0	1	1	0	= constant
LH <sub>2</sub>	0	1	2	0	= constant
LH <sub>3</sub>	0	1	3	0	= constant
LH <sub>4</sub>	0	1	4	0	= constant
LH <sub>5</sub>	0	1	5	0	= constant
LH <sub>6</sub>	0	1	6	0	= constant
CuL	1	1	0	0	= constant
CuLH	1	1	1	0	= constant
CuLH <sub>2</sub>	1	1	2	0	= constant
CuLH <sub>3</sub>	1	1	3	0	= constant
Cu <sub>2</sub> L	2	1	0	0	= constant
H <sub>-1</sub>	0	0	-1	0	= constant
CuCl	1	0	0	1	= refine
CuLHCl	1	1	1	1	= refine
CuLH <sub>2</sub> Cl	1	1	2	1	= refine
CuLH <sub>3</sub> Cl	1	1	3	1	= refine
Cu <sub>2</sub> LCl	2	1	0	1	= refine

Es konnten die in Tab. 19 aufgeführten Chlorokomplexe mit den dazugehörigen Stabilitätskonstanten bestimmt werden. Für den geschlossenen 110-Komplex konnte erwartungsgemäß kein entsprechender Chlorokomplex berechnet werden. Die exakte Bestimmung der Stabilitätskonstante des  $[\text{CuCl}]^+$ -Komplexes gestaltet sich aufgrund der schwachen Wechselwirkung schwierig, so dass die Angaben in der Literatur nicht eindeutig sind.<sup>13,83</sup> Daher wurde bei der Auswertung die entsprechende Konstante zur Verfeinerung freigegeben und zu  $\log \beta ([\text{CuCl}]^+) = 0.58(2)$  bestimmt. Man findet in der Literatur eine Stabilitätskonstante für den  $[\text{CuCl}]^+$ -Komplex von  $\log \beta = 0.70$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 1 \text{ M}$ , der

in einer vergleichbaren Größenordnung liegt wie der hier berechnete Wert.<sup>85</sup> Abb. 69 zeigt die Teilchenverteilung mit den gebildeten Chlorokomplexen im 1 M KCl Medium.

Tab. 19. Im 1 M KCl Medium gebildete Chlorokomplexe im Cu<sup>II</sup>/Bis-TACl System mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten. Die Fehler sind in Klammer angegeben.

$\log \beta_{abcd}^{[a]}$	
$\log \beta_{1001}$	0.58(2)
$\log \beta_{1111}$	25.96(5)
$\log \beta_{1121}$	31.49(3)
$\log \beta_{1131}$	34.65(7)
$\log \beta_{2101}$	27.76(5)

[a]  $\beta_{abcd} = [\text{Cu}_a\text{L}_b\text{H}_c\text{Cl}_d] \times [\text{Cu}]^{-a} \times [\text{L}]^{-b} \times [\text{H}]^{-c} \times [\text{Cl}]^{-d}$ . [b] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen.

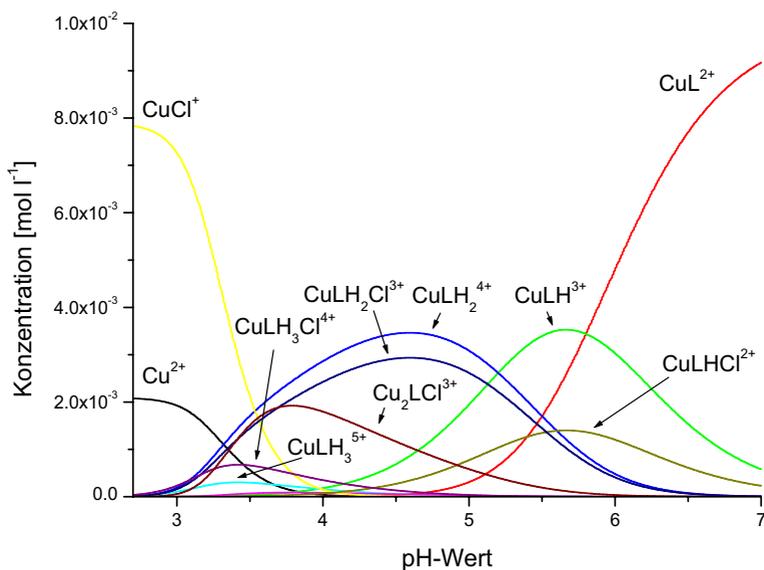


Abb. 69. Teilchenverteilung des Cu<sup>II</sup>/Bis-TACl Systems bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis für  $\mu = 1 \text{ M KCl}$  und  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 8, Tab. 15 und Tab. 19 für Totkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Cu}]_t = [\text{L}]_t = 10 \text{ mM}$  berechnet. Der 2100-Komplex wird nur zu einem geringen Anteil zwischen  $\text{pH} = 3.5 - 5.0$  gebildet (rosafarbene Kurve).

Der Vergleich der Komplexstabilität des 110-Komplexes mit verschiedenen hexadentaten Liganden zeigt, dass sich die Stabilität des Komplexes überwiegend in der gleichen Größenordnung bewegt (vgl. Tab. 20). Die Mehrzahl an hexadentaten Liganden bildet jedoch stabilere Komplexe. Besonders deutlich wird der Unterschied zu dem macrozyklischen Kronenetheranalogon [18]aneN6, oder dem Ethylenbis-tacn, in dem zwei tacn-Einheiten (tacn = 1,4,7-Triazacyclononan) analog zu Bis-TACI über eine Ethylenbrücke miteinander verknüpft sind. Für die verringerte Komplexstabilität sprechen vor allem drei Gründe. Wie bereits in Kapitel I Abschnitt 1.1 erläutert, besitzen facial koordinierende Liganden mit einer tripodalen Anordnung der Donoratome und einem starren Ligandgerüst eine vergleichbar geringe Affinität gegenüber dem Jahn-Teller-verzerrten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Des weiteren konnte anhand von MM-Berechnungen gezeigt werden, dass der in den geschlossenen 1:1-Komplexen gebildete Hohlraum für das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Kation zu klein ist, was zusätzlich zu einer Destabilisierung angesichts der erhöhten Spannung innerhalb des Komplexes führt. Darüber hinaus bilden stärker basische Liganden, bezogen auf die absolute Stabilität, auch stabilere Komplexe. Alle hier zum Vergleich aufgeführten Liganden sind die stärkeren Basen, da sie hauptsächlich sekundäre Aminofunktionen als Donorgruppen besitzen. Zudem besitzt Bis-TACI als Polyaminopolyalkohol eine reduzierte Basizität im Vergleich zu reinen Polyaminen aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Hydroxyfunktionen. Im Vergleich zur Stabilitätskonstante des 1:2-Komplexes von taci ( $\log \beta ([\text{Cu}(\text{taci})_2]^{2+}) = 18.79$  für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ )<sup>7</sup> ergibt sich durch die Einführung der Ethylenbrücke ein Stabilitätsanstieg von 1.29  $\log \beta$ -Einheiten. Offensichtlich führt die im Festkörper beobachtete Verdrillung der beiden taci-Einheiten zu einer verminderten Spannung innerhalb des Komplexes, so dass ein Zuwachs in der Stabilität im Vergleich zur Ausgangsverbindung taci zu verzeichnen ist.

Tab. 20. Vergleich der Komplexstabilitäten<sup>[a]</sup> verschiedenster sechszähliger Aminliganden bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .

Ligand	$\log \beta_{110}^{\text{[b]}}$
Bis-TACI	20.08
3,3,2,2,3,3-hex	19.35
Tapen	19.58
Petraen	21.10
Me2pentaen	21.58
3,2,2,2,3-hex	21.74
Penten	22.15
[18]aneN6	24.40
Ethylenbis-tacn	27.82

[a] aus Ref. 13 und 83. [b]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ .

## 4.2.2.2 Komplexbildung bei Metallüberschuss

Wie bereits bei der Komplexbildung in äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis anhand der Bildung des dinuklearen 210-Komplexes zu erkennen war, ist Bis-TACI in der Lage, zwei Metallzentren simultan zu binden. Daher wurden weitere Untersuchungen mittels potentiometrischer und spektrophotometrischer Titrations mit Überschuss an Metall in den Verhältnissen 2:1 und 4:1 durchgeführt, um die entsprechenden Komplexbildungsgleichgewichte zu untersuchen. Die gebildeten Komplexe mit den Stabilitätskonstanten sind gemeinsam mit den berechneten Absorptionsmaxima in Tab. 21 zusammengefasst. Die entsprechenden Titrationsparameter sind exemplarisch in Tab. 22 aufgeführt. Der angegebene pH-Bereich bezieht sich auf den ausgewerteten Bereich.

Tab. 21. Bei Metallüberschuss mit  $[Cu]_i = 2 \text{ mM}$  und  $[L]_i = 1 \text{ mM}$  gebildete  $Cu^{II}$ /Bis-TACI-Komplexe mit entsprechenden Stabilitätskonstanten aus Potentiometrie und Spektrophotometrie bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Fehler sind in Klammern angegeben.

$\log \beta_{xyz}^{[a]}$	Potentiometrie <sup>[b]</sup>	Spektrophotometrie <sup>[c]</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
$\log \beta_{112}$	30.40(3) <sup>[d]</sup>	30.49(2)	645
$\log \beta_{113}$	33.34(5) <sup>[d]</sup>	—	—
$\log \beta_{210}$	26.18(2)	26.12(4)	648
$\log \beta_{21-1}$	20.09(3)	19.54(4)	629
$\log \beta_{21-2}$	13.36(3)	13.52(6)	628
$\log \beta_{21-3}$	2.28(4)	—	—

[a]  $\beta_{xyz} = [Cu_xL_yH_z] \times [Cu]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ . [b] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [c] Die Fehler entsprechen den in *SPECFIT* berechneten Standardabweichungen. [d] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt und hier als konstant vorgegeben.

Die beiden Komplexe 113 und 21-3 bilden sich nur zu einem geringen Anteil und konnten mittels der Spektrophotometrie nicht bestimmt werden.

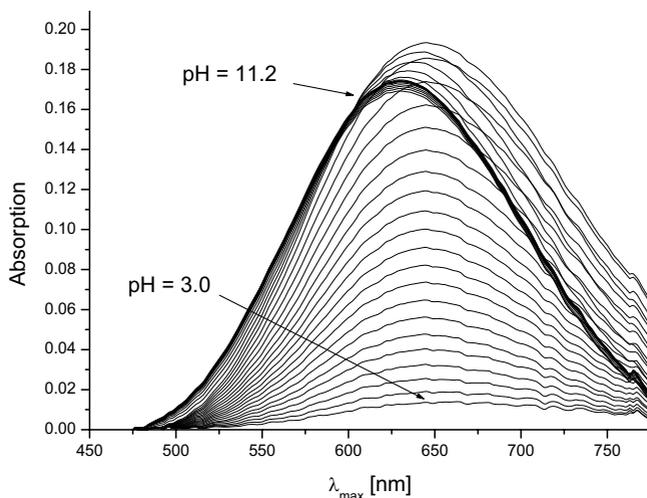


Abb. 70. Spektren der spektrophotometrischen Titration im Metall-Ligand-Verhältnis 2:1 mit  $[\text{Cu}]_i = 2 \text{ mM}$  und  $[\text{L}]_i = 1 \text{ mM}$  im pH-Bereich  $3.0 < \text{pH} < 11.2$ . Spektrenveränderung in Abhängigkeit des pH-Wertes.

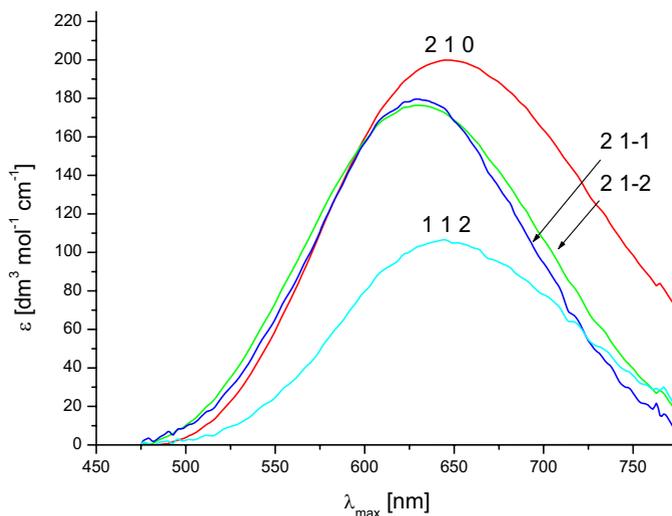


Abb. 71. Berechnete Individualspektren bei Metallüberschuss. Das Spektrum von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  wurde separat bestimmt und in der Auswertung als konstant vorgegeben. Die Ladungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen. Die Bezeichnung XYZ bezieht sich auf die gebildeten Komplexe  $\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z$ . Der freie Ligand und seine Protonierungsprodukte wurden bei der Auswertung als farblos betrachtet. Der molare Extinktionskoeffizient des freien  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist zu klein, so dass hier kein entsprechendes Absorptionsmaximum zu erkennen ist.

Tab. 22. Exemplarische Titrationsparameter für die Bestimmungen mit Metallüberschuss in den Verhältnissen 2:1 und 4:1.

Metall/Ligand-Verhältnis	2:1	4:1
[L] <sub>t</sub> , mM	0.9938	1.0009
[Cu] <sub>t</sub> , mM	1.9995	3.9995
pH-Bereich	3.00 – 11.19	2.92 – 4.09
Anzahl Messpunkte	108	101
Mischzeit	680 s	680 s
pK <sub>w</sub> <sup>[a]</sup>	13.78	13.78
σ-Bereiche <sup>[b]</sup>	0.99 – 1.25	0.24 – 0.51

[a] aus Ref. 13. [b] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen σ-Werte aus allen Messungen an.

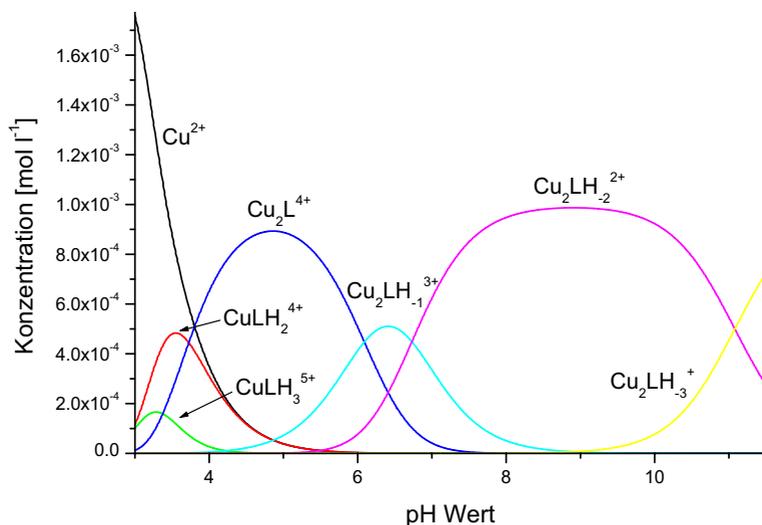


Abb. 72. Teilchenverteilung des Cu<sup>II</sup>/Bis-TACI-Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 2:1 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1$  M. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 21 für Totkonzentrationen an Kupfer und Ligand von  $[\text{Cu}]_t = 2$  mM und  $[\text{L}]_t = 1$  mM berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Aufgrund der hohen molaren Extinktionskoeffizienten der 2:1-Komplexe konnten die Bestimmungen in 0.1 M Medium bei einer totalen Ligandkonzentration von 1 mM durchgeführt werden. Die experimentell gemessenen UV/Vis-Spektren sind in Abb. 70 dargestellt und die daraus in *SPECFIT* berechneten Individualspektren der jeweiligen Komplexe sind in Abb. 71 aufgetragen. Anhand der Teilchenverteilung in Abb. 72 ist zu erkennen, dass sich mit Metallüberschuss im Cu<sup>II</sup>/Bis-TACI-System hauptsächlich dinukleare

Komplexe bilden. Es ist somit möglich, durch die Erhöhung der Metallkonzentration das System zur Bildung dinuklearer Komplexe zu zwingen. Ausschließlich unter aciden Bedingungen werden die protonierten, mononuklearen Komplexe  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})\text{H}_2]^{4+}$  (112-Komplex) und  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})\text{H}_3]^{5+}$  (113-Komplex) gebildet. Der zweifach protonierte 1:1-Komplex stellt angesichts des Metallüberschusses im Gegensatz zum äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis nicht mehr die dominante Spezies dar. Es wird dagegen bevorzugt der dinukleare 210-Komplex gebildet, der bereits bei  $\text{pH} = 4.8$  sein Maximum erreicht. Mit steigendem  $\text{pH}$  liegen dann ausschließlich dinukleare Komplexe vor, welche ausgehend vom 210-Komplex sukzessive deprotoniert werden. Das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  des 210-Komplexes von 648 nm stimmt mit den berichteten Absorptionsmaxima von DTMX und DTPX bei 647 nm gut überein.<sup>31</sup> Wie man aus Abb. 67 erkennen kann, ist eine eindeutige Zuordnung anhand des  $\lambda_{\text{max}}$  des 210-Komplexes zu einem bestimmten Chromophor nicht möglich. Komplexe mit einer facialen Koordinationsgeometrie besitzen in der Regel ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 660 – 700 nm. Der im Anschluß gebildete 21-1-Komplex wird mit zunehmendem  $\text{pH}$ -Wert zum 21-2-Komplex deprotoniert, der das dominierende Teilchen in dem  $\text{pH}$ -Bereich zwischen 7 und 11 darstellt. Unter stark basischen Bedingungen entsteht darüber hinaus der dreifach deprotonierte dinukleare Komplex. Die  $\Delta \log \beta$ -Werte für  $[\text{Cu}_2(\text{Bis-TACI})\text{H}_1]^{3+}$  und  $[\text{Cu}_2(\text{Bis-TACI})\text{H}_2]^{2+}$  fallen mit 6.09 bzw. 6.73 recht niedrig aus und können demzufolge den  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werten der koordinierten Wassermoleküle zugeordnet werden.<sup>86,87,88</sup> Der  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert des  $[\text{Cu}(\text{taci})]^{2+}$ -Komplexes konnte zu 8.0 – 8.4 abgeschätzt werden.<sup>7</sup> Ob sich bei den dinuklearen Bis-TACI-Komplexen  $\mu$ -Hydroxobrücken zwischen den beiden Kupferzentren, wie für die Kupferkomplexe des Grundkörpers taci und der beiden verwandten Liganden DTMX und DTPX vermutet, oder koordinierte Hydroxygruppen ausbilden, konnte allerdings nicht aufgeklärt werden.<sup>7,31</sup>

Der Vergleich mit anderen hexadentaten Vertretern zeigt, dass der dinukleare Bis-TACI-Komplex eine geringfügig verminderte Stabilität besitzt. Hierbei dürfte die Ligandgeometrie im Gegensatz zu den geschlossenen 1:1-Komplexen keinen Einfluss auf die Komplexstabilität nehmen. Die verminderte Stabilität ist auf die erhöhte Basizität der Donorgruppen der vergleichbaren Liganden zurückzuführen. Der Ligand Me2pentaen z.B., bei dem der Unterschied in der Stabilität am größten ist, besitzt zur Koordination insgesamt sechs sekundäre Aminogruppen. Die  $\Delta \log \beta$ -Werte zwischen den dinuklearen Komplexen und den korrespondierenden Deprotonierungsprodukten liegen in etwa in der gleichen Größenordnung wie für die entsprechenden Bis-TACI-Komplexe.

Tab. 23. Vergleich der Komplexstabilitäten<sup>[a]</sup> verschiedener sechszähliger Aminliganden bei T = 25 °C und  $\mu = 0.1$  M.

Ligand	$\log \beta_{210}$ <sup>[b]</sup>	$\log \beta_{21-1}$ <sup>[b]</sup>	$\log \beta_{21-2}$ <sup>[b]</sup>
Bis-TACI	26.18	20.09	13.36
3,3,2,3,3-hex	27.12	19.37	≈ 10.00
PXBDE	27.78	22.34	17.70
Me2pentaen	28.03	22.08	—

[a] aus Ref. 13 und 83. [b]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ .

#### 4.2.2.3 Komplexbildung bei Ligandüberschuss

Zur Aufklärung der Komplexbildungsgleichgewichte bei Ligandüberschuss wurden potentiometrische pH-Titrationen in den Verhältnissen 1:2 und 1:4 durchgeführt. Die unter diesen Bedingungen vorliegenden Komplexe und deren Stabilitätskonstanten sind in Tab. 24 zusammengefasst. Die entsprechenden Titrationsparameter sind exemplarisch in Tab. 25 aufgeführt.

 Tab. 24. Bei Ligandüberschuss gebildete Cu<sup>II</sup>/Bis-TACI-Komplexe mit entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei T = 25°C und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

$\log \beta_{xyz}$ <sup>[b]</sup>	Stabilitätskonstanten	$\log \beta_{xyz}$ <sup>[b]</sup>	Stabilitätskonstanten
$\log \beta_{110}$	20.08(2) <sup>[c]</sup>	$\log \beta_{120}$	25.52(7)
$\log \beta_{111}$	25.63(2) <sup>[c]</sup>	$\log \beta_{121}$	34.11(7)
$\log \beta_{112}$	30.40(3) <sup>[c]</sup>	$\log \beta_{122}$	41.93(8)
$\log \beta_{113}$	33.34(5) <sup>[c]</sup>	$\log \beta_{123}$	48.94(9)
$\log \beta_{11-1}$	9.85(4) <sup>[c]</sup>	$\log \beta_{124}$	55.4(1)
$\log \beta_{11-2}$	-2.36(7) <sup>[c]</sup>	$\log \beta_{12-1}$	16.33(6)
		$\log \beta_{12-2}$	5.82(7)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ . [c] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt und hier als konstant vorgegeben.

Tab. 25. Exemplarische Titrationsparameter für die Bestimmungen mit Ligandüberschuss in den Verhältnissen 1:2 und 1:4 bei  $\mu = 0.1$  M.

Metall/Ligand Verhältnis	1:2	1:4
[L] <sub>t</sub> , mM	1.9997	1.9998
[Cu] <sub>t</sub> , mM	1.0008	0.4996
pH-Bereich	2.87 – 11.74	2.92 – 11.74
Anzahl Messpunkte	150	150
Mischzeit	700 s	650 s
pK <sub>w</sub> <sup>[a]</sup>	13.78	13.78
$\sigma$ -Bereiche <sup>[b]</sup>	0.95 – 1.18	0.86 – 0.94

[a] aus Ref. 13. [b] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen  $\sigma$ -Werte aller Messungen an.

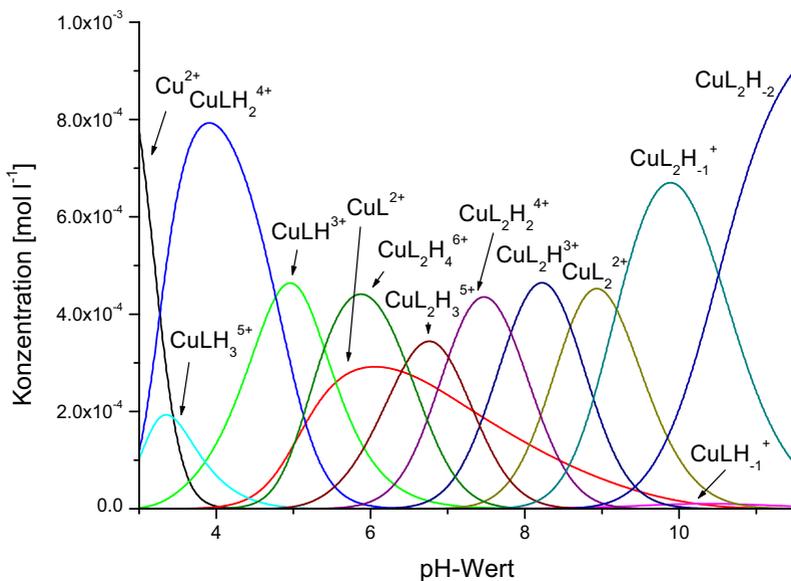


Abb. 73. Teilchenverteilung des Cu<sup>II</sup>/Bis-TACl-Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1$  M. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 24 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[Cu]_t = 1$  mM und  $[L]_t = 2$  mM berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Bei Ligandüberschuss werden im Cu<sup>II</sup>/Bis-TACl-System neben den mononuklearen Komplexen, wie sie bereits unter äquimolaren Bedingungen beobachtet wurden, auch 1:2-Komplexe gebildet. Aus der Teilchenverteilung in Abb. 73 ist zu erkennen, dass die

protonierten mononuklearen Komplexe unter sauren pH-Bedingungen bevorzugt gebildet werden. Mit steigendem pH werden diese sukzessive deprotoniert und ab  $\text{pH} = 5$  der geschlossene 1:1-Komplex gebildet. Dieser überstreicht den gleichen pH-Bereich ( $\text{pH} = 5 - 11$ ), wie unter äquimolaren Bedingungen, sein prozentualer Anteil fällt jedoch weitaus geringer aus. Ab  $\text{pH} = 5$  wird dessen Bildung von protonierten 1:2-Komplexen überlagert. Im pH-Bereich zwischen  $\text{pH} = 5 - 8$  werden die bis-Komplexe sukzessive bis zum 1:2-Komplex deprotoniert. Ein Vergleich der entsprechenden  $\Delta \log \beta$ -Werten von 6.46, 7.01, 7.82 und 8.59 mit den  $\text{p}K_s$ -Werten des freien Liganden (vgl. Tab. 9 auf Seite 61) ergibt eine nicht so stark ausgeprägte Übereinstimmung, wie bei den entsprechenden Zink- und Cadmiumsystemen beobachtet, jedoch scheint die Protonierung des 1:2-Komplexes hier ebenfalls an freien nicht koordinierten Aminogruppen stattzufinden (vgl. Tab. 33 und Tab. 40). Unter basischen Bedingungen werden die bis-Komplexe nochmals deprotoniert. Eine exakte Aussage an welcher Position die Deprotonierung stattfindet, kann nicht getroffen werden.

Bemerkenswert ist bei diesem System die sehr hohe Stabilität des 1:2-Komplexes, der eine um fast sieben Größenordnungen höhere Stabilität als der korrespondierende 1:2-Komplex von taci besitzt (vgl. Tab. 26). Der Ligand tmca, der einer der effektivsten Chelatoren für die späten Übergangsmetalle mit vergleichbar hohen Stabilitätskonstanten ist, bildet mit Kupfer ebenfalls einen 1:2-Komplex, dessen Stabilität vom 1:2-Bis-TACI-Komplex um etwa zwei Größenordnungen übertroffen wird. Die hohe Stabilität der tmca-Komplexe mit den späten Übergangsmetallkationen wurde zum einen auf die Vororientierung der Donoratome sowie auf Solvatationseffekte in Form eines größeren Entropieterms zurückgeführt. Die peripheren Methylsubstituenten des tmca-Komplexes bilden hierbei eine lipophile Oberfläche aus, die den hydrophilen Teil des Komplexes im Inneren effektiv abschirmen, was folglich zu einer erhöhten Solvatationsentropie führt.<sup>18</sup> Beides trifft für den 1:2-Komplex von Bis-TACI nur bedingt zu. Wie in Kapitel 3.2 bereits diskutiert, liegen beide Cyclohexanringe des Liganden über den gesamten pH-Bereich mit triaxialer Anordnung der Hydroxyfunktionen vor, so dass im Falle von Bis-TACI keine Vororientierung der Donorgruppen gegeben ist. Darüber hinaus scheint hier ein erhöhter Entropiebeitrag aufgrund von Solvatationseffekten nicht zur Erhöhung der Stabilität beizutragen. Zwar lassen die potentiometrischen Daten keine Aussage über die Struktur des gebildeten 1:2-Komplexes zu, jedoch wird unabhängig vom Koordinationsmodus eher eine Destabilisierung aufgrund der sterischen Repulsion zwischen den nicht koordinierenden Resten erwartet. Ein möglicher Grund für die hohe Stabilität könnten kooperative Effekte, wie z.B. eine schwache Wechselwirkung zwischen den im Überschuss vorhandenen  $\text{K}^+$ -Ionen und den O-Donoren des Liganden sein.

Tab. 26. Vergleich der Komplexstabilitäten<sup>[a]</sup> verschiedenster 1:2-Komplexe bei T = 25 °C und  $\mu = 0.1$  M.

Ligand	$\log \beta_{120}$ <sup>[b]</sup>
tach	15.52
taci	18.79
tmca	23.63
Bis-TACI	25.52
Ethylendiamin	19.60
cis-1,2-Diaminocyclohexan	20.54
1,4,7-Triazaheptan	21.30
N-Methyl-1,2-Diaminoethan	22.91

[a] aus Ref. 13 und 83. [b]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ .

### 4.3 Komplexbildung mit Zink

#### 4.3.1 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})]\text{CO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Durch Lösen äquimolarer Anteile von festem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Bis-TACI} \cdot 6 \text{HCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser konnten unter Zugabe von  $\text{KOH}$  durch mehrmaliges Lösen und langsames Verdunsten des Lösemittels an der Luft Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})]\text{CO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Offensichtlich erfolgt die Aufnahme des zur Kristallisation benötigten Carbonats aus der Luft, da erst nach mehrmaligem Auflösen eine entsprechende Kristallbildung zu beobachten war.

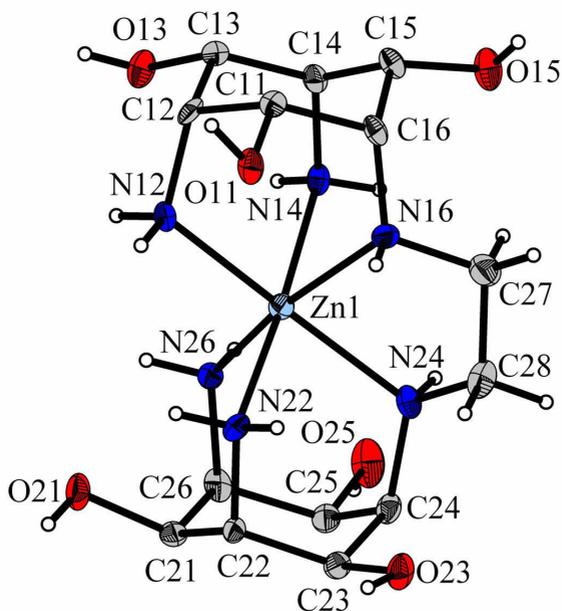


Abb. 74. Kristallstruktur des  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nicht aufgetragen und ferner als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Man erkennt in Abb. 74 einen im Vergleich zu den entsprechenden Strukturen von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  isotypischen Komplex, der in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbcn$  kristallisiert. Das Metallkation wird mit durchschnittlichen Bindungswinkeln von  $90.15^\circ$  und  $170.73^\circ$

verzerrt oktaedrisch durch die sechs Aminogruppen des Liganden koordiniert. Die mittleren Zn–N-Bindungslängen von 2.181 Å stehen im Einklang mit Zn–N-Abständen vergleichbarer Zn<sup>II</sup>-Aminkomplexe, die im Bereich von 2.17 – 2.22 Å liegen.<sup>7</sup> Darüber hinaus findet man eine gute Übereinstimmung zu den Bindungsabständen des entsprechenden [Zn(taci)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes (2.173 Å und 2.217 Å).<sup>7</sup>

Der Kristall ist von einem Netz von Wasserstoffbrückenbindungen durchzogen, bei dem die einzelnen Komplexeinheiten über die Kristallwassermoleküle in der zweiten Ligandsphäre miteinander verbunden sind. Man beobachtet dabei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxyfunktionen des Liganden und Kristallwassermolekülen. Des weiteren bilden zwei der drei Sauerstoffatome des Carbonat-Anions H-Brücken zu Hydroxyfunktionen des Liganden aus, wohingegen das dritte O-Atom eine H-Brücke in Richtung eines Kristallwassermoleküls ausbildet.

Das vergleichbar starre Cyclohexangerüst des Liganden verhindert eine optimale Anpassung an das Metall, was letztlich in der verzerrt oktaedrischen Geometrie des Komplexes resultiert. Dies wird anhand ausgewählter Bindungswinkel und –abstände in Tab. 27 deutlich. Man erkennt, dass der Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen N16 und N24 der Ethylenbrücke und dem Metallkation mit 81.8(2)° im Vergleich zur unverzerrten Co<sup>III</sup>-Struktur (90.1(3)°) deutlich deformiert ist. Im Gegenzug ist eine Aufweitung des Winkels zwischen N26–Zn1–N12 festzustellen. Die beiden Cyclohexanringe C11–C16 und C21–C26 zeigen eine schwache Verzerrung in Richtung Halbsesselkonformation, wie man anhand der Puckering Parameter von  $Q = 0.58$  Å,  $\theta = 7.11^\circ$ ,  $\phi = 241.12^\circ$  respektive  $Q = 0.55$  Å,  $\theta = 7.09^\circ$ ,  $\phi = 145.94^\circ$  erkennen kann.<sup>34</sup>

Tab. 27. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des [Zn(Bis-TACI)]<sup>2+</sup>-Komplexes.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Zn1–N26	2.124(7) Å	N26–Zn1–N16	165.4(3)°
Zn1–N12	2.140(6) Å	N12–Zn1–N24	170.0(2)°
Zn1–N16	2.174(7) Å	N22–Zn1–N14	176.8(2)°
Zn1–N22	2.194(6) Å	N24–Zn1–N16	81.8(2)°
Zn1–N24	2.207(6) Å	N24–Zn1–N22	83.9(2)°
Zn1–N14	2.244(6) Å	N24–Zn1–N14	99.1(2)°
		N26–Zn1–N12	100.9(2)°
		N22–Zn1–N16	98.1(2)°

Anhand von MM-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Gesamtspannungsenergie des geschlossenen 1:1-Komplexes minimal für mittlere Bindungsabstände von 1.96 – 1.98 Å ist (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2). Das vergleichbar kleine  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Kation ( $d^6$ -low spin) mit einem effektiven Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 54.5 \text{ pm}^{78}$  wird ohne nennenswerte Verzerrung im Komplex gebunden (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.1.1). Das oktaedrisch koordinierte Zinkkation mit einem Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 74 \text{ pm}^{78}$  ist folglich zu groß, um optimal in den gebildeten Hohlraum zu passen. Das System reagiert mit einer gegenseitigen Verdrehung der beiden taci-Einheiten (vgl. Abb. 75), die mit einem mittleren Twistwinkel von  $\phi(\text{Zn}^{\text{II}}) = 11.37^\circ$  sogar noch etwas größer als beim entsprechenden Jahn-Teller-verzerrten  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplex ausfällt ( $\phi(\text{Cu}^{\text{II}}) = 11.08^\circ$ ).<sup>74</sup> Die Ethylenbrücke nimmt mit einem Diederwinkel von  $\tau = 60.33^\circ$  die energiearme, annähernd ideale, gestaffelte Konformation ein.

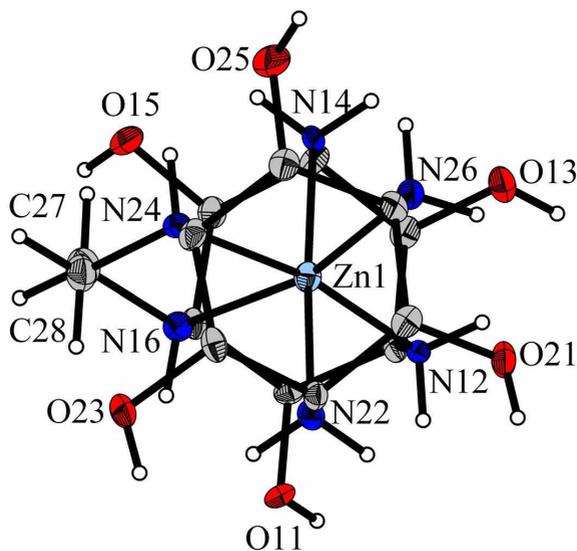


Abb. 75. Aufsicht auf die verzerrte Koordinationsgeometrie des  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes.

## 4.3.2 Komplexbildung in Lösung

Die Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte des Liganden Bis-TACI mit zweiwertigem Zink erfolgte mittels potentiometrischer Titrations in den Metall-Ligand-Verhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 im 1 mM Konzentrationsbereich. Zusätzlich wurden Titrations im äquimolaren Verhältnis bei unterschiedlichen Konzentrationen (0.5 mM, 1 mM, 2 mM) durchgeführt. Die Titrationslösungen wurden aus einer Zink- und einer Ligand-Stammlösung mit einer Ionenstärke von 0.1 M KCl angesetzt. Die Abb. 76 zeigt die entsprechenden Titrationskurven (b-d) im Vergleich zur Titrationskurve des freien Liganden (a). Die vergleichbar hohe pH-Wert-Absenkung lässt auf eine starke Komplexbildung schließen, die angesichts der  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration von  $Zn^{II}$  und der somit fehlenden Ligandenfeldstabilisierungsenergie nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei den entsprechenden  $Cu^{II}$  Systemen.

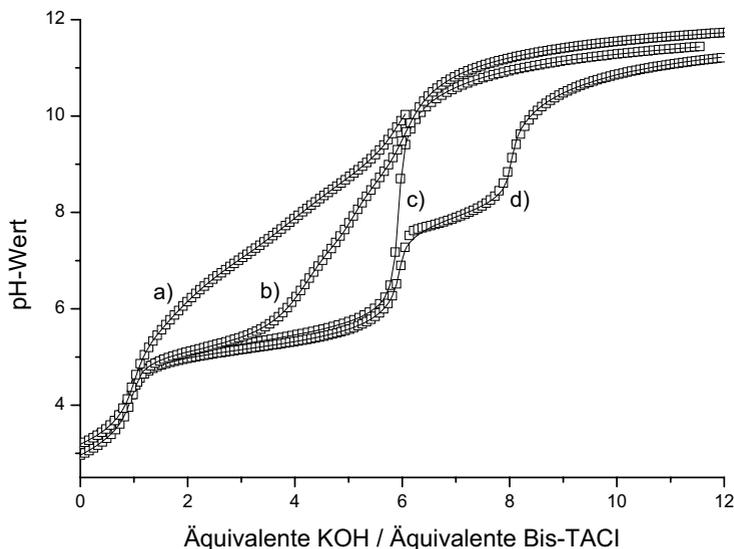


Abb. 76. Titrationskurven des  $Zn^{II}$ /Bis-TACI-Systems (25 °C, 0.1 M KCl) in Abwesenheit von Metall (a) und bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen 1:2 (b), 1:1 (c) und 2:1 (d). Die Rechtecke entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie; die Linien entsprechen den in *Hyperquad* berechneten Titrationskurven unter Verwendung der in Tab. 28, Tab. 30 und Tab. 32 angegebenen Konstanten.

## 4.3.2.1 Komplexbildung bei äquimolarem Verhältnis

Die Komplexbildungsgleichgewichte wurden mittels alkalimetrischer Titration mit 0.1 M KOH bei einer Ionenstärke von 0.1 M KCl und bei  $T = 25^\circ\text{C}$  untersucht. Die dabei bestimmten Komplexe mit ihren Stabilitätskonstanten sind zusammen mit den exemplarischen Titrationsparametern in Tab. 28 aufgeführt. Die vollständige Einstellung der Gleichgewichte wurde durch Rücktitrationen mit HCl gleicher Konzentration überprüft.

Tab. 28. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei äquimolarem Verhältnis mit den gebildeten  $\text{Zn}^{\text{II}}$ /Bis-TACl-Komplexen und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationparameter	
$[\text{L}]_t$ , mM	1.0008
$[\text{Zn}]_t$ , mM	0.9999
pH-Bereich	3.17 – 11.47
Anzahl Messpunkte	121
Mischzeit	200 s
$\text{p}K_w$ <sup>[b]</sup>	13.78
$\sigma$ -Bereiche <sup>[c]</sup>	0.54 – 0.92
$\log \beta_{xyz}$ <sup>[d]</sup>	
$\log \beta_{110}$	13.77(2)
$\log \beta_{111}$	19.29(4)
$\log \beta_{112}$	24.72(6)
$\log \beta_{114}$	34.62(9)
$\log \beta_{115}$	39.77(9)
$\log \beta_{11-1}$	2.96(4)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen  $\sigma$ -Werte aus allen Messungen an.

[d]  $\beta_{xyz} = [\text{Zn}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Zn}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ .

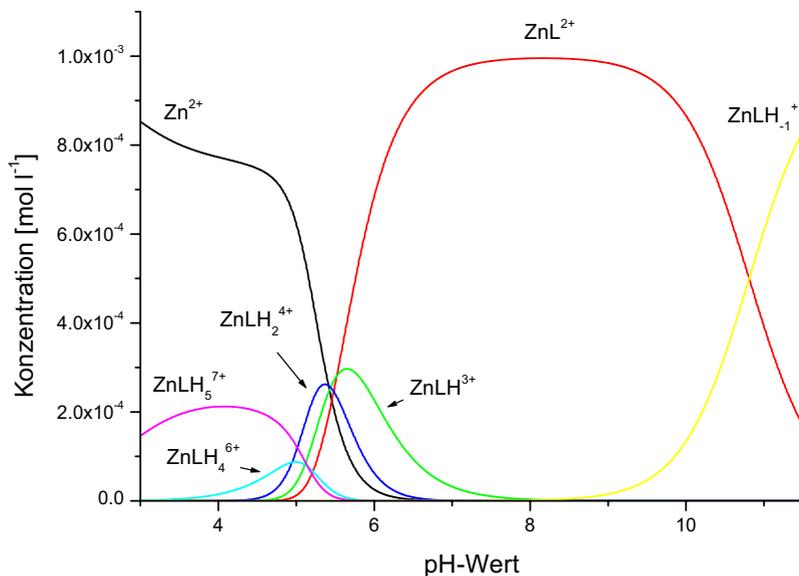


Abb. 77. Teilchenverteilung des Zn<sup>II</sup>/Bis-TACI-Systems bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1$  M. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 28 für Totkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[Zn]_t = [L]_t = 1$  mM berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

In Abb. 77 ist die Bildung der Komplexe in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Der Unterschied zur Komplexbildung mit Kupfer bei äquimolarer Zusammensetzung der Titrationslösung liegt in der Bildung hoch protonierter Komplexe, wie dem 114- und 115-Komplex, sowie dem Fehlen einer dinuklearen Spezies. Die Komplexbildung beginnt im stark sauren pH-Bereich mit dem fünffach protonierten 115-Komplex, der als moderate Säure agiert ( $pK_s = 5.15$ ). Bis-TACI kann maximal sechsfach protoniert werden, so dass im 115-Komplex das Zinkkation nur über eine Aminfunktion koordiniert sein kann. Die individuelle Komplexbildungskonstante zwischen Zn<sup>II</sup> und dem fünffach protonierten Liganden LH<sub>5</sub> beträgt  $\log K_{115} = 2.60^*$  und liegt unter Vernachlässigung der Gesamtladung des Komplexes im gleichen Bereich, wie die Konstanten vergleichbarer Zinkaminkomplexe ( $\log K ([Zn(NH_3)_2]^{2+}) = 2.35^{89}$ ;  $\log K ([Zn(CH_3NH_2)_2]^{2+}) = 2.30^{90}$ ). Um genauere Aussagen über die Koordination des Metallzentrums machen zu können, wurden zusätzlich zu den potentiometrischen Bestimmungen auch NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (vgl. Abb. 78). Bei einer ausreichend langsamen Umwandlung der Komplexe in

\*  $K_{xyz} = [M_xL_yH_z] \times [M]^{-x} \times [L_yH_z]^{-1}$ .

Bezug auf die NMR-Zeitskala würde man scharfe, getrennte Signale der jeweiligen Komplexe erwarten. Bei schneller Umwandlung würde man dagegen die gemittelten Signale für die entsprechenden Komplexe vermuten. In Abb. 78 ist für das  $\text{Zn}^{\text{II}}$ /Bis-TACl-System ab einem  $\text{pH}^* > 5$  eine merkliche Signalverbreiterung zu beobachten, die für ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Komplexen spricht, welches zeitlich zwischen den beiden genannten Extremfällen liegt. Betrachtet man die Teilchenverteilung aus der Potentiometrie in Abb. 77 so erkennt man, dass bei  $\text{pH} \approx 3$  ausschließlich der 115-Komplex vorliegt. Die deutlich erkennbaren Resonanzen bei  $\text{pH}^* = 3.07$  in Abb. 78 sind jedoch dem freien Bis-TACl zuzuordnen, wie ein Vergleich mit der NMR-Titration des Liganden zeigt (vgl. Abb. 46 auf S.68). Anhand der NMR-Daten ist somit eine exakte Strukturaufklärung des 115-Komplexes nicht möglich, da die Resonanzen des Komplexes bei  $\text{pH}^* = 3.07$  von Signalen des freien Liganden überlagert sind.

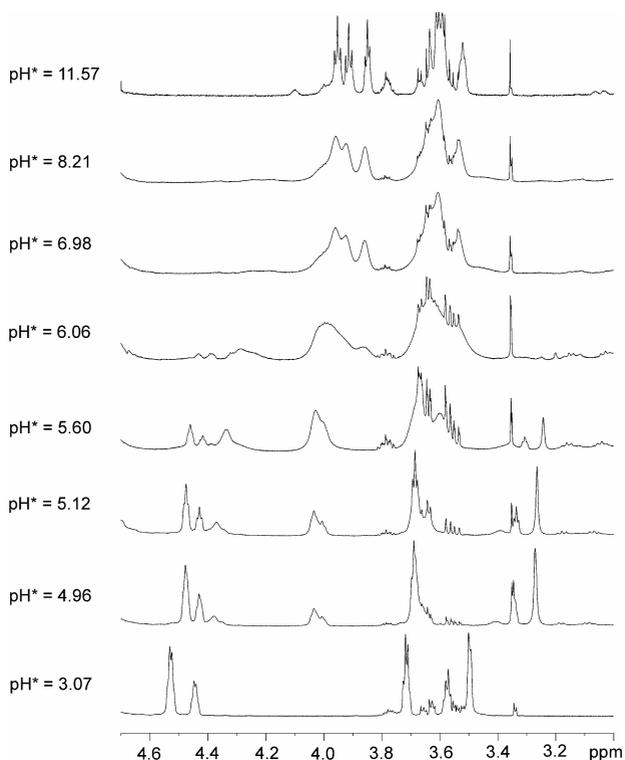


Abb. 78. NMR-spektroskopische Untersuchung des  $\text{Zn}^{\text{II}}$ /Bis-TACl-Systems.

Mit zunehmendem pH\* beobachtet man dann eine deutliche Signalverbreiterung, die für eine erhöhte Dynamik und folglich für eine strukturelle Umwandlung der Komplexe spricht. Ein Strukturvorschlag über die Koordination des Metallzentrums in den einzelnen Komplexen wird in Abb. 79 gemacht. Mit zunehmendem pH-Wert erfolgt die Deprotonierung zum 114-Komplex, der mit einem prozentualen Anteil von maximal 8.5 % bei pH = 5, als minor species bezeichnet werden kann. Eine exakte Bestimmung der entsprechenden Komplexbildungskonstante ist folglich erschwert und führt zu einer hohen Standardabweichung. Beim Vergleich der individuellen Komplexbildungskonstante mit bidentaten Aminliganden, wie z.B. Ethylendiamin (en) oder 1,3-Propylendiamin, beobachtet man einen Stabilitätsunterschied von über zwei Größenordnungen ( $\log K_{114} = 3.08$ ;  $\log K([\text{Zn}(\text{en})]^{2+}) = 5.69^{13}$ ;  $\log K([\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]^{2+}) = 6.00^{83}$ ).

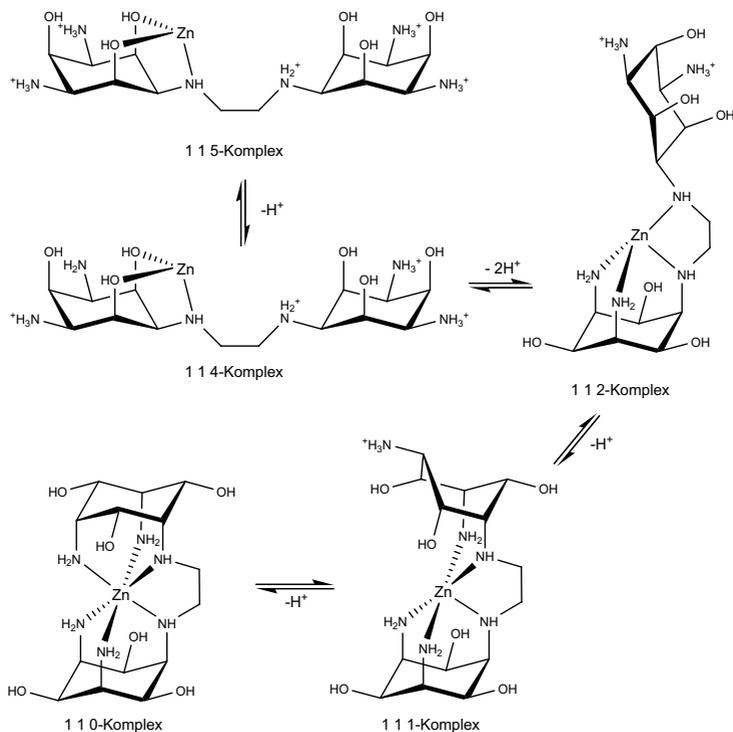


Abb. 79. Strukturvorschläge der gebildeten  $\text{Zn}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Komplexe.

Demnach scheint beim 114-Komplex eine reine Deprotonierung einer Aminfunktion ohne anschließende Koordination an das Metall stattzufinden. Ab einem pH = 5 beginnt dann, neben der Bildung des geschlossenen 110-Komplexes, auch die Bildung der beiden protonierten Spezies 112 und 111. Es ist anzumerken, dass bei der Auswertung der potentiometrischen Daten anstelle des 112-Komplexes auch der dreifach protonierte 113-Komplex in die Auswertung eingerechnet werden kann. Würden jedoch beide Komplexe zusammen zur Auswertung freigegeben, so verweigerte *Hyperquad* den 113-Komplex. Darüber hinaus ergab sich mit dem zweifach protonierten Komplex ein besserer Fit mit einem kleineren  $\sigma$ -Wert. Eine Erklärung für die Ablehnung des 113-Komplexes könnte der in Abb. 79 gemachte Strukturvorschlag der gebildeten Komplexe liefern.

Da der 114-Komplex zugunsten des 112-Komplexes nur zu einem geringen Anteil gebildet wird, könnte die direkte Abspaltung des dritten Protons unter Konformationsumkehr des betroffenen Cyclohexanringes und Ausbildung einer  $N_4$ -Koordination, wie in Abb. 79 aufgezeigt, ein möglicher Grund für diesen Sachverhalt sein. Diese Annahme wird durch die oben aufgeführten Ergebnisse der NMR-Untersuchungen gestützt, die in diesem pH-Bereich eine signifikante Signalverbreiterung zeigen, welche auf eine ausreichend langsame Konformationsänderung des Komplexes schließen lässt. Die Koordination des 111-Komplexes bleibt ungeklärt, wobei der in Abb. 79 dargestellte Koordinationsmodus genauso vorstellbar ist, wie eine asymmetrische  $ZnN_5O$ -Koordination. Im anschließenden pH-Bereich zwischen 6 und 10.5 dominiert der geschlossene 1:1-Komplex, der aufgrund der beobachteten Signalverbreiterung im entsprechenden NMR-Spektrum nicht charakterisiert werden konnte. Unter stark basischen Bedingungen kann der 110-Komplex weiterhin zum 11-1-Komplex deprotoniert werden. Auch hier zeigen die entsprechenden NMR-Untersuchungen eine deutliche Signalverbreiterung sowie ein Aufspalten der Resonanzen, was auf eine erhöhte Dynamik innerhalb des Komplexes hindeutet. Darüber hinaus ist ab einem pH = 7 das Metall zu über 99% im Komplex gebunden.

Beim Vergleich mit anderen hexadentaten Liganden (vgl. Tab. 29) zeigt sich erneut eine geringere Komplexstabilität, die durch die höhere Basizität der meist sekundären und tertiären Stickstoffdonoren der EDTA-Analoga und der offenkettigen Aminliganden sowie durch die bereits bei Kupfer angesprochene entstehende Spannung innerhalb des geschlossenen mononuklearen Bis-TACI-Komplexes erklärt werden muss. Auffällig sind die Stabilitäten der 1:1-Komplexe der beiden strukturverwandten Liganden DTMX und DTPX, die im Gegensatz zu Bis-TACI erheblich geringer ausfallen und eher in der Größenordnung des  $[Zn(taci)]^{2+}$ -Komplexes von  $\log \beta_{110} = 8.40$  liegen.<sup>7</sup> Offensichtlich ist bei DTMX und DTPX die Distanz

zwischen den beiden taci-Einheiten durch die eingeführte Xylyl-Brücke zu groß, um eine  $N_6$ -Koordination zu ermöglichen, so dass das Zinkkation nur über drei der insgesamt sechs N-Donoren der Liganden gebunden wird. Angesichts des enormen Unterschieds in der Stabilität muss der entsprechende Bis-TACI-Komplex über eine  $N_6$ -Koordination verfügen, die bereits anhand der Kristallstruktur für den Festkörper bestätigt werden konnte. Im Vergleich zum bis-Komplex von taci, der ebenfalls eine  $N_6$ -Koordination besitzt, beobachtet man eine leicht erhöhte Stabilität um 0.21 log  $\beta$ -Einheiten ( $\log \beta ([Zn(taci)_2]^{2+}) = 13.56$  für  $T = 25^\circ C$  und  $\mu = 0.1 M$ ).<sup>7</sup> Trotz der vergleichbaren Verzerrung der Koordinationsgeometrie und dem ähnlichen Ionenradius findet man einen geringeren Stabilitätzuwachs als beim entsprechenden  $Cu^{II}$ -Bis-TACI-Komplex.

Tab. 29. Vergleich der Komplexstabilitäten<sup>[a]</sup> verschiedenster 1:1-Zinkkomplexe mit Hexaaminliganden bei  $T = 25^\circ C$  und  $\mu = 0.1 M$ .

Ligand	$\log \beta_{110}^{[b]}$
Bis-TACI	13.77
DTMX	7.75
DTPX	8.05
Me2pentaen	14.02
3,2,2,2,3-hex	14.45
Ptetraen	14.86
Penten	16.15
[18]aneN6	18.70

[a] aus Ref. 13 und 83. [b]  $\beta_{xyz} = [Zn_xL_yH_z] \times [Zn]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ .

## 4.3.2.2 Komplexbildung bei Metallüberschuss

Die Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte erfolgte bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 2:1 mittels potentiometrischer Titration mit 0.1 M KOH bei einer Ligandkonzentration von 1 mM. Die bei diesem Verhältnis gebildeten Komplexe mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten und den dazugehörigen Titrationsparametern sind in Tab. 30 zusammengefasst.

Tab. 30. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei Metallüberschuss mit den gebildeten Zn<sup>II</sup>/Bis-TACI-Komplexen und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei T = 25°C und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationparameter	
[L] <sub>t</sub> , mM	1.0186
[Zn] <sub>t</sub> , mM	2.0015
pH-Bereich	3.20 – 11.27
Anzahl Messpunkte	120
Mischzeit	400 s
pK <sub>w</sub> <sup>[b]</sup>	13.78
σ-Bereiche <sup>[c]</sup>	0.54 – 2.75
log β <sub>xyz</sub> <sup>[d]</sup>	
log β <sub>112</sub> <sup>[e]</sup>	24.72(6)
log β <sub>114</sub> <sup>[e]</sup>	34.62(9)
log β <sub>115</sub> <sup>[e]</sup>	39.77(9)
log β <sub>210</sub>	17.27(2)
log β <sub>21-2</sub>	1.48(3)
log β <sub>21-3</sub>	-9.10(4)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen σ-Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{xyz} = [\text{Zn}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Zn}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^z$ . [e] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt und hier als konstant vorgegeben.

Die Komplexbildung beginnt im sauren pH-Bereich mit der Bildung der bereits bekannten protonierten mononuklearen Komplexe  $[\text{ZnLH}_z]^{2+z+}$  mit z = 2, 4 und 5 (vgl. Abb. 80). Ab pH = 5 werden dann vergleichbar zum entsprechenden Kupfersystem dinukleare Komplexe gebildet.

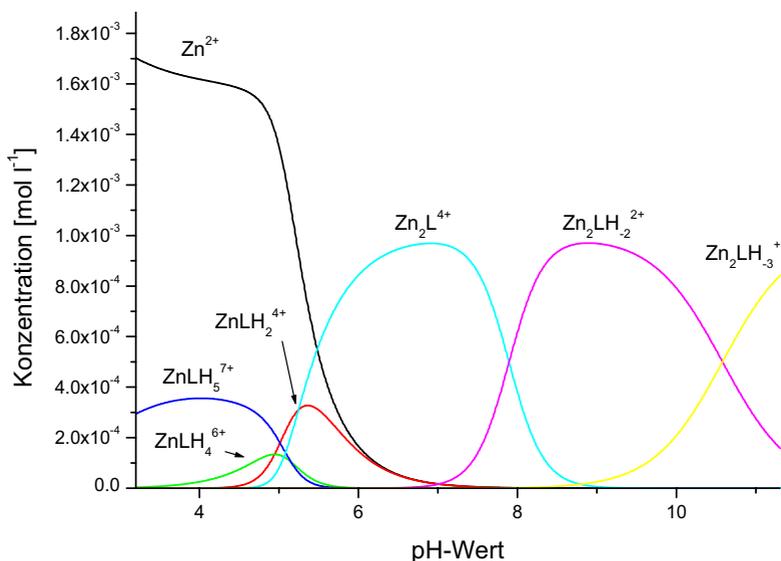


Abb. 80. Teilchenverteilung des  $\text{Zn}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 2:1 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 30 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Zn}]_{\text{t}} = 2 \text{ mM}$  und  $[\text{L}]_{\text{t}} = 1 \text{ mM}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Zuerst entsteht der 210-Komplex, der ab  $\text{pH} = 7$  bereits zweifach deprotoniert vorliegt. Die Differenz zwischen der Komplexbildungskonstante des 210- und des 21-2-Komplexes beträgt 15.79. Die strukturverwandten Liganden DTMX und DTPX sind ebenfalls in der Lage dinukleare Komplexe zu bilden. Beim entsprechenden DTMX-System bildet sich ebenfalls ein 21-2-Komplex und es konnten die  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte zweier koordinierter Wassermoleküle zu 7.66 und 8.44 bestimmt werden.<sup>31</sup> Addiert man die beiden  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte so kann die Summe mit der oben genannten Differenz von Bis-TACI verglichen werden. Im Falle von DTMX beträgt die Summe 16.10 und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie der obige Wert, so dass es im Falle von Bis-TACI offensichtlich ebenfalls zu einer Deprotonierung zweier Wassermoleküle kommt. Darüber hinaus liegen die  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte von koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen vergleichbarer Zinkkomplexe im Bereich von 8.1 und 9.8.<sup>28</sup> Anscheinend sind die beiden  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte der koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sehr ähnlich, so dass es zu einer gleichzeitigen Deprotonierung der beiden Wassermoleküle, wie in Abb. 81a schematisch dargestellt, kommt und eine Bestimmung des 21-1-Komplexes nicht möglich ist. Obwohl  $\text{Zn}^{\text{II}}$  eine geringere Tendenz zur Ausbildung von  $\mu$ -Hydroxobrücken als  $\text{Cu}^{\text{II}}$  besitzt, ist die

Ausbildung intramolekularer  $\mu$ -Hydroxobrücken angesichts der räumlichen Nähe der beiden Zinkkationen ebenso vorstellbar (vgl. Abb. 81b).

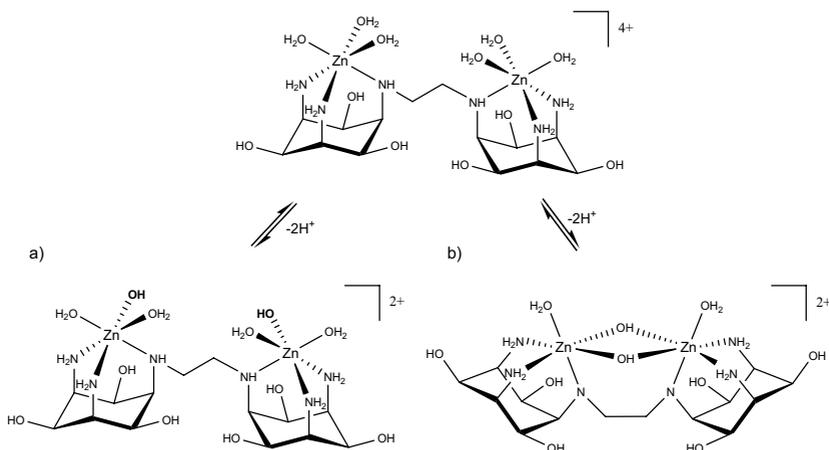


Abb. 81. Deprotonierung des 210-Komplexes zum 21-2-Komplex.

Aufgrund der Fähigkeit von Bis-TACI zwei Kationen gleichzeitig zu koordinieren, ist ab einem pH = 8 das Zink zu über 99% im Komplex gebunden. Ab pH = 9 erfolgt letztlich eine weitere Deprotonierung des 21-2-Komplexes zum 21-3-Komplex.

Tab. 31. Vergleich der Komplexstabilitäten der 2:1-Zinkkomplexe von Bis-TACI, DTMX, DTPX und TADX bei T = 25 °C und  $\mu = 0.1$  M.

Ligand	$\log \beta_{210}^{[a]}$
Bis-TACI	17.27
DTMX <sup>[b]</sup>	12.46
DTPX <sup>[b]</sup>	15.26
TADX <sup>[c],[d]</sup>	16.14

[a]  $\beta_{xyz} = [\text{Zn}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Zn}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ . [b] aus Ref. 31. [c] aus Ref. 83. [d] Tetrakis(2-aminoethyl)-a,a'-diamino-4-xylen.

Wie aus der Tab. 31 zu erkennen ist, besitzt der dimetallische Zinkkomplex von Bis-TACI eine sehr hohe Stabilität im Vergleich zu seinen Verwandten DTMX und DTPX sowie dem ebenfalls hexadentaten TADX. Diese Stabilität ist erstaunlich, zeigt doch die Ausgangsverbindung taci im Vergleich zu flexibleren Liganden eher eine geringe Affinität gegenüber Zink.<sup>7</sup>

## 4.3.2.3 Komplexbildung bei Ligandüberschuss

Zur Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte bei Ligandüberschuss wurden Titrations im Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 bei einer Metallkonzentration von 1 mM durchgeführt. Die bestimmten Komplexe, die dazugehörigen Stabilitätskonstanten sowie die exemplarischen Titrationsparameter sind in Tab. 32 aufgeführt. Die Auswertung erfolgte nach dem in Kapitel II Abschnitt 2.2 beschriebenen Verfahren.

Tab. 32. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei Ligandüberschuss mit den gebildeten  $Zn^{II}$ /Bis-TACI-Komplexen und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei  $T = 25^\circ C$  und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationparameter	
$[L]_t$ , mM	2.0086
$[Zn]_t$ , mM	1.0011
pH-Bereich	2.97 – 11.79
Anzahl Messpunkte	150
Mischzeit	340 s
$pK_w$ <sup>[b]</sup>	13.78
$\sigma$ -Bereiche <sup>[c]</sup>	0.94 – 1.28
$\log \beta_{xyz}$ <sup>[d]</sup>	
$\log \beta_{112}$ <sup>[e]</sup>	24.72(6)
$\log \beta_{114}$ <sup>[e]</sup>	34.62(9)
$\log \beta_{115}$ <sup>[e]</sup>	39.77(9)
$\log \beta_{120}$	17.54(3)
$\log \beta_{121}$	26.51(3)
$\log \beta_{122}$	34.90(3)
$\log \beta_{123}$	42.27(3)
$\log \beta_{124}$	48.89(2)
$\log \beta_{125}$	54.50(3)
$\log \beta_{12-1}$	7.20(5)
$\log \beta_{12-2}$	-5.17(7)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen  $\sigma$ -Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{xyz} = [Zn_x L_y H_z] \times [Zn]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ . [e] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt und hier als konstant vorgegeben.

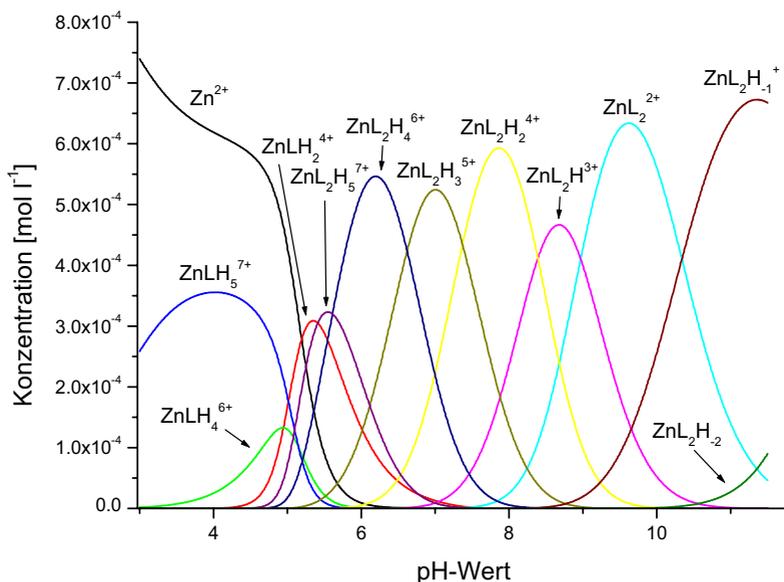


Abb. 82. Teilchenverteilung des  $\text{Zn}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 32 für Totkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Zn}]_t = 1 \text{ mM}$  und  $[\text{L}]_t = 2 \text{ mM}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Im sauren pH-Bereich bilden sich wiederum die aus dem äquimolarem Verhältnis bekannten protonierten mononuklearen Komplexe  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})\text{H}_5]^{7+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})\text{H}_4]^{6+}$  und  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})\text{H}_2]^{4+}$ . Ab etwa  $\text{pH} = 5$  beginnt dann die Bildung von bis-Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})_2\text{H}_z]^{2+z+}$  mit  $z = -2$  bis  $5$ . Im Vergleich zu Kupfer ist die Affinität des Liganden gegenüber Zink nicht so stark ausgeprägt, so dass man in diesem System keine simultane Bildung des geschlossenen 110-Komplexes beobachtet. Die gebildeten bis-Komplexe werden mit zunehmendem pH sukzessive deprotoniert. Ein Vergleich der entsprechenden  $\Delta \log \beta$ -Werte der jeweiligen bis-Komplexe mit den  $\text{pK}_s$ -Werten von Bis-TACI ergibt eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Tab. 33). Demnach erfolgt die Deprotonierung der bis-Komplexe an nicht koordinierenden Aminogruppen. Eine exakte Strukturaussage lässt sich daraus angesichts der zahlreichen Koordinationsstellen jedoch nicht ableiten. Ab  $\text{pH} = 6$  liegt kein freies Zink in Lösung mehr vor. Oberhalb von  $\text{pH} = 9$  wird der 120-Komplex zuerst zum 12-1- und schließlich zum 12-2-Komplex deprotoniert.

Tab. 33. Vergleich der  $\Delta \log \beta$ -Werte der 1:2-Komplexe mit den  $pK_s$ -Werten ( $= -\log K_s$ ) von Bis-TACI.

$\Delta \log \beta_{xyz-xy(z-1)}$ <sup>[a]</sup>	$pK_{s,i}$ <sup>[b]</sup>
5.61	5.63
6.62	6.72
7.37	7.38
8.39	8.37
8.97	9.07

$$[a] \beta_{xyz} = [Zn_x L_y H_z] \times [Zn]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}.$$

$$[b] K_{s,i} = [LH_{6-i}] \times [H] \times [LH_{7-i}]^{-1}.$$

Die Stabilität der gebildeten bis-Komplexe ist, wie bereits bei Kupfer beobachtet, sehr hoch. Aufgrund einer sterischer Repulsion zwischen den peripheren Cyclohexanringen würde man eigentlich eine Destabilisierung des Komplexes erwarten. Im Gegensatz zum entsprechenden Kupfersystem ist hier der tmca-Komplex stabiler als der korrespondierende Bis-TACI-Komplex (vgl. Tab. 34). Die Stabilitäten von anderen hexadentaten Aminliganden werden um fast drei Größenordnungen übertroffen. Wie bereits beim entsprechenden Cu<sup>II</sup>/Bis-TACI System angesprochen, wurde die hohe Stabilität des tmca-Komplexes auf eine optimale Vororientierung der Donorgruppen und auf einen günstigeren Entropieterm aufgrund von Solvatationseffekten zurückgeführt. Eine optimale Vororientierung ist bei Bis-TACI nicht gegeben, wie anhand von NMR-Studien gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel II Abschnitt 3.2). Ein möglicher Grund für die hohe Stabilität könnten wiederum kooperative Effekte, wie z.B. die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen nichtkoordinierenden Donorgruppen oder die Koordination von im Überschuss vorhandenen K<sup>+</sup>-Ionen über die Hydroxygruppen, sein.

Tab. 34. Vergleich der Komplexstabilitäten von 1:2-Zinkkomplexen bei T = 25 °C und  $\mu = 0.1$  m.

Ligand	$\log \beta_{120}$ <sup>[a]</sup>
Bis-TACI	17.27
taci <sup>[b]</sup>	13.56
tmca <sup>[c]</sup>	18.54
1,4,7-Triazaheptan <sup>[d]</sup>	14.4
cis-3,5-Diaminopiperidin <sup>[d]</sup>	14.42

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \times [M]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ . [b] aus Ref. 7. [c] aus Ref. 18. [d] aus Ref. 13 und 83.

## 4.4 Komplexbildung mit Cadmium

## 4.4.1 Komplexbildung in Lösung

Die Komplexbildungsgleichgewichte von Bis-TACI mit zweiwertigem Cadmium wurden durch alkalimetrische pH-Titrations in verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen (2:1, 1:1 und 1:2) untersucht. Des weiteren wurden Titrations in äquimolarem Verhältnis bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt ( $[M,L]_t = 0.5 \text{ mM}, 1 \text{ mM}, 2 \text{ mM}$ ). Die Lösungen für die einzelnen Bestimmungen wurden aus einer  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -Stammlösung und einer Ligandstammlösung mit einer Ionenstärke von  $0.1 \text{ M KCl}$  angesetzt. Zur Auswertung wurden nur Titrations verwendet, die sich vollständig im Gleichgewicht befanden, was durch Rücktitration mittels  $\text{HCl}$  überprüft wurde. Die Komplexbildung von Bis-TACI mit  $\text{Cd}^{\text{II}}$  ähnelt erwartungsgemäß sehr stark der Komplexbildung mit  $\text{Zn}^{\text{II}}$ . Auf die Unterschiede und Besonderheiten wird in den folgenden Abschnitten gesondert eingegangen.

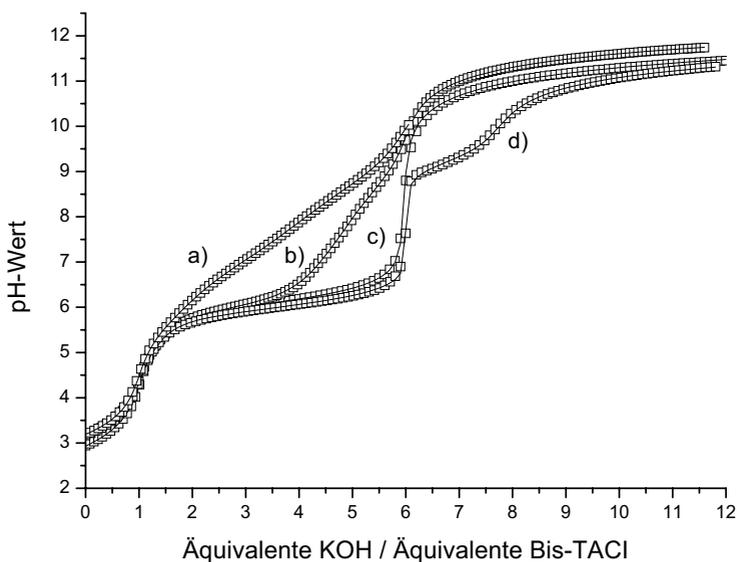


Abb. 83. Titrationskurven des  $\text{Cd}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ M KCl}$ ) in Abwesenheit von Metall (a) und bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen 1:2 (b), 1:1 (c) und 2:1 (d). Die Rechtecke entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie; die Linien entsprechen den in *Hyperquad* berechneten Titrationskurven unter Verwendung der in Tab. 35, Tab. 37 und Tab. 38 angegebenen Konstanten.

Im Falle von Cadmium sind Wechselwirkungen zwischen Cl<sup>-</sup>-Ionen bekannt und es handelt sich nicht mehr um nichtkoordinierende Anionen. Die durchgeführten Titrations wurden im 0.1 M KCl Medium durchgeführt, so dass es aufgrund des 100fachen Überschusses an Inertsalz zur Bildung von Cadmiumchlorokomplexen kommen kann. Es ist deshalb zu beachten, dass alle angegebenen Konstanten sogenannte konditionelle Stabilitätskonstanten darstellen.

#### 4.4.1.1 Komplexbildung bei äquimolarem Verhältnis

Die Untersuchung der Komplexbildung mit Cadmium wurde im äquimolaren Verhältnis bei unterschiedlichen Konzentrationen (0.5 mM, 1 mM und 2 mM) durchgeführt. Die gebildeten Komplexe mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten sowie die exemplarischen Titrationsparameter der Bestimmungen sind in Tab. 35 zusammengefasst.

Tab. 35. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei äquimolarem Verhältnis mit den gebildeten Cd<sup>II</sup>/Bis-TACl-Komplexen und den entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei T = 25°C und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationparameter	
[L] <sub>t</sub> , mM	1.0002
[Cd] <sub>t</sub> , mM	0.9735
pH-Bereich	3.18 – 11.48
Anzahl Messpunkte	120
Mischzeit	600 s
pK <sub>w</sub> <sup>[b]</sup>	13.78
σ-Bereiche <sup>[c]</sup>	0.78 – 1.18
log β <sub>xyz</sub> <sup>[d]</sup>	
log β <sub>110</sub>	10.51(3)
log β <sub>111</sub>	16.59(5)
log β <sub>112</sub>	22.5(1)
log β <sub>114</sub>	34.55(6)
log β <sub>115</sub>	39.78(9)
log β <sub>11-1</sub>	-1.20(5)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen σ-Werte aus allen Messungen an.

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

Die Komplexbildung von Bis-TACI mit  $\text{Cd}^{\text{II}}$  unterscheidet sich in der Art der gebildeten Komplexe nicht von der Komplexbildung mit  $\text{Zn}^{\text{II}}$ . Man findet lediglich einen Unterschied in der Stabilität, so dass hier nur noch auf besondere Sachverhalte eingegangen wird. Beide Kationen besitzen eine  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration und somit keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). Das  $\text{Cd}^{\text{II}}$  gilt angesichts seines größeren Ionenradius als besser polarisierbar und demnach als das weichere Kation von beiden.

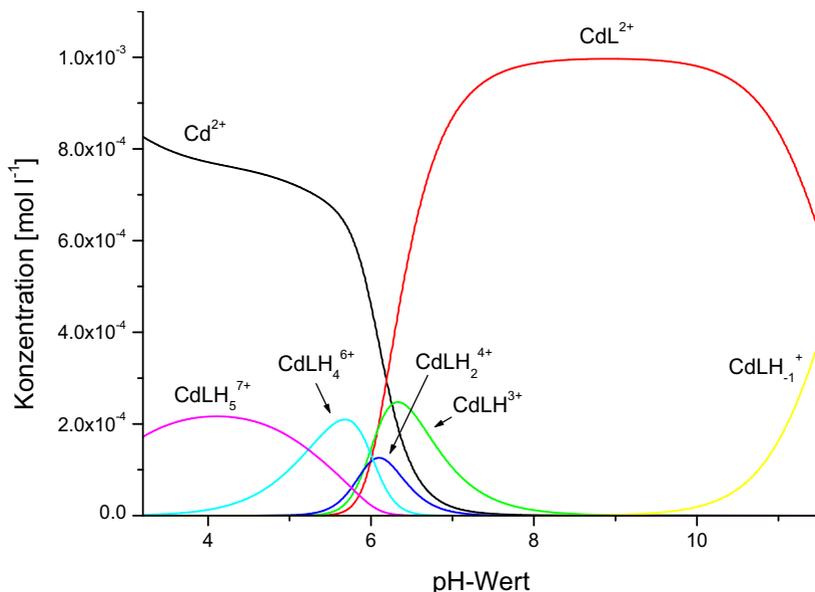


Abb. 84. Teilchenverteilung des  $\text{Cd}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1$  M. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 35 für Totkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Cd}]_t = [\text{L}]_t = 1$  mM berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Die Komplexbildung beginnt im sauren pH-Bereich mit dem fünffach protonierten 115-Komplex, der mit einem  $\text{p}K_s$ -Wert von 5.23 als mittelstarke Säure bezeichnet werden kann (vgl. Abb. 84). Der  $\text{p}K_s$ -Wert ist im Vergleich zu  $\text{p}K_{s,2} = 5.63$  von Bis-TACI leicht acidifiziert, was offensichtlich eine Folge des koordinierten Metallkations ist. Die individuelle Komplexbildungskonstante für  $\text{Cd}^{\text{II}}$  mit dem fünffach protonierten Liganden  $\text{LH}_5$  beträgt log

$K_{115} = 2.61^*$  und stimmt mit dem entsprechenden Wert von  $Zn^{II}$  exakt überein (vgl. Abschnitt 4.3.2.1), so dass davon ausgegangen werden kann, dass im 115-Komplex das Metallzentrum ausschließlich über eine Aminfunktion gebunden ist. Dies wird ferner durch den Vergleich der Konstante mit den Stabilitäten anderer Cadmiumaminkomplexe bestätigt (z.B.  $\log K ([Cd(NH_3)]^{2+}) = 2.56$ ;  $\log K ([Cd(CH_3NH_2)]^{2+}) = 2.75$ ).<sup>13</sup> Analog zum entsprechenden Zinksystem bildet sich keine dinukleare Spezies bei äquimolarer Zusammensetzung der Titrationslösung. Offensichtlich reicht die Affinität der  $d^{10}$ -Kationen nicht aus, die drei Protonen an den Amingruppen der benachbarten taci-Einheit vollständig zu verdrängen, wie dies beim entsprechenden  $Cu^{II}$ /Bis-TACl-System zu beobachten ist (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.2.2.1). Mit steigendem pH erfolgt zunächst die Deprotonierung zum 114-Komplex und ab  $pH = 5$  beginnen sich neben dem 110-Komplex, der 112- und 111-Komplex zu bilden. In Übereinstimmung zum Zink-System wird der zweifach protonierte 1:1-Komplex nur zu einem geringen Anteil gebildet. Die entsprechende Stabilitätskonstante lässt sich dadurch nur noch schwer bestimmen, was zu einer erhöhten Standardabweichung führt. Der 110-Komplex dominiert im pH-Bereich zwischen 6.5 bis 11.5, der unter stark basischen Bedingungen nochmals zum 11-1-Komplex deprotoniert werden kann. Ab  $pH = 8$  ist das freie Cadmium zu über 99% komplexiert. Aufgrund der geringeren Komplexstabilität werden die  $Cd^{II}$ -Komplexe erst bei höheren pH-Werten als die entsprechenden  $Zn^{II}$ -Komplexe gebildet. Der 110-Komplex wird im Falle des Zinks bereits bei  $pH = 5$  gebildet, wohingegen der  $Cd^{II}$ -Komplex erst ab einem  $pH = 5.5$  entsteht.

Es ist wohlbekannt, dass  $Cd^{II}$  etwas weniger stabile Komplexe mit aliphatischen Polyaminen bildet als  $Zn^{II}$ .<sup>91</sup> Die freie Enthalpie des Zinkkomplexes ist üblicherweise 4-8  $KJ mol^{-1}$  negativer als der korrespondierende Wert des Cadmiumkomplexes. Der Unterschied ist hauptsächlich auf einen entropischen Effekt zurückzuführen. In der Regel ist  $\Delta S_{Zn}$  positiver als  $\Delta S_{Cd}$ , wohingegen die Unterschiede bei  $\Delta H$  eher gering ausfallen.<sup>91</sup> Dabei gibt es aber auch Ausnahmen, wie z.B. bei den Triazacycloalkanen [9]aneN3 und [10]aneN3, die eine ausgeprägte Bevorzugung des Zinks gegenüber des Cadmiums besitzen. Erklärt wurde dies mit einer vergrößerten sterischen Spannung innerhalb der Komplexgeometrie, die auf den großen Ionenradius des Cadmiumkations zurückgeführt wurde.<sup>92</sup> Eine weitere Ausnahme bilden die  $Zn^{II}$ - und  $Cd^{II}$ -Komplexe des hexadentaten Liganden Penten, welche in etwa die gleiche Stabilität besitzen (vgl. Tab. 29 und Tab. 36).<sup>93</sup> Darüber hinaus wurde für eine Reihe von macrozyklischen Liganden sogar eine Umkehr der Stabilitäten beobachtet, die durch

\*  $K_{xyz} = [M_x L_y H_z] \times [M]^{-x} \times [L_y H_z]^{-1}$ .

unterschiedliche Strukturen der Komplexe in Lösung erklärt wurden.<sup>93,94,95</sup> Betrachtet man die entsprechenden Stabilitäten der 110-Komplexe von Bis-TACI, so ist auch hier eine ausgeprägte Affinität zu Zink gegenüber Cadmium festzustellen. Die Bevorzugung der späten Übergangsmetalle für Stickstoffdonoren ist gut etabliert<sup>96</sup> und konnte für taci anhand von Kristallstrukturanalysen und NMR-spektroskopische Methoden nachgewiesen werden.<sup>7,15</sup> Unter der Annahme, dass der  $Zn^{II}$ - als auch der  $Cd^{II}$ -1:1-Komplex in Lösung ebenfalls eine isostrukturelle  $N_6$ -Koordination ausbilden, dann resultiert die große Differenz in den Stabilitäten durch eine erhöhte sterische Spannung im  $Cd^{II}$ -Komplex. Die beiden  $\Delta G$ -Werte für den 110-Komplex zeigen dabei eine ungewöhnlich große Differenz von  $\Delta G_{Cd} - \Delta G_{Zn} = 18.61 \text{ KJ mol}^{-1}$  ( $\Delta G_{Zn} = -78.59 \text{ KJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_{Cd} = -59.99 \text{ KJ mol}^{-1}$ ). Anhand von MM-Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die Spannung innerhalb eines geschlossenen Bis-TACI-Komplexes ein Minimum bei Bindungslängen im Bereich von 1.96 – 1.98 Å besitzt und somit ideal für  $d^6$ -low spin  $Co^{III}$  mit einem effektiven Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 54.5 \text{ pm}^{78}$  ist (vgl. Kapitel 4.9.2).  $Cd^{II}$  besitzt im entsprechenden taci-Komplex  $Cd$ -N-Bindungslängen von 2.35 Å<sup>15</sup> und ist mit einem Ionenradius von 95 pm<sup>78</sup> offensichtlich zu groß, um in den gebildeten Hohlraum zu passen, so dass es folglich durch die hervorgerufene Spannung zu der beobachteten Destabilisierung des Komplexes kommt. Dies dürfte auch der Grund für die im Vergleich zu anderen hexadentaten Aminliganden stark verminderte Komplexstabilität sein (vgl. Tab. 36). Darüber hinaus besitzt der bis-Komplex von taci im Vergleich eine um 0.44 log  $\beta$ -Einheiten höhere Stabilität als der geschlossene Bis-TACI-Komplex, was ebenfalls als eine Folge des großen Ionenradius von  $Cd^{II}$  angesehen werden kann. Die entsprechende Stabilitätskonstante beträgt  $\log \beta ([Cd(\text{taci})_2]^{2+}) = 10.95$ .<sup>15</sup>

Tab. 36. Vergleich der Komplexstabilitäten<sup>[a]</sup> von 1:1- $Cd^{II}$ -Komplexen verschiedenster sechszähliger Aminliganden bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .

Ligand	$\log \beta_{110}$ <sup>[b]</sup>
Bis-TACI	10.51
3,3,2,3,3-hex	9.46
Ptetraen	12.84
Me2pentaen	15.29
Penten	16.15
[18]aneN6	18.80

[a] aus Ref. 13 und 83. [b]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \times [M]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ .

## 4.4.1.2 Komplexbildung bei Metallüberschuss

Die Komplexbildungsgleichgewichte von Bis-TACI wurden bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 2:1 mittels potentiometrischer pH-Titrations untersucht. Die exemplarischen Titrationsparameter sind zusammen mit den Komplexen und deren Stabilitätskonstanten in Tab. 37 aufgeführt. Die vollständige Gleichgewichtseinstellung während der Messungen wurde durch acidimetrische Rücktitrationen verifiziert.

Tab. 37. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei Metallüberschuss mit den gebildeten Cd<sup>II</sup>/Bis-TACI-Komplexen und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei T = 25°C und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationparameter	
[L] <sub>t</sub> , mM	1.0166
[Cd] <sub>t</sub> , mM	1.9470
pH-Bereich	3.17 – 11.35
Anzahl Messpunkte	120
Mischzeit	600 s
pK <sub>w</sub> <sup>[b]</sup>	13.78
σ-Bereiche <sup>[c]</sup>	1.43 – 1.51
log β <sub>xyz</sub> <sup>[d]</sup>	
log β <sub>112</sub> <sup>[e]</sup>	22.5(1)
log β <sub>114</sub> <sup>[e]</sup>	34.55(6)
log β <sub>115</sub> <sup>[e]</sup>	39.78(9)
log β <sub>210</sub>	13.84(4)
log β <sub>21-2</sub>	-5.10(6)
log β <sub>21-4</sub>	-27.98(7)
log β <sub>320</sub>	27.19(6)
log β <sub>32-2</sub>	8.5(2)
log β <sub>32-2</sub>	-0.33(7)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen σ-Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{xyz} = [\text{Cd}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cd}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ . [e] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt und hier als konstant vorgegeben.

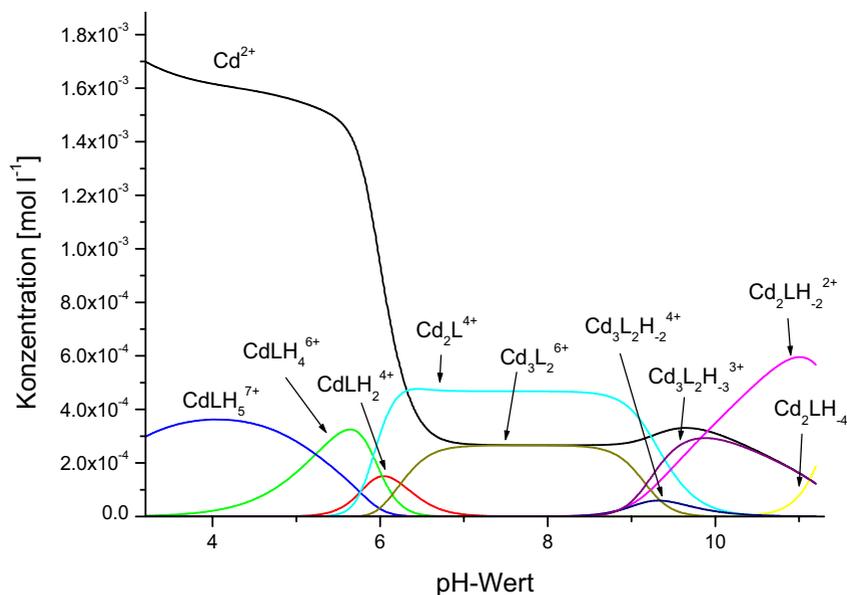


Abb. 85. Teilchenverteilung des  $\text{Cd}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 2:1 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 37 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Cd}]_t = 2 \text{ mM}$  und  $[\text{L}]_t = 1 \text{ mM}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Aus der Teilchenverteilung in Abb. 85 ist zu erkennen, dass die Komplexbildung von Bis-TACI bei einem Überschuss an Cadmium einige Unterschiede zum entsprechenden Zink-System aufweist (vgl. Abb. 77 auf S.112). Unter sauren Bedingungen werden die bereits bekannten mononuklearen protonierten Spezies 115 und 114 gebildet. Ab pH = 5 beobachtet man die Bildung des 112-Komplexes, der jedoch nur zu einem geringen Anteil auftritt. Ab pH = 5.5 beginnt die Bildung des dinuklearen 210-Komplexes. Interessanterweise traten bei den Auswertungen in diesem pH-Bereich weitere Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter Titrationskurve auf, die durch das Einrechnen einer trinuklearen Spezies eliminiert werden konnten. Der 320-Komplex bildet sich ab einem pH = 6 und überstreicht in etwa den gleichen pH-Bereich wie der 210-Komplex. Unter basischen Bedingungen erfolgt die Deprotonierung der beiden mehrkernigen Komplexe. Der 210-Komplex wird zunächst zweifach zum 21-2-Komplex und anschließend wiederum zweifach zum 21-4-Komplex deprotoniert. Die Differenz zwischen den Stabilitäten des 210- und 21-2-Komplexes beträgt 18.94 pK-Einheiten und fällt somit ein wenig größer aus als bei den entsprechenden

Zinkkomplexen. Im Zink-System wurde diese Summe zwei  $pK_s$ -Werten von koordinierten Wassermolekülen zugeordnet (vgl. Abb. 81). Die geringe Lewisacidität von  $Cd^{II}$  gegenüber  $Zn^{II}$  dürfte der Grund für die etwas größere Differenz sein. Der oligonukleare 320-Komplex wird ebenfalls zweifach zum 32-2-Komplex deprotoniert, der als Zwischenprodukt entsteht und unter Erhöhung des pH-Wertes nochmals deprotoniert wird. Die Differenz zwischen 320- und 32-2-Komplex beträgt 18.69  $pK$ -Einheiten und ist vergleichbar mit dem erhaltenen Wert der dinuklearen Komplexe. Demnach erfolgt die Deprotonierung der dreikernigen Komplexe an koordinierten Wassermolekülen. Ein Strukturvorschlag des 320-Komplexes wird in Abb. 86 gemacht. Dort wird ein Metallkation über die triaxialen N-Donoren zweier Liganden koordiniert und die beiden verbleibenden  $Cd^{II}$ -Ionen besetzen nach dem Koordinationstyp (i) die beiden peripheren taci-Einheiten, wobei die Deprotonierung an den verbleibenden Wassermolekülen erfolgt.

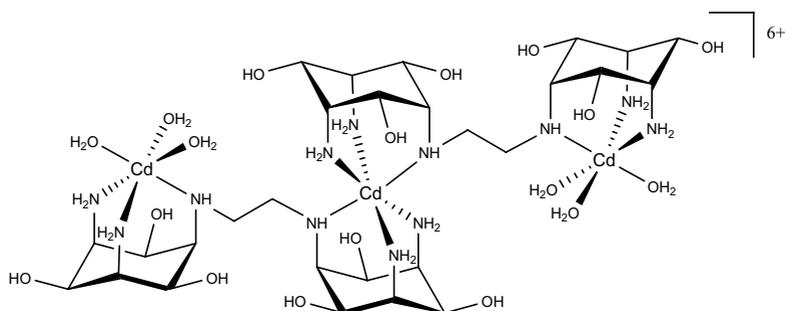


Abb. 86. Strukturvorschlag für den 320-Komplex.

Bemerkenswert ist darüber hinaus die Tatsache, dass über den gesamten untersuchten pH-Bereich trotz der Bildung der mehrkernigen Komplexe freies Cadmium in hohen Anteilen in Lösung vorliegt. In den bisher diskutierten Systemen war eine Komplexbildung von über 99%, auch bei Überschuss an Metall, zu beobachten. Die Affinität von Bis-TACI gegenüber Cadmium ist demnach nicht stark ausgeprägt. Eine Niederschlagsbildung während der Titration, die auf ungeladene Hydroxokomplexe schließen lassen würde, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

## 4.4.1.3 Komplexbildung bei Ligandüberschuss

Zur Bestimmung der Komplexbildungsgleichgewichte wurden alkalimetrische pH-Titrationen in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 bei einer Ligandkonzentration von 2 mM durchgeführt. Die entsprechenden Titrationsparameter, die bestimmten Komplexe und deren Stabilitätskonstanten sind in Tab. 38 zusammengefasst.

Tab. 38. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei Ligandüberschuss mit den gebildeten  $\text{Cd}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Komplexen und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationsparameter	
$[\text{L}]_t, \text{mM}$	2.0559
$[\text{Cd}]_t, \text{mM}$	0.9735
pH-Bereich	2.97 – 11.77
Anzahl Messpunkte	150
Mischzeit	600 s
$\text{p}K_w^{[\text{b}]}$	13.78
$\sigma$ -Bereiche <sup>[c]</sup>	1.07 – 1.66
$\log \beta_{\text{xyz}}^{[\text{d}]}$	
$\log \beta_{112}^{[\text{e}]}$	22.5(1)
$\log \beta_{114}^{[\text{e}]}$	34.55(6)
$\log \beta_{115}^{[\text{e}]}$	39.78(9)
$\log \beta_{120}$	13.96(6)
$\log \beta_{121}$	22.99(6)
$\log \beta_{122}$	31.39(6)
$\log \beta_{123}$	38.86(5)
$\log \beta_{124}$	45.48(5)
$\log \beta_{12-1}$	1.79(7)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen  $\sigma$ -Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{\text{xyz}} = [\text{Cd}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cd}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ . [e] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt und hier als konstant vorgegeben.

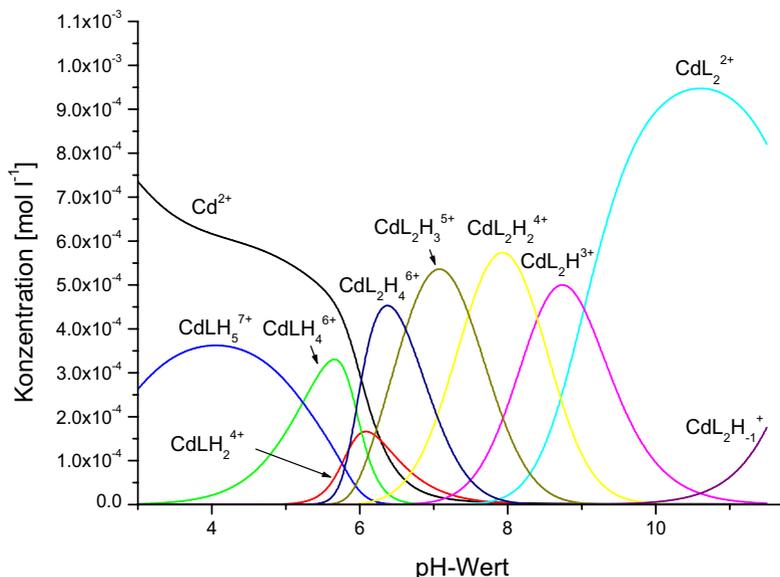


Abb. 87. Teilchenverteilung des Cd<sup>II</sup>/Bis-TACI-Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1$  M. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 38 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[Cd]_t = 1$  mM und  $[L]_t = 2$  mM berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

In Abb. 87 ist die Komplexbildung in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgetragen. Erwartungsgemäß ähnelt die Komplexbildung des Cd<sup>II</sup>/Bis-TACI-System bei Ligandüberschuss der Komplexbildung mit Zn<sup>II</sup>. Im sauren pH-Bereich entstehen die bereits wohlbekannten protonierten mononuklearen Komplexe  $[CdLH_z]^{2+z+}$  mit  $z = 2, 4$  und  $5$ . Ab pH = 6 beginnen sich in Analogie zu Zink bis-Komplexe der Zusammensetzung  $[CdL_2H_z]^{2+z+}$  mit  $z = -1$  bis  $4$  zu bilden. Mit steigendem pH werden die bis-Komplexe beginnend mit dem 124-Komplex sukzessive deprotoniert. Man beobachtet keine simultane Bildung eines geschlossenen 1:1-Komplexes, wie beim entsprechenden Cu<sup>II</sup>-System. Ab pH = 8 wird der freie bis-Komplex 120 gebildet, der im pH-Bereich von 9 – 11 das dominierende Teilchen darstellt. Darüber hinaus liegt ab pH = 8 das gesamte Metall zu über 99% in komplexierter Form vor. In Analogie zum entsprechenden Zinksystem beobachtet man eine gute Übereinstimmung zwischen den  $\Delta \log \beta$ -Werten der bis-Komplexe mit den  $pK_s$ -Werten des freien Liganden Bis-TACI (vgl. Tab. 39), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Deprotonierung der Komplexe an nicht koordinierenden Aminogruppen erfolgt. Unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse des Liganden taci (taci bindet Cd<sup>II</sup> über die N-

Donoren) als auch die Affinität der beiden Metallkationen  $Zn^{II}$  und  $Cd^{II}$  zu den weicherem Stickstoffdonoren, könnte der gebildete 1:2-Komplex die in Abb. 88 dargestellte Struktur besitzen. Man kann aber auch die Möglichkeit nicht ausschließen, dass eine side-Koordination des Typs (ii) oder (iii) (vgl. Abb. 5), also eine gemischte N,O-Koordination, vorliegen könnte (vgl. Kapitel I Abschnitt 1.1).

Tab. 39. Vergleich der  $\Delta \log \beta$ -Werte der 1:2-Komplexe mit den  $pK_s$ -Werten (=  $-\log K_s$ ) von Bis-TACI.

$\Delta \log \beta_{xyz-xy(z-1)}$ <sup>[a]</sup>	$pK_{s,i}$ <sup>[b]</sup>
6.62	6.72
7.47	7.38
8.40	8.37
9.03	9.07

[a]  $\beta_{xyz} = [Cd_xL_yH_z] \times [Cd]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^z$ . [b]  $K_{s,i} = [LH_{6-i}] \times [H] \times [LH_{7-i}]^{-1}$ .

Tab. 40. Vergleich der Komplexstabilitäten von 1:2-Cadmiumkomplexen bei  $T = 25^\circ C$  und  $\mu = 0.1$  M.

	$\log \beta_{120}$ <sup>[a]</sup>
Bis-TACI	13.96
taci <sup>[b]</sup>	10.95
tmca <sup>[c]</sup>	15.77
1,4,7-Triazaheptan <sup>[d]</sup>	13.7
1,4,7-Triazacyclononan <sup>[d]</sup>	17.90

[a]  $\beta_{xyz} = [Cd_xL_yH_z] \times [Cd]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ . [b] aus Ref. 15. [c] aus Ref. 18. [d] aus Ref. 13 und 83.

Bildete der 1:2-Komplex bei Kupfer und Zink noch den stabilsten Komplex im Vergleich zu anderen Liganden, so ist dies bei Cadmium nicht mehr der Fall (vgl. Tab. 40). Zwar wird die Stabilität des korrespondierenden taci-Komplexes noch um zwei  $pK$ -Einheiten übertroffen, jedoch bildet z.B. das 1,4,7-Triazacyclononan einen viel stabileren Komplex aus. Der entsprechende tmca-Komplex übersteigt die Stabilität um fast zwei Größenordnungen. Bei  $Zn^{II}$  bildete der bis-Komplex von 1,4,7-Triazaheptan noch einen Komplex von geringerer Stabilität im Vergleich zu Bis-TACI aus, wohingegen man hier eine ähnlich starke Komplexbildung beobachtet.

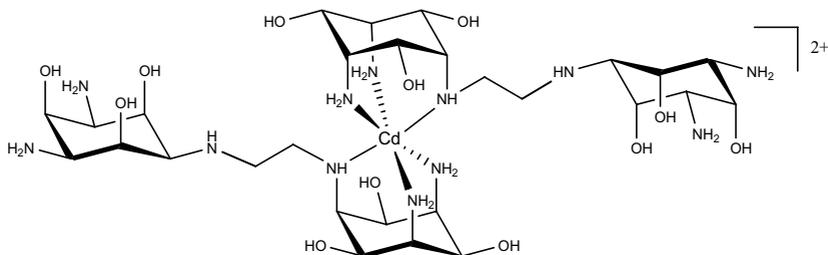


Abb. 88. Strukturvorschlag für den 1:2-Komplex des Zinks und Cadmiums.

## 4.5 Komplexbildung mit Mangan

### 4.5.1 Komplexbildung in Lösung

Die meisten Mangan(II)-Komplexe stellen high-spin Komplexe mit fünf ungepaarten Elektronen dar. Demnach ergibt sich keine Ligandfeldstabilisierungsenergie, so dass  $Mn^{II}$  keine speziellen Koordinationsgeometrien bevorzugt. Die Affinität des zweiwertigen Mangans gegenüber Stickstoffdonoren ist weniger stark ausgeprägt, so dass die Stabilitäten von Aminkomplexen dementsprechend gering ausfallen. Die Bestimmung der Komplexbildung des Liganden Bis-TACI mit zweiwertigem Mangan erfolgte durch potentiometrische Titration bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen (2:1, 1:1 und 1:2). Die Titrationslösungen wurden aus Stammlösungen des Metalls und des Liganden mit einer Ionenstärke von 0.1 M KCl angesetzt. Die vollständige Gleichgewichtseinstellung ist mittels Rücktitration mit 0.1 M HCl überprüft worden. Abb. 89 zeigt die experimentell bestimmten Titrationskurven im Vergleich zum reinen Liganden.

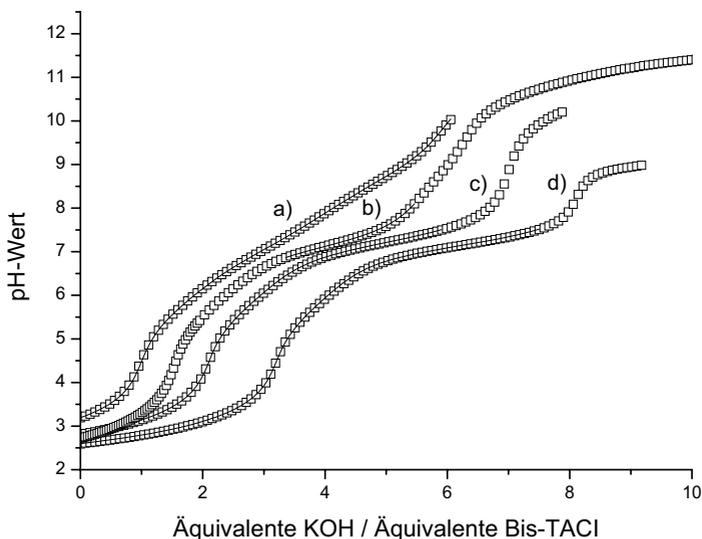


Abb. 89. Titrationskurven des  $Mn^{II}$ /Bis-TACI-Systems (25 °C, 0.1 M KCl) in Abwesenheit von Metall (a) und bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen 1:2 (b), 1:1 (c) und 2:1 (d). Die Rechtecke entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie; die Linien entsprechen den in *Hyperquad* berechneten Titrationskurven unter Verwendung der in Tab. 41 angegebenen Konstanten.

Die Titrationskurven mit Metallzusatz sind im Vergleich zur Titrationskurve des freien Liganden nur leicht abgesenkt, was auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall hindeutet. Die Bestimmung der Komplexbildung mit Mangan ist aufgrund dieser schwachen Wechselwirkung und der besonders im alkalischen Milieu auftretenden Redoxchemie des Mangans nicht einfach. Vor allem unter basischen Bedingungen muss dafür Sorge getragen werden, dass die Titrationsen unter absolutem Sauerstoffausschluss durchgeführt werden, da es ansonsten zu einer Autoxidation der Komplexe kommt, die an einem entsprechenden Farbumschlag der Titrationslösung von farblos nach braun erkennbar ist. Diese Farbveränderung beobachtet man auch bei der Autoxidation von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  an der Luft zu  $\text{Mn}(\text{III})$ - und  $\text{Mn}(\text{IV})$ -oxid-Hydrat. Bei den Titrationsen konnte allerdings keine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Unter basischen Bedingungen kann der entsprechende bis-Komplex des Grundkörpers taci durch Sauerstoff zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  oxidiert werden.<sup>14</sup> Der beobachtete Farbumschlag der Titrationslösungen im alkalischen Milieu ist vermutlich auf eine Autoxidation zu einem farbigen charge-transfer  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex zurückzuführen, dessen genaue Zusammensetzung und Struktur im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht evaluiert werden konnte.

Bei näherer Betrachtung der jeweiligen Titrationskurven in Abb. 89 erkennt man eine gewisse Ähnlichkeit, die den Schluss zulässt, dass sich die einzelnen  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Systeme in ihrer Art der Komplexbildung nicht merklich unterscheiden. Die Affinität des  $\text{Mn}^{\text{II}}$  gegenüber den Stickstoffdonoren des Liganden Bis-TACI scheint so gering zu sein, dass sich auch bei Metallüberschuss keine dinuklearen Komplexe, sondern ausschließlich mononukleare 1:1-Komplexe ausbilden. Während der gesamten Titration liegt somit freies Mangan vor, so dass eine Auswertung dieser Titrationskurven nicht sinnvoll ist und die daraus bestimmten Teilchen und Konstanten eine hohe Unsicherheit besitzen. Für das System mit Ligandüberschuss liegen zu wenige Daten vor, um die Korrektheit zu gewährleisten, so dass auch hier auf die Angabe der gebildeten Komplexe und ihrer Stabilitätskonstanten verzichtet werden muss. Aufgrund der Redoxprozesse unter alkalischen Bedingungen wurden darüber hinaus die Titrationsen des äquimolaren Verhältnisses nur bis zu einem  $\text{pH} = 9$  ausgewertet. Die Tab. 41 fasst die einzelnen Titrationsparameter der durchgeführten Bestimmungen sowie die gebildeten Komplexe und deren Stabilitätskonstanten bei äquimolarer Zusammensetzung der Titrationslösung zusammen. Der angegebene pH-Bereich bezieht sich, wie bei allen aufgeführten Titrationsdaten in dieser Arbeit, auf den tatsächlich ausgewerteten Bereich.

Tab. 41. Exemplarische Titrationsparameter bei äquimolarer Zusammensetzung mit den gebildeten  $Mn^{II}$ /Bis-TACI-Komplexen und deren Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei  $T = 25^\circ C$  und  $\mu = 0.1$  M. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationsparameter	
$[L]_t$ , mM	1.0156
$[Mn]_t$ , mM	1.0035
pH-Bereich	2.82 – 8.95
Anzahl Messpunkte	85
Mischzeit	800 s
$pK_w^{[b]}$	13.78
$\sigma$ -Bereiche <sup>[c]</sup>	0.66 – 1.51
$\log \beta_{xyz}^{[d]}$	
$\log \beta_{110}$	6.14(3)
$\log \beta_{111}$	13.0(1)
$\log \beta_{114}$	33.8(1)
$\log \beta_{115}$	39.3(1)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen  $\sigma$ -Werte aus allen Messungen an.

[d]  $\beta_{xyz} = [Mn_x L_y H_z] \times [Mn]^{-x} \times [L]^{-y} \times [H]^{-z}$ .

Wie bereits angesprochen, besteht nur eine schwache Wechselwirkung des Liganden mit  $Mn^{II}$  und die Komplexstabilitäten von Bis-TACI nehmen in der Reihenfolge  $Mn^{II} \ll Cd^{II} < Zn^{II} \ll Cu^{II}$  zu. Die Abb. 90 zeigt die Komplexbildung in Abhängigkeit des pH-Wertes. Unter aciden Bedingungen beobachtet man keine signifikante Komplexbildung, einzig die hochgeladenen protonierten Komplexe  $[Mn(Bis-TACI)H_5]^{7+}$  und  $[Mn(Bis-TACI)H_4]^{6+}$  werden in diesem pH-Bereich gebildet. Beide Komplexe stellen minor species dar, da sie nur zu einem geringen Anteil vorliegen. Dies führt zu einer relativ hohen Unsicherheit in der Bestimmung der entsprechenden Stabilitätskonstanten, welche folglich eine hohe Standardabweichung aufweisen. Ab  $pH = 7$  setzt eine merkliche Komplexbildung unter Ausbildung des 110-Komplexes ein. In diesem pH-Bereich wird simultan der einfach protonierte 111-Komplex gebildet, welcher jedoch nur zu einem geringen Anteil auftritt. Bei der Auswertung der potentiometrischen Daten im basischen pH-Bereich konnten überdies mehrfach deprotonierte mononukleare Komplexe bestimmt werden, die angesichts der auftretenden Redoxprozesse hier nicht aufgeführt werden. Ein Vergleich der Komplexstabilität des 110-Komplexes mit vergleichbaren Hexaminliganden in Tab.42 zeigt, dass Bis-TACI eine vergleichbar hohe

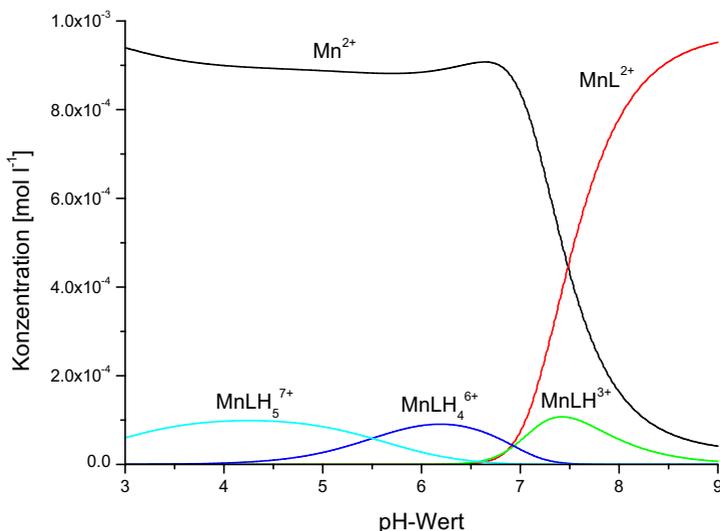


Abb. 90. Teilchenverteilung des Mn<sup>II</sup>/Bis-TACI-Systems bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1$  M. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 41 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Mn}]_t = [\text{L}]_t = 1$  mM berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Teilchen aufgetragen.

Tab.42. Vergleich der Stabilitätskonstanten von Mn<sup>II</sup>-Komplexen bei T = 25°C und  $\mu = 0.1$  M.

	$\log \beta_{110}^{[a]}$		$\log \beta_{110}^{[a]}$
Bis-TACI	6.14	Penten <sup>[b]</sup>	9.24
Ptetraen <sup>[b]</sup>	5.30	[18]aneN6 <sup>[b]</sup>	10.50
TAPEN <sup>[b]</sup>	6.13		

[a]  $\beta_{xyz} = [\text{Mn}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Mn}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ . [b] aus Ref. 13 und 83.

Stabilität besitzt, wie die längerkettigen EDTA-Analoga TAPEN und Ptetraen. Dagegen ist die Stabilität im Vergleich zum Penten um drei und zum macrocyclischen [18]aneN6 sogar um vier Größenordnungen vermindert. High-spin Mn<sup>II</sup> besitzt einen effektiven Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 83 \text{ pm}^{78}$  und ist somit, wie anhand der MM-Rechnungen gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2), zu groß, um ohne sterische Spannung hervorzurufen in den gebildeten Hohlraum zu passen. Als Folge des starren Ligandgerüsts, welches eine optimale Anpassung des Liganden an die gegebenen Größenverhältnisse verhindert, beobachtet man im Vergleich zu  $[\text{Mn}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex eine verminderte Komplexstabilität. Der bis-Komplex von taci besitzt eine um 0.86 log  $\beta$ -Einheiten größere Stabilität als der entsprechende Bis-TACI-Komplex. Die entsprechende Stabilitätskonstante beträgt  $\log \beta ([\text{Mn}(\text{taci})_2]^{2+}) \approx 7.14$

#### 4.5.2 Redox Eigenschaften des $\text{Mn}^{\text{II}}$ /Bis-TACl-Systems

Aufgrund der beobachteten Redoxprozesse während der Titrations wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen im basischen pH-Bereich durchgeführt. Dazu wurden Lösungen mit äquimolarer Zusammensetzung und einer Inertsalzkonzentration von  $0.1 \text{ M}$  KCl bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten bei  $T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$  vermessen. Als Arbeitselektrode diente eine Goldelektrode, deren Potential gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen wurde. Eine merkliche Entstehung der Redoxprozesse konnte erst ab einem  $\text{pH} > 10$  beobachtet werden. Der Ligand selbst kann an der Goldelektrode weder oxidiert noch reduziert werden. Die Abb. 91 zeigt das entsprechende Cyclovoltammogramm bei  $\text{pH} = 12.53$  und einer Scangeschwindigkeit von  $100 \text{ mVs}^{-1}$  gegen Ag/AgCl.

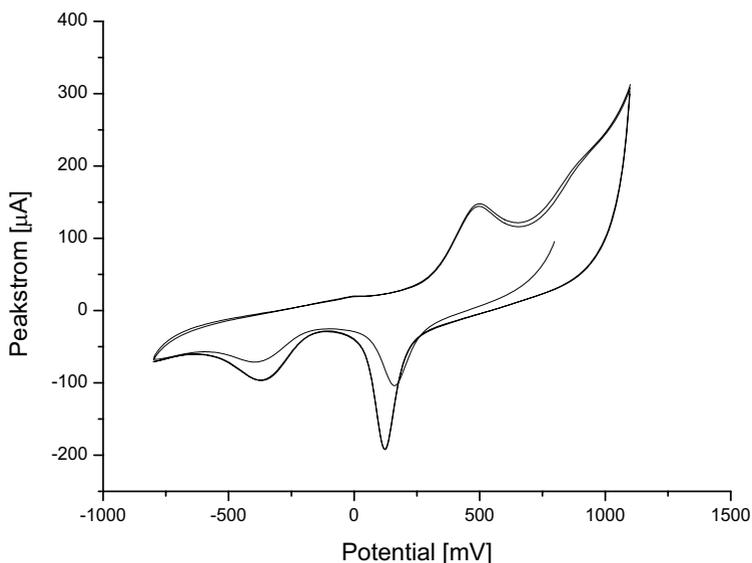


Abb. 91. Cyclovoltammogramm des  $\text{Mn}^{\text{II}}$ /Bis-TACl-Systems gegen Ag/AgCl bei einer Scangeschwindigkeit von  $100 \text{ mVs}^{-1}$  bei  $\text{pH} = 12.53$ .

Man erkennt ein deutlich irreversibles Redoxverhalten mit zwei Reduktionspeaks bei 0.12 V und  $-0.37$  V sowie einen Oxidationspeak bei 0.49 V gegen Ag/AgCl. Die Redoxeigenschaften des entsprechenden  $\text{Mn}^{\text{II}}$ /taci-Systems sind literaturbekannt.<sup>14</sup> Dort beobachtete man ebenfalls ein irreversibles Redoxverhalten. Ein durch Oxidation mit Luftsauerstoff in situ gebildeter  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex konnte bei einem vergleichbaren pH-Wert von  $\text{pH} = 12$  zunächst zum entsprechenden  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - ( $-0.29$  V gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE)) und schließlich zum  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplex ( $-0.71$  V gegen SCE) reduziert werden. Die entsprechende Reoxidation des  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplexes zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  erfolgte bei  $-0.27$  V gegen SCE. Unter der Annahme, dass die Braunfärbung der Lösung unter basischen Bedingungen im hier vorliegenden Bis-TACI-System durch die Oxidation des  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplexes zum entsprechenden  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexes durch Luftsauerstoff resultiert, dann könnten die beiden beobachteten Reduktionspeaks bei 0.12 V und  $-0.37$  V folglich dem  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - bzw. dem  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Bis-TACI-Komplex zugeordnet werden. Analog zum taci-System erfolgt dann bei 0.49 V die direkte Reoxidation zum  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex.

## 4.6 Komplexbildung mit Nickel

### 4.6.1 Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]\text{Cl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Durch Lösen äquimolarer Anteile von festem  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  sowie des freien Liganden Bis-TACI in Wasser und anschließender langsamer Verdunstung des Lösemittels konnten rosafarbene Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Der  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Das Zentralatom wird verzerrt oktaedrisch durch die sechs N-Donoren des Liganden koordiniert (vgl. Abb. 92). Die mittleren Ni–N-Bindungsabstände liegen mit  $2.123 \text{ \AA}$  im erwarteten Bereich für Nickelaminkomplexe und sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen des  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplexes von  $2.112 \text{ \AA}$  und  $2.136 \text{ \AA}$ .<sup>7</sup> Die mittleren Bindungswinkel betragen  $90.15^\circ$  respektive  $171.43^\circ$ . Der mittlere Winkel von annähernd  $90^\circ$  täuscht dabei eine weniger stark deformierte Koordinationsgeometrie vor. Bei genauerer Betrachtung jedoch, beobachtet man analog zu den isotypischen Strukturen mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , dass es aufgrund des starren Cyclohexanligandgrundgerüsts zu einer deutlichen Verzerrung der Koordinationskugel kommt. Damit verbunden ist das gegenseitige Verdrillen der beiden taci-

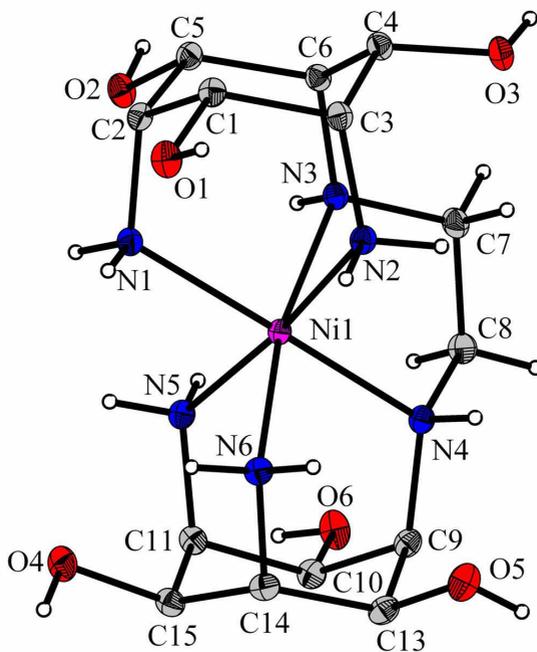


Abb. 92. Kristallstruktur des  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nicht aufgetragen und ferner als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

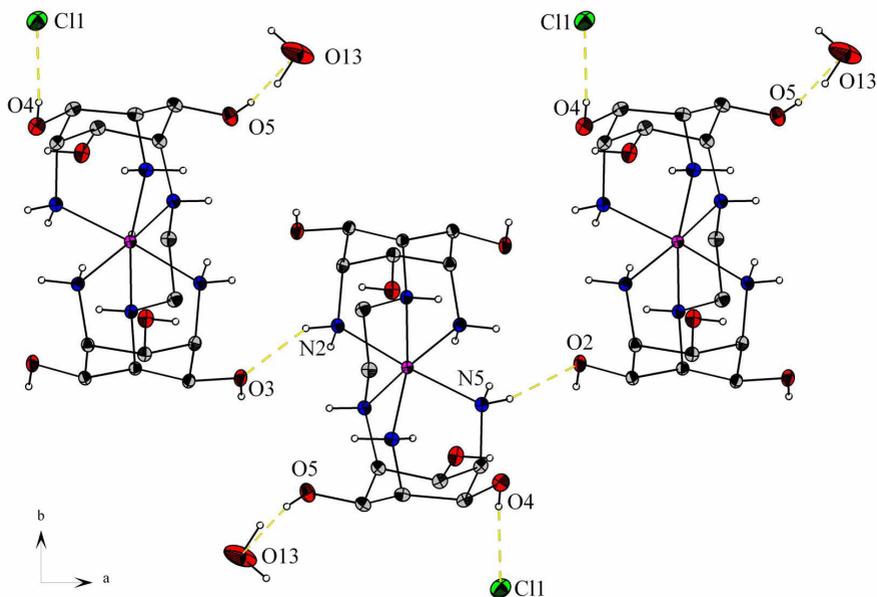
Einheiten. Der mittlere Twistwinkel beträgt  $\phi(\text{Ni}^{\text{II}}) = 9.83^\circ$  und fällt somit etwas geringer aus als bei  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $11.08^\circ$ ) und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ( $11.37^\circ$ ).<sup>74</sup> Das Ausmaß der Verdrillung ist dabei mit dem Platzbedarf des entsprechenden Metallkations korreliert. Das im Vergleich zu  $\text{Zn}^{\text{II}}$  etwas kleinere  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Kation mit einem effektiven Ionenradius von  $r_{\text{eff}} \text{Ni}^{\text{II}} = 69 \text{ pm}^{\text{78}}$ , zeigt folglich eine geringere Verdrillung. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, geht die Verdrillung mit einer Konformationsänderung der Ethylenbrücke einher. Hier besitzt diese eine fast ideale gestaffelte Konformation bei einem Diederwinkel von  $\tau = 57.10^\circ$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur sind zur besseren Übersicht nochmals in Tab. 43 zusammengefasst.

Die beiden Cyclohexanringe des Liganden C1-C6 und C11-C16 liegen in einer Sesselkonformation vor, die in Richtung Halbsessel deformiert ist, wie anhand der Puckering Parameter von  $Q = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 172.64^\circ$ ,  $\phi = 247.72^\circ$  respektive  $Q = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 7.91^\circ$ ,  $\phi = 324.49^\circ$  zu erkennen ist.<sup>34</sup>

Tab. 43. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACl})]^{2+}$ -Komplexes.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ni1–N1	2.112(2) Å	N6–Ni1–N3	168.41(6)°
Ni1–N2	2.159(2) Å	N1–Ni1–N4	171.51(7)°
Ni1–N3	2.102(2) Å	N5–Ni1–N2	174.39(6)°
Ni1–N4	2.129(2) Å	N3–Ni1–N4	83.35(6)°
Ni1–N5	2.144(2) Å	N1–Ni1–N6	97.32(6)°
Ni1–N6	2.090(2) Å	N1–Ni1–N5	88.38(6)°
		N4–Ni1–N2	100.65(6)°
		N4–Ni1–N5	84.95(6)°

Im Kristall werden, wie bereits bei den anderen isotypischen Kristallstrukturen beobachtet, die einzelnen Komplexeinheiten durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Hierbei kommt es zur Ausbildung von H-Brücken zwischen vorhandenem Kristallwasser und den Hydroxyfunktionen des Liganden (O5...O10). Ferner treten schwache Wechselwirkungen zwischen den Cl<sup>-</sup>-Gegenionen und den Hydroxygruppen auf (O4...Cl1). Die einzelnen Komplexeinheiten kommen sich im Kristall recht nahe, so dass man zusätzlich H-Brücken zwischen den Amin- und den Hydroxyfunktionen benachbarter Komplexeinheiten beobachtet (N2...O3, N5...O2, N4...O3, N2...O1) (vgl. Abb. 93).

Abb. 93. Blick entlang der c-Achse im  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACl})]^{2+}$ -Komplex.

Das UV/Vis-Spektrum einer rosafarbenen wässrigen Lösung des kristallinen  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes enthält drei Absorptionsbanden bei 324, 506 und 796 nm, die dem  $\text{NiN}_6$ -Chromophor zugeordnet werden können (vgl. Abb. 94).<sup>97</sup> Die exakt gleichen Absorptionsmaxima werden beim entsprechenden  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex beobachtet, in dem die beiden Liganden ebenfalls über die N-Donoren an das Nickel gebunden sind.<sup>7</sup>

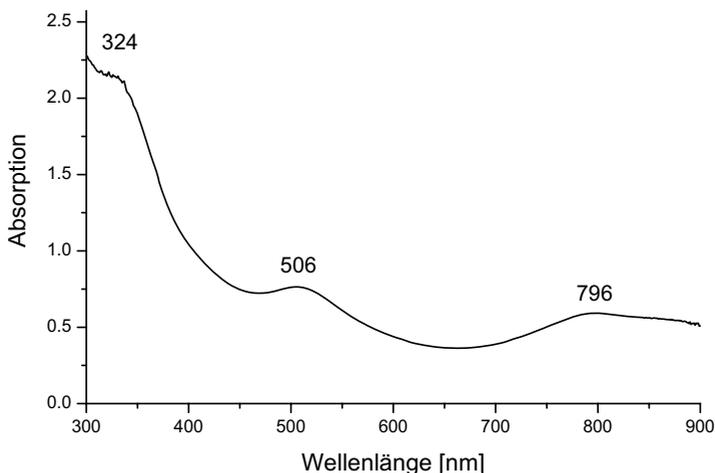


Abb. 94. UV/Vis-Spektrum des  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes.

#### 4.6.2 Redox Eigenschaften des $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes

Die Redox Eigenschaften des  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes wurden mittels cyclischer Voltammetrie untersucht. Der Komplex wurde im wässrigen Medium ( $[\text{Komplex}]_t = 1 \text{ mM}$ ) bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten und einer Inertsalzkonzentration von  $0,1 \text{ M KCl}$  bei  $T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$  vermessen. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode verwendet, deren Potential gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode bestimmt wurde. Die Abb. 95 zeigt das bei  $\text{pH} = 9,04$  erhaltene Cyclovoltammogramm bei einer Scangeschwindigkeit von  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Peakseparation beträgt  $76 \text{ mV}$ . Gegen die Normalwasserstoffelektrode ergibt sich ein

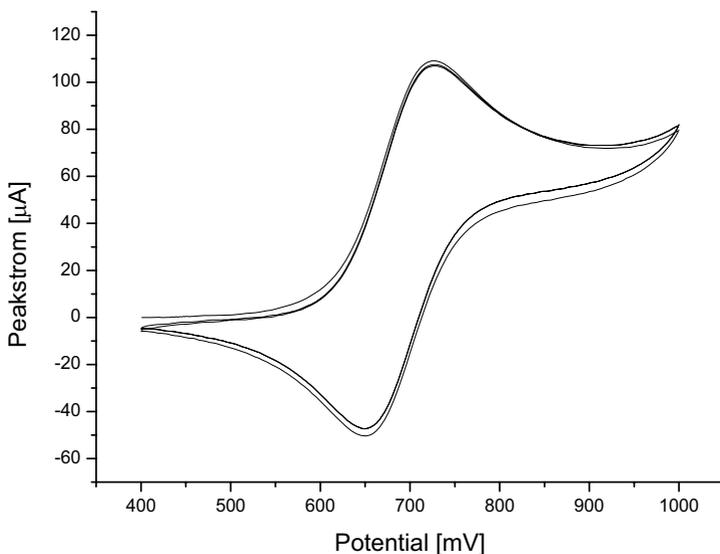


Abb. 95. Quasi-reversibles Cyclovoltammogramm des  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACl})]^{2+/3+}$ -Redoxpaares bei  $\text{pH} = 9.04$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  und einer Scangeschwindigkeit von  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Peakseparation beträgt  $76 \text{ mV}$ .

Potential von  $0.90 \text{ V}$ , welches im Vergleich zu den Redoxpotentialen der korrespondierenden  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe von *taci* und *tmca* ( $E^\circ([\text{Ni}(\text{taci})_2]^{3+/2+}) = 0.97 \text{ V}$ ,  $E^\circ([\text{Ni}(\text{tmca})_2]^{3+/2+}) = 0.97 \text{ V}$ ) bei gleichem  $\text{pH}$  etwas niedriger ausfällt. Dies bedeutet, dass im Falle des Nickel-Bis-TACl-Komplexes das höherwertige Kation, also  $\text{Ni}^{\text{III}}$ , im Vergleich zu *taci* und *tmca* stabilisiert wird.<sup>84</sup> Die durchgeführten MM-Rechnungen für den geschlossenen 1:1-Komplex ergaben, dass das zweiwertige Nickel zu groß ist um ohne eine sterische Spannung hervorzurufen in den gebildeten Hohlraum zu passen (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2). Folglich wird durch die höhere Oxidationsstufe, welche einen kleineren Ionenradius impliziert, die auftretende sterische Spannung reduziert. Darüber hinaus wurden bei der Untersuchung des entsprechenden  $\text{Co}^{\text{III/II}}$ /Bis-TACl-Systems nur geringe Unterschiede zwischen den Redoxpotentialen von Bis-TACl, *taci* und *tmca* festgestellt (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.1.3), da das kleine  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Kation ( $d^6$  low-spin Elektronenkonfiguration) offensichtlich keine sterische Spannung innerhalb des Komplexes hervorruft.

Anhand der Auftragung des Peakstromes bei unterschiedlichen Scanraten gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit in Abb. 96, erkennt man, dass es sich bei der untersuchten Redoxreaktion um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt.<sup>76</sup>

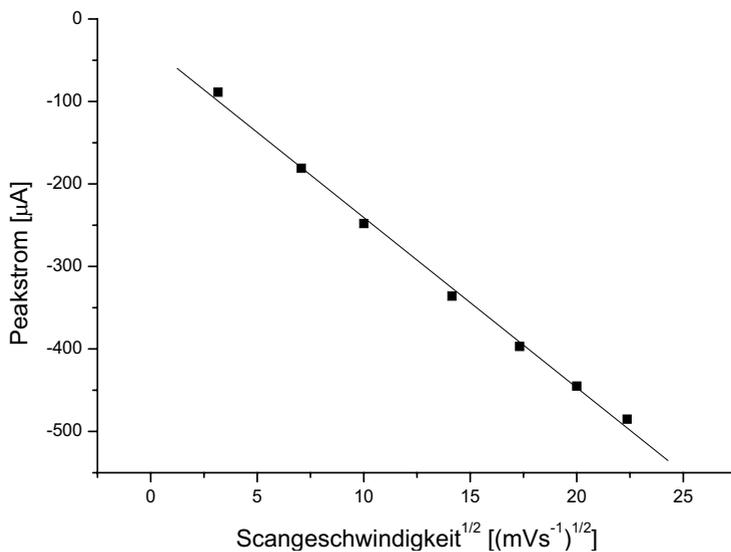


Abb. 96. Auftragung des Peakstromes gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit bei pH = 9.4. Die Quadrate entsprechen den gemessenen Scanraten, die Linie entspricht der linearen Regressionsgeraden mit einem R-Wert von 0.9984.

## 4.7 Komplexbildung mit Gallium

### 4.7.1 Kristallstruktur von $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})\text{H}_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Farblose Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden, konnten durch Lösen äquimolarer Anteile von freiem Bis-TACI und  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser und anschließender langsamer Verdunstung des Lösemittels erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C1c1$ . Das Galliumkation wird verzerrt oktaedrisch durch vier N- und zwei deprotonierte O-Donoren des Liganden koordiniert (vgl. Abb. 97). Die  $\text{Ga}^{\text{III}}\text{-N}$ - ( $d_{\text{av}} = 2.085 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Ga}^{\text{III}}\text{-O}$ -Bindungsabstände ( $d_{\text{av}} = 1.946 \text{ \AA}$ ) von unterschiedlicher Länge liegen im erwarteten Bereich, wie ein Vergleich mit einer Reihe von  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Komplexen aus der Literatur zeigt ( $d(\text{Ga-O}) = 1.930 - 1.949 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Ga-N}) = 2.090 - 2.109 \text{ \AA}$ ).<sup>98</sup> Anhand der Bindungswinkel lässt sich erkennen, dass die vier N-Donoren fast exakt in einer Ebene liegen, wohingegen die O-Donoren jeweils in Richtung einer taci-Einheit geneigt sind (vgl. Tab. 44). Dabei kommt es zu einer Verkleinerung der Winkel zwischen  $\text{N32-Ga1-O12}$ ,  $\text{N12-Ga1-O12}$  bzw.  $\text{N31-Ga1-O11}$ ,  $\text{N11-Ga1-O11}$  und folglich zu einer Aufweitung zwischen  $\text{N32-Ga1-O11}$ ,  $\text{N12-Ga1-O11}$  bzw.  $\text{N31-Ga1-O12}$ ,  $\text{N11-Ga1-O12}$ .

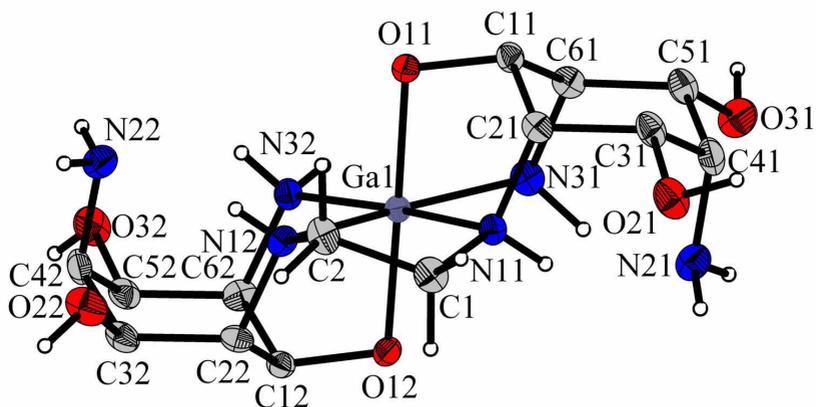


Abb. 97. Kristallstruktur des  $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})]^+$ -Komplexes mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise nicht aufgetragen und sind ferner als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Tab. 44. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des  $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})]^+$ -Komplexes.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1–N11	2.121(5) Å	N32–Ga1–N11	171.3(2)°
Ga1–N12	2.084(5) Å	N31–Ga1–N12	170.9(2)°
Ga1–N31	2.076(5) Å	O11–Ga1–O12	177.2(2)°
Ga1–N32	2.060(5) Å	N32–Ga1–O12	83.5(2)°
Ga1–O11	1.943(3) Å	N12–Ga1–O12	83.6(2)°
Ga1–O12	1.948(3) Å	N31–Ga1–O11	84.2(2)°
		N11–Ga1–O11	83.0(2)°
		N32–Ga1–O11	97.7(2)°
		N12–Ga1–O11	93.9(2)°
		N11–Ga1–O12	95.4(2)°
		N31–Ga1–O12	98.0(2)°

Das Nitrat-Gegenion ist fehlgeordnet. Im Kristall kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Aminfunktion des Liganden (N32) und den beiden fehlgeordneten Sauerstoffatomen O3A bzw. O3B des Nitrat-Gegenions ( $d(\text{N32-O3A}) = 2.898 \text{ \AA}$  bzw.  $d(\text{N32-O3B}) = 3.053 \text{ \AA}$ ) sowie zwischen den Sauerstoffatomen O11 und O12 der deprotonierten Hydroxyfunktionen und den beiden Kristallwassermolekülen OW1 und OW2. Die beiden Cyclohexanringe C11–C61 und C12–C62 besitzen eine fast ideale Sesselkonformation mit entsprechenden Puckering Parametern von  $Q = 0.53 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 1.82^\circ$ ,  $\phi = 356.68^\circ$  bzw.  $Q = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0.91^\circ$ ,  $\phi = 134.48^\circ$ .<sup>34</sup>

Das nach dem HSAB-Prinzip nach Pearson<sup>8</sup> harte  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Kation, besitzt eine höhere Affinität gegenüber den, im Vergleich zu den N-Donoren, etwas härteren O-Donoren, und bildet mit der Ausgangsverbindung taci einen bis-Komplex mit einer gemischten facialen  $\text{N}_3\text{O}_3$ -Koordination, in dem ein Ligand in der zwitterionischen Form über die deprotonierten O-Atome und der zweite über die triaxialen N-Donoren gebunden ist (vgl. Schema auf S. 14).<sup>99</sup> Eine solche Koordination ist im Falle von Bis-TACI aus sterischen Gesichtspunkten nicht möglich. Stattdessen besitzt der  $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})]^+$ -Komplex eine side-on Koordination mit einem gemischten N,O-Donorsatz, der bei dem Liganden taci bisher lediglich in zwei Re-Komplexen und einem trinuklearen  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ -Cluster beobachtet werden konnte.<sup>16,17,100</sup> Anhand von Kristallstrukturdaten des Liganden taci konnte eindeutig belegt werden, dass eine side-on Koordination von großen Kationen bevorzugt wird.<sup>11</sup> Wie *Angyal* für das strukturverwandte *cis*-Inosit zeigen konnte, binden kleinere Kationen ( $r < 0.8 \text{ \AA}$ ) bevorzugt über die triaxiale Position, wohingegen große Kationen ( $r > 0.8 \text{ \AA}$ ) über die axial-äquatorial-axiale Position gebunden werden.<sup>101</sup> Dieses Phänomen spiegelt die unterschiedlichen sterischen Anforderungen von fünf- und sechsgliedrigen Chelatringen wieder.<sup>102</sup> Der

Vergleich einer Reihe von offenkettigen und macrozyklischen Liganden mit N-Donoren ergab, dass kleinere Kationen die Ausbildung von Chelatsechsringen und große Kationen von Chelatfünfringen bevorzugen.<sup>103</sup> Die Konkurrenz zwischen der chemischen Härte des Metallzentrums bzw. der entsprechenden Donoren sowie den unterschiedlichen sterischen Anforderungen beeinflussen demnach die Koordinationsgeometrie der gebildeten Komplexe. Anhand von MM-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die sterische Spannung für die oben aufgeführte side-on Koordination über die N,O,N-Stelle minimal für mittlere Bindungslängen von 1.92 – 1.95 Å ist (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2). Offensichtlich überwiegt im Falle von Bis-TACI die Affinität des oktaedrisch koordinierten Ga<sup>III</sup>-Kations mit einem effektiven Ionenradius von  $r_{\text{eff.}} = 62 \text{ pm}^{78}$  gegenüber den härteren O-Donoren, so dass es zu einer gemischten N,O-side-on Koordination unter Ausbildung von fünfgliedrigen Chelatringen kommt.

#### 4.8 Allgemeine Betrachtungen zur Komplexbildung des Liganden Bis-TACI

Anhand der erhaltenen Kristallstrukturen der geschlossenen cage-artigen 1:1-Komplexe von  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  konnte gezeigt werden, dass die Einführung der Ethylenbrücke zum Teil erheblichen Einfluss auf die Koordinationsgeometrie nimmt. Die unterschiedlichen Größenanforderungen der einzelnen Metallkationen führen zu einer gegenseitigen Verdrillung der beiden taci-Einheiten. Mit zunehmendem Ionenradius nimmt der Twistwinkel<sup>74</sup> in der Reihenfolge  $\phi (\text{Co}^{\text{III}}) < 1^\circ$ ,  $\phi (\text{Ni}^{\text{II}}) = 9.83^\circ$ ,  $\phi (\text{Cu}^{\text{II}}) = 11.08^\circ$  und  $\phi (\text{Zn}^{\text{II}}) = 11.37^\circ$  zu. Damit verbunden ist eine Konformationsänderung der Ethylenbrücke, die ausgehend von einer nahezu idealen ekliptischen Konformation bei  $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $\tau \approx 30^\circ$ ) bis zu einer fast idealen gestaffelten Konformation im Falle von  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ( $\tau = 60.33^\circ$ ) reicht. Dabei sollten die Fehlordnungsprobleme der Co-Struktur jedoch beachtet werden. Die auftretende sterische Spannung innerhalb dieser Komplexe wirkt sich ebenfalls auf die N–M–N Bindungswinkel zwischen den N-Donoren der Ethylenbrücke und dem Metallzentrum aus. Mit zunehmender sterischer Beanspruchung in der Reihenfolge  $\text{Co}^{\text{III}}$  (68.5 pm) <  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (83 pm) <  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (87 pm) <  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (88 pm) nimmt der korrespondierende Bindungswinkel  $90.13^\circ > 83.84^\circ > 83.36^\circ > 81.63^\circ$  ab. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den durchgeführten MM-Rechnungen, nach denen die auftretende Spannung innerhalb der Komplexgeometrie für durchschnittliche Bindungslängen von 1.96 – 1.98 Å minimal wird (vgl. Kapitel II Abschnitt 4.9.2). Lediglich für den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit mittleren Bindungslängen von 1.984 Å konnte keine signifikante Verzerrung der Koordinationsgeometrie beobachtet werden. Entsprechende NMR-Untersuchungen zeigten weiterhin, dass der Komplex in Lösung eine volle  $C_2$ -Symmetrie besitzt. Die Kristallstruktur von  $\text{Ga}^{\text{III}}$  zeigt, dass Bis-TACI darüber hinaus in der Lage ist, Metalle über die axial-äquatorial-axiale Position unter Deprotonierung zweier Hydroxygruppen zu koordinieren.

Ferner handelt es sich bei dem Liganden Bis-TACI um eine prochirale Verbindung, die unter Koordination an ein Metallzentrum unter Bildung eines geschlossenen 1:1-Komplexes, zwei Enantiomere mit einer  $C_2$  Symmetrie ergibt. Die Ethylenbrücke kann in diesen Komplexen zwei unterschiedliche Anordnungen ( $\lambda$ -Konformer und  $\delta$ -Konformer) einnehmen, die beide exemplarisch für den  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Komplex in Abb. 98 dargestellt sind. Die Bezeichnung der beiden Konformere erfolgt analog zu der in der Literatur beschriebenen Nomenklatur. Danach werden Enantiomere, welche in Blickrichtung eine rechtsgängige Schraube zeigen, als  $\delta$  bzw.  $\Delta$  bezeichnet, wohingegen das Spiegelbild als  $\lambda$  bzw.  $\Lambda$  gekennzeichnet wird.<sup>104</sup>

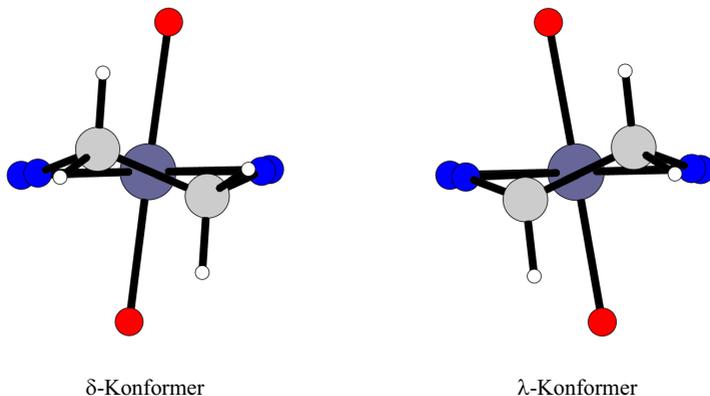


Abb. 98. Schematische Darstellung der unterschiedlichen Anordnungen der Ethylenbrücke bzw. der beiden Enantiomere des  $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})]^+$ -Komplexes. Die N-Atome sind blau, die O-Atome rot dargestellt.

Man findet bei allen in dieser Arbeit diskutierten Kristallstrukturen der Metallkomplexe sowohl das  $\lambda$ - als auch das  $\delta$ -Konformer. Es liegen also racemische Gemische innerhalb der Kristalle vor, so dass keine chiralen Komplexe charakterisiert werden konnten.

Die wahre Vielfalt der komplexbildenden Eigenschaften des Liganden Bis-TACI zeigt sich anhand der durchgeführten Untersuchungen im wässrigen Medium. Bis-TACI bildet je nach Zusammensetzung der Titrationslösung unterschiedliche Komplexe aus. Bei Metallüberschuss werden vornehmlich di- und bei Cadmium auch oligonukleare Komplexe gebildet. Die dinuklearen Komplexe von Bis-TACI mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und insbesondere  $\text{Zn}^{\text{II}}$  erscheinen im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen für eine Verwendung als DNA-Spaltungsreagenz interessant und vielversprechend. Bei äquimolarem Verhältnis bilden sich die geschlossenen cage-artigen 1:1-Komplexe, die sich hervorragend als Modellverbindungen eignen, um den Einfluss der Ethylenbrücke auf die Komplexbildung bzw. die Stabilität der entsprechenden Komplexe im Vergleich zu den unverbrückten 1:2-Komplexen von taci aufzuklären. Die Untersuchungen der Komplexbildung bei Ligandüberschuss ergaben, dass Bis-TACI in der Lage ist, bis-Komplexe unter Koordination zweier Liganden an ein gegebenes Metallzentrum zu bilden, die sich durch ihre vergleichbar hohe Stabilität auszeichnen. Aufgrund fehlender Strukturdaten der entsprechenden Komplexe, die Aufschluss über die Koordinationsgeometrie geben würden, kann dieser Stabilitätsanstieg zu diesem Zeitpunkt nicht geklärt werden. Wie bereits in den entsprechenden Kapiteln diskutiert, könnten kooperative Effekte, wie z.B. die

Koordination von im Überschuss vorhandenen  $K^+$ -Ionen oder Wassermolekülen an den verbleibenden Donorstellen, zu dem beobachteten Stabilitätsanstieg führen. Beide Wechselwirkungen sind für den Liganden taci bekannt.<sup>11</sup>

Zwischen den Komplexbildungskonstanten von Liganden mit gleichen Donoratomen besteht oftmals ein linearer Zusammenhang, der durch eine sogenannte lineare freie Energiebeziehung beschrieben werden kann.<sup>58</sup> Die bis-Komplexe (1:2-Komplexe) des Liganden taci und die 1:1-Komplexe von Bis-TACI mit den Metallkationen  $Mn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Zn^{II}$  und  $Cu^{II}$  besitzen eine vergleichbare Koordinationsgeometrie unter Ausbildung einer  $N_6$ -Koordination.

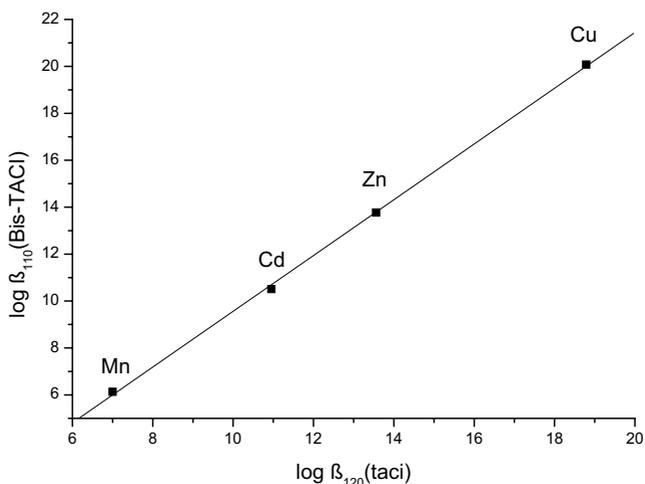


Abb. 99. Vergleich der Komplexbildungskonstanten von Bis-TACI mit den Konstanten der bis-Komplexe von taci in Form der linearen freien Energiebeziehung. Die Konstanten von Bis-TACI entstammen dieser Arbeit; die Konstanten von taci aus Ref. 14. Die Linie entspricht der linearen Regressionsgeraden mit einem R-Wert von 0.9997.

Man beobachtet zwischen den entsprechenden Komplexbildungskonstanten einen linearen Zusammenhang (vgl. Abb. 99), der nach der Gleichung (12) beschrieben werden kann:

$$\log \beta_{110}(\text{Bis-TACI}) = 1.19 \log \beta_{120}(\text{taci}) - 2.32 \quad (12)$$

Anhand der Steigung in Gleichung (12) lässt sich erkennen, dass die Stabilität der Bis-TACI-Komplexe im Vergleich zu taci in Richtung Kupfer zunimmt. Der Unterschied wird bei einem direkten Vergleich der Stabilitätskonstanten bei hohen Konzentrationen (1 M) deutlich. Für

das in Gleichung (13) beschriebene Gleichgewicht können aus den entsprechenden Stabilitätskonstanten log K-Werte berechnet werden (vgl. Tab. 45).



Im Falle der sterisch anspruchsvollen Kationen  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Cd}^{\text{II}}$  liegt das Gleichgewicht auf der Seite der taci-Komplexe. Die kleineren Kationen  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  werden dagegen bevorzugt von Bis-TACI komplexiert. Die Einführung der Ethylenbrücke hat folglich einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität des Liganden Bis-TACI, der offensichtlich bevorzugt kleinere Kationen über die N-Donoren koordiniert. Der Chelateffekt, der aus der Verbrückung der beiden taci-Einheiten resultiert, führt bei  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zu einem Stabilitätsanstieg von ca. 1.20 log  $\beta$ -Einheiten. Die bevorzugte Koordination kleiner Kationen konnte durch die durchgeführten MM-Rechnungen in Kapitel II Abschnitt 4.9.2 bestätigt werden. Bei  $\text{Zn}^{\text{II}}$  beträgt der Stabilitätsunterschied nur 0.19 log  $\beta$ -Einheiten. Die durchgeführten MM-Berechnungen für entsprechende bis-Komplexe von taci mit Koordinationsmodus (i) (vgl. Abb. 5 auf S.11) ergaben, dass das divalente Zinkkation die optimale Größe besitzt, um ohne sterische Spannung hervorzurufen von beiden Liganden koordiniert werden kann.<sup>15</sup> Darüber hinaus konnte im Festkörper keine merkliche Verzerrung beim  $[\text{Zn}(\text{taci})_2]^{2+}$ -Komplex beobachtet werden.<sup>7</sup> Anhand der Kristallstrukturdaten des  $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})]^{2+}$ -Komplexes konnte gezeigt werden, dass es aufgrund der Ethylenbrücke zu einer starken Verzerrung der Bindungsverhältnisse kommt. Anscheinend wird die entstehende sterische Spannung gerade durch den Chelateffekt kompensiert und man beobachtet nur einen geringen Stabilitätszuwachs. Aus Tab. 45 ist weiterhin zu erkennen, dass zwischen dem log K-Wert und dem Ionenradius des entsprechenden Metallkations kein linearer Zusammenhang besteht, so dass davon ausgegangen werden kann, dass weitere Faktoren die Komplexstabilitäten beeinflussen.

Tab. 45. Vergleich der Komplexstabilitäten zwischen den bis-Komplexen von taci und den 1:1-Komplexen von Bis-TACI bei T = 25°C und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ .

	Ref.	log $\beta_{120}(\text{taci})$	log $\beta_{110}(\text{Bis-TACI})$	log K	Ionenradius [pm]
$\text{Mn}^{\text{II}}$	14	≈ 7	6.13	- 0.87	83
$\text{Cd}^{\text{II}}$	15	10.95	10.51	- 0.44	95
$\text{Zn}^{\text{II}}$	7	13.56	13.77	+ 0.21	74
$\text{Cu}^{\text{II}}$	7	18.79	20.08	+ 1.19	73

## 4.9 Molecular Mechanics Berechnungen

### 4.9.1 Grundlagen

In den letzten Jahren wurden Molecular Mechanics Berechnungen vermehrt dazu genutzt, die Stabilität von Komplexen im Vergleich zur totalen Spannungsenergie der Koordinations-sphäre oder des Ligandgerüsts zu interpretieren.<sup>5,105</sup> Das zugrunde liegende Prinzip nimmt dabei an, dass die Positionen der Atome in einem Molekül durch Kräfte zwischen Paaren (kovalente Bindung, van-der-Waals-Kräfte) oder Gruppen von Atomen (Bindungs- und Torsionswinkel) bestimmt werden. Zur Vereinfachung werden die Atome als starre Kugeln mit festem Radius betrachtet, die durch Federn miteinander verbunden sind. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen können dann mit Funktionen aus der klassischen Mechanik beschrieben werden, aus der auch der Name „Molecular Mechanics“ (MM) entliehen ist.

Zur Berechnung der Komplexverbindungen im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm *Hyperchem*<sup>106</sup> in Verbindung mit dem Programm *MOMECS97*<sup>107</sup> verwendet. Die verschiedenen Wechselwirkungen werden in *MOMECS* durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$E_b = \frac{1}{2}k_b(r_{ij} - r_0)^2 \quad (13)$$

$$E_\theta = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (14)$$

$$E_\phi = \frac{1}{2}k_\phi(1 + \cos(m(\phi_{ijkl} + \phi_{offset}))) \quad (15)$$

$$E_\delta = \frac{1}{2}k_\delta(\delta_{ijkl})^2 \quad (16)$$

$$E_{nb} = Ae^{-Bd_{ij}} - Cd_{ij}^{-6} \quad (17)$$

$$E_{hb} = fd_{ij}^{-12} - gd_{ij}^{-10} \quad (18)$$

$$E_\epsilon = \frac{q_i q_j}{\epsilon d_{ij}} \quad (19)$$

$$E_{strain} = \sum_{\text{Molekül}} (E_b + E_\theta + E_\phi + E_\delta + E_{nb} + E_{hb} + E_\epsilon) \quad (20)$$

Dabei stehen  $E_b$  für die Bindungslängendehformations-,  $E_\theta$  für die Winkeldeformations-,  $E_\phi$  für die Torsionswinkelenergie,  $E_\delta$  für das out-of-plane Potential,  $E_{nb}$  für den Energiebeitrag nicht

bindender Wechselwirkungen,  $E_{hb}$  für Wasserstoffbrückenbindungen und  $E_e$  für elektrostatische Wechselwirkungen. Diese Gleichungen und die darin enthaltenen Parameter bilden das Kraftfeld. Die Positionen der einzelnen Atome korrelieren dabei mit den Einzelenergien  $E_i$ . Durch Variation der einzelnen Atomkoordinaten versucht nun die Software die Gesamtenergie  $E_{strain}$  zu minimieren, um so eine optimierte Geometrie des Komplexes zu erreichen. Zur Durchführung von Berechnungen müssen die einzelnen Variablen bekannt sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der bereits literaturbekannte, erweiterte Parametersatz von *D. Kuppert* verwendet.<sup>84</sup> Es wurde darauf geachtet, dass eine möglichst genaue Übereinstimmung mit den Daten aus den Kristallstrukturanalysen gewährleistet war. Die Parameter zur Berechnung werden üblicherweise aus Kristallstrukturdaten gewonnen, so dass Lösungsmittelleffekte, speziell die entropischen Beiträge, folglich nicht berücksichtigt werden.

#### 4.9.2 Ergebnisse

Um die Größe des in den geschlossenen 1:1-Komplexen gebildeten Hohlraums zu bestimmen, wurden ausgehend vom oktaedrisch koordinierten  $Co^{III}$ -Bis-TACI-Komplex die Co–N-Bindungsabstände isotrop variiert und die entsprechenden Spannungsenergien der Komplexe berechnet. Es wurden sowohl Berechnungen für eine  $N_6$ - sowie eine  $N_4O_2$ -Koordination („side-on“ Koordination) mit deprotonierten OH-Gruppen, wie sie für den  $[Ga(Bis-TACI)]^+$ -Komplex beobachtet wurden (vgl. Kapitel I Abschnitt 4.7.1), durchgeführt. Durch Auftragung der Spannungsenergien in Abhängigkeit des Bindungsabstandes ergibt sich das in Abb. 100 dargestellte Diagramm. Die Bindungsabstände sind direkt mit den Ionenradien der Metallkationen korreliert, so dass sich anhand dieser Auftragung Aussagen darüber treffen lassen, für welches Metallzentrum der gebildete Hohlraum ideal ist. Eine Umrechnung der Bindungsabstände in Ionenradien, wie in der Literatur für den Grundkörper *taci* sowie für das strukturverwandte *cis*-Inositol, scheint hier jedoch nicht sinnvoll.<sup>15,108</sup> Wie aus Abb. 100 zu erkennen ist, liegt das Minimum für eine  $N_4O_2$ -Koordination bei geringfügig verkleinerten Bindungsabständen ( $r_{Co-N} = 1.92 - 1.95 \text{ \AA}$ ) als das entsprechende Minimum einer  $N_6$ -Koordination ( $r_{Co-N} = 1.96 - 1.98 \text{ \AA}$ ). Ein bestimmtes Metallzentrum, welches einen kleinen Ionenradius besitzt und im Sinne des HSAB-Prinzips als etwas härter eingestuft werden kann, und somit eine höhere Affinität gegenüber den O-Donoren besitzt, kann folglich eine gemischte N,O-Koordination bevorzugen. Die Bevorzugung kleinerer Bindungsabstände der „side-on“-Koordination kann insofern nachvollzogen werden, da durch die gegenseitige Verschiebung der Cyclohexanringe die zunehmende Spannung der Ethylbrücke, die bei

kleineren Kationen gestaucht werden muss, um eine  $N_6$ -Koordination noch zu ermöglichen, etwas zurückgenommen wird. Das Ergebnis der MM-Rechnungen für eine  $N_4O_2$ -side-Koordination ist somit konträr zu den Ergebnissen für die strukturverwandten Verbindungen *taci* und *cis*-Inosit, in denen die triaxiale Koordination von kleineren Kationen bevorzugt wird und größere Kationen eine side-on-Koordination (eine axial-äquatorial-axiale Koordination) favorisieren.<sup>101,108</sup> Darüber hinaus konnte für bis-Komplexe des Grundkörpers *taci* gezeigt werden, dass es bei Metallkationen mit kleinen Ionenradien bzw. bei M–N-Bindungsabständen kleiner 2.2 Å zu einer van-der-Waals-Abstoßung zwischen den H-Atomen der Aminfunktionen zweier *taci*-Einheiten kommen kann, was letztlich zu einer Destabilisierung der Komplexe führt.<sup>15</sup> Beim Liganden Bis-TACI wird durch die Verschiebung der Cyclohexanringe nicht nur die Spannung innerhalb des Ligandgerüsts reduziert, sondern über dies hinaus auch die Wechselwirkungen zwischen den N–H-Wasserstoffatomen verringert.

Anhand der Kristallstruktur des  $[Co(Bis-TACI)]^{3+}$ -Komplexes können die Ergebnisse der MM-Rechnungen für eine  $N_6$ -Koordination bestätigt werden. Der Komplex besitzt aufgrund der  $d^6$ -lowspin Elektronenkonfiguration mittlere Bindungslängen von 1.984 Å und liegt exakt im berechneten Energieminimum (vgl. Abb. 100). Darüber hinaus ist im Kristall keine signifikante Verzerrung der Komplexgeometrie zu beobachten, was folglich die berechnete spannungsarme Struktur nochmals bestätigt.

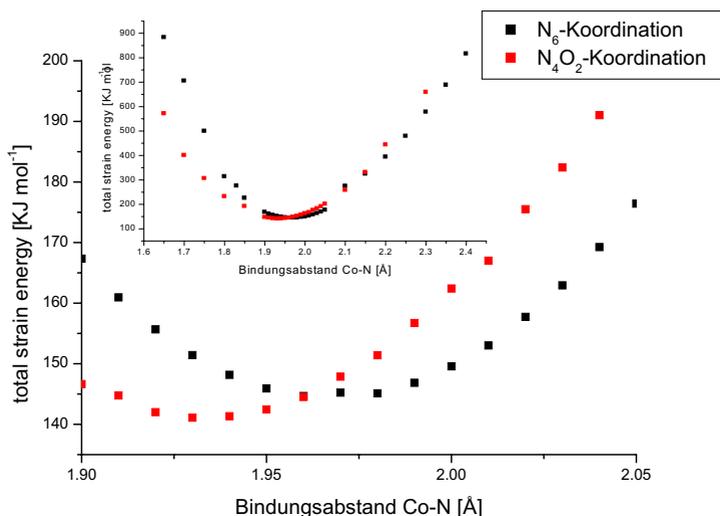


Abb. 100. Darstellung der berechneten Gesamtenergie  $E_{\text{strain}}$  in Abhängigkeit des Co–N-Bindungsabstandes für den geschlossenen 1:1-Komplex bei einer  $N_6$ - und  $N_4O_2$ -Koordination.

## 5. Der Ligand Py-TACI

Der Ligand Py-TACI (= 2,4-Diamino-6-[[6-[[3,5-diamino-2,4,6-trihydroxycyclohexyl)amino]methyl]-2-pyridinyl)methyl]amino]-1,3,5-cyclohexantriol) ist ein siebenzähliger Ligand, in dem zwei taci-Einheiten an jeweils einer Aminofunktion über eine Dimethylpyridinbrücke miteinander verbrückt sind (vgl. Abb. 101). Formal entsteht Py-TACI aus dem strukturverwandten Liganden DTMX durch Substitution der CH-Gruppe in ortho-Position zu den verbrückenden CH<sub>2</sub>-Gruppen durch ein Stickstoffatom (vgl. Abschnitt 3 auf S. 59).

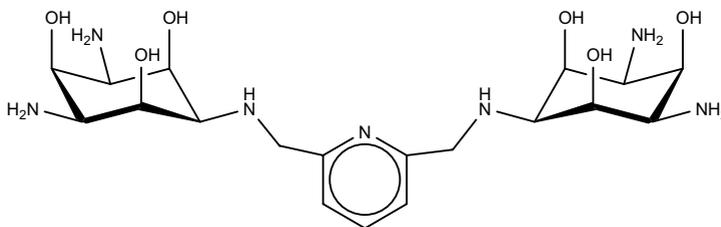


Abb. 101. Strukturformel des Liganden Py-TACI.

### 5.1 p*K*<sub>s</sub>-Wert-Bestimmung mittels Potentiometrie

Es konnten mittels alkalimetrischer pH-Titrationen des Heptachloridsalzes von Py-TACI sechs p*K*<sub>s</sub>-Werte in 0.1 M KCl Medium bestimmt werden. Die Ergebnisse der Titrationen sind in Tab. 46 zusammengefasst. Der erste p*K*<sub>s</sub>-Wert von Py-TACI liegt unter einem Wert von 2, so dass er aufgrund des Säurefehlers der Glaselektrode mittels der Potentiometrie nicht mehr bestimmbar ist. Darüber hinaus erkennt man aus der Teilchenverteilung in Abb. 102, dass der vollständig protonierte Ligand [H<sub>7</sub>Py-TACI]<sup>7+</sup> angesichts des niedrigen ersten p*K*<sub>s</sub>-Wertes bereits zu Beginn der Titration zu über 95% deprotoniert vorliegt und folglich eine exakte Bestimmung aufgrund des geringen prozentualen Anteils an [H<sub>7</sub>Py-TACI]<sup>7+</sup> nicht mehr möglich ist. Das Programm *Hyperquad* kann zwar einen Wert berechnen, dieser ist jedoch mit einem großen Fehler behaftet. Für die Komplexbildung ist dieser Wert nicht von Bedeutung, so dass auf eine genaue Bestimmung verzichtet wurde.

Tab. 46.  $pK_s$ -Werte ( $= -\log K_s$ )<sup>[a]</sup> von  $[H_7\text{Py-TACI}]^{7+}$  bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1\text{ M KCl}$ .

$pK_s$ -Wert	
$pK_{s,1}$	< 1.7
$pK_{s,2}$	4.52
$pK_{s,3}$	5.35
$pK_{s,4}$	6.70
$pK_{s,5}$	7.35
$pK_{s,6}$	8.36
$pK_{s,7}$	9.01

[a]  $K_{s,i} = [\text{LH}_{7-i}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_{8-i}]^{-1}$ . Die berechneten dreifachen Standardabweichungen aus *Hyperquad* sind kleiner 0.01.

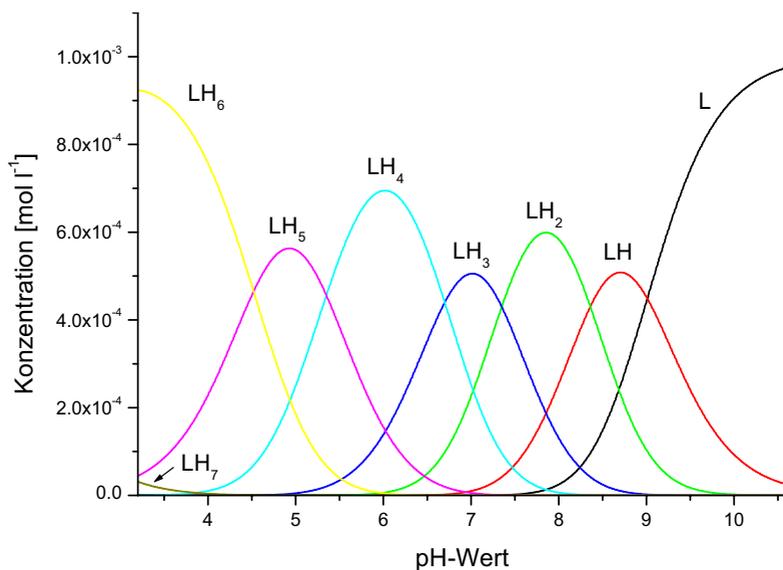


Abb. 102. Teilchenverteilung von Py-TACI bei einer Ligandkonzentration von 1 mM und einer Ionenstärke von 0.1 M KCl. Die Verteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 46 für eine Totalligandkonzentration von  $[L]_t = 1\text{ mM}$  berechnet. Die Ladungen der einzelnen Spezies wurde hierbei vernachlässigt.

## 5.2 Strukturaufklärung in Lösung mittels NMR-Spektroskopie

Bei der Diskussion des Liganden Bis-TACI wurde bereits darauf hingewiesen, dass die beiden Cyclohexanringe unterschiedliche Konformationen einnehmen können. Es sind die Konformationen Sessel-, Halbsessel-, Wannen- und Twistform bekannt, wobei die Sesselkonformation zusätzlich einem Inversionsgleichgewicht unterliegt, bei dem es zu einem Austausch zwischen den axialen und äquatorialen Positionen des Cyclohexanringes kommt (vgl. Abb. 39 auf S.64). Für den Liganden Bis-TACI konnte anhand von korrelierten zweidimensionalen NMR-Experimenten gezeigt werden, dass die beiden Cyclohexanringe des Liganden unabhängig vom pH-Wert eine triaxiale Anordnung der O-Donoren besitzen (vgl. Kapitel II Abschnitt 3.2). Das ethylenverbrückte Derivat verhält sich analog zu der Ausgangsverbindung taci, welche ebenfalls über den gesamten pH-Bereich als Konformer mit triaxialen Hydroxygruppen vorliegt.<sup>3,18</sup> Das entsprechende  $^1\text{H}$ -Spektrum von Py-TACI in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 9.21$ <sup>40</sup>, dargestellt in Abb. 103, enthält aufgrund der  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Liganden insgesamt sieben Resonanzen, welche mittels korrelierten zweidimensionalen NMR-Experimenten eindeutig zugeordnet werden konnten.

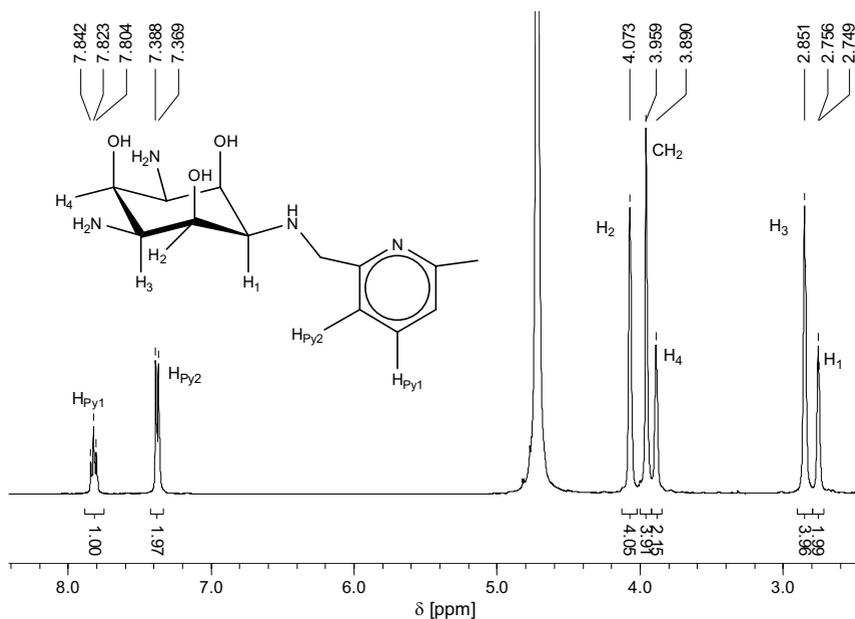


Abb. 103.  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Py-TACI in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 9.21$ .<sup>40</sup>

Die Resonanzen der H-(C-N)-Protonen der beiden taci-Einheiten erscheinen bei höherem Feld, wohingegen die Peaks der H-(C-O) gebundenen Protonen und der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei tieferem Feld liegen. Aufgrund eines Anisotropieeffektes werden Protonen in axialer Position stärker abgeschirmt und die entsprechenden Resonanzen erscheinen im Vergleich zu den äquatorialen Protonen bei höherem Feld.<sup>69</sup> Die obigen Signallagen sprechen somit für eine äquatoriale Anordnung der H-(C-N)-Protonen, wie sie in dieser Arbeit bereits für den Liganden Bis-TACI bestätigt werden konnte. Das gleiche Verhalten zeigt auch die Ausgangsverbindung taci, in der die H-(C-N)-Resonanzen ebenfalls bei höherem Feld und die H-(C-O) gebundenen Protonen bei tieferem Feld auftreten.<sup>73</sup> Die Bestätigung dieser Annahme liefert das korrespondierende <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-longrange Spektrum in Abb. 104, in dem die beiden starken <sup>3</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplungen zwischen H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub> und respektive H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub> zu erkennen sind.

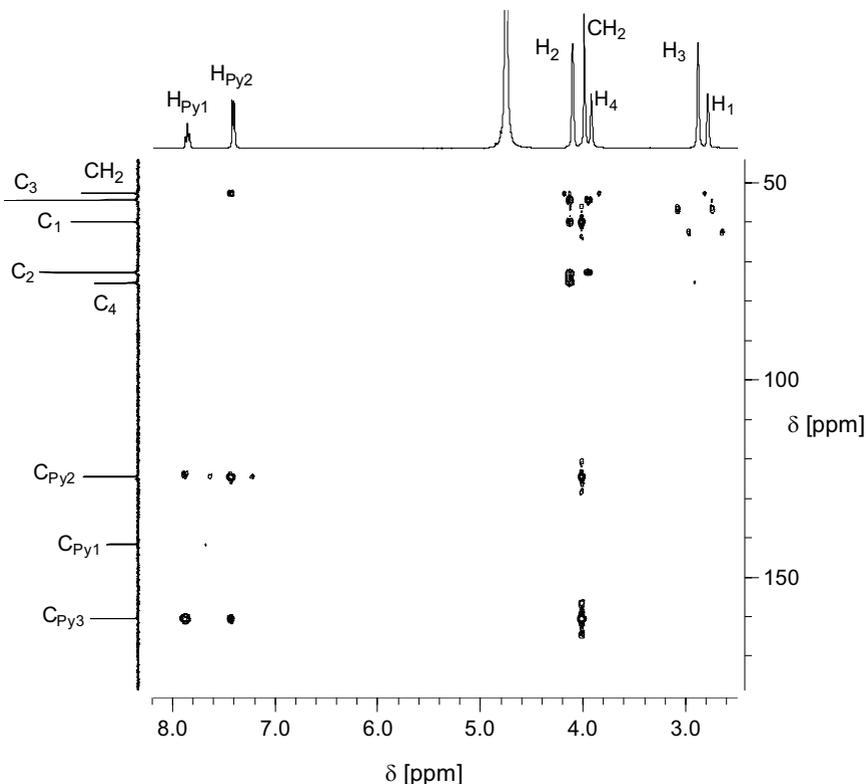


Abb. 104. <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-longrange Spektrum von Py-TACI in D<sub>2</sub>O bei pH\* = 9.21.<sup>40</sup>

Die Nummerierung der C-Atome erfolgt analog zu den H-Atomen. Die beobachteten Kopplungen sind für eine Sesselkonformation mit triaxialer Anordnung der Hydroxygruppen charakteristisch. Die theoretischen Zusammenhänge wurden bereits ausführlich für den Liganden Bis-TACI in Kapitel II Abschnitt 3.2 (S. 63) diskutiert. Die Verbrückung ist an der starken  ${}^3J_{\text{C-H}}$ -Kopplung zwischen  $\text{CH}_2$  und  $\text{C}_1$  zu erkennen. Tab. 47 fasst die auftretenden Kopplungen des  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^1\text{H}$ -longrange Spektrums nochmals zusammen. Das korrespondierende  ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum zeigt zusätzlich zu den Resonanzen der aliphatischen Protonen der Cyclohexanringe und den Methylprotonen der Brücke, drei Signale bei tiefem Feld (124.5, 141.7 und 160.5 ppm), die den C-Atomen des Pyridinringes in meta- ( $\text{C}_{\text{Py}2}$ ), para- ( $\text{C}_{\text{Py}1}$ ) und ortho-Position ( $\text{C}_{\text{Py}3}$ ) zum Pyridinstickstoff zugeordnet werden können.

Tab. 47. Im  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^1\text{H}$ -longrange Spektrum von Py-TACI in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^* = 9.21$  auftretende Kopplungen.

$\text{CH}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	${}^3J$
$\text{CH}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{Py}2}$	${}^3J$
$\text{CH}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{Py}3}$	${}^2J$
$\text{CH}_2$	$\Rightarrow$	$\text{CH}_2$	${}^1J$ (Satelliten)
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	${}^1J$ (Satelliten)
$\text{H}_1$	$\Rightarrow$	$\text{CH}_2$	${}^3J$
$\text{H}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_1$	${}^2J$
$\text{H}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_3$	${}^2J$
$\text{H}_2$	$\Rightarrow$	$\text{C}_4$	${}^3J$
$\text{H}_3$	$\Rightarrow$	$\text{C}_3$	${}^1J$ (Satelliten)
$\text{H}_4$	$\Rightarrow$	$\text{C}_3$	${}^2J$
$\text{H}_4$	$\Rightarrow$	$\text{C}_2$	${}^3J$
$\text{H}_{\text{Py}1}$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{Py}2}$	${}^2J$
$\text{H}_{\text{Py}1}$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{Py}3}$	${}^3J$
$\text{H}_{\text{Py}2}$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{Py}2}$	${}^1J$ (Satelliten)
$\text{H}_{\text{Py}2}$	$\Rightarrow$	$\text{CH}_2$	${}^3J$
$\text{H}_{\text{Py}2}$	$\Rightarrow$	$\text{C}_{\text{Py}2}$	${}^2J$

Die beiden taci-Einheiten des Liganden Py-TACI liegen unter basischen Bedingungen somit als Konformere mit triaxialen Hydroxygruppen vor. Die Lage des Konformerengleichgewichts wird, wie bereits in Kapitel II Abschnitt 3.2 (S. 63) für Bis-TACI ausführlich diskutiert, durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Bei den Liganden mit Cyclohexangerüst und protonierbaren Donorgruppen kann insbesondere eine Abhängigkeit vom entsprechenden  $\text{pH}^*$ -Wert bestehen. Um nun das Konformationsverhalten des Liganden über den gesamten  $\text{pH}$ -Bereich zu untersuchen, wurde eine sogenannte NMR-Titration durchgeführt, in der sich die  $\text{pH}$ -Abhängigkeit der Cyclohexanringprotonen zu Nutze gemacht wird. Die Untersuchung

lässt nicht nur Aussagen über das Konformationsverhalten des Liganden zu, sondern es können anhand der chemischen Verschiebung der Signale auch die  $pK_s$ -Werte des Liganden durch eine zweite unabhängige Methode berechnet werden. Die Ergebnisse der  $pK_s$ -Wertbestimmung werden im nächsten Abschnitt näher erläutert. Betrachtet man den Verlauf der chemischen Verschiebung der Cyclohexanringprotonen des Liganden in Abb. 105, so zeigen die H-(C-N)-Protonen erwartungsgemäß eine stärkere pH-Abhängigkeit als die H-(C-O)-Protonen. Protonen in der Nähe einer basischen Funktion erfahren eine Entschirmung während der Protonierung, die mit zunehmender Anzahl an Bindungen zwischen dem betrachteten Proton und der basischen Funktion abnimmt.<sup>68</sup> Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen folgen indes dem üblichen Verlauf einer schrittweisen Deprotonierung der Aminogruppen mit zunehmendem  $pH^*$ . Anhand der  $^{13}C, ^1H$ -longrange Spektren unter stark sauren ( $pH^* = 1.19$ ) und basischen Bedingungen ( $pH^* = 13.15$ ) konnte gezeigt werden, dass beide Cyclohexanringe des Liganden Py-TACI unabhängig vom Protonierungsgrad als Konformere mit triaxialen Hydroxygruppen vorliegen. Py-TACI zeigt demnach das gleiche Verhalten, wie der strukturverwandte Ligand Bis-TACI bzw. die Ausgangsverbindung *taci*.<sup>3,18</sup> Darüber hinaus wurde die triaxiale Anordnung der Hydroxygruppen anhand einer Kristallstrukturanalyse im Festkörper bestätigt (vgl. Kapitel II Abschnitt 5.4).

### 5.3 $pK_s$ -Wert-Bestimmung mittels NMR-Spektroskopie

Um die  $pK_s$ -Werte des Liganden Py-TACI mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen, wurden insgesamt 27 Proben in  $D_2O$  in einem pH-Bereich von  $pH^* = 1$  bis 13 angesetzt und der  $pH^*$ -Wert entsprechend mit NaOD bzw. DCI eingestellt. Auf die Einstellung der Ionenstärke wurde verzichtet. Zur Auswertung wurden die Resonanzen der Cyclohexanringprotonen sowie die Signale der  $CH_2$ -Gruppe verwendet. Die Resonanzen der Pyridinbrücke wurden nicht berücksichtigt. Die Abb. 105 zeigt den Verlauf der chemischen Verschiebungen der Cyclohexanringprotonen des Liganden in Abhängigkeit des  $pH^*$ -Wertes. Die Punkte entsprechen den experimentell ermittelten Signallagen und die Linien wurden aus den Konstanten in Tab. 48 berechnet. Die Auswertung der NMR-Titration erfolgte mit dem Programm *NMR-Tit*.<sup>109</sup> Weiterhin ist aus Abb. 105 zu erkennen, dass die einzelnen Resonanzen unter einem  $pH^* = 4$  bzw. über einem  $pH^* = 11$  keine Abhängigkeit mehr zeigen, was im einzelnen auf eine vollständige Protonierung bzw. Deprotonierung des Liganden (ausgenommen die Pyridinfunktion) hindeutet. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen

der Potentiometrie (vgl. Abb. 102), nach denen die vollständige Protonierung bzw. Deprotonierung bei den jeweiligen pH-Werten vollzogen ist. Die mit dem Programm *NMR-Tit*<sup>109</sup> berechneten chemischen Verschiebungen sind in Tab. 49 aufgeführt.

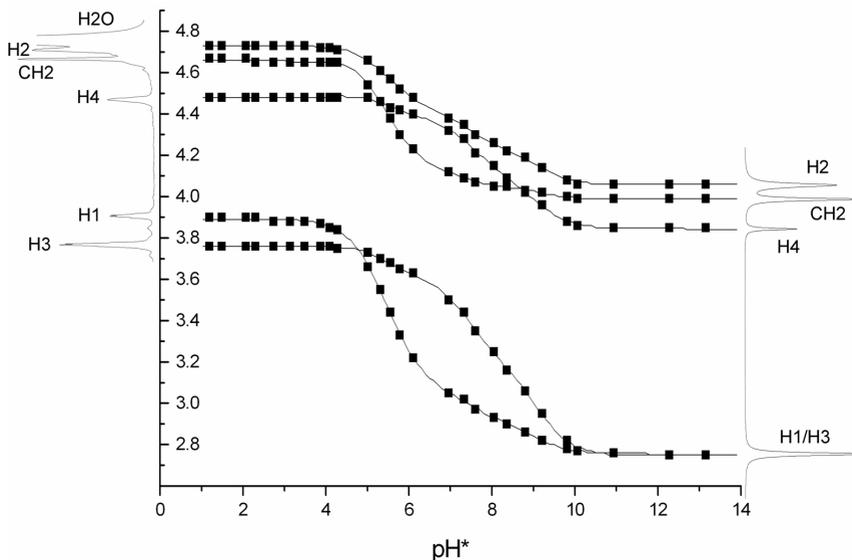


Abb. 105. pH<sup>\*</sup>-Abhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Cyclohexanringe von [H<sub>x</sub>Py-TACl]<sup>x+</sup> (0 ≤ x ≤ 7). Die Punkte entsprechen den experimentellen Daten; die Linien repräsentieren den Fit unter Zuhilfenahme der in Tab. 48 angegebenen Konstanten.

Tab. 48. Vergleich der pK<sub>s</sub>-Werte (= -log K<sub>s</sub>)<sup>[a]</sup> von [H<sub>x</sub>Py-TACl]<sup>x+</sup> (0 ≤ x ≤ 7) aus der Potentiometrie und der NMR-Bestimmung.

	NMR <sup>[b]</sup>	Potentiometrie <sup>[c]</sup>
pK <sub>s,2</sub>	4.51	4.52
pK <sub>s,3</sub>	5.36	5.35
pK <sub>s,4</sub>	6.40	6.70
pK <sub>s,5</sub>	7.44	7.35
pK <sub>s,6</sub>	8.16	8.36
pK <sub>s,7</sub>	9.09	9.01
σ <sup>[d]</sup>	0.00768	

[a]  $K_{s,i} = [\text{LH}_{7-i}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_{8-i}]^{-1}$ . [b] T = 28 °C und  $\mu = 0$ . [c] T = 25 °C und  $\mu = 0.1 \text{ M KCl}$ . [d]  $\sigma = \sum (\delta_{\text{ber}} - \delta_{\text{exp}})^2$ .

Tab. 49. Berechnete, chemische Verschiebungen bei der Auswertung der NMR-Titration.

	CH <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>
δ <sub>0</sub>	3.988	2.751	4.055	2.745	3.845
δ <sub>1</sub>	4.028	2.898	4.232	3.169	4.079
δ <sub>2</sub>	4.057	2.938	4.256	3.268	4.168
δ <sub>3</sub>	4.133	3.061	4.410	3.571	4.365
δ <sub>4</sub>	4.226	3.248	4.498	3.653	4.441
δ <sub>5</sub>	4.650	3.804	4.709	3.753	4.478
δ <sub>6</sub>	4.665	3.884	4.729	3.761	4.502

Die in D<sub>2</sub>O bestimmten pK<sub>s</sub>-Werte stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit gut mit den Werten in Wasser aus der Potentiometrie überein. Die Abweichungen resultieren aus den Messungenauigkeiten bzw. Fehlerquellen dieser Methode, welche nachstehend aufgeführt sind:

- Der Isotopeneffekt. Der mit der pH-Elektrode gemessene pH\*-Wert entspricht nicht der tatsächlichen [D<sup>+</sup>]-Konzentration in Lösung.<sup>40</sup>
- Die beiden Bestimmungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.
- Es wurde kein Inertsalz zugesetzt, um eine konstante Ionenstärke zu gewährleisten.
- Säurefehler der Glaselektrode bei pH < 1. An der Quellschicht werden Säuremoleküle adsorbiert, welche den pH-Wert zu hoch erscheinen lassen.<sup>110</sup>
- Alkalifehler der Glaselektrode bei pH > 10. An der Quellschicht werden die Protonen durch Alkaliionen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ersetzt, wodurch der pH-Wert zu niedrig erscheint.<sup>110</sup>

Der Säure- bzw. Alkalifehler bezieht sich auf die verwendete Glaselektrode und stellt daher auch eine Fehlerquelle bei der Potentiometrie dar.

#### 5.4 Die Struktur des Liganden Py-TACI im Festkörper

Durch Lösen des Liganden Py-TACI in Perchlorsäure konnten Einkristalle der Form [H<sub>6</sub>Py-TACI](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 7 H<sub>2</sub>O isoliert werden, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Der Ligand kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n. Die aliphatischen primären und sekundären Aminogruppen liegen protoniert vor (vgl. Abb. 106). Offensichtlich bewirkt die Protonierung aufgrund der sterischen und elektrostatischen Repulsion eine äquatoriale Anordnung der Aminogruppen. Die C–N- und C–O-Bindungsabstände sind mit den mittleren Abständen von 1.49 Å bzw. 1.42 Å mit denen der verwandten Verbindungen

taci, tmca sowie Bis-TACI vergleichbar.<sup>3,18</sup> Das sechsfach protonierte Kation ist von sechs Perchlorat-Ionen und sieben Kristallwassermolekülen umgeben. Die Struktur wird durch ein kompliziertes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Man beobachtet schwache H-Brücken zwischen den protonierten Aminogruppen und den Sauerstoffatomen der Perchlorat-Gegenionen mit einem maximalen N–H...O Abstand von 2.290 Å. Ferner sind starke Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumgruppen und Kristallwasser mit einer maximalen Distanz von 2.032 Å festzustellen. Zusätzlich treten Wechselwirkungen zwischen Ammonium- und Hydroxygruppen benachbarter Ligandeneinheiten auf. Die beiden Perchlorat-Gegenionen Cl3 bzw. Cl4 sowie drei Kristallwassermoleküle OW5, OW6 und OW7 unterliegen einer Fehlordnung.

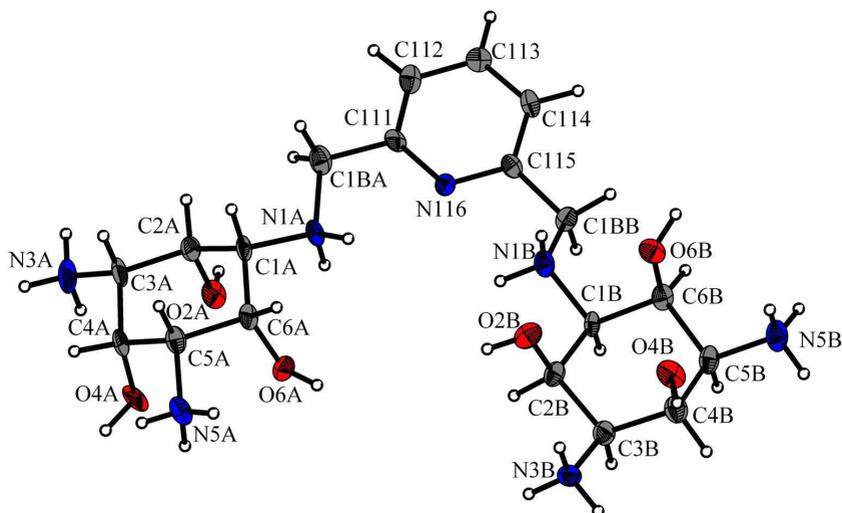


Abb. 106. Kristallstruktur von  $[\text{H}_6\text{Py-TACI}]^{6+}$  mit Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Man beobachtet eine schwache, intermolekulare H-Brücke zwischen N3A–H3A2...O2A (Abstand 2.395 Å; Winkel 147.4°) und eine starke, intermolekulare H-Brücke zwischen N5B–H5B1...O6B (Abstand 2.038 Å; Winkel 170.3°). Die Konformationsanalyse zeigt, dass beide Cyclohexanringe C1A–C6A bzw. C1B–C6B eine annähernd ideale Sesselkonformation besitzen, welche leicht in Richtung Halbsesselkonformation deformiert ist. Die entsprechenden Puckering Parameter sind  $Q = 0.55$  Å,  $\theta = 175.00^\circ$ ,  $\phi = 304.13^\circ$  bzw.  $Q = 0.56$  Å,  $\theta = 4.19^\circ$ ,  $\phi = 263.39^\circ$ .<sup>34</sup>

## 6. Metallkomplexbildung von Py-TACI

### 6.1 Komplexbildung mit Kupfer

#### 6.1.1 Komplexbildung in Lösung

Die Komplexbildung von Py-TACI mit Kupfer wurde mittels potentiometrischen Titrationen mit 0.1 M KOH als Titrant in äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis bei einer totalen Ligandkonzentration von 1 mM untersucht. Aufgrund des hygroskopischen Charakters von Py-TACI wurden die Titrationslösungen aus einer Stammlösung des Liganden und festem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  angesetzt. Simultan zu den potentiometrischen Bestimmungen wurden in Analogie zum entsprechenden Bis-TACI System zusätzlich spektrophotometrische Bestimmungen durchgeführt. Die vollständige Gleichgewichtseinstellung wurde durch Rücktitration mit 0.1 M HCl überprüft. Die bestimmten Komplexe und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten sind in Tab. 50 zusammen mit den exemplarischen Titrationsparametern angegeben.

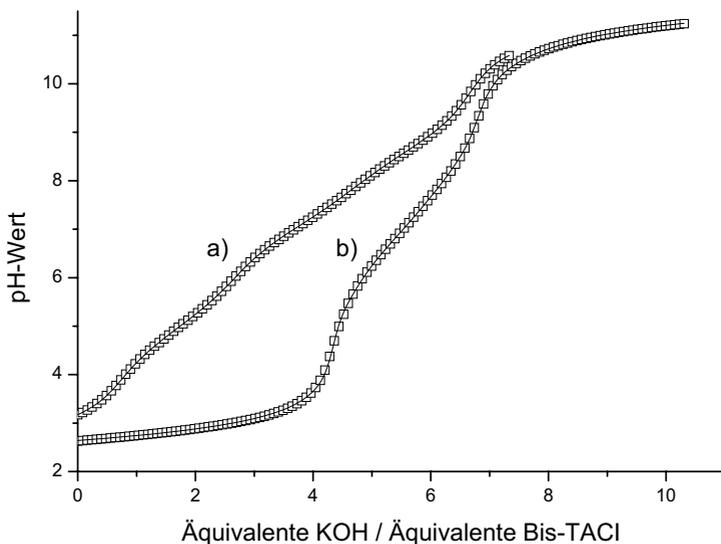


Abb. 107. Titrationskurven des  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Py-TACI}$  Systems ( $25^\circ\text{C}$ , 0.1 M KCl) in Ab- (a) und Anwesenheit von Metall (b). Die Rechtecke entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie; die Linien entsprechen den in *Hyperquad* berechneten Titrationskurven unter Verwendung der in Tab. 50 angegebenen Daten und Konstanten.

Abb. 107 zeigt die erhaltenen Titrationskurven im Vergleich zur Titrationskurve des freien Liganden. Man erkennt eine hohe pH-Wert Absenkung der Titrationskurve mit Metallzusatz, so dass auf eine starke Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall, insbesondere bei niedrigen pH-Werten, geschlossen werden kann.

Tab. 50. Exemplarische Titrationsparameter bei äquimolarer Zusammensetzung mit den gebildeten  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Py-TACI}$ -Komplexen und deren Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationparameter	
$[\text{L}]_t, \text{mM}$	1.0127
$[\text{Cu}]_t, \text{mM}$	1.0990
pH-Bereich	2.64 – 11.27
Anzahl Messpunkte	131
Mischzeit	560 s
$\text{p}K_w^{[b]}$	13.78
$\sigma$ -Bereiche <sup>[c]</sup>	0.87 – 1.56
$\log \beta_{xyz}^{[d]}$	
$\log \beta_{225}$	73.41(6)
$\log \beta_{224}$	70.69(3)
$\log \beta_{223}$	65.22(6)
$\log \beta_{222}$	58.79(5)
$\log \beta_{221}$	51.81(6)
$\log \beta_{220}$	44.04(6)
$\log \beta_{22-1}$	35.65(6)
$\log \beta_{22-2}$	25.15(6)

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen  $\sigma$ -Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{xyz} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^x \times [\text{L}]^y \times [\text{H}]^z$ .

Die Auswertung der Titrationskurven gestaltete sich vergleichbar schwierig wie beim entsprechenden Bis-TACI System, so dass an dieser Stelle darauf hingewiesen werden muss, dass das obige Teilchenmodell keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Richtigkeit besitzt, da zu wenige Daten vorhanden waren, um das Modell eindeutig zu verifizieren. Zur exakten und vollständigen Aufklärung der Komplexbildungsgleichgewichte muss eine umfassende Untersuchung unter Variation der Konzentrationen und der Metall-Ligand-Verhältnisse in Analogie zum Bis-TACI System erfolgen.

Die potentiometrischen Daten konnten ausschließlich unter Verwendung dinuklearer Komplexe zufriedenstellend gelöst werden. Die pH-Sprünge der einzelnen Titrationskurven konnten nur durch Komplexe mit „ungeradem“ Protonierungsgrad, wie z.B. dem 225-Komplex, in dem 2.5 Protonen pro Metallkation und Ligand vorhanden sind, erfasst werden. Bei der Auswertung können jedoch einige Komplexe mit „geradem“ Protonierungsgrad, wie z.B. der 224-, der 220- und der 22-2-Komplex durch die entsprechenden mononuklearen Komplexe (112, 110 und 11-1) ersetzt werden, was in einem minimal kleinerem  $\sigma$ -Wert resultiert. Offenbar besteht ein Gleichgewicht zwischen mono- und dinuklearen Komplexen. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, in welcher Form der jeweilige Komplex vorliegt. Aus chemischer Sicht erscheint das Teilchenmodell mit ausschließlich dinuklearen Komplexen sinnvoller. Bei dem Modell mit den einkernigen Komplexen würden mit zunehmendem pH-Wert abwechselnd di- und mononukleare Komplexe gebildet. Im Gegensatz dazu erfolgt bei diesem Teilchenmodell eine sukzessive Deprotonierung der dinuklearen Komplexe.

Beide Teilchenmodelle werden darüber hinaus durch die spektrophotometrischen Untersuchungen bestätigt. Bei der Auswertung konnte festgestellt werden, dass die ein- und mehrkernigen Komplexe sich nicht in ihren Absorptionsmaxima unterscheiden, sondern lediglich in den molaren Extinktionskoeffizienten. Eine Aussage über den Koordinationsmodus bzw. über die vorliegende Koordinationsgeometrie der Komplexe kann aufgrund fehlender Kristallstrukturdaten nicht gemacht werden. Eine Änderung der Koordinationsgeometrie scheint weder bei den mono- noch bei den dinuklearen Teilchen zu erfolgen, da die Absorptionsmaxima der Komplexe über den gesamten Bereich nahezu konstant bleiben (vgl. Tab. 51). Die entsprechenden, experimentellen UV/Vis-Spektren sind exemplarisch in Abb. 108 dargestellt und die daraus in *SPECFIT* berechneten Individualspektren der jeweiligen Komplexe sind in Abb. 109 aufgetragen.

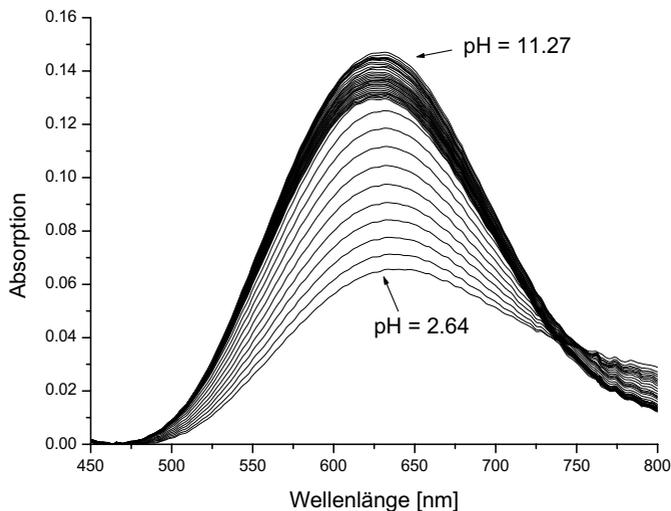


Abb. 108. UV/Vis-Spektren der spektrophotometrischen Titration im pH-Bereich  $2.6 < \text{pH} < 11.3$  für Totkonzentrationen von  $[\text{Cu}]_t = [\text{L}]_t = 1 \text{ mM}$ .

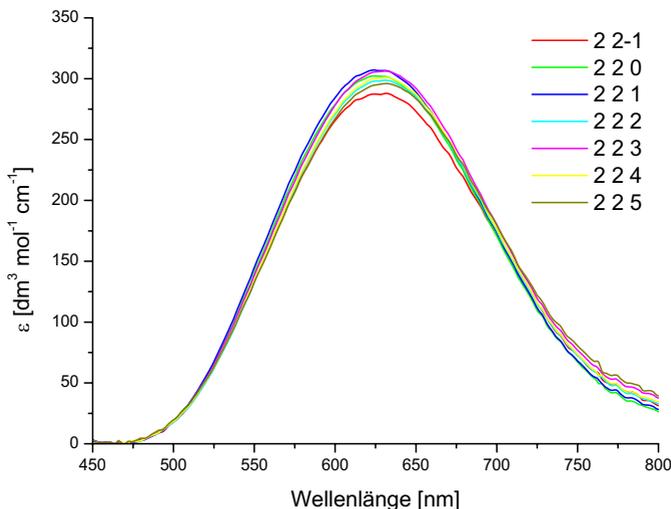


Abb. 109. Berechnete Individualspektren des  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Py-TACl}$ -Systems bei äquimolarer Zusammensetzung. Die Ladungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen. Die Bezeichnung XYZ bezieht sich auf die gebildeten Komplexe  $\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z$ . Der freie Ligand und seine Protonierungsprodukte wurden bei der Auswertung als farblos betrachtet.

Tab. 51. Vergleich der Stabilitätskonstanten der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ /Py-TACI-Komplexe aus der Potentiometrie und der Spektrophotometrie mit den entsprechenden Absorptionsmaxima bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 0.1 \text{ M}$ . Die Fehler sind in Klammern angegeben.

$\log \beta_{\text{xyz}}^{\text{[a]}}$	Potentiometrie <sup>[b]</sup>	Spektrophotometrie <sup>[c]</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
$\log \beta_{225}$	73.41(6)	72.08(3)	632
$\log \beta_{224}$	70.69(3)	69.8(1)	631
$\log \beta_{223}$	65.22(6)	64.68(8)	631
$\log \beta_{222}$	58.79(5)	58.7(1)	632
$\log \beta_{221}$	51.81(6)	51.5(1)	623
$\log \beta_{220}$	44.04(6)	44.11(9)	629
$\log \beta_{22-1}$	35.65(6)	34.5(1)	632
$\log \beta_{22-2}$	25.15(6)	—	—

[a]  $\beta_{\text{xyz}} = [\text{Cu}_x\text{L}_y\text{H}_z] \times [\text{Cu}]^{-x} \times [\text{L}]^{-y} \times [\text{H}]^{-z}$ . [b] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [c] Die angegebenen Fehler entsprechen den Standardabweichungen aus *SPECFIT*.

Vergleicht man die jeweiligen Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie und Spektrophotometrie, so findet man eine akzeptable Übereinstimmung (vgl. Tab. 51). Ein offensichtlicher Grund für die vergleichbar hohen Standardabweichungen der spektrophotometrisch bestimmten Konstanten ist die geringe Änderung der entsprechenden Absorptionsmaxima. Wie bereits diskutiert, sprechen die ähnlichen Absorptionsmaxima für einen gleichbleibenden Koordinationsmodus, so dass die Deprotonierung offensichtlich keinen entscheidenden Einfluss auf das jeweilige Chromophor nimmt.

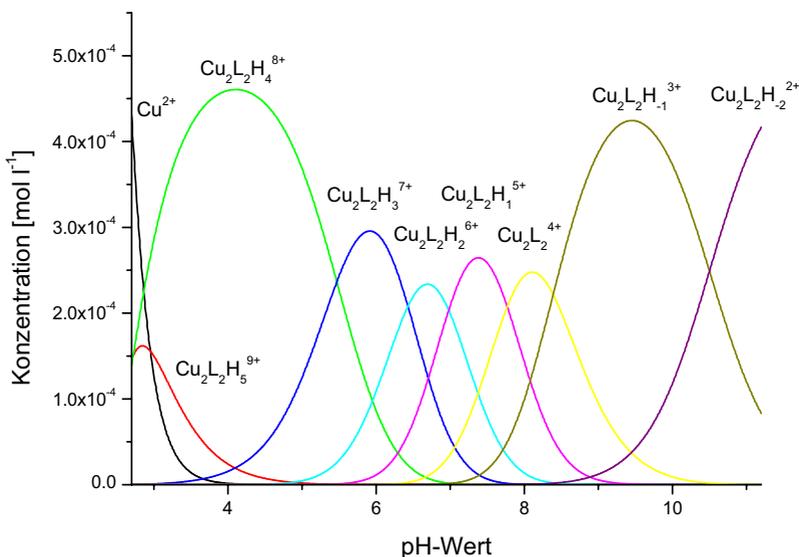


Abb. 110. Teilchenverteilung des  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Py-TACI}$ -Systems bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis. Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 50 für Totalkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Cu}]_{\text{t}} = [\text{L}]_{\text{t}} = 1 \text{ mM}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur metallhaltige Spezies aufgetragen. Die Ladungen wurden vernachlässigt.

Nach dem in Tab. 50 aufgeführten Teilchenmodell ergibt sich die in Abb. 110 dargestellte Teilchenverteilung. Die Komplexbildung beginnt mit dem fünffach protonierten 225-Komplex, der mit steigendem pH zugunsten des 224-Komplexes deprotoniert wird. Dieser vierfach protonierte Komplex stellt das dominierende Teilchen unter aciden Bedingungen dar, der bei  $\text{pH} = 4$  maximal gebildet wird. Mit zunehmendem pH werden die dinuklearen Komplexe sukzessive deprotoniert. Im pH-Bereich von 4 – 8 entsteht zuerst der 223-Komplex, gefolgt vom 222- und dem 221-Komplex. Ab  $\text{pH} = 7$  wird der 220-Komplex gebildet, der unter basischen Bedingungen zum 22-1-Komplex und anschließend zum 22-2-Komplex deprotoniert wird.

## 6.2 Komplexbildung mit Gadolinium

### 6.2.1 Stand der Forschung

Die Lösungseigenschaften von  $Gd^{III}$ -Komplexen sind von Interesse in Bezug auf die Anwendung als paramagnetische Kontrastmittel in der MRI (magnetic resonance imaging). Die Kontrastmittel müssen für eine praktische Anwendung eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen, wie z.B. eine ausreichend hohe Selektivität gegenüber  $Gd^{III}$  und eine hohe Komplexstabilität unter physiologischen Bedingungen. Darüber hinaus sind eine effiziente biologische Verfügbarkeit und eine geringe Toxizität der Komplexe von entscheidender Bedeutung. Für ein effizientes Kontrastmittel ist die Verringerung der Relaxationszeit umgebender Wassermoleküle die wichtigste Eigenschaft, welche durch verschiedene Faktoren, wie z.B. durch die Anzahl der komplexgebundenen Wassermoleküle, die Wasseraustauschgeschwindigkeit, die Rotation und die elektronische Relaxation, beeinflusst wird. Zur Zeit werden  $Gd^{III}$ -Komplexe mit Polyaminocarboxylaten wie 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-N,N',N'',N'''-tetraacetat (dota), Diethyltrinitrilopentaacetat (dtpa) und Diethyltrinitrilopentaacetat-bis(methyl)amid (dtpa-bma) als Kontrastmittel verwendet.

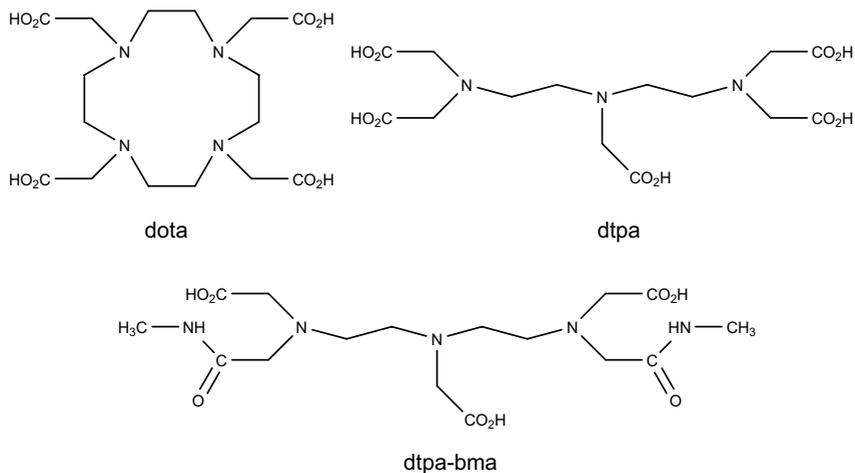


Abb. 111. Auswahl der zur Zeit gebräuchlichsten Liganden in der MRI.

Der Ligand taci bildet mit trivalentem Gadolinium im wässrigen Medium einen trinuklearen Komplex der Zusammensetzung  $[M_3(H_3taci)_2(H_2O)_6]^{3+}$ , der aufgrund seiner kompakten Struktur, dem hohen Anteil an Paramagnetismus, induziert durch die drei  $Gd^{III}$ -Zentren, und den sechs komplexgebundenen Wassermolekülen in der Vergangenheit als Kontrastmittel für die MRI hoch geeignet erschien (vgl. Abb. 112).<sup>21,33</sup> Eine praktische Anwendung des Komplexes scheiterte an der zu geringen Komplexstabilität unter physiologischen Bedingungen. Innerhalb des Komplexes bilden die drei Metallzentren ein annähernd gleichseitiges Dreieck, welches durch die beiden dreifach deprotonierten Liganden umschlossen wird. Die gleiche Struktur wurde auch für  $[Bi_3(H_3taci)_2]Cl_3 \cdot 6 H_2O$  beobachtet.<sup>111</sup> In diesen Komplexen wird jedes Metallzentrum durch ein äquatoriales Stickstoff- und zwei axiale Sauerstoffatome koordiniert, wobei die deprotonierten O-Atome als  $\mu_2$ -Hydroxobrücken fungieren. Die side-on Koordination über die O–N–O Bindungsstelle resultiert in der Ausbildung eines Chelatsechsrings und zwei fünfgliedriger Ringe. Jeder der beiden taci-Liganden besitzt drei solcher Bindungsstellen von denen jede von einem Metallzentrum besetzt ist. Die Koordinationssphäre der drei  $Gd^{III}$ -Kationen wird durch die sechs Wassermoleküle komplettiert, so dass jedes Metallkation von vier O-Atomen der verbrückenden Alkoxogruppen, zwei primären Aminogruppen und zwei peripheren Wassermolekülen umgeben ist. Ein Ziel dieser Arbeit war die Erhöhung der Komplexstabilität durch die synthetische Modifikation des Liganden taci. Durch die Einführung der Dimethylpyridinbrücke sollte die Stabilität des trinuklearen Komplexes ausreichend erhöht werden, um eine Anwendung des Komplexes unter physiologischen Bedingungen zu gewährleisten. Die Ergebnisse der potentiometrischen Bestimmungen werden im folgenden Abschnitt ausführlich erläutert.

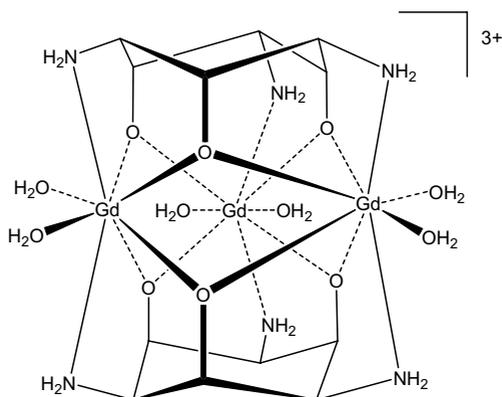


Abb. 112.  $Gd^{III}$ -Komplex des Liganden taci der Zusammensetzung  $[M_3(H_3taci)_2(H_2O)_6]^{3+}$ .

## 6.2.2 Komplexbildung in Lösung

Die Bestimmung der Komplexbildungsgleichgewichte des Liganden Py-TACI wurde mittels potentiometrischer Titration in den Metall-Ligand-Verhältnissen 1:1 und 3:1 bei einer Ionenstärke von 0.1 M KCl und einer Ligandkonzentration von 1 mM durchgeführt. Die vollständige Gleichgewichtseinstellung wurde durch Rücktitration mit 0.1 M HCl überprüft. Die Titrationslösungen wurden aus Stammlösungen von  $GdCl_3$  und des Liganden Py-TACI angesetzt. In Abb. 113 ist die Titrationskurve des freien Liganden Py-TACI im Vergleich zu den Komplextitrationen aufgetragen. Die hohe pH-Absenkung, insbesondere im Falle des dreifachen Metallüberschusses, lässt auf eine starke Komplexbildung ab etwa  $pH = 6$  schließen. Die bestimmten Komplexe mit den korrespondierenden Stabilitätskonstanten und den genauen Titrationsparametern sind in Tab. 52 zusammengefasst. Unterhalb von  $pH = 6$  konnte keine Komplexbildung zwischen Py-TACI und  $Gd^{III}$  beobachtet werden, so dass eine Auswertung der potentiometrischen Daten erst oberhalb  $pH = 6$  erfolgte.

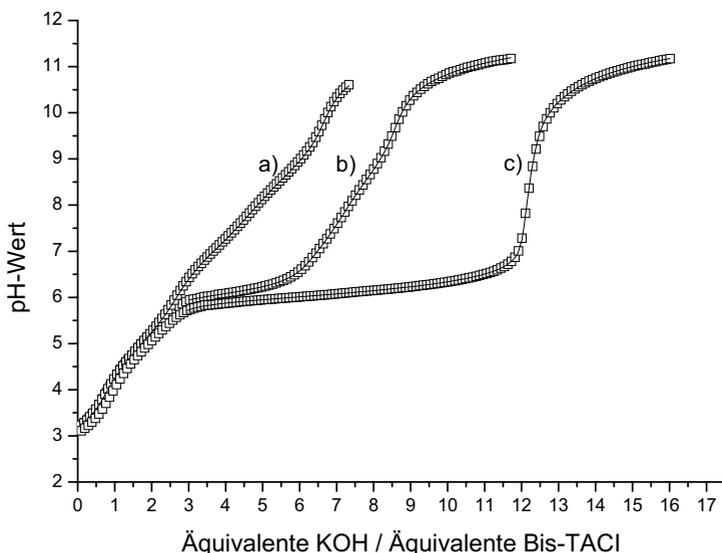


Abb. 113. Titrationskurven des  $Gd^{III}/Py-TACI$ -Systems ( $25^\circ C$ , 0.1 M KCl) in Abwesenheit von Metall (a) und bei verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen 1:1 (b) und 3:1 (c). Die Rechtecke entsprechen den experimentellen Daten aus der Potentiometrie; die Linien entsprechen den in *Hyperquad* berechneten Titrationskurven unter Verwendung der in Tab. 52 angegebenen Konstanten.

Tab. 52. Exemplarische Titrationsparameter der Bestimmungen bei den Metall-Ligand-Verhältnissen 1:1 und 3:1 mit den gebildeten  $Gd^{III}/Py-TACI$ -Komplexen und deren Stabilitätskonstanten aus der Potentiometrie bei  $T = 25^\circ C$  und  $\mu = 0.1$  m. Die Fehler sind in Klammern angegeben.<sup>[a]</sup>

Titrationsparameter	1:1	3:1
[L] <sub>t</sub> , mM	1.0705	2.8196
[Gd] <sub>t</sub> , mM	0.9877	1.0490
pH-Bereich	5.97 – 11.19	5.73 – 11.22
Anzahl Messpunkte	90	150
Mischzeit	850 s	1000 s
pK <sub>w</sub> <sup>[b]</sup>	13.78	13.78
σ-Bereiche <sup>[c]</sup>	0.49 – 1.53	0.83 – 1.40
log β <sub>xyz</sub> <sup>[d]</sup>		
log β <sub>110</sub> <sup>[e]</sup>	8.7(1)	
log β <sub>31-4</sub> <sup>[e]</sup>	-8.7(1)	
log β <sub>31-5</sub> <sup>[f]</sup>	-14.9(1)	
log β <sub>31-6</sub> <sup>[f]</sup>	-21.15(3)	
log β <sub>31-7</sub> <sup>[f]</sup>	-31.88(4)	
log β <sub>31-8</sub> <sup>[f]</sup>	-43.14(5)	

[a] Die angegebenen Fehler sind 3 mal größer als die in *Hyperquad* berechneten Standardabweichungen. [b] aus Ref. 13. [c] gibt die untere und obere Grenze der aus *Hyperquad* erhaltenen σ-Werte aus allen Messungen an. [d]  $\beta_{xyz} = [Gd_xL_yH_z] \times [Gd]^x \times [L]^y \times [H]^z$ . [e] diese Konstante wurde aus dem äquimolaren Verhältnis bestimmt. [f] diese Konstante wurde aus den Titrationsen mit Metallüberschuss bestimmt.

Wie aus Tab. 52 zu erkennen ist, bildet der Ligand Py-TACI neben einem mononuklearen 1:1-Komplex auch trinukleare Komplexe. Bei der Komplexbildung von tacI mit Seltenerdmetallen werden ausschließlich trinukleare Komplexe gebildet.<sup>21</sup> Die Bildung einer mononuklearen Spezies konnte nicht beobachtet werden. Im Falle von Py-TACI kann angenommen werden, dass der gebildete 31-6-Komplex ein cage-artiger Komplex mit vergleichbarer Struktur zum entsprechenden trinuklearen tacI-Komplex gebildet wird, in dem eines der koordinierenden Wassermoleküle durch den Pyridinstickstoff der Brücke ersetzt wird (vgl. Abb. 114). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Stabilitätskonstanten des mononuklearen Komplexes (110) sowie des vierfach deprotonierten trinuklearen Komplexes (31-4) eine hohe Standardabweichung besitzen. Aus der Teilchenverteilung in Abb. 115 ist zu erkennen, dass beide Spezies nur zu geringen Anteilen gebildet werden und somit eine exakte Bestimmung der entsprechenden Komplexbildungskonstanten erschwert ist.

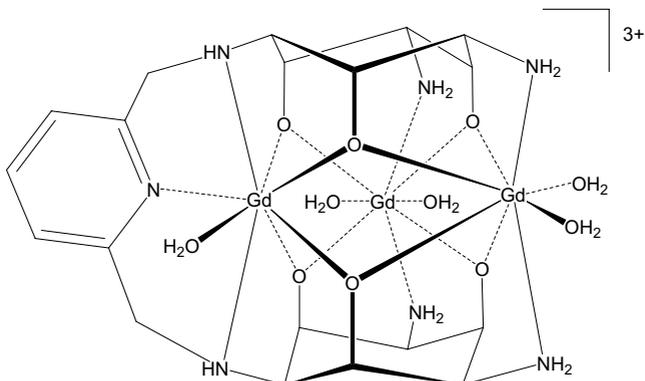


Abb. 114. Hypothetische Struktur des  $[\text{Gd}_3(\text{H}_6\text{Py-TACI})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ -Komplexes (31-6).

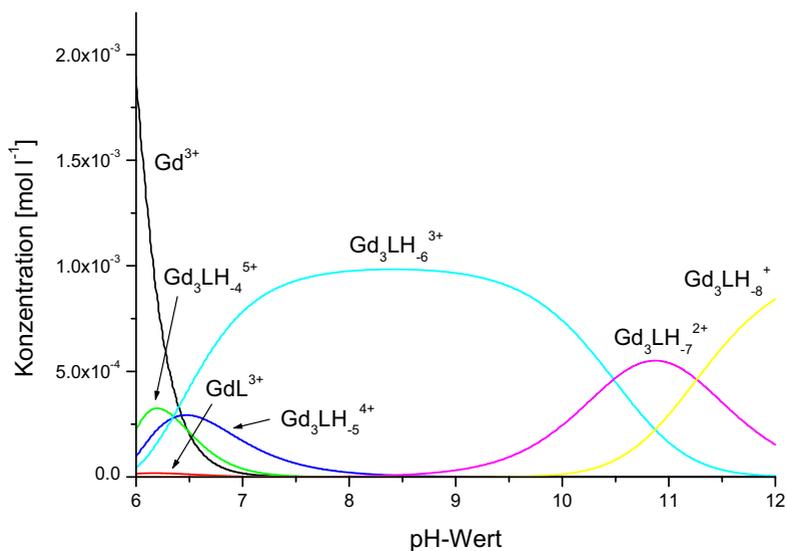


Abb. 115. Teilchenverteilung des  $\text{Gd}^{\text{III}}/\text{Py-TACI}$ -Systems bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 3:1 und einer Ionenstärke von  $\mu = 0.1 \text{ M KCl}$ . Die Teilchenverteilung wurde aus den Konstanten in Tab. 52 für Totkonzentrationen an Metall und Ligand von  $[\text{Gd}]_t = 3 \text{ mM}$  und  $[\text{L}]_t = 1 \text{ mM}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden ausschließlich metallhaltige Spezies aufgetragen.

Die gebildeten Komplexe bei äquimolarer Zusammensetzung bzw. Metallüberschuss sind identisch, so dass hier exemplarisch die Teilchenverteilung des Metall-Ligand-Verhältnisses 3:1 in Abb. 115 dargestellt ist. Eine merkliche Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallkation ist aufgrund der geringen Basizität der Hydroxygruppen des Liganden erst ab einem  $\text{pH} > 6$  zu beobachten. Betrachtet man das System mit Metallüberschuss, so wird dieser mononukleare Komplex zugunsten der trinuklearen Komplexe nur zu einem geringen Anteil gebildet. Bei äquimolarer Zusammensetzung wird der mononukleare 1:1-Komplex dagegen vermehrt gebildet (Maximalkonzentration von  $6.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) und überstreicht den pH-Bereich von  $\text{pH} = 6 - 8.5$ . Die Anwesenheit des Metalls führt zu einer Acidifizierung der Hydroxygruppen, welche unter Bildung der trinuklearen Komplexe deprotoniert werden. Ab  $\text{pH} > 6$  kommt es zu einer merklichen Komplexbildung unter Ausbildung des 31-4- und des 31-5-Komplexes. Das dominierende Teilchen stellt bei beiden Verhältnissen der sechsfach deprotonierte 31-6-Komplex dar, der im pH-Bereich von  $\text{pH} = 7 - 9$  überwiegend gebildet wird. Unter basischen Bedingungen waren bei der Auswertung weitere Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Titrationskurve zu beobachten, welche durch das Einrechnen entsprechender Deprotonierungsprodukte eliminiert werden konnten. Offensichtlich kann der 31-6-Komplex unter stark alkalischen Bedingungen nochmals zu den Hydroxokomplexen 31-7 und 31-8 deprotoniert werden. Geht man davon aus, dass die vorhandenen Hydroxygruppen im 31-6-Komplex bereits deprotoniert sind, dann erfolgt die weitere Deprotonierung an peripheren Wassermolekülen.

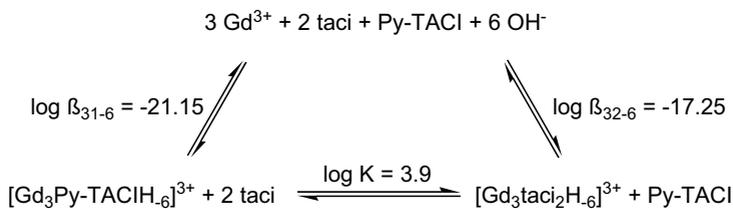


Abb. 116. Vergleich der Komplexstabilität der trinuklearen  $\text{Gd}^{\text{III}}$ -Komplexe von taci und Py-TACI.

Vergleicht man die Stabilitätskonstanten der beiden trinuklearen Komplexe von taci und Py-TACI bei hohen Konzentrationen ( $c = 1 \text{ M}$ ), so besitzt der  $[\text{Gd}_3(\text{taci})_2\text{H}_6]^{3+}$ -Komplex ( $\log \beta_{32-6} = -17.25$ )<sup>21</sup> eine um etwa vier Größenordnungen höhere Stabilität als der entsprechende  $[\text{Gd}_3(\text{Py-TACI})\text{H}_6]^{3+}$ -Komplex ( $\log \beta_{31-6} = -21.25$ ) und das obige Gleichgewicht in Abb. 116 liegt auf der Seite des taci-Komplexes. In stark verdünnten Lösungen kann der  $[\text{Gd}_3(\text{Py-TACI})\text{H}_6]^{3+}$ -Komplex

TACI) $\text{H}_6$ ] $^{3+}$ -Komplex trotz geringer Stabilität jedoch bevorzugt gebildet werden. Um nun Aussagen über die Effektivität des Liganden Py-TACI machen zu können, Gadolinium unter physiologischen Bedingungen zu komplexieren, sind sogenannte pM-Werte für die Beschreibung der Komplexbildung bei vorgegebenen Bedingungen besser geeignet. Möchte man verschiedene Komplexbildner unter physiologischen Bedingungen vergleichen, muss man die Konzentration des freien, unkoordinierten Metallkations in Lösung bei einer bestimmten Metall- und Ligandkonzentration bei  $\text{pH} = 7.4$  berechnen.<sup>112</sup> Diese freie Konzentration wird als pM-Wert angegeben, wobei gilt  $\text{pM} = -\log [\text{M}^{\text{x}}]^{\text{x}+}$ . Der Gebrauch sogenannter pM-Werte für den Vergleich der relativen Effektivität eines Liganden bringt einige Vorteile. Die freie Metallkonzentration wird bei Systemen, in denen z.B. eine Hydrolyse oder eine Dimerisierung stattfindet, entsprechend beeinflusst, wohingegen die eigentliche Komplexbildungskonstante unverändert bleibt. Für die Effektivität eines Liganden gilt: Je größer der pM-Wert, desto effektiver ist der entsprechende Ligand unter den vorgegebenen Bedingungen. In Tab. 53 sind die pM-Werte des Py-TACI Systems im Vergleich zu taci und den zur Zeit verwendeten Kontrastmitteln bei einer totalen Ligandkonzentration von  $10 \mu\text{M}$  und einer totalen Metallkonzentration von  $1 \mu\text{M}$  bei  $\text{pH} = 7.4$  zusammengefasst. Zur Berechnung der pM-Werte wurden alle vorhandenen Komplexe in dem jeweiligen System mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten verwendet. Es ist zu erkennen, dass im Py-TACI System weniger freies  $\text{Gd}^{\text{III}}$  in Lösung vorliegt als im entsprechenden taci System. Folglich wird in stark verdünnten Lösungen die geringere Stabilität des trinuklearen  $[\text{Gd}_3(\text{Py-TACI})\text{H}_6]^{3+}$ -Komplexes im Vergleich zum entsprechenden  $[\text{Gd}_3(\text{taci})_2\text{H}_6]^{3+}$ -Komplex durch den Chelateffekt mehr als kompensiert. Durch die Einführung der Pyridinbrücke konnte die Effektivität der Komplexbildung um 0.57 pM-Einheiten erhöht werden. Im Vergleich zu den zur Zeit verwendeten Komplexen, besitzt der trinukleare Komplex jedoch eine zu geringe Stabilität, um eine Anwendung als Kontrastmittel zu finden.

Tab. 53. pM-Werte ( $= -\log [\text{Gd}^{3+}]$ ) für eine Reihe von Gadoliniumkomplexen bei  $\text{pH} = 7.4$  mit Gesamtkonzentrationen von  $[\text{L}]_{\text{t}} = 10 \mu\text{M}$  und  $[\text{Gd}]_{\text{t}} = 1 \mu\text{M}$ .

Komplex	pM-Wert	Komplex	pM-Wert
$[\text{Gd}_3(\text{H}_6\text{Py-TACI})]^{3+}$	7.26	$[\text{Gd}(\text{dtpa})]^{2-}$	19.80
$[\text{Gd}_3(\text{H}_3\text{taci})_2]^{3+}$	6.69	$[\text{Gd}(\text{dota})]^-$	18.82
		$[\text{Gd}(\text{dtpa-bma})]$	15.84

## Kapitel III: Experimenteller Teil

### 1. Chemikalien

Für die durchgeführten Synthesen wurden handelsübliche Chemikalien in höchst möglicher Reinheit der Firmen Merck AG, Fluka AG, Riedel de Häen und Sigma Aldrich Chem. Co. ohne weitere Reinigung verwendet. Der Ligand taci wurde von der Firma EMS Dottikon unter Anleitung von Prof. Hegetschweiler synthetisiert und von Herrn A. Zschka an der Universität des Saarlandes gereinigt. Der  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]\text{SO}_4$ -Komplex, der Ausgangspunkt aller durchgeführten Synthesen war, wurde ebenfalls von Herrn A. Zschka hergestellt. Das für die Synthese von *N*-[6,8,9-Tris(benzyloxy)-3-oxo-2,4-diazabicyclo[3.3.1]non-7-yl]acetamid (abba) und Urea-tbca (= 7-Amino-6,8,9-tris(benzyloxy)-2,4-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on) verwendete Chloroform, wurde vor jeder Synthese durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid von enthaltenem Ethanol befreit. Das so erhaltene Chloroform kann ca. zwei Wochen unter Lichtausschluss aufbewahrt werden. Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde Kieselgel 60 der Firma Fluka verwendet.

### 2. Analytik

#### 2.1 Elementaranalysen

Die CHN-Analysen wurden von Frau H. Feuerhake mit einem CHN 900 Analysengerät der Firma Leco am Institut für Anorganische Chemie (Herr Prof. Veith) und von Herrn A. Zschka im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik von Herrn Prof. Huber an einem Vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

#### 2.2 NMR

Die NMR-Spektren wurden auf einem DRX Avance 400 MHz NMR Spektrometer der Firma Bruker bei 400.13 MHz für  $^1\text{H}$ - und 100.6 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Messungen und einer Messtemperatur von  $T = 300\text{ K}$  aufgenommen. Die deuterierten Lösemittel und Referenzsubstanzen stammen von den Firmen Cambridge Isotope Laboratories, Armar und Aldrich. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm relativ zu  $[\text{D}_4]\text{Natrium}(\text{trimethylsilyl})\text{propionat}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) oder Tetramethylsilan (organische Lösemittel) ( $\delta = 0\text{ ppm}$ ) angegeben. Die Multiplizitäten werden

folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Zur Einstellung des  $\text{pH}^*$  bei wässrigen Proben wurde eine Metrohm Glaselektrode mit integrierter Ag/AgCl-Referenzelektrode verbunden mit einem Metrohm 713 pH/mV Meter verwendet. Die Glaselektrode wurde vor einer Messung durch eine Dreipunktskalibrierung im wässrigen Medium kalibriert. Die Messung des  $\text{pH}^*$  einer Probe erfolgte in einem Reagenzglas. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt. Der  $\text{pH}^*$  wurde mit entsprechenden Mengen an DCl und NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  eingestellt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration zur Bestimmung der  $\text{p}K_s$ -Werte von Py-TACI wurde mit dem Programm *NMR-Tit* von Herrn Dr. A. Ries ausgewertet.<sup>109</sup>

### 2.3 UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren der farbigen kristallinen Verbindungen wurden mit einem Uvikon 940/941 der Firma Kontron Instruments bei  $T = 25^\circ\text{C}$  in Quarzküvetten von 1 cm Kantenlänge gemessen. Die Konzentration der jeweiligen Proben wurde so gewählt, dass deren Absorption zwischen 0.2 und 2 lag. Bei den spektrophotometrischen Titrationen wurden die Spektren mit einem TIDAS UV-NIR/100-1 Diodenarray Spektrometer der Firma J&M, an welchem eine Tauchsonde (Strahlengang: 1 cm) der Firma HELIMA angeschlossen war, akkumuliert.

### 2.4 Cyclovoltammetrische Bestimmungen

Die Cyclovoltammogramme in dieser Arbeit wurden an einem Zellstand BAS C2 mit einem BAS 100/BW 2 Ver. 2 Potentiostaten unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode, deren Potential gegen Kaliumhexacyanoferrat separat bestimmt wurde. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Arbeitselektroden wurden entweder eine Platin- oder eine Goldelektrode verwendet. Für die Untersuchung des  $\text{Co}^{\text{III}}$ /Bis-TACI-Systems wurden die Probelösungen aus dem Salz des  $[\text{Co}(\text{Bis-TACI})]^{3+}$ -Komplexes, der nach der in Kapitel III Abschnitt 4.10 beschriebenen Methode dargestellt wurde, angesetzt. Für die Bestimmungen des  $\text{Ni}^{\text{II}}$ /Bis-TACI-Systems wurde die kristalline Verbindung benutzt. Die Manganlösungen wurden in situ mit einem Mangan(II)salz und dem Hexachloridsalz von Bis-TACI angesetzt. Anschließend wurde der pH mit 0.5 M KOH auf  $\text{pH} = 12$  eingestellt. Alle Probelösungen hatten eine Konzentration von 1 mM und eine Leitelektrolytkonzentration von 0.1 M KCl.

## 2.5 IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden auf einem Vektor 22 MIR mit einer ATR-Einheit der Firma Bruker aufgenommen. Die Signallagen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

## 2.6 Stamm- und Titrationslösungen

Die zu titrierenden Liganden Bis- und Py-TACI wurden in Form der Hydrochloridsalze mit bidestilliertem,  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser angesetzt und der Gehalt der Lösungen durch Titration mit standardisierter 0.1 M KOH der Firma Merck bestimmt. Die Stammlösung von  $\text{Cd}^{\text{II}}$  wurde ebenfalls von der Firma Merck bezogen und ohne weitere Gehaltsbestimmung eingesetzt. Die  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Stammlösung wurde aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  angesetzt und deren Gehalt durch komplexometrische Titration wie in der Literatur beschrieben bestimmt.<sup>113</sup> Die  $\text{Gd}^{\text{III}}$ -Stammlösung wurde aus festem  $\text{GdCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  unter Zugabe von standardisierter HCl in bidestilliertem Wasser angesetzt und deren Gehalt mittels komplexometrischer Titration und ICP-OES an einem Optical Emission Spectrometer Optima 2000 DV der Firma Perkin Elmar bestimmt. Bei den  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Titrationen wurde festes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  verwendet.

## 2.7 Kristallstrukturbestimmungen

Die Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. V. Huch am Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes (Arbeitskreis Prof. Veith) durchgeführt. Die Berechnung der Datensätze erfolgte durch Herrn Dr. S. Stucky und Herrn Dipl. Chem. T. Riebold unter Verwendung der Programme SHELXS97<sup>114</sup> und SHELXL97<sup>115</sup>.

## 2.8 Potentiometrische Titrationsen

Die Titrationslösungen wurden mit bidestilliertem,  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser angesetzt. Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit einer Einstabmesskette der Firma Metrohm (Glaselektrode) mit interner Ag/AgCl-Referenzelektrode, welche an ein Metrohm 713 pH-Meter angeschlossen wurde, durchgeführt. Zu den Bestimmungen wurden 50 ml der zu untersuchenden Lösung in einem doppelwandigen, thermostatisierten Glasgefäß ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit Säure (HCl,  $\text{HNO}_3$ ) oder Base (KOH) angemessener Konzentration (0.1 M, 1 M) unter Verwendung einer vollautomatischen Kolbenbürette Dosimat 665 der Firma Metrohm titriert. Die Ionenstärke der Lösungen wurden bei Titrationsen im Konzentrationsbereich an Metall und Ligand von  $[\text{M}]_{\text{t}} = [\text{L}]_{\text{t}} = 1$

mm mit KCl auf 0.1 M und für Titrationskonzentrationen im Konzentrationsbereich von 10 mM auf 1 M durch die Zugabe entsprechender Mengen an KCl bzw. KNO<sub>3</sub> eingestellt. Der benötigte Stickstoff wurde zur Sättigung zuvor durch eine Waschflasche mit gleichem Inertmedium des entsprechenden Systems geleitet. Vor und nach jeder Messung erfolgte eine Kalibrierung der verwendeten Glaselektrode durch Titration einer 2 mM HCl oder HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 0.1 M KOH. Die Auswertung der Kalibrierung erfolgte mit dem Programm *Titkurve*<sup>60</sup>, mit dem das Standardpotential der Elektrode E<sup>0</sup> sowie der pK<sub>w</sub>-Wert bestimmt werden konnte. Für die automatisierte Aufnahme der Daten und die Steuerung der Titrationskonzentrationen wurde das Programm *Messlabor* verwendet.<sup>59</sup>

## 2.9 Gleichgewichtskonstanten

Die Berechnung der Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten erfolgte mit dem Programm *Hyperquad2000*.<sup>61</sup> Alle in dieser Arbeit angegebenen Konstanten sind Konzentrationskonstanten und der pH-Wert ist definiert als  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ . Das zur Auswertung benötigte Standardpotential E<sup>0</sup> wurde aus den jeweiligen Kalibriertitrationskonzentrationen vor und nach jeder Titration als Mittelwerte berechnet und in *Hyperquad* vorgegeben. Die Berechnung der Protonierungskonstanten erfolgte bei einem konstant vorgegebenen pK<sub>w</sub>-Wert aus der Literatur.<sup>13</sup> Die Totkonzentrationen an Ligand und Protonen wurden ebenfalls konstant gesetzt. Bei der Berechnung der Komplexbildungsgleichgewichte wurde zusätzlich die Metallkonzentration konstant gehalten. Die exakte Beschreibung des Verfahrens zur Auswertung der potentiometrischen Daten erfolgt in Kapitel II Abschnitt 2. Die Auswertung der spektrophotometrischen Titrationskonzentrationen erfolgte mit dem Programm *SPECFIT*.<sup>80</sup> Das UV/Vis-Spektrum von Cu<sup>II</sup> wurde separat bestimmt und in den Auswertungen der Komplexbildungsgleichgewichte als konstant vorgegeben. Die Liganden und ihre Protonierungsprodukte wurden bei den Auswertungen als farblos betrachtet. Die berechneten Teilchenverteilungen wurden mit dem Programm *Hyss* unter Zuhilfenahme der bestimmten Komplexe und deren entsprechenden Stabilitätskonstanten erstellt.<sup>62</sup>

## 2.10 Molecular Mechanics Berechnungen

Für die Berechnung der theoretischen Strukturen wurde das Programm *MOMEC97* verwendet.<sup>107</sup> Eine Validierung des Kraftfeldes für Co<sup>III</sup>-Hexaaminkomplexe ist in Ref. 105 angegeben.

### 3. Allgemeine Arbeitsvorschriften: Konditionierung der Austauscherharze

Als Ionenaustauscherharze wurden DOWEX 2X8-200 (Anionenaustauscherharz) und DOWEX 50 WX2 (Kationenaustauscherharz) der Firmen Fluka und Sigma Aldrich verwendet. Vor dem erstmaligen Gebrauch wurde das Kationenaustauscherharz 24 h in Wasser gequellert und dann mit 6 M HCl eluiert, um herstellungsbedingte Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde das Harz gründlich mit Wasser gespült bis das Eluat neutral reagierte. Das Anionenaustauscherharz wurde analog 24 h in Wasser gequellert, mit 1 M NaOH eluiert und ebenfalls mit destilliertem Wasser neutral gespült.

#### 3.1 Kationentauscher

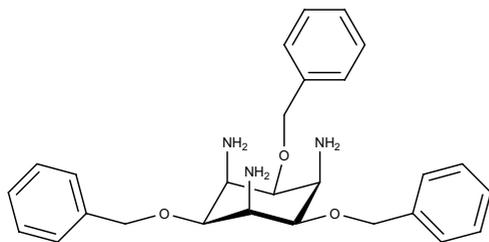
100 g Kationenaustauscherharz DOWEX 50 WX2 wurden nach vorangehendem Quellen über Nacht in 500 ml Wasser in eine Chromatographiesäule gefüllt. Dann wurde mit 0.5 l Wasser und 0.5 l 6 M HCl eluiert und anschließend die Säule bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült. Nach Verwendung der Säule wurde mit 1.0 l 6 M HCl eluiert und darauffolgend bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült.

#### 3.2 Anionentauscher

100 g Anionenaustauscherharz DOWEX 2X8 wurden nach vorangehendem Quellen über Nacht in 500 ml Wasser in eine Chromatographiesäule gefüllt. Die Säule wurde dann mit 0.5 l Wasser und 1.0 l 1 M NaOH eluiert und anschließend bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült. Nach Verwendung wurde die Säule mit 1.0 l 0.5 M HCl in die Cl<sup>-</sup>-Form überführt. Anschließend wurde mit 1 l Wasser und 1.0 l 1 M NaOH eluiert bis das Eluat mit salpetersaurer Silbernitratlösung keine Fällung von AgCl mehr ergab. Die Säule wurde danach mit Wasser wieder neutral gespült.

## 4. Synthesevorschriften

### 4.1 Synthese von tbca



5 g (8.603 mmol) fein verteiltes  $[\text{Ni}(\text{taci})_2]\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml DMF suspendiert und anschließend 11.8 g (0.295 mol) fein verteiltes NaOH und 35 ml (0.295 mol) Benzylbromid zugegeben. Die rosafarbene Suspension wird 24 h bei

RT gerührt. Nach erfolgter Umsetzung wird der Überschuss an Benzylbromid durch die Zugabe von 10 ml konzentriertem Ammoniak zerstört und die Suspension weitere 30 min gerührt. Durch die Zugabe eines Überschusses an Wasser (1.5 l) wird das Rohprodukt gefällt und zur vollständigen Niederschlagsbildung 10 h bei 0°C aufbewahrt. Der rosafarbene Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend in 300-400 ml Ethanol vollständig gelöst (eventuelles Erwärmen erforderlich). Durch die Zugabe von konzentrierter HCl (ca. 100 ml) wird der Ligand vom Metall befreit. Es erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von rosa über blau und grün bis hin zu gelb. In Abhängigkeit der Temperatur der Lösung erfolgt eine Niederschlagsbildung eines weißen Feststoffs. Zur vollständigen Niederschlagsbildung wird die Lösung 24 h bei 0°C aufbewahrt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und über einen Faltenfilter in 150 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 10 ml 40%iger Natronlauge entsteht ein voluminöser weißer Niederschlag, der durch dreimaliges Ausschütteln mit je 100 ml Chloroform extrahiert wird. Die organische Phase wird am RV bis zur Trockne eingengt und der weiße Feststoff anschließend 24 h am HV getrocknet. Man erhält das Produkt als weißen analysenreinen Feststoff.

Ausbeute: 3.54 g (7.91 mmol, 92%)

## Charakterisierung

Elementaranalyse für tbca = C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (M = 447.58 g/mol):

	C	H	N
berechnet	72.46	7.43	9.39
gefunden	72.10	7.37	9.27

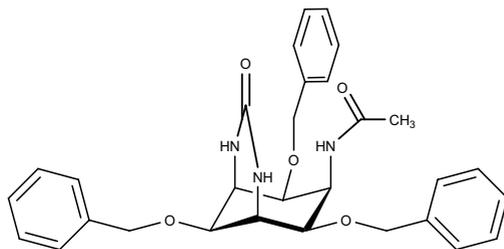
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.92 (s, 6 H), 3.19 (t, *J* = 3.89 Hz, 3 H), 3.77 (t, *J* = 3.77 Hz, 3 H), 4.67 (s, 6 H), 7.37 (m, 15 H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 51.8, 70.3, 75.1, 127.7, 127.8, 128.4, 137.8 ppm.

IR: 608, 641, 697, 734, 910, 1029, 1070, 1209, 1286, 1391, 1453, 1495, 1585, 2873, 3027, 3386 cm<sup>-1</sup>.

Durch Lösen von 50 mg tbca in 1 ml Ethanol und Überschichten der Lösung mit Wasser konnten nach einigen Tagen bei Aufbewahrung bei T = 0 °C Einkristalle der Zusammensetzung tbca · 3 H<sub>2</sub>O erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

## 4.2 Synthese von abba



9 g (0.02 mol) tbca werden in 120 ml Chloroform\* unter Stickstoffatmosphäre gelöst und anschließend 3.36 g (0.02 mol) 1,1'-Carbonyl-diimidazol in 50 ml Chloroform zugegeben. Nach 30 min Rühren bei RT wird die

\* Chloroform ist üblicherweise mit 1% Ethanol stabilisiert. Dieses muss durch Elution über basischem Alox (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entfernt werden. Das gesülte Chloroform ist unter Lichtausschluss ca. 2 Wochen stabil.

Lösung mit 5.82 ml (0.03 mol) Acetanhydrid versetzt und für weitere 2 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösemittel am RV entfernt und der Rückstand in 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird jeweils zweimal mit 100ml 1 M NaOH und 1 M HCl gewaschen, am RV bis zur Trockne eingeeengt und anschließend 24 h am HV getrocknet. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan gelöst. Das Produkt ist in der organischen Phase löslich; eventuelle Verunreinigungen lösen sich nicht, so dass man hier gegebenenfalls eine Suspension erhält. Die Lösung/Suspension wird im Anschluß mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel Ethylacetat/Methanol 8:1) gereinigt. Die organische Phase wird am RV bis zur Trockne eingeeengt und anschließend im HV 24 h getrocknet. Man erhält ein voluminöses, weißes Pulver.

Ausbeute: 9.85 g (0.019 mol, 95%)

### Charakterisierung

Elementaranalyse für abba =  $C_{30}H_{33}N_3O_5$  (M = 515.62 g/mol):

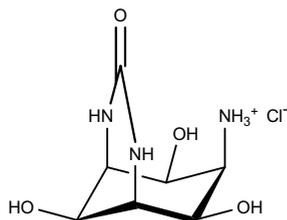
	C	H	N
berechnet	69.88	6.45	8.15
gefunden	68.94	6.48	7.74

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.96$  (s, 3 H), 3.29 (m, 3 H), 3.76 (s, 2 H), 4.42 (d,  $J = 11.9$  Hz, 2 H), 4.46 (s, 2 H), 4.68 (d,  $J = 11.9$  Hz, 2 H), 5.15 (m, 1 H), 5.97 (d,  $J = 9.6$  Hz, NH), 6.62 (s, 2 H), 7.21-7.34 (m, 15 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 23.5, 45.0, 52.9, 65.5, 70.0, 70.9, 74.6, 127.7, 127.8, 128.2, 128.0, 128.2, 128.6, 128.7, 136.5, 137.1, 156.4, 171.7$  ppm.

IR: 601, 696, 869, 912, 1025, 1074, 1228, 1276, 1312, 1360, 1453, 1495, 1667, 2358, 2866, 3061, 3325, 3447  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.3 Synthese von abba



bis schwach gelblichen Feststoffs.

10 g (0.019 mol) abba werden in 500 ml 6 M Salzsäure gelöst und 3 h unter Rückfluss erwärmt. Die Lösung wird am RV auf 100 ml eingeengt und auf RT Abkühlen gelassen. Im Anschluß wird die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen und dann am RV bis zur Trockne eingeengt. Nach Trocknen für 48 h am HV erhält man das Produkt als Hydrochloridsalz in Form eines weißen

Ausbeute: 5.24 g (0.019 mol, 98%)

## Charakterisierung

Elementaranalyse für abba · HCl · 2 H<sub>2</sub>O = C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: (M = 275.69 g/mol):

	C	H	N
berechnet	30.50	6.58	15.24
gefunden	30.45	5.73	15.24

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* < 2): δ = 3.73 (m, 2 H), 3.81 (t, J = 5.9 Hz, 1H), 3.93 (t, J = 2.4 Hz, 1 H), 4.10 (dd, J = 2.6, 5.9 Hz, 2 H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* < 2): δ = 55.1, 58.4, 62.1, 71.6, 160.1 ppm.

IR: 709, 752, 823, 859, 926, 969, 996, 1027, 1052, 1071, 1111, 1155, 1199, 1265, 1299, 1326, 1371, 1474, 1562, 2904, 3158 cm<sup>-1</sup>.

Das freie Amin kann durch Anionenaustauscherchromatographie an DOWEX 2X8 (OH<sup>-</sup> Form) in quantitativen Ausbeuten dargestellt werden. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 4.03 g (0.019 mol, 99%)

### Charakterisierung

Elementaranalyse für  $\text{ahba} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ : ( $M = 212.21 \text{ g/mol}$ ):

	C	H	N
berechnet	39.62	6.65	19.80
gefunden	40.37	6.65	19.82

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* > 12):  $\delta = 3.38$  (t,  $J = 5.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 3.61 (s, 2 H), 3.78 (dd,  $J = 1.8, 5.5 \text{ Hz}$ , 2 H), 3.88 (m, 1 H) ppm.

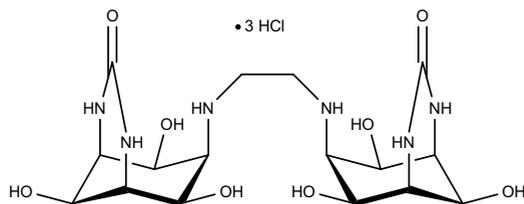
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* > 12):  $\delta = 55.1, 58.4, 62.1, 71.7, 160.1 \text{ ppm}$ .

IR: 607, 691, 759, 825, 856, 976, 995, 1038, 1053, 1075, 1167, 1188, 1227, 1282, 1328, 1401, 1505, 1642, 3264, 3322 cm<sup>-1</sup>.

### Regeneration von ahba

Nicht umgesetztes ahba aus der Synthese von tbn kann durch Kationenaustauscherchromatographie an DOWEX 50WX2 regeneriert werden. Dazu löst man ahba (z.B. 1 g) in Wasser und stellt mit 1 M HCl einen pH = 1 ein und gibt die Lösung im Anschluß auf die Kationenaustauschersäule, welche mit 500 ml Wasser, 500 ml 0.2 M HCl und 0.5 M HCl eluiert wird. Die letzte Fraktion wird am RV zur Trockne eingengt und man erhält ahba in Form des Hydrochloridsalzes, welches für weitere Synthesen analog der oben aufgeführten Vorschrift an einem Anionenaustauscher deprotoniert werden kann.

## 4.4 Synthese von tbn



1 g (4.71 mmol) ahba · 0.5 H<sub>2</sub>O wird bei RT in 10 ml Wasser suspendiert und anschließend 290  $\mu$ l (357 mg, 2.46 mmol) einer 40% Glyoxal-Lösung zugegeben. Die weiße Suspension wird 6 h bei RT gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer färbt sich die wässrige Phase gelb. Nach der Umsetzung wird die gelbliche, wässrige Phase von nicht umgesetztem ahba abfiltriert und vorsichtig mit 1 g (0.025 mol) Natriumborhydrid versetzt, wobei sich die Lösung entfärbt. Es wird für weitere 2 h gerührt und danach der pH mit 1 M HCl auf pH = 1 eingestellt. Die angesäuerte Lösung wird bis zur Trockne eingedunstet, in wenigen Millilitern 0.5 M HCl aufgenommen und im Anschluß auf eine Kationenaustauschersäule DOWEX 50WX2 gegeben. Die Säule wird nacheinander mit 500 ml Wasser, 500 ml 0.5 M HCl und 1.0 l 1 M HCl eluiert. Die 1 M Fraktion wird am RV zur Trockne eingedunstet. Nach Trocknen für 24 h am HV erhält man das weiße bis leicht gelbliche Trichloridsalz in Form eines Feststoff.

Ausbeute: 1.01 g (1.598 mmol, 34%)

## Charakterisierung

Elementaranalyse für tbn · 3 HCl · 5 H<sub>2</sub>O = C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub> · 5 H<sub>2</sub>O: (M = 631.90 g/mol):

	C	H	N
berechnet	30.41	6.54	13.30
gefunden	30.38	6.56	13.69

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* < 2):  $\delta$  = 3.59 (s, 4 H), 3.74 (t,  $J$  = 2 Hz, 4 H), 3.93 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 2 H), 3.96 (t,  $J$  = 5.9 Hz, 2 H), 4.21 (dd,  $J$  = 2.6, 5.8 Hz, 4 H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* < 2):  $\delta$  = 48.6, 57.9, 61.3, 62.3, 69.0, 159.6 ppm.

IR: 583, 884, 909, 1053, 1177, 1393, 1506, 1644, 3192  $\text{cm}^{-1}$ .

Das freie Amin kann durch Anionenaustauscherchromatographie an DOWEX 2X8 ( $\text{OH}^-$  form) in quantitativen Ausbeuten dargestellt werden. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 0.39 g (1.598 mmol, 99%)

### Charakterisierung

Elementaranalyse für  $\text{ttbn} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_8 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ : ( $M = 486.48 \text{ g/mol}$ ):

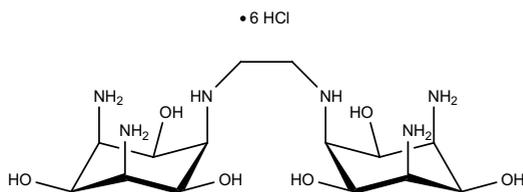
	C	H	N
berechnet	39.50	7.04	17.28
gefunden	40.04	6.97	17.34

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* > 12$ ):  $\delta = 2.71$  (s, 4 H), 3.12 (t,  $J = 5.8 \text{ Hz}$ , 2 H), 3.58 (s, 4 H), 3.81 (m, 4 H), 3.85 (m, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* > 12$ ):  $\delta = 54.6, 58.4, 62.1, 62.4, 71.8, 159.8$  ppm.

IR: 873, 1044, 1219, 1338, 1397, 1508, 1636, 1716, 2858, 3246, 3735  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.5 Synthese von Bis-TACI



3 g (6.167 mmol) ttbn · 3 H<sub>2</sub>O  
und 8 g (0.2 mol) NaOH werden  
in 50 ml eines  
Ethylenglykol/Wasser-Gemisches  
(2:1) gelöst und im Anschluss ca.  
3 h unter Rückfluss erhitzt. Mit

fortschreitender Reaktionsdauer beobachtet man eine Farbvertiefung der schwach gelblichen Lösung zu braun. Die Reaktion sollte spätestens bei einer deutlichen Braunfärbung beendet werden. Das Reaktionsgemisch wird auf RT gebracht und mit 1 M HCl ein pH = 1 eingestellt. Beim Abkühlen und Ansäuern der Lösung erfolgt eine weitere Farbintensivierung bis hin zu einer tiefschwarzen Lösung. Diese wird am RV eingeeengt und anschließend auf eine Kationenaustauscherchromatographie an DOWEX 50WX2 gegeben. Man eluiert die Säule nacheinander mit je 1.0 l Wasser, 0.5 M HCl, 1 M HCl und 3 M HCl. Die letzte Fraktion wird am RV bis zur Trockne eingeeengt. Man erhält ein gelbliches Harz, welches in 20 ml 1 M HCl gelöst und anschließend mit 200 ml Methanol versetzt wird. Man erhält das Produkt als weißen bis leicht gelblichen Niederschlag in der Form des Hexachloridsalzes. Bei starken Verunreinigungen muss das Produkt mehrmals gefällt werden. Nach erfolgter Filtration wird das Produkt 24 h am HV getrocknet. Man erhält das Produkt in Form eines weißen bis schwach gelblichen Feststoffs.

Ausbeute: 2.89 g (4.305 mmol, 70%)

## Charakterisierung

Elementaranalyse für Bis-TACI·6HCl·4H<sub>2</sub>O = C<sub>14</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> · 4 H<sub>2</sub>O: (M = 671.28 g/mol):

	C	H	N
berechnet	25.05	6.91	12.52
gefunden	25.22	6.89	12.47

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* < 2$ ):  $\delta = 2.75$  (t,  $J = 3.1$  Hz, 4 H), 3.79 (s, 4 H), 3.88 (t,  $J = 3.2$  Hz, 2 H), 4.47 (t,  $J = 2.7$  Hz, 2 H), 4.61 (t,  $J = 2.8$  Hz, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* < 2$ ):  $\delta = 43.6, 53.3, 60.5, 67.3, 68.7$  ppm.

IR: 568, 645, 763, 848, 896, 948, 1037, 1114, 1139, 1285, 1361, 1422, 1480, 1568, 2838  $\text{cm}^{-1}$ .

Das freie Amin kann durch Anionenaustauscherchromatographie an DOWEX 2X8 (OH<sup>-</sup> Form) in quantitativen Ausbeuten dargestellt werden. Man erhält das Produkt in Form eines weißen Feststoffs.

Ausbeute: 2.10 g (4.305 mmol, 99%)

### Charakterisierung

Elementaranalyse für Bis-TACl · 6 H<sub>2</sub>O = C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O: (M = 488.54 g/mol):

	C	H	N
berechnet	34.42	9.08	17.20
gefunden	34.32	8.25	17.22

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* > 12$ ):  $\delta = 2.60$  (t,  $J = 2.6$  Hz, 2 H), 2.68 (t,  $J = 2.4$  Hz, 4 H), 2.84 (s, 4 H), 3.84 (s, 2 H), 4.03 (s, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* > 12$ ):  $\delta = 47.5, 55.8, 61.5, 76.3, 79.9$  ppm.

IR: 770, 798, 888, 916, 951, 996, 1074, 1091, 1127, 1166, 1250, 1353, 1446, 1571, 1669, 2699, 2894, 3071, 3344, 3447  $\text{cm}^{-1}$ .

Einkristalle konnten durch Lösen von Bis-TACI · 6 HCl · 4 H<sub>2</sub>O (40 mg, 0.082 mmol) in 1 ml 3 M HCl und der Zugabe äquimolarer Mengen an Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O erhalten werden. Die Lösung wurde mehrere Tage bei T = 0°C aufbewahrt. Man erhielt farblose Nadeln der Zusammensetzung [H<sub>6</sub>Na<sub>0,5</sub>Bis-TACI](BiCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>0,5</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

### Charakterisierung

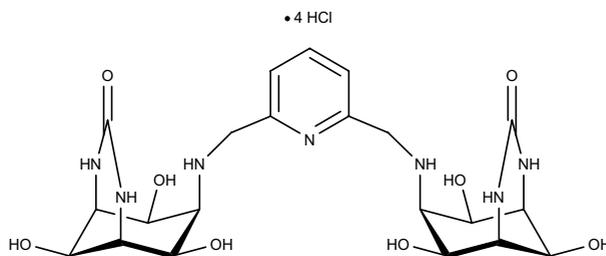
Elementaranalyse für [H<sub>6</sub>Na<sub>0,5</sub>Bis-TACI](BiCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>0,5</sub> · 4 H<sub>2</sub>O = C<sub>14</sub>H<sub>46</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>12,50</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>0,5</sub>O<sub>10</sub>:  
(M = 1331.17 g/mol):

	C	H	N
berechnet	12.63	3.48	6.31
gefunden	12.79	3.79	6.20

ICP-OES-Bestimmung des Na- und Bismutverhältnisses von [H<sub>6</sub>Na<sub>0,5</sub>Bis-TACI](BiCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>0,5</sub> · 4 H<sub>2</sub>O:

	Na	Bi
theoretisch	1	4.00
gefunden	1	3.83

### 4.6 Synthese von Py-AHBA



2.256 g (0.01 mol) ahba · 0.5 H<sub>2</sub>O werden unter Erwärmen in 50 ml Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung mit 6 M HCl (ca. 1-2 ml) auf pH = 7 eingestellt. Nach

dem vollständigen Auflösen des ahbas wird die Lösung bei RT gehalten. Zu dieser Lösung werden 0.280 g (4.456 mmol) NaBH<sub>3</sub>CN gegeben. Anschließend werden 0.5 g (3.70 mmol)

Pyridin-2,6-dicarboxaldehyd in 15 ml Methanol gelöst und innerhalb von 30 min zur wässrigen Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 24 h bei RT gerührt. Nach erfolgter Umsetzung wird das überschüssige Natriumcyanoborhydrid vorsichtig durch die Zugabe von 1 M HCl zerstört (Vorsicht: HCN-Entwicklung!!). Wenn keine weitere Gasentwicklung bei der Zugabe von Salzsäure mehr zu beobachten ist, stellt man mit 1 M HCl einen pH = 1 ein und gibt das Reaktionsgemisch auf eine Kationenaustauschersäule (DOWEX 50WX2). Man eluiert nacheinander mit je 1.0 l Wasser, 0.5 M HCl, 1 M HCl und mit 1.5 l 3 M HCl. Die letzte Fraktion wird am RV bis zur Trockne eingeeengt und 24 h am HV getrocknet. Man erhält das Produkt in Form eines weißen bis schwach gelblichen Pulvers.

Ausbeute: 1.99 g (2.960 mmol, 80%)

### Charakterisierung

Elementaranalyse für Py-AHBA · 4HCl · H<sub>2</sub>O = C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub> · H<sub>2</sub>O: (M = 673.38 g/mol):

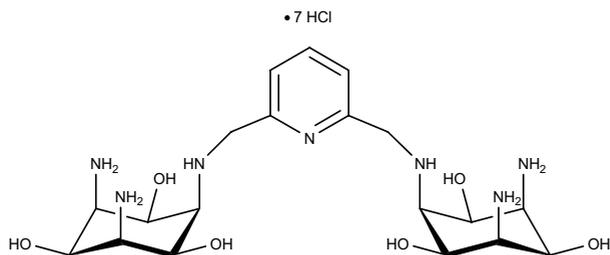
	C	H	N
berechnet	37.46	5.54	14.56
gefunden	38.17	5.92	14.58

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* > 12): δ = 3.13 (t, J = 5.73 Hz, 2 H), 3.41 (s, 4 H), 3.64 (s, 2 H), 3.75 (m, 4 H), 3.97 (s, 4 H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, TMPS, pH\* > 12): δ = 59.1, 60.7, 62.8, 63.8, 72.6, 124.4, 141.4, 160.3, 161.7 ppm.

IR: 900, 1018, 1110, 1487, 1592, 2358, 2830 cm<sup>-1</sup>.

## 4.7 Synthese von Py-TACI



1 g (1.485 mmol) Py-AHBA · 4HCl · H<sub>2</sub>O und 8 g (0.2 mol) NaOH werden in 50 ml eines Ethylenglykol / Wasser-Gemisches (2:1) gelöst und im Anschluss ca. 12

h unter Rückfluss erhitzt. Analog zur Schutzgruppenabspaltung von Bis-TACI beobachtet man mit fortschreitender Reaktionsdauer eine Farbvertiefung der schwach gelblichen Lösung zu dunkelgelb bis braun. Die Reaktion sollte spätestens bei einer deutlichen Braunfärbung beendet werden. Das Reaktionsgemisch wird auf RT gebracht und mit 1 M HCl ein pH = 1 eingestellt. Beim Abkühlen und Ansäuern der Lösung erfolgt eine weitere Farbintensivierung bis hin zu einer dunkelbraunen bis schwarzen Lösung, welche durch Kationenaustauscherchromatographie an DOWEX 50WX2 aufgereinigt wird. Man eluiert die Säule nacheinander mit je 1.0 l Wasser, 0.5 M HCl, 1 M HCl, 3 M HCl und letztlich mit 6 M HCl. Die letzte Fraktion wird am RV bis zur Trockne eingengt. Man erhält ein gelbliches Harz, welches in 20 ml 6 M HCl gelöst wird. Diese Lösung wird anschließend in 250 ml Ethanol gegeben, wobei ein weißer, voluminöser Niederschlag entsteht. Zur vollständigen Fällung wird das Gemisch 24 h bei T = 0°C aufbewahrt, das Produkt anschließend abfiltriert und 24 h am HV getrocknet. Bei starken Verunreinigungen muss das Produkt wiederholt aufgelöst und gefällt werden. Man erhält ein weißes bis leicht gelbliches, hygroskopisches Pulver des Heptachloridsalzes von Py-TACI.

Ausbeute: 0.82 g (1.390 mmol, 70%)

## Charakterisierung

Elementaranalyse für Py-TACI·7HCl·4H<sub>2</sub>O = C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>7</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O: (M = 784.82 g/mol):

	C	H	N
berechnet	29.08	6.42	12.49
gefunden	29.55	6.51	12.54

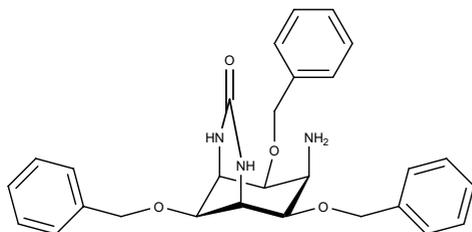
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{TMPS}$ ,  $\text{pH}^* = 9.21$ ):  $\delta = 2.82$  (s, 2 H), 2.91 (s, 4 H), 3.95 (s, 2 H), 4.02 (s, 4 H), 4.13 (s, 4 H), 7.44 (d,  $J = 7.69$  Hz, 2 H), 7.88 (t,  $J = 7.65$  Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{TMPS}$ ,  $\text{pH}^* = 9.21$ ):  $\delta = 52.7, 54.5, 59.9, 72.8, 75.5, 124.5, 141.7, 160.5$  ppm.

IR: 898, 1014, 1110, 1488, 1575, 2360, 2829  $\text{cm}^{-1}$ .

Durch Lösen von 50 mg  $\text{Py-TACl} \cdot 7 \text{HCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 1 ml konzentrierter Perchlorsäure konnten bei Aufbewahrung der Lösung bei  $T = 0$  °C nach einigen Tagen Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

#### 4.8 Synthese von Urea-tbca



4.50 g (0.010 mol) tbca werden in 60 ml Chloroform\* unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend werden 1.680 g (0.010 mol) 1,1'-Carbonyl-diimidazol in 60 ml Chloroform\* zugegeben. Die Lösung wird bei RT gerührt und nach 30 min

wird die Reaktion durch die Zugabe von 60 ml Wasser gestoppt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase noch zweimal mit je 100 ml Wasser und anschließend mit 50 ml 0.1 M KOH gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und darauffolgend am RV bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wird 24 h am HV getrocknet. Wenn nötig kann das Produkt chromatographisch an Kieselgel mit einem Ethylacetat/Methanol-Gemisch (8:1) als Laufmittel gereinigt werden. Man erhält das Produkt als einen schwach gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 4.73 g (0.010 mol, 99%)

\* Chloroform ist üblicherweise mit 1% Ethanol stabilisiert. Dieses muss durch Elution über basischem Alox ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entfernt werden. Dieses Chloroform kann unter Lichtausschluss ca. 2 Wochen aufbewahrt werden.

## Charakterisierung

Elementaranalyse für Urea-tbca =  $C_{28}H_{31}N_3O_4$ : ( $M = 473.58$  g/mol):

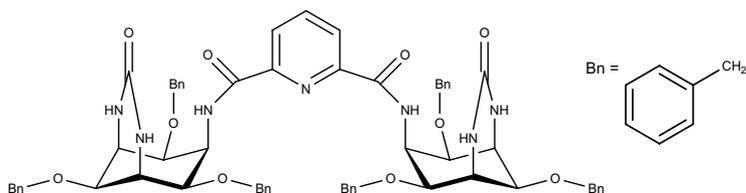
	C	H	N
berechnet	71.02	6.60	8.87
gefunden	70.74	6.69	8.49

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, TMS):  $\delta = 3.38$  (s, 2 H), 3.42 (s, 1 H), 3.78 (s, 3 H), 4.50 – 4.63 (m, 6 H), 6.55 (s, 2 H), 7.21 – 7.41 (m, 15 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, TMS):  $\delta = 48.7, 50.8, 66.7, 68.9, 69.4, 75.9, 127.4, 127.5, 127.7, 128.1, 138.2, 138.3, 155.2$  ppm.

IR: 618, 668, 695, 734, 1026, 1071, 1207, 1358, 1453, 1496, 1652, 2870, 3028  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.9 Synthese von Pyridin-tbca



3.00 g (6.335 mmol) Urea-tbca werden zusammen mit 900  $\mu\text{l}$  (6.5 mmol) Triethylamin unter Stickstoffatmosphäre in 50 ml absolutem Chloroform vorgelegt. Bei RT wird zu dieser gelblichen Lösung 0.67 g (3.308 mmol) Pyridin-2,6-dicarbonylchlorid in 25 ml absolutem Chloroform langsam hinzugegeben. Im Anschluß wird die Lösung 90 min gerührt, wobei mit fortschreitender Reaktionsdauer eine Farbintensivierung zu beobachten ist. Nach erfolgter Umsetzung wird die Reaktion durch die Zugabe von 50 ml Wasser beendet. Die wässrige Phase wird verworfen und die organische Phase solange mit Wasser extrahiert, bis der pH-Wert der wässrigen Phase im neutralen pH-Bereich liegt. Die abgetrennte organische Phase wird über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am RV vom Lösemittel befreit. Der gelbe Feststoff wird 24 h am HV getrocknet. Das Produkt wird dann in Dichlormethan

aufgenommen und chromatographisch mit einem Ethylacetat/Hexan-Gemisch (3:1) an Kieselgel gereinigt. Man erhält das Produkt in Form eines weißen, analysenreinen Feststoff.

Ausbeute: 2.92 g (2.713 mmol, 82%)

### Charakterisierung

Elementaranalyse für Pyridin-tbca =  $C_{63}H_{63}N_7O_{10} \cdot \frac{1}{2} H_2O$ : ( $M = 1087.25$  g/mol):

	C	H	N
berechnet	69.60	5.93	9.02
gefunden	69.41	6.06	8.68

$^1H$ -NMR ( $d_6$ -DMSO, TMS):  $\delta = 3.59$  (s, 2 H), 3.65 (d,  $J = 4.97$  Hz, 2 H), 3.85 (s, 4H), 4.53-4.68 (m, 12 H), 5.47 (m, 2 H), 7.13-7.36 (m, 30 H), 7.75 (d,  $J = 10.11$  Hz, 2 RNHCO), 8.07 (t,  $J = 7.79$  Hz, 1 H), 8.31 (d,  $J = 7.58$  Hz, 2H) ppm.

$^{13}C$ -NMR ( $d_6$ -DMSO, TMS):  $\delta = 46.4, 51.0, 67.2, 68.9, 69.5, 75.7, 79.1, 126.2, 127.0, 127.1, 127.4, 127.5, 128.0, 128.1, 138.1, 138.5, 149.9, 155.9, 164.7$  ppm.

#### 4.10 Synthese von $[Co(\text{Bis-TACl})Cl_3 \cdot 6 H_2O]$

0.5 g (0.745 mmol) Bis-TACl  $\cdot 6 HCl \cdot 4 H_2O$  wurden in 60 ml Wasser gelöst und der pH-Wert mit 1 M NaOH auf pH = 8.5 eingestellt. Zu dieser Lösung wurde festes  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  (0.177 g, 0.745 mmol) gegeben. Die orangefarbene Lösung wurde 24 h einem Luftstrom ausgesetzt und dann auf eine Säule mit DOWEX 50WX2 gegeben. Die Säule wurde nacheinander mit je 150 ml Wasser, 0.5 M HCl, 1 M HCl und 3 M HCl eluiert. Die letzte Fraktion wurde am RV bis zur Trockne eingengt und das Produkt 24 h am HV getrocknet. Man erhält ein orangefarbenes Pulver.

Ausbeute: 0.33 g (0.519 mmol, 80%)

## Charakterisierung

Elementaranalyse für  $[\text{Co}(\text{Bis-TACl})\text{Cl}_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{CoCl}_3\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ : ( $M = 635.82$  g/mol):

	C	H	N
berechnet	26.45	6.66	13.22
gefunden	26.57	6.41	13.13

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* = 3.80$ ):  $\delta = 2.81$  (s, 2 H), 2.94 (s, 2 H), 3.03 (s, 2 H), 3.24 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 3.98 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 4.09 (s, 2 H), 4.17 (d,  $J = 2.6$  Hz, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMPS,  $\text{pH}^* = 3.80$ ):  $\delta = 56.5, 61.1, 65.4, 67.0, 67.6$  ppm.

IR: 553, 803, 861, 930, 1062, 1238, 1339, 1557, 3120  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 340$  nm ( $\epsilon = 94$ ), 471 nm ( $\epsilon = 87$ ).

Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Lösen von 50 mg (0.0786 mmol)  $[\text{Co}(\text{Bis-TACl})\text{Cl}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser und der Zugabe von festem  $\text{ZnCl}_2$  (10.71 mg, 0.079 mmol) erhalten werden. Mit 3 M HCl wurde ein  $\text{pH} < 1$  eingestellt. Langsames Verdunsten des Lösemittels ergab orangefarbene Kristalle.

#### 4.11 Synthese von $[\text{Cu}(\text{Bis-TACl})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

40 mg (0.082 mmol) Bis-TACl  $\cdot$  6 H<sub>2</sub>O wurden in 1 ml Wasser gelöst und festes Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  $\cdot$  6 H<sub>2</sub>O (30 mg, 0.082 mmol) zugegeben. Langsames Verdunsten des Lösemittels ergab tiefblaue Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

##### Charakterisierung

Elementaranalyse für  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACl})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : (M = 660.90 g/mol):

	C	H	N
berechnet	25.44	5.19	12.72
gefunden	25.89	5.05	12.50

IR: 597, 620, 750, 784, 823, 858, 885, 904, 928, 1037, 1210, 1236, 1289, 1348, 1392, 1458, 1567, 2359, 2886, 3238, 3271, 3316, 3348 cm<sup>-1</sup>.

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 603$  nm.

#### 4.12 Synthese von $[\text{Ni}(\text{Bis-TACl})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden, konnten nach der gleichen Methode wie für  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACl})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch die Verwendung von entsprechenden Mengen an NiCl<sub>2</sub>  $\cdot$  6 H<sub>2</sub>O erhalten werden. Man erhielt rosafarbene Einkristalle.

##### Charakterisierung

Elementaranalyse für  $[\text{Ni}(\text{Bis-TACl})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : (M = 528.08 g/mol):

	C	H	N
berechnet	31.84	6.49	15.91
gefunden	32.41	6.59	15.81

IR: 551, 559, 580, 744, 772, 829, 857, 904, 1004, 1049, 1122, 1166, 1225, 1267, 1326, 1359, 1569, 2358, 2897, 3193, 3355  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}, 506 \text{ nm}, 796 \text{ nm}$ .

#### 4.13 Synthese von $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})\text{NO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten nach der gleichen Methode wie für  $[\text{Cu}(\text{Bis-TACI})(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch die Verwendung von entsprechenden Mengen an  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden.

Elementaranalyse für  $[\text{Ga}(\text{Bis-TACI})\text{NO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{GaN}_7\text{O}_{12}$ : ( $M = 564.21 \text{ g/mol}$ ):

	C	H	N
berechnet	29.80	6.43	17.38
gefunden	30.00	5.84	17.55

#### 4.14 Synthese von $[\text{Zn}(\text{Bis-TACI})\text{CO}_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden, konnten durch Lösen von 50 mg (0.0745 mmol) Bis-TACI  $\cdot 6 \text{HCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und äquimolarer Mengen an  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. Der pH-Wert wurde mit 0.1 M KOH basisch eingestellt.

## Kristallographischer Anhang

### 1) tbca · 3 H<sub>2</sub>O

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	STOE STADI4	
Formel	C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	
Molmasse [g/mol]	501.61	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 20.168(4) Å	α = 90°.
	b = 16.601(3) Å	β = 101.24(3)°.
	c = 8.524(2) Å	γ = 90°.
Volumen	2799.2(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.190 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.084 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1080	
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	1.60 – 23.99°.	
h,k,l-Bereiche	0<=h<=23, -19<=k<=0, -9<=l<=9	
Reflexe gemessen	4367	
Reflexe unabhängig	4367 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit zu theta = 23.99°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4367 / 0 / 473	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.173	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1196	
R (all data)	R1 = 0.1662, wR2 = 0.1622	
Restelektronendichte	0.257 und -0.179 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	973(2)	5566(3)	-719(5)	52(1)
C(2)	1121(2)	5607(3)	-2419(5)	52(1)
C(3)	934(2)	4818(3)	-3336(5)	55(1)
C(4)	1216(2)	4063(3)	-2432(5)	48(1)
C(5)	1049(2)	4042(2)	-750(5)	50(1)
C(6)	1256(2)	4813(3)	213(5)	51(1)

## Kristallographischer Anhang

N(1)	1191(3)	6283(3)	261(5)	69(1)
O(2)	1824(1)	5796(2)	-2327(3)	56(1)
C(21)	1951(3)	6542(3)	-3043(9)	83(2)
C(211)	2708(3)	6637(3)	-2811(6)	70(1)
C(212)	3035(5)	7267(5)	-1979(9)	126(3)
C(213)	3746(6)	7345(6)	-1750(10)	161(4)
C(214)	4083(5)	6763(7)	-2388(13)	153(4)
C(215)	3769(4)	6154(5)	-3244(10)	146(3)
C(216)	3084(3)	6088(4)	-3437(8)	103(2)
N(3)	1128(2)	4872(3)	-4921(5)	65(1)
O(4)	1933(1)	4022(2)	-2319(3)	53(1)
C(41)	2166(2)	3321(3)	-2984(7)	64(1)
C(411)	2925(2)	3318(3)	-2685(5)	56(1)
C(412)	3253(3)	2718(3)	-3356(7)	85(2)
C(413)	3946(3)	2678(4)	-3094(9)	106(2)
C(414)	4324(3)	3252(4)	-2154(9)	106(2)
C(415)	4012(3)	3852(4)	-1479(8)	95(2)
C(416)	3309(3)	3884(3)	-1760(7)	71(2)
N(5)	1340(2)	3308(2)	88(5)	65(1)
O(6)	1978(1)	4851(2)	618(3)	52(1)
C(61)	2263(3)	4887(5)	2278(6)	74(2)
C(611)	3017(2)	4930(3)	2436(5)	60(1)
C(612)	3439(3)	4440(4)	3498(7)	91(2)
C(613)	4143(4)	4495(5)	3646(10)	112(2)
C(614)	4408(4)	5019(5)	2750(10)	117(2)
C(615)	4004(3)	5489(5)	1677(9)	112(2)
C(616)	3311(3)	5448(4)	1532(7)	89(2)
OW1	640(2)	6142(3)	3038(5)	94(1)
OW2	702(2)	1890(2)	-1557(5)	92(1)
OW3	-130(2)	2570(2)	-4235(5)	79(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]

Bindungslängen	Bindungswinkel		
C(1)-N(1)	1.472(6)	N(1)-C(1)-C(6)	109.1(4)
C(1)-C(6)	1.530(5)	N(1)-C(1)-C(2)	114.1(4)
C(1)-C(2)	1.537(5)	C(6)-C(1)-C(2)	113.9(3)
C(2)-O(2)	1.440(4)	O(2)-C(2)-C(3)	110.8(3)
C(2)-C(3)	1.534(6)	O(2)-C(2)-C(1)	109.2(4)
C(3)-N(3)	1.481(5)	C(3)-C(2)-C(1)	111.6(4)
C(3)-C(4)	1.522(5)	N(3)-C(3)-C(4)	111.9(4)
C(4)-O(4)	1.433(4)	N(3)-C(3)-C(2)	109.3(4)
C(4)-C(5)	1.536(5)	C(4)-C(3)-C(2)	114.5(3)
C(5)-N(5)	1.476(5)	O(4)-C(4)-C(3)	110.2(3)
C(5)-C(6)	1.534(6)	O(4)-C(4)-C(5)	109.8(3)
C(6)-O(6)	1.431(4)	C(3)-C(4)-C(5)	111.3(3)
O(2)-C(21)	1.426(5)	N(5)-C(5)-C(6)	112.9(3)
C(21)-C(211)	1.509(7)	N(5)-C(5)-C(4)	109.4(4)
C(211)-C(216)	1.359(7)	C(6)-C(5)-C(4)	113.2(3)
C(211)-C(212)	1.360(8)	O(6)-C(6)-C(1)	110.3(3)
C(212)-C(213)	1.415(11)	O(6)-C(6)-C(5)	108.9(3)
C(213)-C(214)	1.356(11)	C(1)-C(6)-C(5)	111.6(3)
C(214)-C(215)	1.332(11)	C(21)-O(2)-C(2)	115.1(4)
C(215)-C(216)	1.364(8)	O(2)-C(21)-C(211)	107.3(4)
O(4)-C(41)	1.414(5)	C(216)-C(211)-C(212)	118.0(7)
C(41)-C(411)	1.503(6)	C(216)-C(211)-C(21)	120.4(5)
C(411)-C(416)	1.366(6)	C(212)-C(211)-C(21)	121.6(7)
C(411)-C(412)	1.380(6)	C(211)-C(212)-C(213)	121.2(8)
C(412)-C(413)	1.374(7)	C(214)-C(213)-C(212)	117.0(9)
C(413)-C(414)	1.375(8)	C(215)-C(214)-C(213)	122.6(10)

## Kristallographischer Anhang

---

C(414)-C(415)	1.364(8)	C(214)-C(215)-C(216)	119.3(9)
C(415)-C(416)	1.392(7)	C(211)-C(216)-C(215)	121.9(7)
O(6)-C(61)	1.421(5)	C(41)-O(4)-C(4)	115.0(3)
C(61)-C(611)	1.503(6)	O(4)-C(41)-C(411)	109.9(4)
C(611)-C(616)	1.365(7)	C(416)-C(411)-C(412)	118.2(5)
C(611)-C(612)	1.380(7)	C(416)-C(411)-C(41)	122.7(4)
C(612)-C(613)	1.403(9)	C(412)-C(411)-C(41)	119.1(5)
C(613)-C(614)	1.336(9)	C(413)-C(412)-C(411)	121.4(6)
C(614)-C(615)	1.349(9)	C(412)-C(413)-C(414)	119.5(6)
C(615)-C(616)	1.381(8)	C(415)-C(414)-C(413)	120.2(6)
		C(414)-C(415)-C(416)	119.6(6)
		C(411)-C(416)-C(415)	121.1(5)
		C(61)-O(6)-C(6)	115.9(3)
		O(6)-C(61)-C(611)	107.3(4)
		C(616)-C(611)-C(612)	117.5(5)
		C(616)-C(611)-C(61)	121.5(5)
		C(612)-C(611)-C(61)	121.0(5)
		C(611)-C(612)-C(613)	120.3(7)
		C(614)-C(613)-C(612)	120.1(7)
		C(613)-C(614)-C(615)	120.5(7)
		C(614)-C(615)-C(616)	120.0(7)
		C(611)-C(616)-C(615)	121.6(7)

2) Pyridin-tbca

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	Bruker SMART	
Formel	$C_{65}H_{65}N_7O_{12}$	
Molmasse [g/mol]	1136.24	
Temperatur	273(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zellkonstanten	a = 32.857(2) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 10.3483(8) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 18.2638(13) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	6209.9(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.215 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.085 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2400	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	1.24 to 29.15°.	
h,k,l-Bereiche	-44<=h<=44, -14<=k<=14, -25<=l<=24	
Reflexe gemessen	57631	
Reflexe unabhängig	8315 [R(int) = 0.0730]	
Vollständigkeit zu theta = 29.15°	99.3 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	8315 / 0 / 421	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0851, wR2 = 0.2262	
R für alle Daten	R1 = 0.1412, wR2 = 0.2710	
Restelektronendichte	0.787 und -0.432 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1844(1)	467(4)	1679(2)	63(1)
C(2)	2249(2)	498(6)	1863(3)	87(2)
C(3)	2521(2)	1267(7)	1484(4)	100(2)
C(4)	2383(2)	2008(6)	898(3)	95(2)
C(5)	1979(1)	1966(4)	710(3)	68(1)
C(6)	1701(1)	1201(3)	1096(2)	49(1)
C(7)	1256(1)	1240(3)	933(2)	46(1)
C(8)	877(2)	8032(5)	-406(3)	83(2)
C(9)	775(2)	8783(6)	-1010(3)	99(2)
C(10)	1052(2)	9622(4)	-1304(3)	82(2)
C(11)	1415(2)	9725(6)	-993(3)	95(2)

## Kristallographischer Anhang

C(12)	1518(1)	8991(4)	-391(2)	69(1)
C(13)	1255(1)	8108(3)	-109(2)	40(1)
C(14)	1384(1)	7316(3)	534(2)	41(1)
C(21)	1026(1)	4120(2)	1041(2)	30(1)
C(22)	958(1)	3627(3)	2344(2)	30(1)
C(23)	1160(1)	4905(3)	2567(1)	32(1)
C(24)	1112(1)	5973(3)	1987(2)	31(1)
C(25)	1155(1)	3171(2)	1639(2)	31(1)
C(26)	1214(1)	5440(3)	1217(2)	32(1)
C(27)	343(1)	4005(2)	1576(1)	29(1)
C(28)	329(1)	8616(2)	2293(2)	33(1)
C(29)	721(1)	7934(3)	2101(2)	34(1)
C(30)	337(1)	9960(3)	2267(2)	43(1)
C(31)	0	10632(4)	2500	49(1)
C(32)	1176(2)	6401(5)	3614(3)	40(1)
C(33A)	1614(1)	6220(8)	3750(3)	42(2)
C(33B)	1905(3)	7029(7)	3442(4)	79(3)
C(33D)	2315(2)	6837(10)	3595(6)	150(9)
C(33E)	2434(2)	5838(12)	4057(7)	154(10)
C(33F)	2143(3)	5029(8)	4365(5)	110(5)
C(33C)	1733(3)	5221(7)	4211(4)	68(2)
C(34)	1246(2)	4920(8)	3832(4)	41(2)
C(34A)	1658(2)	5561(9)	3860(4)	35(2)
C(34B)	1981(3)	4839(6)	4133(5)	55(3)
C(34C)	2371(2)	5358(7)	4140(5)	54(3)
C(34D)	2438(2)	6598(8)	3875(6)	63(3)
C(34E)	2116(3)	7321(6)	3603(5)	61(3)
C(34F)	1725(2)	6802(9)	3595(5)	59(3)
O(1)	1030(1)	1883(2)	1500(1)	38(1)
O(2)	997(1)	5308(2)	3247(1)	37(1)
O(3)	-35(1)	4104(2)	1525(1)	38(1)
O(4)	1027(1)	8596(2)	2014(2)	56(1)
O(5)	1103(1)	6296(2)	645(1)	36(1)
N(1)	586(1)	4148(2)	988(1)	31(1)
N(3)	720(1)	6643(2)	2048(1)	31(1)
N(4)	520(1)	3768(2)	2239(1)	29(1)
N(5)	0	7925(3)	2500	30(1)
O(1LM)	344(1)	5804(3)	4521(1)	53(1)
C(1LM)	290(7)	7023(13)	4243(8)	79(5)
C(1LM)	102(4)	6951(8)	4405(5)	65(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]; Symmetrietransformationen: #1 -x,-y,-z+1/2

Bindungslängen		Bindungswinkel	
C(1)-C(2)	1.374(6)	C(2)-C(1)-C(6)	120.0(4)
C(1)-C(6)	1.390(5)	C(1)-C(2)-C(3)	121.1(5)
C(2)-C(3)	1.382(8)	C(2)-C(3)-C(4)	119.6(5)
C(3)-C(4)	1.391(8)	C(5)-C(4)-C(3)	119.3(5)
C(4)-C(5)	1.373(7)	C(4)-C(5)-C(6)	121.5(5)
C(5)-C(6)	1.397(5)	C(1)-C(6)-C(5)	118.5(4)
C(6)-C(7)	1.493(5)	C(1)-C(6)-C(7)	119.8(3)
C(7)-O(1)	1.438(4)	C(5)-C(6)-C(7)	121.6(4)
C(8)-C(13)	1.360(6)	O(1)-C(7)-C(6)	112.1(3)
C(8)-C(9)	1.389(6)	C(13)-C(8)-C(9)	120.3(4)
C(9)-C(10)	1.368(7)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(5)
C(10)-C(11)	1.325(7)	C(11)-C(10)-C(9)	118.7(4)

## Kristallographischer Anhang

---

C(11)-C(12)	1.379(6)	C(10)-C(11)-C(12)	121.3(5)
C(12)-C(13)	1.360(5)	C(13)-C(12)-C(11)	121.0(5)
C(13)-C(14)	1.493(4)	C(8)-C(13)-C(12)	118.0(4)
C(14)-O(5)	1.418(3)	C(8)-C(13)-C(14)	122.9(3)
C(21)-N(1)	1.452(4)	C(12)-C(13)-C(14)	119.0(3)
C(21)-C(25)	1.529(4)	O(5)-C(14)-C(13)	109.6(3)
C(21)-C(26)	1.533(4)	N(1)-C(21)-C(25)	109.6(2)
C(22)-N(4)	1.460(3)	N(1)-C(21)-C(26)	113.5(2)
C(22)-C(25)	1.515(4)	C(25)-C(21)-C(26)	108.1(2)
C(22)-C(23)	1.535(4)	N(4)-C(22)-C(25)	109.9(2)
C(23)-O(2)	1.414(3)	N(4)-C(22)-C(23)	112.0(2)
C(23)-C(24)	1.540(4)	C(25)-C(22)-C(23)	108.1(2)
C(24)-N(3)	1.466(3)	O(2)-C(23)-C(22)	108.9(2)
C(24)-C(26)	1.548(4)	O(2)-C(23)-C(24)	110.7(2)
C(25)-O(1)	1.418(3)	C(22)-C(23)-C(24)	113.0(2)
C(26)-O(5)	1.417(3)	N(3)-C(24)-C(23)	112.2(2)
C(27)-O(3)	1.248(3)	N(3)-C(24)-C(26)	115.4(2)
C(27)-N(1)	1.346(3)	C(23)-C(24)-C(26)	110.3(2)
C(27)-N(4)	1.365(3)	O(1)-C(25)-C(22)	108.7(2)
C(28)-N(5)	1.350(3)	O(1)-C(25)-C(21)	113.3(2)
C(28)-C(30)	1.391(4)	C(22)-C(25)-C(21)	106.8(2)
C(28)-C(29)	1.511(4)	O(5)-C(26)-C(21)	107.3(2)
C(29)-O(4)	1.226(3)	O(5)-C(26)-C(24)	113.0(2)
C(29)-N(3)	1.339(3)	C(21)-C(26)-C(24)	114.9(2)
C(30)-C(31)	1.376(4)	O(3)-C(27)-N(1)	121.4(2)
C(31)-C(30)#1	1.376(4)	O(3)-C(27)-N(4)	120.3(2)
C(32)-O(2)	1.441(5)	N(1)-C(27)-N(4)	118.3(2)
C(32)-C(33A)	1.473(7)	N(5)-C(28)-C(30)	123.7(3)
C(34)-O(2)	1.404(7)	N(5)-C(28)-C(29)	120.0(2)
C(34)-C(34A)	1.509(9)	C(30)-C(28)-C(29)	116.2(3)
N(5)-C(28)#1	1.350(3)	O(4)-C(29)-N(3)	123.4(3)
O(1LM)-C(1LM)	1.372(14)	O(4)-C(29)-C(28)	117.9(2)
O(1LM)-C(1LM)	1.445(10)	N(3)-C(29)-C(28)	118.7(2)
		C(31)-C(30)-C(28)	118.6(3)
		C(30)-C(31)-C(30)#1	119.2(4)
		O(2)-C(32)-C(33A)	112.1(4)
		C(33B)-C(33A)-C(32)	121.9(7)
		C(33C)-C(33A)-C(32)	118.1(7)
		O(2)-C(34)-C(34A)	115.0(6)
		C(34B)-C(34A)-C(34)	117.4(8)
		C(34F)-C(34A)-C(34)	122.5(8)
		C(25)-O(1)-C(7)	114.4(2)
		C(34)-O(2)-C(23)	111.4(4)
		C(34)-O(2)-C(32)	68.4(4)
		C(23)-O(2)-C(32)	119.1(3)
		C(26)-O(5)-C(14)	113.8(2)
		C(27)-N(1)-C(21)	122.5(2)
		C(29)-N(3)-C(24)	118.3(2)
		C(27)-N(4)-C(22)	123.7(2)
		C(28)#1-N(5)-C(28)	115.9(3)
		C(1LM)-O(1LM)-C(1LM)	28.1(6)

**3) [H<sub>6</sub>Na<sub>0.5</sub>Bis-TACl](BiCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>0.5</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	Bruker multiwire proportional	
Formel	C <sub>14</sub> H <sub>46</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>12.50</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>0.50</sub> O <sub>10</sub>	
Molmasse [g/mol]	1331.15	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Pnma	
Raumgruppe	orthorhombisch	
Zellkonstanten	a = 14.7530(10) Å	α = 90°.
	b = 12.5057(9) Å	β = 90°.
	c = 21.2619(15) Å	γ = 90°.
Volumen	3922.7(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.254 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	9.867 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2544	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	1.68 to 25.00°.	
h,k,l-Bereiche	-13<=h<=17, -14<=k<=14, -25<=l<=25	
Reflexe gemessen	50188	
Reflexe unabhängig	3624 [R(int) = 0.0282]	
Vollständigkeit zu theta = 36.63°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	3624 / 0 / 293	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.146	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0429	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0172, wR2 = 0.0424	
Restelektronendichte	1.157 und -0.680 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	3638(1)	2500	5509(1)	11(1)
Cl(4)	3736(1)	327(1)	5535(1)	17(1)
Cl(5)	4586(1)	2500	4432(1)	18(1)
Cl(1)	2091(1)	2500	4817(1)	17(1)
Cl(2)	2727(1)	2500	6631(1)	31(1)
Cl(3)	5265(1)	2500	6104(1)	29(1)
Bi(2)	3875(1)	2500	1540(1)	10(1)
Cl(6)	3902(1)	318(1)	1527(1)	15(1)
Cl(7)	3685(1)	2500	2810(1)	15(1)
Cl(8)	2009(1)	2500	1545(1)	18(1)
Cl(9)	5628(1)	2500	1796(1)	17(1)

## Kristallographischer Anhang

Cl(10)	4044(1)	2500	292(1)	18(1)
Cl(11)	5408(2)	2500	7695(1)	23(1)
C(1)	3598(2)	-129(3)	8892(1)	12(1)
C(2)	3720(2)	193(3)	8201(2)	13(1)
C(3)	2924(2)	-246(3)	7820(1)	11(1)
C(4)	1993(2)	79(3)	8068(2)	12(1)
C(5)	1928(2)	-258(3)	8764(1)	12(1)
C(6)	2687(2)	193(3)	9182(2)	13(1)
O(2)	3789(2)	1319(2)	8137(1)	18(1)
O(4)	1839(2)	1194(2)	7999(1)	16(1)
O(6)	2656(2)	1320(2)	9214(1)	18(1)
N(1)	4354(2)	370(2)	9267(1)	14(1)
N(3)	3037(2)	138(3)	7156(1)	14(1)
N(5)	1030(2)	97(3)	9019(1)	14(1)
C(7)	4550(2)	-200(3)	9871(1)	15(1)
O(2W)	4696(2)	-891(2)	6767(1)	17(1)
O(3W)	1730(3)	2500	10070(2)	20(1)
O(4W)	5414(3)	2500	9096(2)	35(1)
Na(1)	2674(3)	2500	8434(2)	29(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]; Symmetrietransformationen: #1 x,-y+1/2,z  
#2 -x+1,-y,-z+2.

	Bindungslängen		Bindungswinkel
Bi(1)-Cl(5)	2.6836(12)	Cl(5)-Bi(1)-Cl(3)	86.36(4)
Bi(1)-Cl(3)	2.7129(13)	Cl(5)-Bi(1)-Cl(1)	88.59(4)
Bi(1)-Cl(1)	2.7158(12)	Cl(3)-Bi(1)-Cl(1)	174.95(4)
Bi(1)-Cl(4)#1	2.7215(8)	Cl(5)-Bi(1)-Cl(4)#1	89.391(18)
Bi(1)-Cl(4)	2.7215(8)	Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)#1	86.772(18)
Bi(1)-Cl(2)	2.7383(13)	Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)#1	93.179(18)
Bi(2)-Cl(9)	2.6424(12)	Cl(5)-Bi(1)-Cl(4)	89.391(17)
Bi(2)-Cl(10)	2.6636(12)	Cl(3)-Bi(1)-Cl(4)	86.772(18)
Bi(2)-Cl(7)	2.7160(11)	Cl(1)-Bi(1)-Cl(4)	93.179(18)
Bi(2)-Cl(6)#1	2.7290(9)	Cl(4)#1-Bi(1)-Cl(4)	173.49(4)
Bi(2)-Cl(6)	2.7290(9)	Cl(5)-Bi(1)-Cl(2)	178.01(4)
Bi(2)-Cl(8)	2.7532(12)	Cl(3)-Bi(1)-Cl(2)	91.64(5)
C(1)-N(1)	1.506(4)	Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	93.40(4)
C(1)-C(2)	1.533(4)	Cl(4)#1-Bi(1)-Cl(2)	90.498(17)
C(1)-C(6)	1.534(5)	Cl(4)-Bi(1)-Cl(2)	90.498(17)
C(2)-O(2)	1.419(4)	Cl(9)-Bi(2)-Cl(10)	96.53(4)
C(2)-C(3)	1.530(4)	Cl(9)-Bi(2)-Cl(7)	84.03(4)
C(3)-N(3)	1.499(4)	Cl(10)-Bi(2)-Cl(7)	179.44(4)
C(3)-C(4)	1.526(5)	Cl(9)-Bi(2)-Cl(6)#1	89.318(18)
C(4)-O(4)	1.421(4)	Cl(10)-Bi(2)-Cl(6)#1	89.362(16)
C(4)-C(5)	1.541(4)	Cl(7)-Bi(2)-Cl(6)#1	90.646(16)
C(5)-N(5)	1.499(4)	Cl(9)-Bi(2)-Cl(6)	89.318(18)
C(5)-C(6)	1.537(4)	Cl(10)-Bi(2)-Cl(6)	89.362(16)
C(6)-O(6)	1.411(4)	Cl(7)-Bi(2)-Cl(6)	90.646(16)
O(2)-Na(1)	2.298(5)	Cl(6)#1-Bi(2)-Cl(6)	178.02(3)
O(4)-Na(1)	2.245(4)	Cl(9)-Bi(2)-Cl(8)	167.88(4)
O(6)-Na(1)	2.221(4)	Cl(10)-Bi(2)-Cl(8)	95.59(4)
N(1)-C(7)	1.497(4)	Cl(7)-Bi(2)-Cl(8)	83.84(4)
C(7)-C(7)#2	1.521(7)	Cl(6)#1-Bi(2)-Cl(8)	90.818(17)
Na(1)-O(6)#1	2.221(4)	Cl(6)-Bi(2)-Cl(8)	90.818(17)
Na(1)-O(4)#1	2.245(4)	N(1)-C(1)-C(2)	108.1(3)
Na(1)-O(2)#1	2.298(5)	N(1)-C(1)-C(6)	109.1(3)
		C(2)-C(1)-C(6)	114.7(3)
		O(2)-C(2)-C(3)	111.1(3)
		O(2)-C(2)-C(1)	111.2(3)

## Kristallographischer Anhang

---

C(3)-C(2)-C(1)	108.9(3)
N(3)-C(3)-C(4)	109.9(3)
N(3)-C(3)-C(2)	107.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	114.4(3)
O(4)-C(4)-C(3)	111.6(3)
O(4)-C(4)-C(5)	110.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.4(3)
N(5)-C(5)-C(6)	109.0(3)
N(5)-C(5)-C(4)	108.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	114.2(3)
O(6)-C(6)-C(1)	108.1(3)
O(6)-C(6)-C(5)	111.8(3)
C(1)-C(6)-C(5)	108.0(3)
C(2)-O(2)-Na(1)	124.1(2)
C(4)-O(4)-Na(1)	125.7(2)
C(6)-O(6)-Na(1)	128.8(2)
C(7)-N(1)-C(1)	113.6(3)
N(1)-C(7)-C(7)#2	108.8(3)
O(6)#1-Na(1)-O(6)	83.3(2)
O(6)#1-Na(1)-O(4)	141.7(2)
O(6)-Na(1)-O(4)	79.51(11)
O(6)#1-Na(1)-O(4)#1	79.51(11)
O(6)-Na(1)-O(4)#1	141.7(2)
O(4)-Na(1)-O(4)#1	93.3(2)
O(6)#1-Na(1)-O(2)#1	77.70(13)
O(6)-Na(1)-O(2)#1	129.9(2)
O(4)-Na(1)-O(2)#1	138.3(2)
O(4)#1-Na(1)-O(2)#1	79.16(12)
O(6)#1-Na(1)-O(2)	129.9(2)
O(6)-Na(1)-O(2)	77.70(13)
O(4)-Na(1)-O(2)	79.16(12)
O(4)#1-Na(1)-O(2)	138.3(2)
O(2)#1-Na(1)-O(2)	80.0(2)

4) [Co(Bis-TACl)]ZnCl<sub>4</sub>Cl

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	Bruker SMART	
Formel	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>5</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Zn	
Molmasse [g/mol]	682.01	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/m	
Zellkonstanten	a = 9.219(3) Å	α = 90°.
	b = 13.876(5) Å	β = 99.054(16)°.
	c = 10.517(3) Å	γ = 90°.
Volumen	1328.6(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.705 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.070 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	696	
Theta-Bereich	1.96 to 29.25°.	
h,k,l-Bereiche	-12<=h<=11, -18<=k<=18, -14<=l<=14	
Reflexe gemessen	15214	
Reflexe unabhängig	3523 [R(int) = 0.1339]	
Vollständigkeit zu theta = 29.25°	93.8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	3523 / 0 / 203	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.064	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1182, wR2 = 0.3107	
R für alle Reflexe	R1 = 0.1850, wR2 = 0.3660	
Restelektronendichte	3.043 und -1.597 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	6511(2)	2500	2690(1)	18(1)
N(1)	7822(11)	2500	4393(9)	23(2)
N(2)	5277(8)	3511(5)	3302(7)	22(1)
N(3)	7765(7)	3501(5)	2083(6)	19(1)
N(4)	5183(11)	2500	984(8)	21(2)
O(1)	2779(10)	2500	3664(10)	37(2)
O(2)	7049(8)	751(5)	5496(7)	37(2)
O(3)	10318(10)	2500	1629(10)	35(2)
O(4)	5908(8)	4224(5)	-122(7)	33(2)
C(1)	7181(14)	2500	5598(11)	26(3)
C(2)	4883(9)	3415(7)	4630(8)	26(2)
C(3)	3993(13)	2500	4706(12)	28(3)
C(4)	6233(10)	1602(7)	5654(8)	27(2)

## Kristallographischer Anhang

C(5)	9075(13)	2500	643(11)	23(2)
C(6)	8164(10)	3408(6)	758(8)	23(2)
C(7)	6772(9)	3399(6)	-288(8)	23(2)
C(8)	5851(12)	2500	-198(10)	18(2)
C(9)	7390(30)	4390(20)	2490(30)	64(7)
C(10)	5760(30)	4460(20)	2780(30)	69(9)
Zn	8628(3)	6414(2)	3072(2)	34(1)
Cl(1)	6389(4)	5674(3)	2566(3)	23(1)
Cl(2)	9384(5)	6061(3)	5280(5)	32(1)
Cl(3)	10416(7)	5776(4)	2017(4)	42(1)
Cl(5)	2388(6)	4023(4)	889(5)	99(2)
Cl(4)	8280(10)	7969(5)	2790(7)	68(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]; Symmetrietransformationen: #1 x, -y+1/2, z  
#2 x, -y+3/2, z.

Bindungslängen	Bindungswinkel		
Co(1)-N(3)	1.975(6)	N(3)-Co(1)-N(3)#1	89.3(4)
Co(1)-N(3)#1	1.975(6)	N(3)-Co(1)-N(2)#1	179.4(3)
Co(1)-N(2)#1	1.977(7)	N(3)#1-Co(1)-N(2)#1	90.2(3)
Co(1)-N(2)	1.977(7)	N(3)-Co(1)-N(2)	90.2(3)
Co(1)-N(1)	1.997(10)	N(3)#1-Co(1)-N(2)	179.4(3)
Co(1)-N(4)	2.006(10)	N(2)#1-Co(1)-N(2)	90.4(4)
N(1)-C(1)	1.480(13)	N(3)-Co(1)-N(1)	89.3(3)
N(2)-C(2)	1.504(10)	N(3)#1-Co(1)-N(1)	89.3(3)
N(2)-C(10)	1.51(3)	N(2)#1-Co(1)-N(1)	90.3(3)
N(3)-C(9)	1.38(3)	N(2)-Co(1)-N(1)	90.3(3)
N(3)-C(6)	1.501(9)	N(3)-Co(1)-N(4)	91.0(3)
N(4)-C(8)	1.471(13)	N(3)#1-Co(1)-N(4)	91.0(3)
O(1)-C(3)	1.438(16)	N(2)#1-Co(1)-N(4)	89.4(3)
O(2)-C(4)	1.425(11)	N(2)-Co(1)-N(4)	89.4(3)
O(3)-C(5)	1.419(15)	N(1)-Co(1)-N(4)	179.6(4)
O(4)-C(7)	1.420(10)	C(1)-N(1)-Co(1)	120.1(8)
C(1)-C(4)#1	1.528(11)	C(2)-N(2)-C(10)	122.6(12)
C(1)-C(4)	1.528(11)	C(2)-N(2)-Co(1)	118.4(5)
C(2)-C(4)#1	1.512(13)	C(10)-N(2)-Co(1)	106.2(10)
C(2)-C(3)	1.521(11)	C(9)-N(3)-C(6)	118.5(13)
C(3)-C(2)#1	1.521(11)	C(9)-N(3)-Co(1)	110.1(10)
C(4)-C(2)#1	1.512(13)	C(6)-N(3)-Co(1)	118.7(5)
C(5)-C(6)	1.530(10)	C(8)-N(4)-Co(1)	118.5(7)
C(5)-C(6)#1	1.530(10)	N(1)-C(1)-C(4)#1	110.0(6)
C(6)-C(7)	1.553(13)	N(1)-C(1)-C(4)	110.0(6)
C(7)-C(8)	1.520(10)	C(4)#1-C(1)-C(4)	109.2(10)
C(8)-C(7)#1	1.520(10)	N(2)-C(2)-C(4)#1	111.8(7)
C(9)-C(10)	1.58(4)	N(2)-C(2)-C(3)	109.4(7)
Zn-Cl(4)#2	0.945(7)	C(4)#1-C(2)-C(3)	109.8(8)
Zn-Cl(4)	2.195(8)	O(1)-C(3)-C(2)	108.8(7)
Zn-Cl(1)	2.292(5)	O(1)-C(3)-C(2)#1	108.8(7)
Zn-Cl(3)	2.304(5)	C(2)-C(3)-C(2)#1	113.3(10)
Zn-Cl(2)	2.368(5)	O(2)-C(4)-C(2)#1	107.1(7)
Zn-Zn#2	3.014(6)	O(2)-C(4)-C(1)	110.8(7)
Cl(4)-Zn#2	0.945(7)	C(2)#1-C(4)-C(1)	113.4(8)
Cl(4)-Cl(4)#2	1.302(14)	O(3)-C(5)-C(6)	109.4(7)
		O(3)-C(5)-C(6)#1	109.4(7)
		C(6)-C(5)-C(6)#1	110.9(9)
		N(3)-C(6)-C(5)	111.2(7)
		N(3)-C(6)-C(7)	111.2(6)
		C(5)-C(6)-C(7)	109.9(7)

## Kristallographischer Anhang

---

O(4)-C(7)-C(8)	108.9(7)
O(4)-C(7)-C(6)	108.9(7)
C(8)-C(7)-C(6)	111.7(7)
N(4)-C(8)-C(7)	111.4(6)
N(4)-C(8)-C(7)#1	111.4(6)
C(7)-C(8)-C(7)#1	110.3(9)
N(3)-C(9)-C(10)	114(2)
N(2)-C(10)-C(9)	112(2)
Cl(4)#2-Zn-Cl(4)	14.6(3)
Cl(4)#2-Zn-Cl(1)	94.8(6)
Cl(4)-Zn-Cl(1)	107.6(3)
Cl(4)#2-Zn-Cl(3)	115.5(5)
Cl(4)-Zn-Cl(3)	114.4(3)
Cl(1)-Zn-Cl(3)	113.7(2)
Cl(4)#2-Zn-Cl(2)	121.9(5)
Cl(4)-Zn-Cl(2)	110.5(3)
Cl(1)-Zn-Cl(2)	104.50(16)
Cl(3)-Zn-Cl(2)	105.7(2)
Cl(4)#2-Zn-Zn#2	25.1(5)
Cl(4)-Zn-Zn#2	10.5(2)
Cl(1)-Zn-Zn#2	116.63(13)
Cl(3)-Zn-Zn#2	112.61(14)
Cl(2)-Zn-Zn#2	101.94(13)
Zn#2-Cl(4)-Cl(4)#2	154.9(5)
Zn#2-Cl(4)-Zn	144.3(7)
Cl(4)#2-Cl(4)-Zn	10.5(2)

**5) [Cu(Bis-TACl)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	STOE STADI 4	
Formel	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	
Molmasse [g/mol]	660.91	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 19.500(4) Å	α = 90°.
	b = 9.171(2) Å	β = 107.58(3)°.
	c = 14.430(3) Å	γ = 90°.
Volumen	2460.1(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.784 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.191 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1372	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.19 to 24.00°.	
h,k,l-Bereiche	0 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 0, -16 ≤ l ≤ 15	
Reflexe gemessen	3801	
Reflexe unabhängig	3801 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit zu theta = 24.00°	98.0 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	3801 / 0 / 489	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.136	
R / wR für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0964	
R für alle Daten	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1090	
Restelektronendichte	0.674 und -0.536 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	2382(1)	4101(1)	8618(1)	22(1)
Cl(1)	807(1)	7602(1)	10234(1)	33(1)
Cl(2)	4448(1)	729(1)	7710(1)	37(1)
O(1CL)	642(2)	6121(4)	10404(3)	73(1)
O(2CL)	1368(2)	7613(4)	9785(3)	69(1)
O(3CL)	173(2)	8255(5)	9616(3)	79(1)
O(4CL)	1011(2)	8405(5)	11117(3)	82(1)
O(5CL)	5010(2)	1526(4)	8406(3)	53(1)
O(6CL)	4743(12)	-730(30)	7859(18)	69(6)
O(7CL)	4586(13)	-740(30)	7460(19)	79(6)
O(8CL)	3798(2)	756(4)	7980(3)	55(1)

## Kristallographischer Anhang

O(9CL)	4309(3)	1413(6)	6777(3)	93(2)
C(1)	4144(2)	5041(4)	8890(3)	28(1)
C(2)	3645(2)	4923(4)	7839(3)	27(1)
C(3)	3356(2)	6427(5)	7448(3)	31(1)
C(4)	3022(2)	7309(4)	8107(3)	29(1)
C(5)	3562(2)	7347(4)	9129(3)	29(1)
C(6)	3804(2)	5834(4)	9576(3)	26(1)
N(6)	3235(2)	4878(4)	9760(2)	22(1)
C(7)	2904(2)	5464(5)	10488(3)	26(1)
C(8)	2377(2)	4338(5)	10613(3)	29(1)
C(9)	1251(2)	3070(4)	9588(3)	24(1)
N(9)	1829(2)	4165(4)	9630(2)	22(1)
C(10)	1480(2)	1455(4)	9713(3)	26(1)
C(11)	1740(2)	855(4)	8892(3)	28(1)
C(12)	1161(2)	1086(5)	7922(3)	31(1)
C(13)	884(2)	2670(5)	7743(3)	28(1)
C(14)	660(2)	3216(5)	8610(3)	30(1)
N(11)	2437(2)	1523(4)	8897(3)	29(1)
N(13)	1432(2)	3660(4)	7529(3)	28(1)
N(2)	3044(2)	3862(4)	7759(3)	23(1)
N(4)	2322(2)	6696(4)	8108(3)	31(1)
O(5)	3300(2)	8256(4)	9771(2)	37(1)
O(3)	2833(2)	8721(4)	11501(2)	40(1)
O(1)	4368(2)	3626(4)	9306(2)	38(1)
O(12)	1432(2)	629(4)	7146(3)	49(1)
O(14)	427(2)	4702(4)	8413(3)	40(1)
O(10)	1983(2)	11208(4)	10649(2)	37(1)
OLM	3993(3)	10938(5)	10287(4)	62(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]; Symmetrietransformationen: #1  $x, -y+3/2, z-1/2$  #2  $x, y-1, z$  #3  $x, -y+3/2, z+1/2$  #4  $x, y+1, z$ .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Cu(1)-N(2)	2.053(3)	N(2)-Cu(1)-N(9)	171.57(14)
Cu(1)-N(9)	2.061(3)	N(2)-Cu(1)-N(13)	95.93(15)
Cu(1)-N(13)	2.076(4)	N(9)-Cu(1)-N(13)	90.17(14)
Cu(1)-N(6)	2.082(3)	N(2)-Cu(1)-N(6)	90.96(13)
Cu(1)-N(11)	2.395(4)	N(9)-Cu(1)-N(6)	83.85(12)
Cl(1)-O(3CL)	1.420(4)	N(13)-Cu(1)-N(6)	169.43(15)
Cl(1)-O(4CL)	1.421(4)	N(2)-Cu(1)-N(11)	89.56(14)
Cl(1)-O(2CL)	1.430(4)	N(9)-Cu(1)-N(11)	85.13(13)
Cl(1)-O(1CL)	1.434(4)	N(13)-Cu(1)-N(11)	85.38(15)
Cl(2)-O(8CL)	1.434(3)	N(6)-Cu(1)-N(11)	102.72(14)
Cl(2)-O(9CL)	1.435(4)	O(3CL)-Cl(1)-O(4CL)	107.4(3)
Cl(2)-O(7CL)	1.443(3)	O(3CL)-Cl(1)-O(2CL)	110.7(3)
Cl(2)-O(5CL)	1.443(3)	O(4CL)-Cl(1)-O(2CL)	110.9(3)
Cl(2)-O(6CL)	1.44(3)	O(3CL)-Cl(1)-O(1CL)	108.0(3)
C(1)-O(1)	1.440(5)	O(4CL)-Cl(1)-O(1CL)	110.8(3)
C(1)-C(6)	1.531(5)	O(2CL)-Cl(1)-O(1CL)	109.1(2)
C(1)-C(2)	1.539(6)	O(8CL)-Cl(2)-O(9CL)	108.4(3)
C(2)-N(2)	1.500(5)	O(8CL)-Cl(2)-O(7CL)	109.4(13)
C(2)-C(3)	1.532(6)	O(9CL)-Cl(2)-O(7CL)	99.8(13)
C(3)-O(3)#1	1.444(5)	O(8CL)-Cl(2)-O(5CL)	110.5(2)
C(3)-C(4)	1.535(6)	O(9CL)-Cl(2)-O(5CL)	108.6(2)
C(4)-N(4)	1.477(5)	O(7CL)-Cl(2)-O(5CL)	119.2(7)
C(4)-C(5)	1.533(6)	O(8CL)-Cl(2)-O(6CL)	108.7(13)
C(5)-O(5)	1.448(5)	O(9CL)-Cl(2)-O(6CL)	119.8(12)
C(5)-C(6)	1.543(6)	O(7CL)-Cl(2)-O(6CL)	22.6(15)

## Kristallographischer Anhang

---

C(6)-N(6)	1.500(5)	O(5CL)-C(2)-O(6CL)	100.4(6)
N(6)-C(7)	1.489(5)	O(1)-C(1)-C(6)	107.1(3)
C(7)-C(8)	1.506(6)	O(1)-C(1)-C(2)	111.7(3)
C(8)-N(9)	1.504(5)	C(6)-C(1)-C(2)	113.7(3)
C(9)-N(9)	1.497(5)	N(2)-C(2)-C(3)	111.3(3)
C(9)-C(14)	1.534(6)	N(2)-C(2)-C(1)	111.6(3)
C(9)-C(10)	1.541(6)	C(3)-C(2)-C(1)	110.6(3)
C(10)-O(10)#2	1.428(5)	O(3)#1-C(3)-C(2)	109.9(3)
C(10)-C(11)	1.526(6)	O(3)#1-C(3)-C(4)	109.0(4)
C(11)-N(11)	1.488(5)	C(2)-C(3)-C(4)	115.1(3)
C(11)-C(12)	1.525(6)	N(4)-C(4)-C(5)	112.0(3)
C(12)-O(12)	1.437(5)	N(4)-C(4)-C(3)	111.4(3)
C(12)-C(13)	1.544(6)	C(5)-C(4)-C(3)	108.1(3)
C(13)-N(13)	1.503(5)	O(5)-C(5)-C(4)	110.9(3)
C(13)-C(14)	1.527(6)	O(5)-C(5)-C(6)	111.9(3)
C(14)-O(14)	1.438(5)	C(4)-C(5)-C(6)	114.6(3)
O(3)-C(3)#3	1.444(5)	N(6)-C(6)-C(1)	108.9(3)
O(10)-C(10)#4	1.428(5)	N(6)-C(6)-C(5)	116.8(3)
		C(1)-C(6)-C(5)	107.1(3)
		C(7)-N(6)-C(6)	114.5(3)
		C(7)-N(6)-Cu(1)	105.6(2)
		C(6)-N(6)-Cu(1)	121.1(2)
		N(6)-C(7)-C(8)	107.1(3)
		N(9)-C(8)-C(7)	105.9(3)
		N(9)-C(9)-C(14)	109.0(3)
		N(9)-C(9)-C(10)	116.9(3)
		C(14)-C(9)-C(10)	107.6(3)
		C(9)-N(9)-C(8)	114.8(3)
		C(9)-N(9)-Cu(1)	120.0(2)
		C(8)-N(9)-Cu(1)	107.3(2)
		O(10)#2-C(10)-C(11)	112.5(3)
		O(10)#2-C(10)-C(9)	110.8(3)
		C(11)-C(10)-C(9)	114.0(3)
		N(11)-C(11)-C(12)	111.7(3)
		N(11)-C(11)-C(10)	111.4(3)
		C(12)-C(11)-C(10)	109.5(3)
		O(12)-C(12)-C(11)	109.3(4)
		O(12)-C(12)-C(13)	109.7(3)
		C(11)-C(12)-C(13)	114.1(3)
		N(13)-C(13)-C(14)	111.5(3)
		N(13)-C(13)-C(12)	111.6(3)
		C(14)-C(13)-C(12)	110.1(3)
		O(14)-C(14)-C(13)	107.5(3)
		O(14)-C(14)-C(9)	111.6(3)
		C(13)-C(14)-C(9)	113.8(3)
		C(11)-N(11)-Cu(1)	114.3(2)
		C(13)-N(13)-Cu(1)	119.3(3)
		C(2)-N(2)-Cu(1)	120.2(2)

6) [Zn(Bis-TACl)]CO<sub>3</sub> · 8 H<sub>2</sub>O

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	STOE STADI 4	
Formel	C <sub>14</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>16</sub> Zn	
Molmasse [g/mol]	631.95	
Temperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Pbcn	
Raumgruppe	orthorhombisch	
Zellkonstanten	a = 13.542(3) Å	α = 90°.
	b = 14.476(3) Å	β = 90°.
	c = 26.680(5) Å	γ = 90°.
Volumen	5230.2(19) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.605 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.025 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2688	
Kristallgröße	0.3 x 0.15 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.06 to 23.50°.	
h,k,l-Bereiche	0<=h<=15, 0<=k<=16, 0<=l<=29	
Reflexe gemessen	3865	
Reflexe unabhängig	2476 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit zu theta = 23.50°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	3865 / 19 / 386	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.153	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0790, wR2 = 0.1760	
R alle Daten	R1 = 0.1352, wR2 = 0.2293	
Restelektronendichte	1.077 und -0.824 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	8771(1)	239(1)	6166(1)	23(1)
C(11)	11244(7)	129(6)	5836(3)	21(2)
C(12)	10704(7)	-791(6)	5855(4)	23(2)
C(13)	10821(7)	-1246(6)	6367(4)	27(2)
C(14)	10559(7)	-622(7)	6810(3)	25(2)
C(15)	11189(7)	252(6)	6763(3)	26(2)
C(16)	10995(7)	795(6)	6271(3)	23(2)
O(11)	8938(5)	-560(5)	4639(2)	29(2)
O(13)	5217(5)	-2925(4)	3606(3)	35(2)

## Kristallographischer Anhang

O(15)	11127(5)	786(5)	7210(2)	37(2)
N(12)	9624(5)	-698(5)	5723(3)	21(2)
N(14)	9486(6)	-412(5)	6839(3)	20(2)
N(16)	10011(6)	1189(5)	6216(3)	23(2)
C(111)	9724(8)	1885(7)	6599(4)	36(3)
C(112)	8674(8)	2192(7)	6508(4)	36(3)
C(21)	6423(7)	123(7)	5660(4)	26(2)
C(22)	6994(7)	978(6)	5497(3)	21(2)
C(23)	6737(7)	1756(6)	5861(4)	25(2)
C(24)	6948(7)	1552(7)	6408(4)	26(2)
C(25)	6335(7)	713(7)	6552(4)	27(2)
C(26)	6512(7)	-143(7)	6210(3)	25(2)
O(21)	6713(6)	-666(4)	5366(3)	34(2)
O(23)	7181(6)	2630(4)	5720(3)	33(2)
O(25)	6524(6)	457(6)	7056(3)	47(2)
N(22)	8085(6)	801(5)	5488(3)	24(2)
N(24)	8008(6)	1394(5)	6541(3)	25(2)
N(26)	7494(6)	-573(5)	6310(3)	24(2)
N(1G)	6192(7)	-936(7)	4093(4)	52(3)
O(1G)	6275(6)	-289(4)	4423(3)	37(2)
O(2G)	6083(6)	-1791(4)	4245(3)	39(2)
O(3G)	6247(6)	-766(5)	3623(3)	46(2)
O(1W)	7841(5)	-2163(4)	4681(3)	32(2)
O(2W)	5587(6)	-2312(5)	5222(3)	52(2)
O(3W)	6345(7)	913(6)	3237(3)	58(2)
O(4W)	6026(6)	1503(5)	4233(3)	49(2)
O(5W)	7640(8)	1499(7)	2408(4)	78(3)
O(6W)	7036(9)	-1689(7)	2844(4)	79(3)
O(7W)	5000	549(11)	2500	84(5)
O(8W)	10000	-2740(20)	7500	262(19)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]; Symmetrietransformationen: #1 -x+2,-y,-z+1  
#2 x+1/2,-y-1/2,-z+1 #3 x-1/2,-y-1/2,-z+1.

Bindungslängen			Bindungswinkel	
Zn(1)	N(26)	2.125(8)	N(26)-Zn(1)-N(12)	100.9(3)
Zn(1)	N(12)	2.138(7)	N(26)-Zn(1)-N(16)	165.2(3)
Zn(1)	N(16)	2.175(8)	N(12)-Zn(1)-N(16)	91.0(3)
Zn(1)	N(22)	2.191(7)	N(26)-Zn(1)-N(22)	90.5(3)
Zn(1)	N(24)	2.205(8)	N(12)-Zn(1)-N(22)	90.4(3)
Zn(1)	N(14)	2.245(8)	N(16)-Zn(1)-N(22)	98.2(3)
C(11)	O(11)#1	1.434(11)	N(26)-Zn(1)-N(24)	87.5(3)
C(11)	C(12)	1.520(12)	N(12)-Zn(1)-N(24)	170.0(3)
C(11)	C(16)	1.545(13)	N(16)-Zn(1)-N(24)	81.7(3)
C(12)	N(12)	1.511(11)	N(22)-Zn(1)-N(24)	83.9(3)
C(12)	C(13)	1.524(13)	N(26)-Zn(1)-N(14)	88.6(3)
C(13)	O(13)#2	1.454(11)	N(12)-Zn(1)-N(14)	86.7(3)
C(13)	C(14)	1.529(13)	N(16)-Zn(1)-N(14)	83.3(3)
C(14)	N(14)	1.486(12)	N(22)-Zn(1)-N(14)	176.8(3)
C(14)	C(15)	1.532(13)	N(24)-Zn(1)-N(14)	99.1(3)
C(15)	O(15)	1.424(11)	O(11)#1-C(11)-C(12)	109.1(7)
C(15)	C(16)	1.551(13)	O(11)#1-C(11)-C(16)	110.8(7)
C(16)	N(16)	1.456(12)	C(12)-C(11)-C(16)	114.6(7)
O(11)	C(11)#1	1.434(11)	N(12)-C(12)-C(11)	112.3(7)
O(13)	C(13)#3	1.454(11)	N(12)-C(12)-C(13)	110.3(7)
N(16)	C(111)	1.488(12)	C(11)-C(12)-C(13)	111.0(8)
C(111)	C(112)	1.509(14)	O(13)#2-C(13)-C(12)	110.1(7)

## Kristallographischer Anhang

---

C(112)	N(24)	1.469(12)	O(13)#2-C(13)-C(14)	108.5(8)
C(21)	O(21)	1.439(11)	C(12)-C(13)-C(14)	114.4(8)
C(21)	C(22)	1.523(13)	N(14)-C(14)-C(13)	112.8(7)
C(21)	C(26)	1.523(13)	N(14)-C(14)-C(15)	112.3(8)
C(22)	N(22)	1.500(11)	C(13)-C(14)-C(15)	107.1(8)
C(22)	C(23)	1.527(12)	O(15)-C(15)-C(14)	110.3(7)
C(23)	O(23)	1.451(11)	O(15)-C(15)-C(16)	115.1(8)
C(23)	C(24)	1.516(14)	C(14)-C(15)-C(16)	113.2(7)
C(24)	N(24)	1.496(12)	N(16)-C(16)-C(11)	111.6(7)
C(24)	C(25)	1.522(13)	N(16)-C(16)-C(15)	116.1(8)
C(25)	O(25)	1.417(12)	C(11)-C(16)-C(15)	106.4(7)
C(25)	C(26)	1.557(13)	C(12)-N(12)-Zn(1)	116.8(5)
C(26)	N(26)	1.492(12)	C(14)-N(14)-Zn(1)	117.8(6)
N(1G)	O(3G)	1.280(13)	C(16)-N(16)-C(111)	115.8(7)
N(1G)	O(1G)	1.290(12)	C(16)-N(16)-Zn(1)	117.7(5)
N(1G)	O(2G)	1.311(12)	C(11)-N(16)-Zn(1)	105.6(6)
			N(16)-C(111)-C(112)	109.6(8)
			N(24)-C(112)-C(111)	109.8(8)
			O(21)-C(21)-C(22)	110.6(7)
			O(21)-C(21)-C(26)	107.6(8)
			C(22)-C(21)-C(26)	116.1(8)
			N(22)-C(22)-C(21)	111.5(7)
			N(22)-C(22)-C(23)	111.2(7)
			C(21)-C(22)-C(23)	107.6(8)
			O(23)-C(23)-C(24)	109.9(8)
			O(23)-C(23)-C(22)	112.6(8)
			C(24)-C(23)-C(22)	115.2(8)
			N(24)-C(24)-C(23)	116.1(8)
			N(24)-C(24)-C(25)	109.9(8)
			C(23)-C(24)-C(25)	107.2(8)
			O(25)-C(25)-C(24)	110.5(8)
			O(25)-C(25)-C(26)	108.6(8)
			C(24)-C(25)-C(26)	113.8(7)
			N(26)-C(26)-C(21)	110.3(7)
			N(26)-C(26)-C(25)	111.4(7)
			C(21)-C(26)-C(25)	110.6(8)
			C(22)-N(22)-Zn(1)	117.9(6)
			C(112)-N(24)-C(24)	117.0(8)
			C(112)-N(24)-Zn(1)	106.4(6)
			C(24)-N(24)-Zn(1)	117.3(6)
			C(26)-N(26)-Zn(1)	117.6(5)
			O(3G)-N(1G)-O(1G)	121.7(10)
			O(3G)-N(1G)-O(2G)	119.4(10)
			O(1G)-N(1G)-O(2G)	118.9(10)

7) [Ni(Bis-TACD)]Cl<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	Bruker P4	
Formel	C <sub>56</sub> H <sub>168</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>44</sub>	
Molmasse [g/mol]	2400.58	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 13.086(3) Å	α = 90°.
	b = 13.259(3) Å	β = 96.98(3)°.
	c = 14.374(3) Å	γ = 90°.
Volumen	2475.7(9) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.610 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.064 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1272	
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	1.57 to 23.99°.	
h,k,l-Bereiche	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -16<=l<=16	
Reflexe gemessen	27170	
Reflexe unabhängig	3887 [R(int) = 0.0261]	
Vollständigkeit zu theta = 48.48°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	3887 / 0 / 475	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0641	
R für alle Daten	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0651	
Restelektronendichte	0.879 und -0.476 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2531(1)	8877(1)	-28(1)	9(1)
Cl(2)	258(1)	2203(1)	2120(1)	22(1)
C(6)	2443(1)	11143(1)	435(1)	11(1)
C(11)	3872(2)	7112(1)	888(1)	12(1)
C(9)	1998(1)	7081(1)	1228(1)	12(1)
C(2)	3305(1)	10725(1)	-1049(1)	12(1)
C(3)	1353(1)	10697(1)	-1108(1)	12(1)
C(10)	3125(2)	6846(2)	1583(1)	13(1)

## Kristallographischer Anhang

C(8)	1831(2)	8832(2)	1835(1)	13(1)
C(5)	3361(1)	11314(2)	-127(1)	12(1)
C(4)	1465(1)	11368(2)	-245(1)	12(1)
C(14)	2439(2)	6606(1)	-412(1)	12(1)
C(15)	3574(2)	6510(1)	-9(1)	13(1)
C(7)	1718(2)	9911(2)	1505(1)	13(1)
C(1)	2274(1)	10890(2)	-1643(1)	12(1)
C(13)	1720(2)	6436(2)	344(1)	13(1)
O(2)	4317(1)	11051(1)	406(1)	13(1)
O(3)	517(1)	11308(1)	147(1)	14(1)
O(6)	3412(1)	7293(1)	2480(1)	15(1)
O(4)	4240(1)	6823(1)	-666(1)	16(1)
O(1)	2253(1)	10252(1)	-2446(1)	15(1)
O(5)	709(1)	6642(1)	-83(1)	17(1)
N(3)	2513(1)	10126(1)	871(1)	11(1)
N(1)	3485(1)	9635(1)	-886(1)	11(1)
N(6)	2242(1)	7597(1)	-867(1)	11(1)
N(5)	3888(1)	8211(1)	709(1)	11(1)
N(4)	1746(1)	8155(1)	1003(1)	11(1)
N(2)	1262(1)	9620(1)	-856(1)	11(1)
Cl(1)	4236(1)	4937(1)	7959(1)	25(1)
O(9)	4482(1)	2150(1)	2021(1)	18(1)
O(11)	3629(2)	1038(1)	6459(1)	24(1)
O(10)	9212(1)	6036(1)	1029(1)	29(1)
O(12)	7101(1)	6118(1)	504(1)	32(1)
O(13)	521(2)	512(2)	6544(2)	59(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ni(1)-N(6)	2.0899(16)	N(6)-Ni(1)-N(3)	168.41(7)
Ni(1)-N(3)	2.1019(16)	N(6)-Ni(1)-N(1)	97.32(7)
Ni(1)-N(1)	2.1121(17)	N(3)-Ni(1)-N(1)	92.06(7)
Ni(1)-N(4)	2.1294(16)	N(6)-Ni(1)-N(4)	88.14(6)
Ni(1)-N(5)	2.1439(17)	N(3)-Ni(1)-N(4)	83.35(6)
Ni(1)-N(2)	2.1598(17)	N(1)-Ni(1)-N(4)	171.51(7)
C(6)-N(3)	1.485(2)	N(6)-Ni(1)-N(5)	91.81(7)
C(6)-C(4)	1.543(3)	N(3)-Ni(1)-N(5)	95.25(7)
C(6)-C(5)	1.544(3)	N(1)-Ni(1)-N(5)	88.38(7)
C(11)-N(5)	1.481(2)	N(4)-Ni(1)-N(5)	84.95(7)
C(11)-C(10)	1.521(3)	N(6)-Ni(1)-N(2)	88.79(7)
C(11)-C(15)	1.526(3)	N(3)-Ni(1)-N(2)	85.08(7)
C(9)-N(4)	1.489(2)	N(1)-Ni(1)-N(2)	86.01(7)
C(9)-C(10)	1.533(3)	N(4)-Ni(1)-N(2)	100.65(7)
C(9)-C(13)	1.538(3)	N(5)-Ni(1)-N(2)	174.39(6)
C(2)-N(1)	1.479(2)	N(3)-C(6)-C(4)	116.54(15)
C(2)-C(1)	1.522(3)	N(3)-C(6)-C(5)	110.03(15)
C(2)-C(5)	1.531(3)	C(4)-C(6)-C(5)	106.18(15)
C(3)-N(2)	1.482(2)	N(5)-C(11)-C(10)	111.49(15)
C(3)-C(4)	1.519(3)	N(5)-C(11)-C(15)	112.06(15)
C(3)-C(1)	1.527(3)	C(10)-C(11)-C(15)	108.40(15)
C(10)-O(6)	1.427(2)	N(4)-C(9)-C(10)	116.47(15)
C(8)-N(4)	1.489(2)	N(4)-C(9)-C(13)	109.17(15)
C(8)-C(7)	1.510(3)	C(10)-C(9)-C(13)	106.48(15)
C(5)-O(2)	1.428(2)	N(1)-C(2)-C(1)	110.00(15)
C(4)-O(3)	1.425(2)	N(1)-C(2)-C(5)	111.79(15)
C(14)-N(6)	1.476(2)	C(1)-C(2)-C(5)	111.03(15)
C(14)-C(15)	1.533(3)	N(2)-C(3)-C(4)	111.59(15)

## Kristallographischer Anhang

---

C(14)-C(13)	1.540(3)	N(2)-C(3)-C(1)	112.11(15)
C(15)-O(4)	1.423(2)	C(4)-C(3)-C(1)	108.05(15)
C(7)-N(3)	1.491(2)	O(6)-C(10)-C(11)	112.20(16)
C(1)-O(1)	1.429(2)	O(6)-C(10)-C(9)	110.65(15)
C(13)-O(5)	1.416(2)	C(11)-C(10)-C(9)	113.75(15)
		N(4)-C(8)-C(7)	108.87(15)
		O(2)-C(5)-C(2)	106.70(15)
		O(2)-C(5)-C(6)	111.69(15)
		C(2)-C(5)-C(6)	114.75(15)
		O(3)-C(4)-C(3)	106.78(15)
		O(3)-C(4)-C(6)	115.69(15)
		C(3)-C(4)-C(6)	113.19(15)
		N(6)-C(14)-C(15)	110.55(15)
		N(6)-C(14)-C(13)	110.77(15)
		C(15)-C(14)-C(13)	111.58(15)
		O(4)-C(15)-C(11)	107.17(16)
		O(4)-C(15)-C(14)	111.56(15)
		C(11)-C(15)-C(14)	114.34(16)
		N(3)-C(7)-C(8)	108.90(15)
		O(1)-C(1)-C(2)	107.30(15)
		O(1)-C(1)-C(3)	111.67(15)
		C(2)-C(1)-C(3)	113.13(15)
		O(5)-C(13)-C(9)	111.45(16)
		O(5)-C(13)-C(14)	106.51(15)
		C(9)-C(13)-C(14)	113.46(15)
		C(6)-N(3)-C(7)	114.80(15)
		C(6)-N(3)-Ni(1)	117.42(12)
		C(7)-N(3)-Ni(1)	106.64(12)
		C(2)-N(1)-Ni(1)	117.61(12)
		C(14)-N(6)-Ni(1)	117.25(11)
		C(11)-N(5)-Ni(1)	117.55(12)
		C(8)-N(4)-C(9)	114.11(14)
		C(8)-N(4)-Ni(1)	107.02(11)
		C(9)-N(4)-Ni(1)	117.94(11)
		C(3)-N(2)-Ni(1)	119.65(12)

8) [Ga(Bis-TACl)H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	Bruker X8 Apex	
Formel	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> GaN <sub>7</sub> O <sub>11</sub>	
Molmasse [g/mol]	546.20	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	C 1 c 1	
Raumgruppe	monoklin	
Zellkonstanten	a = 13.887(3) Å	α = 90°.
	b = 12.340(3) Å	β = 112.61(3)°.
	c = 13.755(3) Å	γ = 90°.
Volumen	2176.2(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.667 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.338 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1144	
Kristallgröße	0.4 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.29 to 24.01°.	
h,k,l-Bereiche	-15<=h<=15, -13<=k<=13, -15<=l<=15	
Reflexe gemessen	8474	
Reflexe unabhängig	3202 [R(int) = 0.02425]	
Vollständigkeit zu theta = 23.90°	94.3 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	3202 / 2 / 360	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0923	
R alle Daten	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0926	
Absoluter Strukturparameter	0.470(13)	
Restelektronendichte	0.635 und -0.258 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	897(1)	2390(1)	730(1)	23(1)
C(21)	693(4)	603(4)	2022(4)	28(1)
C(31)	277(4)	-563(4)	1825(4)	32(1)
C(41)	202(5)	-1042(4)	773(5)	36(1)
C(61)	1698(4)	218(4)	849(4)	29(1)
C(51)	1246(5)	-950(5)	678(5)	35(1)
C(11)	1742(4)	686(4)	1905(4)	27(1)
N(11)	-41(3)	1424(3)	1295(3)	25(1)
N(31)	1097(4)	991(3)	-10(4)	32(1)
N(21)	-612(4)	-479(4)	-115(4)	39(1)

## Kristallographischer Anhang

O(11)	2024(3)	1803(2)	1951(3)	27(1)
O(21)	-718(3)	-574(3)	1924(3)	43(1)
O(31)	1118(3)	-1361(3)	-337(3)	46(1)
C(2)	112(4)	3147(4)	2287(4)	32(1)
C(1)	-578(4)	2174(4)	1763(4)	34(1)
C(62)	1012(4)	4366(4)	-343(4)	29(1)
C(22)	-76(4)	4453(4)	791(4)	26(1)
C(12)	-58(4)	4142(3)	-281(4)	25(1)
C(42)	1359(4)	5862(4)	1064(4)	33(1)
C(52)	1365(4)	5545(4)	-16(4)	31(1)
C(32)	290(4)	5624(4)	1084(4)	33(1)
N(12)	568(4)	3636(4)	1578(3)	27(1)
N(32)	1758(4)	3516(3)	304(4)	28(1)
N(22)	2170(4)	5278(4)	1919(4)	36(1)
O(12)	-266(3)	3003(2)	-448(3)	27(1)
O(32)	2366(3)	5681(3)	-54(4)	45(1)
O(22)	316(4)	5837(3)	2116(3)	48(1)
O(2W)	4038(4)	2339(4)	2459(4)	35(1)
O(1W)	2664(4)	2331(4)	4078(4)	36(1)
N(1)	2900(4)	1867(4)	-1228(4)	40(1)
O(1A)	-1255(13)	3100(17)	3621(12)	87(3)
O(1B)	-1683(14)	3364(17)	3111(12)	87(3)
O(2)	2768(5)	1068(7)	-781(6)	106(2)
O(3A)	2560(50)	2810(40)	-1250(40)	90(7)
O(3B)	2280(50)	2530(40)	-1470(40)	90(7)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und  $\angle$ -winkel [ $^\circ$ ]; Symmetrietransformationen: #1  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ .

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga(1)-O(11)	1.942(3)	O(11)-Ga(1)-O(12)	177.16(15)
Ga(1)-O(12)	1.948(4)	O(11)-Ga(1)-N(32)	97.73(17)
Ga(1)-N(32)	2.060(4)	O(12)-Ga(1)-N(32)	83.54(16)
Ga(1)-N(31)	2.076(4)	O(11)-Ga(1)-N(31)	84.20(16)
Ga(1)-N(12)	2.085(4)	O(12)-Ga(1)-N(31)	98.02(16)
Ga(1)-N(11)	2.120(4)	N(32)-Ga(1)-N(31)	102.73(17)
C(21)-N(11)	1.511(6)	O(11)-Ga(1)-N(12)	93.89(16)
C(21)-C(11)	1.529(7)	O(12)-Ga(1)-N(12)	83.64(16)
C(21)-C(31)	1.535(7)	N(32)-Ga(1)-N(12)	86.40(16)
C(31)-O(21)	1.440(6)	N(31)-Ga(1)-N(12)	170.84(16)
C(31)-C(41)	1.530(8)	O(11)-Ga(1)-N(11)	83.00(15)
C(41)-N(21)	1.481(8)	O(12)-Ga(1)-N(11)	95.37(16)
C(41)-C(51)	1.508(9)	N(32)-Ga(1)-N(11)	171.31(17)
C(61)-N(31)	1.499(6)	N(31)-Ga(1)-N(11)	85.96(16)
C(61)-C(11)	1.544(6)	N(12)-Ga(1)-N(11)	84.92(16)
C(61)-C(51)	1.554(7)	N(11)-C(21)-C(11)	108.2(4)
C(51)-O(31)	1.430(7)	N(11)-C(21)-C(31)	113.6(4)
C(11)-O(11)	1.427(5)	C(11)-C(21)-C(31)	110.7(4)
N(11)-C(1)	1.482(6)	O(21)-C(31)-C(41)	111.6(5)
C(2)-N(12)	1.479(6)	O(21)-C(31)-C(21)	107.6(4)
C(2)-C(1)	1.532(7)	C(41)-C(31)-C(21)	114.4(4)
C(62)-N(32)	1.501(7)	N(21)-C(41)-C(51)	110.4(5)
C(62)-C(12)	1.546(6)	N(21)-C(41)-C(31)	110.6(4)
C(62)-C(52)	1.546(7)	C(51)-C(41)-C(31)	109.6(5)
C(22)-N(12)	1.498(7)	N(31)-C(61)-C(11)	108.2(4)
C(22)-C(32)	1.532(7)	N(31)-C(61)-C(51)	113.7(4)
C(22)-C(12)	1.533(6)	C(11)-C(61)-C(51)	110.9(4)
C(12)-O(12)	1.437(5)	O(31)-C(51)-C(41)	107.1(5)

## Kristallographischer Anhang

---

C(42)-N(22)	1.468(7)	O(31)-C(51)-C(61)	111.6(4)
C(42)-C(32)	1.524(8)	C(41)-C(51)-C(61)	113.8(4)
C(42)-C(52)	1.539(7)	O(11)-C(11)-C(21)	108.5(4)
C(52)-O(32)	1.421(7)	O(11)-C(11)-C(61)	108.3(4)
C(32)-O(22)	1.431(6)	C(21)-C(11)-C(61)	112.3(4)
N(1)-O(3B)	1.14(7)	C(1)-N(11)-C(21)	117.1(4)
N(1)-O(2)	1.213(8)	C(1)-N(11)-Ga(1)	106.9(3)
N(1)-O(3A)	1.25(6)	C(21)-N(11)-Ga(1)	105.5(3)
N(1)-O(1A)#1	1.268(16)	C(61)-N(31)-Ga(1)	106.4(3)
N(1)-O(1B)#1	1.283(16)	C(11)-O(11)-Ga(1)	101.9(3)
O(1A)-N(1)#2	1.268(16)	N(12)-C(2)-C(1)	111.0(4)
O(1B)-N(1)#2	1.283(16)	N(11)-C(1)-C(2)	111.4(4)
		N(32)-C(62)-C(12)	107.5(4)
		N(32)-C(62)-C(52)	114.5(4)
		C(12)-C(62)-C(52)	110.8(4)
		N(12)-C(22)-C(32)	113.6(4)
		N(12)-C(22)-C(12)	107.5(4)
		C(32)-C(22)-C(12)	111.3(4)
		O(12)-C(12)-C(22)	108.8(3)
		O(12)-C(12)-C(62)	107.7(4)
		C(22)-C(12)-C(62)	112.3(4)
		N(22)-C(42)-C(32)	110.1(4)
		N(22)-C(42)-C(52)	111.2(4)
		C(32)-C(42)-C(52)	109.6(4)
		O(32)-C(52)-C(42)	112.0(5)
		O(32)-C(52)-C(62)	107.7(4)
		C(42)-C(52)-C(62)	113.7(4)
		O(22)-C(32)-C(42)	109.1(5)
		O(22)-C(32)-C(22)	108.3(4)
		C(42)-C(32)-C(22)	113.8(4)
		C(2)-N(12)-C(22)	117.6(4)
		C(2)-N(12)-Ga(1)	108.0(3)
		C(22)-N(12)-Ga(1)	106.9(3)
		C(62)-N(32)-Ga(1)	107.3(3)
		C(12)-O(12)-Ga(1)	101.3(3)
		O(3B)-N(1)-O(2)	119(3)
		O(3B)-N(1)-O(3A)	25(3)
		O(2)-N(1)-O(3A)	130(3)
		O(3B)-N(1)-O(1A)#1	125(3)
		O(2)-N(1)-O(1A)#1	116.0(11)
		O(3A)-N(1)-O(1A)#1	109(3)
		O(3B)-N(1)-O(1B)#1	117(3)
		O(2)-N(1)-O(1B)#1	112.0(11)
		O(3A)-N(1)-O(1B)#1	117(3)
		O(1A)#1-N(1)-O(1B)#1	36.3(8)

9) [H<sub>6</sub>Py-TACl](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 7 H<sub>2</sub>O

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Diffraktometer	Bruker SMART	
Formel	C <sub>19</sub> H <sub>52.50</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>35.75</sub>	
Molmasse [g/mol]	1163.88	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 20.733(3) Å	α = 90°.
	b = 9.4331(15) Å	β = 96.391(10)°.
	c = 21.494(3) Å	γ = 90°.
Volumen	4177.6(11) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.851 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.538 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2414	
Kristallgröße	0.3 x 0.25 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	1.29 to 22.78°.	
h,k,l-Bereiche	-22<=h<=22, -10<=k<=10, -23<=l<=23	
Reflexe gemessen	29021	
Reflexe unabhängig	5595 [R(int) = 0.1030]	
Vollständigkeit zu theta = 22.78°	98.8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameters	5595 / 0 / 643	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052	
R / wR für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1640	
R für alle Daten	R1 = 0.1165, wR2 = 0.1899	
Restelektronendichte	0.905 und -0.754 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1A)	2065(4)	-10163(8)	-6169(3)	20(2)
N(1A)	1647(3)	-9068(7)	-5898(3)	18(2)
C(2A)	1851(4)	-10299(8)	-6874(3)	22(2)
O(2A)	1837(3)	-8938(6)	-7157(2)	25(1)
C(3A)	2328(4)	-11304(9)	-7158(4)	28(2)
N(3A)	2142(3)	-11393(8)	-7855(3)	37(2)
C(4A)	3030(4)	-10846(9)	-7048(3)	24(2)
O(4A)	3142(3)	-9560(6)	-7358(2)	29(1)
C(5A)	3217(4)	-10703(9)	-6337(3)	23(2)
N(5A)	3893(3)	-10160(9)	-6225(4)	25(2)
C(6A)	2776(4)	-9746(8)	-5999(3)	18(2)

## Kristallographischer Anhang

O(6A)	2855(3)	-8284(5)	-6133(2)	23(1)
C(1BA)	953(4)	-9526(9)	-5920(3)	24(2)
C(111)	581(4)	-8577(8)	-5522(3)	18(2)
C(112)	-80(4)	-8719(8)	-5543(3)	22(2)
C(113)	-413(4)	-7905(8)	-5152(3)	20(2)
C(114)	-70(4)	-6953(8)	-4760(3)	21(2)
C(115)	592(3)	-6815(8)	-4782(3)	17(2)
N(116)	923(3)	-7630(6)	-5148(3)	16(1)
C(1BB)	964(3)	-5661(8)	-4422(4)	20(2)
C(1B)	2073(3)	-4863(8)	-3981(3)	15(2)
N(1B)	1657(3)	-6053(7)	-4256(3)	20(2)
C(2B)	2786(4)	-5318(8)	-3976(3)	20(2)
O(2B)	2879(3)	-6679(5)	-3704(2)	24(1)
C(3B)	3223(4)	-4186(9)	-3645(3)	21(2)
N(3B)	3902(3)	-4727(7)	-3582(3)	21(2)
C(4B)	3052(4)	-3729(9)	-2996(3)	24(2)
O(4B)	3166(2)	-4836(6)	-2549(2)	26(1)
C(5B)	2330(4)	-3296(8)	-3053(3)	21(2)
N(5B)	2170(3)	-2909(8)	-2422(3)	28(2)
C(6B)	1878(4)	-4461(8)	-3337(3)	20(2)
O(6B)	1878(2)	-5678(6)	-2959(2)	22(1)
Cl(1)	2770(1)	790(2)	646(1)	25(1)
O(11)	2712(3)	875(8)	1312(2)	44(2)
O(12)	2745(3)	-667(6)	447(2)	32(1)
O(13)	3367(3)	1420(7)	514(3)	39(2)
O(14)	2243(3)	1571(7)	310(3)	41(2)
Cl(2)	2841(1)	-4825(2)	-893(1)	23(1)
O(21)	2651(3)	-4016(7)	-364(2)	37(2)
O(22)	2278(2)	-5037(6)	-1331(2)	27(1)
O(23)	3312(2)	-4005(6)	-1184(2)	26(1)
O(24)	3098(3)	-6155(7)	-689(3)	51(2)
Cl(3)	4447(1)	-1046(2)	1830(1)	33(1)
O(31)	4528(4)	-183(7)	2388(3)	57(2)
O(32)	3810(4)	-1397(11)	1686(4)	96(4)
O(33)	4831(8)	-615(15)	1401(6)	51(5)
O(33)	4486(10)	-105(19)	1253(7)	42(7)
O(34)	4990(8)	-1985(17)	1830(7)	60(6)
O(34)	4572(6)	-2580(14)	2014(6)	44(5)
Cl(4)	5569(1)	-8785(3)	-5546(1)	49(1)
O(41)	5868(3)	-8176(7)	-6043(3)	49(2)
O(42)	6019(4)	-9133(11)	-5050(3)	84(3)
O(43)	5420(20)	-10340(40)	-5832(12)	92(11)
O(43)	5153(11)	-9900(20)	-5740(7)	54(7)
O(44)	5164(9)	-7690(20)	-5316(8)	82(6)
O(44)	4918(14)	-8280(30)	-5485(12)	45(11)
Cl(5)	5250(1)	3181(2)	2043(1)	25(1)
O(51)	4591(3)	3042(7)	1803(3)	35(2)
O(52)	5651(3)	2231(6)	1737(2)	35(2)
O(53)	5322(3)	2841(6)	2714(2)	30(1)
O(54)	5475(3)	4608(6)	1968(3)	37(2)
Cl(6)	582(1)	1057(3)	1476(1)	49(1)
O(61)	1234(3)	1068(9)	1353(3)	64(2)
O(62)	283(3)	2447(8)	1409(3)	60(2)
O(63)	579(4)	659(9)	2142(4)	74(3)
O(64)	224(3)	37(11)	1114(5)	103(4)
O(1W)	992(3)	-5081(6)	-2142(2)	35(2)
O(2W)	5859(3)	-2872(7)	2732(3)	46(2)
O(3W)	4135(3)	2509(7)	3235(4)	62(2)
O(4W)	1028(4)	256(8)	-84(3)	61(2)
O(5W)	3855(6)	-7259(17)	-5381(6)	89(5)
O(6W)	1494(7)	-2601(14)	-124(6)	52(4)
O(7W)	1136(5)	-2879(17)	-910(6)	80(5)

## Kristallographischer Anhang

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°]; Symmetrietransformationen: #1 -x+1/2,y-1/2,-z-1/2 #2 -x+1/2,y+1/2,-z-1/2.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
C(1A)-N(1A)	1.507(9)	N(1A)-C(1A)-C(6A)	108.2(6)
C(1A)-C(6A)	1.530(11)	N(1A)-C(1A)-C(2A)	108.8(6)
C(1A)-C(2A)	1.537(10)	C(6A)-C(1A)-C(2A)	114.9(6)
N(1A)-C(1BA)	1.498(9)	C(1BA)-N(1A)-C(1A)	112.5(6)
C(2A)-O(2A)	1.419(9)	O(2A)-C(2A)-C(1A)	109.7(6)
C(2A)-C(3A)	1.544(11)	O(2A)-C(2A)-C(3A)	111.7(6)
C(3A)-N(3A)	1.508(10)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	108.3(6)
C(3A)-C(4A)	1.512(11)	N(3A)-C(3A)-C(4A)	107.9(6)
C(4A)-O(4A)	1.415(9)	N(3A)-C(3A)-C(2A)	108.8(7)
C(4A)-C(5A)	1.541(10)	C(4A)-C(3A)-C(2A)	114.3(7)
C(5A)-N(5A)	1.487(10)	O(4A)-C(4A)-C(3A)	112.2(7)
C(5A)-C(6A)	1.524(10)	O(4A)-C(4A)-C(5A)	110.8(6)
C(6A)-O(6A)	1.422(9)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	108.1(6)
C(1BA)-C(111)	1.508(10)	N(5A)-C(5A)-C(6A)	108.8(7)
C(111)-N(116)	1.350(9)	N(5A)-C(5A)-C(4A)	108.6(6)
C(111)-C(112)	1.371(11)	C(6A)-C(5A)-C(4A)	115.3(6)
C(112)-C(113)	1.380(10)	O(6A)-C(6A)-C(5A)	113.0(6)
C(113)-C(114)	1.374(11)	O(6A)-C(6A)-C(1A)	109.3(6)
C(114)-C(115)	1.385(10)	C(5A)-C(6A)-C(1A)	110.3(6)
C(115)-N(116)	1.343(9)	N(1A)-C(1BA)-C(111)	111.2(6)
C(115)-C(1BB)	1.498(10)	N(116)-C(111)-C(112)	122.8(7)
C(1BB)-N(11B)	1.487(9)	N(116)-C(111)-C(1BA)	117.6(6)
C(1B)-N(1B)	1.498(9)	C(112)-C(111)-C(1BA)	119.7(7)
C(1B)-C(6B)	1.532(10)	C(111)-C(112)-C(113)	119.4(7)
C(1B)-C(2B)	1.538(10)	C(114)-C(113)-C(112)	118.5(7)
C(2B)-O(2B)	1.414(9)	C(113)-C(114)-C(115)	119.2(7)
C(2B)-C(3B)	1.524(10)	N(116)-C(115)-C(114)	122.7(7)
C(3B)-N(3B)	1.490(9)	N(116)-C(115)-C(1BB)	116.8(6)
C(3B)-C(4B)	1.539(10)	C(114)-C(115)-C(1BB)	120.4(7)
C(4B)-O(4B)	1.421(9)	C(115)-N(116)-C(111)	117.3(6)
C(4B)-C(5B)	1.542(11)	N(1B)-C(1BB)-C(115)	111.8(6)
C(5B)-N(5B)	1.478(9)	N(1B)-C(1B)-C(6B)	110.1(6)
C(5B)-C(6B)	1.527(11)	N(1B)-C(1B)-C(2B)	107.8(6)
C(6B)-O(6B)	1.408(9)	C(6B)-C(1B)-C(2B)	114.4(6)
Cl(1)-O(13)	1.431(6)	C(1BB)-N(1B)-C(11B)	114.0(6)
Cl(1)-O(12)	1.439(6)	O(2B)-C(2B)-C(3B)	113.4(6)
Cl(1)-O(14)	1.443(6)	O(2B)-C(2B)-C(1B)	110.1(6)
Cl(1)-O(11)	1.450(5)	C(3B)-C(2B)-C(1B)	109.2(6)
Cl(2)-O(24)	1.414(7)	N(3B)-C(3B)-C(2B)	108.0(6)
Cl(2)-O(22)	1.429(5)	N(3B)-C(3B)-C(4B)	108.9(6)
Cl(2)-O(23)	1.441(5)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	115.7(6)
Cl(2)-O(21)	1.458(6)	O(4B)-C(4B)-C(3B)	111.7(6)
Cl(3)-O(33)	1.346(12)	O(4B)-C(4B)-C(5B)	109.6(6)
Cl(3)-O(32)	1.362(7)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	108.7(6)
Cl(3)-O(34)	1.433(15)	N(5B)-C(5B)-C(6B)	110.7(6)
Cl(3)-O(31)	1.445(6)	N(5B)-C(5B)-C(4B)	107.9(6)
Cl(3)-O(34)	1.515(13)	C(6B)-C(5B)-C(4B)	112.9(6)
Cl(3)-O(33)	1.535(17)	O(6B)-C(6B)-C(5B)	113.3(6)
O(33)-O(34)	1.60(2)	O(6B)-C(6B)-C(1B)	109.7(6)
Cl(4)-O(42)	1.377(7)	C(5B)-C(6B)-C(1B)	109.1(6)
Cl(4)-O(43)	1.396(14)	O(13)-Cl(1)-O(12)	109.9(4)
Cl(4)-O(41)	1.416(6)	O(13)-Cl(1)-O(14)	108.2(4)
Cl(4)-O(44)	1.45(2)	O(12)-Cl(1)-O(14)	109.8(4)
Cl(4)-O(44)	1.452(15)	O(13)-Cl(1)-O(11)	109.9(3)
Cl(4)-O(43)	1.61(3)	O(12)-Cl(1)-O(11)	110.0(4)
O(43)-O(44)	1.71(4)	O(14)-Cl(1)-O(11)	108.9(4)
Cl(5)-O(51)	1.413(6)	O(24)-Cl(2)-O(22)	109.4(4)

## Kristallographischer Anhang

---

Cl(5)-O(52)	1.431(6)	O(24)-Cl(2)-O(23)	111.1(4)
Cl(5)-O(54)	1.440(6)	O(22)-Cl(2)-O(23)	109.4(3)
Cl(5)-O(53)	1.467(5)	O(24)-Cl(2)-O(21)	110.3(4)
Cl(6)-O(64)	1.398(8)	O(22)-Cl(2)-O(21)	108.4(3)
Cl(6)-O(61)	1.406(7)	O(23)-Cl(2)-O(21)	108.2(3)
Cl(6)-O(62)	1.450(8)	O(33)-Cl(3)-O(32)	123.3(8)
Cl(6)-O(63)	1.481(7)	O(33)-Cl(3)-O(34)	70.3(10)
O(5W)-O(6W)#1	1.407(17)	O(32)-Cl(3)-O(34)	126.2(8)
O(6W)-O(5W)#2	1.407(17)	O(33)-Cl(3)-O(31)	112.0(6)
O(6W)-O(7W)	1.788(18)	O(32)-Cl(3)-O(31)	110.3(5)
		O(34)-Cl(3)-O(31)	109.2(7)
		O(33)-Cl(3)-O(34)	111.7(9)
		O(32)-Cl(3)-O(34)	87.8(7)
		O(34)-Cl(3)-O(34)	45.3(7)
		O(31)-Cl(3)-O(34)	108.7(6)
		O(33)-Cl(3)-O(33)	35.3(6)
		O(32)-Cl(3)-O(33)	95.4(8)
		O(34)-Cl(3)-O(33)	104.2(10)
		O(31)-Cl(3)-O(33)	109.5(7)
		O(34)-Cl(3)-O(33)	137.8(8)
		Cl(3)-O(33)-O(34)	57.4(8)
		Cl(3)-O(34)-O(33)	52.3(7)
		O(42)-Cl(4)-O(43)	113.2(8)
		O(42)-Cl(4)-O(41)	111.4(4)
		O(43)-Cl(4)-O(41)	112.9(8)
		O(42)-Cl(4)-O(44)	124.5(11)
		O(43)-Cl(4)-O(44)	74.0(19)
		O(41)-Cl(4)-O(44)	115.2(9)
		O(42)-Cl(4)-O(44)	105.9(9)
		O(43)-Cl(4)-O(44)	106.2(15)
		O(41)-Cl(4)-O(44)	106.6(7)
		O(44)-Cl(4)-O(44)	32.6(10)
		O(42)-Cl(4)-O(43)	99.5(13)
		O(43)-Cl(4)-O(43)	27.0(10)
		O(41)-Cl(4)-O(43)	99.5(12)
		O(44)-Cl(4)-O(43)	101(2)
		O(44)-Cl(4)-O(43)	133.2(19)
		Cl(4)-O(43)-O(44)	54.4(14)
		Cl(4)-O(44)-O(43)	51.6(10)
		O(51)-Cl(5)-O(52)	111.2(4)
		O(51)-Cl(5)-O(54)	111.0(4)
		O(52)-Cl(5)-O(54)	108.7(4)
		O(51)-Cl(5)-O(53)	109.1(3)
		O(52)-Cl(5)-O(53)	108.3(3)
		O(54)-Cl(5)-O(53)	108.4(3)
		O(64)-Cl(6)-O(61)	111.3(5)
		O(64)-Cl(6)-O(62)	111.8(5)
		O(61)-Cl(6)-O(62)	112.6(5)
		O(64)-Cl(6)-O(63)	107.7(6)
		O(61)-Cl(6)-O(63)	106.9(5)
		O(62)-Cl(6)-O(63)	106.1(5)
		O(5W)#2-O(6W)-O(7W)	124.5(12)

**Literaturverzeichnis**

- <sup>1</sup> Quadbeck, G.; Röhm, E.; *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1645.
- <sup>2</sup> Lichtenthaler, F.W.; Leinert, H.; *Chem. Ber.* **1966**, 99, 303.
- <sup>3</sup> Hegetschweiler, K.; Erni, I.; Schneider, W.; Schmale, H.W.; *Helv. Chim. Acta*, **1990**, 73, 97.
- <sup>4</sup> Ghisletta, M.; Jalett, H.P.; Gerfin, T.; Gramlich, V.; Hegetschweiler, K.; *Helv. Chim. Acta*. **1992**, 75, 2233.
- <sup>5</sup> Hancock, R.D.; *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, 37, 187.
- <sup>6</sup> Fabbrizzi, L.; Micheloni, M.; Paletti, P.; *J. Chem. Soc. Dalton*, **1980**, 1055.
- <sup>7</sup> Hegetschweiler, K.; Gramlich, V.; Ghisletta, M.; Samaras, H.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2341.
- <sup>8</sup> Pearson, R.D.; *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1997**.
- <sup>9</sup> Martell, A.E.; Hancock, R.D.; *Metal Complexes in Aqueous Solution*, Plenum Press, New York, **1996**.
- <sup>10</sup> Butler, J.N.; Cogley, D.R.; *Ionic Equilibrium – Solubility and pH Calculations*, Wiley, New York, NY, **1998**.
- <sup>11</sup> Hegetschweiler, K.; *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 239-249.
- <sup>12</sup> Hegetschweiler, K.; Wörle, M.; Meienberger, R.; Nesper, R.; Schmale, H.W., Hancock, R.D.; *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 35.
- <sup>13</sup> Martell, A.E.; Smith, R.M.; Motekaitis, R.J.; *Database 46, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, Version 8, Texas A&M University, TX, USA.
- <sup>14</sup> Ghisletta, M.; Hausherr-Primo, L.; Gajda-Schranz, K.; Machula, G.; Nagy, L.; Schmale, H.W.; Rihs, G.; Endres, F.; Hegetschweiler, K.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 997-1008.
- <sup>15</sup> Hegetschweiler, K.; Hancock, R.D.; Ghisletta, M.; Kradolfer, T.; Gramlich, V.; Schmale, H.W.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5273.
- <sup>16</sup> Egli, A.; Thesis, *Diss. No. 10936*, ETH-Zürich, Schweiz, **1994**.
- <sup>17</sup> Hegetschweiler, K.; Egli, A.; Herdtweck, E.; Herrman, W.A.; Alberto, R.; Gramlich, V.; *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 426.
- <sup>18</sup> Weber, M.; Kuppert, D.; Gramlich, V.; Hegetschweiler, K.; *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 859-868.
- <sup>19</sup> Hegetschweiler, K.; Kradolfer, T.; Gramlich, V.; Hancock, R.D.; *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 74.

- <sup>20</sup> Delagrangé, S.; Gateau, C.; Chapon, D.; Lebrun, C.; Delangle, P.; Vottero, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2991-2998.
- <sup>21</sup> Hedinger, R.; Ghisletta, M.; Hegetschweiler, K.; Toth, E.; Merbach, A.E.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Gramlich, V.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 26, 6698-6705.
- <sup>22</sup> Eliel, E.L.; Haubenstock, H.; Acharya, R.V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2351.
- <sup>23</sup> Hegetschweiler, K.; Egli, A.; Alberto, R.; Schmalle, H.W.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4027.
- <sup>24</sup> Sargeson, A.M.; *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1511.
- <sup>25</sup> Hegetschweiler, K.; Weber, M.; Huch, V.; Geue, R.J.; Rae, A.D.; Willis, A.C.; Sargeson, A.M.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6136-6146.
- <sup>26</sup> Kuppert, D.; Comba, P.; Hegetschweiler, K.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2792-2807.
- <sup>27</sup> Williams, N.H.; Takasaki, B.; Wall, M.; Chin, J.; *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 485-493.
- <sup>28</sup> Bonfa, L.; Gatos, M.; Mancin, F.; Tecilla, P.; Tonellato, U.; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 12, 3943-3949.
- <sup>29</sup> Sissi, C.; Mancin, F.; Gatos, M.; Palombo, M.; Tecilla, P.; Tonellato, U.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7, 2310-2317.
- <sup>30</sup> Jansc , A.; Mikkola, S.; Lönnberg, H.; Hegetschweiler, K.; Gadja, T.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5404.
- <sup>31</sup> Mancin, F.; Rampazzo, E.; Tecilla, P.; Tonellato, U.; *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 281-288.
- <sup>32</sup> Hedinger, R.; Ghisletta, M.; Hegetschweiler, K.; Toth, E.; Merbach, A.E.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Gramlich, V.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 26, 6698-6705.
- <sup>33</sup> Toth, E.; Helm, L.; Merbach, A.E.; Hedinger, R.; Hegetschweiler, K.; Janossy, A.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4104-4113.
- <sup>34</sup> Cremer, D.; Pople, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354.
- <sup>35</sup> Morgenstern, B.; Dissertation: *Metallkomplexbildung mit dreiz hnigen, facial koordinierenden Polyalkoholen, Polyaminen und Polyaminopolyalkoholen*, Saarbrücken, **2003**.
- <sup>36</sup> Weber, M.; Morgenstern, B.; Hegetschweiler, K.; *Helv. Chim. Acta.* **2001**, 84, 571-578.
- <sup>37</sup> Weber, M.; *Postdocaufenthalt*, Saarbrücken, **1998**.
- <sup>38</sup> Schweizer, W.B.; Procter, G.; Kaftory, M.; Dunitz, J.D.; *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2783.
- <sup>39</sup> Strotmann, M.; Butensch n, H.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2273-2284.
- <sup>40</sup> In dieser Arbeit entspricht die Angabe pH\*, der Anzeige des pH-Meters bei der Messung von Proben in D<sub>2</sub>O (kein Inertelektrolyt) mit einer pH-Elektrode mit integrierter wässriger (H<sub>2</sub>O) Referenz, welche in wässrigen Pufferlösungen kalibriert wurde. Zur

- Umrechnung von  $\text{pH}^*$  in  $\text{pD}$  siehe: 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) Z. Szakacs, G. Hägele, R. Tyka, *Anal. Chim. Acta* **2004**, 522, 247.
- 41 De Stefano, C.; Fama, A.; Salvo, G.; *J. Solution Chem.* **1992**, 21, 397.
- 42 Galster, H.;  $\text{pH}$ -Messung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**.
- 43 Houben-Weyl, **Bd. XI/1**, S.934.
- 44 Klappner, M.; Hamciuc, C.; Dyllick-Brenzinger, R.; Müllen, K.; *Angew. Chem.* **2003**, 155, 4835-4838.
- 45 Paulsen, H.; Sumfleth, E.; *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1723-1745.
- 46 Curtius, T.; *B.* 27, 781, **1894**.
- 47 Lane, C.F.; *Synthesis* **1975**, 135.
- 48 Borch, R.F.; Bernstein, M.D.; Durst, H.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2897.
- 49 Gaylord, N.G.; *Experientia* **1954**, 10, 423.
- 50 Newman, M.S.; Fukunaga, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 693.
- 51 Morrison, A.L.; Long, R.F.; Königstein, M.; *J. Chem. Soc.* **1951**, 952.
- 52 Umino, N.; Iwakuma, T.; Itoh, N; *Tetrahedron Letters* **1976**, 10, 763.
- 53 Kano, S.; Tanaka, Y.; Sugino, E.; Hibino, S.; *Synthesis Com.* **1980**, 695.
- 54 Bhanu Prasad, A.S.; Bhaskar Kanth, J.V.; Periasamy, M.; *Tetrahedron* **1992**, 48, 22, 4623.
- 55 Kuehne, M.E.; Shannon, P.J.; *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 12, 2082.
- 56 Schläfer, H.L.; *Komplexbildung in Lösung. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen*, Springer Verlag, Berlin, **1961**.
- 57 Martell, A.E.; Motekaitis, R.J.; *Determination and Use of Stability Constants*, 2<sup>nd</sup> Edition, Texas A&M University, **1992**, VCH Publishers, Inc., New York, USA.
- 58 Beck, M.T.; *Chemistry of Complex Equilibria*, Van Nostrand Reinhold Company Ltd, **1970**.
- 59 Scientec GmbH, *Messlabor*, Saarbrücken **2002**.
- 60 Hegetschweiler, K.; *Titkurve*, Version 1.1, **1993**.
- 61 a) Sabatini, A.; Vacca, A.; Gans, P.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 389. b) Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *Talanta* **1996**, 43, 1739.
- 62 Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 311.
- 63 Childers, R.F.; Wentworth, R.A.D.; Zompa, L.J.; *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 302.

- <sup>64</sup> Barton, D. H. R.; *Experientia* **1950**, 6, 316.
- <sup>65</sup> Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; *Stereochemistry of Organic Compounds* Wiley: New York, **1994**.
- <sup>66</sup> Winstein, S.; Holmes, N.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5562.
- <sup>67</sup> Abraham, R.J.; Chambers, E.J.; Thomas, W.A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 1061.
- <sup>68</sup> Kramer, A.; Alberto, R.; Egli, A.; Novak-Hofer, I.; Hegetschweiler, K.; Abram, U.; Bernhardt, P.V.; Schubinger, P.A.; *Bioconj. Chem.* **1998**, 9, 691.
- <sup>69</sup> Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5.Aufl., **1995**.
- <sup>70</sup> Friebolin, H.; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2. Aufl., **1992**.
- <sup>71</sup> a) Szymies, D.; Krebs, B.; Henkel, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, 23, 804. b) Chen, Y.; Zhu, H.; Liu, Q.; Chen, C.; *Chem. Lett.* **1999**, 585. c) Custelcan, R.; Jackson, J.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12935. d) Hauptmann, R.; Lackmann, J.; Chen, C.; Henkel, G.; *Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, 55, 1084. e) Cotton, F.A.; Diebold, M.P.; Roth, W.J.; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3596.
- <sup>72</sup> Gade, L.H.; *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- <sup>73</sup> Ghisletta, M.; *Dissertation No. 10891*, ETH Zürich, **1994**.
- <sup>74</sup> Avdeef, A.; Fackler, J.P.; *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 8, 2002.
- <sup>75</sup> Pietsch, E.H.E.; Kotowski, A.; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Weinheim, Vol. Cobalt Teil B, **1964**.
- <sup>76</sup> Heinze, J.; *Angewandte Chemie* **1984**, 96, 11, 823.
- <sup>77</sup> Reiß, G.; Frank, W.; Hegetschweiler, K.; Kuppert, D.; *Acta Cryst.* **1998**, C54, 614-616.
- <sup>78</sup> Shannon, R.D.; *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- <sup>79</sup> Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *Talanta* **1996**, 43, 1739.
- <sup>80</sup> a) Binstead, R.A.; Jung, B.; Zuberbühler, A.D.; SPECFIT/32 Version 3.0, Spectrum Software Associates, Marlborough, MA **01752**, USA, **2000**. b) H. Gamp, H.; Maeder, M.; Meyer, C.J.; Zuberbühler, A.D.; *Talanta* **1985**, 32, 95.
- <sup>81</sup> A. Zimmer, A.; Kuppert, D.; Weyermüller, T.; Müller, I.; Hegetschweiler, K.; *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4, 917-931.
- <sup>82</sup> Romba, J.; Kuppert, D.; Morgenstern, B.; Neis, C.; Steinhäuser, S.; Weyermüller, T.; Hegetschweiler, K.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 314-328.

- <sup>83</sup> K.J. Powell, *The IUPAC Stability Constants Database*, Academic Software, Version 5.14, **2001**.
- <sup>84</sup> Pauly, J.W.; Sander, J.; Kuppert, D.; Winter, M.; Guido, J.R.; Zürcher, F.; Hoffmann, R.; Fässler, T.F.; Hegetschweiler, K.; *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2830.
- <sup>85</sup> Byrne, R.H.; van der Weijden, C.H.; Kester, D.R.; Zuehlke, R.W.; *J. Sol. Chem.* **1983**, 12, 8, 581.
- <sup>86</sup> Aguilar, J.; Diaz, P.; Escarti, F.; Garcia-Espana, E.; Gil, L.; Soriano, C.; Verdejo, B.; *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 339, 307.
- <sup>87</sup> Aguilar, J.A.; Bianchi, A.; Garcia-Espana, E.; Luis, S.V.; Linares, J.M.; Ramirez, J.A.; Soriano, C.; *J. Chem. Soc. Dalton* **1994**, 637.
- <sup>88</sup> Arago, J.; Bencini, A.; Bianchi, A.; Garcia-Espana, E.; Micheloni, M.; Paoletti, P.; Ramirez, J.A.; Paoli, P.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1843.
- <sup>89</sup> Doi, K.; Tanaka, M.; *Anal. Chim. Acta* **1974**, 71, 464.
- <sup>90</sup> Leach, B.; Leussing, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3377.
- <sup>91</sup> Anderegg, G.; Bläuenstein, P.; *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 913.
- <sup>92</sup> Kodama, M.; Kimura, E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1081.
- <sup>93</sup> Schwarzenbach, G.; Moser, P.; *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 581.
- <sup>94</sup> a) Bencini, A.; Bianchi, A.; Castello, M.; Di Vaira, M.; Faus, J.; Garcia.Espana, E.; Micheloni, M.; Paletti, P. *Inorg. Chem.* 1989, 28 347. b) Adam, K.R.; McCool, B.J.; Leong, A.J.; Lindoy, L.F.; Ansell, C.W.G.; Baillie, P.J.; Dancey, K.P.; Drummond, L.A.; Henrick, K.; McPartlin, M.; Uppal, D.K.; Tasker, P.A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3455.
- <sup>95</sup> Adam, K.R.; Dancey, K.P.; Leong, A.J.; Lindoy, L.F.; McCool, B.J.; McPartlin, M.; Tasker, P.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8471.
- <sup>96</sup> a) Mulla, F.; Marsiano, F.; Nakani, B.S.; Hancock, R.D.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3076. b) Hancock, R.D.; Martell, A.E.; *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1975.
- <sup>97</sup> Urbach, F.L.; Sarneski, J.E.; Turner, L.J.; Busch, D.H.; *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2169.
- <sup>98</sup> a) Riley, P.E.; Pecoraro, V.L.; Carrano, C.J.; Raymond, K.N.; *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3096. b) Moore, D.A.; Fanwick, P.E.; Welch, M.J.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 672; c) Moore, D.A.; Fanwick, P.E.; Welch, M.J.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1504.
- <sup>99</sup> Hegetschweiler, K.; Ghisletta, M.; Fässler, T.F.; Nesper, R.; Schmalte, H.W.; Rihs, G.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2032-2041.

- <sup>100</sup> a) Hegetschweiler, K.; Ghisletta, M.; Gramlich, V.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2699; b) Hegetschweiler, K.; Wörle, M.; Meienberger, M.D.; Nesper, R.; Schmalte, H.W.; Hancock, R.D.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 35.
- <sup>101</sup> Angyal, S.J.; *Tetrahedron* **1974**, 30, 1695.
- <sup>102</sup> Hancock, R.D.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 253.
- <sup>103</sup> Hancock, R.D.; *In Perspectives in Coordination Chemistry*; Williams, A.F.; Floriani, C.; Merbach, A.E., Eds.; VHCA: Basel, **1992**, 129-151.
- <sup>104</sup> Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**, 579.
- <sup>105</sup> a) Comba, P.; Hambley, T.W.; *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*; VCH: Weinheim, **1995**. b) Bygott, A.M.T.; Sargeson, A.M., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4705.
- <sup>106</sup> *Hyperchem for Windows*, Vers. 7.51, Hypercube Inc., Florida, USA, **2003**.
- <sup>107</sup> Comba, P.; Hambley, T.W.; Okon, N.; Lauer, G.; *MOMEC97, a Molecular Modeling Package for Inorganic Compounds*, CVS, Heidelberg, **1997**.
- <sup>108</sup> Hancock, R.D.; Hegetschweiler, K.; *J. Chem. Dalton Trans.* **1993**, 2137.
- <sup>109</sup> Ries, A.; *Diplomarbeit*; Saarbrücken, **1997**.
- <sup>110</sup> Schwabe, K.; Dahms, H.; Nuygen, Q.; Hoffmann, G.; *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1962**, 66, 304.
- <sup>111</sup> Hegetschweiler, K.; Ghisletta, M.; Gramlich, V.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2699.
- <sup>112</sup> Harris, W.R.; Raymond, K.N.; Weitzel, F.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2667.
- <sup>113</sup> Jander, G.; Blasius, E.; *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1987**.
- <sup>114</sup> Sheldrick, G.M.; SHELXS97, *Program for the Solution of Crystals Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- <sup>115</sup> Sheldrick, G.M.; SHELXL97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.