

Untersuchungen zur Wirkungsweise  
eines chiralen Selektors für die  
Enantiomerentrennung von Aminosäuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jan van Megen  
aus Tönisvorst

Düsseldorf, Februar 2016

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Frank

Korreferent: PD Dr. B. Dittrich

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2016

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden von Dezember 2011 bis April 2015 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Frank für die interessante Aufgabenstellung, die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Aktive Kupfer(II)-Zentren in biochemischen Prozessen .....	1
1.2	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Kupfer(II)-Komplexen .....	3
1.3	Verfahren zur Trennung von Enantiomeren .....	7
1.4	Kupfer(II)-Komplexe in der Enantiomerentrennung .....	10
1.5	Kupfer-Aren-Wechselwirkungen.....	13
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung und Zielsetzung .....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>15</b>
3.1	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Kupfer(II)-acetat und Selektor .....	15
3.1.1	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen .....	15
3.1.2	Vergleiche mit derivativen Stickstoffbasen .....	22
3.1.3	Infrarot- und Ferninfrarotspektroskopische Untersuchungen .....	30
3.1.4	Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen im Überblick.....	39
3.1.5	Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten .....	44
3.2	Synthesen und Kristallstrukturbestimmungen .....	51
3.2.1	Synthese und Kristallstrukturbestimmung der chiralen Selektoren <b>1</b> und <b>2</b> .....	51
3.2.2	Synthese und Kristallstrukturbestimmung eines Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes ( <b>3</b> ).....	62
3.2.3	Synthesen und Kristallstrukturbestimmungen von Kupfer(II)-Mischkomplexen des C10-Selektors mit den Aminosäuren D-/L-Phenylalanin und D-/L-2-Fluorphenylalanin ( <b>4</b> )-(7) .....	71
3.3	Computerchemische Untersuchungen.....	89
3.3.1	Erzeugung von Potentialflächen und anschließende Minimumkonformationensuche .....	90
3.3.2	Geometrieoptimierung der energetisch günstigsten Minimumkonformationen .	99

3.3.3	Sekundäre Aminosäure-Selektor-Wechselwirkungen .....	108
3.4	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Mischkomplexe .....	118
3.5	Ligandenaustauschchromatographie an enantioselektiven Dünnschichtplatten	127
3.5.1	Bestimmung der Retentionsfaktoren der untersuchten Selektanden.....	127
3.5.2	Bestimmung der Differenzen der Änderungen der Gibbs-Energien.....	128
3.5.3	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der enantioselektiven Dünnschichtplatten.....	131
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>133</b>
4.1	Analytische Methoden .....	133
4.1.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	133
4.1.2	Schwingungsspektroskopie .....	133
4.1.3	UV/Vis-Spektroskopie .....	134
4.1.4	NMR-Spektroskopie .....	135
4.1.5	Elementaranalyse .....	135
4.1.6	Thermische Analyse.....	136
4.1.7	Quantenchemische Rechnungen .....	136
4.2	Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel .....	137
4.3	Synthese von (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>R</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin- monohydrat ( <b>1</b> ) und (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>S</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin- monohydrat ( <b>2</b> ).....	138
4.4	Synthese von Bis[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>RS</i> )-4-hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato]- kupfer(II)-trihydrat ( <b>3</b> ) .....	139
4.5	Synthese von [(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>S</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [D-phenylalaninato]kupfer(II)-monohydrat ( <b>4</b> ).....	140
4.6	Synthese von [(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>S</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [L-phenylalaninato]kupfer(II)-monohydrat ( <b>5</b> ).....	141
4.7	Synthese von [(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>S</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [D-2-fluorphenylalaninato]kupfer(II) ( <b>6</b> ) .....	142

---

4.8	Synthese von [(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>S</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [L-2-fluorphenylalaninato]kupfer(II)-monohydrat (7) .....	143
4.9	Dünnschichtchromatographie .....	144
4.9.1	Herstellung der enantioselektiven Dünnschichtplatten.....	144
4.9.2	Herstellung der Aminosäure-Lösungen .....	145
4.10	Herstellung der Lösungen für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen .....	145
4.10.1	Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen.....	145
4.10.2	Kupfer(II)-acetat/Selektor/Aminosäure-Lösungen .....	148
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>149</b>
<b>6</b>	<b>Summary .....</b>	<b>151</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>153</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>161</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>163</b>
9.1	Tabellen zu <b>1</b> .....	163
9.2	Tabellen zu <b>2</b> .....	167
9.3	Tabellen zu <b>3</b> .....	171
9.4	Tabellen zu <b>4</b> .....	182
9.5	Tabellen zu <b>5</b> .....	187
9.6	Tabellen zu <b>6</b> .....	192
9.7	Tabellen zu <b>7</b> .....	197



# 1 Einleitung

## 1.1 Aktive Kupfer(II)-Zentren in biochemischen Prozessen

Kupfer(II)-Verbindungen sind in der Natur nahezu allgegenwärtig und stellen eine wichtige Klasse der Koordinationsverbindungen dar. So sind Kupfer(II)-Aminosäurekomplexe wichtiger Bestandteil von Kupferenzymen, die eine entscheidende Rolle bei vielen wichtigen biochemischen Prozessen einnehmen.<sup>[1-9]</sup> Generell kann zwischen vier grundlegenden Funktionen unterschieden werden: (I) dem Elektronentransfer, (II) der Aufnahme von Sauerstoff sowie dessen Aktivierung und Reduktion, (III) der Reduktion von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{N}_2\text{O}$  und (IV) der Aktivierung von Substraten.<sup>[9]</sup>

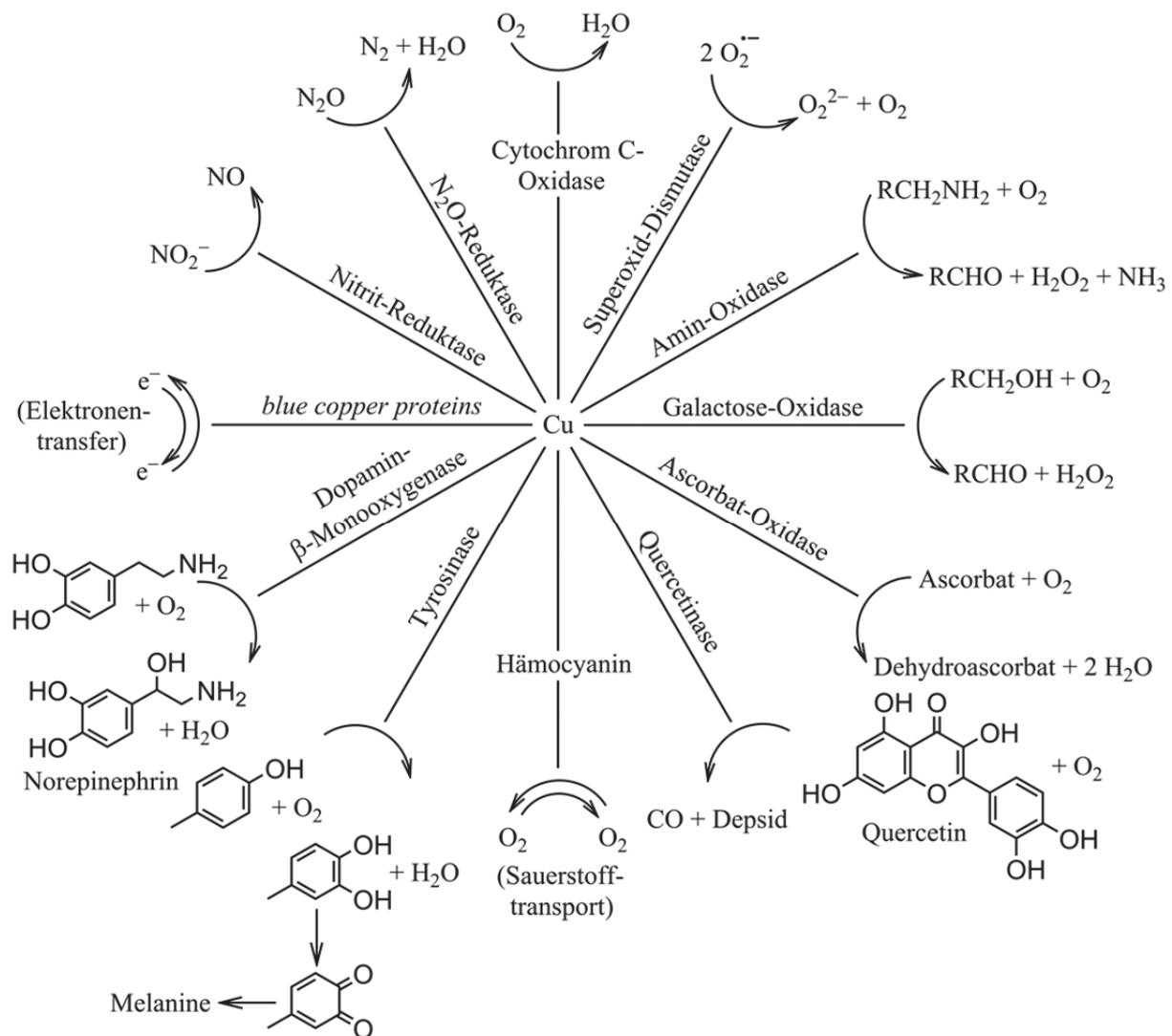


Abbildung 1: Die essenziellen metabolischen Funktionen von Kupferproteinen (meist Enzyme).<sup>[4-5]</sup>

Die dabei beteiligten aktiven Zentren werden je nach Zahl der Kupferatome und ihrer chemischen Zusammensetzung in verschiedene Typen eingeteilt. Ursprünglich erfolgt diese Einteilung auf Grundlage struktureller und spektroskopischer Eigenschaften in Typ-1, Typ-2 und Typ-3 aktive Zentren.<sup>[10]</sup>

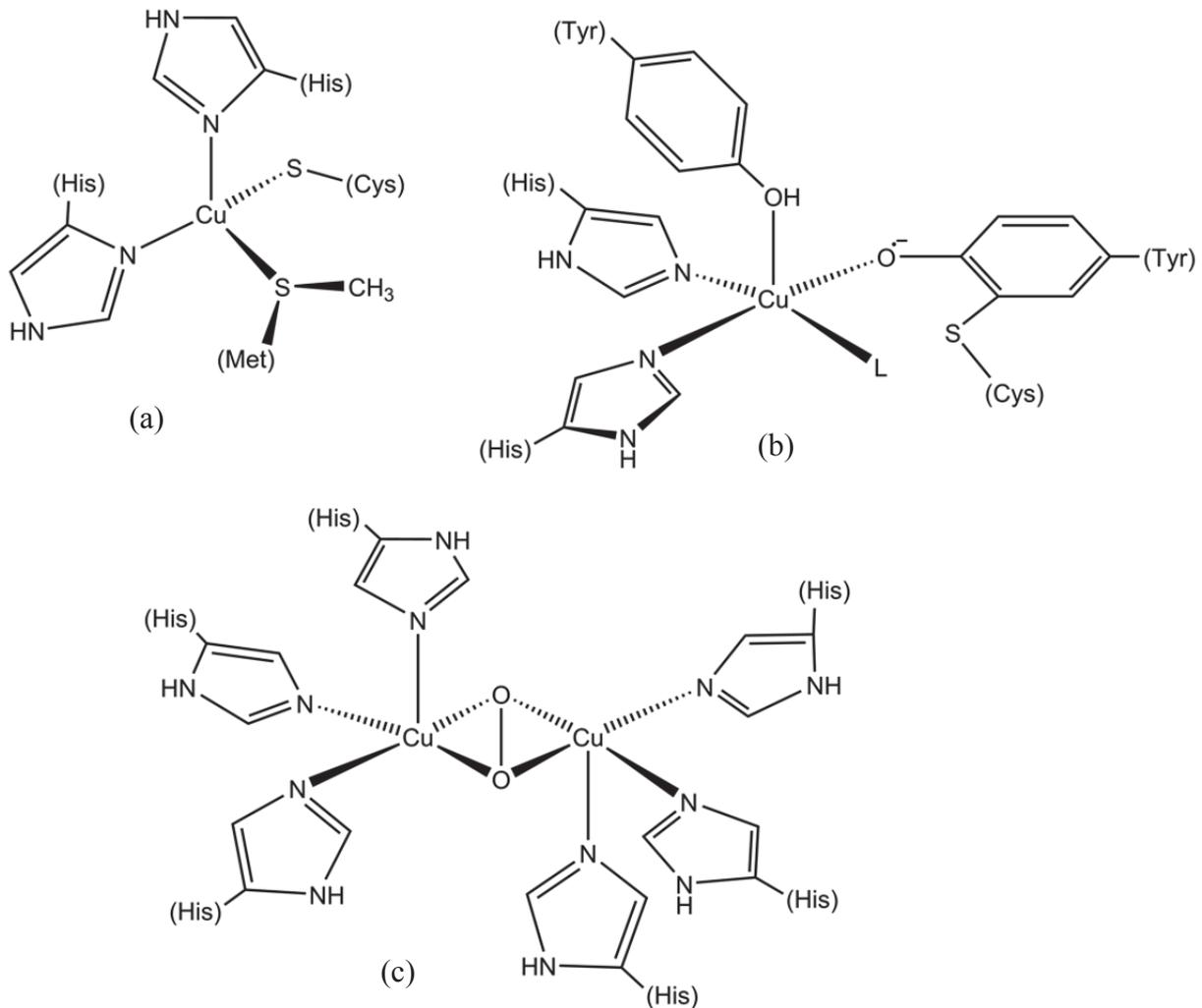


Abbildung 2: Schematische Darstellungen der aktiven Zentren ausgewählter Kupferenzyme: Plastocyanin<sup>[11]</sup> (Typ-1/a), Galactose-Oxidase<sup>[12]</sup> (Typ-2/b) und Oxyhämocyanin<sup>[13]</sup> (Typ-3/c).<sup>[7]</sup>

Die Typ-1 Kupferzentren sind die sogenannten „*blue copper proteins*“ und werden in Elektronentransferproteinen wie Plastocyanin und Azurin gefunden. Sie weisen eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre auf, die in erzwungener Weise der Geometrie eines Übergangszustands zwischen der bevorzugten quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie des Kupfer(II) und der bevorzugten tetraedrischen Geometrie des Kupfer(I) entspricht. Die sogenannten „*non-blue copper centers*“ bilden die Klasse der Typ-2

Kupferzentren und sind in Oxidasen wie Galactose-Oxidase und in Oxygenasen wie Dopamin- $\beta$ -monooxygenase enthalten. Sie zeichnen sich durch eine quadratisch planare Koordinationssphäre aus. Im Gegensatz zu den einkernigen Kupferzentren enthalten die Typ-3 Kupferzentren zwei Kupferatome und dienen entweder als Oxygenase, Oxydase oder als Sauerstofftransportproteine wie Hämocyanin.<sup>[14-15]</sup> Neuere Entwicklungen im Bereich der kristallographischen und spektroskopischen Verfahren haben jedoch die Entdeckung weiterer aktiver Kupferzentren ermöglicht, sodass eine gegenwärtige Einteilung sieben verschiedene Arten aktiver Zentren in Kupferenzymen unterscheidet.<sup>[7, 14]</sup> Einen guten weiterführenden Einblick in die Funktion von aktiven Kupferzentren in der Biologie liefern die Übersichtsartikel von Solomon *et al.*<sup>[9]</sup> und Kaim *et al.*<sup>[4-5]</sup>.

## 1.2 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Kupfer(II)-Komplexen

Seit Kupferkomplexe als Modellsysteme für die aktiven Zentren in Kupferproteinen entdeckt wurden, gewinnt ihre Synthese sowie die Untersuchung ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung. Durch solche Untersuchungen können Einflüsse der Liganden und ihrer Eigenschaften auf die Struktur und Reaktivität der Modellsysteme ermittelt werden. So wird die Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Ions insbesondere durch die Art und Größe des Liganden beeinflusst, wodurch eine große Vielfalt an möglichen Koordinationsverbindungen für dieses Metallion entsteht.<sup>[16]</sup> Die Koordinationszahlen können dabei zwischen zwei und sieben variieren und sogar für eine festgelegte Koordinationszahl können die Komplexe verschiedene Geometrien aufweisen (Abbildung 3).<sup>[6]</sup> Im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen neigt das Kupfer(II)-Ion eher zur Bildung von unregelmäßigen Strukturen mit deutlichen Bindungslängen- und Bindungswinkelabweichungen von regulären oktaedrischen, tetraedrischen und quadratisch planaren Geometrien. Neben den zuvor erwähnten Einflüssen durch Liganden, hat dieses Verhalten ihren Ursprung in der  $d^9$ -Elektronenkonfiguration des Kupfer(II)-Ions und dem damit verbundenen Jahn-Teller-Effekt.<sup>[17-20]</sup> Dieser tritt auf, wenn aufgrund von entarteten d-Orbitalen mehr als eine energetisch gleichwertige Möglichkeit gegeben ist, die d-Elektronen auf die Orbitale zu verteilen. Durch die Jahn-Teller-Verzerrung wird die Symmetrie des Komplexes erniedrigt, was zu einer Aufspaltung der entarteten Zustände und somit zur Senkung der Energie des Komplexes führt. Allgemein ergibt sich daraus eine tetragonal-verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie mit verlängerten Bindungslängen in  $z$ -Richtung. Die quadratisch

planare Koordinationsgeometrie kann dabei als Extremfall der Jahn-Teller-Verzerrung aufgefasst werden, indem die axialen Liganden eines Oktaeders unendlich weit von der quadratisch planaren Ebene entfernt werden. Die resultierende Koordinationsgeometrie weist eine geringere Energie auf als das reguläre Oktaeder, da durch die Verzerrung bei einer  $d^9$ -Elektronenkonfiguration ein doppelt besetztes Orbital abgesenkt und ein einfach besetztes Orbital angehoben wird.<sup>[6, 16, 18, 20-24]</sup>

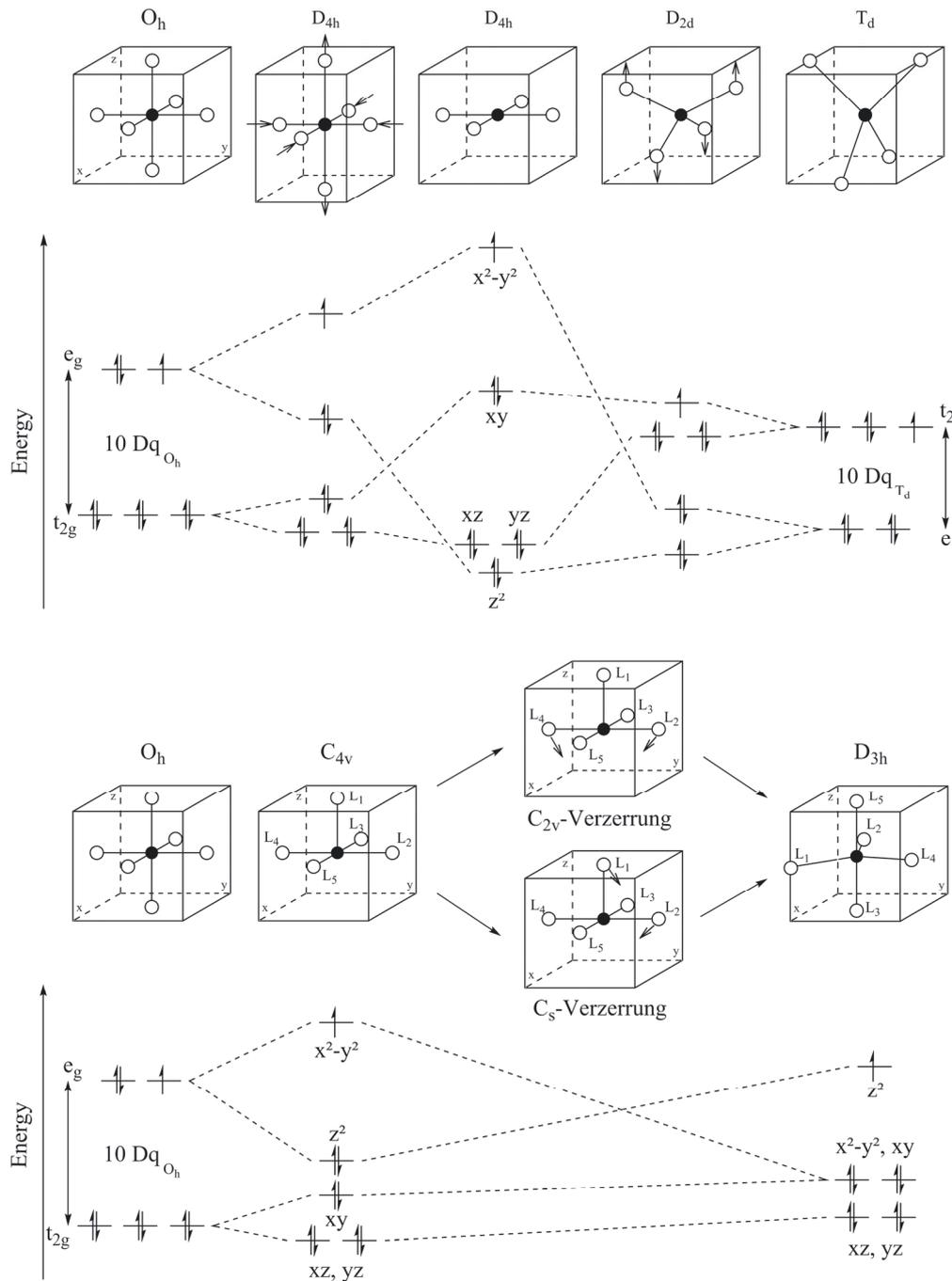


Abbildung 3: Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale für verschiedene Koordinationsgeometrien des Kupfer(II)-Ions [oben: oktaedrisch zu quadratisch planar (Jahn-Teller-Verzerrung) zu tetraedrisch; unten: oktaedrisch zu quadratisch pyramidal zu trigonal bipyramidal über  $C_{2v}$ - (Berry Pseudorotation) und  $C_s$ -Verzerrung].<sup>[9, 25]</sup>

Einen Zusammenhang zwischen Koordinationsgeometrie der Kupfer(II)-Komplexe und ihrer elektronischen Eigenschaften liefert die Ligandenfeldtheorie.<sup>[26-28]</sup> Sie wurde erstmals von Griffith und Orgel<sup>[26]</sup> erwähnt und basiert auf einer Kombination der Kristallfeldtheorie<sup>[29-30]</sup> mit der Molekülorbitaltheorie.<sup>[31-37]</sup> Eines der Hauptmerkmale dieser Theorien ist der Einfluss der Liganden auf die Energiedifferenz zwischen den d-Orbitalen des Kupferzentrums (Abbildung 3).<sup>[9, 26]</sup> Die d-Orbitale, deren Orbitallappen entlang der Kupfer-Ligand-Bindung orientiert sind, haben die größte repulsive Wechselwirkung mit den Liganden und besitzen demnach die höchste Energie. Wird durch Änderung der Koordinationsgeometrie die Lage der Liganden variiert, so ändert sich auch die Energie der d-Orbitale. Da die Energiedifferenz zwischen den d-Orbitalen direkten Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der Kupferkomplexe hat, kann eine Beziehung zwischen der Koordinationsgeometrie und der Lage der Absorptionsbande für spezielle Chromophore beobachtet werden (Abbildung 4).

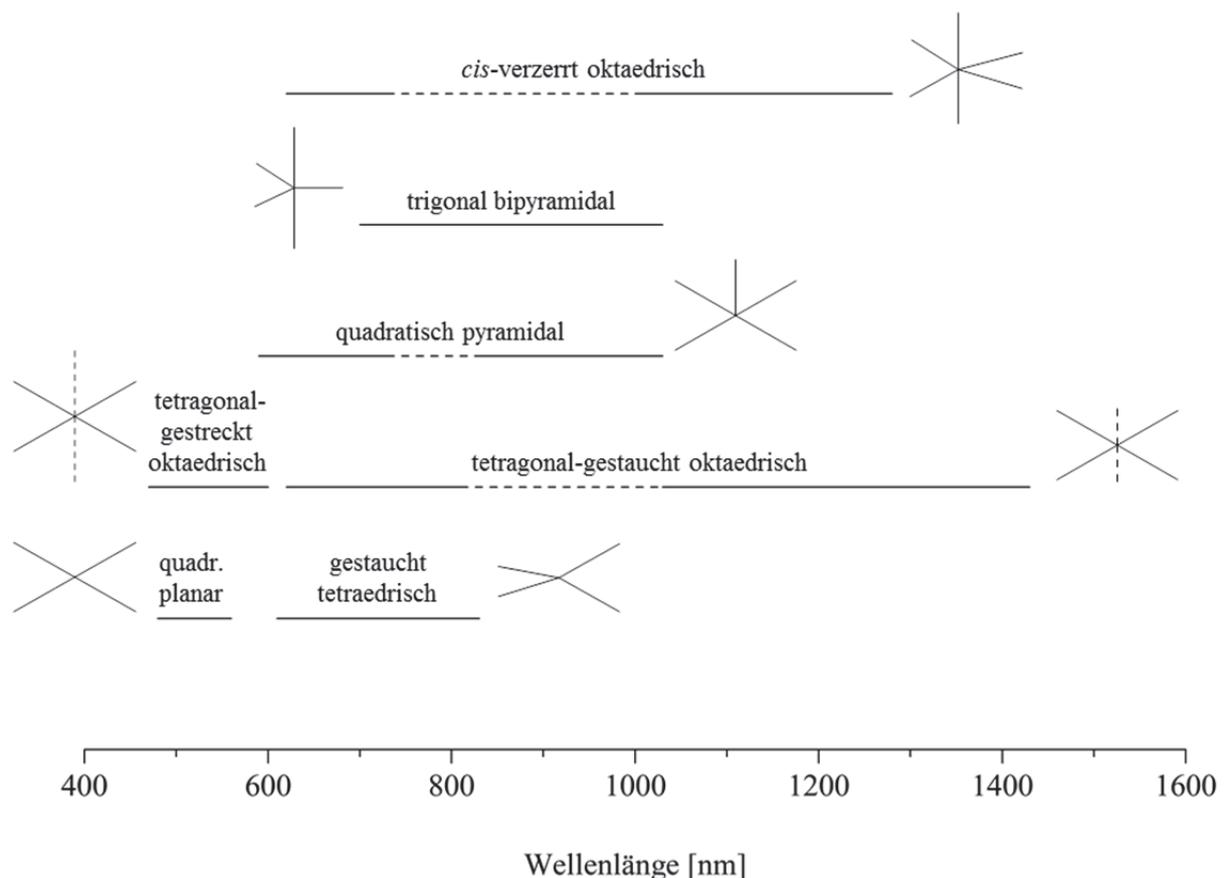


Abbildung 4: Die Beziehung zwischen der Energie der d-d-Übergänge von  $\text{CuN}_x$ -Chromophoren und ihren verschiedenen Koordinationsgeometrien.<sup>[18]</sup>

Neben der Koordinationsgeometrie und somit der räumlichen Anordnung der Liganden, hat auch die Art der Liganden Einfluss auf die Energieaufspaltung der d-Orbitale und damit auf die spektroskopischen Eigenschaften der Kupfer(II)-Zentren. Die Zugabe von Ammoniak-Lösung zu einer wässrigen Kupfer(II)-Lösung führt zu einem schrittweisen Austausch der Wasserliganden der Hexaaquakupfer(II)-Ionen durch Ammin-Liganden nach folgendem Gleichgewicht:



Abbildung 5 zeigt die resultierenden Änderungen der Absorptionsspektren dieser Kupfer(II)-Lösungen. Der Austausch der Sauerstoffdonorliganden gegen Liganden mit Stickstoffdonoratom führt bis zu  $n=4$  zu einer Verschiebung der Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenlängen. Die Koordination eines fünften Ammin-Liganden hingegen führt zu einer Absorption bei höheren Wellenlängen.<sup>[22]</sup>

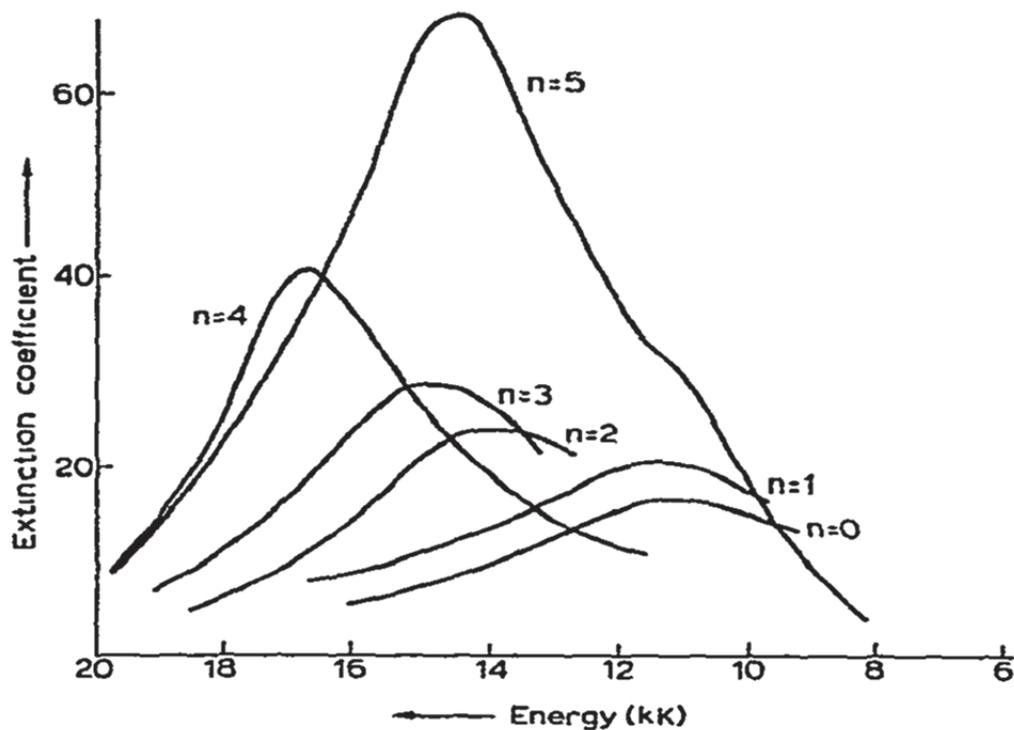


Abbildung 5: Absorptionsspektren von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{2+}$ -Ionen in wässriger Lösung [1 kK  $\equiv$  1000  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} \approx 909 \text{ nm}$  ( $n=0$ ), 885 nm ( $n=1$ ), 724 nm ( $n=2$ ), 680 nm ( $n=3$ ), 595 nm ( $n=4$ ), 694 nm ( $n=5$ )].<sup>[22]</sup>

### 1.3 Verfahren zur Trennung von Enantiomeren

Chirale Arzneimittel, Agrarchemikalien, Lebensmittelzusätze und Aromen repräsentieren Stoffklassen mit hohem wirtschaftlichem und wissenschaftlichem Potential. Aufgrund ihrer chiralen Natur und dem Bedürfnis nach enantiomerenreinen Verbindungen, hat die Enantiomerentrennung in den letzten Jahrzehnten eine spektakuläre Entwicklung von einem Spezialgebiet nur weniger Experten hin zu einem Bereich von großem allgemeinen Interesse erfahren. Essentielle Verbindungsklassen in biologischen Systemen wie Aminosäuren und Zucker bzw. Peptide, Proteine und Polysaccharide haben die Eigenschaft chiral zu sein, sodass von biologischen Systemen herbeigeführte Stoffwechsel- und Regulierungsprozesse oft stereochemisch sensibel sind, da für ein Enantiomerenpaar unterschiedliche Reaktionen beobachtet werden können. Bei der Synthese von Xenobiotika muss daher die Stereochemie berücksichtigt werden, sodass 269 der 500 meist verkauften Arzneimittel als reine Enantiomere vermarktet werden.<sup>[38-40]</sup> Da die asymmetrische Synthese in großem Produktionsmaßstab teuer und zeitaufwendig ist, haben präparative Verfahren zur Enantiomerentrennung großes Potential. Der dafür nötige Prozess der chiralen Erkennung und Diskriminierung von Enantiomeren erfordert ein spezielles chirales Trennmittel, das mit den Enantiomeren interagiert. Die dabei beobachtete Bildung von entsprechenden diastereomeren Spezies impliziert eine Energiedifferenz, die häufig die Trennung der Enantiomeren ermöglicht. Die diastereomeren Spezies können sich entweder über kovalente Bindungen oder nichtkovalente Kräfte wie elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, repulsive/attraktive Van-der-Waals-,  $\pi$ - $\pi$ - oder dipolare Wechselwirkungen sowie Einlagerungsphänomene formieren. Kovalent gebundene Diastereomere können anhand ihrer unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften durch Kristallisation, nichtstereoselektive Chromatographie oder Destillation getrennt werden. Die reinen Enantiomere müssen anschließend indirekt durch Freisetzung des chiralen Zusatzes isoliert werden. Ohne weiteren anspruchsvollen Loslösungsprozess hingegen kommen die direkten Methoden mit nichtkovalent gebundenen Diastereomeren aus, die durch Wechselwirkungen der Enantiomerenmischung mit einem sogenannten chiralen Selektor (SO) die reinen enantiomeren Verbindungen liefern. Dabei kann der chirale Selektor entweder Bestandteil einer chiralen stationären Phase (CSP) oder ein Zusatz in einer chiralen mobilen Phase (CMPA) sein. Fast das gesamte Spektrum an Trennverfahren kann als Hilfsmittel für die Enantiomerentrennung eingesetzt werden (Abbildung 6).<sup>[41]</sup>

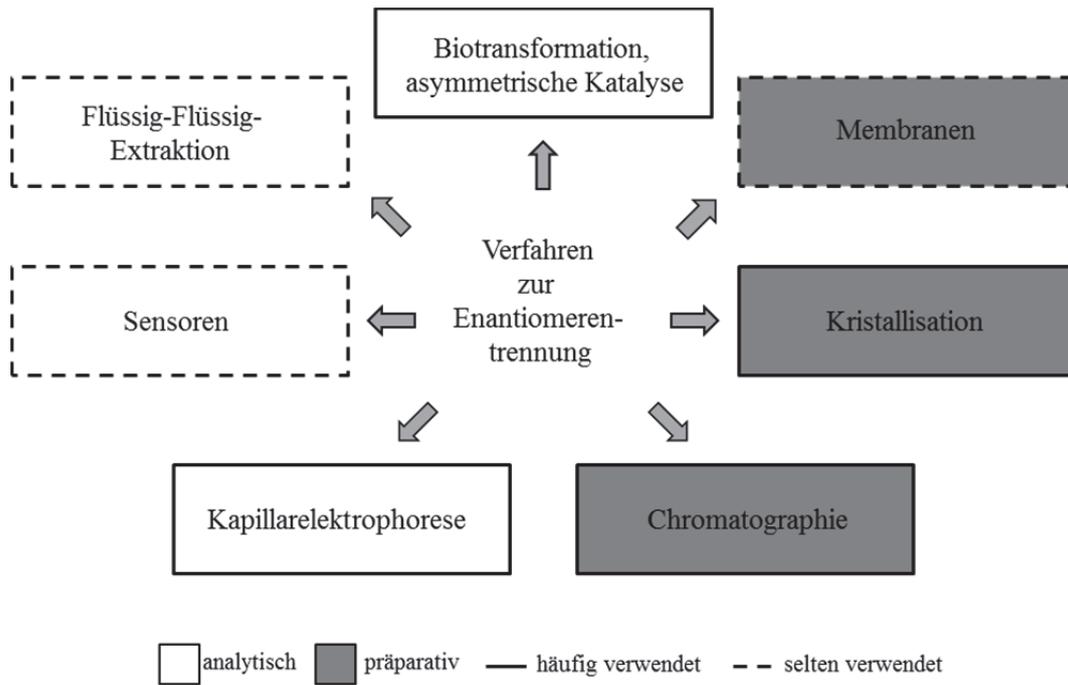


Abbildung 6: Die verschiedenen Verfahren zur Trennung von Enantiomeren.<sup>[41]</sup>

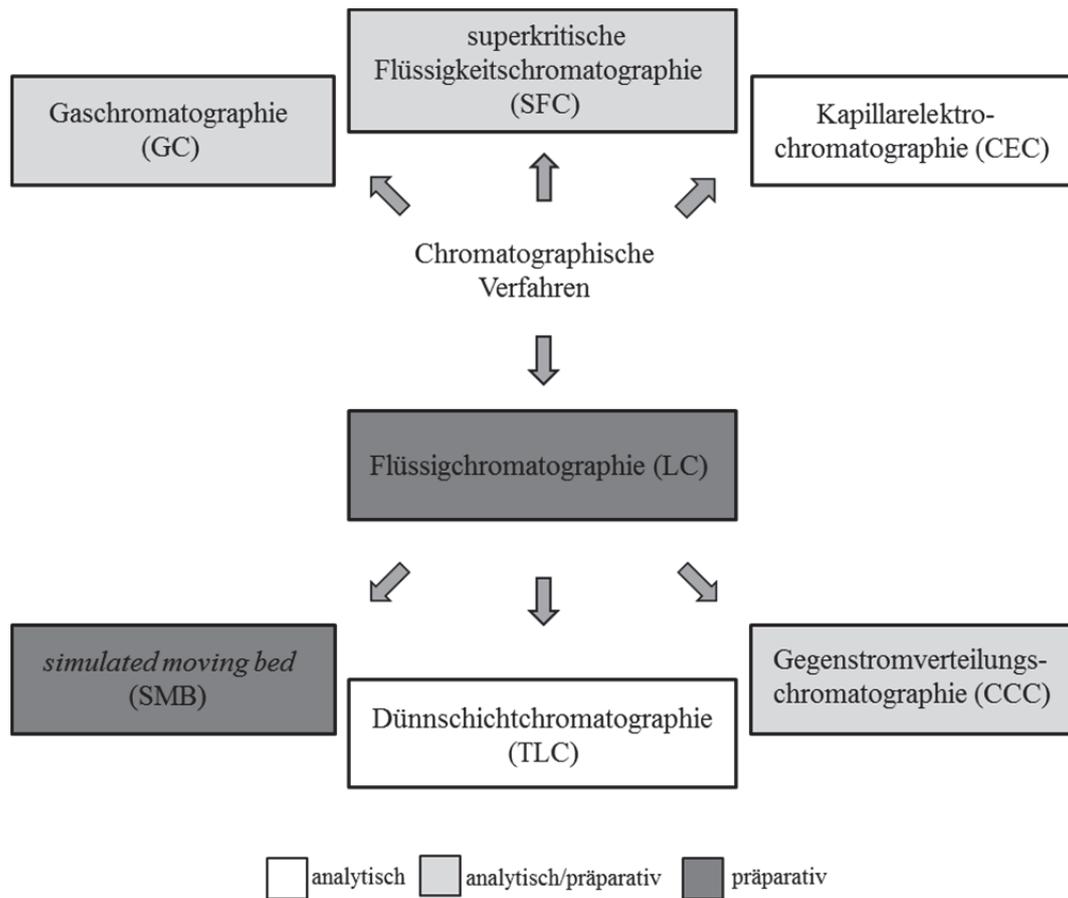


Abbildung 7: Häufig verwendete chromatographische Methoden für die Enantiomerentrennung.<sup>[41]</sup>

Während auf analytischem Level Laufzeit, Sensibilität und Selektivität variiert werden, um die Detektion und Analysezeit zu verbessern, werden im präparativen Maßstab andere Ziele verfolgt. Neben einer angemessenen Enantioselektivität sind eine hohe Ladungskapazität, Robustheit, chemische Inertheit sowie thermische Stabilität wichtige Anforderungen an die chirale stationäre Phase. Die in Abbildung 7 gezeigten chromatographischen Methoden sind dabei die am häufigsten verwendeten Verfahren. Chirale Selektoren können direkt aus natürlichen Quellen erhalten oder aus natürlichen und synthetischen Bausteinen erzeugt werden. Abhängig von dem Selektanden und der Größenordnung des Trennverfahrens müssen unterschiedliche Voraussetzungen erfüllt werden, wodurch die Wahl des verwendeten chiralen Selektors beeinflusst wird. Tabelle 1 gibt eine Auflistung ausgewählter synthetischer chiraler Selektoren zusammen mit anwendbaren Trennverfahren wieder. Eine vollständige Auflistung auch natürlicher und semisynthetischer Selektoren ist in dem Übersichtsartikel zur Trennung von Enantiomeren von Maier *et al.* enthalten.<sup>[41]</sup>

Tabelle 1: Ausgewählte synthetische chirale Selektoren und ihre anwendbaren Trennverfahren.<sup>[41]</sup>

Verbindungsklasse	Chiraler Selektor	Trennverfahren	Maßstab *	Ref.
synthetische Moleküle mit niedriger Molmasse	Selektoren vom Pirkle-Typ	LC, CE, GC, TLC, SFC, Membranen	a/p	[42-48]
	Rezeptormoleküle	LC, CE, Extraktion, Krist.	a	
LEC Selektoren	Kronenether	LC, CE, Extraktion	a/p	[49-53]
	Prolinderivate	LC, CE, TLC, Extraktion, Membranen	a/p	[54-60]
helikale synthetische Polymere	Polyacrylamide	LC, CE, SFC	a/p	[61-62]
	Polyacrylate		a/p	[63-64]
	vernetzte Tartaramide	LC	a/p	[65]
	molekular geprägte Polymere (MIPs)	LC, CE, SFC, Membranen	a	[66-68]

\* a = analytischer Maßstab, p = präparativer Maßstab; CE = Kapillarelektrophorese (*capillary electrophoresis*), GC = Gaschromatographie (*gas chromatography*), LC = Flüssigchromatographie (*liquid chromatography*), LEC = Ligandenaustauschchromatographie (*ligand exchange chromatography*), SFC = superkritische Flüssigkeitschromatographie (*supercritical fluid chromatography*), TLC = Dünnschichtchromatographie (*thin layer chromatography*)

## 1.4 Kupfer(II)-Komplexe in der Enantiomerentrennung

Martens *et al.* haben einen chiralen Selektor entwickelt, der in der chromatographischen Enantiomerentrennung von  $\alpha$ -Aminosäuren nach dem Prinzip des Ligandenaustauschs verwendet wird und im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden soll.<sup>[54, 57-58, 69-71]</sup> Bei dem Selektor handelt es sich um ein optisch aktives Prolinderivat mit vier stereogenen Zentren. Mit Kupfer(II)-Ionen bilden Aminosäuren und deren Derivate aufgrund ihrer chelatisierenden Eigenschaft Komplexe, deren hohe Stabilität die Verwendung von Kupfer(II) in Trennverfahren wie der chiralen Ligandenaustauschchromatographie (LEC) ermöglicht.<sup>[72]</sup> Dabei bilden die Stickstoff- und Sauerstoffdonorzentren der Aminosäuren eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie um das Kupfer(II)-Ion und nehmen meist eine *trans*-Anordnung ein.<sup>[6, 73-74]</sup> Grundlegende Arbeiten zu der LEC von Walton und Stokes<sup>[75]</sup> aus dem Jahr 1954 wurden 1961 von Helfferich<sup>[76]</sup> erweitert. Wie jeder andere Prozess der chiralen Erkennung und Diskriminierung, benötigt auch die chromatographische Enantiomerentrennung ein chirales Trennmittel, das mit den Enantiomeren interagiert. Bei der LEC ist dies ein chiraler Ligand, der an ein Übergangsmetallion koordiniert und mittels schneller und reversibler Komplexbildung mit den zu trennenden Enantiomeren wechselwirkt. Durch die Komplexbildung mit dem chiralen Selektormolekül, werden die enantiomeren Selektanden in diastereomere Spezies überführt.<sup>[73, 77-78]</sup>

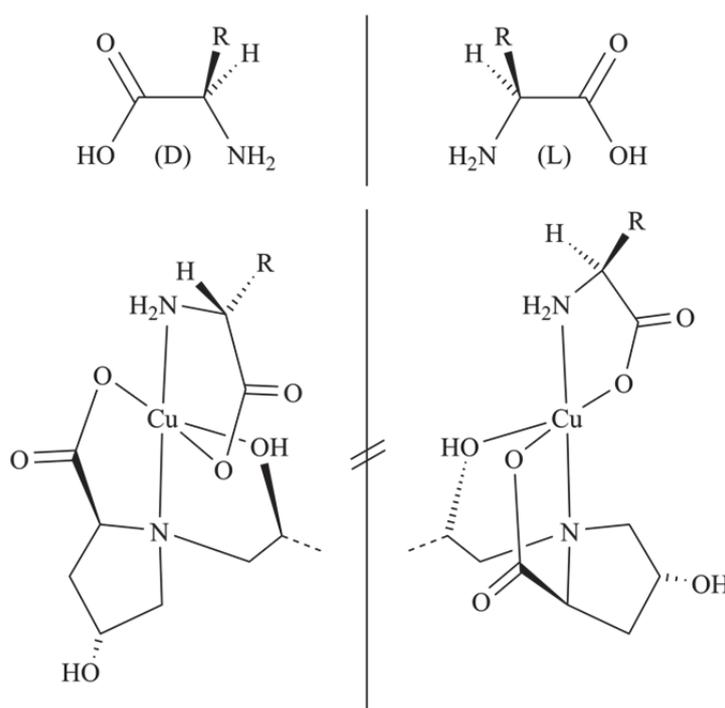


Abbildung 8: Die enantiomeren Selektanden und die gebildeten diastereomeren Mischkomplexe.

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Retention einer bestimmten Spezies und der Stabilität des gebildeten Mischkomplexes zwischen Selektand, Selektor und Kupfer(II)-Ion. Die Selektormoleküle können entweder über die Alkylkette mit einer hydrophobierten (*reversed phase, RP*) Kieselgeloberfläche wechselwirken oder kovalent an eine Kieselgeloberfläche gebunden werden, um die Kupfer(II)-Ionen zu immobilisieren und so eine chirale stationäre Phase zu bilden.<sup>[73]</sup>

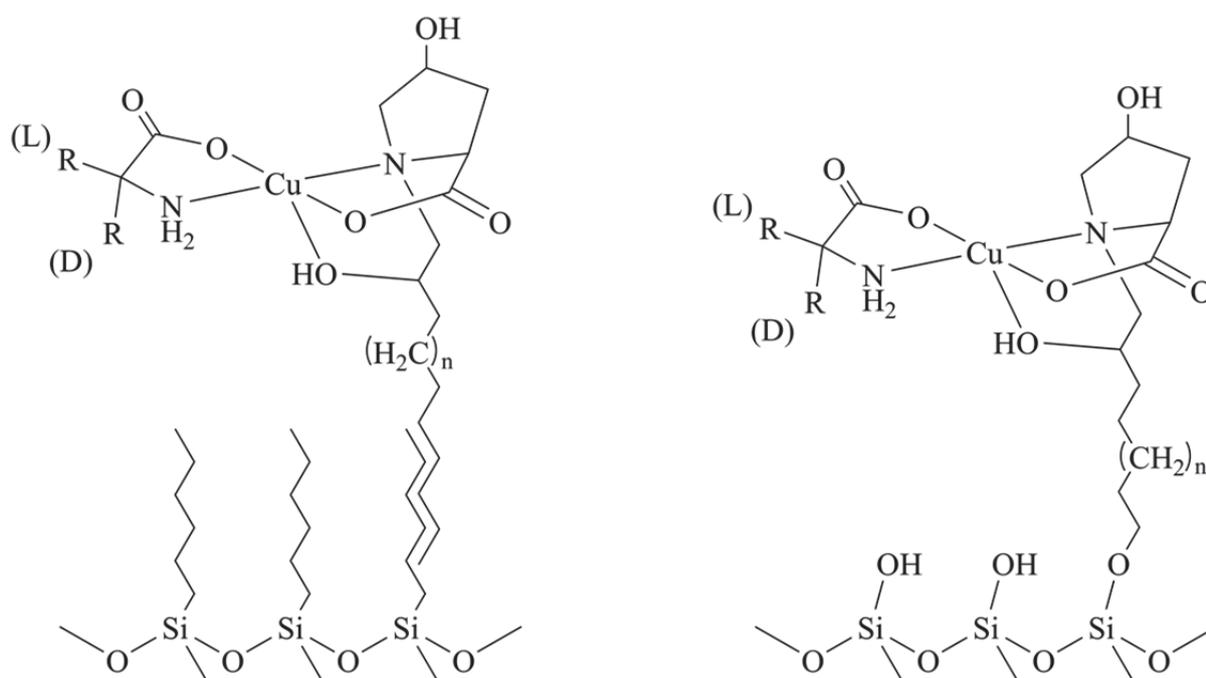


Abbildung 9: Immobilisierte Selektormoleküle an Kieselgeloberflächen (links: hydrophobe Oberfläche/nicht-kovalent; rechts: hydrophile Oberfläche/kovalent).<sup>[73]</sup>

Das Prinzip der chiralen Erkennung zwischen Selektor und Selektand bei chromatographischen Prozessen basiert laut Dalglish<sup>[79]</sup> auf einem Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodell, das von Eason und Stedman<sup>[80]</sup> postuliert und anschließend durch Arbeiten von Ogston<sup>[81-82]</sup> als Grundlage für biologische Enantioselektivität allgemein anerkannt wurde.<sup>[83]</sup> Die Drei-Punkte-Regel besagt, dass Selektor und Selektand über drei Punkte miteinander wechselwirken müssen, um eine chirale Erkennung und damit einen Unterschied in den Komplexstabilitäten zu ermöglichen. Neben Wechselwirkungen mit stark bindendem Charakter können auch andere Faktoren wie Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische-, Van-der-Waals- und Dipolwechselwirkungen oder sogar auch repulsive Wechselwirkungen zur chiralen Erkennung beitragen. Abbildung 10 a zeigt ein Enantiomer

eines Selektanden, das über drei Punkte mit einem Selektor wechselwirkt. Das andere Enantiomer des Selektanden kann hingegen nur mit zwei der drei Punkte wechselwirken, wodurch ein Unterschied in den Komplexstabilitäten entsteht und eine chirale Erkennung der Selektanden durch den Selektor möglich ist.

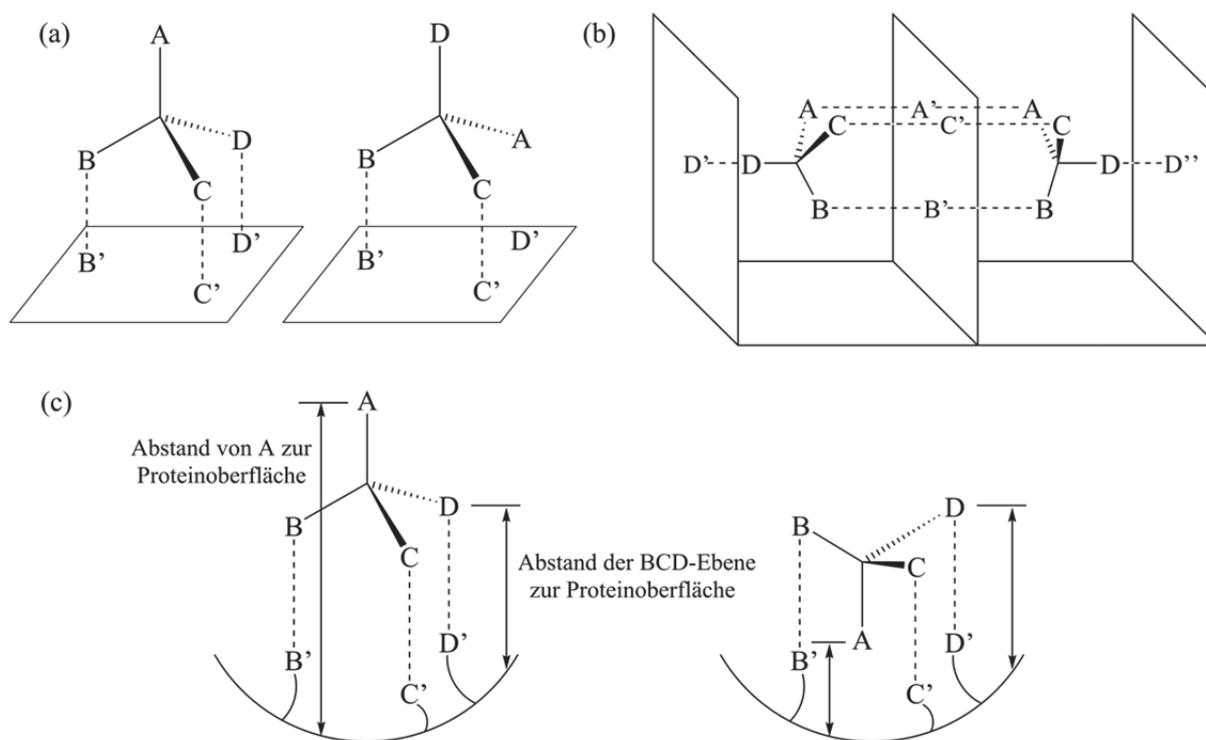


Abbildung 10: (a) Das Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodell, (b) das Vier-Punkte-Wechselwirkungsmodell und (c) das Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodell mit impliziertem vierten Punkt.<sup>[73, 84]</sup>

Neben dem Drei-Punkte-Modell gibt es auch alternative Modelle wie das Vier-Punkte-Modell,<sup>[85-87]</sup> deren Befürworter feststellen, dass die Selektor- oder Proteinoberfläche nicht immer nur einseitig zu den Selektanden ausgerichtet ist und deshalb das Drei-Punkte-Modell nicht für die Beschreibung der Stereoselektivität von Proteinen geeignet ist. Das Vier-Punkte-Modell besagt, dass die Wechselwirkungspunkte so positioniert sein können, dass die Enantiomere eines Selektanden an gegenüberliegenden Seiten mit einer Proteinoberfläche wechselwirken (Abbildung 10 b) und so mindestens ein vierter Punkt für die chirale Erkennung benötigt wird. Dieser vierte Punkt wird auch durch das Drei-Punkte-Modell über den Abstand zu der Proteinebene definiert, wenn die anderen drei Punkte die gleiche Orientierung zu der Oberfläche besitzen (Abbildung 10 c).<sup>[84, 88]</sup> Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Selektor-Komplexen, die bei der LEC die Stereoselektivität bewirken, jedoch aufgrund von geringer geometrischer Flexibilität und sterischen Hinderungen keine

Wechselwirkungen mit Enantiomeren von gegenüberliegenden Seiten möglich sind, sollte in diesem Fall für die Beschreibung der Stereoselektivität das Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodell anwendbar sein. Weitere Einzelheiten zu den verschiedenen Wechselwirkungsmodellen werden in den Übersichtsartikeln von Sundaresan *et al.*<sup>[84]</sup> und Booth *et al.*<sup>[83]</sup> beschrieben.

### 1.5 Kupfer-Aren-Wechselwirkungen

Bei der Enantiomerentrennung von Aminosäuren mit aromatischen Seitenketten können beispielsweise Kupfer-Aren-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle im Sinne eines zusätzlichen Punktes für die chirale Erkennung einnehmen.<sup>[89]</sup> Maccarrone *et al.* haben quantenchemische Rechnungen an einem vereinfachten Modellsystem durchgeführt und gezeigt, dass zwischen Kupferfragment und Aren eine attraktive Wechselwirkung herrschen muss, da der gesamte Komplex energetisch günstiger ist als die Summe der einzelnen Fragmente. Der Energieunterschied beruht auf elektrostatischer Anziehung und es findet kein Ladungstransfer zwischen dem Kupferfragment und dem aromatischen Ring statt.<sup>[89]</sup> Zur geometrischen Beschreibung der Kupfer-Aren-Wechselwirkung werden die in Abbildung 11 dargestellten Parameter bestimmt, die die genaue räumliche Anordnung zwischen Kupferfragment und aromatischem Ring sowie die Haptizität<sup>[90]</sup> beschreiben.

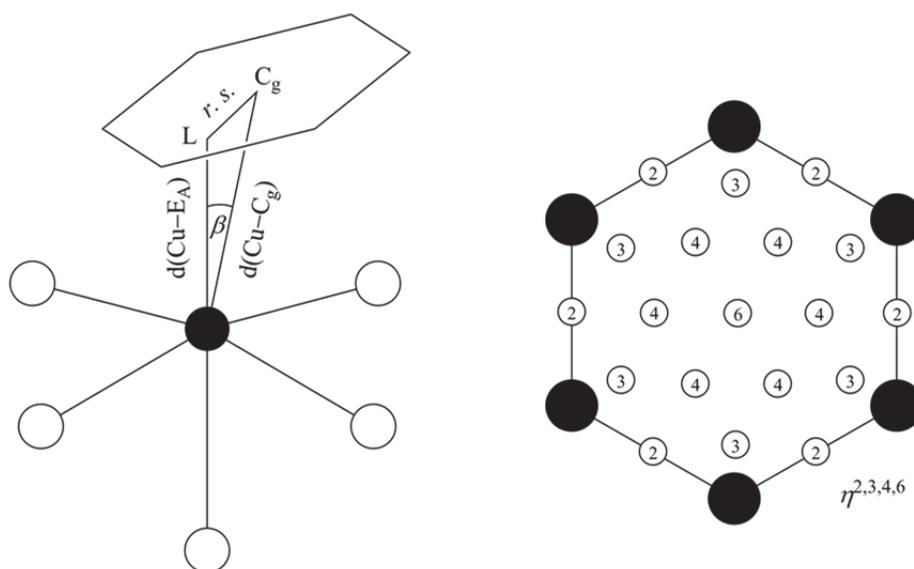


Abbildung 11: Die Parameter zur Beschreibung von Kupfer-Aren-Wechselwirkungen: links:  $\beta = \angle(L-Cu-C_g)$ ;  $E_A$  = beste Ebene durch die Arenringkohlenstoffe;  $C_g$  = Schwerpunkt des Arenrings;  $L$  = Fußpunkt des Lots vom Kupferatom auf die Ebene  $E_A$ ;  $r. s.$  = ring slippage; rechts: idealisierte Position der Projektion des Zentralatoms auf die Ringebene bei gegebener Haptizität  $\eta$ .<sup>[91]</sup>

## 2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Der in dieser Arbeit untersuchte chirale Selektor wird seit einiger Zeit in der Ligandenaustauschchromatographie auf Dünnschichtplatten (chiralplate<sup>®</sup>) der Firma Macherey-Nagel verwendet.<sup>[92]</sup> Jedoch ist bisher wenig über den genauen Mechanismus der chromatographischen Trennung bekannt.<sup>[71]</sup> Als wahrscheinlich gilt die Bildung von ternären Mischkomplexen mit Kupfer(II)-Ionen, deren unterschiedlichen Stabilitäten die chromatographische Trennung bewirken. Ziel dieser Arbeit ist es daher, geeignete Einkristalle dieser Mischkomplexe für röntgenkristallstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten und anhand derer genauere Einblicke in den Mechanismus der chiralen Erkennung zu gewinnen. Des Weiteren sollen Wechselwirkungen zwischen Kupferacetat- und Selektormolekülen untersucht werden, um Erkenntnisse über die chemischen Abläufe an der Oberfläche einer chiralplate<sup>®</sup> zu erlangen.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Kupfer(II)-acetat und Selektor

##### 3.1.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Um mehr über die Wechselwirkungen zwischen Selektormolekülen und Kupfer(II)-Ionen zu erfahren, werden zu einer methanolischen Kupfer(II)-acetat-Lösung sukzessive 0,1 Äquivalente des chiralen Selektors hinzugegeben und die so erhaltenen Lösungen UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Durch die Auftragung der einzelnen Spektren in einem Diagramm (Abbildung 12) werden Änderungen der Absorptionseigenschaften des Systems im Zusammenhang mit der zunehmenden Selektorkonzentration deutlich.

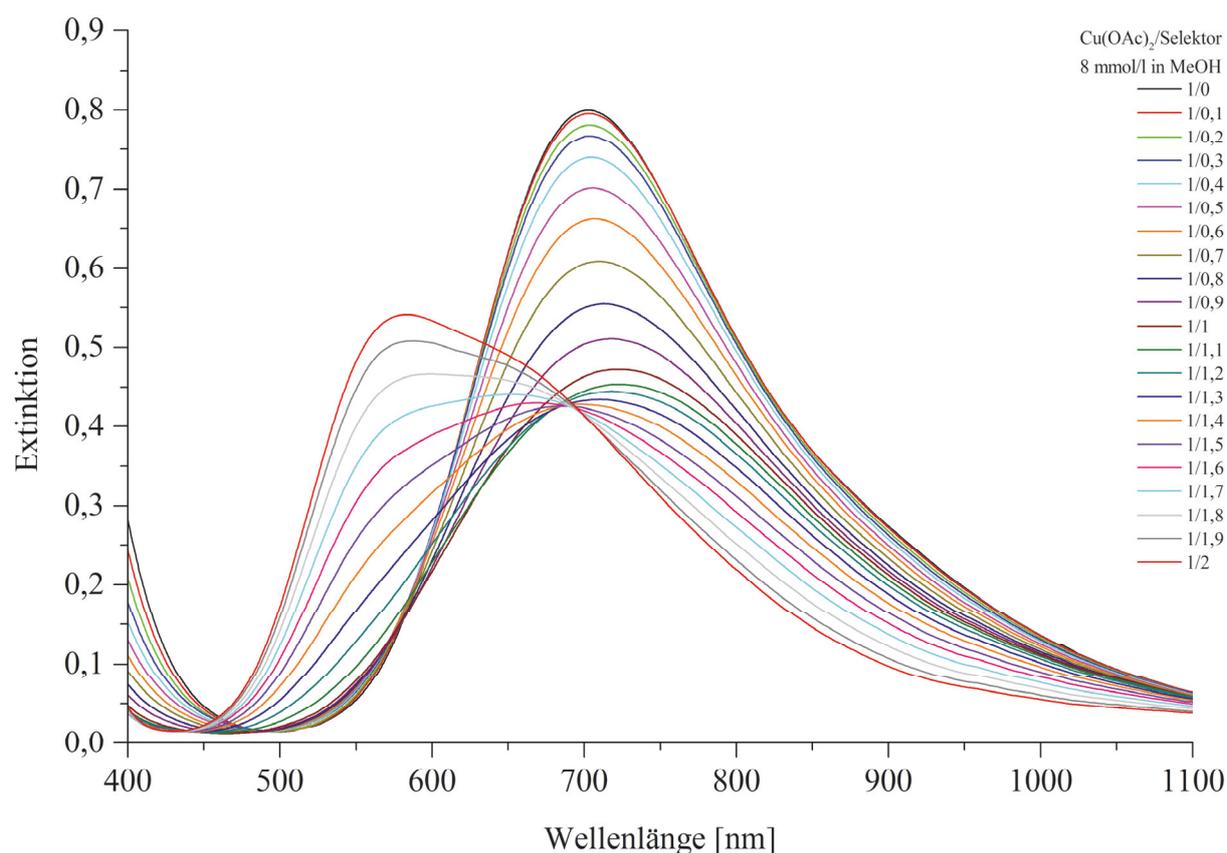


Abbildung 12: Die Absorptionskurven des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor im sichtbaren Bereich.

In Abbildung 12 sind die gemessenen Spektren im sichtbaren Bereich dargestellt. Es existieren zwei Punkte, in denen sich mehrere Absorptionskurven schneiden. Diese sogenannten isosbestischen Punkte zeigen an, dass in einem System eine Reaktion stattfindet und sich währenddessen die Zusammensetzung der Spezies ändert. Aus diesem Grund nimmt auf einer Seite des Schnittpunktes die Intensität der Absorptionsbande der in der Lösung enthaltenen Spezies ab, und auf der anderen Seite die Absorption der Spezies zu. Da auch die Erhöhung des Selektoranteils über ein Verhältnis von 1/2 hinaus keinen weiteren isosbestischen Punkt liefert, lässt sich schließen, dass während der schrittweisen Zugabe des Selektors zu der Kupfer(II)-acetat-Lösung, zwei aufeinander folgende Reaktionen ablaufen müssen. In einem ersten isosbestischen Punkt (Abbildung 13) schneiden sich die Absorptionskurven der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/0 bis 1/1. Das Maximum der Absorptionsbande verschiebt sich von 703 nm hin zu 723 nm.

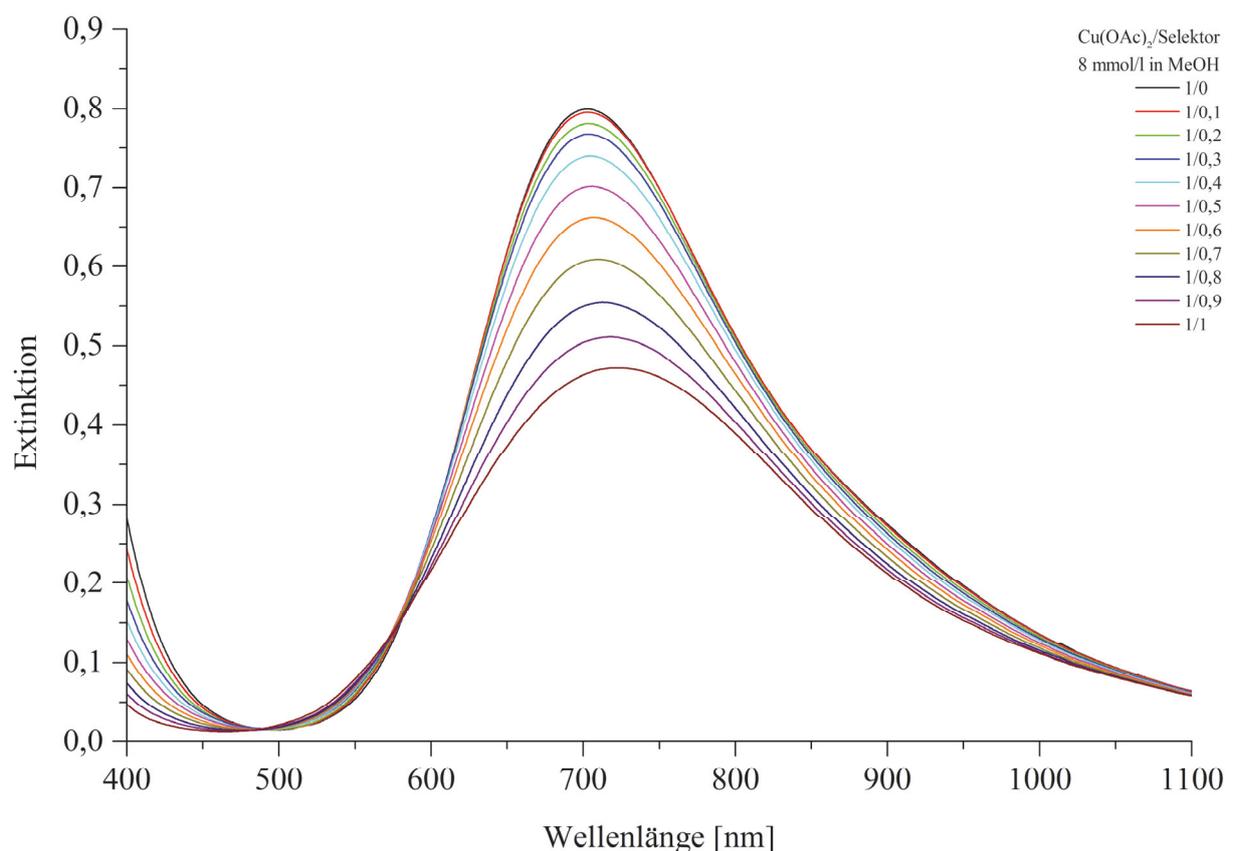


Abbildung 13: Die Überlagerung der UV/Vis-Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor am ersten isosbestischen Punkt.

Da die Bandenlage der Kupfer(II)-acetat-Lösung mit in der Literatur beschriebenen Werten für die quadratisch pyramidale Geometrie der Kupferkoordination im Festkörperverband übereinstimmt,<sup>[18, 20, 22, 93-94]</sup> kann davon ausgegangen werden, dass das Kupfer(II)-acetat-monohydrat auch in der methanolischen Lösung als Dimer mit endständig koordinierten Wassermolekülen vorliegt. Aufgrund der sehr geringen Wellenlängenverschiebung lässt sich vermuten, dass die neu gebildete Spezies bis zu einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 ebenfalls eine quadratisch pyramidale Geometrie der Kupferkoordination und somit wahrscheinlich dasselbe dimere Grundgerüst besitzt. In einem zweiten isosbestischen Punkt (Abbildung 14) schneiden sich die Absorptionsbanden der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/2. Hier ist zu erkennen, dass die Intensität der eben diskutierten Absorptionsbande oberhalb von 700 nm abnimmt und die Absorption im Bereich 500 bis 650 nm zunimmt ( $\lambda_{\max} = 582$  nm). Die Verschiebung der Bandenlage kann auf eine Verzerrung der quadratisch pyramidalen Geometrie und den Austausch verschiedener Donorzentren zurückgeführt werden. Dies spricht dafür, dass oberhalb eines Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnisses von 1/1, die dimeren Grundgerüste der Kupferacetat-Komplexe aufgebrochen und so Komplexe mit anderer Stereochemie der Kupferzentren gebildet werden.

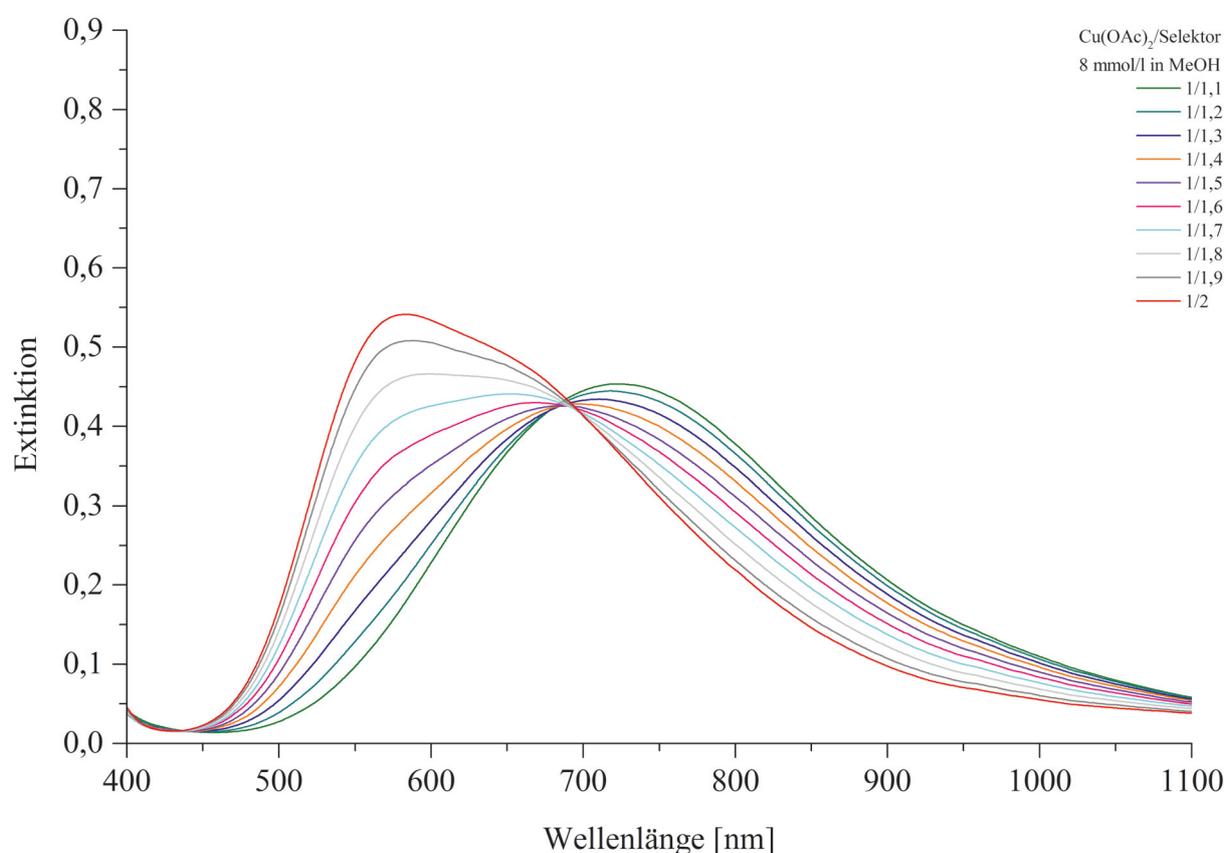


Abbildung 14: Die Überlagerung der UV/Vis-Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor am zweiten isosbestischen Punkt.

Neben den beiden zuvor erwähnten isosbestischen Punkten ist in dem Diagramm (Abbildung 12) eventuell noch ein dritter isosbestischer Punkt zu erkennen, wenn Abweichungen aufgrund von Messungenauigkeiten auszuschließen sind. Da die Absorptionskurven der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/2 sich nicht genau in einem scharfen Punkt schneiden, lässt sich der zweite isosbestische Punkt unter Umständen in zwei Punkte aufteilen. In dem ersten dieser beiden Punkte schneiden sich die Absorptionskurven der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/1,5 (Abbildung 15, links) und in dem zweiten die Absorptionskurven der Lösungen mit Verhältnissen von 1/1,6 bis 1/2 (Abbildung 15, rechts). Die Spezies, die in Lösungen bis zu einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1,5 bzw. 2/3 vorliegen würden, könnten eine Zwischenstufe zwischen dem dimeren Kupferacetat-Komplex mit koordinierten Selektormolekülen und dem einkernigen Kupfer(II)-Selektor-Komplex darstellen. Die Lage des Absorptionsmaximums und die unsymmetrische Form der Absorptionsbande würden für einen teilweise geöffneten zweikernigen Komplex mit zwei unterschiedlich koordinierten Kupferatomen sprechen. Aber auch andere Möglichkeiten sind denkbar und die tatsächliche Struktur der Spezies nicht anhand der UV/Vis-Spektren bestimmbar.

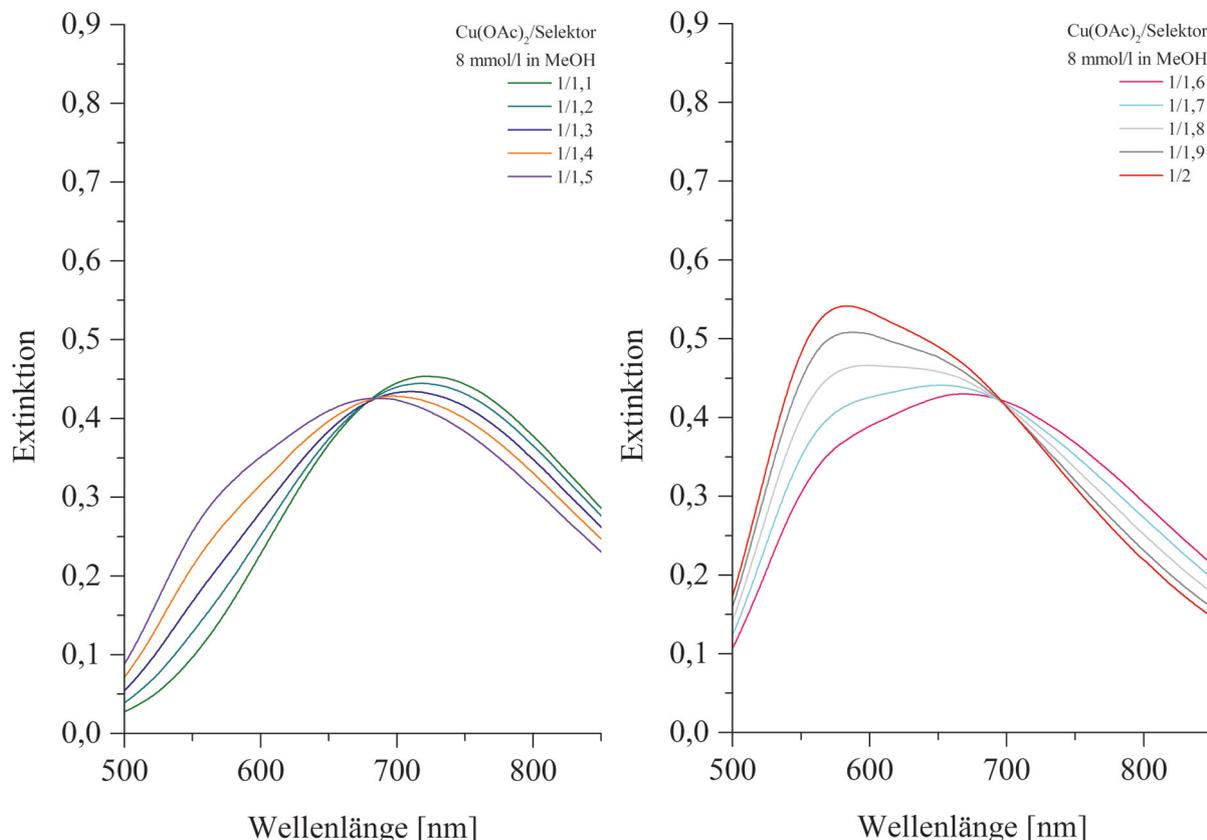


Abbildung 15: Betrachtung der möglichen isosbestischen Punkte des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor im sichtbaren Bereich.

Neben den Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, zeigen die Spektren der untersuchten Lösungen weitere Absorptionsbanden im UV-Bereich. Diese sind in Abbildung 16 in einem Diagramm gezeigt. Auch in dieser überlagerten Darstellung sind zwei isosbestische Punkte zu erkennen, die darauf hindeuten, dass während der schrittweisen Zugabe des Selektors zu der Kupfer(II)-acetat-Lösung, zwei aufeinander folgende Reaktionen ablaufen.

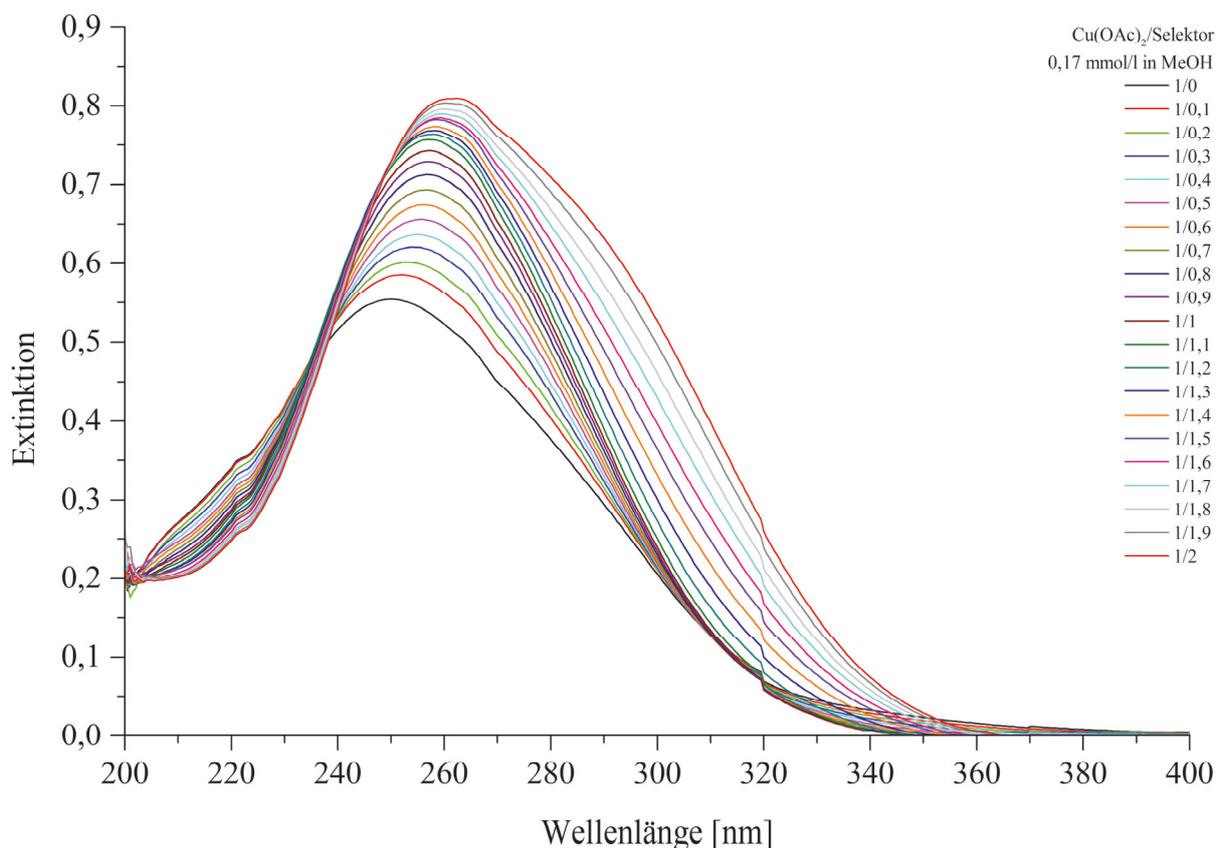


Abbildung 16: Die Absorptionsbande des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor im UV-Bereich.

In dem ersten isosbestischen Punkt schneiden sich, wie auch bei den Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, die Absorptionskurven der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/0 bis 1/1 (Abbildung 17) und in dem zweiten isosbestischen Punkt die Spektren der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/2 (Abbildung 18). Ein zum sichtbaren Bereich analoger dritter isosbestischer Punkt könnte aufgrund der engen Lage der Absorptionsmaxima kaum sichtbar direkt neben dem zweiten liegen.

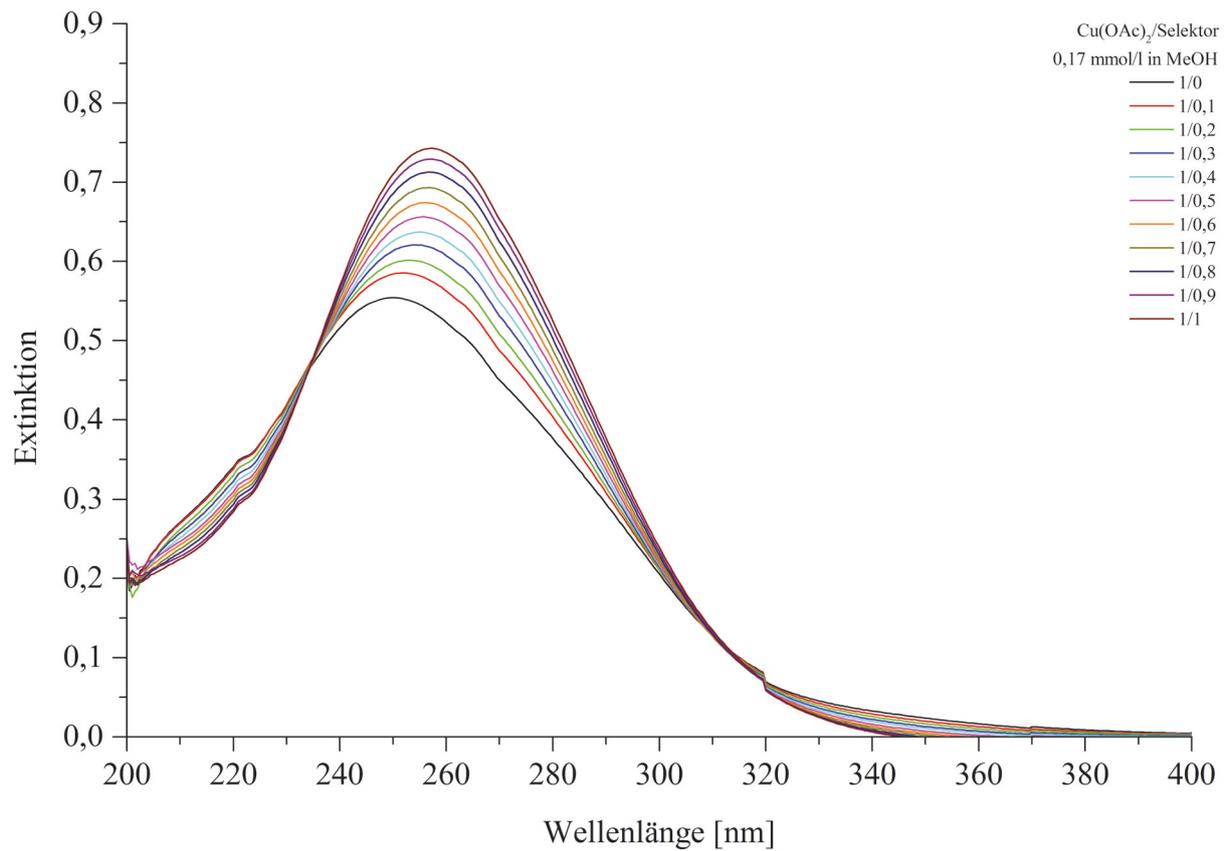


Abbildung 17: Der erste isosbestische Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor im UV-Bereich.

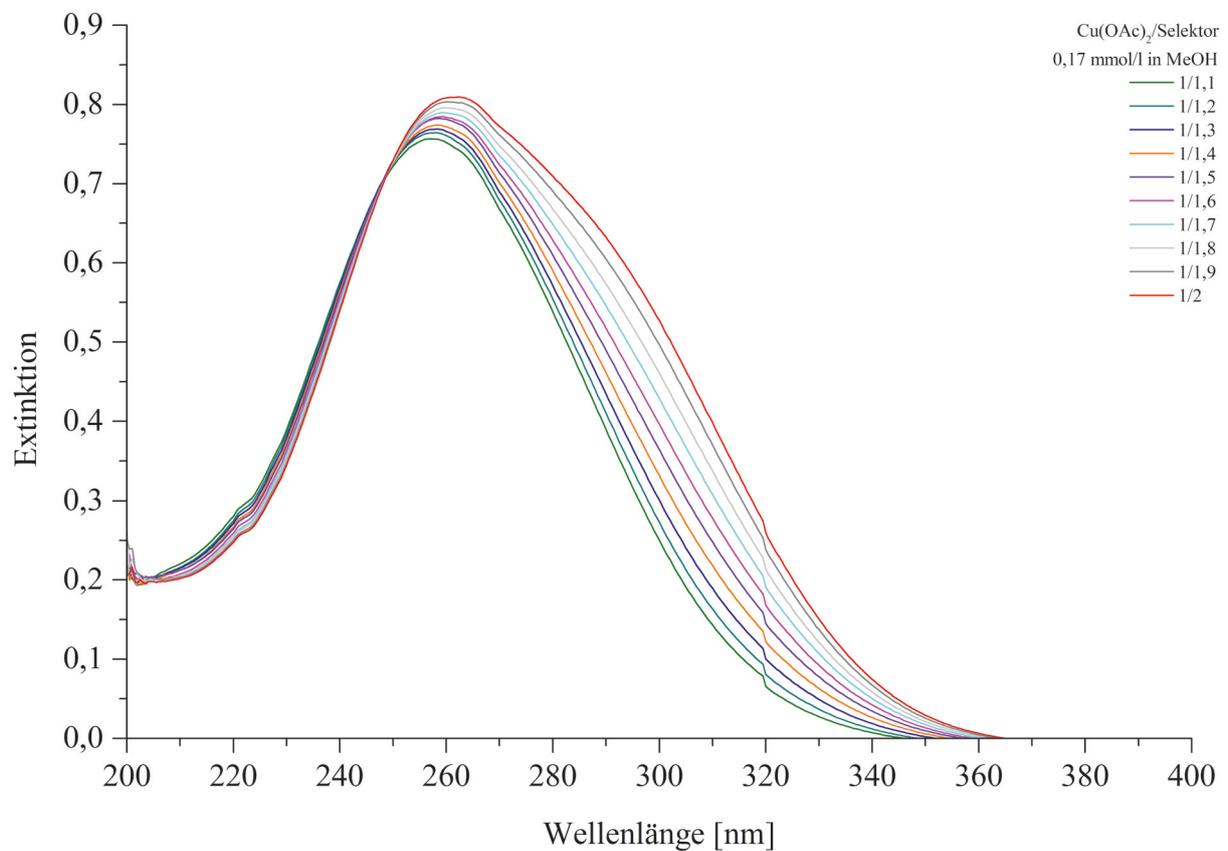


Abbildung 18: Der zweite isosbestische Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor im UV-Bereich.

Werden diesbezüglich Untersuchungen des Dissoziationsgleichgewichts des Kupfer(II)-acetatdimers in Essigsäure betrachtet, wird in der Literatur<sup>[95]</sup> eine Absorptionsbande bei 370 nm mit dem Vorliegen der dimeren Struktur des Kupfer(II)-acetats in Verbindung gebracht. Diese Absorptionsbande scheint jedoch in Lösungen von Kupfer(II)-acetat in Methanol durch die intensive Absorptionsbande im UV-Bereich überlagert zu sein (Abbildung 19). Folglich ist es nicht möglich, die Dissoziation des Kupfer(II)-acetatdimers im Zusammenhang mit dem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis anhand der Absorptionsbande bei 370 nm in methanolischen Lösungen zu untersuchen.

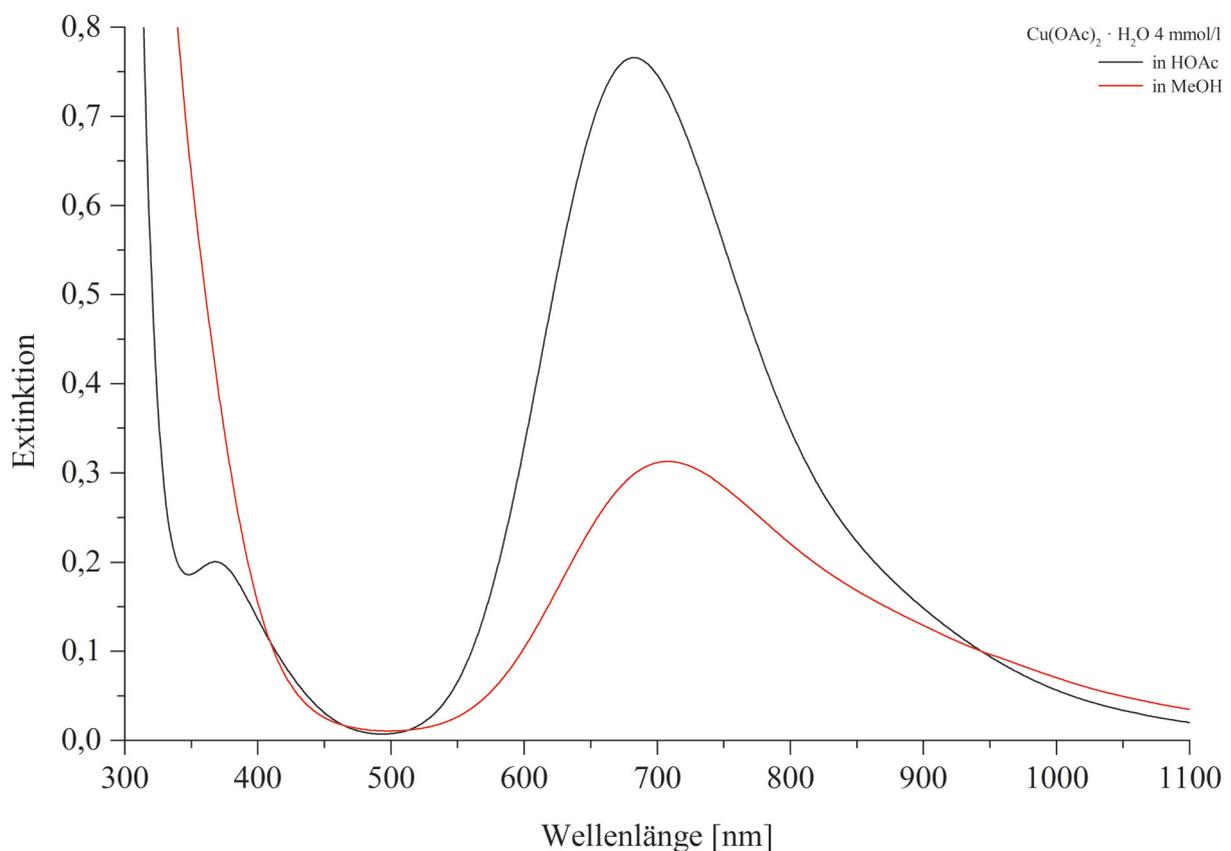


Abbildung 19: Die Absorptionskurven von Kupfer(II)-acetat in Essigsäure und in Methanol.

Bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel ist zwar eine Abnahme der Absorptionsbande bei 370 nm mit zunehmender Selektor-Konzentration zu beobachten, jedoch weicht das Bild der Absorptionbanden bei ca. 700 nm deutlich von dem der Absorptionskurven der zuvor beschriebenen methanolischen Lösungen ab (Abbildung 20). Weiterführende Untersuchungen des Systems in Essigsäure werden aufgrund dessen nicht durchgeführt.

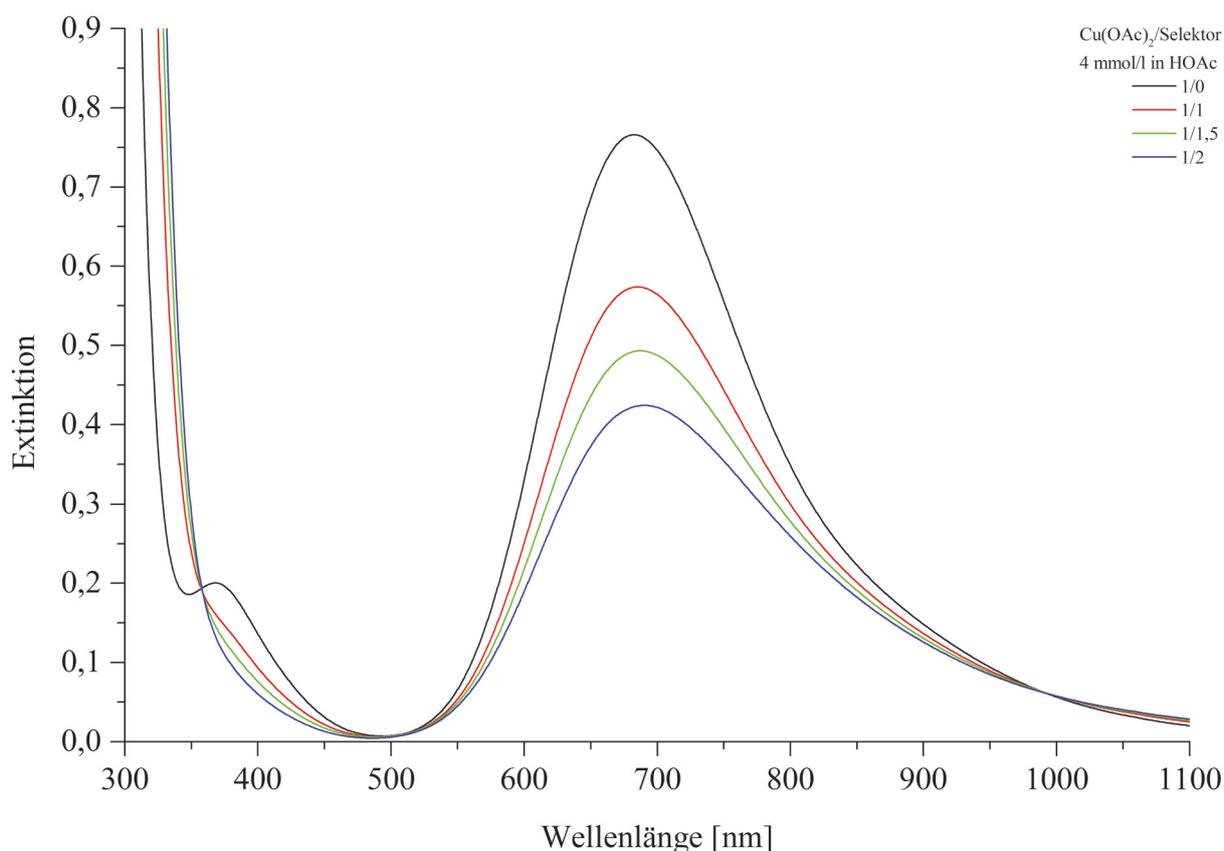


Abbildung 20: Die Absorptionskurven des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor in Essigsäure.

### 3.1.2 Vergleiche mit derivativen Stickstoffbasen

Um nähere Aussagen über die Koordination der Selektormoleküle an das Kupfer(II)-acetatdimer treffen zu können, werden die zuvor untersuchten UV/Vis-Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor mit Spektren von Reaktionssystemen verglichen, die dem Selektor verwandte Stickstoffbasen enthalten. Dabei wird vom Selektor ausgehend, über *trans*-4-Hydroxy-L-prolin, L-Prolin und 1-Methylpyrrolidin, schrittweise die Anzahl der funktionellen Gruppen, die an der Koordination beteiligt sein könnten, verringert.

Abbildung 21 zeigt die Absorptionsbanden der gemessenen Spektren im sichtbaren Bereich für das Reaktionssystem Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin. Auch hier sind, wie beim ursprünglichen Selektor, zwei isosbestische Punkte erkennbar und das Maximum der Absorptionsbande liegt bis zu einem Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin-Verhältnis von 1 zu 1 mit 663 nm in der Nähe des für zweikernige Acetat-Komplexe charakteristischen Bereichs.<sup>[96-100]</sup> In diesem Fall verlaufen die Absorptionskurven der untersuchten Lösungen, aufgrund von geringen Abweichungen bei der Probenzubereitung, nicht genau durch zwei Punkte, sondern durch zwei etwas ausgedehntere Bereiche (Abbildung 22 und 23).

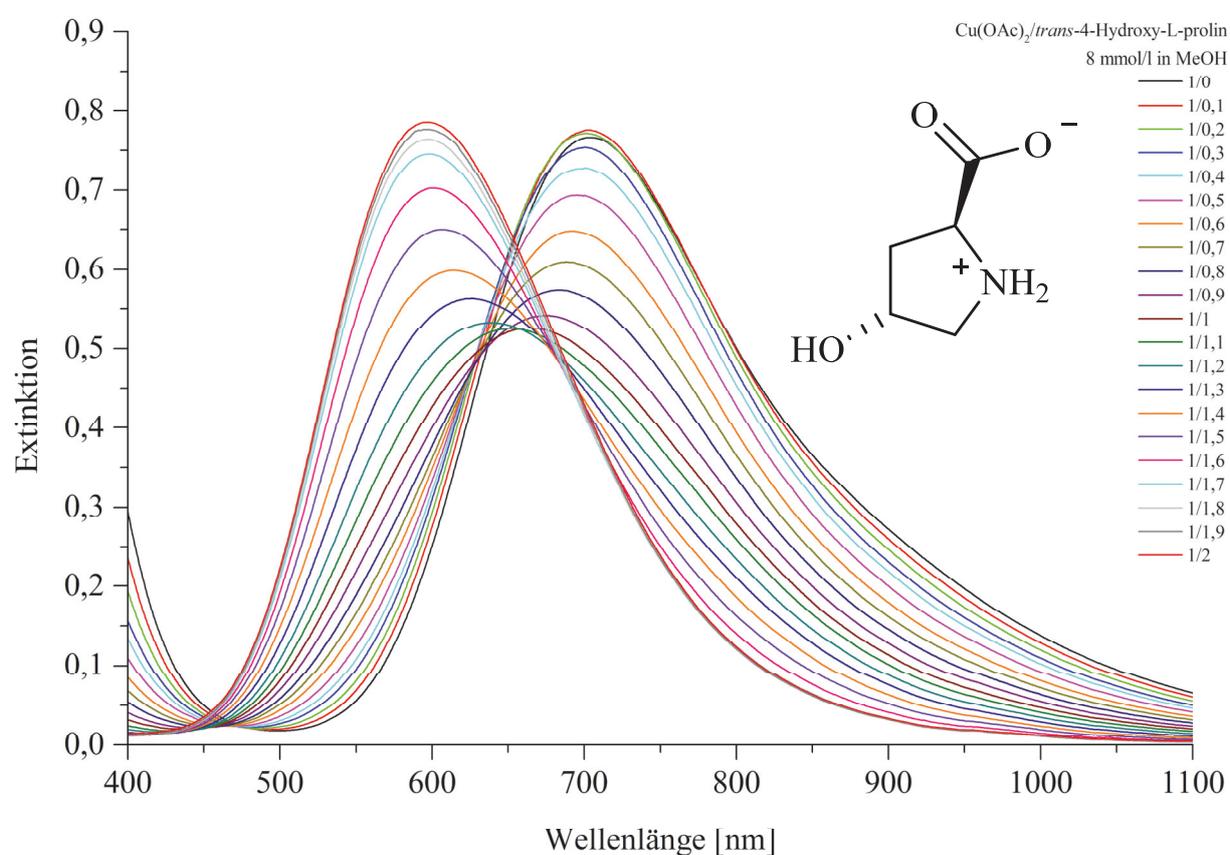


Abbildung 21: Die Absorptionsbande des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin im sichtbaren Bereich .

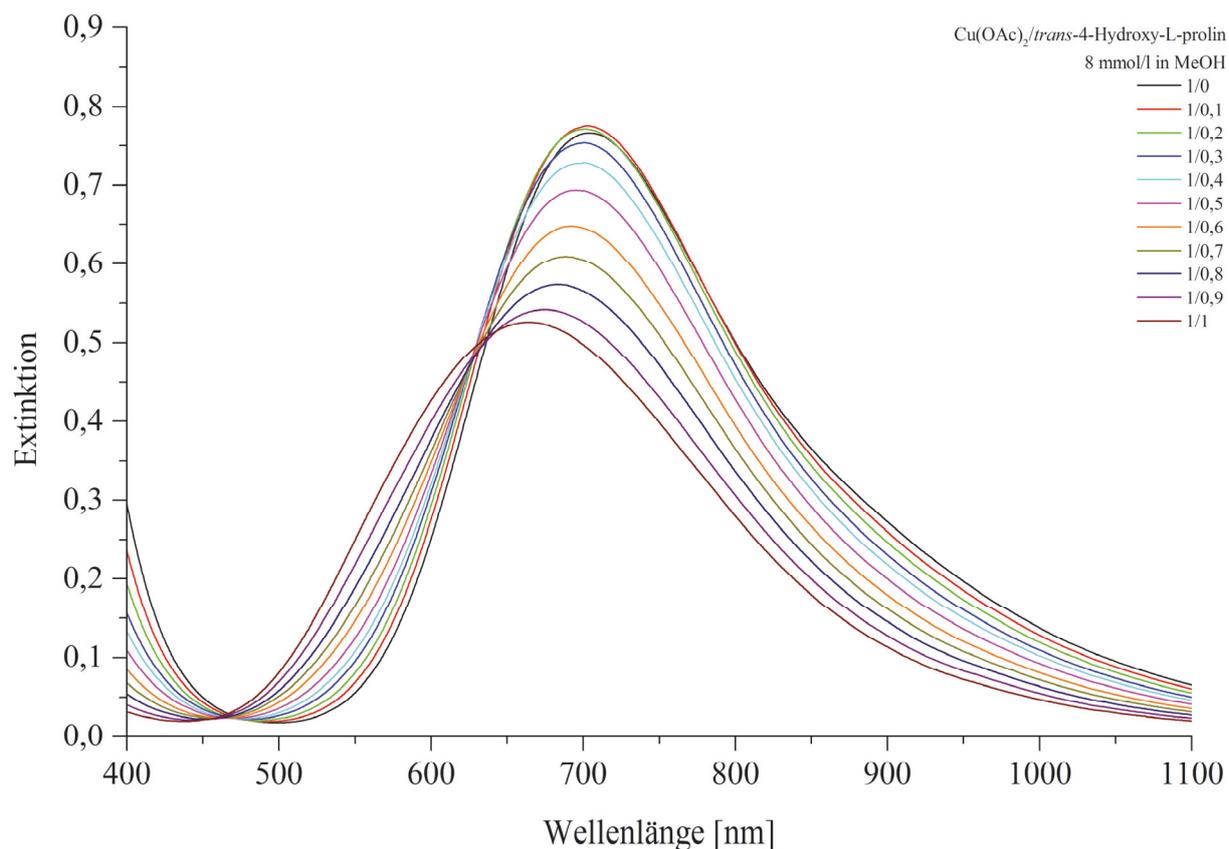


Abbildung 22: Der erste isosbestische Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin im sichtbaren Bereich.

Bei genauerer Betrachtung der Spektren der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin-Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/2 ist zu sehen, dass sich die Absorptionskurven der Lösungen mit den Verhältnissen von 1/1,6 bis 1/2 ab einer Wellenlänge von ca. 700 nm sehr nahe kommen, während sich die Absorptionskurven mit den Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/1,5 bei ca. 675 nm schneiden (Abbildung 23). Da die erhaltenen Absorptionskurven aber, wie zuvor erwähnt, aufgrund von geringen Abweichungen bei der Probenzubereitung, ohnehin nicht optimal durch zwei scharf abgegrenzte Punkte verlaufen, ist es nicht eindeutig möglich, diesen Befund einer Zwischenstufe, wie sie eventuell auch in dem Reaktionssystem Kupfer(II)-acetat/Selektor beobachtet werden kann, zuzuordnen.

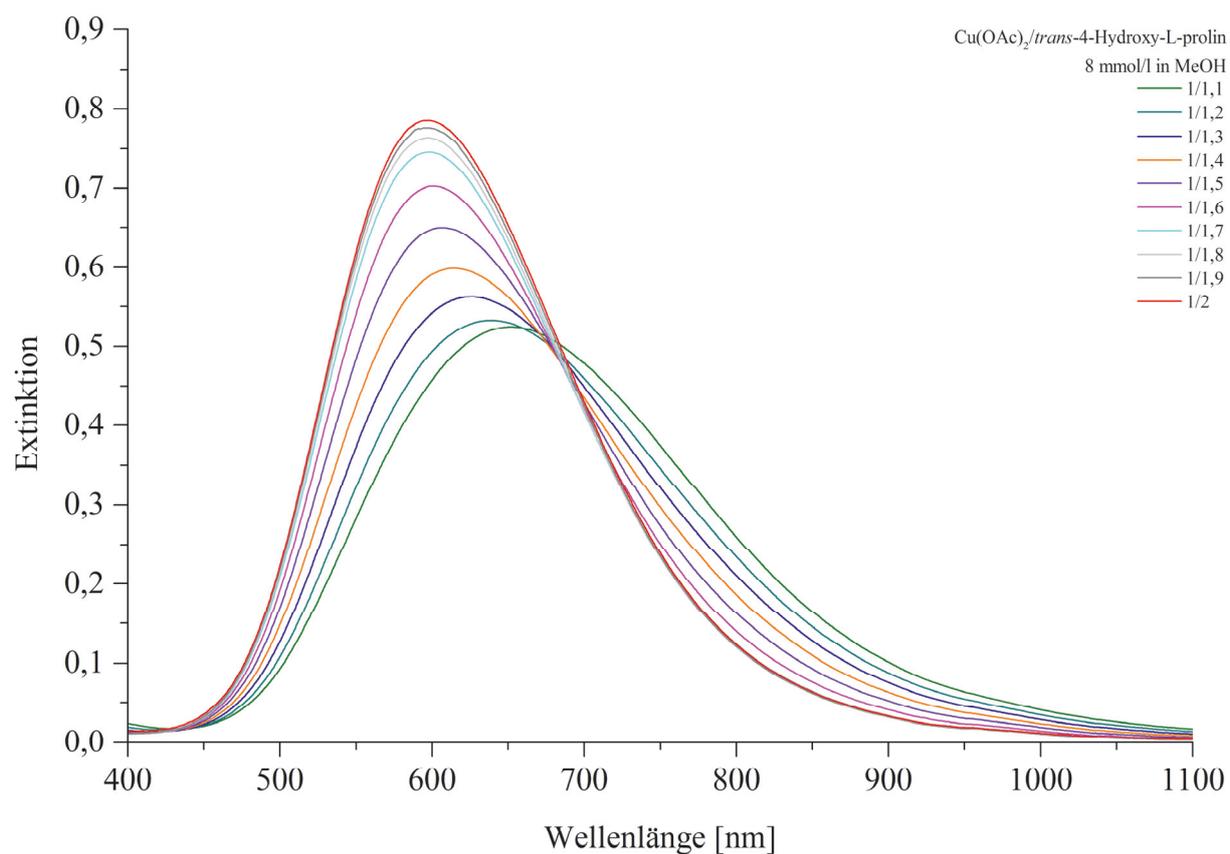


Abbildung 23: Der zweite isosbestische Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin im sichtbaren Bereich.

Beim Vergleich der Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin mit den Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor fällt auf, dass sich das Absorptionsmaximum der Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin-Lösungen bis zu einem Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin-Verhältnis von 1/1 zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt (Abbildung 22), während sich das Absorptionsmaximum der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen bis zu einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 zu höheren Wellenlängen verschiebt (Abbildung 13). Dies könnte mit dem Fehlen der Kohlenwasserstoffkette am Stickstoffatom des *trans*-4-Hydroxy-L-prolins zusammenhängen, deren positiver induktiver Effekt im Selektormolekül die Elektronendichte am Stickstoffatom erhöht und so die Koordination an das Kupfer(II)-acetatdimer beeinflusst. Eine Koordination des Selektors über das Stickstoffatom wäre demnach am wahrscheinlichsten. Um die Koordination über die Hydroxygruppe am Prolin-Fragment des Selektors vollständig auszuschließen, wird bei den folgenden Untersuchungen das *trans*-4-Hydroxy-L-prolin durch L-Prolin ersetzt.

Abbildung 24 zeigt die Absorptionsbanden der gemessenen Spektren für das Reaktionssystem Kupfer(II)-acetat/L-Prolin im sichtbaren Bereich. Auch hier sind wieder, wie bei den Reaktionssystemen mit Selektor bzw. mit *trans*-4-Hydroxy-L-prolin, zwei isosbestische Punkte erkennbar. Das Maximum der Absorptionsbande liegt ebenfalls bis zu einem Kupfer(II)-acetat/L-Prolin-Verhältnis von 1/1 mit 686 nm in der Nähe des für zweikernige Acetat-Komplexe charakteristischen Bereichs.<sup>[96-100]</sup> Auch verlaufen in diesem Fall die Absorptionsbanden der untersuchten Lösungen, aufgrund geringer Abweichungen bei der Probenzubereitung, nicht genau durch zwei Punkte, sondern durch geringfügig ausgedehnte Bereiche (Abbildung 25 und Abbildung 26).

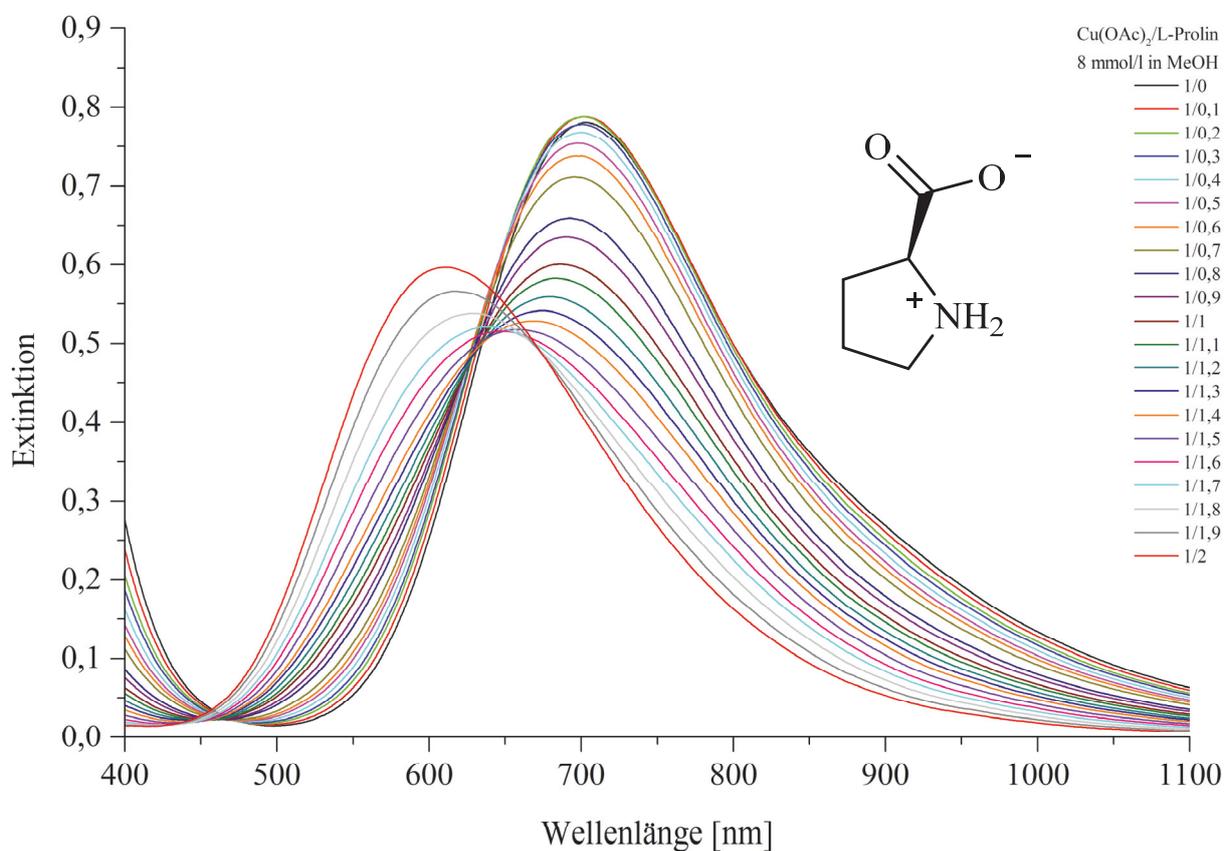


Abbildung 24: Die Absorptionsbande des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/L-Prolin im sichtbaren Bereich.

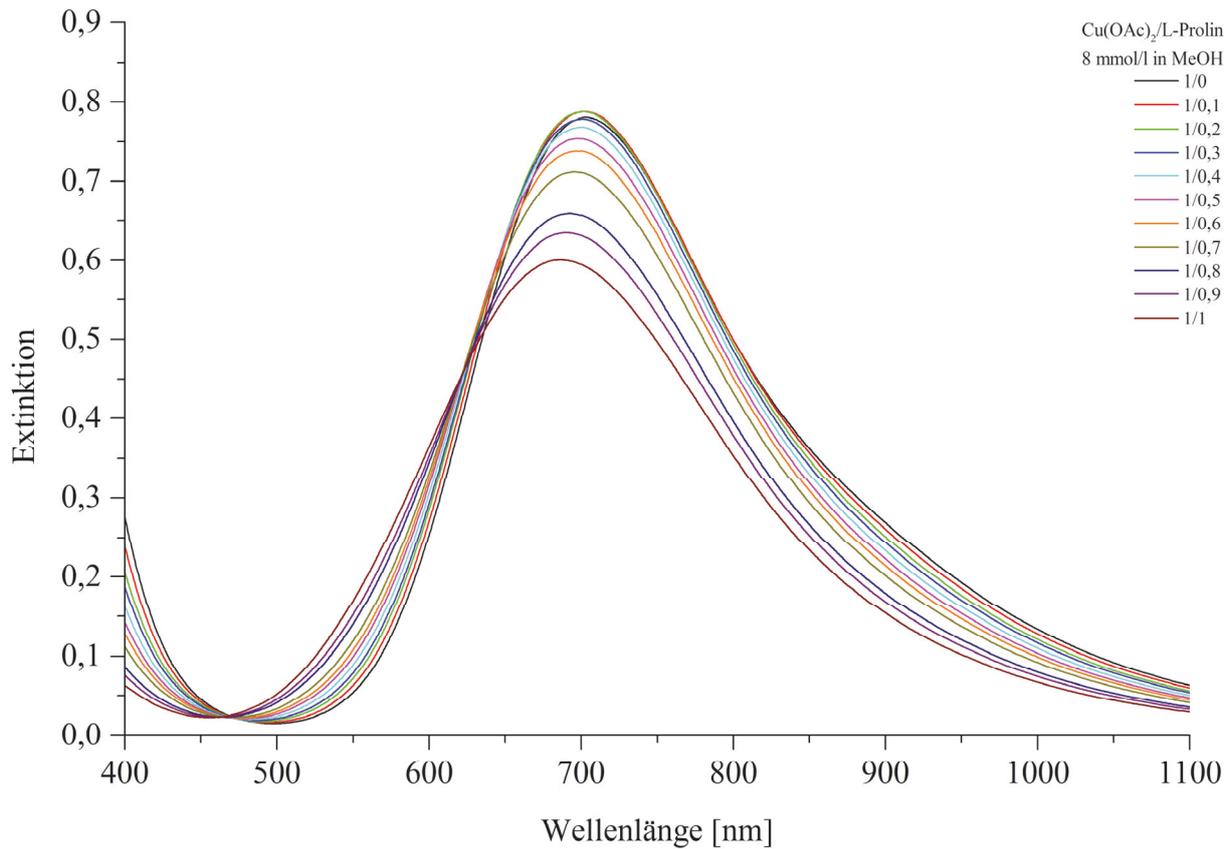


Abbildung 25: Der erste isosbestische Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/L-Prolin im sichtbaren Bereich.

Bei den erhaltenen Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/L-Prolin ist die Auftrennung des zweiten isosbestischen Punktes, wie bei den Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor, deutlicher zu beobachten (Abbildung 26). In einem Punkt bei ca. 635 nm, schneiden sich die Spektren der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/L-Prolin-Verhältnissen von 1/1,1 bis 1/1,5 und in einem zweiten Punkt bei ca. 665 nm schneiden sich die Spektren der Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/L-Prolin-Verhältnissen von 1/1,6 bis 1/2.

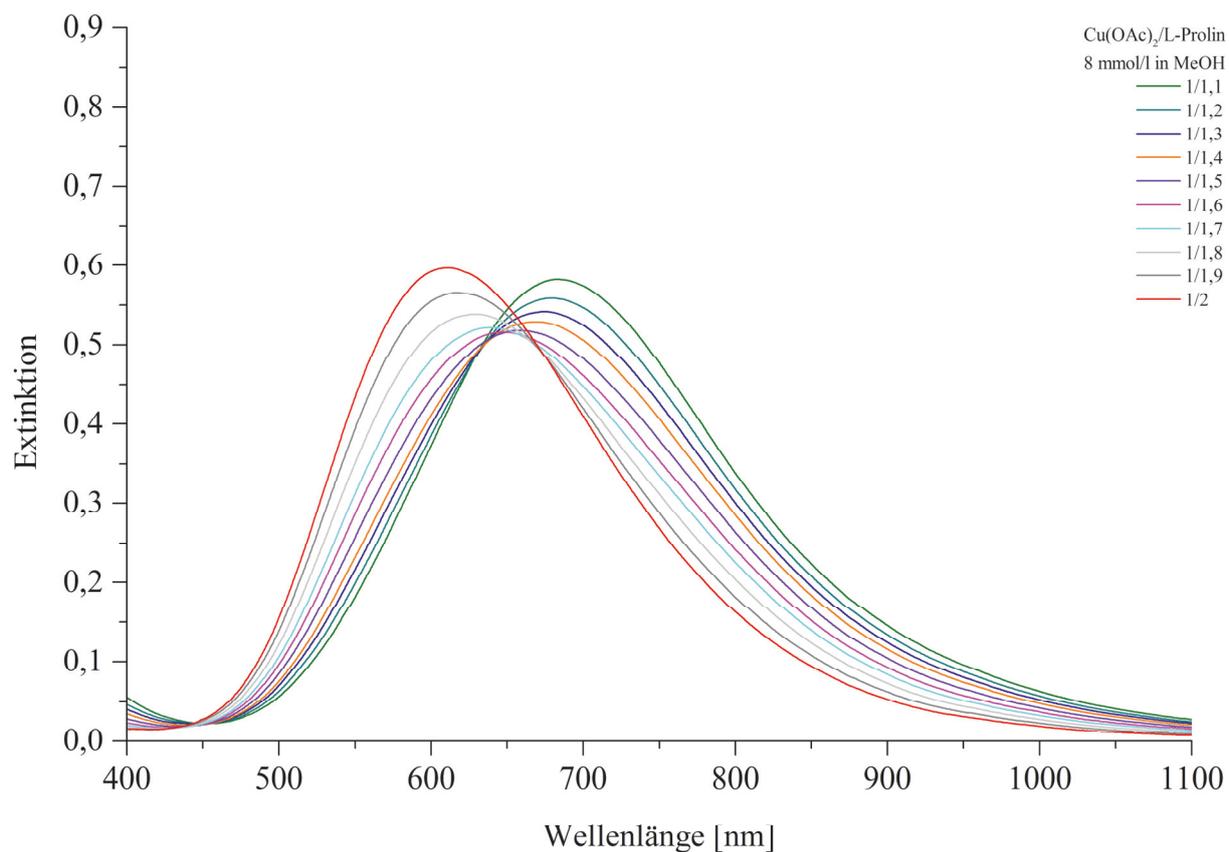


Abbildung 26: Der zweite isosbestische Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/L-Prolin im sichtbaren Bereich.

Der Vergleich der Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/L-prolin mit den Spektren der vorherigen Reaktionssysteme zeigt, dass sich das Absorptionsmaximum der Kupfer(II)-acetat/L-Prolin-Lösungen bis zu einem Kupfer(II)-acetat/L-Prolin-Verhältnis von 1/1, wie bei den Kupfer(II)-acetat/*trans*-4-Hydroxy-L-prolin-Lösungen, zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt (Abbildung 25). Dies ist wahrscheinlich auch auf das Fehlen der Kohlenwasserstoffkette am Stickstoff-Atom des L-Prolins zurückzuführen. Weiterhin ist aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren der Lösungen mit *trans*-4-Hydroxy-L-prolin und L-Prolin anzunehmen, dass die Hydroxygruppe am Prolin-Fragment des Selektors nicht direkt an der Koordination des Selektors an das Kupfer(II)-acetatdimer beteiligt ist. Um die Koordination über die Carboxylatgruppe des Selektors (bis zu Verhältnissen von 1/1) ebenfalls auszuschließen, und um den erwarteten Einfluss der Kohlenwasserstoffkette am Stickstoffatom zu bestätigen, werden zum Abschluss Lösungen von Kupfer(II)-acetat mit 1-Methylpyrrolidin untersucht.

Abbildung 27 zeigt die Absorptionsbanden der gemessenen Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin im sichtbaren Bereich. Im Vergleich zu den bisher untersuchten Reaktionssystemen ist der Komplex, der bis zu einem Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin-Verhältnis von 1/1 gebildet wird, relativ schwerlöslich. Dadurch ist dieser ab einem Verhältnis von ca. 1/0,7 nicht mehr vollständig gelöst, was zu einer erhöhten Grundabsorption der gemessenen Spektren führt. Da die UV/Vis-Spektren, aufgrund des ausfallenden Feststoffes und der damit einhergehenden Trübung der Probe, nur bis zu einem Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin-Verhältnis von 1/0,7 sinnvoll gemessen werden können, ist in Abbildung 27 nur ein isosbestischer Punkt erkennbar. Das Maximum der Absorptionsbande liegt auch hier bis zu einem Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin-Verhältnis von 1/0,7 mit 707 nm in dem für zweikernige Acetat-Komplexe charakteristischen Bereich.<sup>[96-100]</sup>

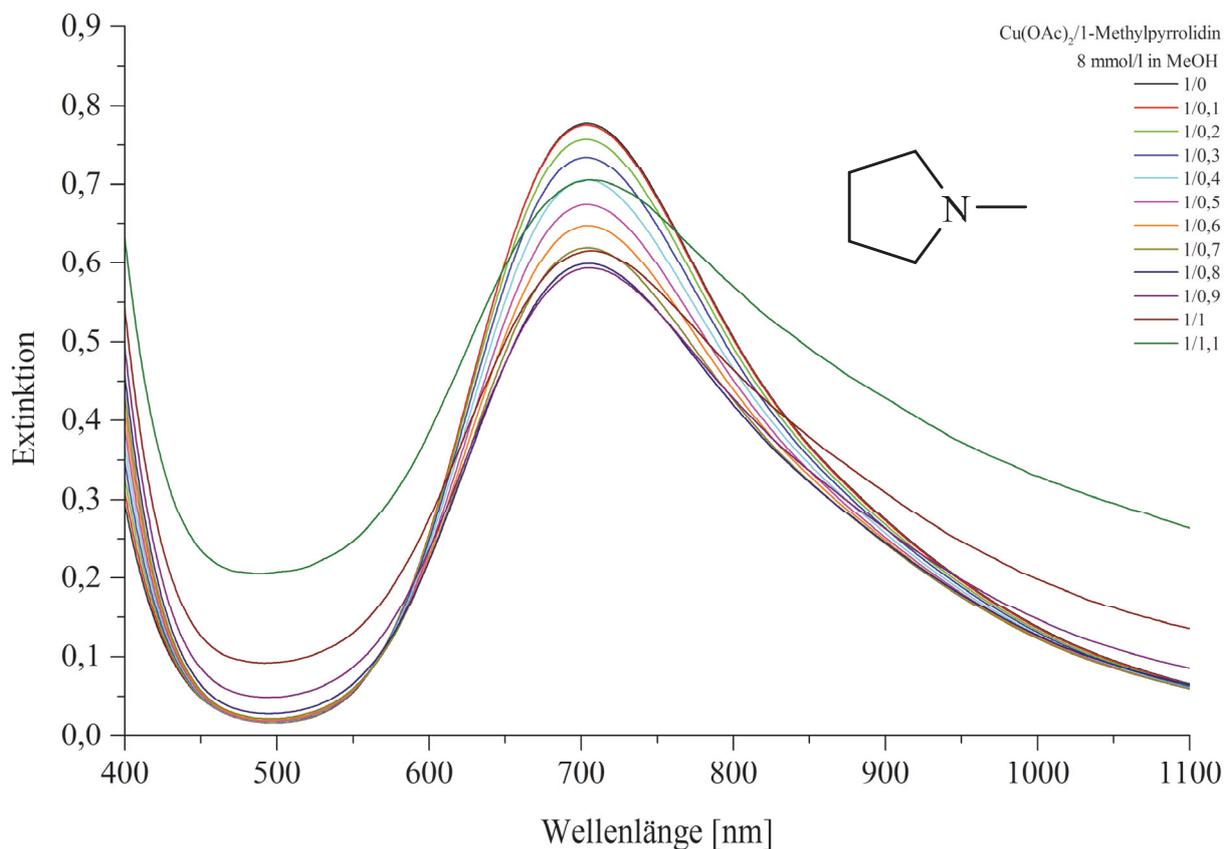


Abbildung 27: Die Absorptionsbande des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin im sichtbaren Bereich.

Beim Vergleich der Spektren des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin mit den Spektren der vorherigen Reaktionssysteme fällt auf, dass sich das Absorptionsmaximum der Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin-Lösungen bis zu einem Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin-Verhältnis von 1/1, wie bei den Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen, leicht zu höheren Wellenlängen verschiebt (Abbildung 27). Diese Beobachtung bestätigt den Einfluss der Kohlenwasserstoffkette am Stickstoff-Atom und die Koordination des Selektors über das Stickstoff-Atom an das Kupfer(II)-acetatdimer. Eine Koordination über die Carboxylatgruppe hingegen scheint, aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren der Kupfer(II)-acetat/1-Methylpyrrolidin-Lösungen und der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen, eher unwahrscheinlich.

### 3.1.3 Infrarot- und Ferninfrarotspektroskopische Untersuchungen

Im Folgenden sind Ausschnitte der IR-Spektren eingedampfter Lösungen von Kupfer(II)-acetat-monohydrat und Selektor in den Verhältnissen von 1/0 bis 1/2 (Abbildung 28) im Vergleich zu Spektren von reinem Kupfer(II)-acetat-monohydrat und reinem Selektor dargestellt (Abbildung 29 und 30). Die Feststoffproben werden unter Vakuum getrocknet, um restliches Lösungsmittel und entstehende Essigsäure vor der Spektrenaufnahme aus den Proben zu entfernen. Ziel der IR- und FIR-spektroskopischen Untersuchungen ist es, die bei verschiedenen Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen gebildeten, und bei den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen beobachteten, Spezies näher zu charakterisieren. In Abbildung 29 ist ein Ausschnitt des IR-Spektrums der Feststoffprobe mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 im Vergleich zu reinem Kupfer(II)-acetat-monohydrat und reinem Selektor zu sehen. In dem Ausschnitt sind die Banden gekennzeichnet, die asymmetrischen ( $1611\text{ cm}^{-1}$ - $1572\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen ( $1443\text{ cm}^{-1}$ - $1398\text{ cm}^{-1}$ ) Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen ( $690\text{ cm}^{-1}$ - $679\text{ cm}^{-1}$ ) von Carboxylatgruppen zuzuordnen sind.<sup>[101]</sup>

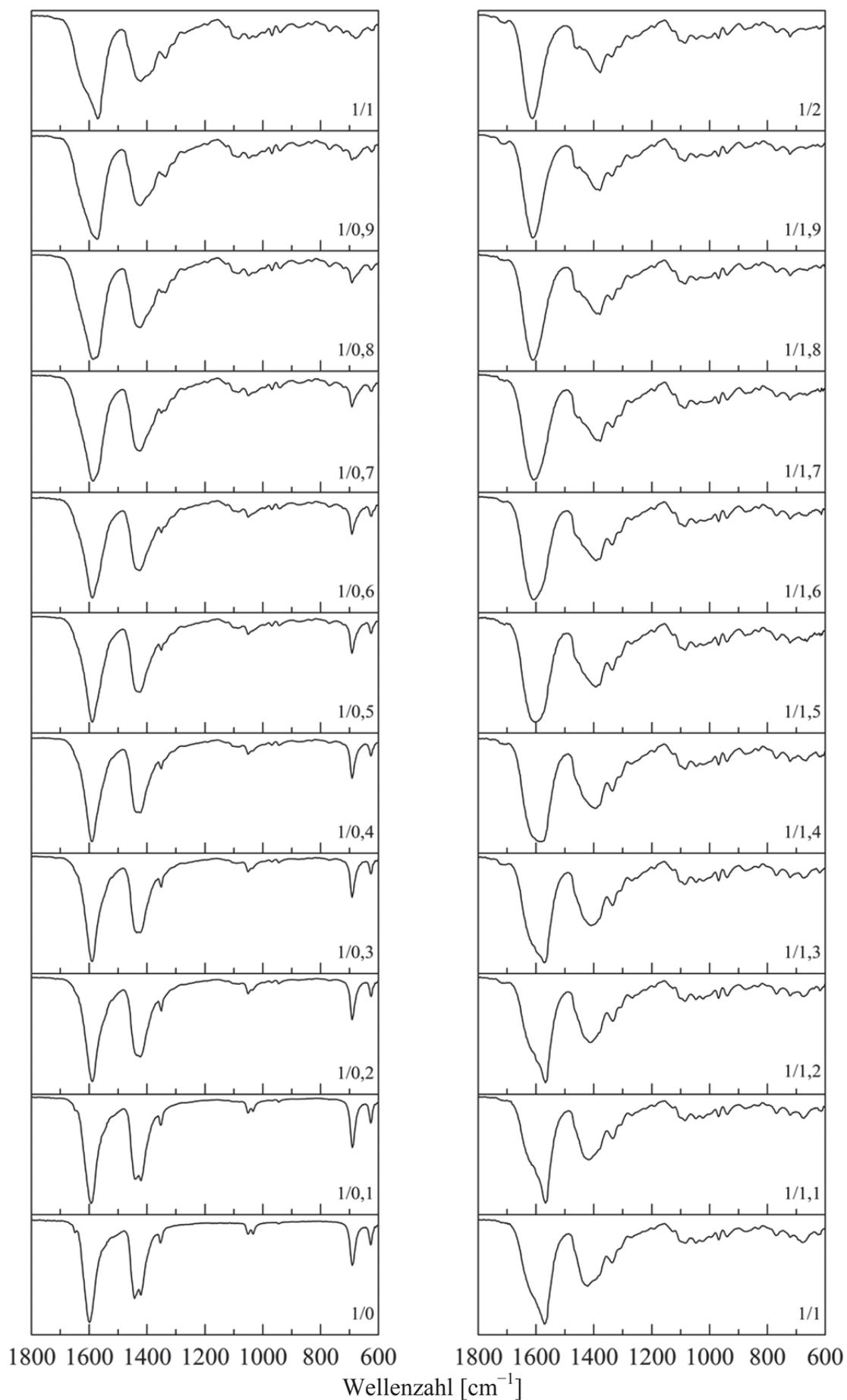


Abbildung 28: Ausschnitte der IR-Spektren von Feststoffproben mit zunehmender Selektorkonzentration.

Erkennbar ist, dass die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen der Substanz Kupfer(II)-acetat/Selektor Schultern in den Wellenzahlbereichen aufweisen, in denen die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe des Selektormoleküls liegen ( $1611\text{ cm}^{-1}$  und  $1398\text{ cm}^{-1}$ ). Dies deutet darauf hin, dass die Selektormoleküle nicht über die Carboxylatgruppe an das Kupfer(II)-acetatdimer koordinieren, sondern wahrscheinlich über das Stickstoffatom, da eine Koordination über die Carboxylatgruppe eine Verschiebung dieser Banden zur Folge hätte. Ein weiterer Hinweis auf die Koordination des Selektors über das Stickstoffatom ist, dass sich die Banden der asymmetrischen ( $1598\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen ( $1443\text{ cm}^{-1}$ ) Valenzschwingungen und der Deformationsschwingung ( $690\text{ cm}^{-1}$ ) der Carboxylatgruppen des Kupfer(II)-acetat-monohydrats in dem Spektrum der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Probe zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben ( $1572\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  und  $679\text{ cm}^{-1}$ ). Weiterhin werden die Selektormoleküle in deprotonierter Form vorliegen, da im Bereich von  $1700\text{ cm}^{-1}$  bis  $1725\text{ cm}^{-1}$  keine Bande für Valenzschwingungen von Carboxygruppen zu sehen ist.

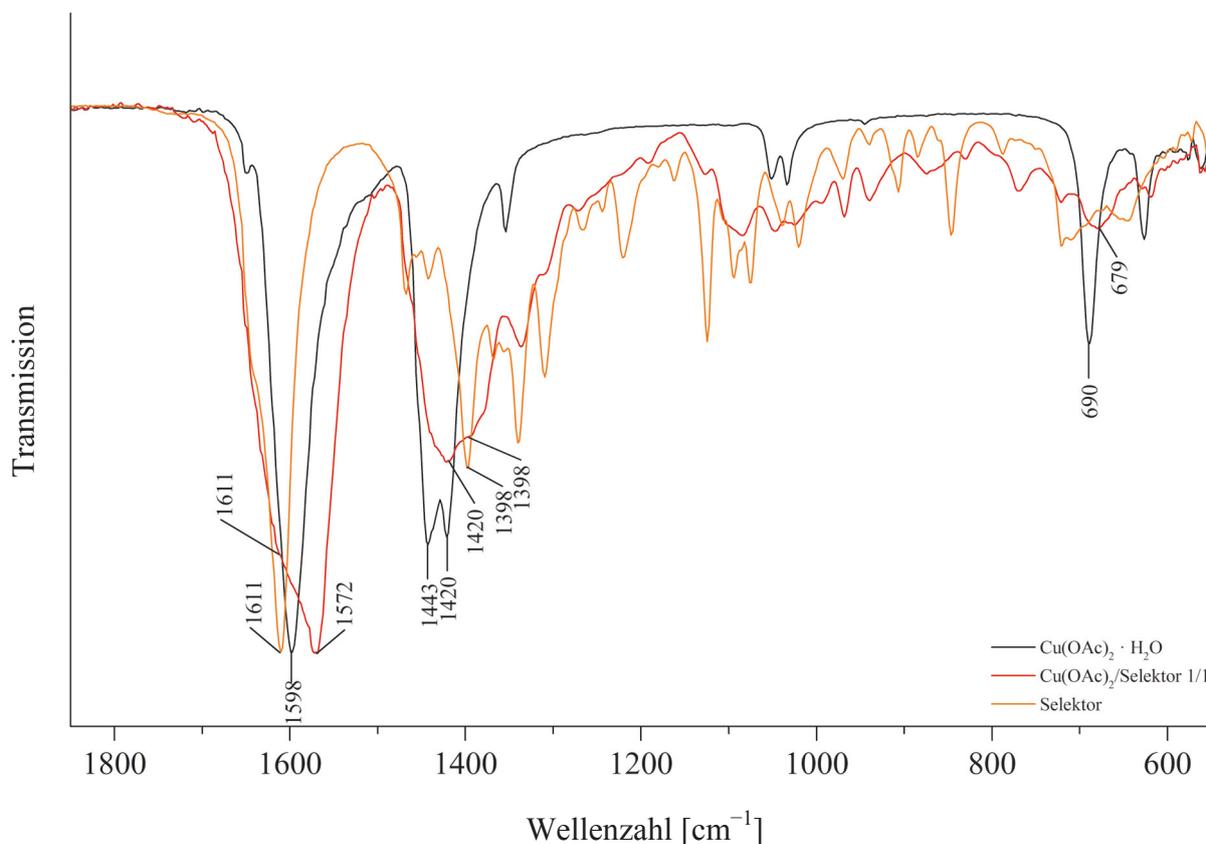


Abbildung 29: Ein Ausschnitt der IR-Spektren von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Selektor } 1/1$  und Selektor.

Ein Ausschnitt des IR-Spektrums der Feststoffprobe mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2 im Vergleich zu reinem Kupfer(II)-acetat-monohydrat und reinem Selektor ist in Abbildung 30 dargestellt. Erkennbar ist, dass das Spektrum der Substanz Kupfer(II)-acetat/Selektor dem Spektrum des reinen Selektors sehr ähnelt und keine Banden der Valenz- und Deformationsschwingungen der Carboxylatgruppen des Kupfer(II)-acetat-monohydrats ( $1443\text{ cm}^{-1}$  und  $690\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt. Dies bestätigt, dass die Acetationen als Liganden durch deprotonierte Selektormoleküle ersetzt und als Essigsäure aus der Probe entfernt werden. Auch ist ersichtlich, dass die Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe der Substanz Kupfer(II)-acetat/Selektor zu höheren Wellenzahlen ( $1611\text{ cm}^{-1}$  zu  $1621\text{ cm}^{-1}$ ) und die Bande der symmetrischen Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen ( $1398\text{ cm}^{-1}$  zu  $1377\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben sind. Dies deutet auf die Koordination der Selektormoleküle an das Kupferatom über die Carboxylatgruppen hin.<sup>[102-103]</sup>

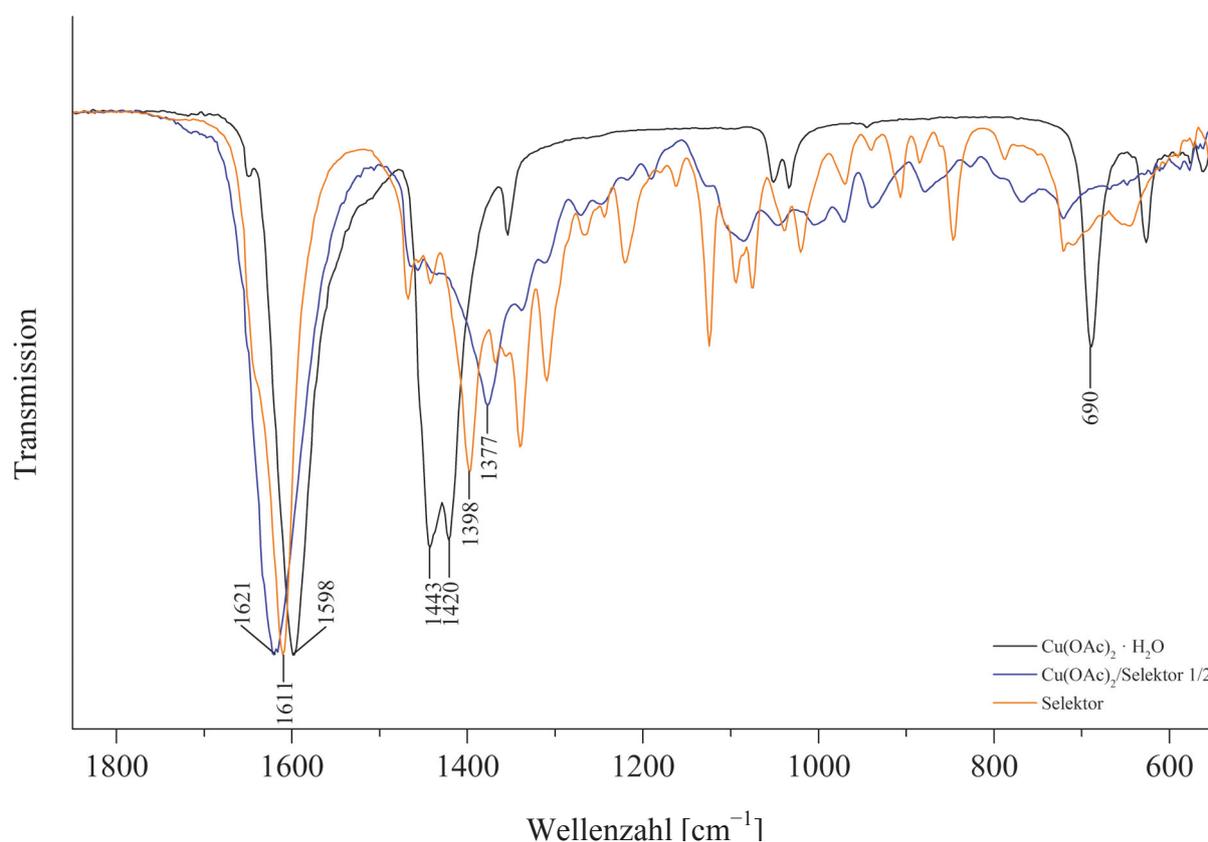


Abbildung 30: Ein Ausschnitt der IR-Spektren von  $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu(OAc)}_2/\text{Selektor } 1/2$  und Selektor.

Abbildung 31 zeigt einen Ausschnitt der IR-Spektren der Feststoffproben mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/1, 1/1,5 und 1/2. Die Bande der asymmetrischen Valenzschwingungen wird mit steigendem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis zu höheren Wellenzahlen ( $1572\text{ cm}^{-1}$ ,  $1603\text{ cm}^{-1}$  und  $1621\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben, während die Banden der symmetrischen Valenzschwingungen ( $1422\text{ cm}^{-1}$ ,  $1391\text{ cm}^{-1}$  und  $1377\text{ cm}^{-1}$ ) und der Deformationsschwingungen ( $679\text{ cm}^{-1}$  und  $669\text{ cm}^{-1}$ ) bei niedrigeren Wellenzahlen liegen. Dies deutet auf eine Änderung der Koordinationsmodi der Carboxylatgruppen hin.<sup>[102-103]</sup> Außerdem ist festzustellen, dass die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen bei einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1,5 breiter, als bei einem Verhältnis von 1/1, und bei einem Verhältnis von 1/2 wieder schmaler sind. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich die Anzahl der verschiedenen Koordinationsmodi der Carboxylatgruppen ändert, und sich so mehrere Banden überlagern. Diese Beobachtungen können als Ergänzung zu den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen als Hinweise auf eine mögliche Zwischenstufe zwischen einem dimeren Kupfer(II)-acetat-Komplex mit koordinierten Selektormolekülen und einem einkernigen Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex aufgefasst werden.

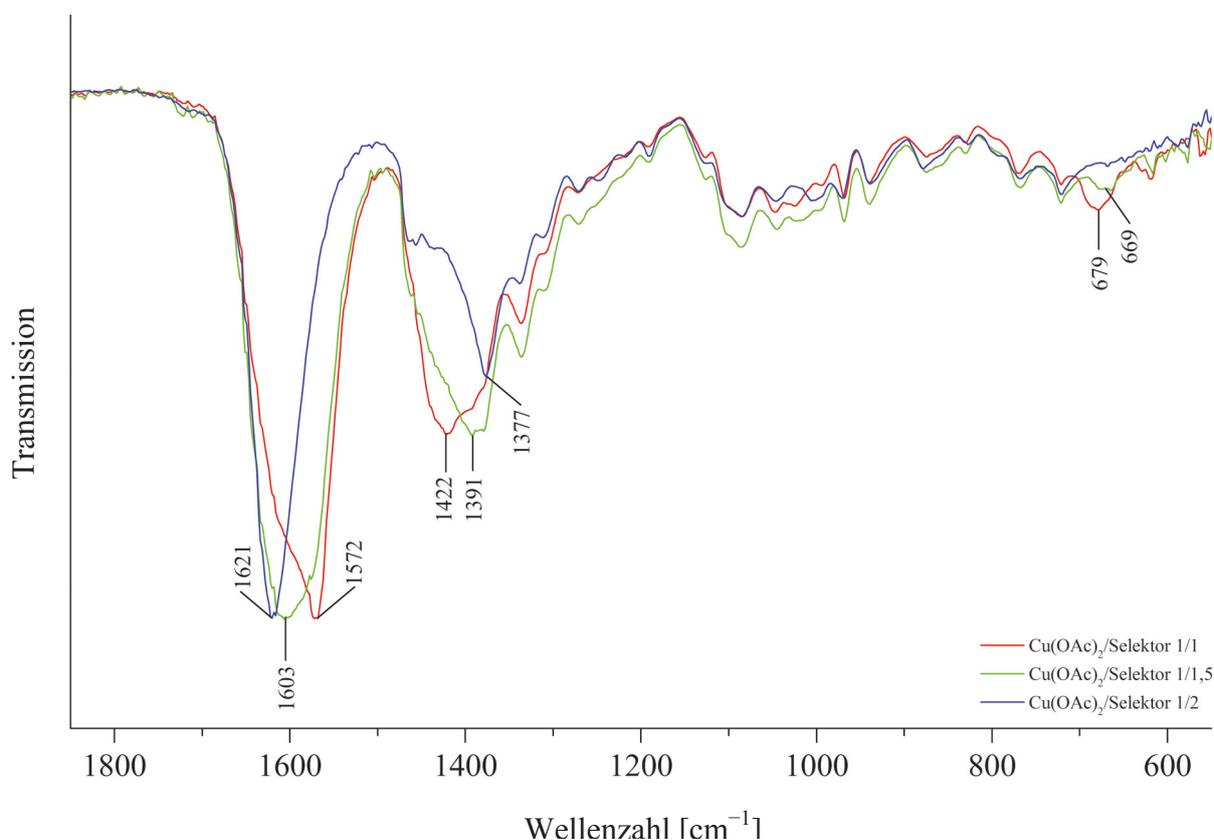


Abbildung 31: Ein Ausschnitt der IR-Spektren von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Selektor}$ -Feststoffproben.

Um die Erkenntnisse aus den vorangegangenen IR-Messungen zu bestätigen, werden die Kupfer(II)-acetat-monohydrat/Selektor-Proben zusätzlich FIR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren der Proben von Kupfer(II)-acetat-monohydrat und Selektor in den Verhältnissen von 1/0 bis 1/2 sind in Abbildung 32 dargestellt und eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu passenden Schwingungen ist in Tabelle 2 gegeben.<sup>[104-108]</sup>

Tabelle 2: Zuordnung der FIR-Absorptionsbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ].

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Selektor	$\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Selektor } 1/1$	$\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Selektor } 1/2$	Zuordnung
692 vs	678 vs	676 vs	664 vs	$\delta(\text{COO})$ scissoring
-	656 vs	-	-	Gerüstdeformation
628 s	-	620 vs	616 vs	$\omega(\text{COO})$ wagging
-	590 vs	588 s	-	$\omega(\text{COO})$ wagging
-	570 sh	573 s	588 vs	Gerüstdeformation
560 w	-	-	-	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
-	-	548 s	534 vs	$\nu(\text{Cu-N})$
522 w	-	-	-	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
-	520 m	520 sh	-	Gerüstdeformation
-	486 s, 478 sh	482 w	480 s	Gerüstdeformation
458 vw	452 s	452 vw	454 sh	$\rho(\text{COO})$ rocking
-	424 vs	412 w	402 s	$\delta(\text{CCN})$ scissoring
374 s	-	364 s	-	$\nu(\text{Cu-O}_{\text{Ac}})$
-	344 vw	344 sh	358 sh	Gerüstdeformation
334 s	-	-	-	$\nu(\text{Cu-O}_{\text{W}})$
-	322 vw	320 sh	314 sh	Gerüstdeformation
-	298 m	298 vw	298 w	Gerüstdeformation
-	-	-	286 w	$\nu(\text{Cu-O})$
-	-	274 w	-	$\delta(\text{Cu-Cu-N})$
272 vs	-	-	-	$\delta(\text{Cu-Cu-O}_{\text{W}})$
-	258 m	262 w	260 vw	Gerüstdeformation
252 sh	-	-	-	$\delta(\text{Cu-Cu-O}_{\text{W}})$
234 s	-	234 vw	-	$\delta(\text{O}_{\text{Ac}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{Ac}})$
-	222 vs	224 sh	220 sh, 210 vw	Gerüstdeformation

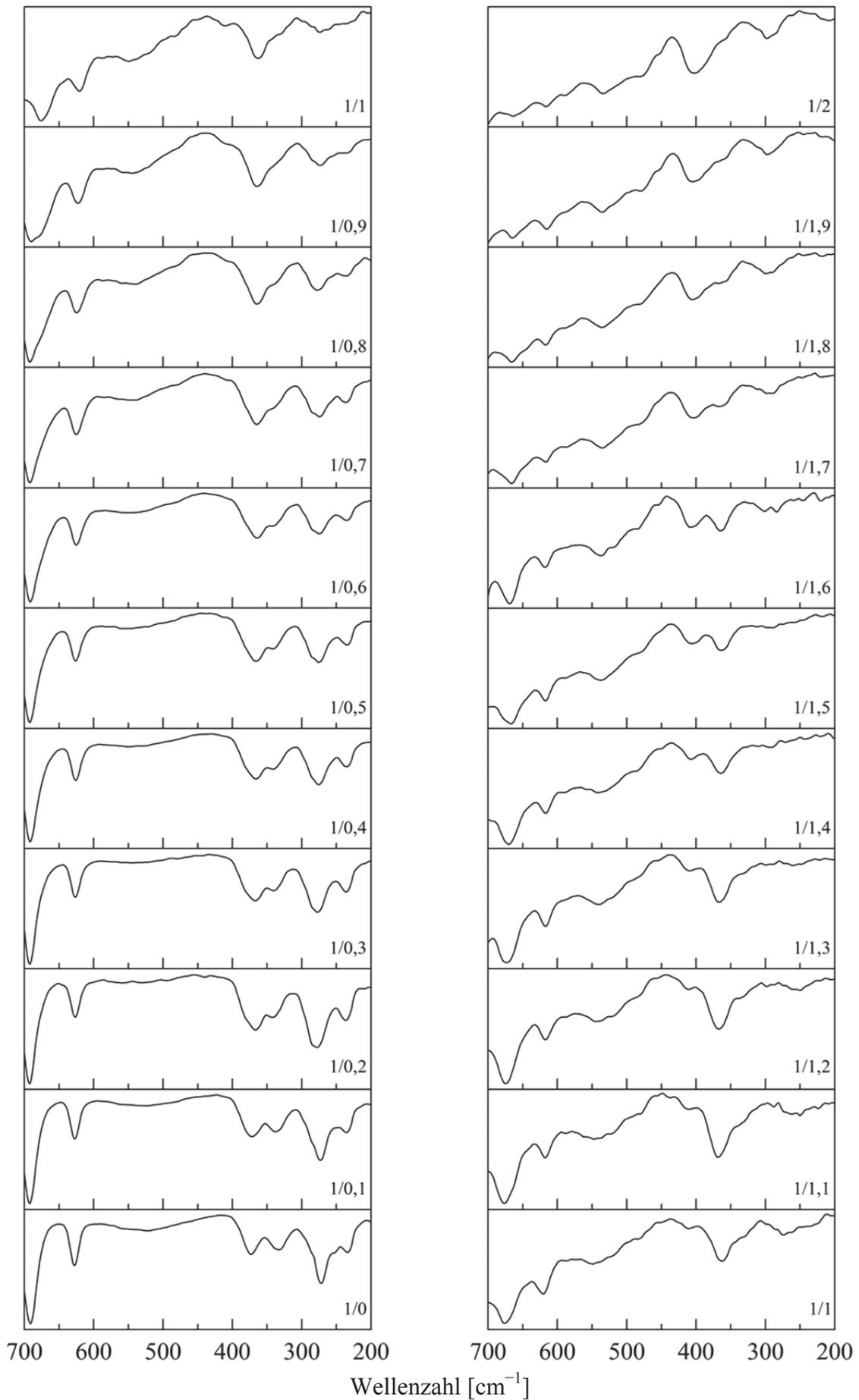


Abbildung 32: Ausschnitte der FIR-Spektren von Feststoffproben mit zunehmender Selektorkonzentration.

In Abbildung 33 ist ein Ausschnitt des FIR-Spektrums der Feststoffprobe mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 im Vergleich zu reinem Kupfer(II)-acetatmonohydrat und reinem Selektor dargestellt. Das Verschwinden der Absorptionsbanden bei unter anderem  $334\text{ cm}^{-1}$  und  $272\text{ cm}^{-1}$ , die verschiedenen Schwingungen zwischen den Kupferatomen und den Wasserliganden zugeordnet werden können, deutet auf die Abspaltung der Wasserliganden hin. Die einzige neue Absorptionsbande, die in keinem der Spektren der Ausgangsverbindungen zu sehen ist, liegt mit  $548\text{ cm}^{-1}$  eher im Bereich von Cu–N-Streckschwingungen als von Cu–O-Streckschwingungen und spricht somit für die Koordination des Selektors über das Stickstoffatom. Weitere Indizien für die Stickstoffkoordination sind die Verschiebungen der Absorptionsbande bei  $424\text{ cm}^{-1}$ , die der C–C–N-Deformationsschwingung im Prolinring des Selektors zugeordnet werden kann, und in dem Spektrum der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Probe bei  $412\text{ cm}^{-1}$  liegt, der Absorptionsbanden der Carboxylat-Schwingungen der verbrückenden Acetate ( $692\text{ cm}^{-1}$ ,  $628\text{ cm}^{-1}$  und  $458\text{ cm}^{-1}$ ), die zu niedrigeren Wellenlängen verschoben werden ( $676\text{ cm}^{-1}$ ,  $620\text{ cm}^{-1}$ ,  $452\text{ cm}^{-1}$ ), sowie der Absorptionsbande der Cu–O<sub>Ac</sub>-Schwingung (von  $374\text{ cm}^{-1}$  nach  $364\text{ cm}^{-1}$ ).

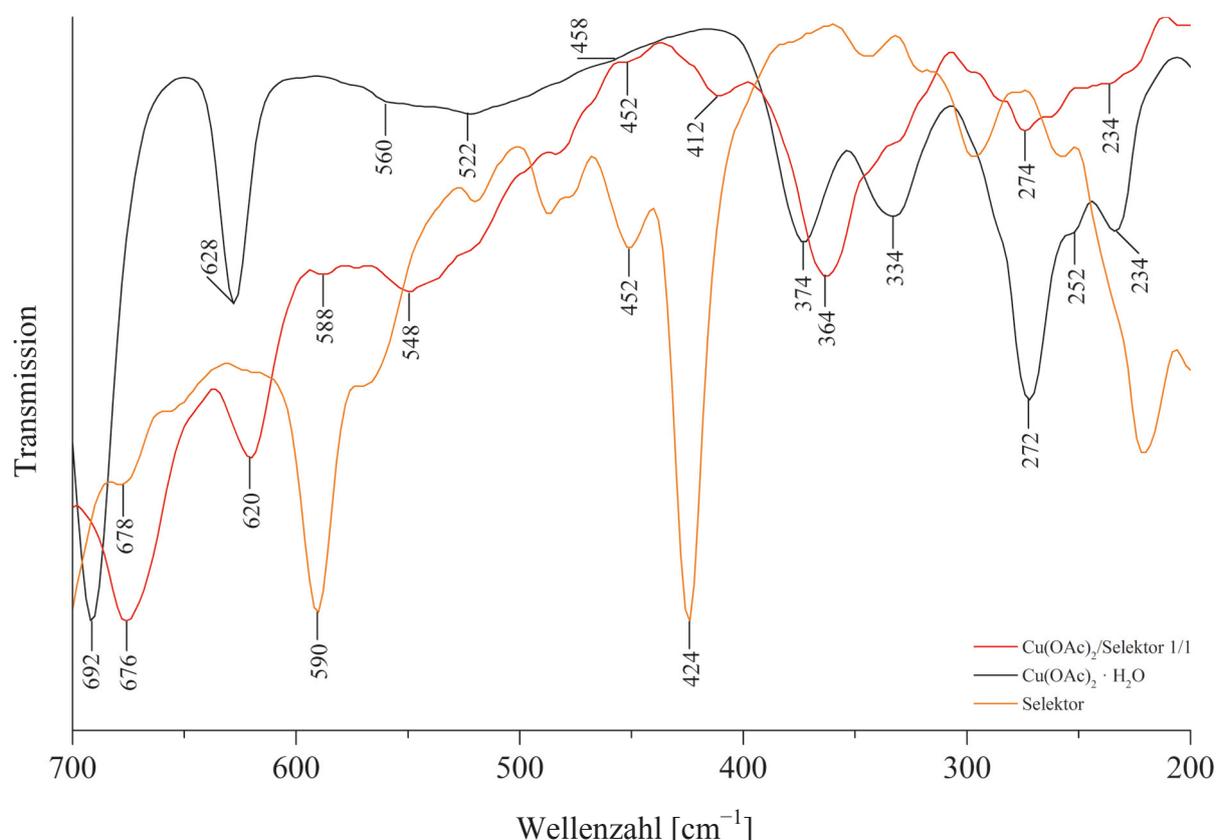


Abbildung 33: Ein Ausschnitt der FIR-Spektren von Cu(OAc)<sub>2</sub>/Selektor 1/1, Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und Selektor.

Außerdem kann eine Koordination des Selektors über die Carboxylatgruppe ausgeschlossen werden, da für die Absorptionsbanden der Carboxylat-Schwingungen des Selektors ( $678\text{ cm}^{-1}$ ,  $590\text{ cm}^{-1}$  und  $452\text{ cm}^{-1}$ ) in der Probe mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 keine Verschiebung erkennbar ist.

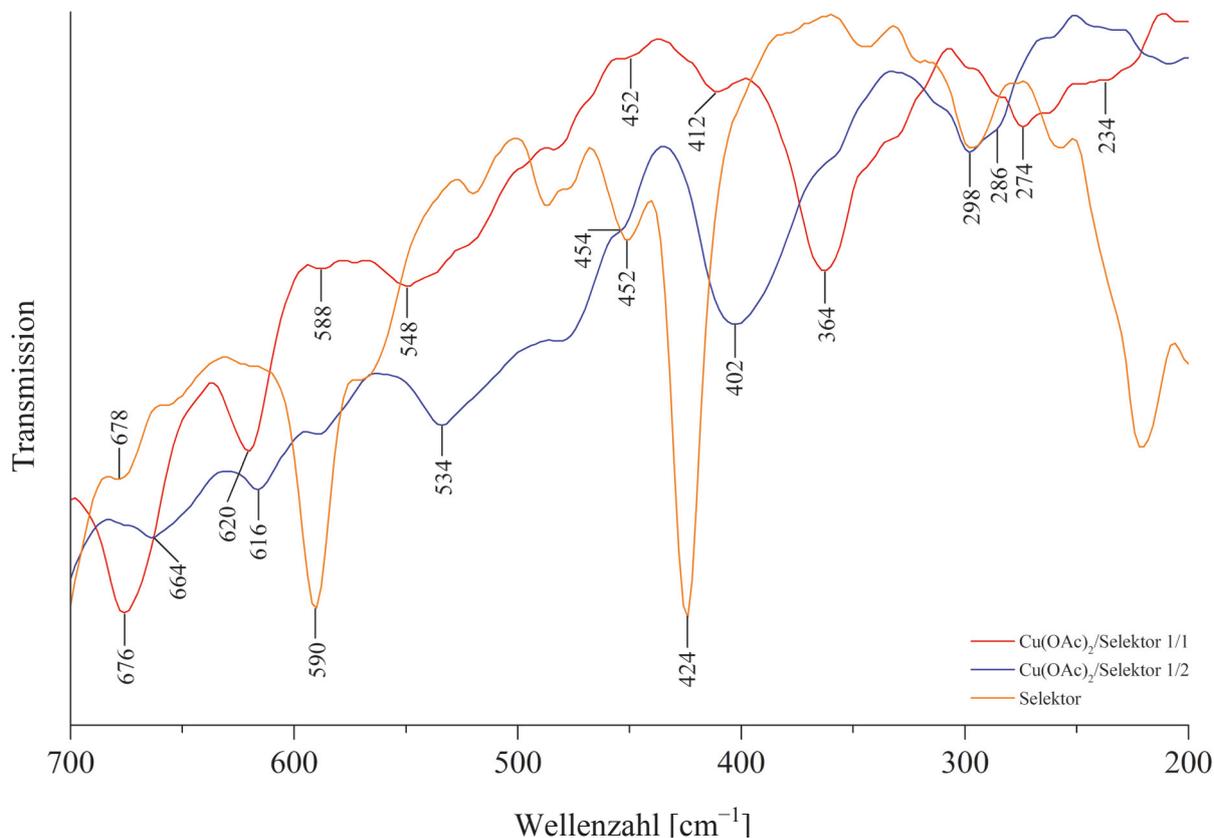


Abbildung 34: Ein Ausschnitt der FIR-Spektren von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Selektor } 1/1$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Selektor } 1/2$  und Selektor.

Abbildung 34 zeigt einen Ausschnitt des FIR-Spektrums der Feststoffprobe mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2 im Vergleich zu der Probe mit einem Verhältnis von 1/1 und reinem Selektor. Es lässt sich erahnen, dass die Absorptionsbanden für  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{Ac}}$ -Schwingungen ( $364\text{ cm}^{-1}$  und  $234\text{ cm}^{-1}$ ) in dem Spektrum der Probe mit 1/2-Verhältnis nicht enthalten sind. Außerdem können Verschiebungen der Absorptionsbanden der C–C–N-Deformationsschwingung im Prolinring (von  $412\text{ cm}^{-1}$  nach  $402\text{ cm}^{-1}$ ) und der Cu–N-Streckschwingung (von  $548\text{ cm}^{-1}$  nach  $534\text{ cm}^{-1}$ ), sowie eine vermeintlich neue Bande der Cu–O-Streckschwingung bei  $286\text{ cm}^{-1}$ , beobachtet werden. Dies könnten Indizien dafür sein, dass die Acetationen aus den Komplexen verdrängt werden und die Selektormoleküle zweizählig über das Stickstoffatom, sowie die Carboxylatgruppe an die Kupferatome koordinieren.

## 3.1.4 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen im Überblick

Anhand der Ergebnisse der zuvor beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen lassen sich mögliche Strukturen für die in den Lösungen enthaltenen Spezies ableiten. Abbildung 35 zeigt einen Kupfer(II)-acetat-Selektor-Komplex, der bei einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 vorliegen könnte. Neben dem passenden Verhältnis von einem Selektormolekül pro Kupferatom weist dieser Komplex das gleiche  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ -Grundgerüst wie das Kupfer(II)-acetat-monohydrat auf, wodurch die ähnliche Lage der Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum und die aus den IR-Spektren abgeleiteten Strukturmerkmale zu erklären sind. Die Selektormoleküle koordinieren über die Stickstoffatome an das Kupfer(II)-acetat-Gerüst, während die Carboxylatgruppen der Selektormoleküle nicht an der Koordination beteiligt sind. Der Komplex weist zwei verschiedene Koordinationsmodi seiner Carboxylatgruppen auf. Die vier Acetationen agieren als verbrückende Liganden zwischen den beiden Kupferatomen des Dimers, während die beiden Carboxylatgruppen der Selektormoleküle ionisch vorliegen. Dabei dienen sicherlich solvatisierte  $[\text{H}_3\text{O}(\text{MeOH})_n]^+$ -Ionen als Gegenionen zu den deprotonierten Selektormolekülen. Die Differenz zwischen den IR-Banden der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung von Carboxylatgruppen liegt für die Acetationen mit  $152 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 1572 \text{ cm}^{-1} - 1420 \text{ cm}^{-1} = 152 \text{ cm}^{-1}$ ) im Bereich für verbrückende und für die Carboxylatgruppen der Selektormoleküle mit  $213 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 1611 \text{ cm}^{-1} - 1398 \text{ cm}^{-1} = 213 \text{ cm}^{-1}$ ) im Bereich für ionische Carboxylatgruppen.<sup>[102-103]</sup> Dieser Sachverhalt bestätigt zusätzlich das aufgestellte Strukturmodell.

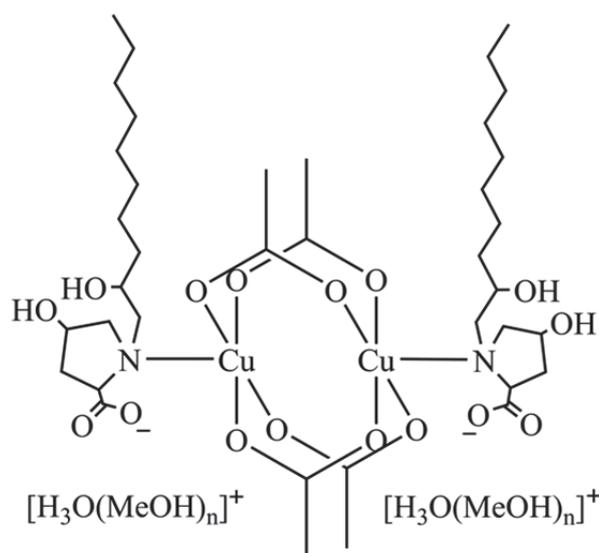


Abbildung 35: Eine mögliche Spezies in Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1.

In Abbildung 36 ist eine mögliche Reaktionsgleichung formuliert, die die Ausbildung des ersten isosbestischen Punktes in dem Reaktionssystem Kupfer(II)-acetat/Selektor beschreibt. Während der schrittweisen Zugabe des Selektors ( $C_{15}H_{29}NO_4$ ) zu der Kupfer(II)-acetat-Lösung, bis hin zu einem Verhältnis von 1/1, werden die endständig an die  $Cu_2(OAc)_4$ -Dimere gebundenen Wassermoleküle in Liganden-Austausch-Reaktionen durch Selektormoleküle ersetzt.

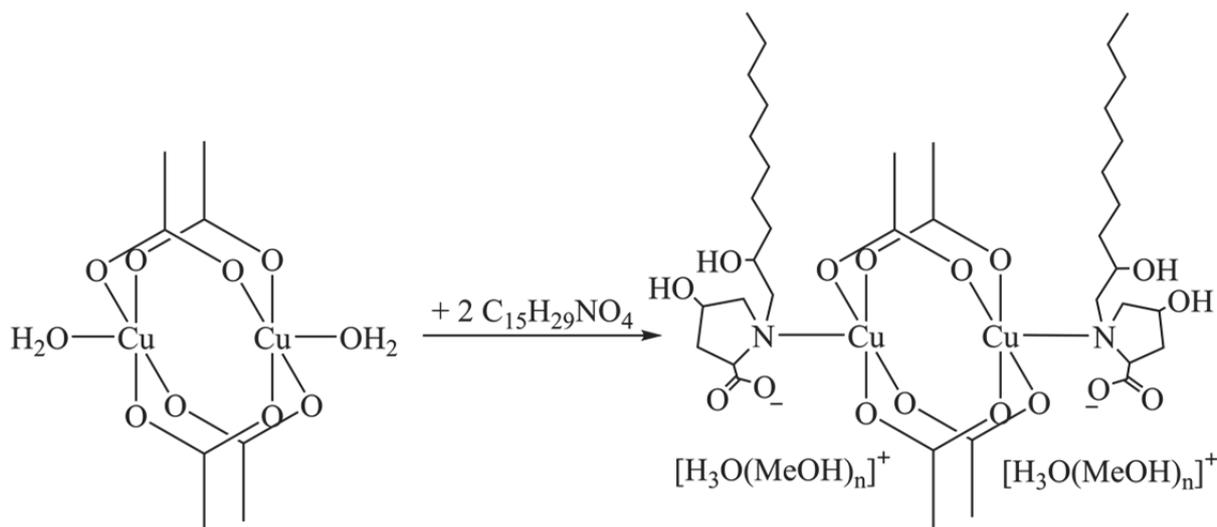


Abbildung 36: Eine mögliche Reaktionsgleichung zum ersten isosbestischen Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor.

Abbildung 37 zeigt einen Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex, der aus Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2 auskristallisiert (siehe Kapitel 3.2.2), und auch in den spektroskopisch untersuchten Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2 vermutet wird. Neben dem entsprechenden Verhältnis von zwei Selektormolekülen pro Kupferatom besitzt dieser Komplex die aus den IR-Spektren abgeleiteten Strukturmerkmale. Die Acetationen sind nach Protonierung durch die Selektormoleküle nicht mehr Teil des Komplexes, während die Selektormoleküle in diesem Komplex einzähnig an das Kupferatom koordinieren. Der Komplex weist nur einen Koordinationsmodus seiner Carboxylatgruppen auf. Die Differenz zwischen den IR-Banden der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung liegt für die Carboxylatgruppen der Selektormoleküle mit  $244\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 1621\text{ cm}^{-1} - 1377\text{ cm}^{-1} = 244\text{ cm}^{-1}$ ) in dem für einzähnig koordinierte Carboxylatgruppen erwarteten Bereich.<sup>[102-103]</sup>

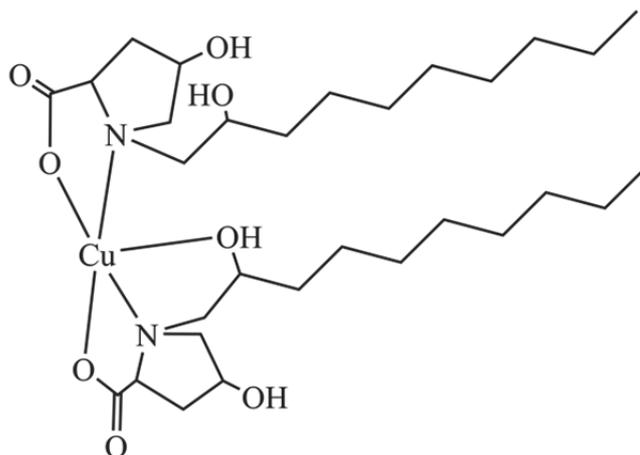


Abbildung 37: Eine mögliche Spezies in Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2.

Die Reaktionsgleichung in Abbildung 38 entspricht einer möglichen Reaktion, die zur Ausbildung des zweiten isosbestischen Punktes in dem Reaktionssystem Kupfer(II)-acetat/Selektor führt. Während der schrittweisen Zugabe des Selektors zu der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösung mit einem Verhältnis von 1/1, bis hin zu einem Verhältnis von 1/2, werden die  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ -Dimere durch zusätzlich koordinierende Selektormoleküle aufgebrochen. Dabei werden die verbrückenden Acetationen in Säure-Base-Reaktionen von Selektormolekülen protoniert, und sind anschließend als Essigsäure nicht weiter an der Komplexbildung beteiligt. Im gebildeten Komplex koordinieren jeweils zwei Selektormoleküle zum einen über die Stickstoffatome und zum anderen einzähnig über die Carboxylatgruppen an die Kupferatome.

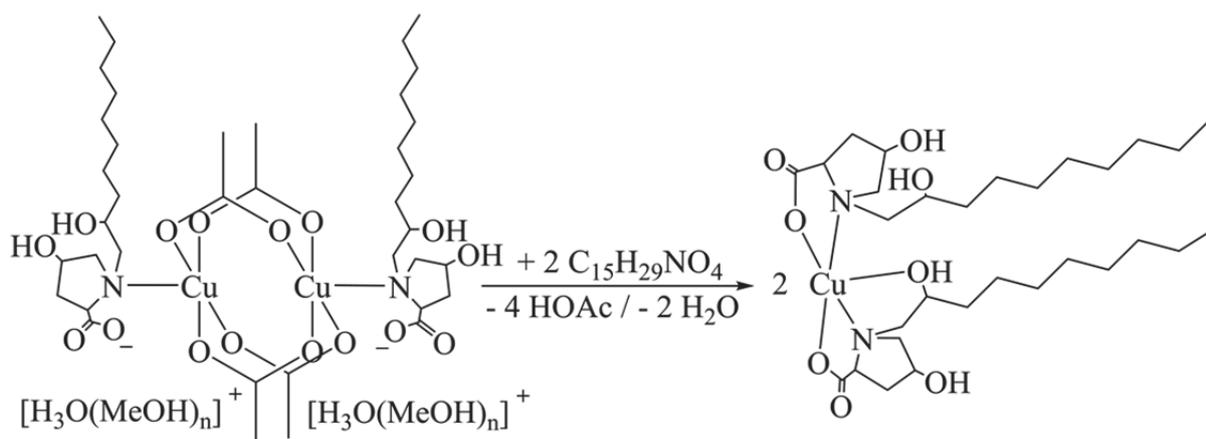


Abbildung 38: Eine mögliche Reaktionsgleichung zum zweiten isosbestischen Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor.

Abbildung 39 zeigt einen Kupfer(II)-acetat-Selektor-Komplex, der möglicherweise bei einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 2/3 vorliegen könnte, und einer eventuellen Zwischenstufe zwischen den beiden zuvor beschriebenen Komplexen entspricht. Neben dem passenden Verhältnis von drei Selektormolekülen zu zwei Kupferatomen weist dieser Komplex ein aufgebrochenes  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2$ -Grundgerüst auf, sowie zwei unterschiedlich koordinierte Kupferatome. Dies könnte die unsymmetrische Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum und ihre Verschiebung zu niedrigeren Wellenlängen erklären, sowie die aus dem IR-Spektrum abzuleitenden Strukturmerkmale. Die zwei verbleibenden Acetationen agieren als verbrückende Liganden zwischen den beiden Kupferatomen des aufgebrochenen Dimers, während jeweils eine Carboxylatgruppe eines Selektormoleküls einzähnig an ein Kupferatom koordiniert. Das dritte Selektormolekül koordiniert über das Stickstoffatom an eines der Kupferatome. In der Folge würde der Komplex drei verschiedene Koordinationsmodi seiner Carboxylatgruppen aufweisen, einen Koordinationsmodus mehr als der Komplex bei einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 und zwei mehr als der Komplex bei einem Verhältnis von 1/2. Der in Abbildung 39 gezeigte Komplex ist jedoch analytisch nur sehr vage belegt, sodass auch andere Komplexe denkbar sind.

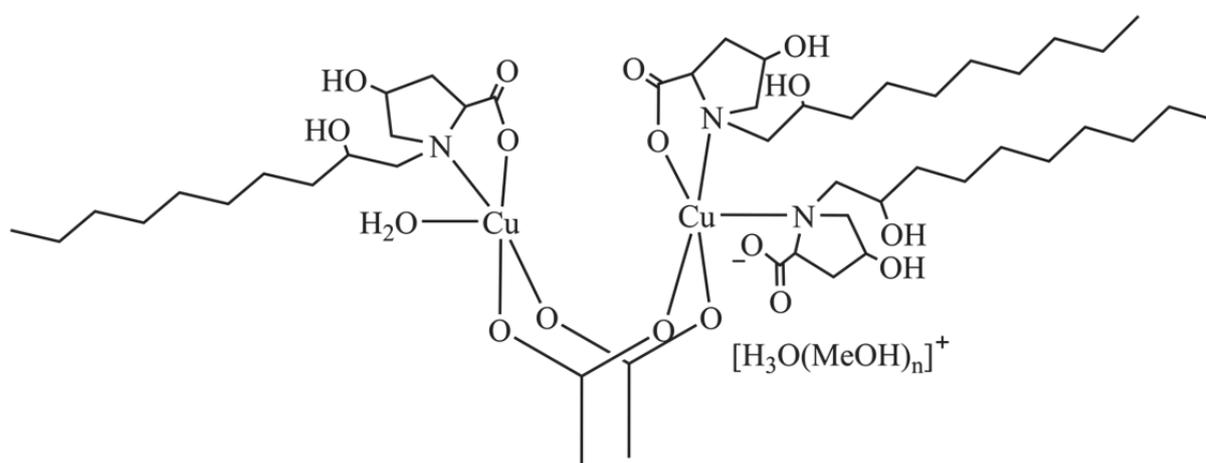


Abbildung 39: Eine mögliche Spezies in Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 2/3.

In Abbildung 40 sind die zuvor beschriebenen Reaktionsgleichungen zusammengefasst. Während der schrittweisen Zugabe des Selektors zu der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösung mit einem Verhältnis von 1/1, werden bis zu einem Verhältnis von 2/3 die  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ -Dimere durch zusätzlich koordinierende Selektormoleküle teilweise aufgebrochen. Dabei werden zwei der vier verbrückenden Acetationen in Säure-Base-Reaktionen von Selektormolekülen protoniert. In dieser Zwischenstufe koordiniert jeweils ein Selektormolekül über das Stickstoffatom und über die Carboxylatgruppe einzähnig an eines der Kupferatome. An einem der beiden Kupferatome verbleibt ein Selektormolekül endständig über das Stickstoffatom koordiniert. Bei schrittweiser Zugabe des Selektors zu der Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösung (2/3) wird bis zu einem Verhältnis von 1/2 die Zwischenstufe zu einem Bis(selektor)-kupfer(II)-Komplex umgesetzt.

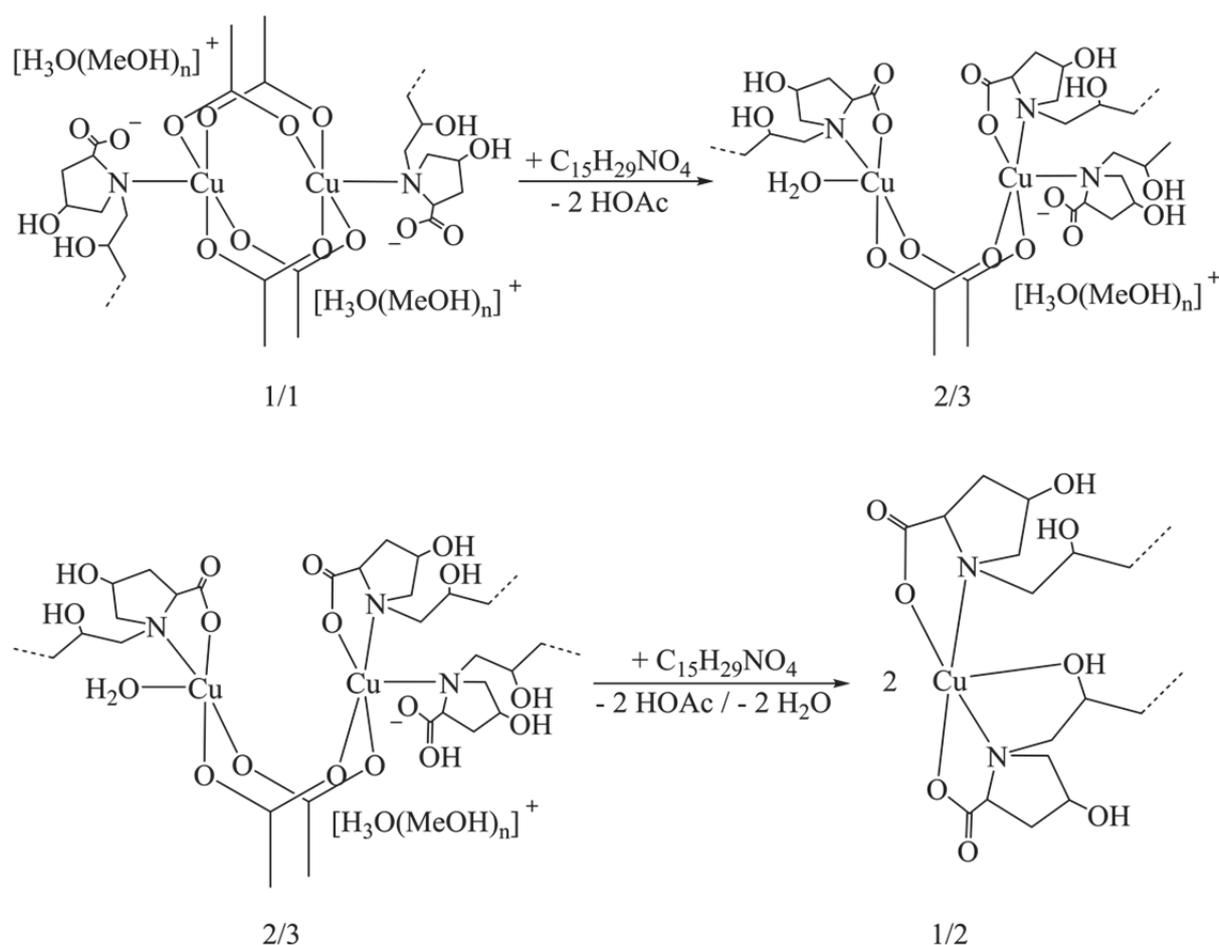


Abbildung 40: Mögliche Reaktionsgleichungen zum zweiten und dritten isosbestischen Punkt des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor.

### 3.1.5 Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten

Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der methanolischen Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/0, werden mehrere Lösungen von Kupfer(II)-acetat in Methanol mit unterschiedlichen Konzentrationen UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Als Ergebnis wird eine sogenannte Verdünnungsreihe (Abbildung 41) erhalten.

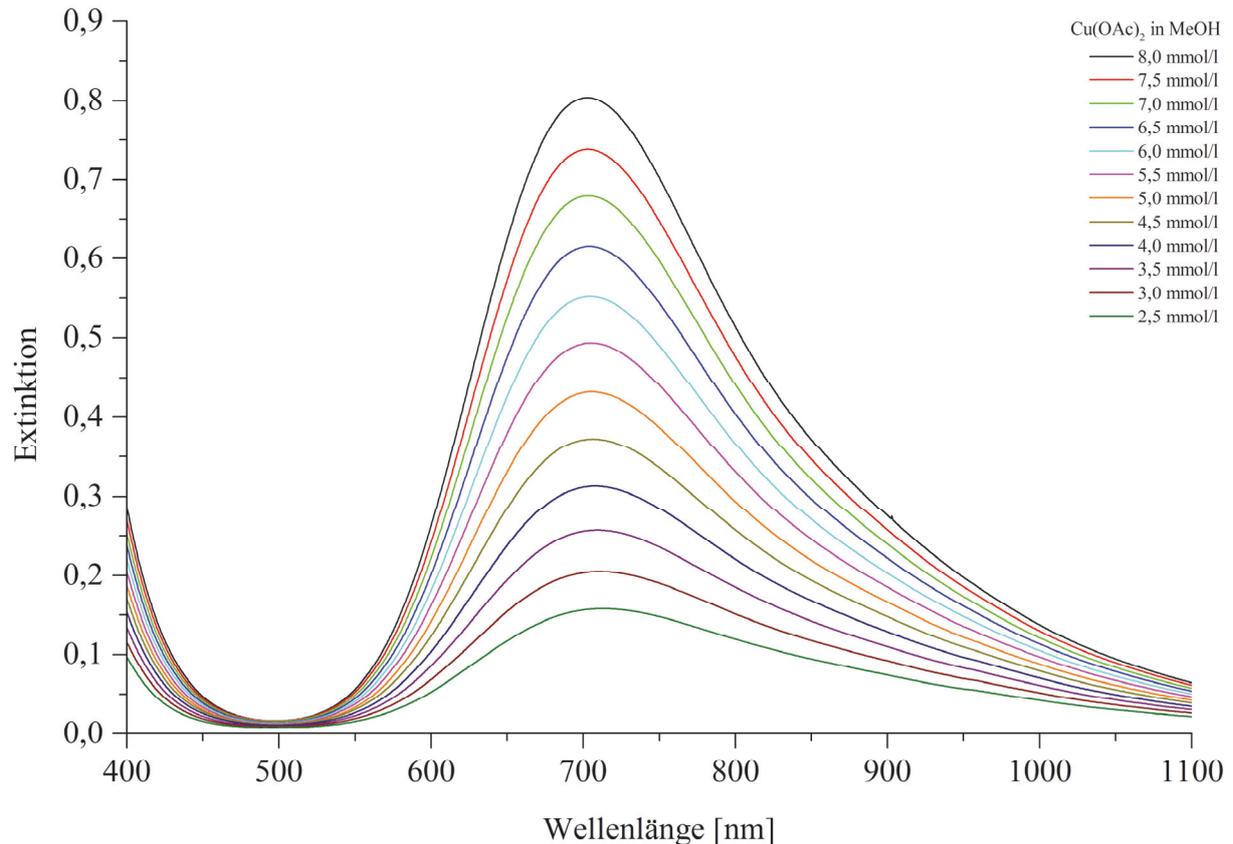


Abbildung 41: Die Verdünnungsreihe von methanolischen Kupfer(II)-acetat-Lösungen.

Durch Auftragung der Extinktion gegen die Kupfer(II)-acetat-Konzentration (Abbildung 42), lässt sich anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gleichung 1) der molare Extinktionskoeffizient der Kupfer(II)-acetat-Lösung bei der jeweiligen Wellenlänge bestimmen.

$$A_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (1)$$

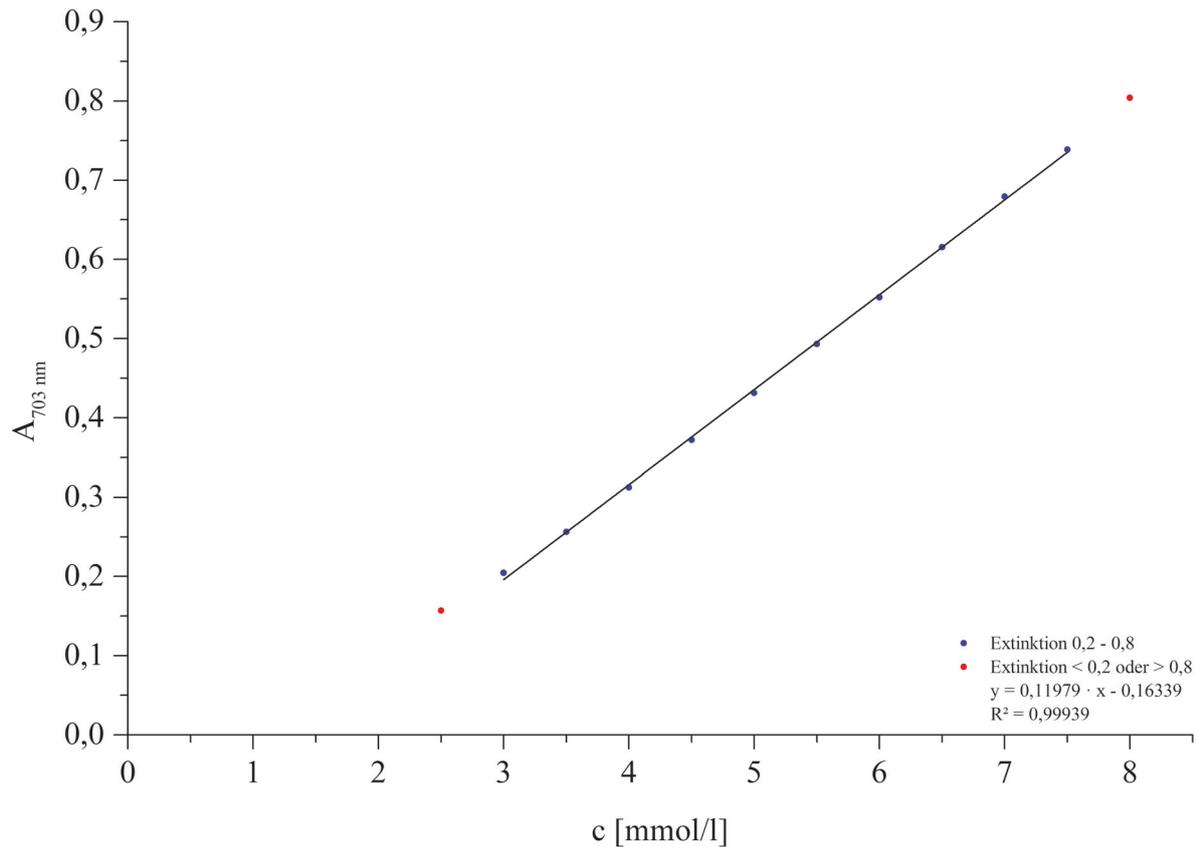


Abbildung 42: Die Auftragung der Extinktion von methanolischen Kupfer(II)-acetat-Lösungen bei 703 nm gegen die Konzentration.

Die Steigung  $m$  der erhaltenen Regressionsgeraden (Geradengleichung siehe Gleichung 2) liefert das Produkt des molaren Extinktionskoeffizienten und der Schichtdicke der Küvette (Gleichung 3). Der  $y$ -Achsen-Abschnitt  $b$  der Regressionsgerade ist auf die Genauigkeitsgrenzen der verwendeten Volumenmessgefäße und der Analysenwaage zurückzuführen und kann ignoriert werden. Durch Umformen von Gleichung 3 wird der molare Extinktionskoeffizient bei 703 nm für die methanolischen Kupfer(II)-acetat-Lösungen (Gleichung 4) erhalten.

$$y = m \cdot x + b = 0,11979 \cdot x - 0,16339 \quad (2)$$

$$m = \epsilon_{\lambda} \cdot d \quad (3)$$

$$\epsilon_{703 \text{ nm}} = \frac{m}{d} = \frac{0,11979 \frac{1}{\text{mmol}}}{1 \text{ cm}} = 119,79 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (4)$$

Ebenso werden methanolische Lösungen mit Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen von 1/1 und 1/2 untersucht, wodurch die folgenden Verdünnungsreihen (Abbildungen 45 und 46) erhalten werden. Anschließend werden die Extinktionskoeffizienten der untersuchten Lösungen bei 723 nm bzw. 585 nm wie zuvor beschrieben ermittelt.

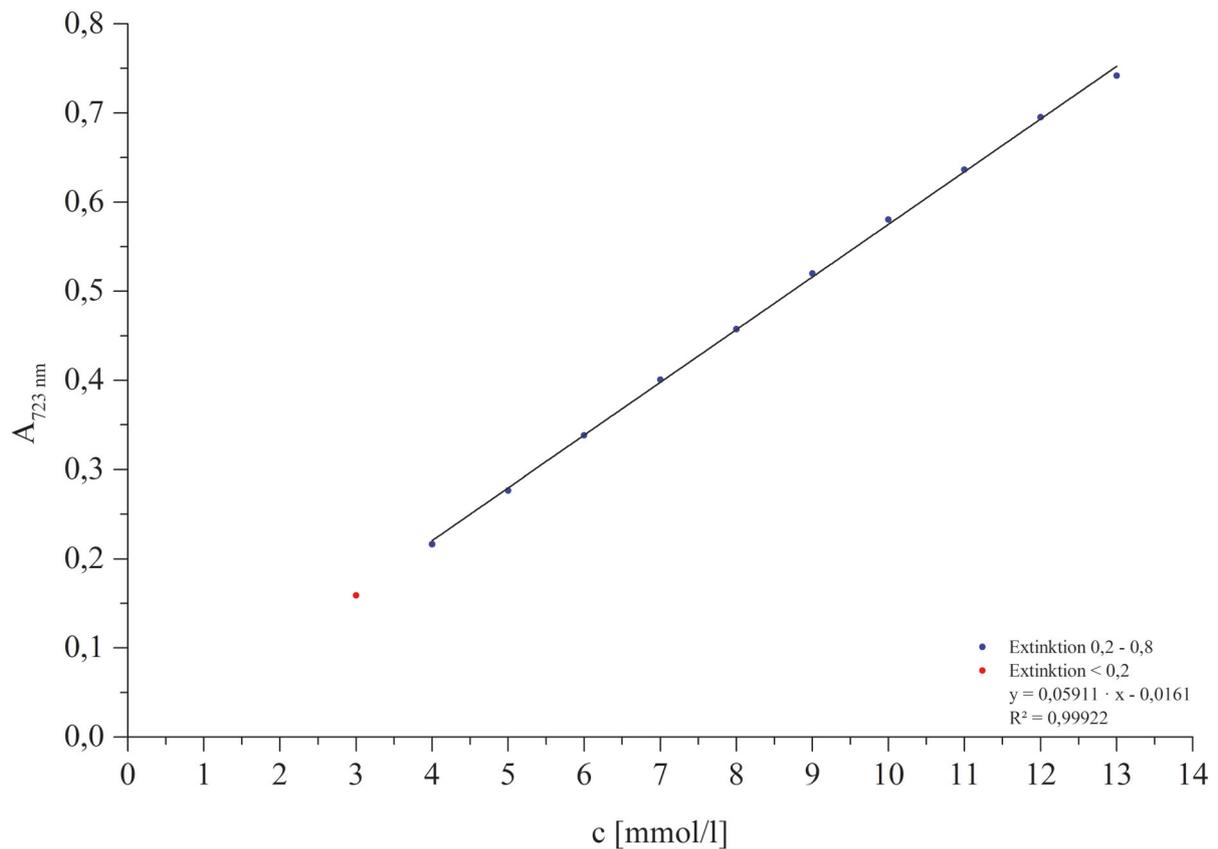


Abbildung 43: Die Auftragung der Extinktion bei 723 nm gegen die Konzentration von methanolischen Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1.

$$y = m \cdot x + b = 0,05911 \cdot x - 0,0161 \quad (5)$$

$$m = \varepsilon_{\lambda} \cdot d \quad (6)$$

$$\varepsilon_{723 \text{ nm}} = \frac{m}{d} = \frac{0,05911 \frac{1}{\text{mmol}}}{1 \text{ cm}} = 59,11 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (7)$$

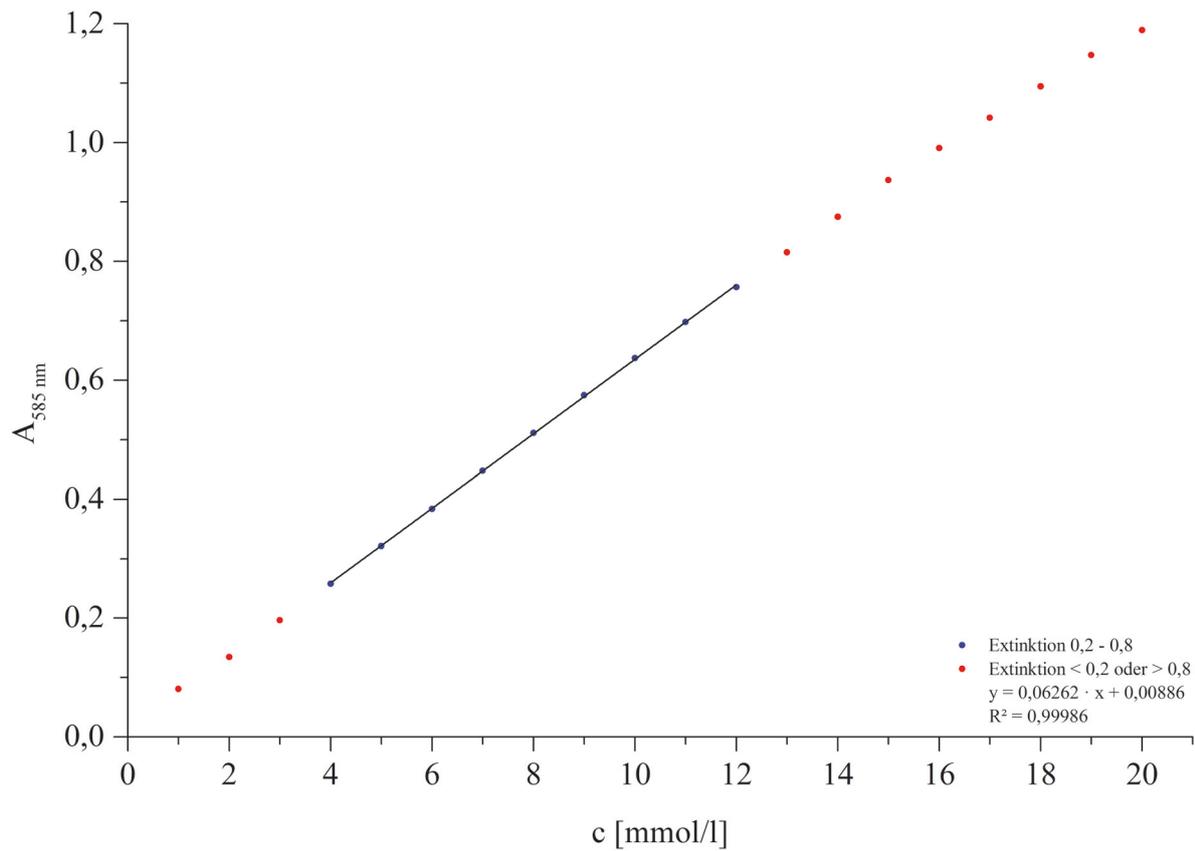


Abbildung 44: Die Auftragung der Extinktion bei 585 nm gegen die Konzentration von methanolischen Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2.

$$y = m \cdot x + b = 0,06262 \cdot x + 0,00886 \quad (8)$$

$$m = \epsilon_{\lambda} \cdot d \quad (9)$$

$$\epsilon_{585 \text{ nm}} = \frac{m}{d} = \frac{0,06262 \frac{1}{\text{mmol}}}{1 \text{ cm}} = 62,62 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (10)$$

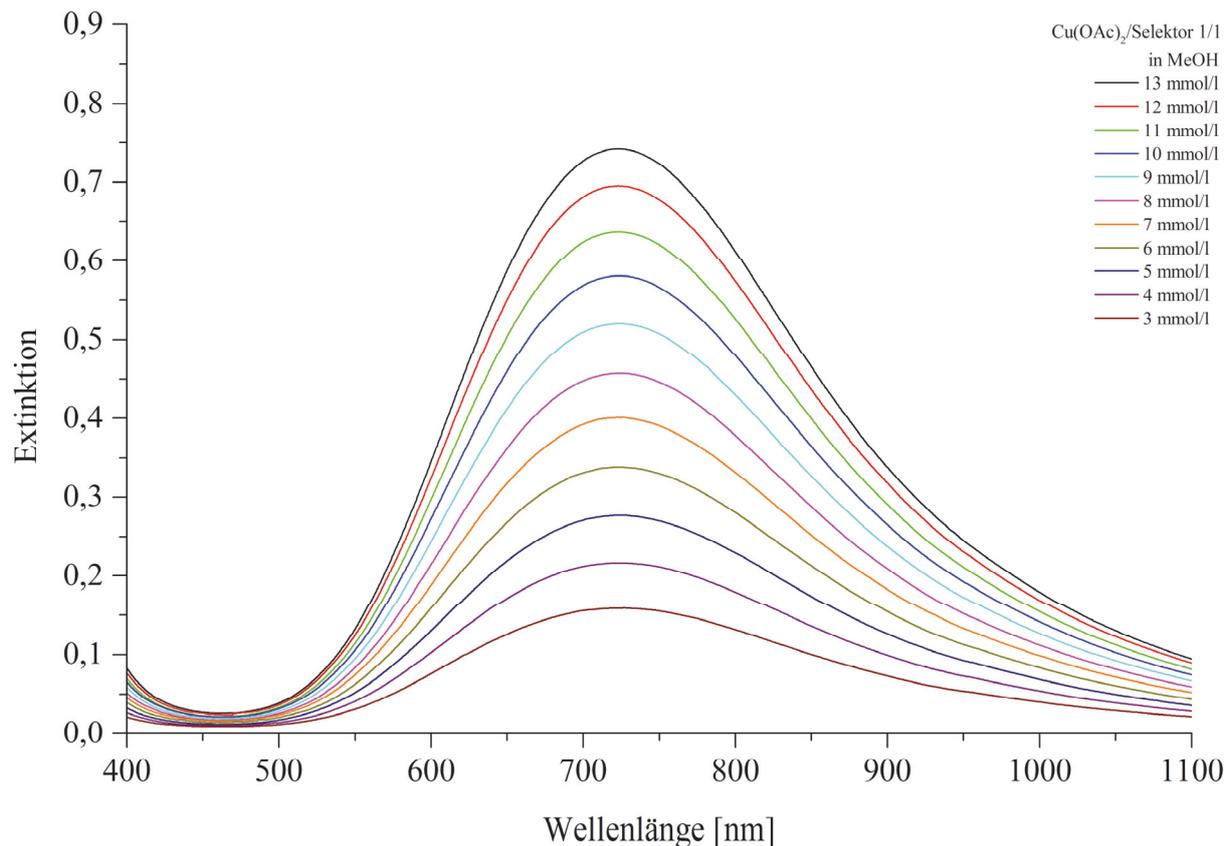


Abbildung 45: Die Verdünnungsreihe von methanolischen Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1.

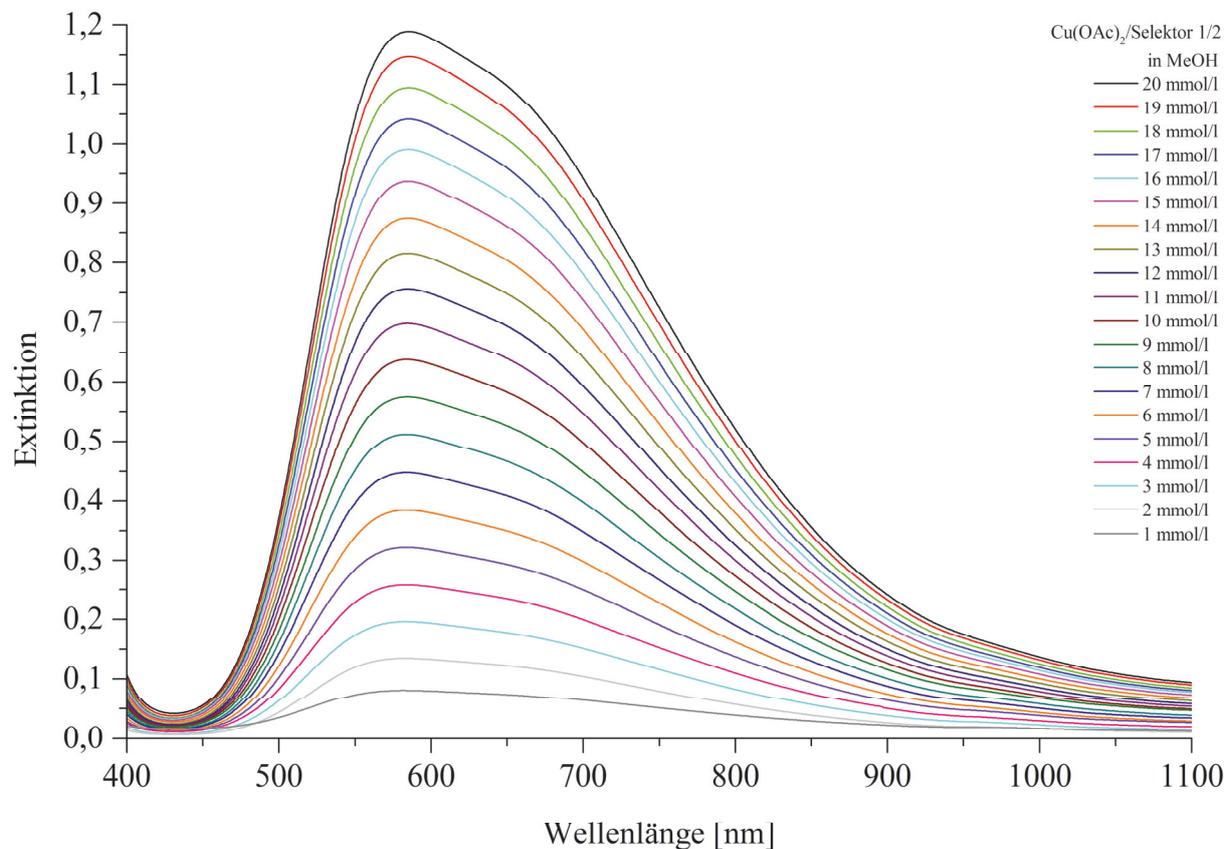


Abbildung 46: Die Verdünnungsreihe von methanolischen Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2.

Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 in einem Methanol/Wasser-Gemisch (5/1), werden mehrere Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Als Ergebnis wird die folgende Verdünnungsreihe (Abbildung 47) erhalten.

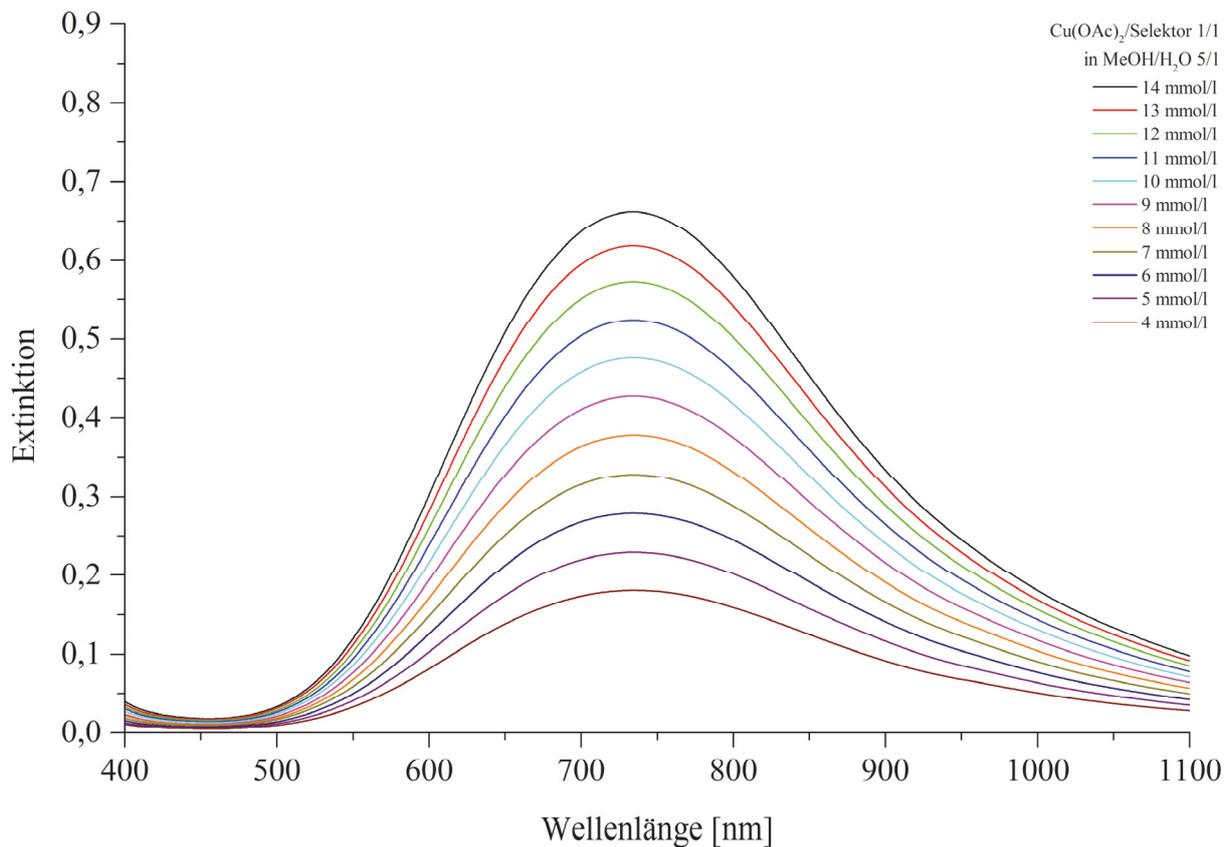


Abbildung 47: Die Verdünnungsreihe von Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 in einem Methanol/Wasser-Gemisch (5/1).

Der Extinktionskoeffizient der untersuchten Lösungen bei 734 nm wird wie zuvor bestimmt.

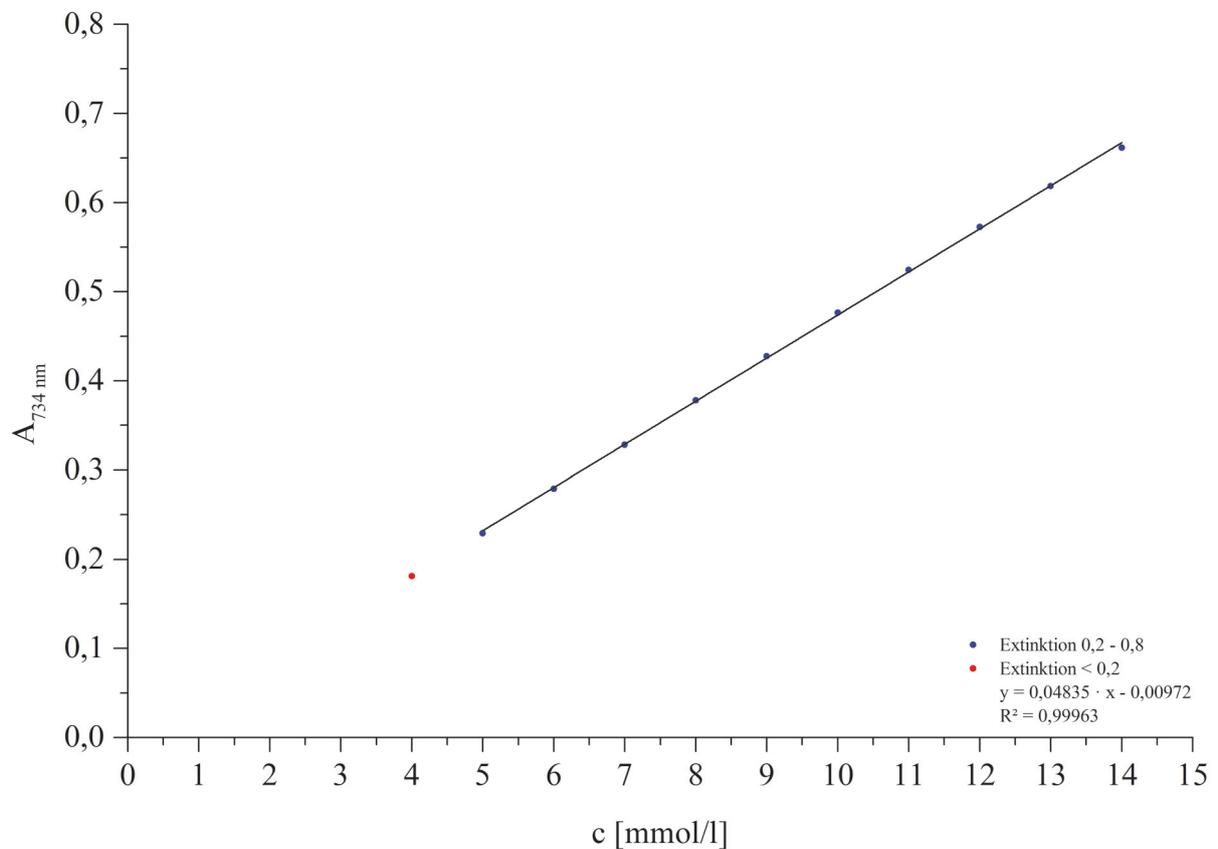


Abbildung 48: Die Auftragung der Extinktion bei 734 nm gegen die Konzentration von Lösungen mit einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/1 in einem Methanol/Wasser-Gemisch (5/1).

$$y = m \cdot x + b = 0,04835 \cdot x + 0,00972 \quad (11)$$

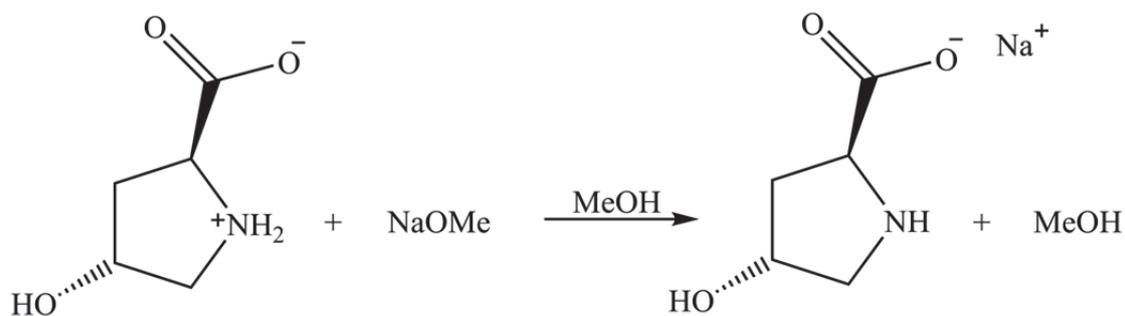
$$m = \epsilon_{\lambda} \cdot d \quad (12)$$

$$\epsilon_{734 \text{ nm}} = \frac{m}{d} = \frac{0,04835 \frac{1}{\text{mmol}}}{1 \text{ cm}} = 48,35 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (13)$$

## 3.2 Synthesen und Kristallstrukturbestimmungen

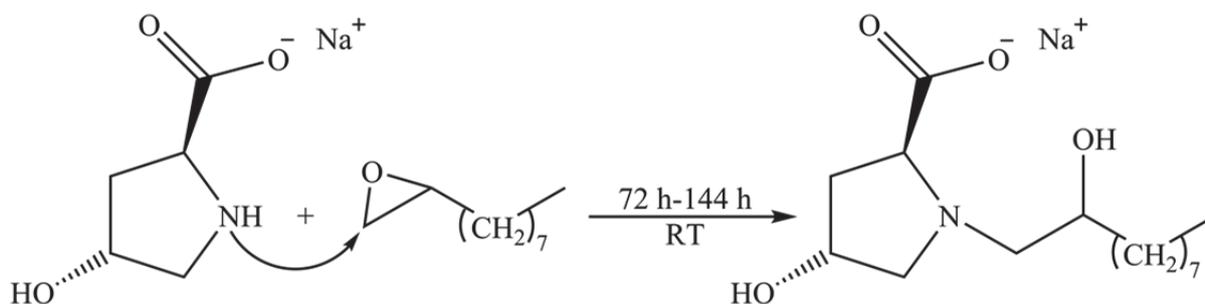
3.2.1 Synthese und Kristallstrukturbestimmung der chiralen Selektoren **1** und **2***Synthese*

Für die Herstellung des in dieser Arbeit untersuchten chiralen Selektors und verwandter Substanzen sind mehrere Synthesewege literaturbekannt<sup>[54, 57-58, 60, 109]</sup>, bei denen Prolinderivate mit unterschiedlichen 1,2-Epoxiden umgesetzt werden. Bei der hier angewandten Methode wird der chirale Selektor zunächst als Diastereomergemisch erhalten. In einem ersten Schritt wird *trans*-4-Hydroxy-L-prolin in einer methanolischen Lösung durch Natriummethanolat deprotoniert.



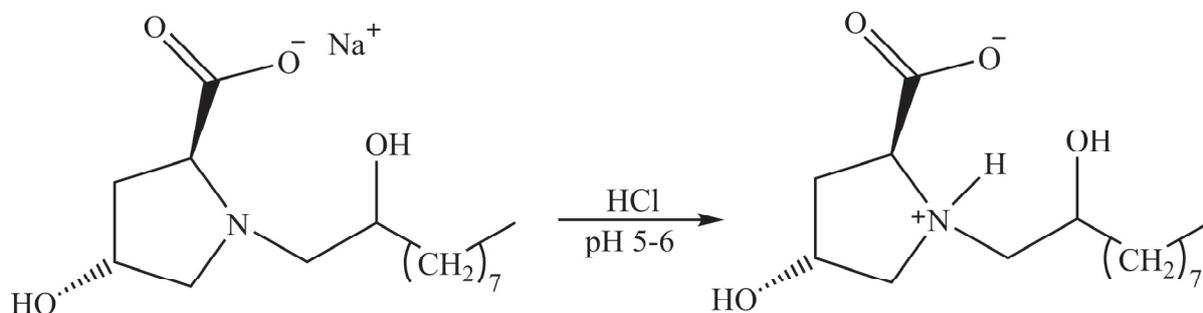
Schema 1: Die Deprotonierung des *trans*-4-Hydroxy-L-prolins durch Natriummethanolat.

Anschließend wird zu dieser Lösung 1,2-Epoxydecan zugetropft, das mit dem deprotonierten *trans*-4-Hydroxy-L-prolin in Form einer ringöffnenden nucleophilen Addition reagiert.



Schema 2: Die Addition des Epoxids an das deprotonierte *trans*-4-Hydroxy-L-prolin.

In einem letzten Schritt wird der deprotonierte chirale Selektor durch Zutropfen von Salzsäure in die protonierte Form überführt und durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Einzelheiten zu der Synthese werden in Kapitel 4.2 beschrieben.



Schema 3: Die Protonierung des Selektoranions durch Salzsäure.

Eine Möglichkeit, die beiden Diastereomere des chiralen Selektors zu trennen, stellt die fraktionierte Kristallisation dar. Jürgen Martens und Stefan Lübben beschreiben eine Methode<sup>[58, 109]</sup>, nach der sich ein eng verwandter chiraler Selektor durch Zugabe von Methyl-*tert*-butylether (MTBE; 2-Methoxy-2-methylpropan) zu ethanolischen Lösungen diastereomerenrein ausfällen lässt. Bei Anwendung dieser Methode auf Lösungen des in dieser Arbeit beschriebenen chiralen Selektors (**1** und **2**) werden drei Fraktionen erhalten. Das Diastereomerenmisch wird in wenig Ethanol in der Wärme gelöst und mit Methyl-*tert*-butylether versetzt. Beim Abkühlen der Lösung fällt die erste Fraktion als weißes Pulver aus. Eine zweite Fraktion wird während des Abtrennens der ersten Fraktion im Filtrat erhalten. Die dritte Fraktion bildet sich über Nacht aus dem Filtrat der zweiten Fraktion. Die drei Fraktionen werden anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, um ihre Reinheit zu überprüfen.

### Charakterisierung

Das IR-Spektrum des Diastereomerenmisches des chiralen Selektors zeigt die zu erwartenden Banden der O-H-Valenzschwingung ( $3250\text{ cm}^{-1}$ ,  $3130\text{ cm}^{-1}$ ), der asymmetrischen ( $1607\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen ( $1392\text{ cm}^{-1}$ ) C-O-Valenzschwingung, sowie die Banden der CH<sub>3</sub>- und C-H-Valenz- ( $2929\text{ cm}^{-1}$ ,  $2914\text{ cm}^{-1}$ ,  $2848\text{ cm}^{-1}$ ) und Deformationsschwingungen ( $1462\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[101]</sup> In dem NMR-Spektrum sind zehn Signale zu

sehen, die den beiden Diastereomeren des chiralen Selektors zugeordnet werden können (Abbildung 49 und Abbildung 50).<sup>[58]</sup> Für die an Heteroatome gebundenen Protonen werden keine Signale beobachtet, da diese mit Deuterium aus dem NMR-Lösungsmittel ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) austauschen.<sup>[110]</sup>

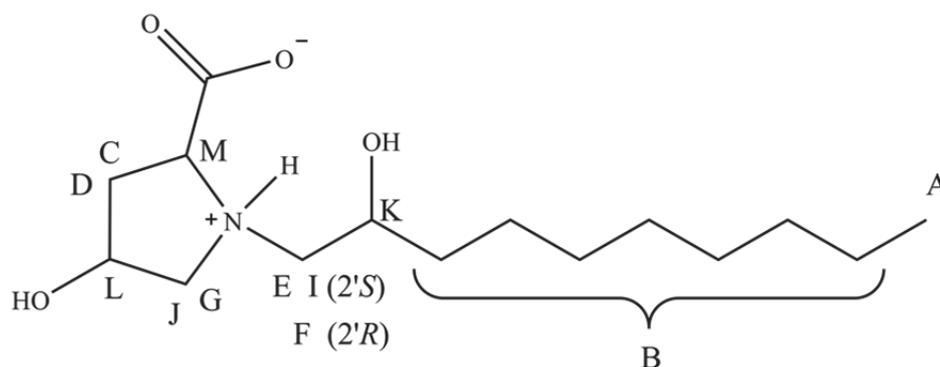


Abbildung 49: Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zu den jeweiligen Protonen des chiralen Selektors.

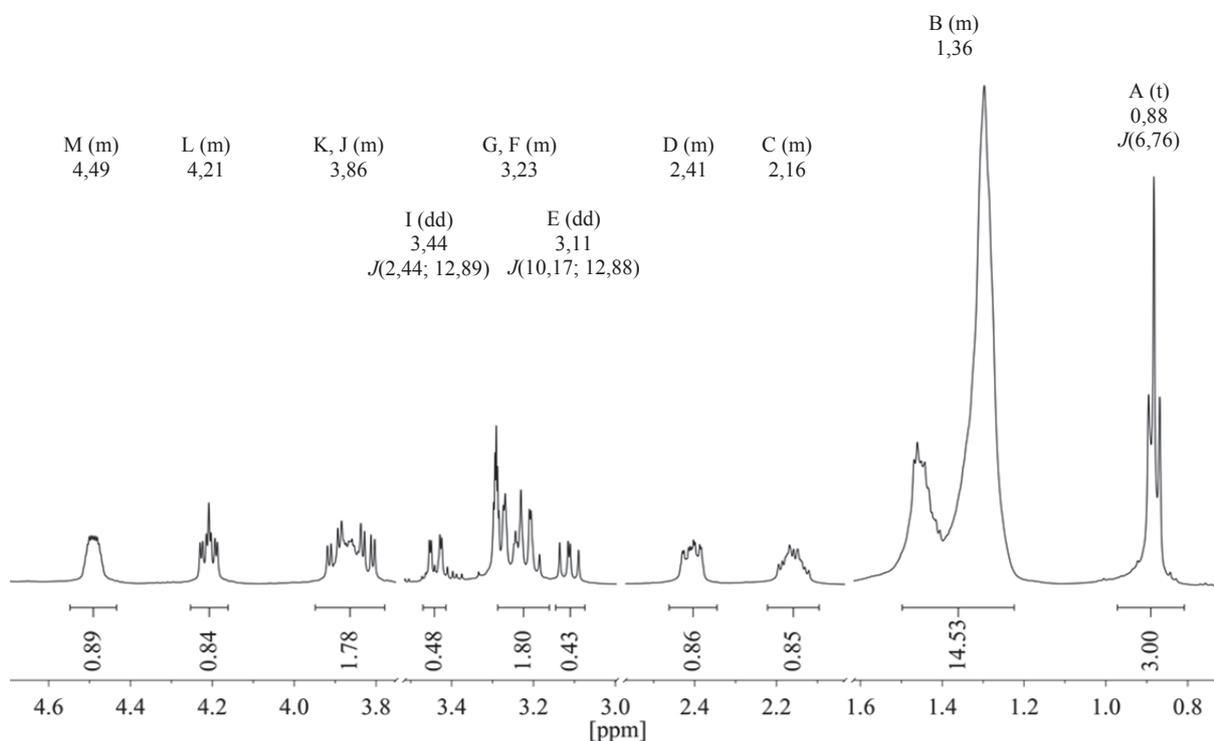


Abbildung 50: Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Diastereomerengemisches des chiralen Selektors in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Diastereomere des chiralen Selektors unterscheiden sich am deutlichsten in der Verschiebung der Signale der Protonen in 1'- und 2'-Position. Diese sind in dem oben dargestellten Spektrum des Diastereomerenmischungs als Signale F, G und J, K für das 2'*R*-Diastereomer bzw. als E, I und J, K für das 2'*S*-Diastereomer zu sehen. Abbildung 51 zeigt die entsprechenden Signale für die drei zuvor erhaltenen Fraktionen. Anhand der Integrale dieser Signale lässt sich das Diastereomerenverhältnis in der jeweiligen Fraktion bestimmen (Tabelle 3).

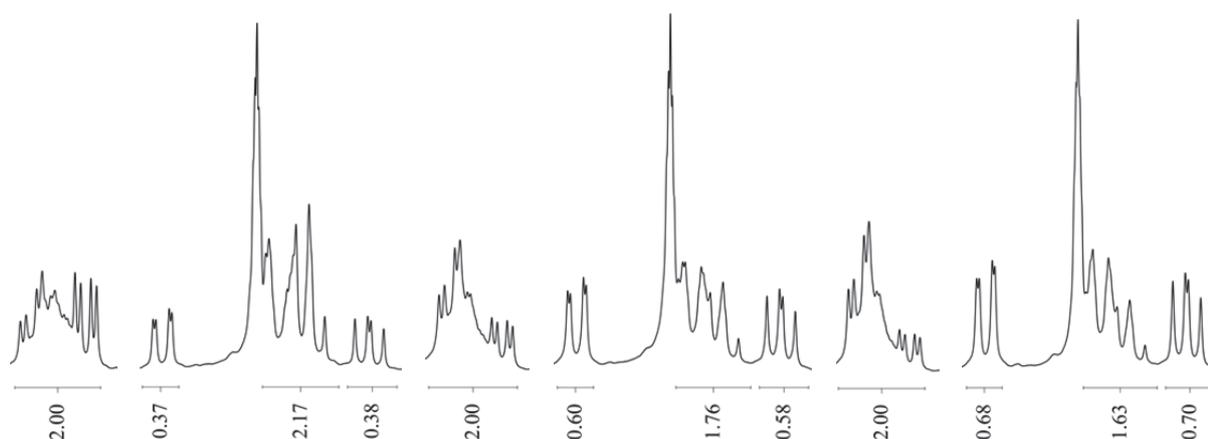


Abbildung 51: Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale E-H für die Fraktionen 1-3 aus der fraktionierten Kristallisation.

Tabelle 3: Die Integrale der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale, sowie die Diastereomeren-Verhältnisse der Fraktionen 1-3.

1. Fraktion		2. Fraktion		3. Fraktion	
0,37; 0,38	ca. 40 % (2' <i>S</i> )	0,60; 0,58	ca. 60 % (2' <i>S</i> )	0,68; 0,70	ca. 70 % (2' <i>S</i> )
$(2,17 - 1) / 2$ = 0,59	ca. 60 % (2' <i>R</i> )	$(1,76 - 1) / 2$ = 0,38	ca. 40 % (2' <i>R</i> )	$(1,63 - 1) / 2$ = 0,32	ca. 30 % (2' <i>R</i> )

Erkennbar ist, dass in keiner der Fraktionen eines der Diastereomere in Reinform vorliegt. Jedoch sind diese in den Fraktionen unterschiedlich stark vertreten, sodass sich das jeweilige Diastereomer eventuell durch weitere Aufarbeitung der Fraktionen weiter anreichern lässt. Aus Kristallisationsansätzen des Diastereomerenmischungs in verschiedenen Lösungsmittelmischungen konnten zwei unterschiedliche Sorten von Kristallen isoliert werden. Die farblosen, stäbchenförmigen Kristalle stellten sich bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse

als das 2'*R*- und die dünnen, farblosen Plättchen als das 2'*S*-Diastereomer heraus. Näheres zu der Kristallzucht wird in Kapitel 4.3 beschrieben.

### Kristallstrukturbestimmung

Beide Diastereomere des chiralen Selektors kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem im Raumgruppentyp  $P2_12_12_1$ . Die asymmetrische Einheit enthält jeweils neben dem Selektormolekül, welches als Zwitterion vorliegt, noch ein Kristallwassermolekül (Abbildung 52 und Abbildung 53). Die Strukturlösungen gelingen mit Direkten Methoden. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatompositionen erfolgt zuerst mit isotropen und schließlich mit anisotropen Auslenkungsparametern. Während für das 2'*R*-Diastereomer alle Wasserstoffatompositionen lokalisiert werden können und diese auch verfeinerungsstabil sind, müssen für die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen des 2'*S*-Diastereomers geometrisch ideale Positionen berechnet werden (AFIX 137, AFIX 23, AFIX 13), deren Verfeinerung anschließend isotrop nach dem sogenannten „Reitermodell“ mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2-1,5 U_{\text{eq}}(\text{C})$  erfolgt. Den Wasserstoffatomen der funktionellen Gruppen werden ebenfalls durch verschiedene *restraints* und *constraints* ideale Positionen vorgeschrieben (OH: AFIX 147; NH: DFIX N–H = 0,94 Å; H<sub>2</sub>O: DFIX O–H = 0,96 Å, H–H = 1,52 Å).

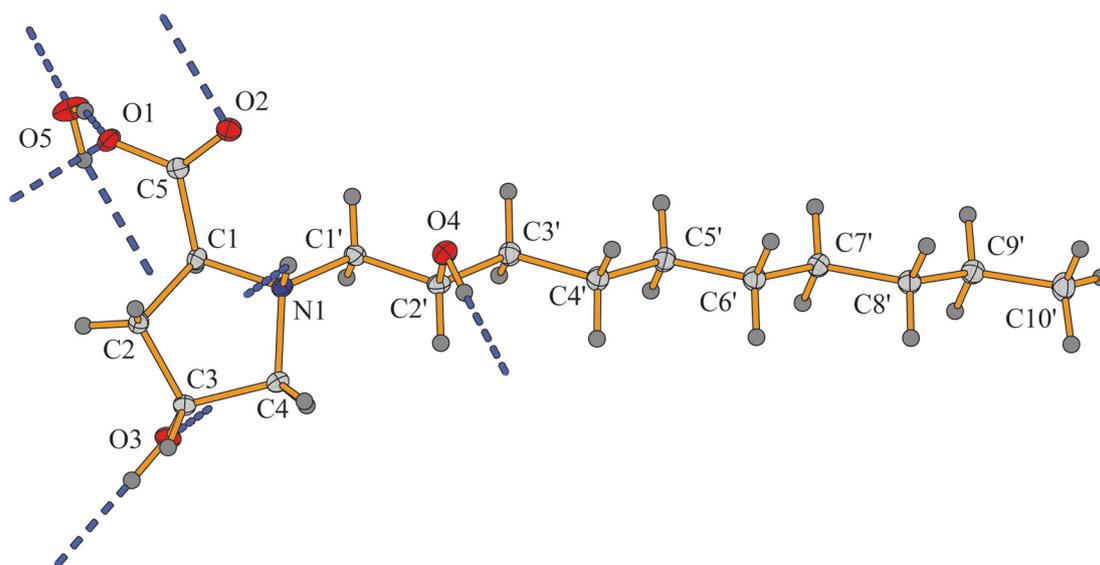


Abbildung 52: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des 2'*R*-Diastereomers des chiralen Selektors. Die Ellipsoide sind mit einer 30 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die H-Atome als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt (beachte: ' symbolisiert keine Symmetrieoperation).

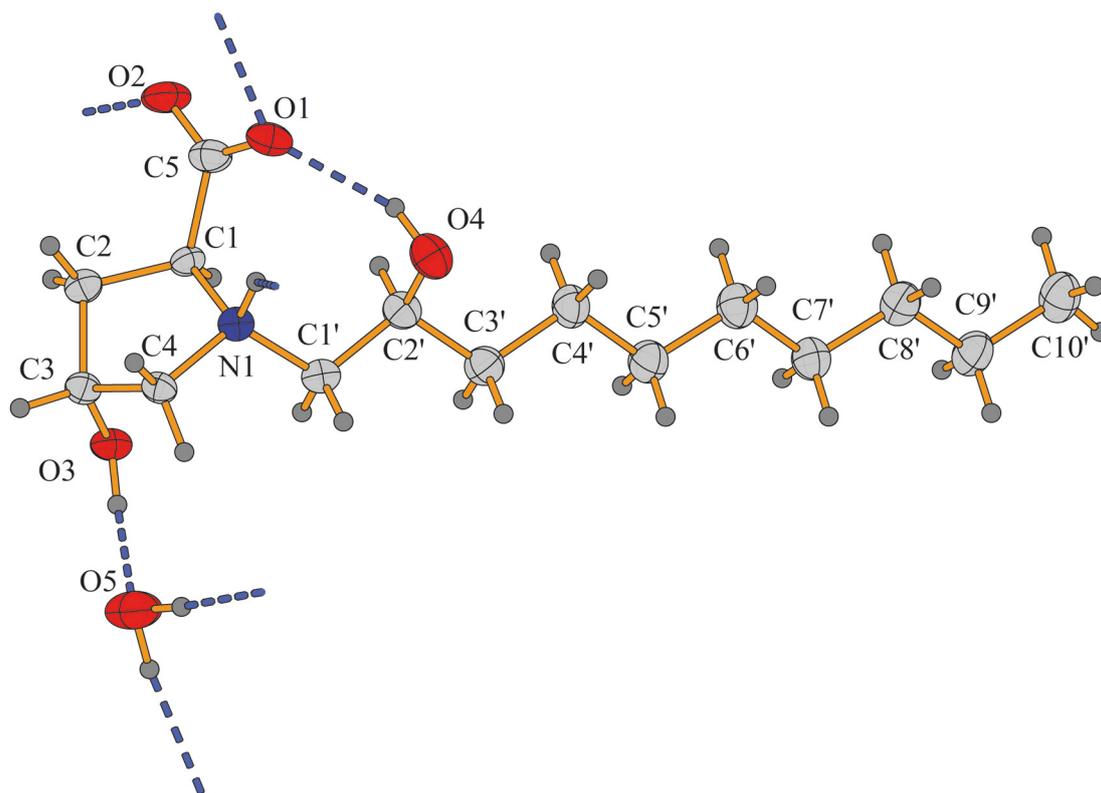


Abbildung 53: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des 2'S-Diastereomers des chiralen Selektors. Die Ellipsoide sind mit einer 30 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die H-Atome als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

Der Pyrrolidinring des 2'R-Diastereomers nimmt in dem Kristallverband die Halbsessel-Konformation ein, während der Pyrrolidinring des 2'S-Diastereomers die *envelope*-Konformation aufweist (Abbildung 54).

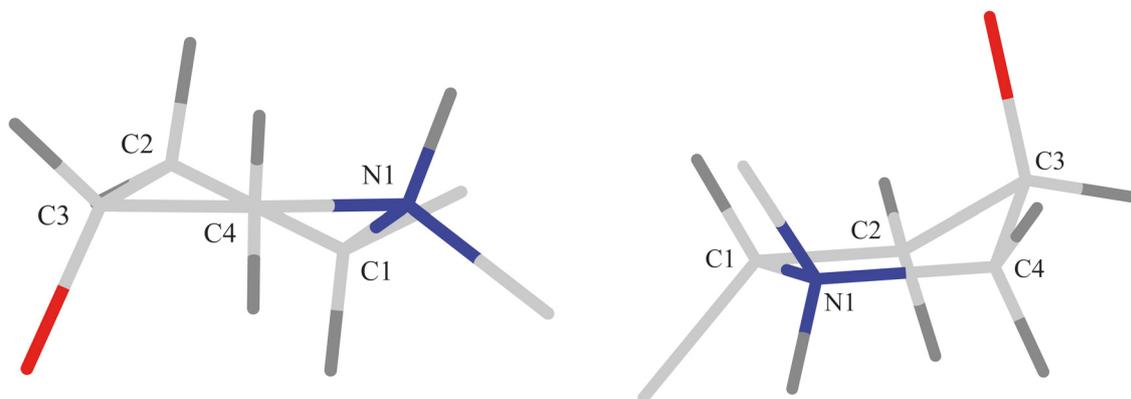


Abbildung 54: Die Konformationen der Pyrrolidinringe; links das 2'R-Diastereomer (Halbsessel) und rechts das 2'S-Diastereomer (*envelope*).

Die Moleküle ordnen sich bei beiden Diastereomeren zu hydrophilen und hydrophoben Bereichen an (Abbildungen 55 und 56). Die hydrophoben Bereiche werden durch aliphatische Kohlenwasserstoffketten gebildet, die eine *all-transoide* Konformation einnehmen, während die hydrophilen Bereiche durch die Carboxylatgruppe, das positiv geladene Stickstoffatom, sowie die beiden Hydroxygruppen an C3 und C2' geprägt werden.

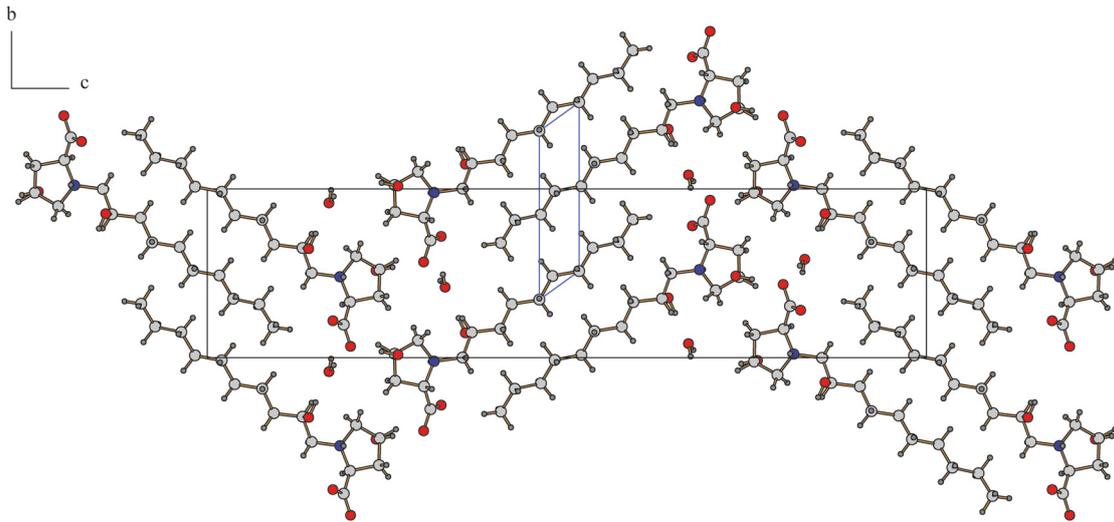


Abbildung 55: Das Packungsmuster des 2'*R*-Diastereomers mit eingezeichneter Elementarzelle, Subzelle (blau) und Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

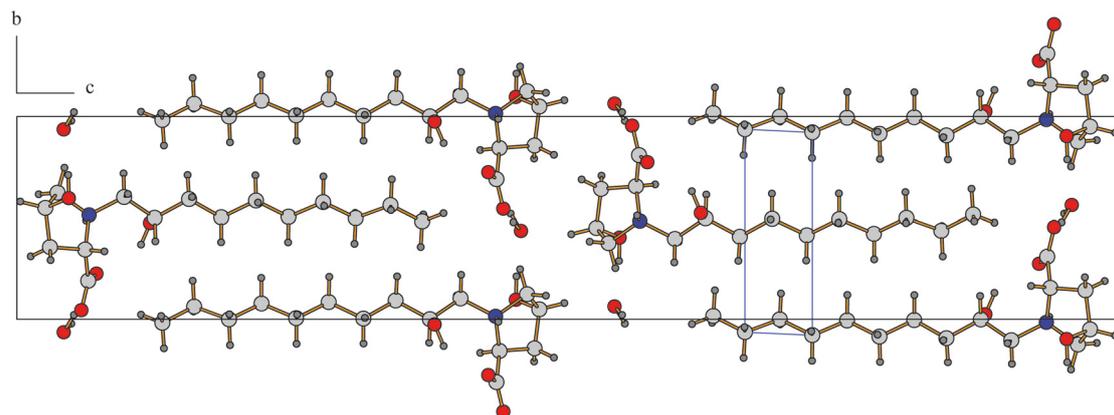


Abbildung 56: Das Packungsmuster des 2'*S*-Diastereomers mit eingezeichneter Elementarzelle, Subzelle (blau) und Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

Die Kohlenwasserstoffketten verlaufen bei dem 2'*R*-Diastereomer in einem Zickzack-Muster (verzahnt gegenläufiges Fischgrätmuster) entlang der kristallographischen *c*-Achse und bei

dem 2'S-Diastereomer parallel dazu (Backsteinmuster). Der Neigungswinkel zwischen den Kohlenwasserstoffketten und der hydrophilen Schicht beträgt bei dem 2'R-Diastereomer 55,1° und bei dem 2'S-Diastereomer 88,2°. Bei beiden Diastereomeren ordnen sich die Kohlenwasserstoffketten über Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit intermolekularen C–C-Abständen von durchschnittlich 4,0 Å (2'R) bzw. 4,4 Å (2'S) zu einer Art  $L\beta_C$ -Subzelle an (Abbildung 57).<sup>[111-112]</sup> Die Kristallstrukturen der beiden Diastereomere des C10-Selektors sind *homöotyp* zu denen des C12-Selektors.<sup>[109, 113]</sup>

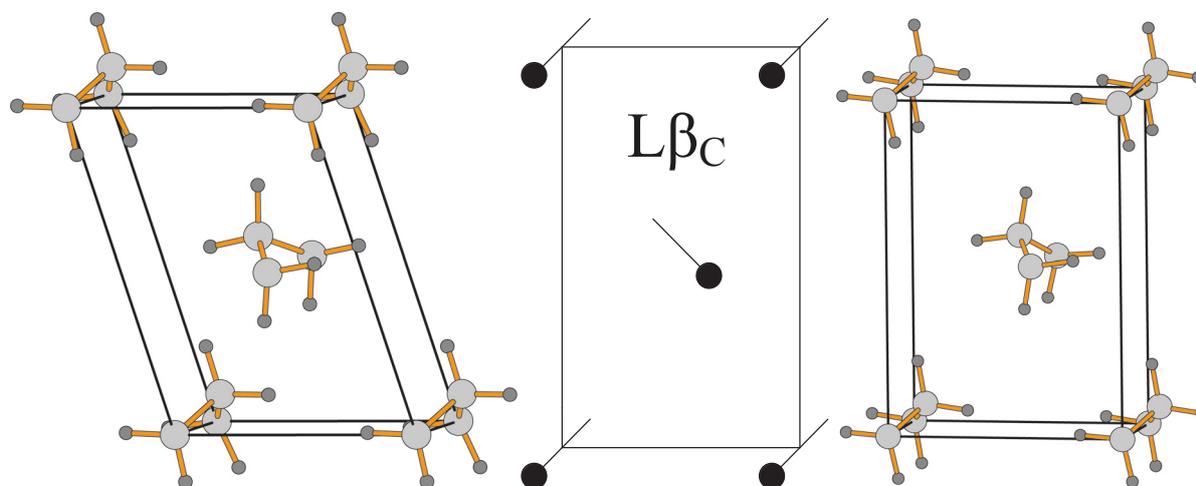


Abbildung 57: Die Anordnung der Kohlenwasserstoffketten beider Diastereomere zu der dargestellten Subzelle; links das 2'R-Diastereomer und rechts das 2'S-Diastereomer.<sup>[112]</sup>

Die Vernetzung innerhalb der hydrophilen Bereiche erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Gruppen des Selektors und den Wassermolekülen (Abbildung 58). Die Donor-Akzeptor-Abstände lassen auf eine mittlere Stärke und einen hauptsächlich elektrostatischen Charakter der Wechselwirkungen schließen (Tabelle 4).<sup>[114-115]</sup> Bei dem 2'R-Diastereomer werden in der  $a,b$ -Ebene translationssymmetrische Selektormoleküle über  $C_2^2(6)$ -Motive<sup>[116]</sup> in  $a$ -Richtung und  $C_2^2(10)$ -Motive in  $b$ -Richtung miteinander verbunden. Durch die Vernetzung der Kettenmotive werden  $R_3^3(14)$ - und  $R_5^5(21)$ -Ringmotive gebildet (Abbildung 59). Die beiden benachbarten Wasserstoffbrückenebenen werden über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O1 und O3 miteinander verknüpft.

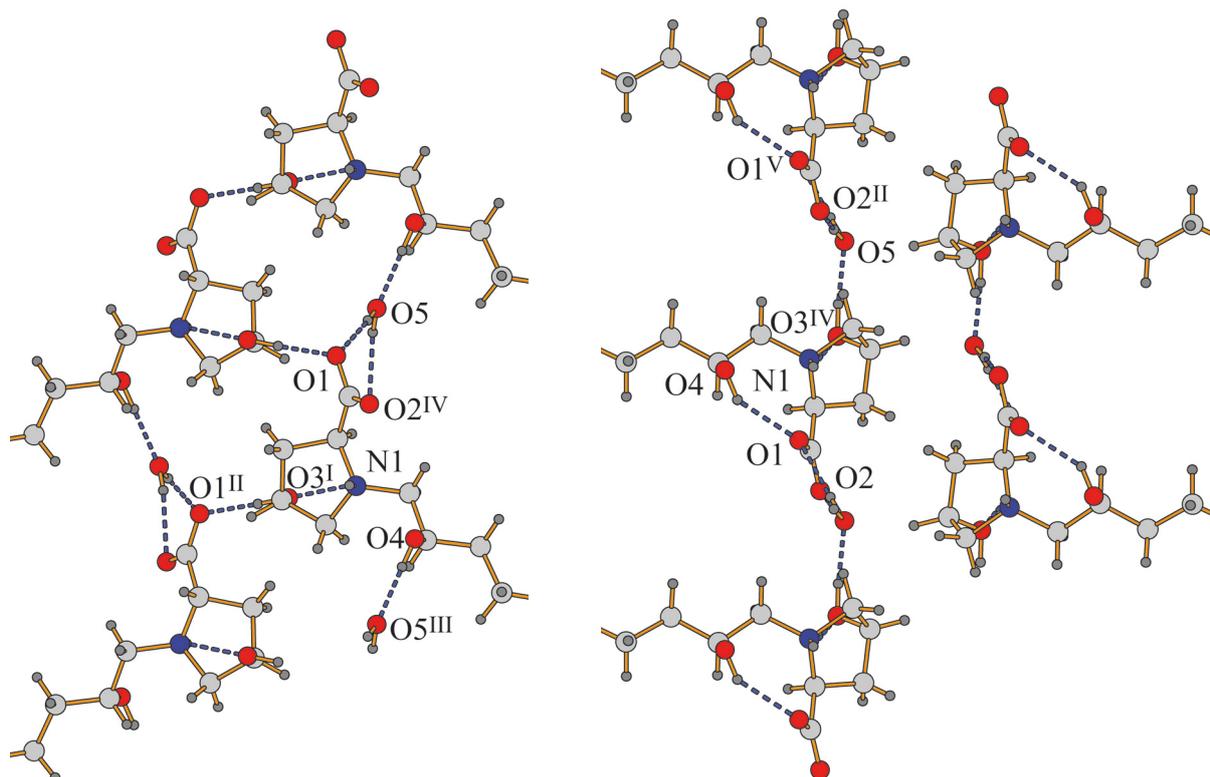


Abbildung 58: Die Vernetzung der hydrophilen Bereiche beider Diastereomere über Wasserstoffbrückenbindungen; links das 2'*R*-Diastereomer, Symmetriecodierung: (I)  $x + 1, y, z$ ; (II)  $-x + 1, y - 0.5, -z + 1.5$ ; (III)  $x + 1, y - 1, z$ ; (IV)  $x - 1, y, z$ ; rechts das 2'*S*-Diastereomer, Symmetriecodierung: (II)  $x, y + 1, z$ ; (IV)  $x - 1, y, z$ ; (V)  $x + 1, y + 1, z$ .

Tabelle 4: Daten der Wasserstoffbrückenbindungssysteme (2'*R*-Diastereomer oben, 2'*S*-Diastereomer unten).

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(DHA) [°]
N1-H1...O3 <sup>I</sup>	0,95(2)	2,20(2)	2,985(2)	139,1(17)
O3-H6...O1 <sup>II</sup>	0,91(3)	1,80(3)	2,704(2)	174(3)
O4-H11...O5 <sup>III</sup>	0,89(3)	1,83(3)	2,719(2)	179(3)
O5-H30...O1	0,86(4)	2,00(4)	2,847(2)	168(3)
O5-H31...O2 <sup>IV</sup>	0,88(4)	2,09(4)	2,923(2)	157(3)

Symmetriecodierung: (I)  $x + 1, y, z$ ; (II)  $-x + 1, y - 0.5, -z + 1.5$ ; (III)  $x + 1, y - 1, z$ ; (IV)  $x - 1, y, z$ .

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(DHA) [°]
N1-H1...O3 <sup>IV</sup>	0,98(5)	1,99(5)	2,809(6)	139(4)
O3-H6...O5	0,84	1,81	2,634(5)	166,8
O4-H12...O1	0,84	2,08	2,821(7)	146,7
O5-H30...O2 <sup>II</sup>	0,960(11)	1,756(13)	2,716(7)	178(6)
O5-H31...O1 <sup>V</sup>	0,958(11)	1,93(2)	2,848(6)	161(5)

Symmetriecodierung: (II)  $x, y + 1, z$ ; (IV)  $x - 1, y, z$ ; (V)  $x + 1, y + 1, z$ .

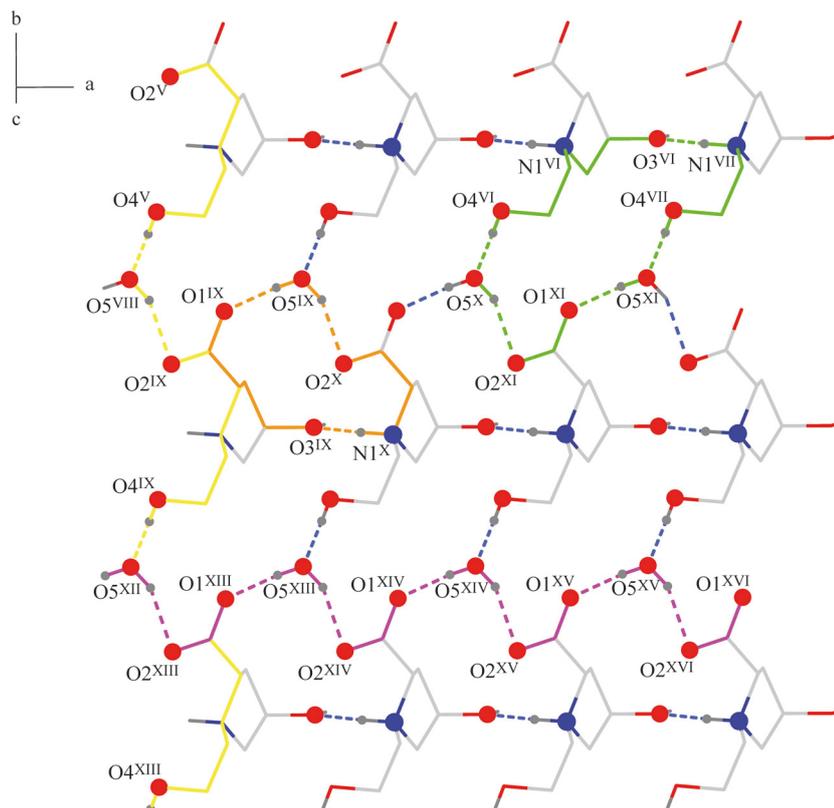


Abbildung 59: Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk des 2'*R*-Diastereomers in der *a,b*-Ebene, sowie die gebildeten Ketten- und Ringmotive:  $C_2^2(6)$  (pink),  $C_2^2(10)$  (gelb),  $R_3^3(14)$  (orange) und  $R_5^5(21)$  (grün). Einige Atome sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgelassen. Symmetriecodierung: (V)  $-x, y, -z$ ; (VI)  $-x + 2, y, -z$ ; (VII)  $-x + 3, y, -z$ ; (VIII)  $-x - 1, y - 1, -z$ ; (IX)  $-x, y - 1, -z$ ; (X)  $-x + 1, y - 1, -z$ ; (XI)  $-x + 2, y - 1, -z$ ; (XII)  $-x - 1, y - 2, -z$ ; (XIII)  $-x, y - 2, -z$ ; (XIV)  $-x + 1, y - 2, -z$ ; (XV)  $-x + 2, y - 2, -z$ ; (XVI)  $-x + 3, y - 2, -z$ .

Bei dem 2'*S*-Diastereomer erfolgt die Verbindung der translationssymmetrischen Selektormoleküle in der *a,b*-Ebene über  $C_2^2(6)$ -Motive in *a*-Richtung und  $C_2^2(9)$ -Motive in *b*-Richtung. Auch hier erzeugt die Vernetzung der Kettenmotive zwei verschiedene Arten an Ringmotiven ( $R_3^3(14)$  und  $R_5^5(15)$ ). Zusätzlich bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1 und O4 ein  $S(8)$ -Motiv (Abbildung 60). Zwischen benachbarten Wasserstoffbrückenbindungsebenen sind keine weiteren Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden.

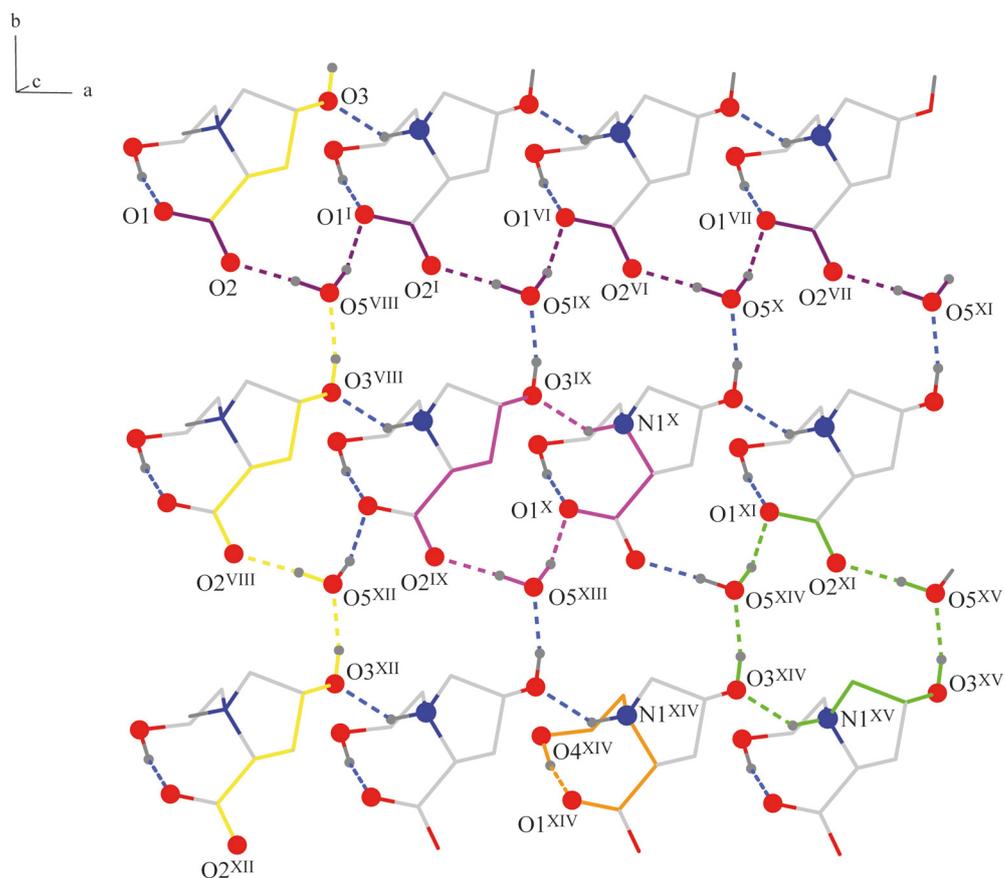
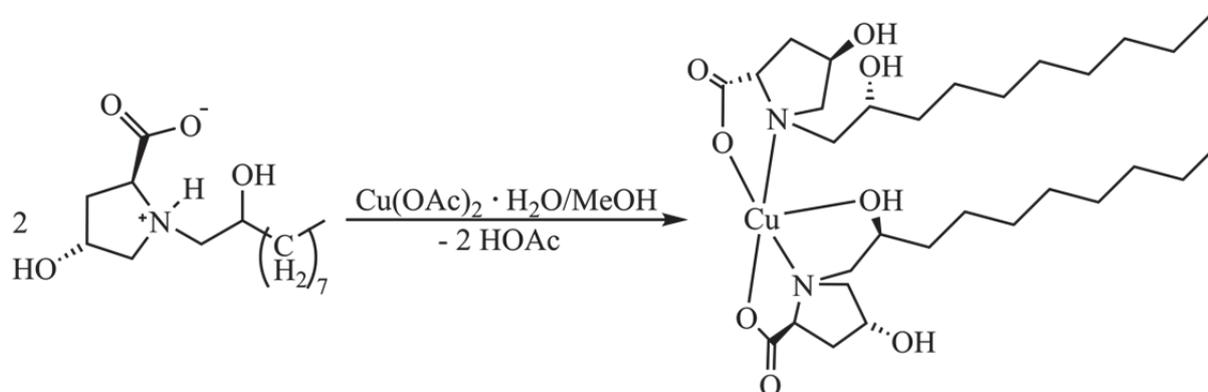


Abbildung 60: Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk des 2'S-Diastereomers in der  $a,b$ -Ebene, sowie die gebildeten Ketten- und Ringmotive:  $C_2^2(6)$  (violett),  $C_2^2(9)$  (gelb),  $R_3^3(14)$  (pink),  $R_5^5(15)$  (grün) und  $S(8)$  (orange). Einige Atome sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgelassen. Symmetriecodierung: (I)  $x + 1, y, z$ ; (VI)  $x + 2, y, z$ ; (VII)  $x + 3, y, z$ ; (VIII)  $x, y - 1, z$ ; (IX)  $x + 1, y - 1, z$ ; (X)  $x + 2, y - 1, z$ ; (XI)  $x + 3, y - 1, z$ ; (XII)  $x, y - 2, z$ ; (XIII)  $x + 1, y - 2, z$ ; (XIV)  $x + 2, y - 2, z$ ; (XV)  $x + 3, y - 2, z$ .

3.2.2 Synthese und Kristallstrukturbestimmung eines Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes (**3**)*Synthese*

Durch Umsetzen von Kupfer(II)-acetat-monohydrat mit dem Diastereomeregemisch des chiralen C10-Selektors in Methanol wird die Komplexverbindung Bis[(1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-hydroxy-1-(2'-hydroxy-decyl)prolato]kupfer(II) (**3**) erhalten, die während langsamen Abdampfens des Lösungsmittels aus einem Gemisch von Ethanol, Dichlormethan und Wasser in Form von tiefblauen, länglichen Plättchen auskristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht wird.



Schema 4: Die Bildung des Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes.

*Charakterisierung*

Das IR-Spektrum des Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes zeigt, ebenso wie das Spektrum des nicht komplexgebundenen Selektors, die zu erwartenden Banden der O–H-Valenzschwingung ( $3262\text{ cm}^{-1}$ ), der asymmetrischen ( $1621\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen ( $1377\text{ cm}^{-1}$ ) C–O-Valenzschwingung, sowie die Banden der CH<sub>3</sub>- und C–H-Valenz- ( $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$ ) und Deformationsschwingungen ( $1464\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[101]</sup> Die Differenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen C–O-Valenzschwingung ist mit  $244\text{ cm}^{-1}$  größer als die Differenz im Spektrum des reinen Selektors und deutet auf eine einzählige Koordination der Carboxylatgruppe hin.<sup>[102-103]</sup> Im ferninfraroten Bereich weist das Spektrum des Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes die in Kapitel 3.1.3 näher beschriebenen Banden der Cu–N- und Cu–O-Valenzschwingungen ( $534\text{ cm}^{-1}$ ,  $286\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) deuten darauf hin, dass die Verbindung als Monohydrat vorliegt.

*Kristallstrukturbestimmung*

Der Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex des C10-Selektors kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1$ . Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält neben zwei Kupfer(II)-Komplexen noch sechs Wassermoleküle (Abbildung 61), womit der gemessene Kristall eine wasserreichere Phase darstellt, als die Ergebnisse der Elementaranalyse andeuten. Die Strukturlösung gelingt mit Direkten Methoden und die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatompositionen erfolgt zuerst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern. Nach der Verfeinerung der Nichtwasserstoffatompositionen mithilfe mehrerer *restraints* (DFIX, DANG) werden die Kohlenwasserstoffketten sowie die Pyrrolidinringe als rigid groups (AFIX 06) behandelt. Für die Wasserstoffatome werden ideale Positionen berechnet (AFIX 137, AFIX 23, AFIX 13, AFIX 83) und anschließend werden sie mit dem sogenannten „Reitermodell“ mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2-1,5 U_{\text{eq}}(\text{C bzw. O})$  in die Verfeinerung einbezogen. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle werden soweit möglich zwischen den jeweiligen Sauerstoffatomen und wahrscheinlichen Akzeptoratomen für Wasserstoffbrückenbindungen eingefügt und über *restraints* an die Sauerstoffatome der Wassermoleküle gebunden ( $\text{H}_2\text{O}$ : DFIX O–H = 0,83 Å, DANG H–H = 1,31 Å aus H–O–H = 104,44°<sup>[117]</sup>, DFIX H···A).

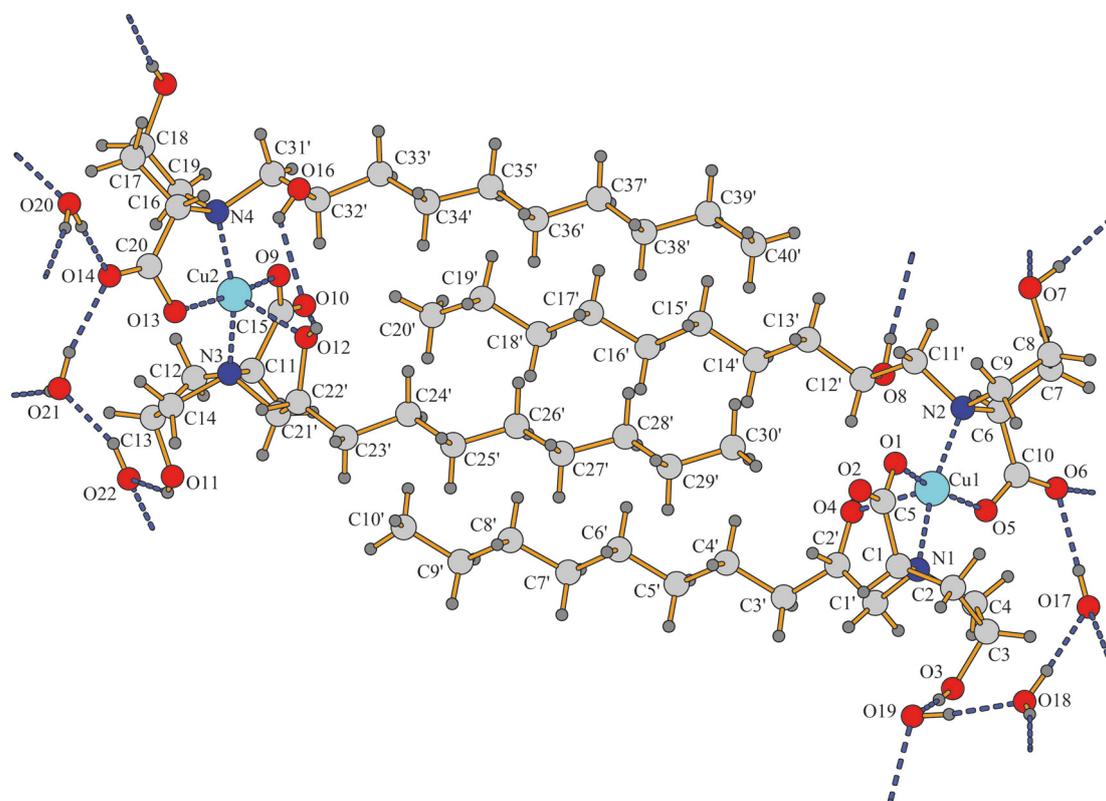


Abbildung 61: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes. Die Atome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt (beachte: ' symbolisiert keine Symmetrieoperation).

Die Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexe des C10-Selektors sind in dem Kristallverband zu hydrophilen und hydrophoben Bereichen angeordnet und bilden eine Struktur, die der des Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes des C12-Selektors<sup>[113]</sup> sehr ähnelt und sich hauptsächlich in dem Kristallwassergehalt unterscheidet. Die hydrophoben Bereiche werden durch aliphatische Kohlenwasserstoffketten geprägt, die eine *all-transoide* Konformation einnehmen, während die hydrophilen Bereiche durch die Carboxylat- und Hydroxygruppen der Selektormolekülanionen sowie die Kupferionen und Kristallwassermoleküle bestimmt werden.

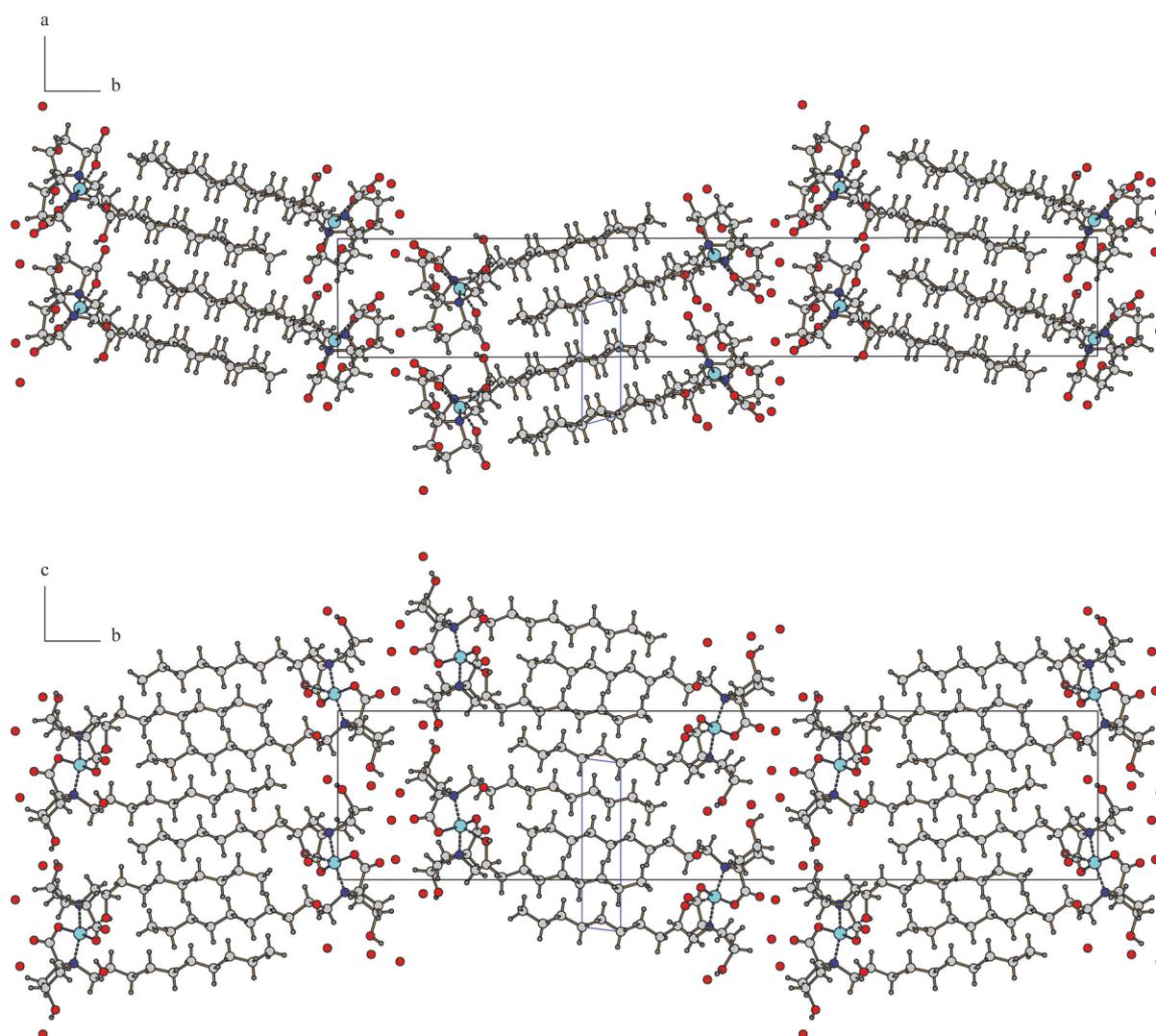


Abbildung 62: Das Packungsmuster von **3** mit eingezeichneter Elementarzelle, Subzelle (blau) und Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (oben) bzw. *a*-Achse (unten) (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

Die Kohlenwasserstoffketten verlaufen in einem Zickzack-Muster entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Der Neigungswinkel zwischen den Kohlenwasserstoffketten und der hydrophilen Schicht beträgt bei Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse  $77,3^\circ$  und entlang der kristallographischen  $a$ -Achse  $85,2^\circ$ . Die Anordnung der Kohlenwasserstoffketten über Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit intermolekularen C–C-Abständen von durchschnittlich  $4,0 \text{ \AA}$  zu einer Art doppelter  $L\beta_E$ -Subzelle<sup>[112]</sup> ist in Abbildung 63 dargestellt.

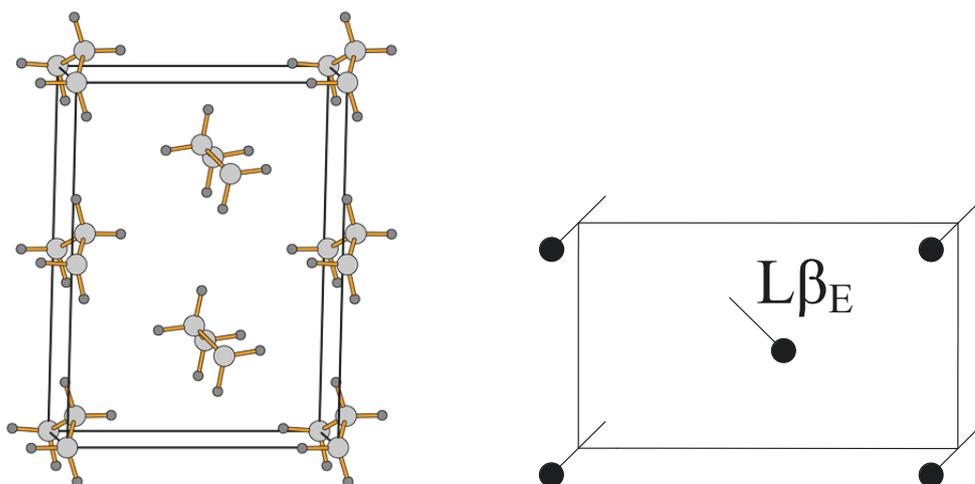


Abbildung 63: Die Anordnung der Kohlenwasserstoffketten von **3** zu einer Art doppelter  $L\beta_E$ -Subzelle.<sup>[112]</sup>

Die Pyrrolidinringe der vier kristallographisch unabhängigen Selektormolekülanionen der Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexe weisen im Kristallverband allesamt die *envelope*-Konformation auf (Abbildung 64). Die Positionen, die von äquivalenten Atomen in der Konformation eingenommen werden, variieren jedoch bei den vier Selektormolekülanionen.

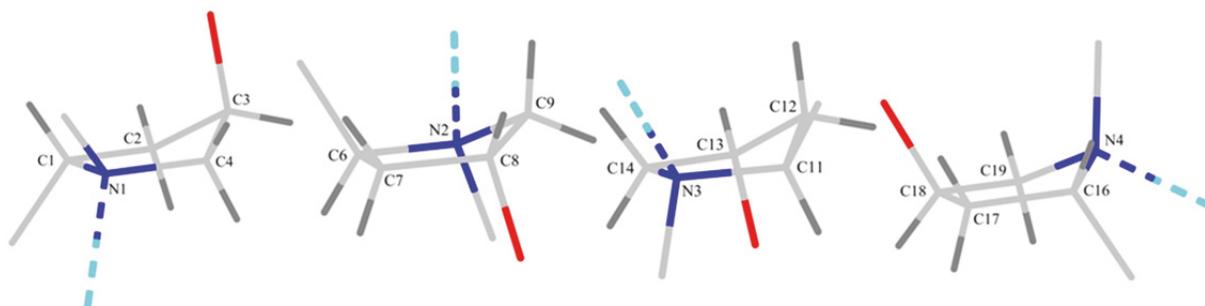


Abbildung 64: Die *envelope*-Konformationen der Pyrrolidinringe im Kristallverband (2'S: 1. und 3. v. l.; 2'R: 2. und 4. v. l.).

Die Kupferatome in den Komplexen werden von jeweils zwei Selektormolekülanionen koordiniert, von denen eines die 2'S-Konfiguration besitzt und dreizählig an das Kupferatom bindet, während das andere die 2'R-Konfiguration aufweist und zweizählig an das Kupferatom koordiniert. Das Koordinationspolyeder der Kupferatome lässt sich als leicht verzerrte quadratische Pyramide beschreiben, bei der die Ecken der  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ -Grundfläche von den chelatisierenden Carboxylat-Sauerstoff- und Amin-Stickstoffatomen eingenommen werden und das Hydroxy-Sauerstoffatom des 2'S-Selektormoleküls die apikale Position besetzt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 5 und 6 angegeben. Die Bindungsordnungen der Kupfer-Ligand-Bindungen werden nach dem *bond valence model* von Brown und Altermatt bestimmt ( $\text{BO} = e^{(R_0 - d)/B}$ ).<sup>[118-120]</sup>

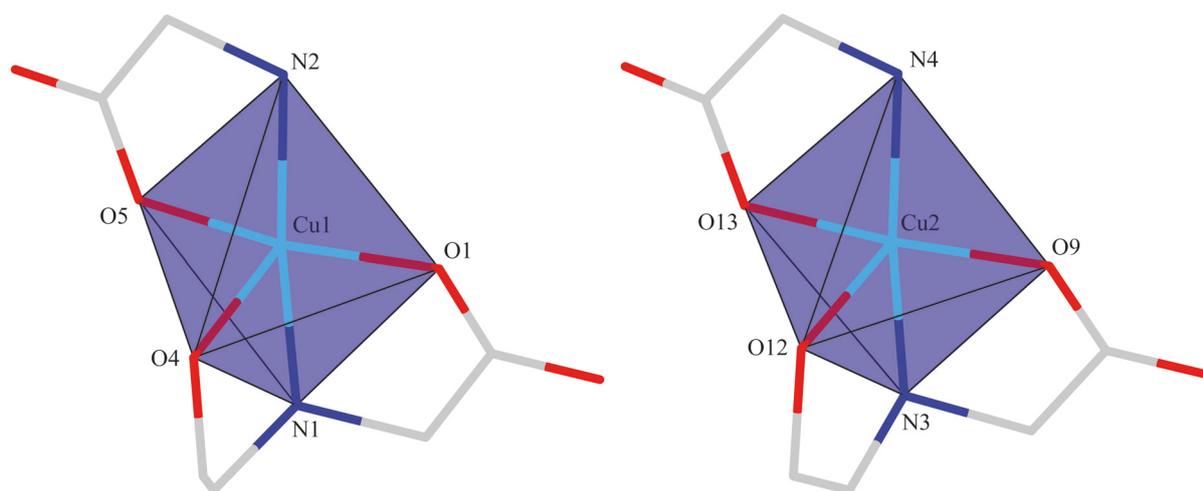


Abbildung 65: Zur Koordinationsgeometrie der beiden Kupferatome in der Kristallstruktur von **3**.

Tabelle 5: Die Bindungslängen und Bindungsordnungen der Kupfer-Ligand-Bindungen.

M–L	$d(\text{M–L})$ [Å]	BO(M–L)	M–L	$d(\text{M–L})$ [Å]	BO(M–L)
Cu1–N1	1,987(18)	0,48	Cu2–N3	1,940(18)	0,54
Cu1–N2	1,987(17)	0,48	Cu2–N4	1,99(2)	0,47
Cu1–O1	1,846(17)	0,60	Cu2–O9	1,84(2)	0,61
Cu1–O5	1,871(18)	0,56	Cu2–O13	1,90(2)	0,52
Cu1–O4	2,21(3)	0,22	Cu2–O12	2,25(2)	0,20
$\sum \text{BO}(\text{M–L}) = 2,34$			$\sum \text{BO}(\text{M–L}) = 2,34$		

$$R_0(\text{Cu–N}) = 1,713 \text{ Å}, B(\text{Cu–N}) = 0,37; R_0(\text{Cu–O}) = 1,655 \text{ Å}, B(\text{Cu–O}) = 0,37.^{[120-121]}$$

Tabelle 6: Ausgewählte Winkel in der Koordinationsumgebung der Kupferatome von **3**.

$L_1-M-L_2$	$\sphericalangle(L_1-M-L_2)$ [°]	$L_1-M-L_2$	$\sphericalangle(L_1-M-L_2)$ [°]
O1-Cu1-N1	84,5(9)	O9-Cu2-N3	85,9(9)
N1-Cu1-O5	96,5(10)	N3-Cu2-O13	93,9(10)
O5-Cu1-N2	82,3(10)	O13-Cu2-N4	84,6(10)
N2-Cu1-O1	93,7(9)	N4-Cu2-O9	92,1(11)
O1-Cu1-O5	165,6(10) ( $\alpha$ )	O9-Cu2-O13	168,6(11) ( $\beta$ )
N1-Cu1-N2	168,1(7) ( $\beta$ )	N3-Cu2-N4	161,9(9) ( $\alpha$ )
O1-Cu1-O4	101,3(9)	O9-Cu2-O12	99,2(10)
N1-Cu1-O4	81,1(7)	N3-Cu2-O12	81,5(7)
O5-Cu1-O4	93,0(9)	O13-Cu2-O12	92,1(11)
N2-Cu1-O4	110,8(7)	N4-Cu2-O12	116,5(9)

Die Cu-N<sub>Amin</sub>-Bindungen sind geringfügig länger als die Cu-O<sub>Carboxylat</sub>-Bindungen und vergleichbar mit Bindungslängen anderer Bis(aminosäure)kupfer(II)-Komplexe.<sup>[113, 122-127]</sup>

Die Bindung zwischen Kupferatom und dem apikalen Sauerstoffatom der Hydroxygruppe ist jeweils länger als die Bindungen in der jeweiligen CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebene und liegt im normalen Bereich für axiale Cu-O Bindungslängen von 2,2-2,9 Å.<sup>[127-128]</sup> Die Summen der Bindungsordnungen für die Kupfer-Ligand-Bindungen weichen von den erwarteten 2,0 ab. Ähnliche Abweichungen werden für Kupferkomplexe mit CuN<sub>6</sub>- und CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Koordinationsfiguren beobachtet. Ihre Kupfervalenzen liegen zwischen 1,7 und 2,7 bzw. 2,0 und 2,3.<sup>[129]</sup> Zur Einordnung von Koordinationsgeometrien, die zwischen quadratisch-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Geometrien liegen, wird der Addison- $\tau$ -Parameter verwendet ( $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ ;  $\beta > \alpha$ ).<sup>[130]</sup> Dieser ergibt für ideale quadratisch-pyramidale Geometrien einen Wert von null und für ideale trigonal-bipyramidale Geometrien einen Wert von eins. Für die Kupferatome der Kristallstruktur von **3** liegen die Parameter bei  $\tau(\text{Cu1}) = 0,04$  und  $\tau(\text{Cu2}) = 0,11$  und zeugen von einer leichten Verzerrung der quadratisch-pyramidalen Geometrie. Der Fußpunkt des Lots des apikalen Sauerstoffatoms auf die CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Grundfläche weicht um 0,47 Å (Cu1) bzw. 0,69 Å (Cu2) von dem des Kupferatoms auf die Grundfläche ab, wodurch die Symmetrie der Koordinationsfigur weiter reduziert wird.

Die Vernetzung der Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexe erfolgt innerhalb der hydrophilen Bereiche über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Gruppen der Selektormolekülanionen und den Kristallwassermolekülen (Abbildung 66). Die Donor-Akzeptor-Abstände deuten eine mittlere Stärke und einen hauptsächlich elektrostatischen Charakter der Wechselwirkungen an (Tabelle 7).<sup>[114-115]</sup> Bei genauerer Betrachtung lassen sich die hydrophilen Bereiche noch in drei Schichten unterteilen, die in der *a,c*-Ebene liegen und in *b*-Richtung aneinander grenzen. Die beiden äußeren Schichten werden jeweils durch die Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexe mit Cu1-Atomen (links) bzw. Cu2-Atomen (rechts) bestimmt. Zwischen diesen beiden Ebenen befinden sich die Kristallwassermoleküle, die Wasserstoffbrückenbindungen untereinander sowie zu Carboxylat- und Hydroxygruppen der Selektormolekülanionen ausbilden und so ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in der *a,c*-Ebene erzeugen.

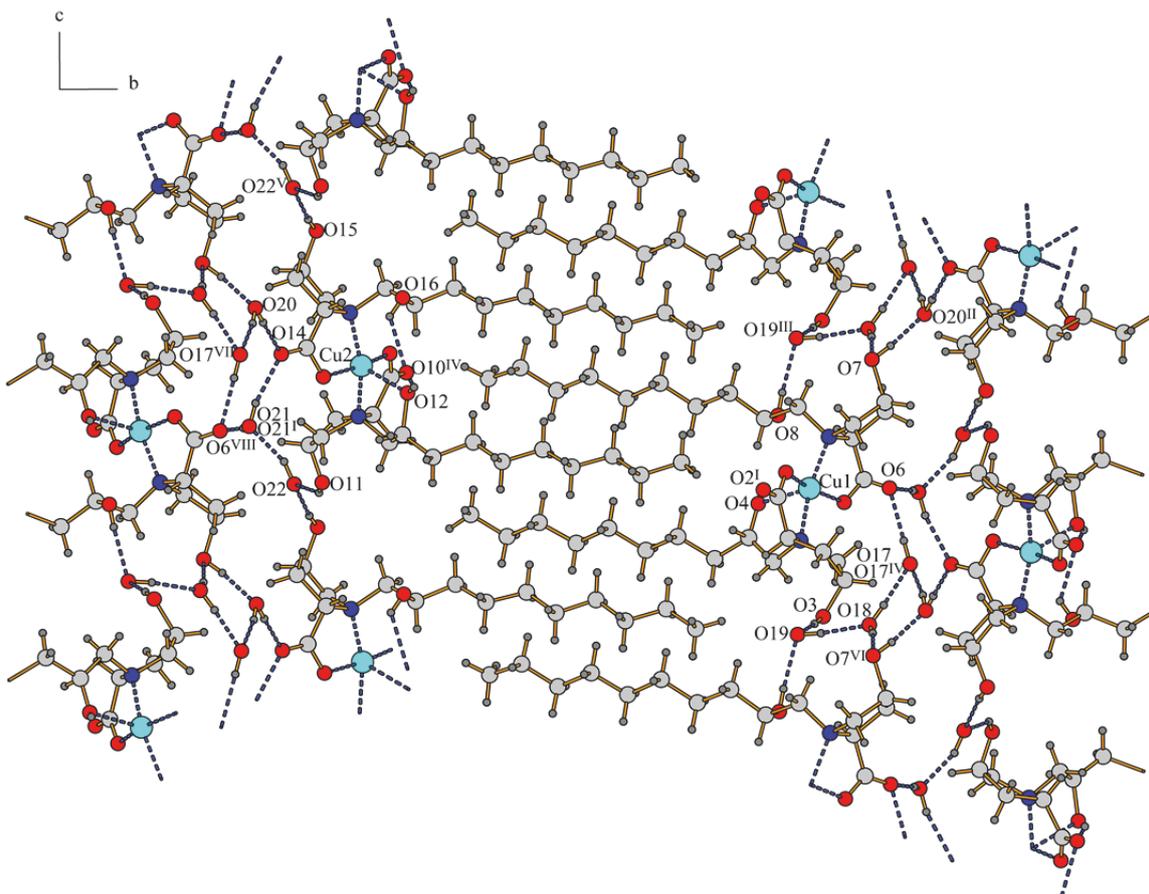


Abbildung 66: Die Vernetzung der hydrophilen Bereiche über Wasserstoffbrückenbindungen; Symmetrie-codierung: (I)  $x - 1, y, z$ ; (II)  $-x + 2, y + 0.5, -z + 1$ ; (III)  $x - 1, y, z + 1$ ; (IV)  $x + 1, y, z$ ; (V)  $x + 1, y, z + 1$ ; (VI)  $x + 1, y, z - 1$ ; (VII)  $-x + 2, y - 0.5, -z$ ; (VIII)  $-x + 1, y - 0.5, -z$ .

Tabelle 7: Daten des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **3**.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle$ (DHA) [°]
O3-H4...O19	0,84	1,80	2,64(3)	178,0
O4-H10...O2 <sup>I</sup>	0,84	1,76	2,60(2)	179,4
O7-H32...O20 <sup>II</sup>	0,84	1,69	2,53(2)	171,9
O8-H38...O19 <sup>III</sup>	0,84	2,03	2,87(4)	175,7
O11-H60...O22	0,84	2,22	2,94(7)	143,5
O12-H66...O10 <sup>IV</sup>	0,84	1,84	2,62(3)	155,3
O15-H88...O22 <sup>V</sup>	0,84	1,84	2,68(5)	172,6
O16-H94...O10 <sup>IV</sup>	0,84	2,13	2,76(4)	131,8
O17-H113...O6	0,83	1,99	2,82	177
O18-H115...O7 <sup>VI</sup>	0,83	1,64	2,43	159
O18-H116...O17 <sup>IV</sup>	0,83	1,81	2,62	164
O19-H117...O18	0,83	2,05	2,85	161
O20-H119...O14	0,83	1,75	2,58	171
O20-H120...O17 <sup>VII</sup>	0,83	1,83	2,64	167
O21-H121...O6 <sup>VIII</sup>	0,83	2,01	2,82	166
O21-H122...O14	0,83	2,00	2,82	167
O22-H123...O21 <sup>I</sup>	0,83	1,78	2,58	159

Symmetriecodierung: (I)  $x - 1, y, z$ ; (II)  $-x + 2, y + 0.5, -z + 1$ ; (III)  $x - 1, y, z + 1$ ; (IV)  $x + 1, y, z$ ; (V)  $x + 1, y, z + 1$ ; (VI)  $x + 1, y, z - 1$ ; (VII)  $-x + 2, y - 0.5, -z$ ; (VIII)  $-x + 1, y - 0.5, -z$ .

In dem Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in der  $a,c$ -Ebene werden translations-symmetrische Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexe über  $C_3^3(11)$ -Motive<sup>[116]</sup> in  $c$ -Richtung und  $C_5^3(10)$ -Motive in  $a$ -Richtung miteinander verbunden. Durch die Vernetzung der Ketten-motive werden  $R_4^3(8)$  -,  $R_3^3(12)$  - und  $R_{12}^9(34)$  -Ringmotive gebildet (Abbildung 67).

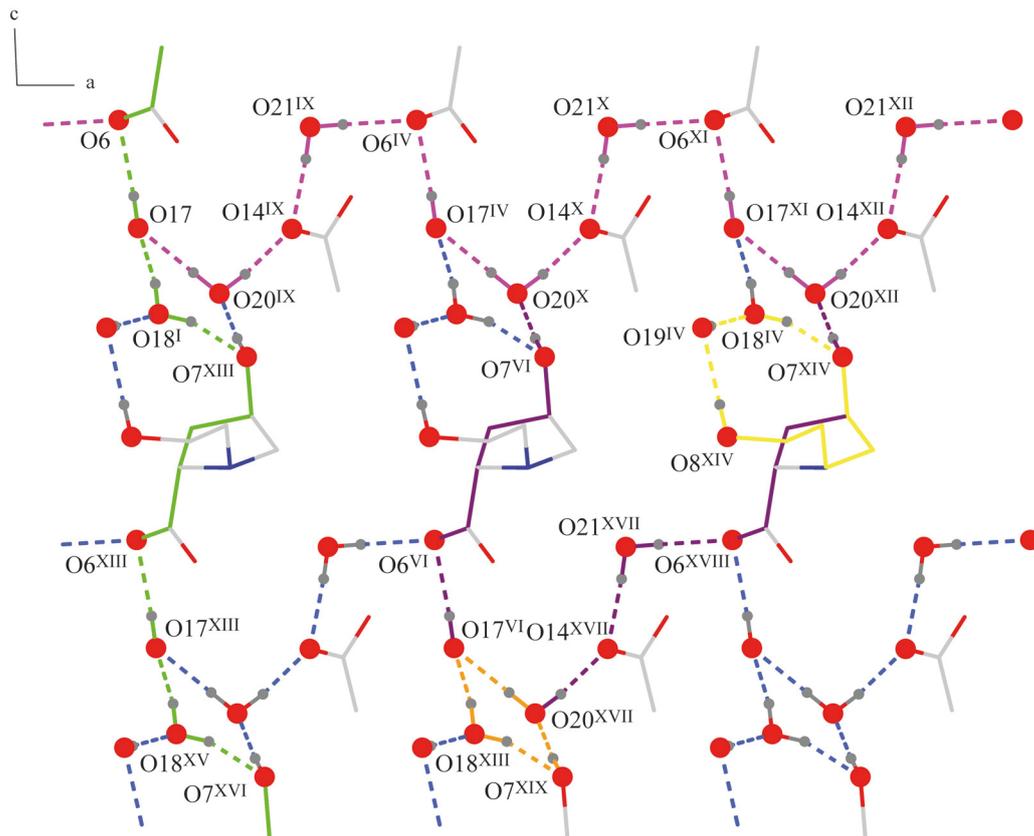
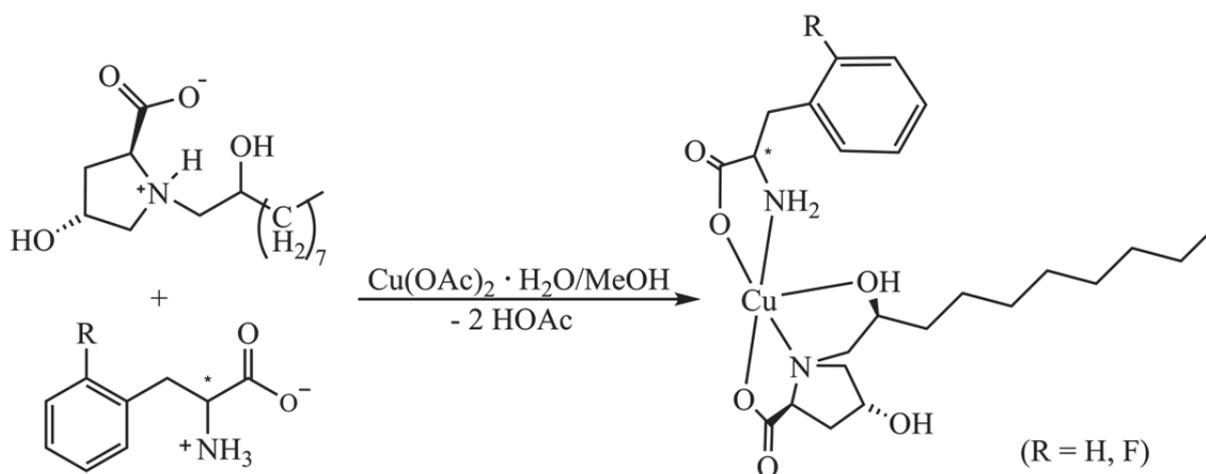


Abbildung 67: Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk von **3** in der  $a,c$ -Ebene, sowie die gebildeten Ketten- und Ringmotive:  $C_3^3(11)$  (grün),  $C_3^3(10)$  (pink),  $R_3^3(12)$  (gelb),  $R_4^3(8)$  (orange) und  $R_{12}^9(34)$  (violett). Einige Atome sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgelassen. Symmetriecodierung: (I)  $x-1, y, z$ ; (IV)  $x+1, y, z$ ; (VI)  $x+1, y, z-1$ ; (IX)  $-x+2, y+0.5, -z$ ; (X)  $-x+3, y+0.5, -z$ ; (XI)  $x+2, y, z$ ; (XII)  $-x+4, y+0.5, -z$ ; (XIII)  $x, y, z-1$ ; (XIV)  $x+2, y, z-1$ ; (XV)  $x-1, y, z-1$ ; (XVI)  $x, y, z-2$ ; (XVII)  $-x+3, y, -z-1$ ; (XVIII)  $x+2, y, z-1$ ; (XIX)  $x+1, y, z-2$ .

### 3.2.3 Synthesen und Kristallstrukturbestimmungen von Kupfer(II)-Mischkomplexen des C10-Selektors mit den Aminosäuren D-/L-Phenylalanin und D-/L-2-Fluorphenylalanin (4)-(7)

#### Synthese

Durch Umsetzen von Kupfer(II)-acetat-monohydrat mit äquimolaren Mengen des Diastereomerengemisches des chiralen Selektors sowie einer enantiomerenreinen Aminosäure in Methanol-Wasser-Gemischen werden die Kupfer(II)-Mischkomplexe der jeweiligen Aminosäure und des Selektors erhalten, die entweder durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Lösungsmitteldiffusion in Form von dünnen, spitz zulaufenden, hellblauen Plättchen bzw. tiefblauen Stäbchen auskristallisieren und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.



Schema 5: Die Bildung der Kupfer(II)-Mischkomplexe von Aminosäure und Selektor.

#### Charakterisierung

Die IR-Spektren der Kupfer(II)-Mischkomplexe zeigen die erwarteten Banden der O–H-Valenzschwingungen ( $3244\text{--}3262\text{ cm}^{-1}$ ), der asymmetrischen ( $1607\text{--}1629\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen ( $1380\text{--}1393\text{ cm}^{-1}$ ) C–O-Valenzschwingungen, die Banden der CH<sub>3</sub>- und C–H-Valenz- ( $2922\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2853\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ ) und Deformationsschwingungen ( $1445\text{--}1466\text{ cm}^{-1}$ ), sowie die Banden der aromatischen C=C-Valenzschwingungen ( $1491\text{--}1497\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[101]</sup> Die Differenzen zwischen den asymmetrischen und symmetrischen C–O-

Valenzschwingungen ( $\Delta = 218\text{-}241\text{ cm}^{-1}$ ) deuten auf einzähnig koordinierte Carboxylatgruppen hin.<sup>[102-103]</sup> Im ferninfraroten Bereich weisen die Spektren der Kupfer(II)-Mischkomplexe Banden der Cu–N-Valenzschwingungen ( $556\text{-}563\text{ cm}^{-1}$ ) auf.

#### *Kristallstrukturbestimmungen von D-Enantiomer-Mischkomplexen*

Die Mischkomplexe mit den Anionen der D-Enantiomere der beiden Aminosäuren Phenylalanin (**4**) und 2-Fluorphenylalanin (**6**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp  $P2_1$ . Die asymmetrische Einheit enthält jeweils einen Kupfer(II)-Komplex, sowie im Fall des Phenylalanin-Mischkomplexes noch ein Wassermolekül (Abbildung 68 und 69). Die Strukturlösungen gelingen mit Direkten Methoden und die jeweilige Verfeinerung der aufgefundenen Nichtwasserstoffatompositionen erfolgt zuerst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern. Bei beiden Strukturen ist es aufgrund von Fehlordnung nicht möglich, die exakte Lage der Kohlenwasserstoffkette ab dem fünften Kohlenstoffatom zu bestimmen. Zur Beschreibung der Strukturen werden jeweils zwei Splitpositionen für die Lage der Kohlenwasserstoffketten ermittelt, deren Besetzungsfaktoren auf 0,51 und 0,49 für den Phenylalanin-Mischkomplex und 0,71 und 0,29 für den 2-Fluorphenylalanin-Mischkomplex verfeinert werden. Für die Kohlenstoffatome der Phenylringe (AFIX 66) und für einen Großteil der Wasserstoffatome werden ideale Positionen berechnet (AFIX 147, AFIX 23, AFIX 13, AFIX 43). Die Verfeinerung der Wasserstoffatomparameter erfolgt anschließend nach dem sogenannten „Reitermodell“ mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2\text{-}1,5 U_{\text{eq}}(\text{C bzw. O})$ . Die Wasserstoffatome des Wassermoleküls in der Struktur des Phenylalanin-Mischkomplexes werden zwischen dem Sauerstoffatom und wahrscheinlichen Akzeptoratomen für Wasserstoffbrückenbindungen eingefügt und über *restraints* an das Sauerstoffatom des Wassermoleküls gebunden ( $\text{H}_2\text{O}$ : DFIX O–H = 0,83 Å, DANG H–H = 1,31 Å aus H–O–H = 104,44<sup>[117]</sup>, DFIX H...A).

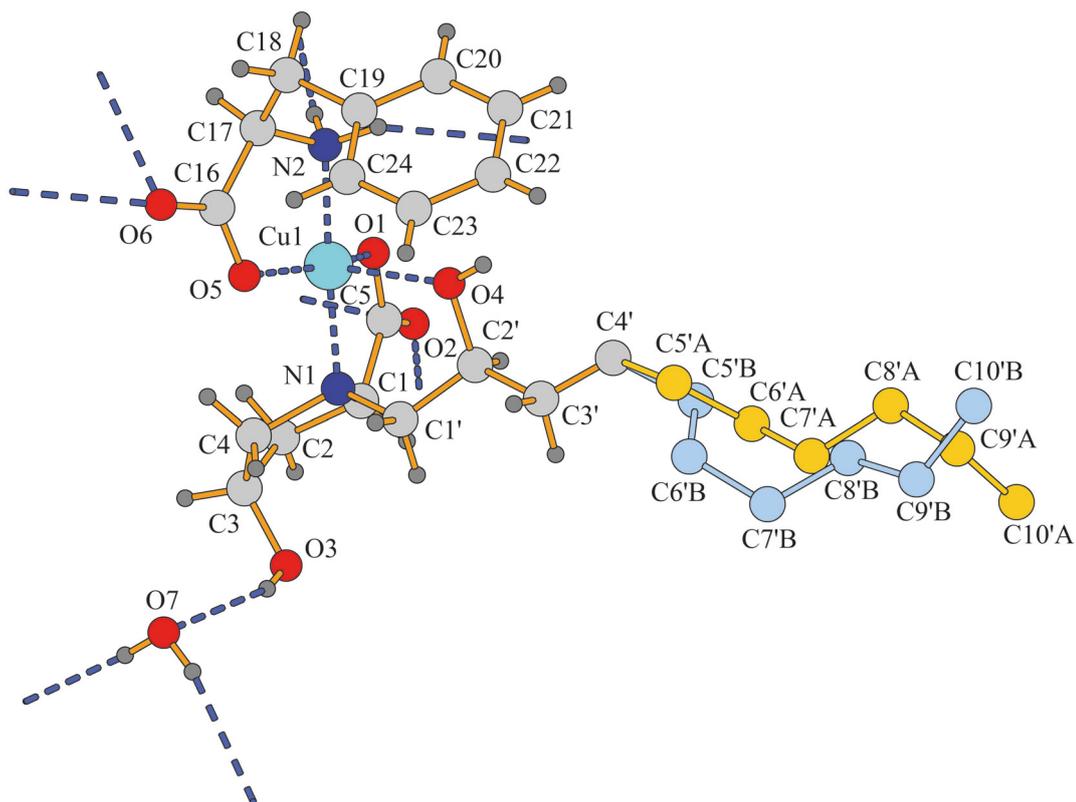


Abbildung 68: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des D-Phenylalanin-Mischkomplexes. Die Atome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt. Die Wasserstoffatome im fehlgeordneten Bereich sind weggelassen (beachte: ' symbolisiert keine Symmetrieoperation).

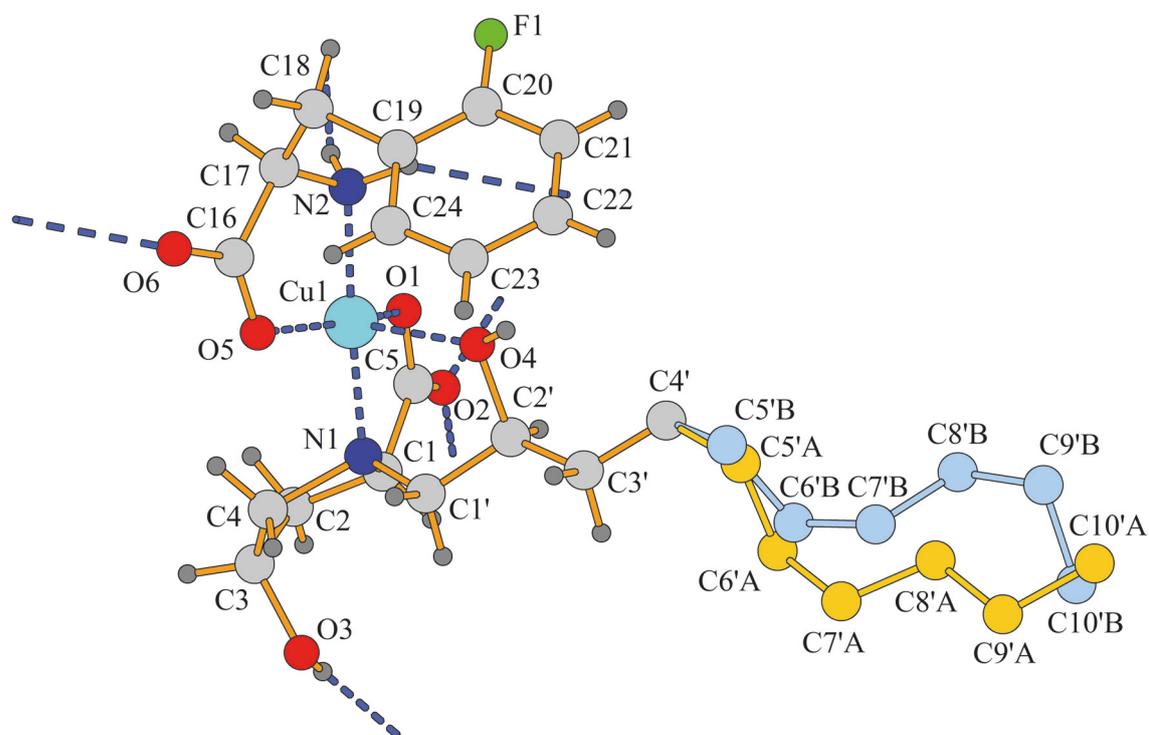


Abbildung 69: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des D-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplexes. Die Atome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt. Die Wasserstoffatome im fehlgeordneten Bereich sind weggelassen.

Die Mischkomplexe der Aminosäuren D-Phenylalanin und D-2-Fluorphenylalanin sind in dem Kristallverband zu schichtartigen hydrophilen und hydrophoben Bereichen angeordnet. Die hydrophoben Bereiche werden durch die aliphatischen Kohlenwasserstoffketten sowie die aromatischen Phenylreste geprägt, während die hydrophilen Bereiche durch die Carboxylat- und Hydroxygruppen der Selektormolekülanionen, die Carboxylat- und Aminogruppen der Aminosäureanionen sowie die Kupferionen und Wassermoleküle bestimmt werden.

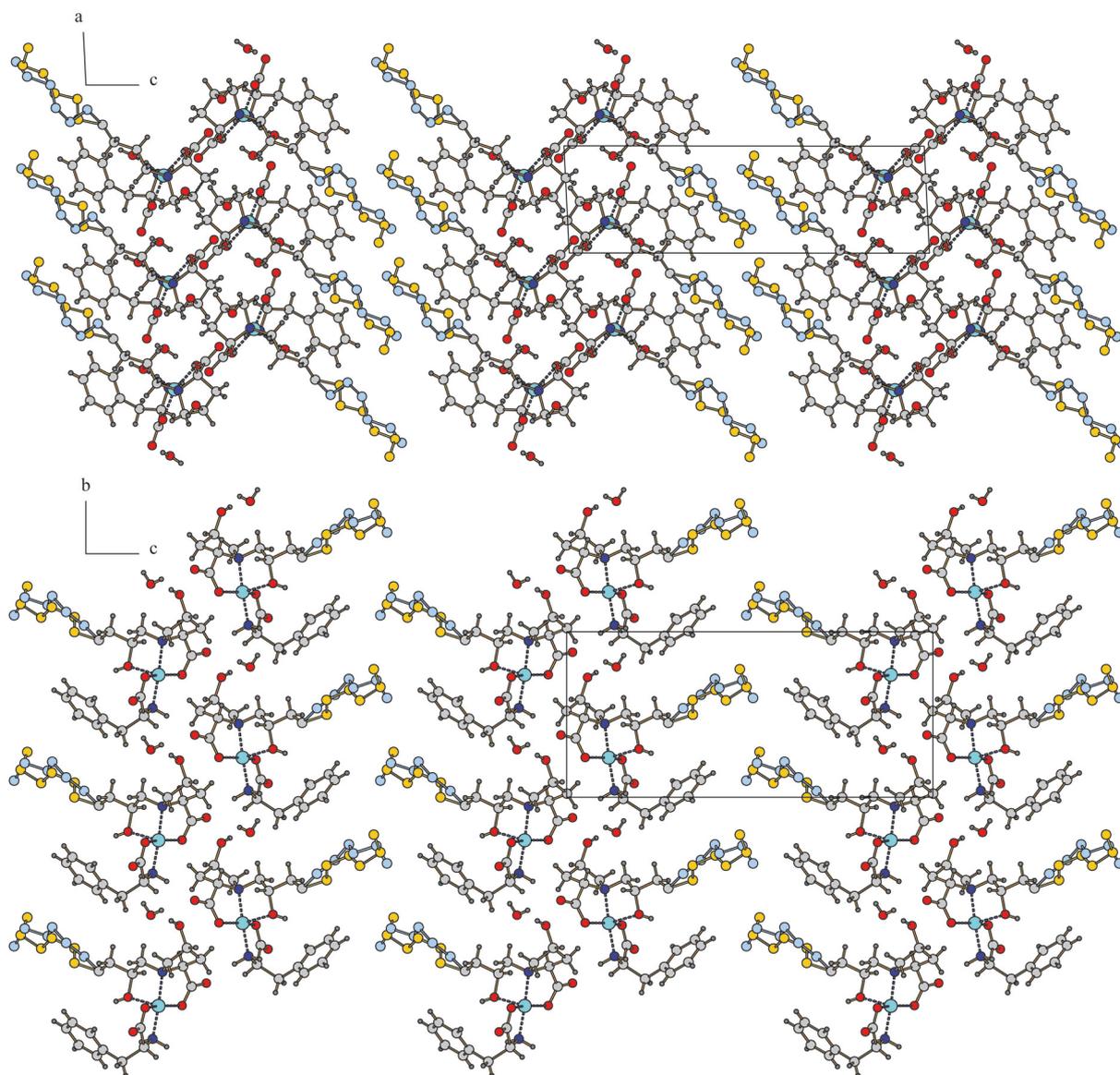


Abbildung 70: Das Packungsmuster von 4 mit eingezeichneter Elementarzelle und Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (oben) bzw. *a*-Achse (unten) (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

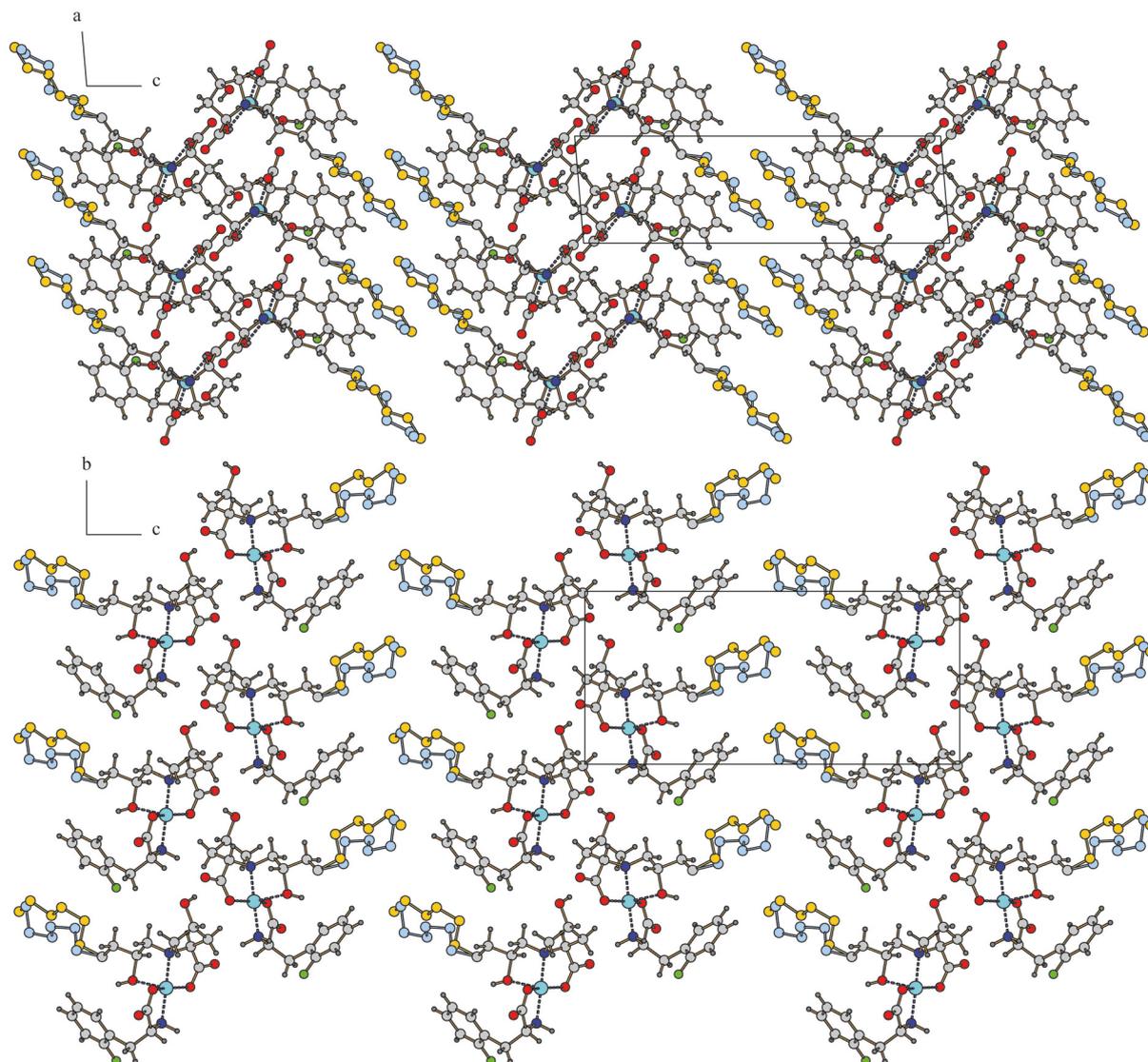


Abbildung 71: Das Packungsmuster von **6** mit eingezeichneter Elementarzelle und Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (oben) bzw. *a*-Achse (unten) (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

Die Pyrrolidinringe der Selektormolekülanionen weisen in den Kristallen der beiden Mischkomplexe die Halbsessel-Konformation auf.

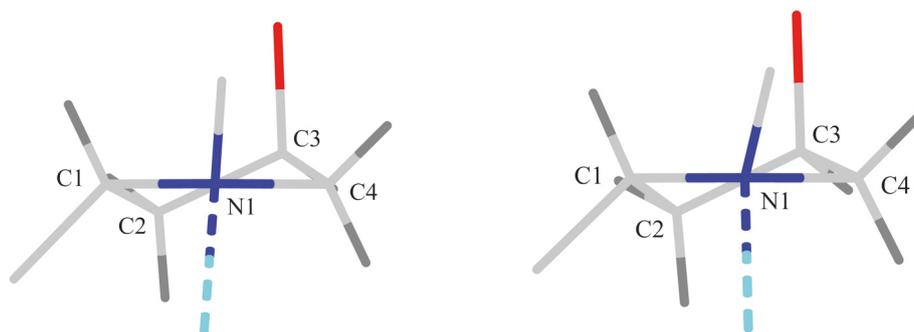


Abbildung 72: Die Halbsessel-Konformationen der Pyrrolidinringe in den Kristallen von **4** (links) und **6** (rechts).

Die Kupferatome werden in den Mischkomplexen von jeweils einem Selektor- und einem Aminosäuremolekülanion koordiniert. Das Selektormolekülanion besitzt die 2'S-Konfiguration und bindet dreizählig an das Kupferatom, während das Aminosäuremolekülanion zweizählig an das Kupferatom koordiniert. Die Koordinationssphäre der Kupferatome kann wie auch bei dem Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex als leicht verzerrte quadratische Pyramide beschrieben werden. Eines der Carboxylat-Sauerstoff- und die Amin-Stickstoffatome der Liganden bilden jeweils mit dem Kupferion die  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ -Grundfläche der Pyramide und die Hydroxy-Sauerstoffatome der 2'S-Selektormolekülanionen besetzen jeweils die apikale Position. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 8 und 9 angegeben. Die Bindungsordnungen der Kupfer-Ligand-Bindungen werden wie zuvor nach dem *bond valence model* von Brown und Altermatt bestimmt ( $\text{BO} = e^{(R_0 - d)/B}$ ).<sup>[118-120]</sup>

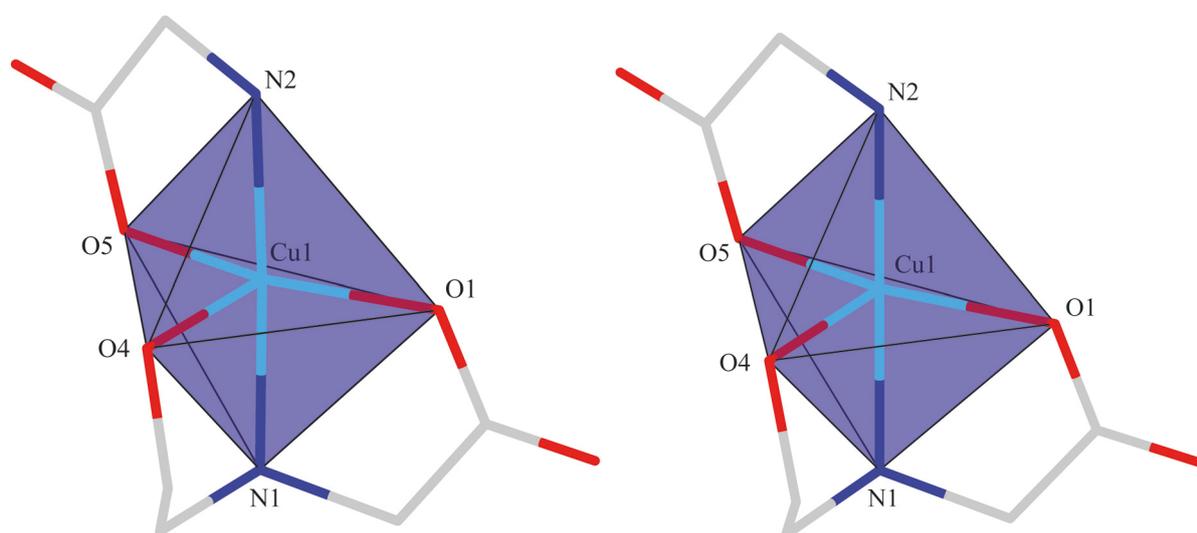


Abbildung 73: Zur Koordinationsgeometrie der Kupferatome von **4** (links) und **6** (rechts).

Tabelle 8: Die Bindungslängen und Bindungsordnungen der Kupfer-Ligand-Bindungen.

D-Phenylalanin-Mischkomplex ( <b>4</b> )			D-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplex ( <b>6</b> )		
M-L	$d(\text{M-L})$ [Å]	BO(M-L)	M-L	$d(\text{M-L})$ [Å]	BO(M-L)
Cu1-N1	1,987(18)	0,48	Cu1-N1	2,00(2)	0,46
Cu1-N2	1,987(17)	0,48	Cu1-N2	2,01(2)	0,45
Cu1-O1	1,940(6)	0,46	Cu1-O1	1,956(12)	0,44
Cu1-O5	1,946(8)	0,46	Cu1-O5	1,941(12)	0,46
Cu1-O4	2,261(7)	0,19	Cu1-O4	2,240(14)	0,21
$\sum \text{BO}(\text{M-L}) = 2,07$			$\sum \text{BO}(\text{M-L}) = 2,02$		

$$R_0(\text{Cu-N}) = 1,713 \text{ Å}, B(\text{Cu-N}) = 0,37; R_0(\text{Cu-O}) = 1,655 \text{ Å}, B(\text{Cu-O}) = 0,37. \text{ [120-121]}$$

Tabelle 9: Ausgewählte Winkel in der Koordinationsumgebung der Kupferatome von **4** und **6**.

D-Phenylalanin-Mischkomplex ( <b>4</b> )		D-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplex ( <b>6</b> )	
L <sub>1</sub> -M-L <sub>2</sub>	$\sphericalangle$ (L <sub>1</sub> -M-L <sub>2</sub> ) [°]	L <sub>1</sub> -M-L <sub>2</sub>	$\sphericalangle$ (L <sub>1</sub> -M-L <sub>2</sub> ) [°]
O1-Cu1-N1	86,3(3)	O1-Cu1-N1	83,6(9)
N1-Cu1-O5	94,6(3)	N1-Cu1-O5	96,0(9)
O5-Cu1-N2	85,5(3)	O5-Cu1-N2	86,1(8)
N2-Cu1-O1	95,0(3)	N2-Cu1-O1	95,4(7)
O1-Cu1-O5	157,9(10) ( $\alpha$ )	O1-Cu1-O5	158,6(5) ( $\alpha$ )
N1-Cu1-N2	176,4(7) ( $\beta$ )	N1-Cu1-N2	176,6(8) ( $\beta$ )
O1-Cu1-O4	99,1(3)	O1-Cu1-O4	101,9(6)
N1-Cu1-O4	83,6(3)	N1-Cu1-O4	83,2(8)
O5-Cu1-O4	102,9(3)	O5-Cu1-O4	99,3(5)
N2-Cu1-O4	92,9(3)	N2-Cu1-O4	93,8(6)

Die Cu-N<sub>Amin</sub>-Bindungen sind wie bei dem Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex geringfügig länger als die Cu-O<sub>Carboxylat</sub>-Bindungen und mit Bindungslängen anderer Bis(amino-säureanion)kupfer(II)-Komplexe<sup>[113, 122-127]</sup> gut vergleichbar. Die Bindung zwischen Kupferatom und dem apikalen Sauerstoffatom der Hydroxygruppe ist jeweils länger als die Bindungen in der jeweiligen CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebene und liegt im normalen Bereich für axiale Cu-O Bindungslängen von 2,2-2,9 Å.<sup>[127-128]</sup> Die Summen der Bindungsordnungen für die Kupfer-Ligand-Bindungen weisen bei den D-Enantiomer-Mischkomplexen im Gegensatz zum Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex keine merklichen Abweichungen von den erwarteten 2,0 auf. Zur Einordnung der Koordinationsgeometrien wird auch hier der Addison- $\tau$ -Parameter verwendet ( $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ ;  $\beta > \alpha$ ).<sup>[130]</sup> Für die Kupferatome von **4** und **6** liegen die Parameter bei  $\tau = 0,31$  (**4**) und  $\tau = 0,30$  (**6**) und zeugen somit von einer stärkeren Verzerrung der quadratisch-pyramidalen Geometrie als im Fall des Bis(selektor)kupfer(II)-Komplexes. Auch bei den D-Enantiomer-Mischkomplexen weicht der Fußpunkt des Lots des apikalen Sauerstoffatoms auf die CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Grundfläche um 0,20 Å (**4**) bzw. 0,10 Å (**6**) von dem des Kupferatoms auf die Grundfläche ab und dokumentiert noch geringere Symmetrie. Die Konformation des Aminosäureanions weist in **4** die beiden Torsionswinkel  $T_1 = 304,0(14)^\circ$  und  $T_2 = 105,4(11)^\circ$  und in **6**  $T_1 = 301(2)^\circ$  und  $T_2 = 110,1(17)^\circ$  auf (siehe Kapitel 3.3.1).

Die Vernetzung der D-Enantiomer-Mischkomplexe erfolgt innerhalb der hydrophilen Bereiche über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Gruppen der aus Aminosäure- und Selektormolekülen generierten Liganden sowie, im Fall des D-Phenylalanin-Mischkomplexes, den Kristallwassermolekülen (Abbildung 74), und erzeugt ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in der *a,b*-Ebene. Die Donor-Akzeptor-Abstände lassen auf mittelstarke bis eher schwache Wechselwirkungen mit elektrostatischem bis dispersivem Charakter schließen (Tabellen 10 und 11).<sup>[114-115]</sup>

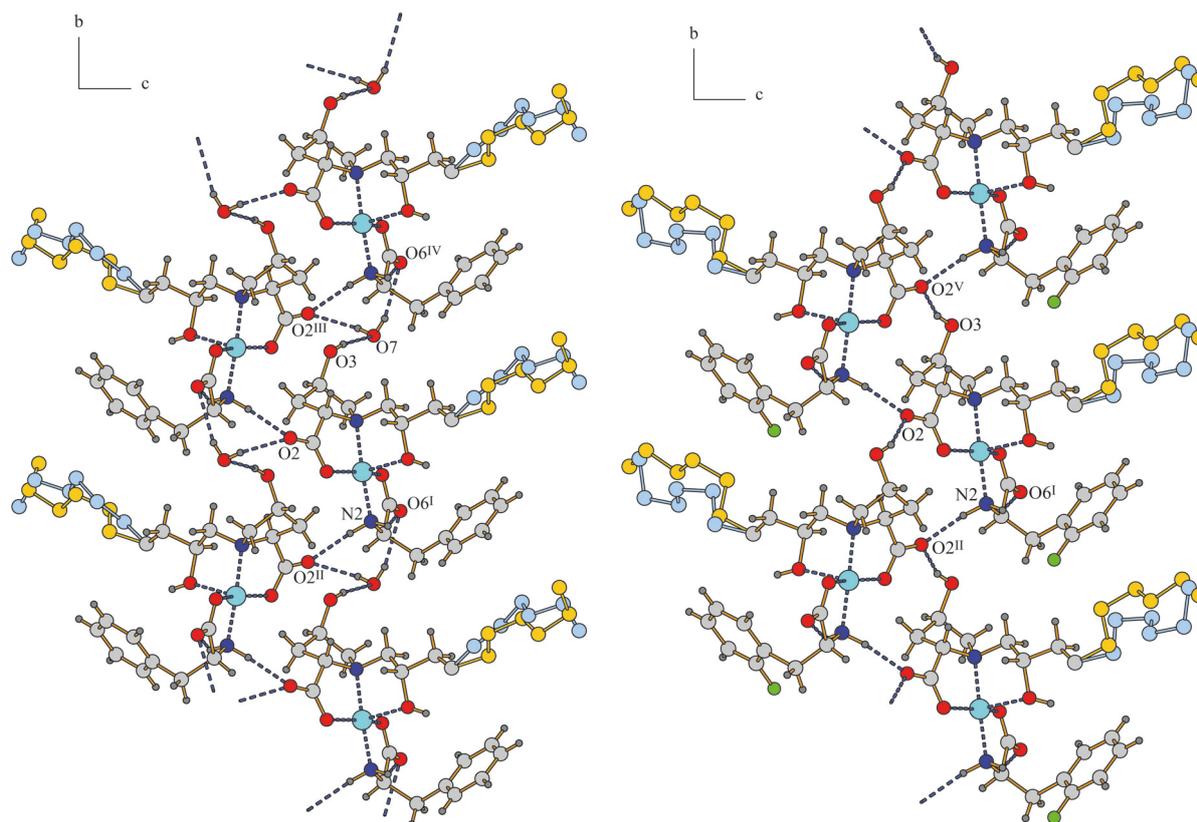


Abbildung 74: Die Vernetzung der hydrophilen Bereiche über Wasserstoffbrückenbindungen (**4** links, **6** rechts); Symmetriecodierung: (I)  $x - 1, y, z$ ; (II)  $-x, y - 0.5, -z$ ; (III)  $-x + 1, y + 0.5, -z$ ; (IV)  $x, y + 1, z$ ; (V)  $-x, y + 0.5, -z$ .

Tabelle 10: Daten des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **4**.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle$ (DHA) [°]
O3-H5...O7	0,82	2,67	3,45	161,7
O7-H39...O6 <sup>IV</sup>	0,83	2,33	3,13	179,4
O7-H40...O2 <sup>III</sup>	0,83	2,28	3,10	163,3
N2-H29...O6 <sup>I</sup>	0,97	2,43	3,23	169,3
N2-H30...O2 <sup>II</sup>	0,97	2,08	3,05	174,5

Symmetriecodierung: (I)  $x - 1, y, z$ ; (II)  $-x, y - 0.5, -z$ ; (III)  $-x + 1, y + 0.5, -z$ ; (IV)  $x, y + 1, z$ .

Tabelle 11: Daten des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **6**.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle$ (DHA) [°]
O3-H5...O2 <sup>V</sup>	0,84	1,82	2,62	158,6
N2-H29...O6 <sup>I</sup>	0,99	2,35	3,19	142,2
N2-H30...O2 <sup>II</sup>	0,99	2,06	3,03	166,8

Symmetriecodierung: (I)  $x - 1, y, z$ ; (II)  $-x, y - 0.5, -z$ ; (V)  $-x, y + 0.5, -z$ .

In dem Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in der  $a,b$ -Ebene von **4** werden translationsymmetrische D-Phenylalanin-Mischkomplexe über  $C_2^2$  (11)-Motive<sup>[116]</sup> in  $b$ -Richtung und  $C_1^1$  (5)-Motive in  $a$ -Richtung miteinander verbunden. Durch die Vernetzung der Kettenmotive werden  $R_6^5$  (30)-Ringmotive gebildet (Abbildung 75).

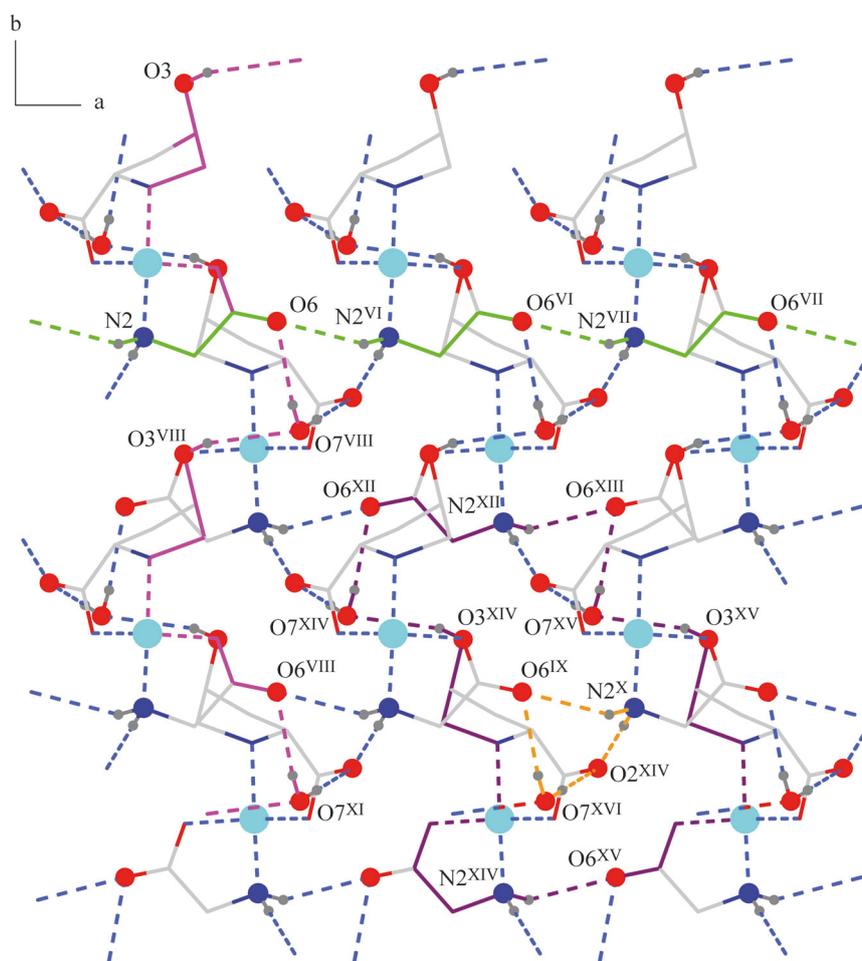


Abbildung 75: Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk von **4** in der  $a,b$ -Ebene, sowie die gebildeten Ketten- und Ringmotive:  $C_1^1$  (5) (grün),  $C_2^2$  (11) (pink),  $R_4^2$  (8) (orange) und  $R_6^5$  (30) (violett). Einige Atome sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgelassen. Symmetriecodierung: (VI)  $x + 1, y, z$ ; (VII)  $x + 2, y, z$ ; (VIII)  $x, y - 1, z$ ; (IX)  $x + 1, y - 1, z$ ; (X)  $x + 2, y - 1, z$ ; (XI)  $x, y - 2, z$ ; (XII)  $-x + 2, y - 0.5, z - 1$ ; (XIII)  $-x + 3, y - 0.5, -z$ ; (XIV)  $-x + 2, y - 1.5, -z$ ; (XV)  $-x + 3, y - 1.5, -z$ ; (XVI)  $x + 1, y - 2, z$ .

In dem Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in der  $a,b$ -Ebene von **6** werden translationsymmetrische D-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplexe über  $C_2^1$  (9) -Motive<sup>[116]</sup> in  $b$ -Richtung und  $C_1^1$  (5) -Motive in  $a$ -Richtung miteinander verknüpft und die Vernetzung der Kettenmotive erzeugt  $R_6^4$  (28) -Ringmotive (Abbildung 76).

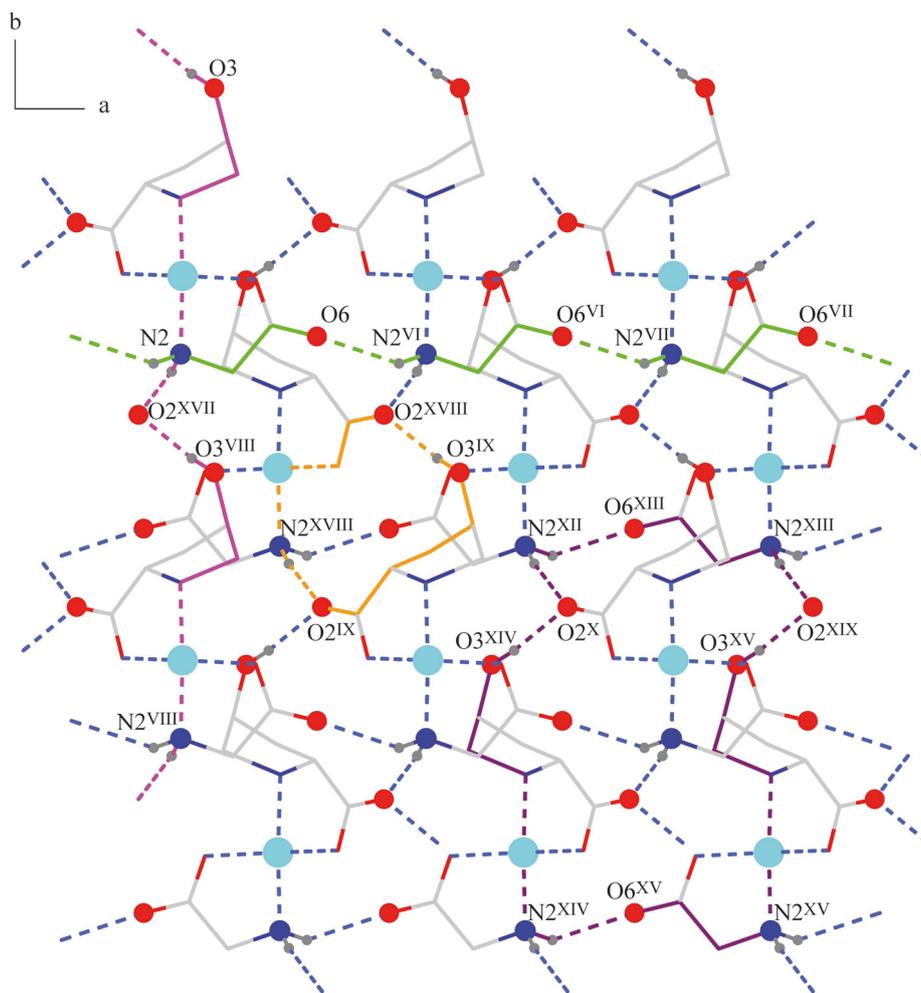


Abbildung 76: Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk von **6** in der  $a,b$ -Ebene, sowie die gebildeten Ketten- und Ringmotive:  $C_1^1$  (5) (grün),  $C_2^1$  (9) (pink),  $R_2^2$  (13) (orange) und  $R_6^4$  (28) (violett). Einige Atome sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgelassen. Symmetriecodierung: (VI)  $x+1, y, z$ ; (VII)  $x+2, y, z$ ; (VIII)  $x, y-1, z$ ; (IX)  $x+1, y-1, z$ ; (X)  $x+2, y-1, z$ ; (XII)  $-x+2, y-0.5, z-1$ ; (XIII)  $-x+3, y-0.5, -z$ ; (XIV)  $-x+2, y-1.5, -z$ ; (XV)  $-x+3, y-1.5, -z$ ; (XVII)  $-x, y-0.5, -z$ ; (XVIII)  $-x+1, y-0.5, -z$ ; (XIX)  $x+3, y-1, z$ .

### Kristallstrukturbestimmungen von L-Enantiomer-Mischkomplexen

Die Mischkomplexe mit den Anionen der L-Enantiomere der beiden Aminosäuren Phenylalanin (**5**) und 2-Fluorphenylalanin (**7**) kristallisieren im trigonalen Kristallsystem im Raumgruppentyp  $P3_121$ . Zwar deuten einige Anzeichen auf eine Verzwilligung der Kristalle

hin, jedoch können bei Annahme des Raumgruppentyps  $P3_1$  und einer Verzwilligung nach dem vom  $\alpha$ -Quarz bekannten Zwillingengesetz mit der Matrix  $1\ 0\ 0\ -1\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1$  keine überzeugenden Verbesserungen der Strukturverfeinerungen erhalten werden, sodass statistische Modelle in dem Raumgruppentyp  $P3_121$  zunächst den Vorzug erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils einen Kupfer(II)-Komplex, sowie ein Wassermolekül (Abbildungen 77 und 78). Die Wahl des enantiomorphen Strukturmodells für die Verfeinerung ist durch die eingesetzten Edukte eindeutig vorgegeben. Abweichungen der erhaltenen Flack-Parameter von null sind unter anderem auf die zuvor erwähnte Zwillingbildung zurückzuführen. Die Strukturösungen gelingen auch hier mit Direkten Methoden und die jeweilige Verfeinerung der aufgefundenen Nichtwasserstoffatompositionen erfolgt zuerst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern. Bei beiden Strukturen ist es aufgrund von Fehlordnung nicht möglich die exakte Lage der Kohlenwasserstoffkette ab dem fünften Kohlenstoffatom zu bestimmen. Zur Beschreibung der Strukturen werden jeweils zwei teilbesetzte Lagen für die fehlgeordneten Teile der Kohlenwasserstoffketten ermittelt, deren Besetzungsfaktoren aufgrund der strukturellen Gegebenheiten auf 0,5 festgesetzt werden.

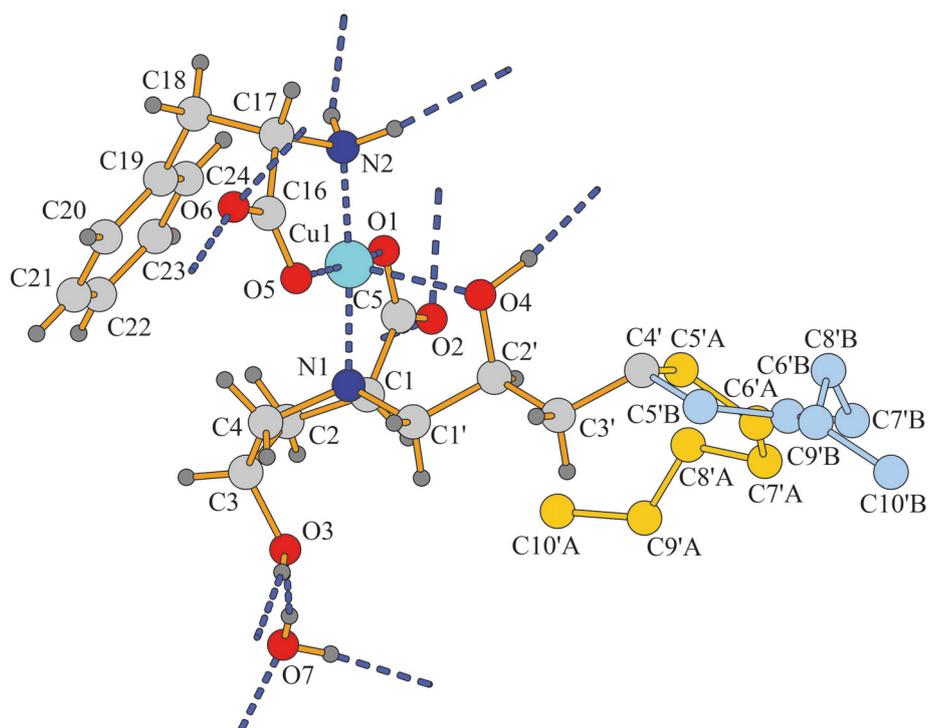


Abbildung 77: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des L-Phenylalanin-Mischkomplexes. Die Atome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt. Die Wasserstoffatome im fehlgeordneten Bereich sind weggelassen (beachte: ' symbolisiert keine Symmetrieoperation).

Für die Kohlenstoffatome der Phenylringe (AFIX 66) und für einen Großteil der Wasserstoffatome werden ideale Positionen berechnet (AFIX 147, AFIX 23, AFIX 13, AFIX 43). Die Verfeinerung der Wasserstoffatomparameter erfolgt anschließend isotrop nach dem sogenannten „Reitermodell“ mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2-1,5 U_{\text{eq}}(\text{C bzw. O})$ . Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle werden zwischen den Sauerstoffatomen und wahrscheinlichen Akzeptoratomen für Wasserstoffbrückenbindungen eingefügt und über *restraints* an die Sauerstoffatom der Wassermoleküle gebunden ( $\text{H}_2\text{O}$ : DFIX O–H = 0,83 Å, DANG H–H = 1,31 Å aus H–O–H = 104,44<sup>[117]</sup>, DFIX H...A).

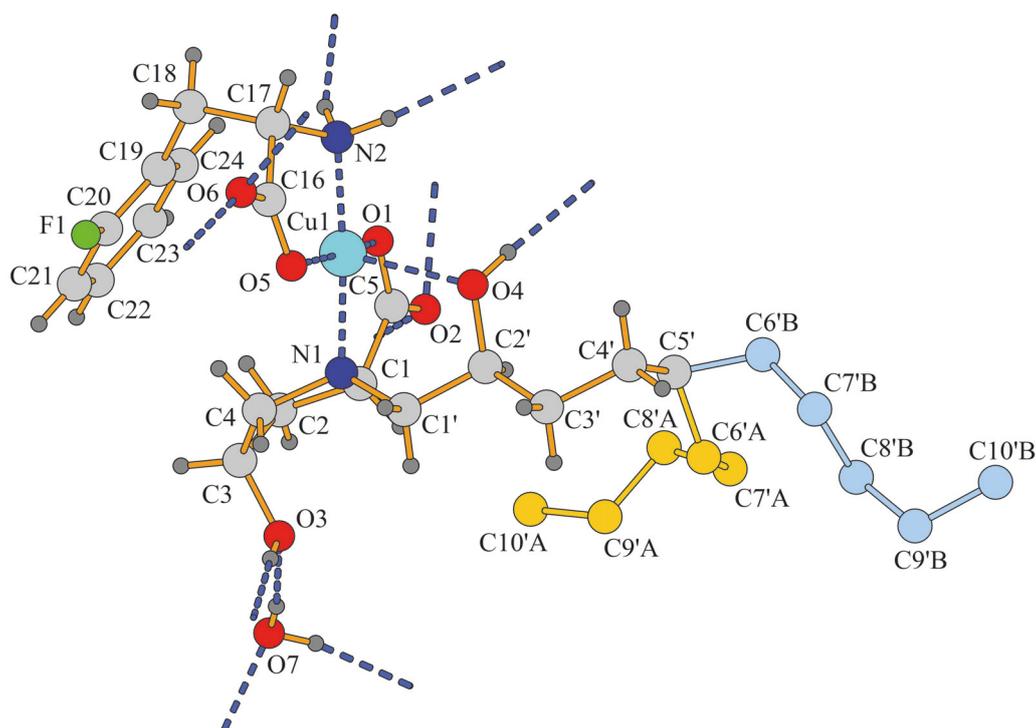


Abbildung 78: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des L-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplexes. Die Atome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt. Die Wasserstoffatome im fehlgeordneten Bereich sind weggelassen.

Die Mischkomplexe der Aminosäuren L-Phenylalanin und L-2-Fluorphenylalanin sind im Kristallverband im Gegensatz zu den entsprechenden D-Enantiomer-Mischkomplexen nicht in schichtartigen Bereichen angeordnet, sondern bilden vielmehr hydrophile hexagonale Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse (Abbildungen 79 und 80). Im Innenraum dieser Kanäle befinden sich hydrophobe Bereiche, die sich aus den aliphatischen Kohlenwasserstoffketten sowie den aromatischen Phenylresten zusammensetzen. Die hydrophilen Kanäle werden wie die hydrophilen Bereiche der zuvor beschriebenen Strukturen durch die Carboxylat- und Hydroxygruppen der Selektormolekülanionen, die Carboxylat- und Amino- gruppen der Aminosäureanionen sowie die Kupferionen und Wassermoleküle geprägt.

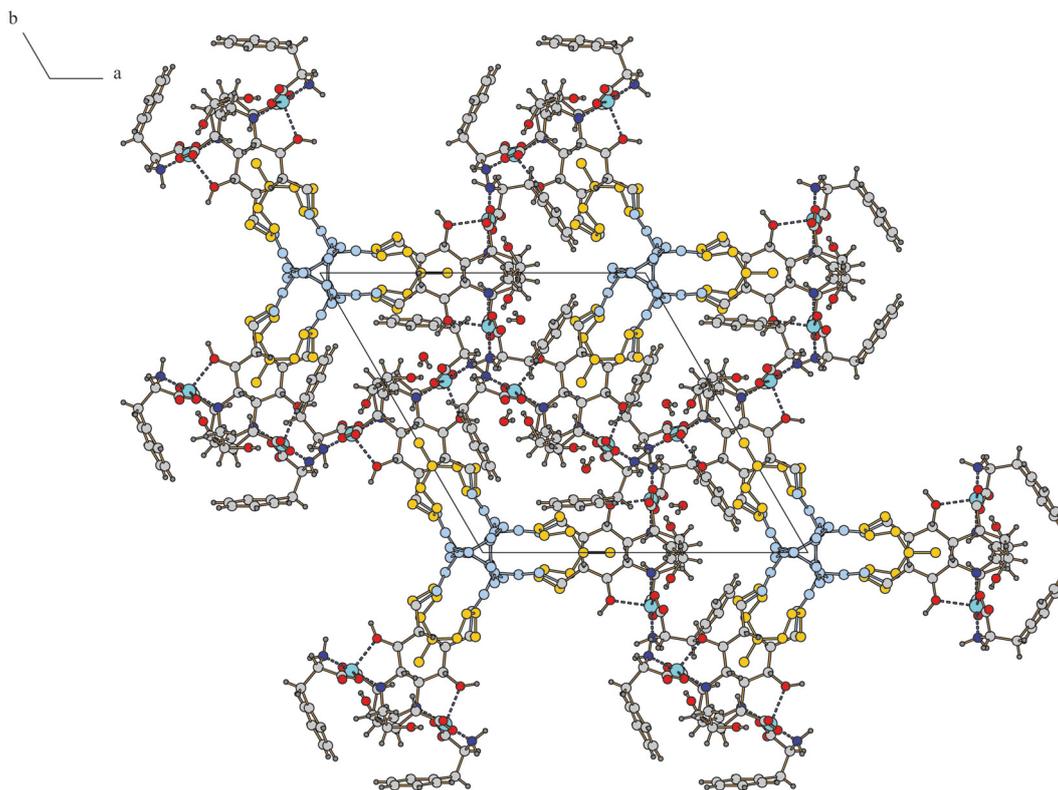


Abbildung 79: Das Packungsmuster von **5** mit eingezeichneter Elementarzelle und Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

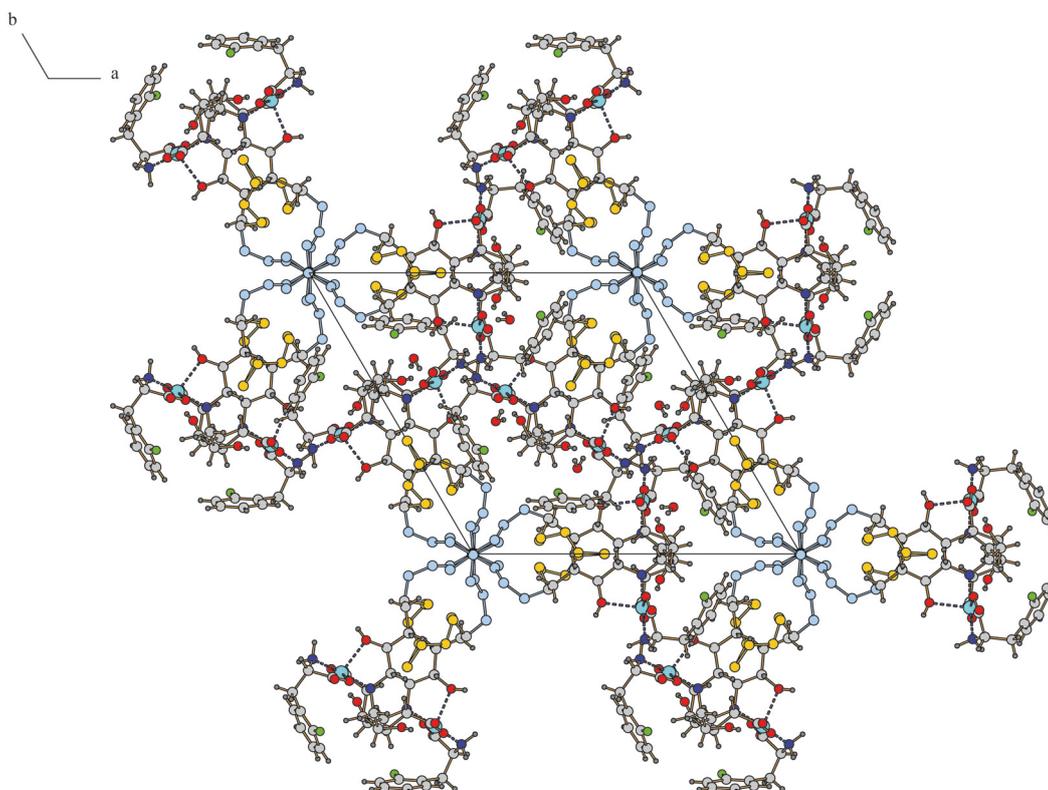


Abbildung 80: Das Packungsmuster von **7** mit eingezeichneter Elementarzelle und Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt).

Die Pyrrolidinringe der Selektormolekülanionen in den Kristallen der L-Enantiomer-Mischkomplexe weisen genau die gleichen Halbsessel-Konformationen auf wie die der D-Enantiomer-Mischkomplexe.

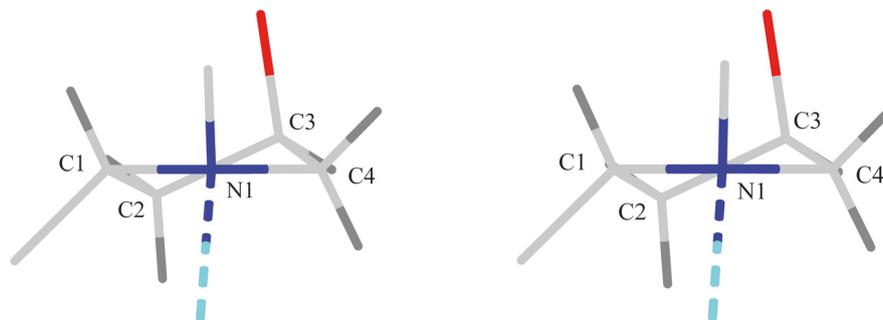


Abbildung 81: Die Halbsessel-Konformationen der Pyrrolidinringe in den Kristallen von **5** (links) und **7** (rechts).

Die Kupferatome in den Mischkomplexen der L-Enantiomere werden wie bei den D-Enantiomeren dreizählig durch das Anion eines 2'S-konfigurierten Selektormoleküls sowie zweizählig durch das Anion der Aminosäure koordiniert. Die Koordinationssphäre der Kupferatome kann auch hier als leicht verzerrte quadratische Pyramide beschrieben werden, wobei eine schwache Wechselwirkung zu dem aromatischen System des Phenylrings die Koordinationengeometrie zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzen würde. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 12 und 13 angegeben ( $BO = e^{(R_0 - d)/B}$ ).<sup>[118-120]</sup>

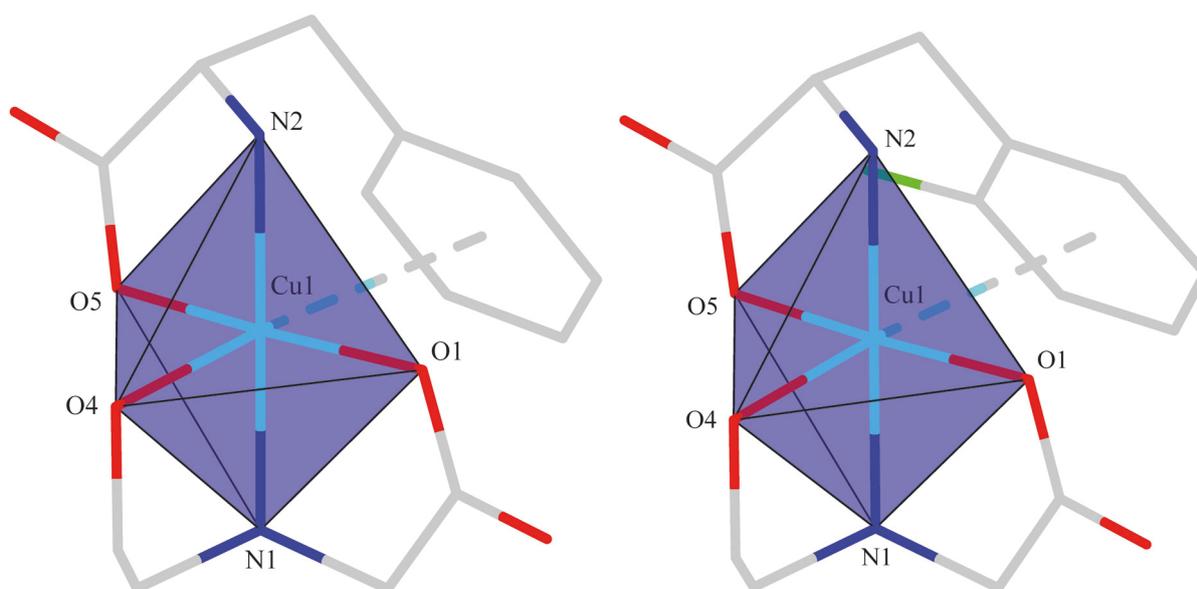


Abbildung 82: Zur Koordinationsgeometrie der Kupferatome von **5** (links) und **7** (rechts).

Tabelle 12: Die Bindungslängen und Bindungsordnungen der Kupfer-Ligand-Bindungen.

L-Phenylalanin-Mischkomplex (5)			L-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplex (7)		
M-L	$d(\text{M-L})$ [Å]	BO(M-L)	M-L	$d(\text{M-L})$ [Å]	BO(M-L)
Cu1-N1	2,030(5)	0,42	Cu1-N1	2,023(6)	0,43
Cu1-N2	1,971(5)	0,50	Cu1-N2	1,975(6)	0,49
Cu1-O1	1,915(5)	0,50	Cu1-O1	1,926(6)	0,48
Cu1-O5	1,931(5)	0,48	Cu1-O5	1,946(5)	0,46
Cu1-O4	2,321(5)	0,17	Cu1-O4	2,326(7)	0,16
$\sum \text{BO(M-L)} = 2,07$			$\sum \text{BO(M-L)} = 2,02$		

$R_0(\text{Cu-N}) = 1,713 \text{ \AA}$ ,  $B(\text{Cu-N}) = 0,37$ ;  $R_0(\text{Cu-O}) = 1,655 \text{ \AA}$ ,  $B(\text{Cu-O}) = 0,37$ .<sup>[120-121]</sup>

Tabelle 13: Ausgewählte Winkel in der Koordinationsumgebung der Kupferatome von 5 und 7.

L-Phenylalanin-Mischkomplex (5)		L-2-Fluorphenylalanin-Mischkomplex (7)	
$L_1\text{-M-L}_2$	$\sphericalangle(L_1\text{-M-L}_2)$ [°]	$L_1\text{-M-L}_2$	$\sphericalangle(L_1\text{-M-L}_2)$ [°]
O1-Cu1-N1	85,8(2)	O1-Cu1-N1	85,9(2)
N1-Cu1-O5	93,1(2)	N1-Cu1-O5	93,3(2)
O5-Cu1-N2	84,2(2)	O5-Cu1-N2	84,4(2)
N2-Cu1-O1	96,4(2)	N2-Cu1-O1	95,9(2)
O1-Cu1-O5	170,7(2) ( $\alpha$ )	O1-Cu1-O5	171,4(3) ( $\alpha$ )
N1-Cu1-N2	176,4(2) ( $\beta$ )	N1-Cu1-N2	176,4(3) ( $\beta$ )
O1-Cu1-O4	93,6(2)	O1-Cu1-O4	93,0(3)
N1-Cu1-O4	81,8(2)	N1-Cu1-O4	81,4(3)
O5-Cu1-O4	95,5(2)	O5-Cu1-O4	95,3(3)
N2-Cu1-O4	100,9(2)	N2-Cu1-O4	101,5(3)
O4-Cu1-C <sub>g</sub>	174	O4-Cu1-C <sub>g</sub>	174
O1-Cu1-C <sub>g</sub>	89	O1-Cu1-C <sub>g</sub>	89
N1-Cu1-C <sub>g</sub>	93	N1-Cu1-C <sub>g</sub>	93
O5-Cu1-C <sub>g</sub>	82	O5-Cu1-C <sub>g</sub>	83
N2-Cu1-C <sub>g</sub>	84	N2-Cu1-C <sub>g</sub>	84

Die Koordinationsumgebungen der Kupferzentren der L-Enantiomer-Mischkomplexe weisen Bindungslängen und Bindungsordnungssummen auf, die denen der D-Enantiomer-Mischkomplexe sehr ähnlich sind. Die Addison- $\tau$ -Parameter ( $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ ;  $\beta > \alpha$ ) liegen für die Kupferatome von **5** und **7** bei  $\tau = 0,10$  (**5**) und  $\tau = 0,08$  (**7**). Der Fußpunkt des Lots des apikalen Sauerstoffatoms auf die  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ -Grundfläche weicht um  $0,38 \text{ \AA}$  (**5**) bzw.  $0,39 \text{ \AA}$  (**7**) von dem des Kupferatoms auf die Grundfläche ab. Die Konformation des Aminosäureanions weist in **5** die beiden Torsionswinkel  $T_1 = 59,5(8)^\circ$  und  $T_2 = 94,7(7)^\circ$  und in **7**  $T_1 = 54,9(11)^\circ$  und  $T_2 = 95,7(9)^\circ$  auf (siehe Kapitel 3.3.1). Die Abstände zwischen Kupferatom und Schwerpunkt des Arenrings liegen mit  $3,75\text{-}3,77 \text{ \AA}$  im Bereich vergleichbarer Kupfer-Aren-Wechselwirkungen.<sup>[89, 131-134]</sup> Die kürzesten Abstände zwischen Kupferatom und Arenring liegen bei  $3,35\text{-}3,38 \text{ \AA}$  (Cu1–C19). Aufgrund der starren kovalenten Bindung des Arenrings zum restlichen Teil des Aminosäureanions ist dieser jeweils um ca.  $35^\circ$  zu der  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ -Grundfläche verkippt. Ähnliche Anordnungen werden allerdings auch bei Rechnungen zu Kupferkomplexen mit nicht kovalent verknüpften „freien“ Aromaten beobachtet.<sup>[89]</sup> Durch diese Verkipfung der Aromatenebene liegt der Fußpunkt des Lots vom Kupferatom deutlich außerhalb des Arenrings, sodass eine vergleichsweise große *ring slippage* (Tabelle 14) vorliegt und sich keine verlässliche Aussage über die Haptizität treffen lässt.

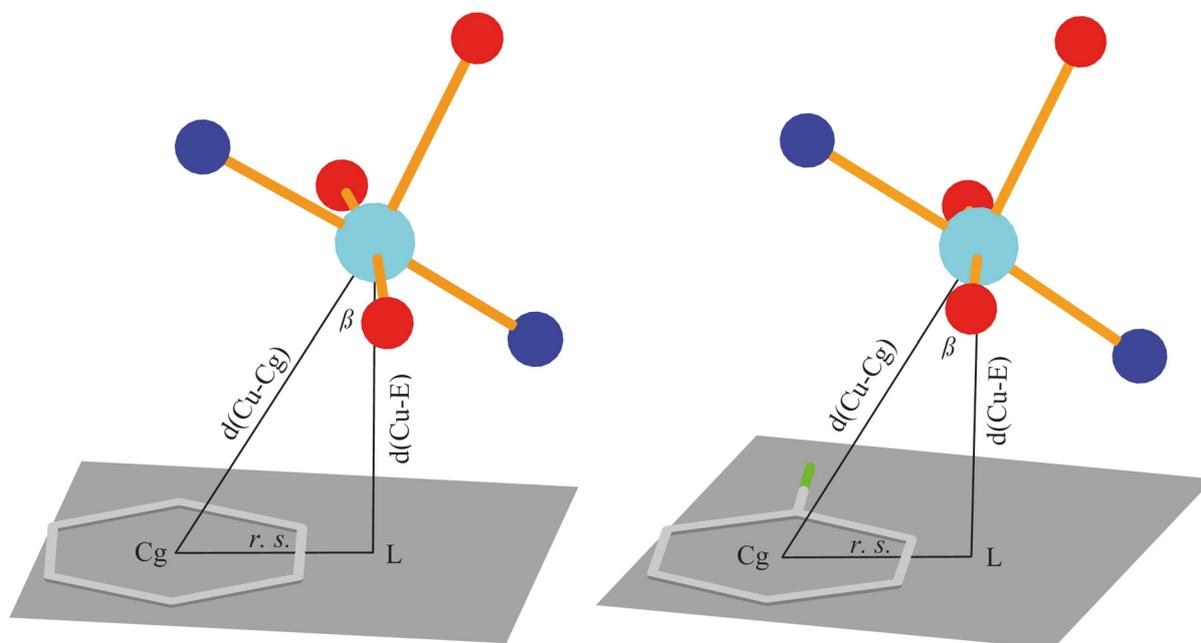


Abbildung 83: Die Orientierung des Phenylrings zum Kupferzentrum (**5** links; **7** rechts).

Tabelle 14: Die Parameter zur Beschreibung der Kupfer-Aren-Wechselwirkungen.

	L-Phenylalanin- Mischkomplex (5)	L-2-Fluorphenylalanin- Mischkomplex (7)
$d(\text{Cu}-\text{C}_g)$ [Å]	3,767	3,756
$d(\text{Cu}-\text{E}_A)$ [Å]	3,228(7)	3,237(10)
$r. s.$ [Å]	1,942	1,905
$\beta$ [°]	31,0	30,5
$\angle(\text{E}_A-\text{E}_{\text{Cu}})$ [°]	34,8	34,8

Bei den Mischkomplexen der L-Enantiomere erfolgt wie bei den D-Enantiomer-Mischkomplexen eine Vernetzung innerhalb der hydrophilen Bereiche über Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 84). Jedoch wird dadurch im Fall der L-Enantiomere kein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in einer Ebene erzeugt, sondern eine Art hydrophiler dreidimensionaler Kanäle. Aufgrund dessen wird in diesen Fällen auf eine Zuordnung von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven verzichtet.

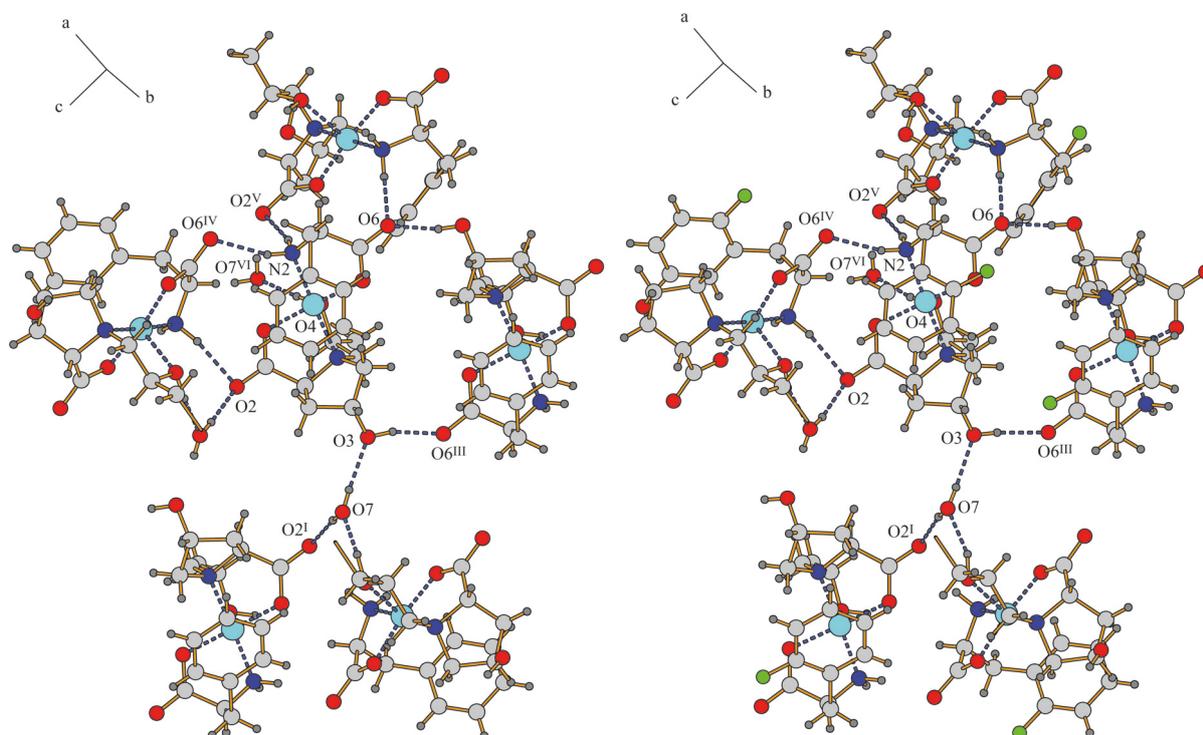


Abbildung 84: Die Vernetzung der hydrophilen Bereiche über Wasserstoffbrückenbindungen (5 links, 7 rechts); Symmetriecodierung: (I)  $y, x, -z + 1$ ; (II)  $-x + 2, -x + y + 1, -z + 1/3$ ; (III)  $y, x, -z$ ; (IV)  $-y + 1, x - y, z + 1/3$ ; (V)  $-x + y + 1, -x + 1, z - 1/3$ ; (VI)  $x - y + 1, -y + 1, -z + 2/3$ .

Die Donor-Akzeptor-Abstände (Tabellen 15 und 16) lassen auf mittelstarke Wechselwirkungen mit hauptsächlich elektrostatischem Charakter schließen.<sup>[114-115]</sup>

Tabelle 15: Daten des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **5**.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(DHA) [°]
O3-H5...O6 <sup>III</sup>	0,90	1,76	2,62	162,1
O4-H11...O7 <sup>VI</sup>	1,05	1,65	2,70	171,7
O7-H39...O2 <sup>I</sup>	0,83	1,87	2,70	171,2
O7-H40...O3	0,83	1,95	2,77	170,4
N2-H29...O2 <sup>V</sup>	0,97	2,11	3,05	163,6
N2-H30...O6 <sup>IV</sup>	0,97	2,06	2,97	154,6

Symmetriecodierung: (I)  $y, x, -z + 1$ ; (II)  $-x + 2, -x + y + 1, -z + 1/3$ ; (III)  $y, x, -z$ ; (IV)  $-y + 1, x - y, z + 1/3$ ; (V)  $-x + y + 1, -x + 1, z - 1/3$ ; (VI)  $x - y + 1, -y + 1, -z + 2/3$ .

Tabelle 16: Daten des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **7**.

D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(DHA) [°]
O3-H5...O6 <sup>III</sup>	0,82	1,79	2,61	174,4
O4-H11...O7 <sup>VI</sup>	0,94	1,83	2,73	159,7
O7-H38...O3	0,83	1,95	2,78	171,4
O7-H39...O2 <sup>I</sup>	0,83	1,89	2,70	167,0
N2-H29...O2 <sup>V</sup>	0,97	2,08	3,03	164,5
N2-H30...O6 <sup>IV</sup>	0,97	2,01	2,93	156,5

Symmetriecodierung: (I)  $y, x, -z + 1$ ; (II)  $-x + 2, -x + y + 1, -z + 1/3$ ; (III)  $y, x, -z$ ; (IV)  $-y + 1, x - y, z + 1/3$ ; (V)  $-x + y + 1, -x + 1, z - 1/3$ ; (VI)  $x - y + 1, -y + 1, -z + 2/3$ .

### 3.3 Computerchemische Untersuchungen

Bei computerchemischen Untersuchungen ist die Wahl eines geeigneten Theorieniveaus von großer Bedeutung. Sousa *et al.* haben mehrere Dichtefunktionale sowie Basissätze auf ihre Tauglichkeit bei der Berechnung von Kupferkomplexen und deren geometrischen Parametern hin untersucht.<sup>[135]</sup> Da standardmäßige Dichtefunktionale jedoch Probleme mit der genauen Erfassung von weitreichenden sekundären Wechselwirkungen haben, gibt es einige Dichtefunktionale, die bestimmte Korrekturterme enthalten und so beispielsweise genauere Energien für elektrostatische Wechselwirkungen (Coulomb) und Dispersionswechselwirkungen (Van-der-Waals) liefern.<sup>[136-140]</sup> Von der Verwendung zu diffuser Basissätze wird bei der Berechnung von Dispersionswechselwirkungen mittels DFT abgeraten, da diese den Rechenaufwand erhöhen und bei DFT-Rechnungen, im Gegensatz zu korrelierten Rechnungen auf MP2-Niveau, nicht zwingend die Beschreibung der schwachen Wechselwirkungen verbessern. Außerdem weisen alle standardmäßigen Dichtefunktionale große Fehler für das weit vom Kern entfernte Austausch-Korrelations-Potential auf, wo die diffusen Funktionen ihre größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen.<sup>[141]</sup> Um den Rechenaufwand weiter zu minimieren, können sogenannte „*density-fitting*“ Basissätze verwendet werden, die zu keinem signifikanten Genauigkeitsverlust führen.<sup>[141-142]</sup> Bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien molekularer Komplexe ist der bedeutendste Fehler der Basissatzsuperpositionsfehler (*basis set superposition error*, BSSE).<sup>[143]</sup> Dieser Fehler wurde erstmals bei Berechnungen von attraktiven Wechselwirkungen zwischen zwei Heliumatomen im Grundzustand entdeckt.<sup>[144]</sup> Schon lange ist bekannt, dass der BSSE in *ab initio* Rechnungen aufgrund von endlichen Basissätzen zu überbewerteten Bindungsbeiträgen führt und dass eine Korrektur dessen notwendig ist, um intermolekulare Wechselwirkungen richtig beschreiben zu können.<sup>[145]</sup> Überwiegend werden diese Fehler in Arbeiten zu schwachen Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen diskutiert, wo der Fehler so groß sein kann, dass er die wahre Wechselwirkung komplett überdeckt.<sup>[146]</sup> Es gibt verschiedene Möglichkeiten mit dem BSSE umzugehen. Einerseits kann die Basissatzqualität erhöht werden, sodass der BSSE verschwindend gering wird, andererseits kann der Einfluss des BSSE anhand verschiedener Methoden korrigiert werden. Die einfachste und am meisten verbreitete Methode ist die *counterpoise*-Korrektur (siehe Kapitel 3.3.3).<sup>[147-148]</sup> Die nach dieser Methode durchgeführten BSSE-korrigierten Rechnungen liefern mit geringerer Basissatzqualität vergleichbare Ergebnisse zu unkorrigierten Rechnungen mit deutlich höherer Basissatzqualität.<sup>[145]</sup> Das Problem des intermolekularen BSSE ist in der Literatur

ausführlich beschrieben, jedoch gibt es nur wenige Arbeiten zu dem intramolekularen BSSE. Während der intermolekulare BSSE immer in Bezug auf getrennte Atome oder molekulare Spezies (Fragmente) betrachtet wird, ist dies bei der Untersuchung von intramolekularen Wechselwirkungen in der Regel nicht möglich. Der intramolekulare BSSE kann hingegen nach der von Jensen<sup>[149]</sup> empfohlenen Methode bestimmt werden.<sup>[146]</sup> In dieser Arbeit werden die zu untersuchenden Mischkomplexe für die *counterpoise*-Rechnungen in zwei Fragmente (Aminosäureanion-Fragment und Kupfer-Selektor-Fragment) aufgeteilt und die zwischen den Fragmenten herrschenden Wechselwirkungen somit als intermolekulare Wechselwirkungen betrachtet. Im Rahmen der Dissertation von Herrn L. Langner<sup>[113]</sup> wurden bereits im Vorfeld dieser Arbeit computerchemische Untersuchungen an den betrachteten Selektor-Aminosäure-Mischkomplexen auf B3LYP<sup>[150-151]</sup>/LanL2DZ<sup>[152-155]</sup>-Niveau durchgeführt. Da die erhaltenen Potentialflächen (*potential energy surface*, PES) sowie die Minimumkonformationen der Mischkomplexe jedoch teilweise nicht mit den in dieser Arbeit aus Kristallstrukturanalysen erhaltenen Erkenntnissen in Übereinstimmung zu bringen sind, werden die computerchemischen Untersuchungen auf Basis eines leicht modifizierten Theorieniveaus (CAM-B3LYP<sup>[136, 150-151]</sup>/LanL2DZ) und mit den aus Kristallstrukturen gewonnenen Geometrien wiederholt.

### 3.3.1 Erzeugung von Potentialflächen und anschließende Minimumkonformationensuche

Durch die in Kapitel 3.2 beschriebenen Kristallstrukturen der Selektor-Aminosäure-Mischkomplexe wird eine computerchemische Untersuchung dieser Komplexe mit strukturell abgesicherten Startgeometrien ermöglicht, die eine Beurteilung der Retentionsreihenfolge, sowie der chiralen Selektivität zulässt. Die aus den Kristallstrukturen erhaltenen Startgeometrien enthalten wichtige Informationen, sowohl über die Bindungslängen der koordinativen Bindungen zwischen dem Kupferatom und den Ligand-Donorzentren, als auch ihre geometrische Anordnung und die daraus resultierenden Bindungswinkel. Desweiteren liefern sie Erkenntnisse über die Konformation des Pyrrolidinrings, sowie die Konfiguration der Chiralitätszentren an der Seitenkette und am Stickstoffatom. Bei der Seitenkette des Selektoranions wird stets von einer *all-transoiden* Konformation ausgegangen, wie sie in der Kristallstruktur von **2** vorliegt. Da die Konformation der Aminosäureanionen im Vergleich zu der relativ starren Koordination des Kupferatoms eher flexibel ist und aufgrund von möglichen sekundären Wechselwirkungen nicht zwingend der Konformation der unkoor-

dinierten Aminosäuren entspricht, werden zunächst zwei Torsionswinkel definiert<sup>[113]</sup> (Abbildung 85), deren Variation die Flexibilität der Aminosäureanionen simulieren soll.

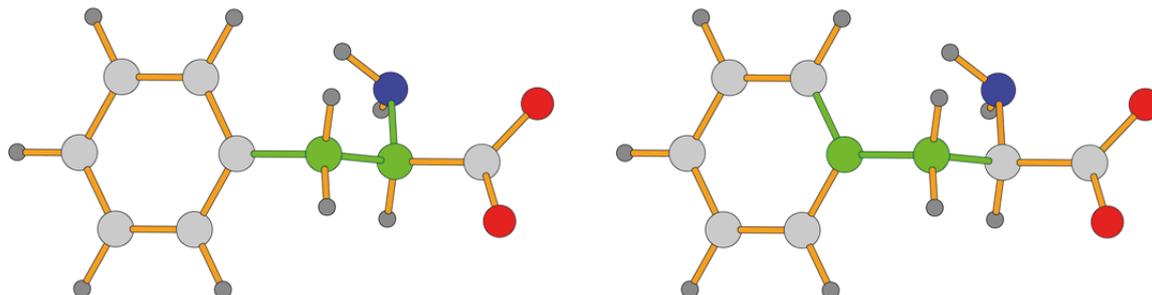


Abbildung 85: Die beiden in grün dargestellten Torsionswinkel  $T_1$  (links) und  $T_2$  (rechts) am Beispiel des D-Phenylalaninato-Anions.

In Startgeometrien für *single point energy*-Rechnungen, mit dem CAM-B3LYP Dichtefunktional und dem LanL2DZ Basissatz, werden dazu die beiden Torsionswinkel von 0 bis 360° in 10°-Schritten variiert. Bei Mischkomplexen mit Enantiomeren des Phenylalanins genügt es aufgrund der C<sub>2</sub>-Symmetrie des Phenylrings den Torsionswinkel  $T_2$  bis 180° zu drehen. Durch die Auftragung der relativen Energien gegen die Werte der beiden zuvor definierten Torsionswinkel, werden sogenannte Potentialflächen erhalten. In den folgenden Abbildungen 69-72 sind die Potentialflächen für die Mischkomplexe der in dieser Arbeit verwendeten Substrataminosäuren D-/L-Phenylalanin und D-/L-2-Fluorphenylalanin dargestellt. Um die Diagramme übersichtlicher zu gestalten, werden relative Energien über 100 kJ/mol nicht dargestellt.

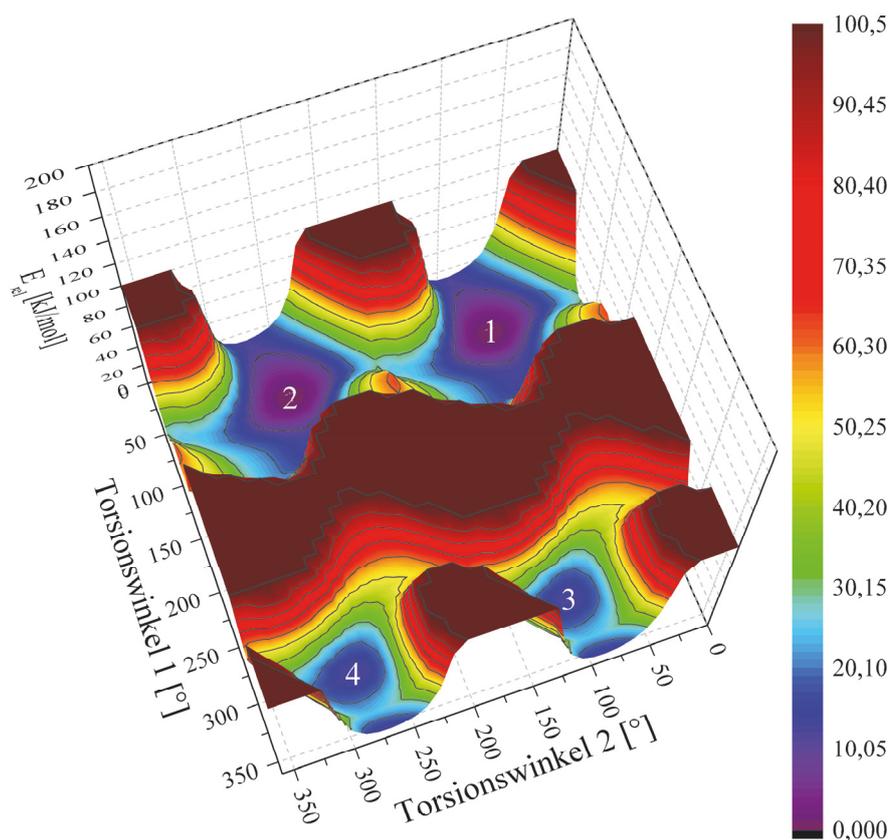


Abbildung 86: Die Potentialfläche des Mischkomplexes mit dem Anion der Substrataminosäure D-Phenylalanin.

Die Potentialfläche für den Mischkomplex mit dem Anion der Substrataminosäure D-Phenylalanin (Abbildung 86) zeigt insgesamt vier lokale Minima (Tabelle 17) und eine gute Übereinstimmung mit der Potentialfläche von L. Langner.<sup>[113]</sup> Aufgrund der Symmetrie des Phenylrings sind je zwei Minimumkonformationen identisch und das globale Minimum liegt bei einer Torsionswinkelkombination von  $T_1 = 50^\circ$  und  $T_2 = 70^\circ$  bzw.  $250^\circ$ .

Tabelle 17: Die gefundenen lokalen Minima der Potentialfläche des Mischkomplexes mit D-Phenylalanin (Abbildung 86).

Minimum	$T_1$ [°]	$T_2$ [°]	$E_{\text{abs}}$ [hartree]	$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]
1	50	70	-1693,0550	0
2	50	250	-1693,0550	0
3	310	100	-1693,0506	11,5257
4	310	280	-1693,0506	11,5257

Die Konformation des im Kristall des Mischkomplexes enthaltenen koordinierten Aminosäureanions (Kapitel 3.2.3) liegt mit den Torsionswinkeln  $T_1 = 305^\circ$  und  $T_2 = 106^\circ$  im Bereich eines lokalen Minimums (Minimum 3). Die zu den Minima gehörenden geometrieoptimierten Komplexgeometrien des Mischkomplexes mit D-Phenylalanin sind in dem folgenden Unterkapitel (3.3.2) dargestellt.

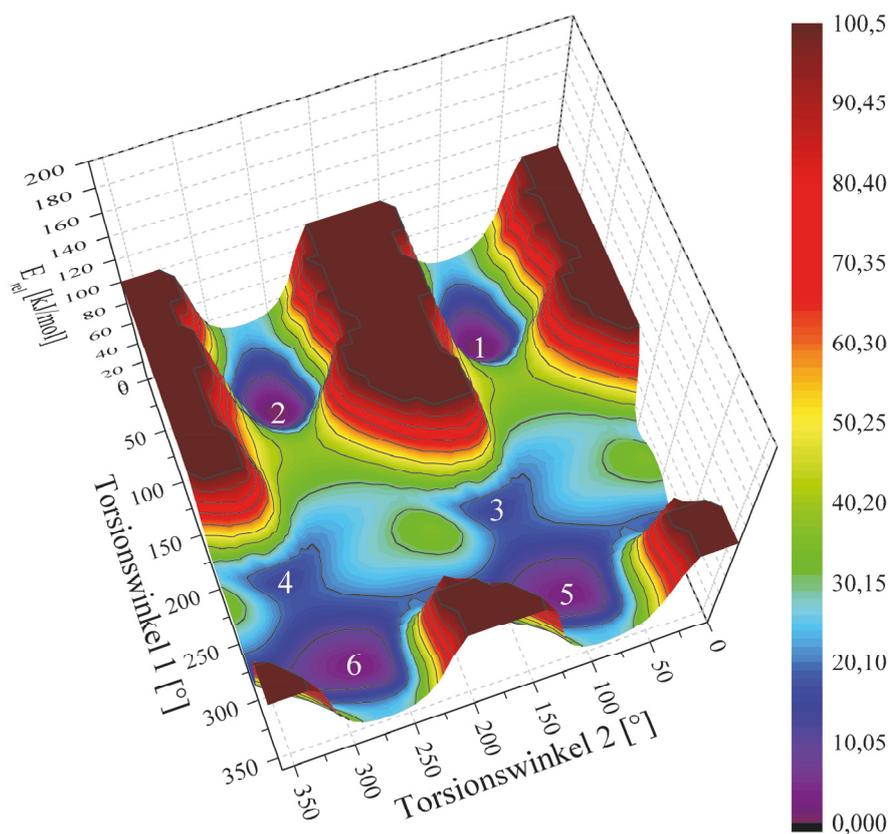


Abbildung 87: Die Potentialfläche des Mischkomplexes mit dem Anion der Substrataminosäure L-Phenylalanin.

Auf der Potentialfläche für den Mischkomplex mit dem Anion der Substrataminosäure L-Phenylalanin (Abbildung 87) sind sechs lokale Minima zu sehen (Tabelle 18). Auch hier sind aufgrund der Symmetrie des Phenylrings jeweils zwei Minimumkonformationen gleichartig, sodass drei unabhängige Minimumkonformationen gefunden werden. Das globale Minimum liegt bei den Torsionswinkeln  $T_1 = 70^\circ$  und  $T_2 = 90^\circ$  bzw.  $270^\circ$ . Zwischen dem energetisch höher liegenden lokalen Minimum (Minimum 3) und dem benachbarten energetisch günstigeren lokalen Minimum (Minimum 5), existiert nur eine geringe Energiebarriere von ca. 2,6 (+15,2) kJ/mol. Im Folgenden werden deshalb ausschließlich die beiden energetisch günstigeren Minimumkonformationen betrachtet.

Tabelle 18: Die gefundenen lokalen Minima der Potentialfläche des Mischkomplexes mit L-Phenylalanin (Abbildung 87).

Minimum	T <sub>1</sub> [°]	T <sub>2</sub> [°]	E <sub>abs</sub> [hartree]	E <sub>rel</sub> [kJ/mol]
1	70	90	-1692,9687	0
2	70	270	-1692,9687	0
3	220	130	-1692,9629	15,2069
4	220	310	-1692,9629	15,2069
5	300	100	-1692,9676	2,7920
6	300	280	-1692,9676	2,7920

Die Kristallstruktur des Mischkomplexes mit L-Phenylalanin (Kapitel 3.2.3) beinhaltet eine Konformation des Aminosäureanions, die mit den Torsionswinkeln T<sub>1</sub> = 60° und T<sub>2</sub> = 95° im Bereich des globalen Minimums liegt. Die geometrieoptimierten Komplexgeometrien für die beiden energetisch günstigsten Minimumkonformationen des Mischkomplexes mit L-Phenylalanin sind ebenfalls in dem folgenden Unterkapitel (3.3.2) dargestellt. Bei den computerchemischen Untersuchungen zu diesem Mischkomplex wird der größte Unterschied zu den Untersuchungen von L. Langner<sup>[113]</sup> deutlich, da die von ihm erhaltene Potentialfläche (Abbildung 88) im Bereich des gefundenen globalen Minimums kein Minimum aufweist.

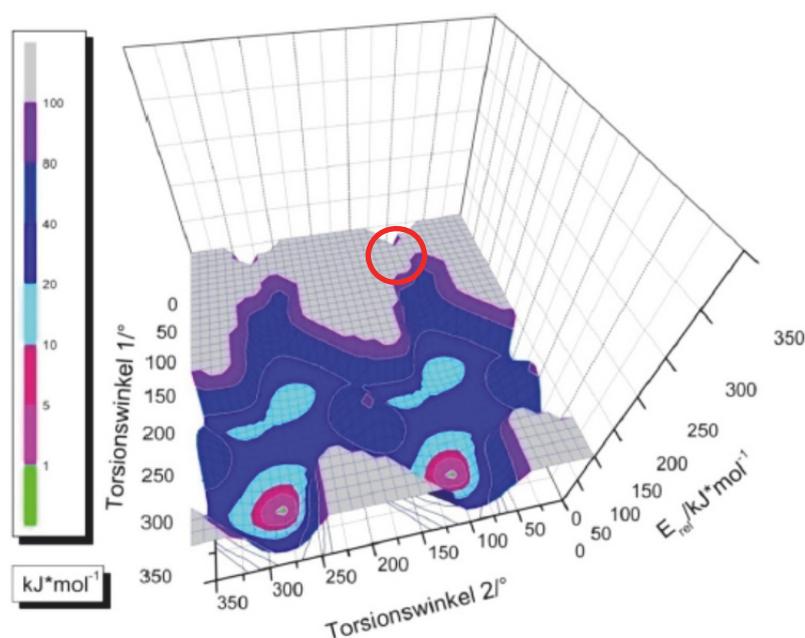


Abbildung 88: Die Potentialfläche des Mischkomplexes mit dem Anion der Substrataminosäure L-Phenylalanin von L. Langner.<sup>[113]</sup>

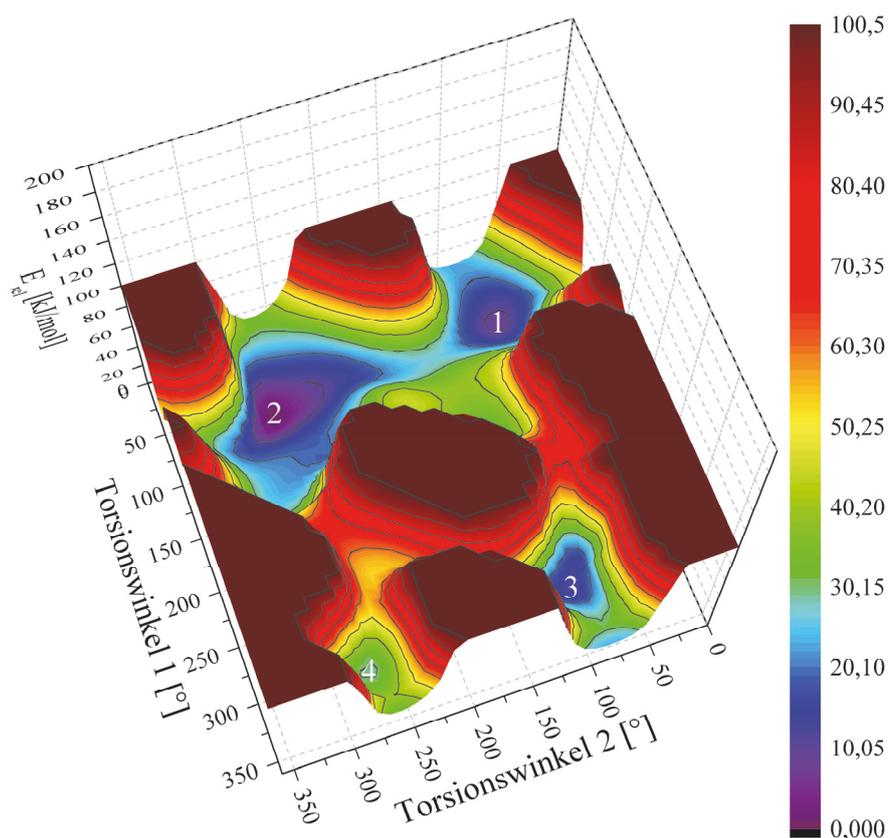


Abbildung 89: Die Potentialfläche des Mischkomplexes mit dem Anion der Substrataminosäure D-2-Fluorphenylalanin.

Die Potentialfläche des Mischkomplexes mit D-2-Fluorphenylalanin weist vier lokale Minima auf (Tabelle 19) und stimmt gut mit der Potentialfläche von L. Langner<sup>[113]</sup> überein. Da der an 2-Position substituierte Phenylrest der Substrataminosäure 2-Fluorphenylalanin im Gegensatz zum Phenylalanin keine C<sub>2</sub>-Symmetrie besitzt, sind die vier auffindbaren Minima alle unabhängig voneinander. Das globale Minimum liegt bei den Torsionswinkeln  $T_1 = 70^\circ$  und  $T_2 = 270^\circ$ . Neben zwei weiteren lokalen Minima existiert ein drittes lokales Minimum, das im Vergleich zu den anderen Minima eine höhere Energie aufweist (Minimum 4).

Tabelle 19: Die gefundenen lokalen Minima der Potentialfläche des Mischkomplexes mit D-2-Fluorphenylalanin (Abbildung 89).

Minimum	$T_1$ [°]	$T_2$ [°]	$E_{\text{abs}}$ [hartree]	$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]
1	50	60	-1792,1442	8,6586
2	70	270	-1792,1475	0
3	300	100	-1792,1431	11,6486
4	320	270	-1792,1365	28,8234

Ein Vergleich mit der Potentialfläche des Mischkomplexes mit D-Phenylalanin zeigt, dass durch die Substitution des Wasserstoffatoms an der 2-Position des Phenylrests durch ein Fluoratom vor allem der Bereich, in dem beide Torsionswinkel hohe Werte annehmen, energetisch angehoben wird. In der Kristallstruktur des Mischkomplexes mit D-2-Fluorphenylalanin (Kapitel 3.2.3) findet man für das Aminosäureanion eine Konformation mit den Torsionswinkeln  $T_1 = 301^\circ$  und  $T_2 = 110^\circ$ , die somit im Bereich eines der berechneten lokalen Minima liegt (Minimum 3). Die geometrieoptimierten Komplexgeometrien sind für die vier aufgefundenen Minimumkonformationen des Mischkomplexes mit D-2-Fluorphenylalanin in dem folgenden Unterkapitel (3.3.2) dargestellt.

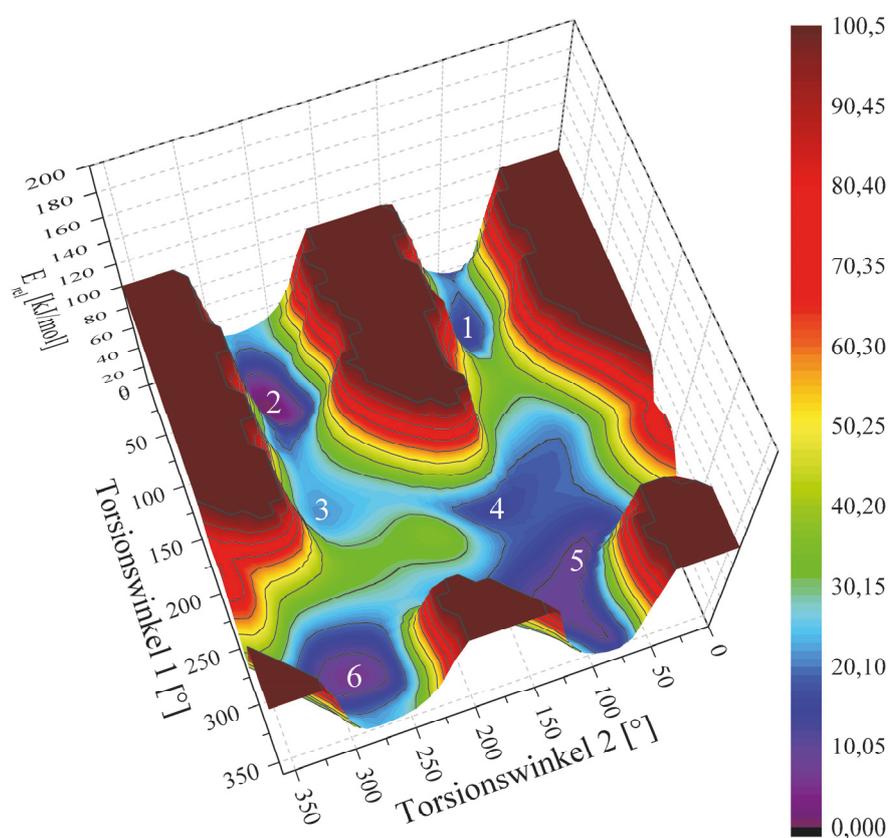


Abbildung 90: Die Potentialfläche des Mischkomplexes mit dem Anion der Substrataminosäure L-2-Fluorphenylalanin.

Auf der Potentialfläche für den Mischkomplex mit dem Anion der Substrataminosäure L-2-Fluorphenylalanin (Abbildung 90) sind sechs lokale Minima zu sehen (Tabelle 18). Auch hier sind alle aufgefundenen Minima unabhängig voneinander, da die C<sub>2</sub>-Symmetrie des Phenylrings durch das Fluoratom aufgehoben wird. Das globale Minimum liegt hier bei den

Torsionswinkeln  $T_1 = 60^\circ$  und  $T_2 = 270^\circ$ . Neben vier gut abgegrenzten lokalen Minima sind noch zwei weitere lokale Minima vorhanden, die nur durch geringe Energiebarrieren von energetisch günstigeren Minima getrennt sind. So liegt die Energiebarriere zwischen Minimum 3 und Minimum 2 bei ca. 1,6 (+21,9) kJ/mol und zwischen Minimum 4 und Minimum 5 bei ca. 2,6 (+15,3) kJ/mol. Aufgrund dessen werden auch hier im Folgenden ausschließlich die vier energetisch günstigsten Minimumkonformationen betrachtet.

Tabelle 20: Die gefundenen lokalen Minima der Potentialfläche des Mischkomplexes mit L-2-Fluorphenylalanin (Abbildung 90).

Minimum	$T_1$ [°]	$T_2$ [°]	$E_{\text{abs}}$ [hartree]	$E_{\text{rel}}$ [kJ/mol]
1	60	100	-1792,2099	13,6573
2	60	270	-1792,2151	0
3	180	260	-1792,2067	21,9135
4	220	130	-1792,2093	15,3101
5	280	80	-1792,2122	7,5171
6	310	280	-1792,2127	6,3666

Ein Vergleich mit der Potentialfläche des Mischkomplexes mit L-Phenylalanin zeigt, dass die Substitution des Wasserstoffatoms an der 2-Position des Phenylrings durch ein Fluoratom vor allem Einfluss auf die Energien der Konformationen mit mittleren  $T_1$ - und hohen  $T_2$ -Werten sowie niedrigen  $T_1$ - und  $T_2$ -Werten hat. Die Kristallstruktur des Mischkomplexes mit L-2-Fluorphenylalanin (Kapitel 3.2.3) beinhaltet eine Konformation des Aminosäureanions, die mit den Torsionswinkeln  $T_1 = 55^\circ$  und  $T_2 = 96^\circ$  im Bereich eines lokalen Minimums (Minimum 1) liegt. Auch hier gibt es Unstimmigkeiten mit der Potentialfläche von L. Langner<sup>[113]</sup>, die wie bei dem Mischkomplex mit L-Phenylalanin an dieser Stelle kein Minimum aufweist. Die geometrieoptimierten Komplexgeometrien für die vier energetisch günstigsten Minimumkonformationen des Mischkomplexes mit L-2-Fluorphenylalanin sind in dem folgenden Unterkapitel (3.3.2) dargestellt.

Um mögliche attraktive oder auch repulsive sekundäre Wechselwirkungen in den Mischkomplexen zwischen Aminosäure- und Selektoranion bewerten zu können, werden die Energien der jeweiligen aufgefundenen Minimumkonformationen der Mischkomplexe mit den Energien der entsprechenden unkoordinierten Aminosäureanionen verglichen (siehe Kapitel 3.3.3). Für einen vorläufigen Vergleich sind in Abbildung 91 die Potentialflächen der unkoordinierten Aminosäureanionen dargestellt. Diese zeigen für die Aminosäure Phenylalanin eine gute Übereinstimmung mit der Potentialfläche von L. Langner<sup>[113]</sup>, während für die Aminosäure 2-Fluorphenylalanin keine Ähnlichkeiten erkennbar sind.

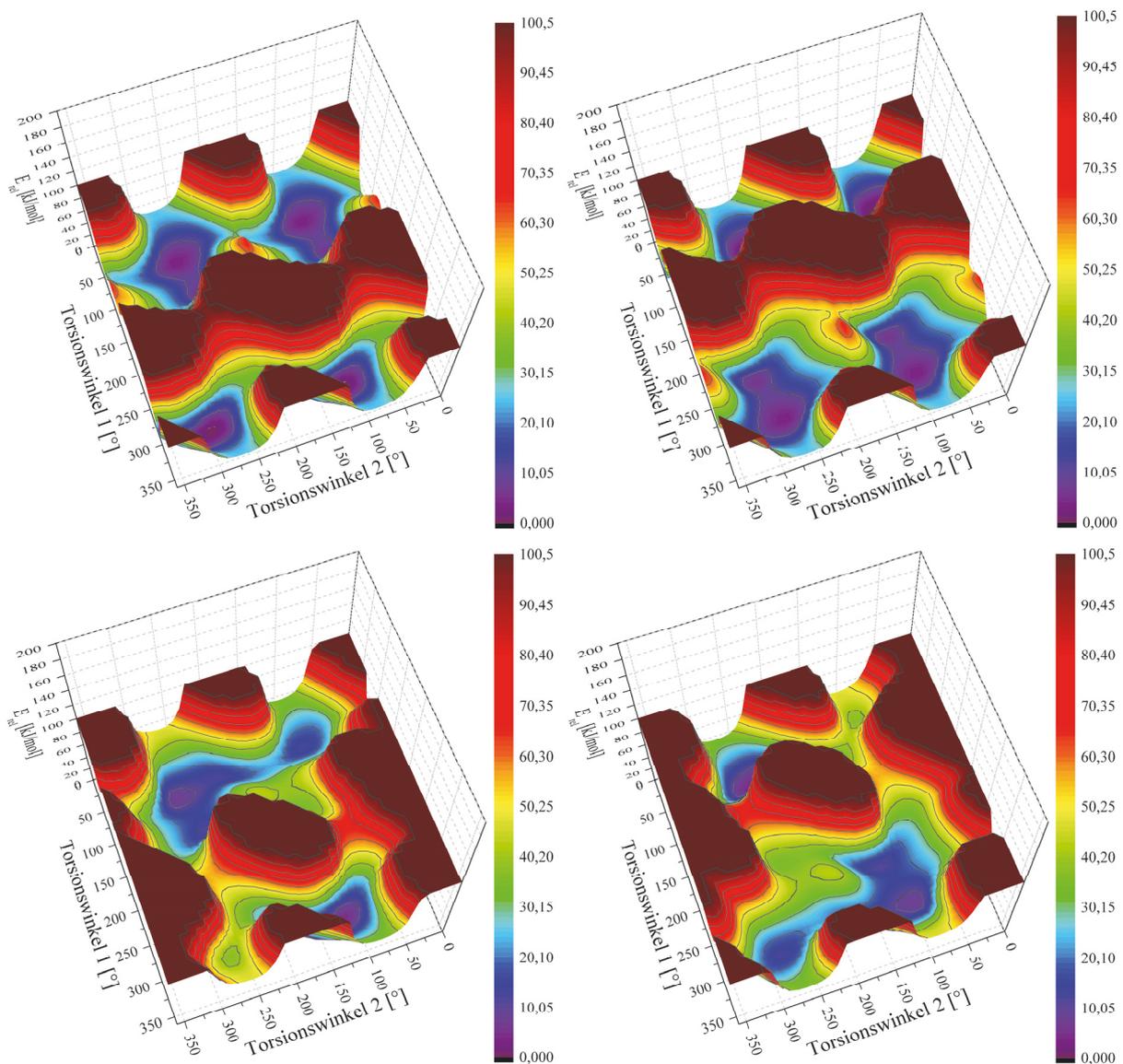


Abbildung 91: Die Potentialflächen für die Anionen der Substrataminosäuren D-Phenylalanin (oben links), L-Phenylalanin (oben rechts), D-2-Fluorphenylalanin (unten links) und L-2-Fluorphenylalanin (unten rechts).

## 3.3.2 Geometrieoptimierung der energetisch günstigsten Minimumkonformationen

Zur Untersuchung von sekundären Wechselwirkungen, die neben den beiden chelatisierenden Koordinationsstellen des Aminosäureanions einen dritten Punkt im Sinne des Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodells (Kapitel 1.4) darstellen könnten, werden die auf den Potentialflächen als energetische Minima vorkommenden Minimumkonformationen zunächst geometrieoptimiert, wobei in allen Fällen das Erreichen eines Energieminimums durch Frequenzanalyserechnungen bestätigt wird. Die Geometrieoptimierungen und Frequenzanalyserechnungen werden ebenso wie die *single point energy*-Rechnungen mit dem CAM-B3LYP Dichtefunktional durchgeführt. Als Basissatz wird in einer ersten Reihe von Rechnungen der LanL2DZ Basissatz einheitlich für alle Elemente verwendet. In einer zweiten Reihe werden zu Vergleichszwecken Rechnungen mit dem LanL2DZ Basissatz und ECP (*effective core potential*) für das Kupferatom und dem 6-31+g(d,p) Basissatz für die restlichen Elemente durchgeführt.

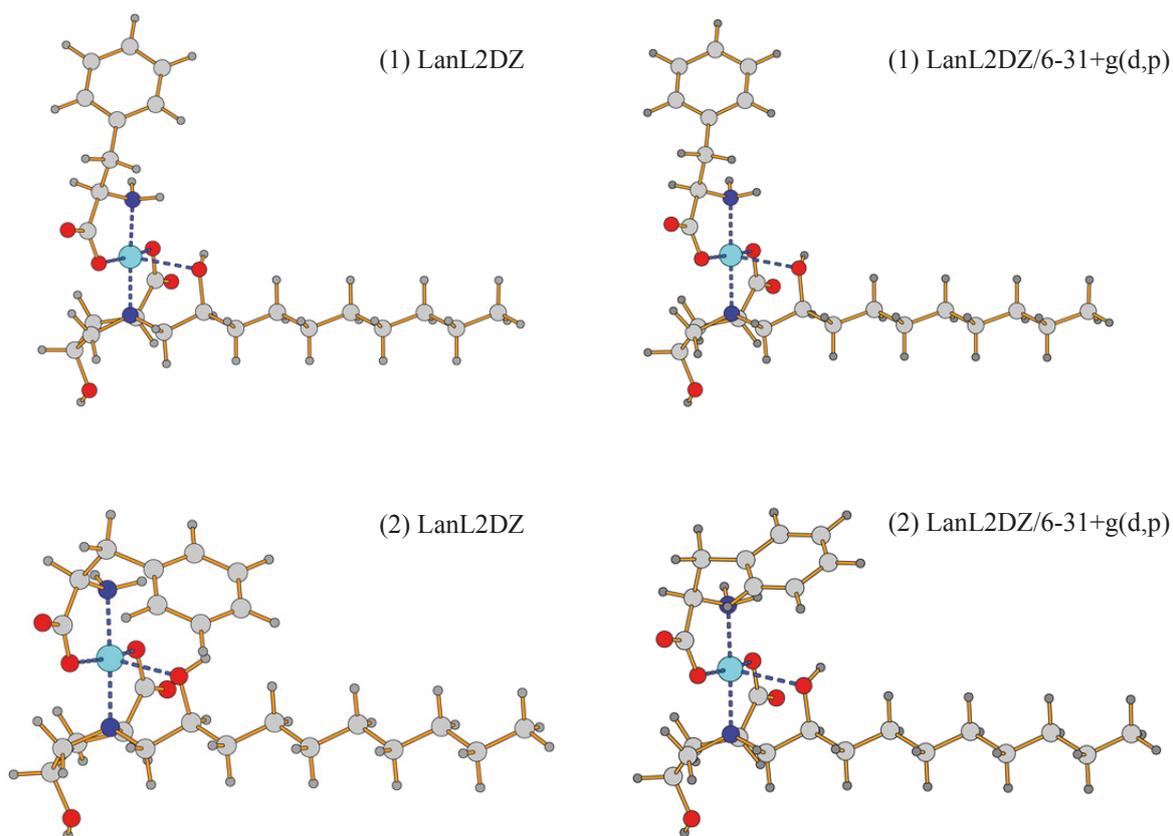


Abbildung 92: Die geometrieoptimierten Minimumkonformationen der Potentialflächen für den Mischkomplex mit D-Phenylalanin [LanL2DZ: (1)  $T_1 = 63^\circ$ ,  $T_2 = 73^\circ$ ; (2)  $T_1 = 306^\circ$ ,  $T_2 = 98^\circ$ ; LanL2DZ/6-31+g(d,p): (1)  $T_1 = 62^\circ$ ,  $T_2 = 75^\circ$ ; (2)  $T_1 = 308^\circ$ ,  $T_2 = 101^\circ$ ].

Abbildung 92 zeigt die geometrieoptimierten Minimumkonformationen für die Mischkomplexe mit dem Anion der Substrataminosäure D-Phenylalanin. Die erste Minimumkonformation des Mischkomplexes ( $63^\circ/73^\circ$  bzw.  $62^\circ/75^\circ$ ; (1) in Abbildung 92) ist durch eine relativ gestreckte Anordnung des Aminosäureanions gekennzeichnet, in der das Kohlenstoffgrundgerüst bis hin zum *ipso*-C-Atom des Phenylrings eine gestaffelte Konformation aufweist. Neben der Bindung des Aminosäureanions über die beiden Stickstoff- und Sauerstoffdonorzentren ist keine weitere Wechselwirkung zwischen Aminosäure- und Selektoranion erkennbar. Die zweite Minimumkonformation ( $306^\circ/98^\circ$  bzw.  $308^\circ/101^\circ$ ; (2) in Abbildung 92) hingegen zeigt eine stark gekrümmte Anordnung des Aminosäureanions, in der das Kohlenstoffgrundgerüst eine *gauche* Konformation aufweist. Der Phenylrest des Substrataminosäureanions ist in Richtung der Hydroxygruppe an der Seitenkette des Selektoranions orientiert. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Phenylrings und dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe beträgt  $2,822 \text{ \AA}$  (unten links) bzw.  $5,008 \text{ \AA}$  (unten rechts) und der Abstand zum Sauerstoffatom  $3,454 \text{ \AA}$  (unten links) bzw.  $4,934 \text{ \AA}$  (unten rechts).

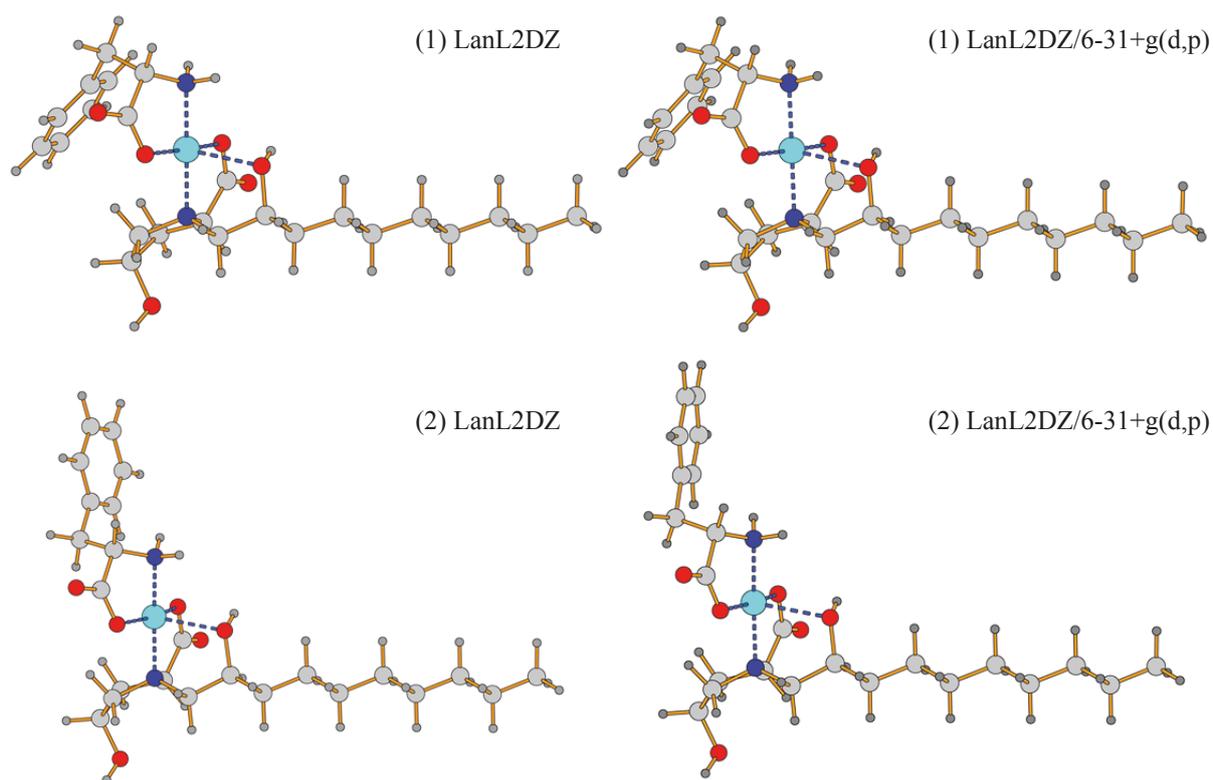


Abbildung 93: Die geometrieoptimierten Minimumkonformationen der Potentialflächen für den Mischkomplex mit L-Phenylalanin [LanL2DZ: (1)  $T_1 = 61^\circ$ ,  $T_2 = 84^\circ$ ; (2)  $T_1 = 301^\circ$ ,  $T_2 = 92^\circ$ ; LanL2DZ/6-31+g(d,p): (1)  $T_1 = 60^\circ$ ,  $T_2 = 83^\circ$ ; (2)  $T_1 = 299^\circ$ ,  $T_2 = 99^\circ$ ].

Die geometrieoptimierten Minimumkonformationen für die Mischkomplexe mit dem Anion der Substrataminosäure L-Phenylalanin sind in Abbildung 93 dargestellt. Bei dem Mischkomplex mit L-Phenylalanin enthält die erste Minimumkonformation ( $61^\circ/84^\circ$  bzw.  $60^\circ/83^\circ$ ; (1) in Abbildung 93) eine Anordnung des Aminosäureanions, die der Anordnung der zuvor beschriebenen zweiten Minimumkonformation des Mischkomplexes mit D-Phenylalanin sehr ähnlich ist (durch die spiegelbildliche Beziehung der beiden Enantiomere werden die Torsionswinkel invertiert;  $360^\circ - 61^\circ = 299^\circ$ ;  $360^\circ - 84^\circ - 180^\circ = 96^\circ$  etc.). Der Phenylring ist in Richtung der freien Koordinationsstelle am Kupferatom ausgerichtet und weist einen Abstand von  $3,894 \text{ \AA}$  (oben links) bzw.  $3,952 \text{ \AA}$  (oben rechts) zwischen Kupferatom und Mittelpunkt des Phenylrings auf. Die zweite Minimumkonformation des Mischkomplexes mit L-Phenylalanin ( $301^\circ/92^\circ$  bzw.  $299^\circ/99^\circ$ ; (2) in Abbildung 93) wiederum zeigt eine Anordnung des Aminosäureanions, die der Anordnung in der ersten Minimumkonformation des Mischkomplexes mit D-Phenylalanin gleicht. Es gibt keine Anzeichen für sekundäre Wechselwirkungen zwischen Aminosäure- und Selektoranion.

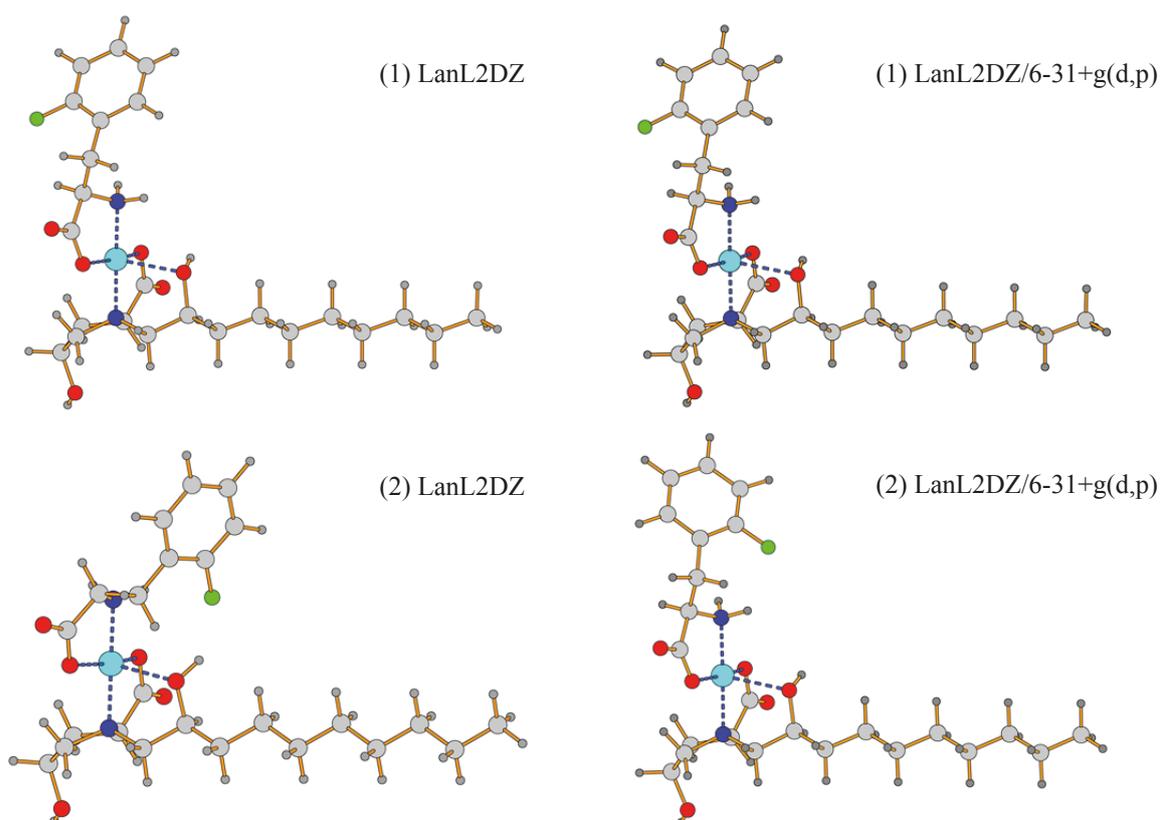


Abbildung 94: Zwei geometrieoptimierte Minimumkonformationen der Potentialflächen für den Mischkomplex mit D-2-Fluorphenylalanin [LanL2DZ: (1)  $T_1 = 58^\circ$ ,  $T_2 = 64^\circ$ ; (2)  $T_1 = 67^\circ$ ,  $T_2 = 268^\circ$ ; LanL2DZ/6-31+g(d,p): (1)  $T_1 = 58^\circ$ ,  $T_2 = 68^\circ$ ; (2)  $T_1 = 64^\circ$ ,  $T_2 = 272^\circ$ ].

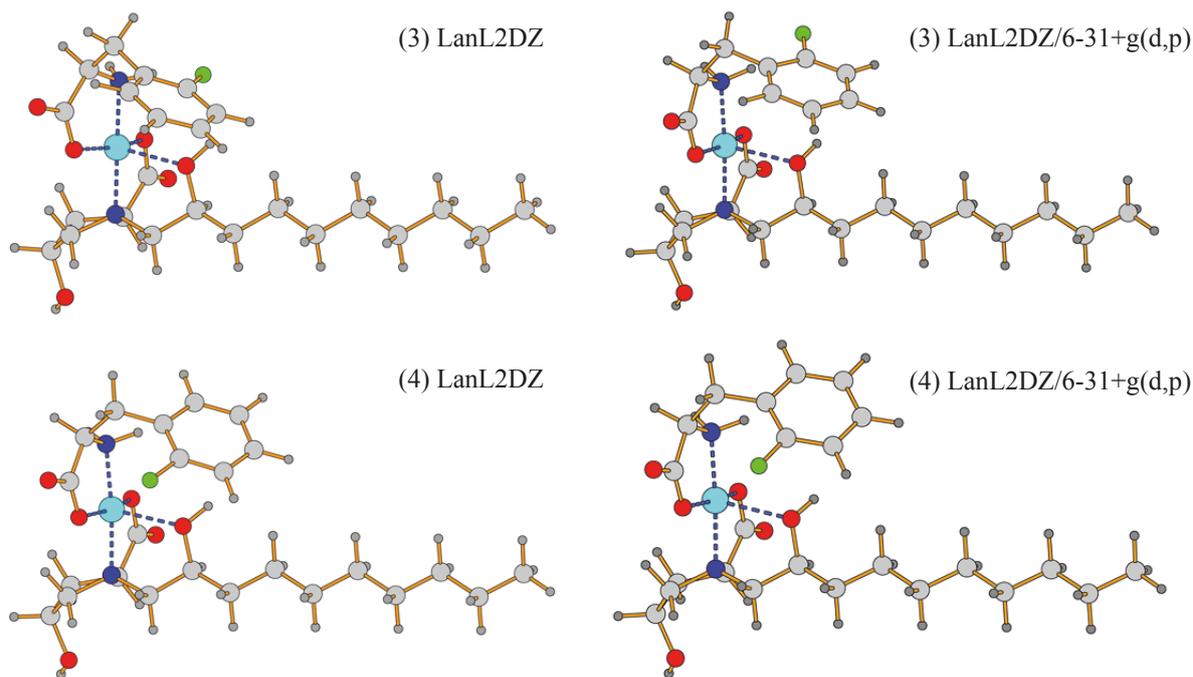


Abbildung 95: Zwei weitere geometrieoptimierte Minimumkonformationen der Potentialflächen für den Mischkomplex mit D-2-Fluorphenylalanin [LanL2DZ: (3)  $T_1 = 286^\circ$ ,  $T_2 = 81^\circ$ ; (4)  $T_1 = 317^\circ$ ,  $T_2 = 273^\circ$ ; LanL2DZ/6-31+g(d,p): (3)  $T_1 = 296^\circ$ ,  $T_2 = 90^\circ$ ; (4)  $T_1 = 320^\circ$ ,  $T_2 = 280^\circ$ ].

Die Abbildungen 94 und 95 zeigen die geometrieoptimierten Minimumkonformationen für den Mischkomplex mit dem Anion der Substrataminosäure D-2-Fluorphenylalanin. Die erste Minimumkonformation des Mischkomplexes ( $58^\circ/64^\circ$  bzw.  $58^\circ/68^\circ$ ; (1) in Abbildung 94) zeigt für das Kohlenstoffgrundgerüst des Aminosäureanions bis zum *ipso*-C-Atom des Phenylrings eine gestaffelte Konformation. Es sind keine sekundären Wechselwirkungen mit dem Selektoranion erkennbar. Die zweite Minimumkonformation ( $67^\circ/268^\circ$  bzw.  $64^\circ/272^\circ$ ; (2) in Abbildung 94) weist einen  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand von 2,010 Å (unten links) bzw. 4,752 Å (unten rechts) sowie einen  $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abstand von 2,833 Å (unten links) bzw. 5,019 Å (unten rechts) auf. Das Kohlenstoffgrundgerüst besitzt wie bei der ersten Minimumkonformation eine gestaffelte Anordnung. In der dritten Minimumkonformation ( $286^\circ/81^\circ$  bzw.  $296^\circ/90^\circ$ ; (3) in Abbildung 95) zeigt das Aminosäureanion eine stark gekrümmte Anordnung, in der das Kohlenstoffgrundgerüst eine *gauche* Konformation aufweist. Durch die Orientierung des Phenylrings liegt hier ein  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand von 2,382 Å (oben links) bzw. 3,659 Å (oben rechts) sowie ein  $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abstand von 2,949 Å (oben links) bzw. 4,099 Å (oben rechts) vor. Die Anordnung der vierten Minimumkonformation ( $317^\circ/273^\circ$  bzw.  $320^\circ/280^\circ$ ; (4) in Abbildung 95) ist ebenfalls durch die *gauche* Konformation des Kohlenstoffgrundgerüsts stark gekrümmt. Der Phenylring des Aminosäureanions ist in Richtung der Hydroxygruppe an

der Seitenkette des Selektors orientiert. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Phenylrings und dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe beträgt 2,975 Å (unten links) bzw. 3,547 Å (unten rechts) und der Abstand zum Sauerstoffatom 3,465 Å (unten links) bzw. 3,819 Å (unten rechts).

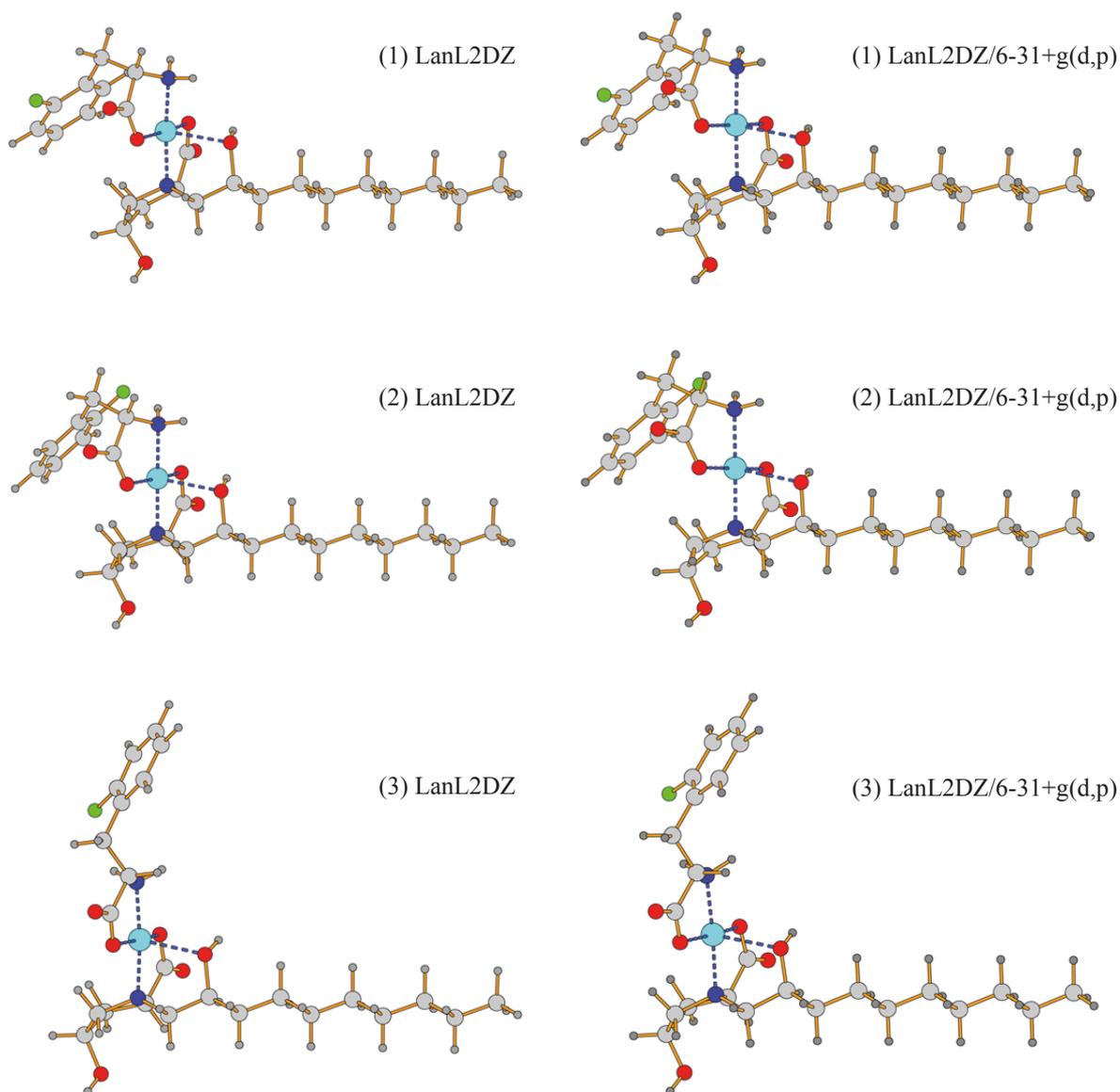


Abbildung 96: Drei geometrieoptimierte Minimumkonformationen der Potentialflächen für den Mischkomplex mit L-2-Fluorphenylalanin [LanL2DZ: (1)  $T_1 = 63^\circ$ ,  $T_2 = 102^\circ$ ; (2)  $T_1 = 57^\circ$ ,  $T_2 = 272^\circ$ ; (3)  $T_1 = 298^\circ$ ,  $T_2 = 86^\circ$ ; LanL2DZ/6-31+g(d,p): (1)  $T_1 = 59^\circ$ ,  $T_2 = 96^\circ$ ; (2)  $T_1 = 58^\circ$ ,  $T_2 = 270^\circ$ ; (3)  $T_1 = 298^\circ$ ,  $T_2 = 89^\circ$ ].

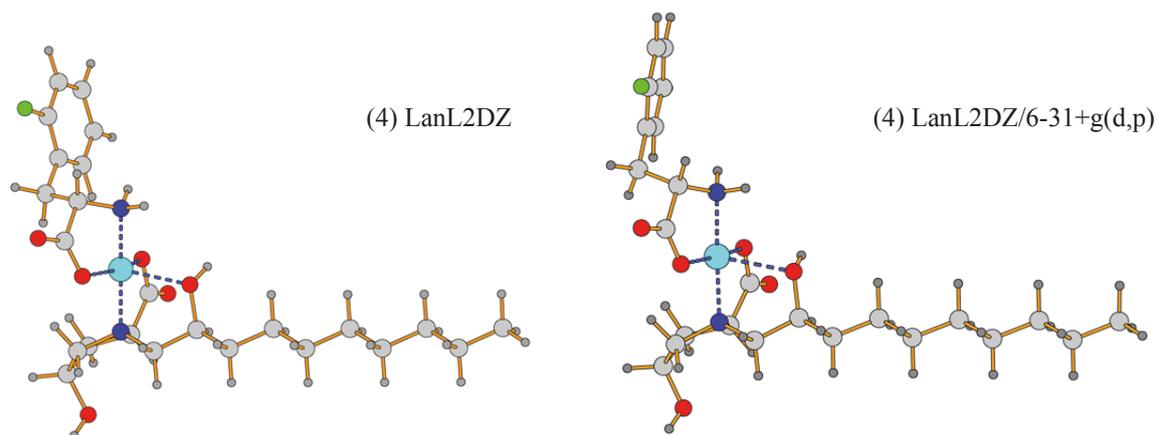


Abbildung 97: Eine weitere geometrieoptimierte Minimumkonformation der Potentialflächen für den Mischkomplex mit L-2-Fluorphenylalanin [LanL2DZ: (4)  $T_1 = 304^\circ$ ,  $T_2 = 274^\circ$ ; LanL2DZ/6-31+g(d,p): (4)  $T_1 = 302^\circ$ ,  $T_2 = 285^\circ$ ].

Die Abbildungen 96 und 97 zeigen die geometrieoptimierten Minimumkonformationen für den Mischkomplex mit dem Anion der Substrataminosäure L-2-Fluorphenylalanin. Die erste Minimumkonformation des Mischkomplexes ( $63^\circ/102^\circ$  bzw.  $59^\circ/96^\circ$ ; (1) in Abbildung 96) zeigt für das Kohlenstoffgrundgerüst des Aminosäureanions bis zum *ipso*-C-Atom des Phenylrings eine *gauche* Konformation und somit eine gekrümmte Anordnung. Der Phenylring ist in Richtung der freien Koordinationsstelle am Kupferatom ausgerichtet und sein Mittelpunkt weist einen Abstand von  $3,741 \text{ \AA}$  (oben links) bzw.  $3,802 \text{ \AA}$  (oben rechts) zum Kupferatom auf. Die zweite Minimumkonformation ( $57^\circ/272^\circ$  bzw.  $58^\circ/270^\circ$ ; (2) in Abbildung 96) weist ebenfalls eine *gauche* Konformation des Kohlenstoffgrundgerüsts und eine gekrümmte Anordnung des Aminosäureanions auf. Auch die Orientierung des Phenylrings ist der der ersten Minimumkonformation ähnlich. Der Abstand zwischen Kupferatom und Mittelpunkt des Phenylrings beträgt  $3,850 \text{ \AA}$  (mittig links) bzw.  $3,953 \text{ \AA}$  (mittig rechts). Die dritte Minimumkonformation ( $298^\circ/86^\circ$  bzw.  $298^\circ/89^\circ$ ; (3) in Abbildung 96) zeigt wiederum eine gestreckte Anordnung des Aminosäurerests mit einer gestaffelten Konformation des Kohlenstoffgrundgerüsts, wobei die Orientierung des Phenylrings keine Merkmale für sekundäre Wechselwirkungen zeigt. In der vierten Minimumkonformation ( $304^\circ/274^\circ$  bzw.  $302^\circ/285^\circ$ ; (4) in Abbildung 97) weist das Kohlenstoffgrundgerüst ebenfalls eine gestaffelte Konformation auf, wodurch eine gestreckte Anordnung des Aminosäureanions vorliegt. Auch hier gibt es keine Anzeichen für sekundäre Wechselwirkungen zwischen Aminosäure- und Selektoranion.

Anhand der in Kapitel 3.2 beschriebenen Kristallstrukturen ist es möglich sinnvolle Startgeometrien, insbesondere in Bezug auf die Konfiguration der vier Stereozentren des Selektors, zu erzeugen. Die durch Geometrieoptimierung erhaltenen Minimumkonformationen weisen ebenfalls die vorgegebenen Konfigurationen auf und unterscheiden sich von den Konformationen von L. Langner<sup>[113]</sup> hauptsächlich in der Konfiguration des Chiralitätszentrums am Stickstoffatom. Eine Änderung dieser Konfiguration führt teilweise zu gänzlich anderen Minimumgeometrien der jeweiligen Mischkomplexe. Eine allgemeine Betrachtung der aufgefundenen Minimumkonformationen der verschiedenen Mischkomplexe zeigt, dass in allen Konformationen das Kohlenstoffgrundgerüst des Aminosäureanions bis zum *ipso*-C-Atom des Phenylrings entweder eine gestaffelte oder eine *gauche* Konformation einnimmt, wie man es auch für eine unkoordinierte Aminosäure erwarten könnte. Dies deutet darauf hin, dass die in den Mischkomplexen vermuteten sekundären Wechselwirkungen nur begrenzten Einfluss auf die, durch die Rotation um den Torsionswinkel  $T_1$  bedingte, Minimumlage haben. Für die Rotation um den Torsionswinkel  $T_2$  scheint der Einfluss sekundärer Wechselwirkungen größer zu sein, besonders wenn durch einen Substituenten an dem Phenylring weitere Möglichkeiten sekundärer Wechselwirkungen gegeben sind. So sind bei den Mischkomplexen des Anions der Substrataminosäure Phenylalanin die Konformationen der Aminosäureanionen für beide Enantiomere noch recht ähnlich, wohingegen sich die Konformationen der Aminosäureanionen in den Mischkomplexen des 2-Fluorphenylalanins bezüglich des Torsionswinkels  $T_2$  deutlicher unterscheiden. Demzufolge können die Substrataminosäureanionen in Hinsicht auf den Torsionswinkel  $T_1$  als relativ starre Liganden bezeichnet werden, die anscheinend mit einer recht unflexiblen Konformation des Kohlenstoffgrundgerüsts an den Selektor koordinieren. Welches der beiden Enantiomere dann im Endeffekt den stabileren Mischkomplex mit dem Selektor bildet, hängt folglich davon ab, inwiefern bei gegebener Geometrie des Aminosäureanions die vorliegenden sekundären Wechselwirkungen den Komplex stabilisieren oder destabilisieren. Unterschiede bei den Geometrieoptimierungen mit den beiden verschiedenen Basissatzkombinationen fallen vor allem bei den Mischkomplexen mit den D-Enantiomeren auf, bei denen die Phenylgruppe des Aminosäureanions in Richtung der Hydroxygruppe an der Seitenkette des Selektors orientiert ist. Durch die verschiedenen verwendeten Basissätze werden wahrscheinlich die Wechselwirkungen zwischen dem Aminosäureanion und der Hydroxygruppe unterschiedlich stark gewertet, wodurch es teilweise zu recht deutlichen Abstandsunterschieden beim Vergleich der geometrieoptimierten Konformationen kommen kann.

In Tabelle 21 sind die Gibbs-Energien der aufgefundenen Minimumkonformationen aufgelistet. Diese werden von Gaussian wie folgt aus den angegebenen DFT-Energien ( $E_{\text{elek}}$ ) berechnet:

$$E_0 = E_{\text{elek}} + \text{ZPE} \quad \text{Summe der elektronischen und Nullpunkts-Energien}$$

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad \text{Summe der elektronischen und thermischen Energien}$$

$$H = E + RT \quad \text{Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien}$$

$$G = H - TS \quad \text{Summe der elektronischen und thermischen Gibbs-Energien}$$

Tabelle 21: Die Gibbs-Energien der aufgefundenen Minimumkonformationen in Hartree ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) [a: CAM-B3LYP/LanL2DZ; b: CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p)].

Substrataminosäure		Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4
D-Phenylalanin	a:	-1692,9808	-1692,9806	-	-
	b:	-1693,2839	-1693,2831	-	-
L-Phenylalanin	a:	-1692,9784	-1692,9801	-	-
	b:	-1693,2807	-1693,2823	-	-
D-2-Fluorphenylalanin	a:	-1792,2170	-1792,2205	-1792,2178	-1792,2100
	b:	-1792,5159	-1792,5180	-1792,5157	-1792,5098
L-2-Fluorphenylalanin	a:	-1792,2091	-1792,2175	-1792,2193	-1792,2155
	b:	-1792,5096	-1792,5145	-1792,5170	-1792,5148

Tabelle 22: Die Differenzen der Gibbs-Energien der energetisch günstigsten Minimumkonformationen in Hartree ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) [a: CAM-B3LYP/LanL2DZ; b: CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p)].

Substrat		G(D)	G(L)	$\Delta G$ [kJ/mol]	stabilerer Komplex
Phenylalanin	a:	-1692,9808	-1692,9801	1,8	D
	b:	-1693,2839	-1693,2823	4,2	D
2-Fluorphenylalanin	a:	-1792,2205	-1792,2193	3,2	D
	b:	-1792,5180	-1792,5170	2,6	D

Die computerchemischen Untersuchungen ergeben, dass unabhängig von dem zur Geometrieoptimierung verwendeten Theorieniveau a oder b das D-Enantiomer beider untersuchter Substrataminosäuren den stabileren Mischkomplex mit dem Selektor bildet. Die Differenz zwischen den Gibbs-Energien der Mischkomplexe mit D- bzw. L-Enantiomer liegt dabei jeweils zwischen 1,8 und 4,2 kJ/mol und damit leicht über den durch experimentelle Trennung ermittelten Werten für  $\Delta\Delta G$  (Kapitel 3.5.2).

### 3.3.3 Sekundäre Aminosäure-Selektor-Wechselwirkungen

Die Energieänderungen, die mit der Komplexierung des Substrataminosäureanions an den Selektor einhergehen, lassen sich durch den Vergleich der Komplexenergien (AB) mit den Energien der separaten Fragmente (A) und (B) bestimmen. Dabei hat die Koordination des Aminosäureanions über seine Sauerstoff- und Stickstoffatome den größten Einfluss auf die Absenkung der Energie (Komplexierungsenergie). Die Auswirkungen von sekundären Wechselwirkungen, die als dritter Punkt im Sinne des Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodells fungieren, lassen sich anschließend durch den Vergleich der Komplexierungsenergien ermitteln. Eine Minimumkonformation, in der keine sekundäre Wechselwirkung vorliegt, sollte eine geringere Komplexierungsenergie erfahren als eine Minimumkonformation mit stabilisierender Wechselwirkung. Eine Minimumkonformation mit destabilisierender Wechselwirkung hingegen führt zu einer geringeren Komplexierungsenergie. Die Differenz der Energieabsenkungen zwischen den Minimumkonformationen mit und ohne Wechselwirkung, kann somit direkt dem Einfluss der sekundären Wechselwirkung auf die Koordination zwischen Aminosäureanion und Kupfer-Selektor-Fragment zugeschrieben werden. Da es sich bei den sekundären Wechselwirkungen um eher schwache Wechselwirkungen handelt, ist bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergien der Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE)<sup>[143]</sup> zu beachten. Dieser tritt auf, wenn in einem Komplex die ungenutzten Basisfunktionen des einen Fragments den Basissatz des zweiten Fragments und umgekehrt beeinflussen, was zu einer Absenkung der Energien führt. Da dies in den Berechnungen der separaten Fragmente nicht der Fall ist, wird bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergien die *counterpoise*-Korrektur angewandt, um den BSSE zu eliminieren.<sup>[147-148, 156]</sup> Dabei werden Energien für die unkoordinierten Fragmente mit sogenannten *ghost orbitals* bestimmt, die die ungenutzten Basisfunktionen des anderen Fragments im Komplex simulieren. Die erhaltenen Energien (A') und (B') können dann von der Energie des Komplexes abgezogen werden, um eine korrigierte Wechselwirkungsenergie zu ermitteln.

$$\text{BSSE} = (E_A - E_{A'}) + (E_B - E_{B'}) \quad (14)$$

$$\Delta E(\text{Komplexierung})_{\text{unkorr.}} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (15)$$

$$\Delta E(\text{Komplexierung})_{\text{korr.}} = \Delta E(\text{Komplexierung})_{\text{unkorr.}} + \text{BSSE} = E_{AB} - E_{A'} - E_{B'} \quad (16)$$

Die nachfolgend beschriebenen *counterpoise*-Rechnungen werden jeweils anhand der zuvor mit dem CAM-B3LYP Dichtefunktional und dem LanL2DZ Basissatz bzw. dem LanL2DZ/6-31+g(d,p) Splitbasissatz optimierten Komplexgeometrien durchgeführt (Kapitel 3.3.2). Um die Rechenzeit zu verkürzen, und weil der Beitrag der Kohlenwasserstoffkette zu sekundären Wechselwirkungen wahrscheinlich eher gering ist, wird diese auf eine Länge von drei Kohlenstoffatomen reduziert. In einer ersten Reihe von *counterpoise*-Rechnungen wird das CAM-B3LYP Dichtefunktional verwendet, das einen Korrekturterm (*Coulomb-attenuating method*) für weitreichende Coulombwechselwirkungen enthält. Zum Vergleich wird eine zweite Reihe von Rechnungen mit dem B2PLYPD Dichtefunktional<sup>[139]</sup> durchgeführt, das wiederum über einen Korrekturterm für weitreichende Dispersionswechselwirkungen verfügt. Bei den Rechnungen wird entsprechend der jeweiligen Geometrieoptimierung der LanL2DZ Basissatz oder der LanL2DZ/6-31+g(d,p) Splitbasissatz verwendet. Die nachfolgenden Tabellen (24-29) stellen die Ergebnisse der *counterpoise*-Rechnungen dar und in Tabelle 23 sind die Einflüsse der sekundären Wechselwirkungen auf die untersuchten Mischkomplexe zusammengefasst (+ destabilisierend; – stabilisierend).

Tabelle 23: Die energetischen Einflüsse [kJ/mol] sekundärer Wechselwirkungen auf die Koordination zwischen Aminosäure und Selektor-Fragment (links von /) und die Stabilität des Kupfer-Selektor-Fragments (rechts von /).

		CAM-B3LYP/ LanL2DZ	B2PLYPD/ LanL2DZ	CAM-B3LYP/ LanL2DZ/ 6-31+g(d,p)	B2PLYPD/ LanL2DZ/ 6-31+g(d,p)
D- Phenylalanin	Konf. 1	0/0	0/0	0/0	0/0
	Konf. 2	+35,2/−42,3	+32,3/−46,7	+12,8/−14,7	+11,6/−16,5
L- Phenylalanin	Konf. 1	−21,0/+8,9	−25,2/+11,8	−14,5/+5,5	−17,6/+7,1
	Konf. 2	0/0	0/0	0/0	0/0
D-2- Fluorphenyl- alanin	Konf. 1	0/0	0/0	0/0	0/0
	Konf. 2	+21,1/−32,3	+20,2/−35,7	+8,1/−11,0	+7,9/−12,9
	Konf. 3	+20,0/−31,5	+17,6/−34,7	+16,8/−21,0	+14,9/−23,1
	Konf. 4	+25,3/−36,0	+22,9/−39,9	+10,8/−21,8	+8,9/−23,9
L-2- Fluorphenyl- alanin	Konf. 1	−36,8/+24,7	−40,7/+31,0	−11,5/+4,7	−17,6/+7,4
	Konf. 2	−29,4/+22,1	−31,8/+26,5	−7,1/+2,9	−11,0/+3,9
	Konf. 3	−14,7/+9,2	−15,0/+9,2	+1,6/−4,7	+2,1/−5,8
	Konf. 4	0/0	0/0	0/0	0/0

Für den Mischkomplex mit dem Anion der Substrataminosäure D-Phenylalanin wird wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben in der ersten Minimumkonformation keine sekundäre Wechselwirkung zwischen Aminosäure- und Selektoranion erwartet. Die Komplexierungsenergie ( $\Delta E_{\text{kor.}}$ ) kann deshalb näherungsweise vollständig der Koordination des Aminosäureliganden über die Sauerstoff- und Stickstoffatome zugeschrieben werden. Die zweite Minimumkonformation des Mischkomplexes weist eine Orientierung des Phenylrings in Richtung der Hydroxygruppe an der Seitenkette des Selektors auf. Wechselwirkungen zwischen Aminosäureligand und Selektorligand scheinen die Koordination des Aminosäureanions an das Kupfer-Selektor-Fragment zu schwächen, da die Differenz der Energieabsenkungen zwischen den Konformationen positiv ist ( $\Delta\Delta E_{\text{kor.}}$ ). Die erste Minimumkonformation des Mischkomplexes mit L-Phenylalanin zeigt eine Orientierung des Phenylrings in Richtung der freien Koordinationsstelle des Kupferatoms, während für die zweite Minimumkonformation keine sekundären Wechselwirkungen erwartet werden. Die negative Differenz der Energieabsenkungen zwischen den beiden Konformationen lässt auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten und dem Kupferatom schließen. Die Energiebeträge von  $-14,5$  bis  $-25,2$  kJ/mol liegen im Bereich vergleichbarer Kupfer- $\pi$ -Wechselwirkungen.<sup>[74, 89]</sup> Bei dem Mischkomplex des D-2-Fluorphenylalanins ist die Situation der des Mischkomplexes mit D-Phenylalanin sehr ähnlich. Auch hier werden in der ersten Minimumkonformation keine sekundären Wechselwirkungen zwischen Aminosäure- und Selektoranion erwartet. Bei den drei anderen Minimumkonformationen, in denen der substituierte Phenylring jeweils immer in Richtung der Hydroxygruppe orientiert ist, scheinen aufgrund der positiven Differenzen der Energieabsenkungen ebenfalls Wechselwirkungen zwischen Aminosäure- und Selektoranion die Koordination des Aminosäureanions an das Kupfer-Selektor-Fragment zu schwächen. Neben dem  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten könnte hier außerdem das Fluoratom des substituierten Phenylrings eine entscheidende Rolle spielen. Bei dem Mischkomplex mit L-2-Fluorphenylalanin weisen die ersten beiden Minimumkonformationen analog zum Mischkomplex mit L-Phenylalanin eine Orientierung des Phenylrings in Richtung der freien Koordinationsstelle des Kupferatoms auf, während bei der vierten Minimumkonformation keine sekundären Wechselwirkungen zu erwarten sind. Die negativen Differenzen der Energieabsenkungen der beiden ersten Minimumkonformationen lassen auch hier auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten und dem Kupferatom schließen.

Tabelle 24: DFT-Energien und BSSE in Hartree für den Mischkomplex mit D-Phenylalanin.

	CAM-B3LYP/ LanL2DZ		B2PLYPD/ LanL2DZ		CAM-B3LYP/ LanL2DZ/6-31+g(d,p)		B2PLYPD/ LanL2DZ/6-31+g(d,p)	
	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 1	Konf. 2
D-Phenylalanin								
	T <sub>1</sub> = 63°	T <sub>1</sub> = 306°	T <sub>1</sub> = 63°	T <sub>1</sub> = 306°	T <sub>1</sub> = 62°	T <sub>1</sub> = 308°	T <sub>1</sub> = 62°	T <sub>1</sub> = 308°
	T <sub>2</sub> = 73°	T <sub>2</sub> = 98°	T <sub>2</sub> = 73°	T <sub>2</sub> = 98°	T <sub>2</sub> = 75°	T <sub>2</sub> = 101°	T <sub>2</sub> = 75°	T <sub>2</sub> = 101°
Komplex (AB)	-1418,5505	-1418,5529	-1416,3100	-1416,3164	-1418,7806	-1418,7816	-1416,5899	-1416,5925
Kupfer-Selektor-Fragment (A')	-864,3605	-864,3766	-862,9827	-863,0005	-864,4837	-864,4893	-863,1342	-863,1405
Aminosäure (B')	-553,8628	-553,8625	-552,9873	-552,9875	-553,9840	-553,9843	-553,1294	-553,1301
Kupfer-Selektor-Fragment (A)	-864,3558	-864,3718	-862,9782	-862,9959	-864,4791	-864,4848	-863,1295	-863,1359
Aminosäure (B)	-553,8508	-553,8500	-552,9772	-552,9770	-553,9815	-553,9818	-553,1269	-553,1276
BSSE	0,0168	0,0174	0,0225	0,0237	0,0071	0,0070	0,0141	0,0140
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$	-0,3439	-0,3311	-0,3546	-0,3435	-0,3200	-0,3150	-0,3335	-0,3290
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$ [kJ/mol]	-902,9	-869,3	-931,0	-901,9	-840,2	-827,0	-875,6	-863,8
$\Delta E_{\text{korrr.}}$	-0,3271	-0,3137	-0,3321	-0,3198	-0,3129	-0,3080	-0,3194	-0,3150
$\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	-858,8	-823,6	-871,9	-839,6	-821,5	-808,7	-838,6	-827,0
$\Delta\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	0	+35,2	0	+32,3	0	+12,8	0	+11,6
$\Delta(A')$ [kJ/mol]	0	-42,3	0	-46,7	0	-14,7	0	-16,5

[links: mit CAM-B3LYP/LanL2DZ optimierte Komplexgeometrien; rechts: mit CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p) optimierte Komplexgeometrien].

Tabelle 25: DFT-Energien und BSSE in Hartree für den Mischkomplex mit L-Phenylalanin.

	CAM-B3LYP/ LanL2DZ		B2PLYPD/ LanL2DZ		CAM-B3LYP/ LanL2DZ/6-31+g(d,p)		B2PLYPD/ LanL2DZ/6-31+g(d,p)	
	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 1	Konf. 2
L-Phenylalanin								
	$T_1 = 61^\circ$	$T_1 = 301^\circ$	$T_1 = 61^\circ$	$T_1 = 301^\circ$	$T_1 = 60^\circ$	$T_1 = 299^\circ$	$T_1 = 60^\circ$	$T_1 = 299^\circ$
	$T_2 = 84^\circ$	$T_2 = 92^\circ$	$T_2 = 84^\circ$	$T_2 = 92^\circ$	$T_2 = 83^\circ$	$T_2 = 99^\circ$	$T_2 = 83^\circ$	$T_2 = 99^\circ$
Komplex (AB)	-1418,5498	-1418,5499	-1416,3128	-1416,3110	-1418,7796	-1418,7798	-1416,5919	-1416,5901
Kupfer-Selektor-Fragment (A')	-864,3588	-864,3622	-862,9800	-862,9845	-864,4811	-864,4832	-863,1307	-863,1334
Aminosäure (B')	-553,8592	-553,8640	-552,9845	-552,9886	-553,9812	-553,9847	-553,1269	-553,1303
Kupfer-Selektor-Fragment (A)	-864,3529	-864,3570	-862,9746	-862,9796	-864,4760	-864,4785	-863,1255	-863,1286
Aminosäure (B)	-553,8464	-553,8513	-552,9736	-552,9782	-553,9782	-553,9822	-553,1240	-553,1277
BSSE	0,0188	0,0179	0,0259	0,0241	0,0081	0,0073	0,0164	0,0145
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$	-0,3505	-0,3416	-0,3646	-0,3532	-0,3254	-0,3191	-0,3424	-0,3338
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$ [kJ/mol]	-920,2	-896,9	-957,3	-927,3	-854,3	-837,8	-899,0	-876,4
$\Delta E_{\text{korrr.}}$	-0,3317	-0,3237	-0,3387	-0,3291	-0,3173	-0,3118	-0,3260	-0,3193
$\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	-870,9	-849,9	-889,3	-864,1	-833,1	-818,6	-855,9	-838,3
$\Delta\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	-21,0	0	-25,2	0	-14,5	0	-17,6	0
$\Delta(A')$ [kJ/mol]	+8,9	0	+11,8	0	+5,5	0	+7,1	0

[links: mit CAM-B3LYP/LanL2DZ optimierte Komplexgeometrien; rechts: mit CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p) optimierte Komplexgeometrien].

Tabelle 26: DFT-Energien und BSSE in Hartree für den Mischkomplex mit D-2-Fluorphenylalanin (Teil 1).

	CAM-B3LYP/LanL2DZ				B2PLYPD/LanL2DZ			
	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4
D-2-Fluorphenylalanin	T <sub>1</sub> = 58° T <sub>2</sub> = 64°	T <sub>1</sub> = 67° T <sub>2</sub> = 268°	T <sub>1</sub> = 286° T <sub>2</sub> = 81°	T <sub>1</sub> = 317° T <sub>2</sub> = 273°	T <sub>1</sub> = 58° T <sub>2</sub> = 64°	T <sub>1</sub> = 67° T <sub>2</sub> = 268°	T <sub>1</sub> = 286° T <sub>2</sub> = 81°	T <sub>1</sub> = 317° T <sub>2</sub> = 273°
Komplex (AB)	-1517,7780	-1517,7843	-1517,7818	-1517,7728	-1515,4307	-1515,4395	-1515,4375	-1515,4285
Kupfer-Selektor-Fragment (A')	-864,3609	-864,3732	-864,3729	-864,3746	-862,9831	-862,9967	-862,9963	-862,9983
Aminosäure (B')	-653,0896	-653,0916	-653,0889	-653,0803	-652,1071	-652,1091	-652,1066	-652,0977
Kupfer-Selektor-Fragment (A)	-864,3561	-864,3683	-864,3680	-864,3696	-862,9786	-862,9922	-862,9918	-862,9936
Aminosäure (B)	-653,0775	-653,0785	-653,0758	-653,0674	-652,0969	-652,0983	-652,0957	-652,0869
BSSE	0,0169	0,0180	0,0181	0,0179	0,0227	0,0242	0,0242	0,0242
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$	-0,3444	-0,3375	-0,3380	-0,3358	-0,3552	-0,3490	-0,3500	-0,3480
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$ [kJ/mol]	-904,2	-886,1	-887,4	-881,6	-932,6	-916,3	-918,9	-913,7
$\Delta E_{\text{korr.}}$	-0,3275	-0,3195	-0,3199	-0,3179	-0,3325	-0,3248	-0,3258	-0,3238
$\Delta E_{\text{korr.}}$ [kJ/mol]	-859,9	-838,8	-839,9	-834,6	-873,0	-852,8	-855,4	-850,1
$\Delta\Delta E_{\text{korr.}}$ [kJ/mol]	0	+21,1	+20,0	+25,3	0	+20,2	+17,6	+22,9
$\Delta (A')$ [kJ/mol]	0	-32,3	-31,5	-36,0	0	-35,7	-34,7	-39,9

[mit CAM-B3LYP/LanL2DZ optimierte Komplexgeometrien].

Tabelle 27: DFT-Energien und BSSE in Hartree für den Mischkomplex mit D-2-Fluorphenylalanin (Teil 2).

D-2- Fluorphenylalanin	CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p)				B2PLYPD/LanL2DZ/6-31+g(d,p)			
	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4
	T <sub>1</sub> = 58°	T <sub>1</sub> = 64°	T <sub>1</sub> = 296°	T <sub>1</sub> = 320°	T <sub>1</sub> = 58°	T <sub>1</sub> = 64°	T <sub>1</sub> = 296°	T <sub>1</sub> = 320°
	T <sub>2</sub> = 68°	T <sub>2</sub> = 272°	T <sub>2</sub> = 90°	T <sub>2</sub> = 280°	T <sub>2</sub> = 68°	T <sub>2</sub> = 272°	T <sub>2</sub> = 90°	T <sub>2</sub> = 280°
Komplex (AB)	-1518,0040	-1518,0058	-1518,0053	-1517,9990	-1515,7069	-1515,7095	-1515,7104	-1515,7039
Kupfer-Selektor-Fragment (A')	-864,4833	-864,4875	-864,4913	-864,4916	-863,1338	-863,1387	-863,1426	-863,1429
Aminosäure (B')	-653,2072	-653,2079	-653,2068	-653,1980	-652,2462	-652,2469	-652,2461	-652,2369
Kupfer-Selektor-Fragment (A)	-864,4787	-864,4829	-864,4867	-864,4869	-863,1291	-863,1340	-863,1379	-863,1381
Aminosäure (B)	-653,2047	-653,2054	-653,2042	-653,1953	-652,2436	-652,2443	-652,2434	-652,2341
BSSE	0,0071	0,0071	0,0073	0,0074	0,0141	0,0141	0,0147	0,0150
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$	-0,3206	-0,3175	-0,3144	-0,3168	-0,3342	-0,3312	-0,3291	-0,3317
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$ [kJ/mol]	-841,7	-833,6	-825,5	-831,8	-877,4	-869,6	-864,1	-870,9
$\Delta E_{\text{korrr.}}$	-0,3135	-0,3104	-0,3071	-0,3094	-0,3201	-0,3171	-0,3144	-0,3167
$\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	-823,1	-815,0	-806,3	-812,3	-840,4	-832,5	-825,5	-831,5
$\Delta\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	0	+8,1	+16,8	+10,8	0	+7,9	+14,9	+8,9
$\Delta (A')$ [kJ/mol]	0	-11,0	-21,0	-21,8	0	-12,9	-23,1	-23,9

[mit CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p) optimierte Komplexgeometrien].

Tabelle 28: DFT-Energien und BSSE in Hartree für den Mischkomplex mit L-2-Fluorphenylalanin (Teil 1).

	CAM-B3LYP/LanL2DZ				B2PLYPD/LanL2DZ			
	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4
L-2-Fluorphenylalanin								
	T <sub>1</sub> = 63°	T <sub>1</sub> = 57°	T <sub>1</sub> = 298°	T <sub>1</sub> = 304°	T <sub>1</sub> = 63°	T <sub>1</sub> = 57°	T <sub>1</sub> = 298°	T <sub>1</sub> = 304°
	T <sub>2</sub> = 102°	T <sub>2</sub> = 272°	T <sub>2</sub> = 86°	T <sub>2</sub> = 274°	T <sub>2</sub> = 102°	T <sub>2</sub> = 272°	T <sub>2</sub> = 86°	T <sub>2</sub> = 274°
Komplex (AB)	-1517,7726	-1517,7800	-1517,7787	-1517,7764	-1515,4289	-1515,4358	-1515,4328	-1515,4316
Kupfer-Selektor-Fragment (A')	-864,3585	-864,3595	-864,3644	-864,3679	-862,9790	-862,9807	-862,9873	-862,9908
Aminosäure (B')	-653,0832	-653,0925	-653,0918	-653,0916	-652,1012	-652,1107	-652,1091	-652,1093
Kupfer-Selektor-Fragment (A)	-864,3519	-864,3535	-864,3598	-864,3627	-862,9729	-862,9753	-862,9830	-862,9860
Aminosäure (B)	-653,0697	-653,0794	-653,0797	-653,0789	-652,0899	-652,0997	-652,0990	-652,0989
BSSE	0,0201	0,0190	0,0167	0,0179	0,0281	0,0262	0,0226	0,0242
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$	-0,3510	-0,3471	-0,3392	-0,3348	-0,3661	-0,3608	-0,3508	-0,3467
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$ [kJ/mol]	-921,6	-911,3	-890,6	-879,0	-961,2	-947,3	-921,0	-910,3
$\Delta E_{\text{korrt.}}$	-0,3309	-0,3281	-0,3225	-0,3169	-0,3380	-0,3346	-0,3282	-0,3225
$\Delta E_{\text{korrt.}}$ [kJ/mol]	-868,8	-861,4	-846,7	-832,0	-887,4	-878,5	-861,7	-846,7
$\Delta\Delta E_{\text{korrt.}}$ [kJ/mol]	-36,8	-29,4	-14,7	0	-40,7	-31,8	-15,0	0
$\Delta (A')$ [kJ/mol]	+24,7	+22,1	+9,2	0	+31,0	+26,5	+9,2	0

[mit CAM-B3LYP/LanL2DZ optimierte Komplexgeometrien].

Tabelle 29: DFT-Energien und BSSE in Hartree für den Mischkomplex mit L-2-Fluorphenylalanin (Teil 2).

L-2- Fluorphenylalanin	CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p)				B2PLYPD/LanL2DZ/6-31+g(d,p)			
	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4	Konf. 1	Konf. 2	Konf. 3	Konf. 4
	T <sub>1</sub> = 59°	T <sub>1</sub> = 58°	T <sub>1</sub> = 298°	T <sub>1</sub> = 302°	T <sub>1</sub> = 59°	T <sub>1</sub> = 58°	T <sub>1</sub> = 298°	T <sub>1</sub> = 302°
	T <sub>2</sub> = 96°	T <sub>2</sub> = 270°	T <sub>2</sub> = 89°	T <sub>2</sub> = 285°	T <sub>2</sub> = 96°	T <sub>2</sub> = 270°	T <sub>2</sub> = 89°	T <sub>2</sub> = 285°
Komplex (AB)	-1517,9987	-1518,0052	-1518,0047	-1518,0024	-1515,7051	-1515,7111	-1515,7083	-1515,7062
Kupfer-Selektor-Fragment (A')	-864,4812	-864,4819	-864,4848	-864,4830	-863,1304	-863,1317	-863,1354	-863,1332
Aminosäure (B')	-653,2008	-653,2084	-653,2083	-653,2073	-652,2400	-652,2477	-652,2474	-652,2464
Kupfer-Selektor-Fragment (A)	-864,4758	-864,4464	-864,4802	-864,4782	-863,1249	-863,1263	-863,1307	-863,1284
Aminosäure (B)	-653,1976	-653,2054	-653,2057	-653,2047	-652,2368	-652,2447	-652,2447	-652,2438
BSSE	0,0087	0,0385	0,0072	0,0073	0,0173	0,0165	0,0143	0,0146
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$	-0,3253	-0,3534	-0,3188	-0,3195	-0,3434	-0,3401	-0,3329	-0,3340
$\Delta E_{\text{unkorr.}}$ [kJ/mol]	-854,1	-927,9	-837,0	-838,8	-901,6	-892,9	-874,0	-876,9
$\Delta E_{\text{korrr.}}$	-0,3166	-0,3149	-0,3116	-0,3122	-0,3261	-0,3236	-0,3186	-0,3194
$\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	-831,2	-826,8	-818,1	-819,7	-856,2	-849,6	-836,5	-838,6
$\Delta\Delta E_{\text{korrr.}}$ [kJ/mol]	-11,5	-7,1	+1,6	0	-17,6	-11,0	+2,1	0
$\Delta (A')$ [kJ/mol]	+4,7	+2,9	-4,7	0	+7,4	+3,9	-5,8	0

[mit CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+g(d,p) optimierte Komplexgeometrien].

Die *counterpoise*-Rechnungen ergeben entgegen der Erwartungen, dass bei den Minimumkonformationen der L-Enantiomer-Mischkomplexe stärkere Komplexierungsenergien ( $\Delta E_{\text{kor.}}$ ) erhalten werden als bei den D-Enantiomer-Mischkomplexen. Dies liegt vor allem an den attraktiven sekundären Wechselwirkungen ( $\Delta\Delta E_{\text{kor.}}$ ) zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten und dem Kupferatom in den Minimumkonformationen der L-Enantiomer-Mischkomplexe, während in den Minimumkonformationen der D-Enantiomer-Mischkomplexe sekundäre Wechselwirkungen die Koordination des Aminosäureanions an das Kupfer-Selektor-Fragment destabilisieren. Trotzdem ergeben die *counterpoise*-Rechnungen, dass die Minimumkonformationen der D-Enantiomer-Mischkomplexe insgesamt (AB) energetisch günstiger sind als die Minimumkonformationen der L-Enantiomer-Mischkomplexe. Zurückzuführen ist dies hauptsächlich auf die energetisch günstigen Konformationen der Kupfer-Selektor-Fragmente (A') in den Mischkomplexen der D-Enantiomere, die durch den Einfluss von sekundären Wechselwirkungen mit den Aminosäurefragmenten stabilisiert werden und so schließlich zu stabileren Mischkomplexen der D-Enantiomere führen. Demzufolge sind nach den Ergebnissen der *counterpoise*-Rechnungen nicht zwingend „lokale“ Einflüsse von sekundären Wechselwirkungen für die Selektivität des chiralen Selektors verantwortlich, sondern vielmehr unspezifische „globale“ Einflüsse, die über einen zusätzlichen Kontakt auf die kompletten Konformationen der einzelnen Fragmente der Mischkomplexe übertragen werden. Da jedoch bei der Betrachtung der Gibbs-Energien (Kapitel 3.3.2) anstelle der hier betrachteten elektronischen Energien die Minimumkonformationen ohne sekundäre Wechselwirkungen günstiger sind als die Minimumkonformationen mit sekundären Wechselwirkungen, kann anhand der durchgeführten computerchemischen Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, ob ein weiterer Kontakt im Sinne des Drei-Punkte-Wechselwirkungsmodells notwendig ist, oder ob auch ohne einen dritten Kontakt chirale Erkennung möglich ist.

### 3.4 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Mischkomplexe

Für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Mischkomplexe wird in einer Lösung von Kupfer(II)-acetat und Selektor im Verhältnis 1/1, in der die beiden Komponenten in Form eines Mono(selektor)kupfer(II)-Komplexes vorliegen (siehe Kapitel 3.1), schrittweise zwischen den Messungen die Konzentration der entsprechenden Substrataminosäure erhöht. Da die Auftragung der einzelnen Spektren in einem Diagramm einen isosbestischen Punkt liefert, der für die Umsetzung des Mono(selektor)kupfer(II)-Komplexes mit der Substrataminosäure spricht, lässt sich die Bildung des Mischkomplexes anhand der Änderungen der Absorptionseigenschaften verfolgen. Die Absorption von Lösungen eines solchen Reaktionssystems ergibt sich in diesem Fall aus der Summe der Absorptionen des Mono(selektor)kupfer(II)-Komplexes (im folgenden als Rezeptor R bezeichnet), der Substrataminosäure (Substrat S) und des gebildeten Mischkomplexes (Rezeptor-Substrat-Komplex RS). Da die Substrataminosäure bei der untersuchten Wellenlänge nicht absorbiert, wird deren Absorption vernachlässigt, und die Absorption der Lösungen kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$A = A_R + A_{RS} \quad (17)$$

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ergibt sich aus Gleichung 17 folgende Beziehung:

$$A = d \cdot \epsilon_R \cdot [R] + d \cdot \epsilon_{RS} \cdot [RS] \quad (18)$$

Durch Umformen von Gleichung 18 lässt sich die Absorptionsänderung in direkten Zusammenhang mit der Konzentration des gebildeten Mischkomplexes bringen (Gleichung 19).

$$A = d \cdot (\epsilon_R \cdot [R] + \epsilon_{RS} \cdot [RS]) \quad [R] = [R]_0 - [RS]$$

$$A = d \cdot (\epsilon_R \cdot ([R]_0 - [RS]) + \epsilon_{RS} \cdot [RS])$$

$$A = d \cdot (\epsilon_R \cdot [R]_0 - \epsilon_R \cdot [RS] + \epsilon_{RS} \cdot [RS])$$

$$A = \epsilon_R \cdot [R]_0 \cdot d - \epsilon_R \cdot [RS] \cdot d + \epsilon_{RS} \cdot [RS] \cdot d \quad A_0 = \epsilon_R \cdot [R]_0 \cdot d$$

$$A = A_0 + [RS] \cdot d \cdot (\epsilon_{RS} - \epsilon_R) \quad \Delta\epsilon = \epsilon_{RS} - \epsilon_R$$

$$A = A_0 + [RS] \cdot d \cdot \Delta\epsilon \quad \Delta A = A - A_0$$

$$\Delta A = [RS] \cdot d \cdot \Delta\epsilon \quad (19)$$

Durch die Auftragung der Absorptionsänderung gegen die jeweilige Substrataminosäurekonzentration wird ein linearer Zusammenhang erhalten, dessen Steigung proportional zu der Bildungskonstante der Mischkomplexe ist. Werden nun die Steigungen für die Mischkomplexbildungen zweier Enantiomere einer Aminosäure verglichen, so spricht eine größere Steigung für eine höhere Komplexbildungskonstante des jeweiligen Enantiomers (unter der Annahme  $\Delta\epsilon_1 \approx \Delta\epsilon_2$ ). Das Verhältnis aus der größeren und der kleineren Steigung liefert die Selektivität  $\alpha$ , die dem Verhältnis der beiden Komplexbildungskonstanten entspricht.

$$\alpha = \frac{m_1}{m_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (m_1 > m_2) \quad (20)$$

Durch Umformen der Van't-Hoff-Gleichung nach der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und Einsetzen in Gleichung 17 wird schließlich ein Zusammenhang zwischen der Selektivität  $\alpha$  und der Differenz der Änderungen der Gibbs-Energien  $\Delta\Delta G$  erhalten (Gleichung 18).

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

$$\alpha = \frac{e^{-\frac{\Delta G_2}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}}} = e^{-\frac{\Delta G_2}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta G_1}{RT}} = e^{\frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{RT}} = e^{\frac{\Delta\Delta G}{RT}}$$

$$\Delta\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(\alpha) \quad (21)$$

Die folgenden Abbildungen zeigen die gemessenen Spektren für die Umsetzung des Mono(selektor)kupfer(II)-Komplexes mit den beiden Enantiomeren der Substrataminosäure

Phenylalanin. Für das D-Enantiomer (Abbildung 98) liegt das Maximum der neu gebildeten Absorptionsbande bei ca. 641 nm und bei dem L-Enantiomer (Abbildung 99) bei ca. 650 nm. Die Lage der Absorptionsbanden stimmt für die gefundene Stereochemie der Kupferzentren in den Mischkomplexen (siehe Kapitel 3.2.3) mit in der Literatur beschriebenen Werten überein.<sup>[18, 20, 22]</sup> Die Verschiebung der Absorptionsbande des Kupfer(II)-acetat-monohydrats zu den Wellenlängen der Mischkomplexe, kann auf eine Verzerrung der quadratisch pyramidalen Geometrie und den Austausch von Sauerstoff- gegen Stickstoffdonorzentren zurückgeführt werden. Um eine geeignete Wellenlänge für die Auftragung der Absorptionsänderung gegen die Substrataminosäurekonzentration zu ermitteln, werden Differenzspektren berechnet, die für das D-Enantiomer eine maximale Absorptionszunahme bei ca. 578 nm und für das L-Enantiomer bei ca. 573 nm anzeigen. Abbildung 100 zeigt beispielhaft die erhaltenen Differenzspektren für die Substrataminosäure L-Phenylalanin. Durch die Betrachtung der Absorptionsänderung an der Wellenlänge mit jeweils maximaler Absorptionszunahme, sollte die Annahme  $\Delta\varepsilon_1 \approx \Delta\varepsilon_2$  erfüllt sein.

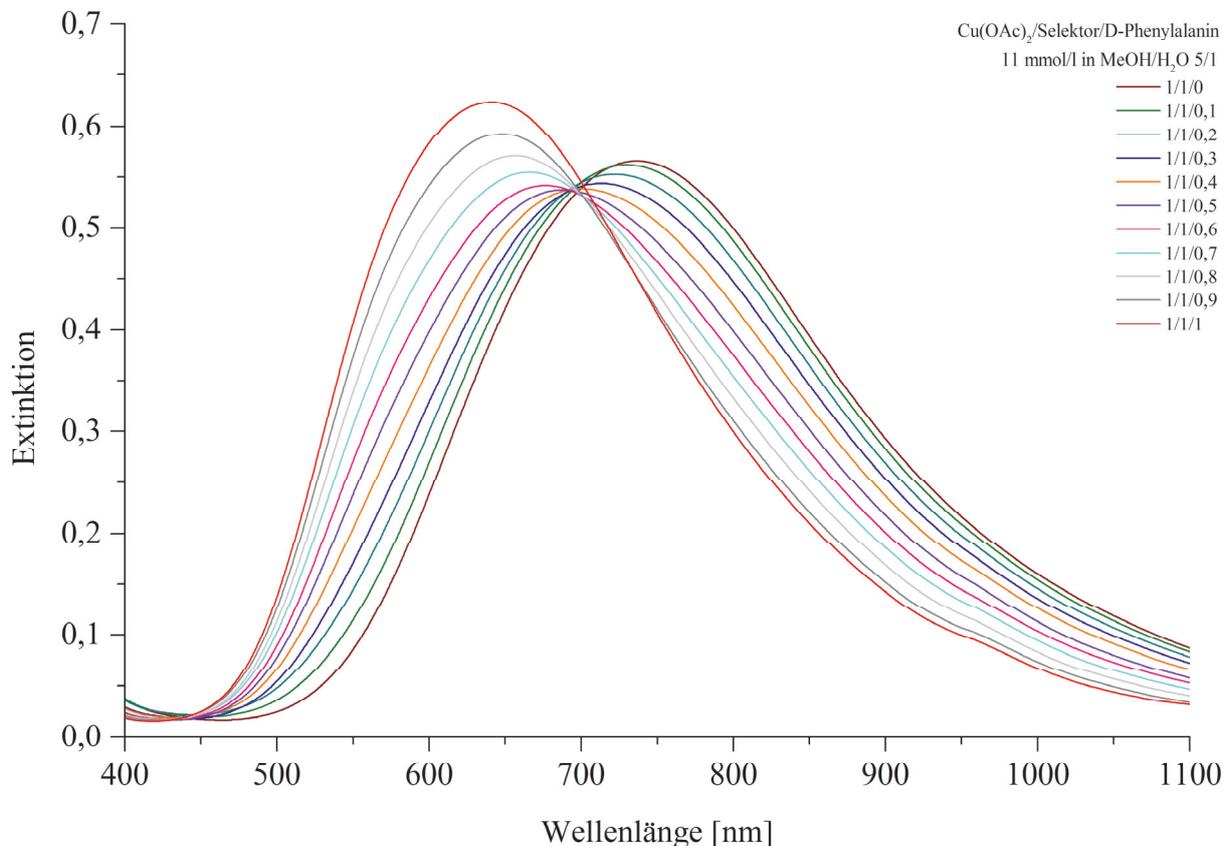


Abbildung 98: Die Absorptionskurven des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor/D-Phenylalanin.

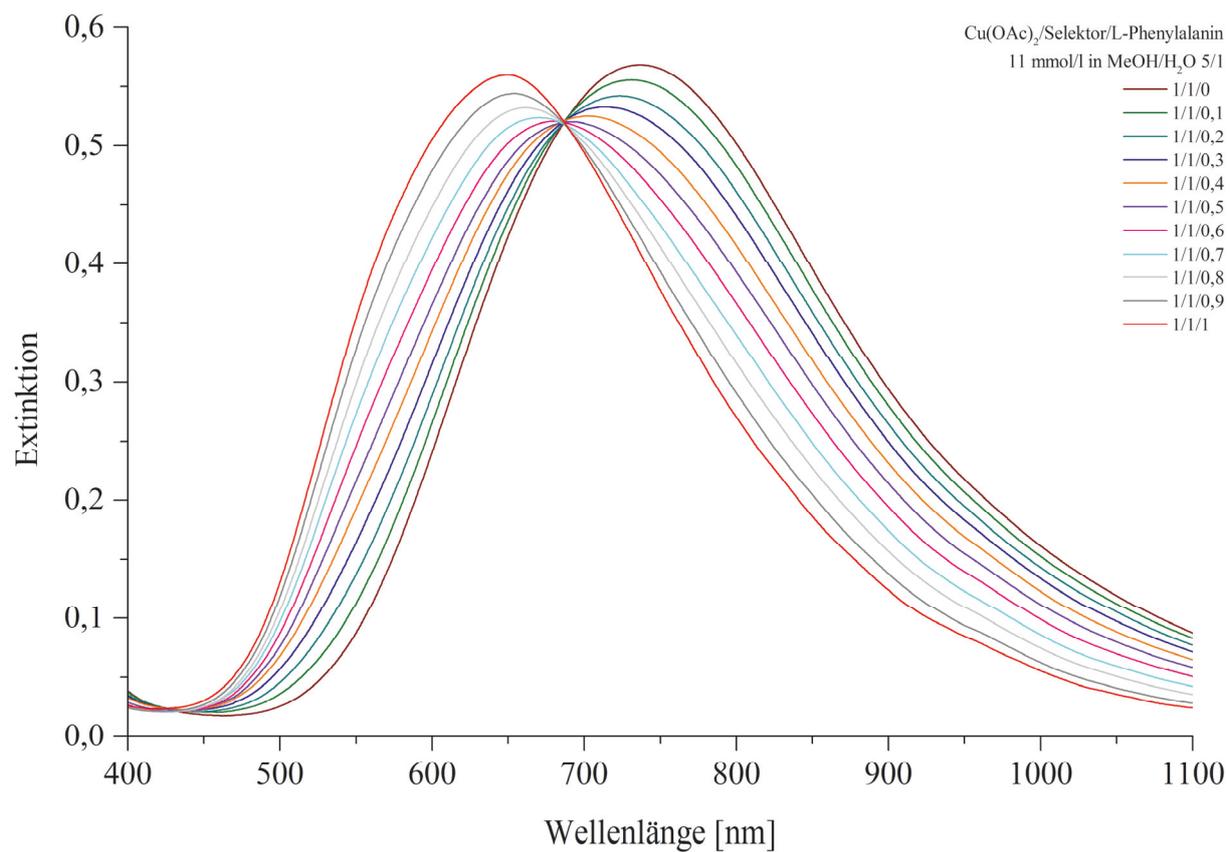


Abbildung 99: Die Absorptionskurven des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor/L-Phenylalanin.

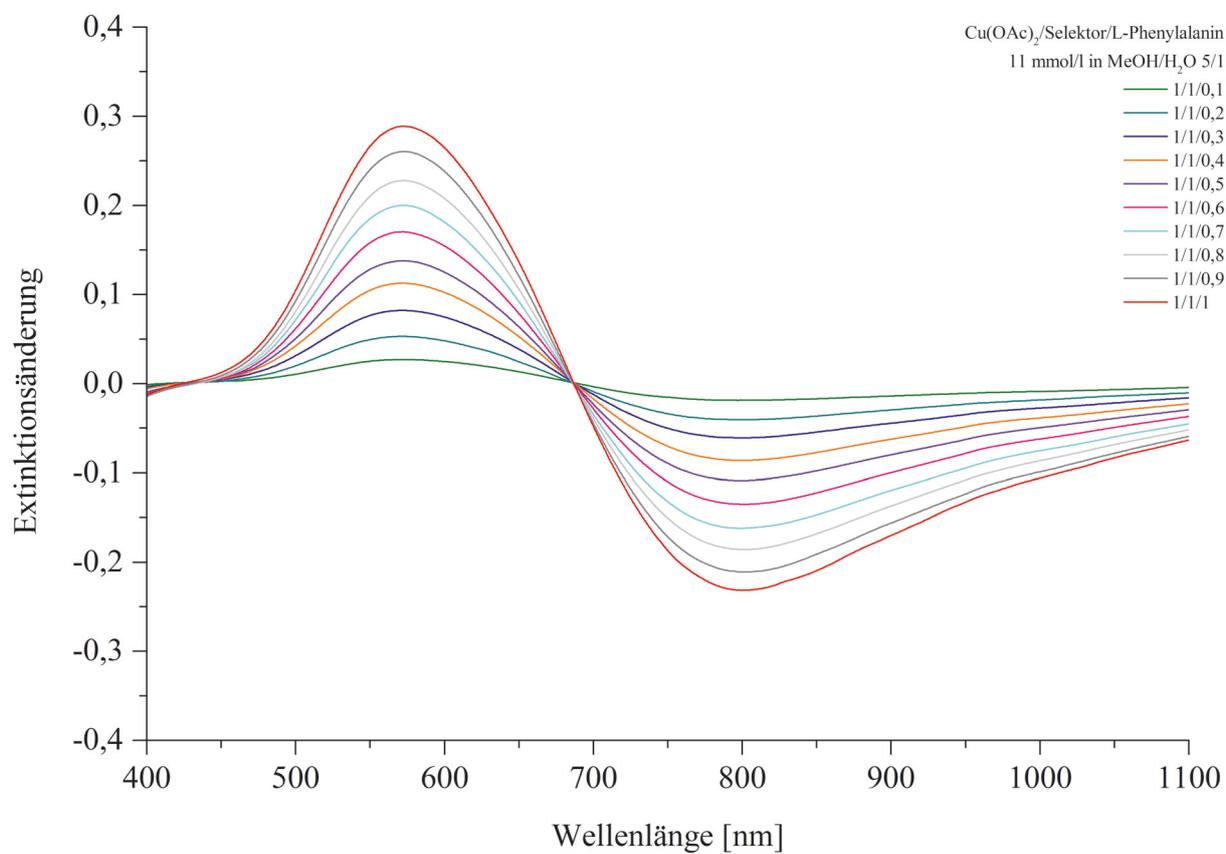
Abbildung 100: Die Differenzspektren von Kupfer(II)-acetat/Selektor/L-Phenylalanin ( $1/1/X - 1/1/0$ ).

Tabelle 30: Die Extinktionen von Lösungen mit angegebenen Kupfer(II)-acetat/Selektor/Substrat-Verhältnissen.

Cu(OAc) <sub>2</sub> / Selektor/ Substrat	D-Phenylalanin			L-Phenylalanin		
	A <sub>578 nm</sub>	ΔA <sub>578 nm</sub>	[S] <sub>0</sub>	A <sub>573 nm</sub>	ΔA <sub>573 nm</sub>	[S] <sub>0</sub>
1/1/0	0,1609	0	0	0,1474	0	0
1/1/0,1	0,1933	0,0324	0,0011	0,1744	0,0270	0,0011
1/1/0,2	0,2266	0,0657	0,0022	0,2005	0,0531	0,0022
1/1/0,3	0,2570	0,0961	0,0033	0,2295	0,0821	0,0033
1/1/0,4	0,2944	0,1335	0,0044	0,2600	0,1126	0,0044
1/1/0,5	0,3318	0,1709	0,0055	0,2852	0,1378	0,0055
1/1/0,6	0,3680	0,2071	0,0066	0,3177	0,1703	0,0066
1/1/0,7	0,4074	0,2465	0,0077	0,3474	0,2000	0,0077
1/1/0,8	0,4449	0,2840	0,0088	0,3752	0,2278	0,0088
1/1/0,9	0,4847	0,3238	0,0099	0,4078	0,2604	0,0099
1/1/1	0,5252	0,3643	0,0110	0,4362	0,2888	0,0110

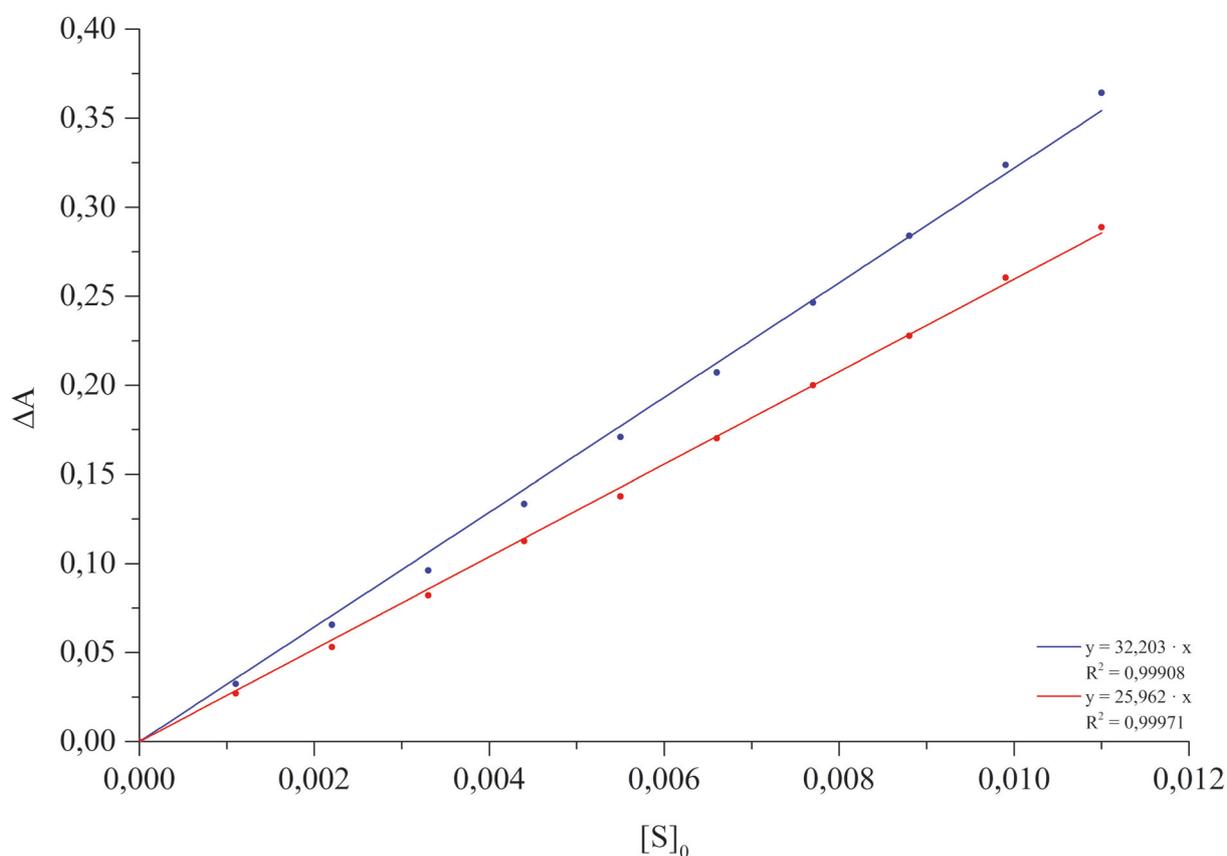


Abbildung 101: Die Auftragung der Absorptionsänderung gegen die Substrataminosäurekonzentration; D-Phenylalanin (blau), L-Phenylalanin (rot).

Die Auftragung der Absorptionsänderung gegen die jeweilige Substrataminosäurekonzentration ergibt für beide Enantiomere des Phenylalanins einen linearen Zusammenhang (Abbildung 101, Tabelle 30). Da die Steigung proportional zu der Bildungskonstante der Mischkomplexe ist, werden nun die Steigungen für die Mischkomplexbildungen der beiden Enantiomere verglichen. Die größere Steigung des D-Enantiomers spricht für eine höhere Komplexbildungskonstante als die des L-Enantiomers. Das Verhältnis aus den beiden Steigungen liefert die Selektivität  $\alpha$  für die Substrataminosäure Phenylalanin von 1,24 und eine Differenz der Änderungen der Gibbs-Energien von 0,52 kJ/mol ( $T = 293$  K). Im Folgenden sind die gemessenen Spektren für die Umsetzung des Mono(selektor)kupfer(II)-Komplexes mit den beiden Enantiomeren der Substrataminosäure 2-Fluorphenylalanin dargestellt. Das Maximum der neu gebildeten Absorptionsbande liegt für das D-Enantiomer bei ca. 638 nm und für das L-Enantiomer bei ca. 649 nm. Wie beim Phenylalanin ist auch beim 2-Fluorphenylalanin die Intensität der Absorptionsbande der gebildeten Mischkomplexe für das D-Enantiomer höher als für das L-Enantiomer, wobei der Intensitätsunterschied jedoch geringer ausfällt.

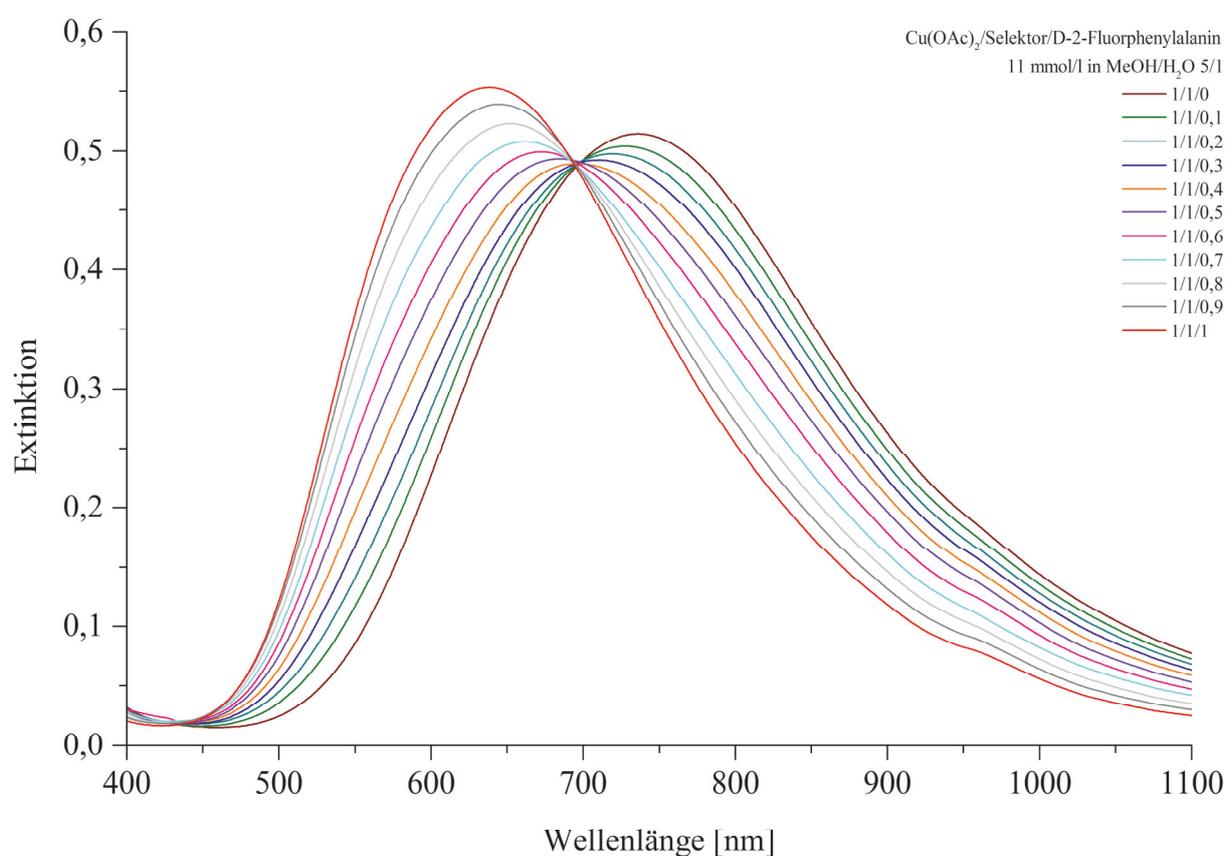


Abbildung 102: Die Absorptionskurven des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor/D-2-Fluorphenylalanin.

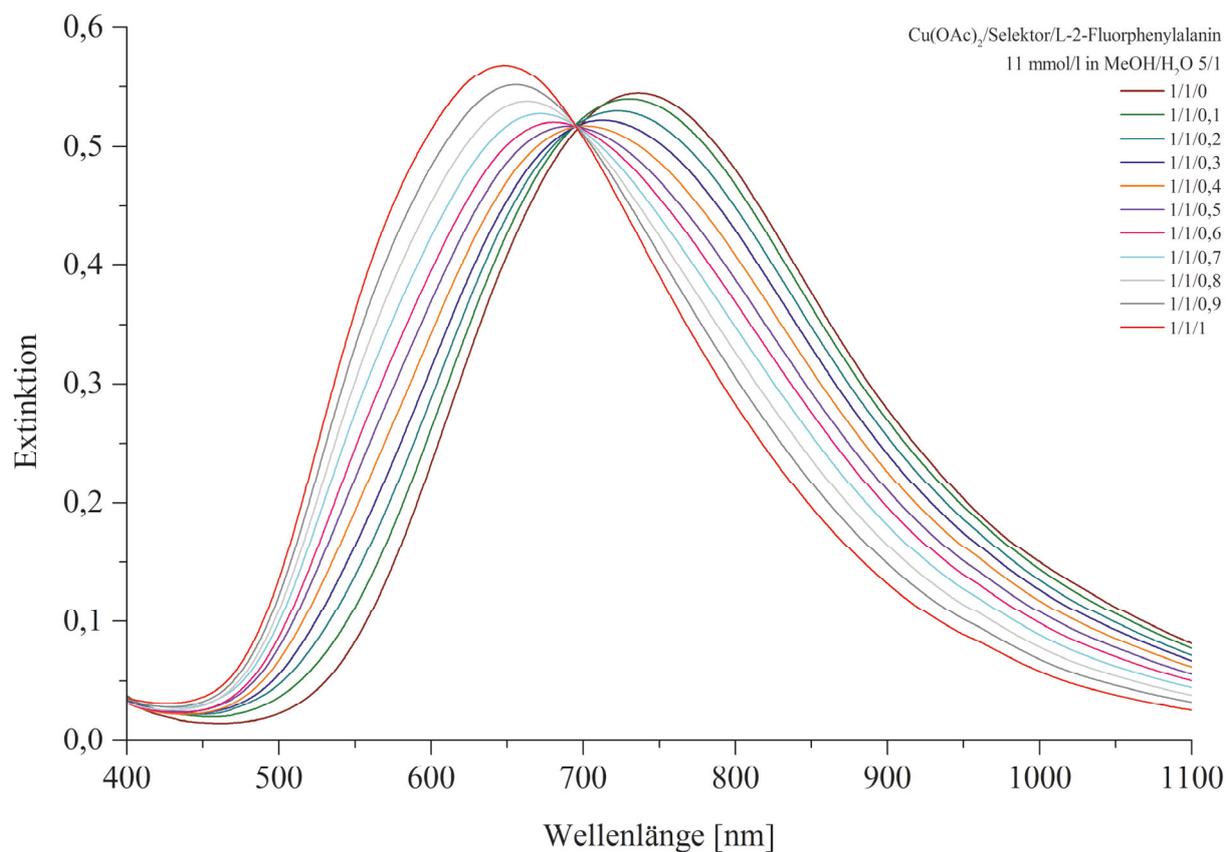


Abbildung 103: Die Absorptionskurven des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat/Selektor/L-2-Fluorphenylalanin.

Tabelle 31: Die Extinktionen von Lösungen mit angegebenen Kupfer(II)-acetat/Selektor/Substrat-Verhältnissen.

Cu(OAc) <sub>2</sub> / Selektor/ Substrat	D-2-Fluorphenylalanin			L-2-Fluorphenylalanin		
	A <sub>578 nm</sub>	ΔA <sub>578 nm</sub>	[S] <sub>0</sub>	A <sub>573 nm</sub>	ΔA <sub>573 nm</sub>	[S] <sub>0</sub>
1/1/0	0,1566	0	0	0,1420	0	0
1/1/0,1	0,1906	0,0340	0,0011	0,1731	0,0311	0,0011
1/1/0,2	0,2171	0,0605	0,0022	0,2014	0,0594	0,0022
1/1/0,3	0,2473	0,0907	0,0033	0,2291	0,0871	0,0033
1/1/0,4	0,2802	0,1236	0,0044	0,2608	0,1188	0,0044
1/1/0,5	0,3148	0,1582	0,0055	0,2904	0,1484	0,0055
1/1/0,6	0,3477	0,1911	0,0066	0,3182	0,1762	0,0066
1/1/0,7	0,3817	0,2251	0,0077	0,3489	0,2069	0,0077
1/1/0,8	0,4155	0,2589	0,0088	0,3798	0,2378	0,0088
1/1/0,9	0,4467	0,2901	0,0099	0,4121	0,2701	0,0099
1/1/1	0,4689	0,3123	0,0110	0,4451	0,3031	0,0110

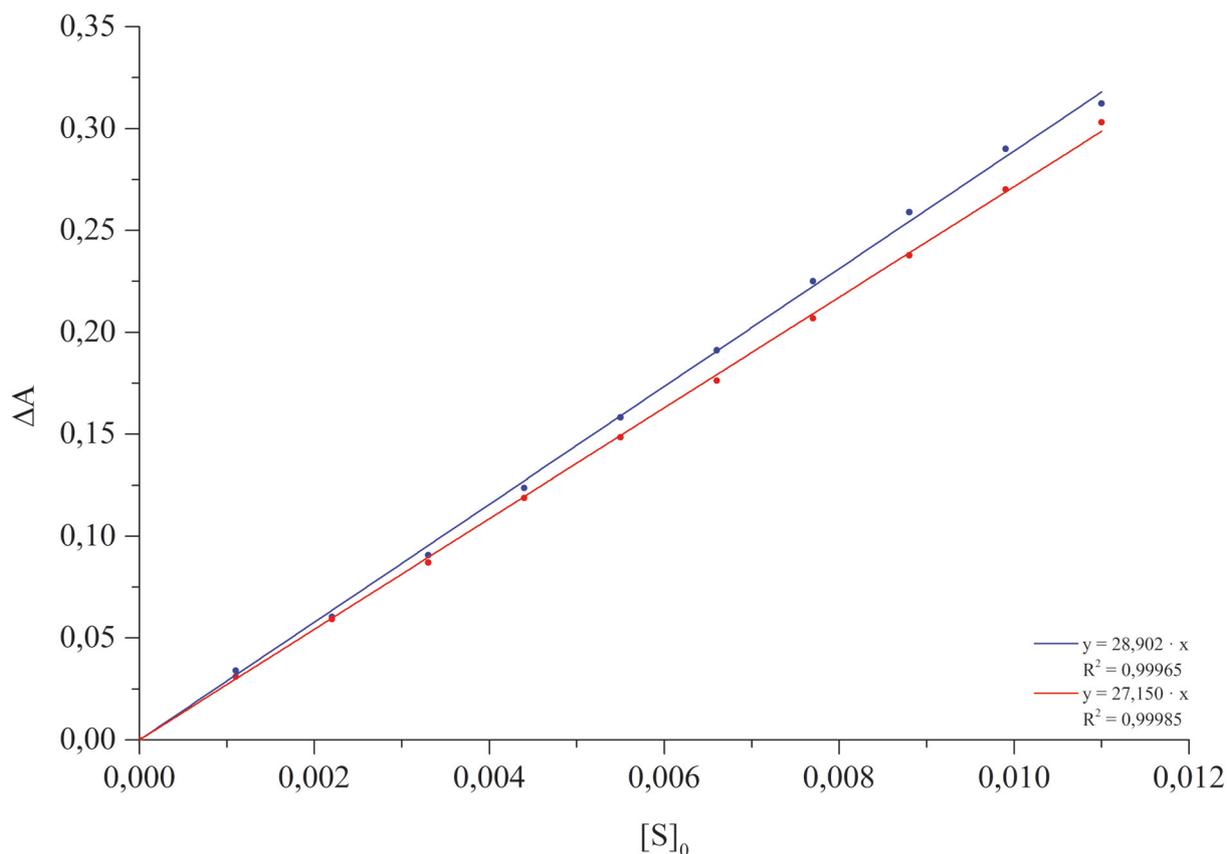


Abbildung 104: Die Auftragung der Absorptionsänderung gegen die Substrataminosäurekonzentration; D-2-Fluorphenylalanin (blau), L-2-Fluorphenylalanin (rot).

Die Differenzspektren liefern für die Enantiomere der Substrataminosäure 2-Fluorphenylalanin die gleichen Wellenlängen mit maximaler Absorptionszunahme wie für Phenylalanin. Die Auftragung der Absorptionsänderung gegen die jeweilige Substrataminosäurekonzentration ergibt auch für die beiden Enantiomere des 2-Fluorphenylalanins einen linearen Zusammenhang (Abbildung 101, Tabelle 30). Auch hier weist das D-Enantiomer eine größere Steigung und somit eine höhere Komplexbildungskonstante als das L-Enantiomer auf, wobei der Unterschied zwischen den Steigungen jedoch weniger deutlich ausfällt. Das Verhältnis der beiden Steigungen liefert die Selektivität  $\alpha$  für die Substrataminosäure 2-Fluorphenylalanin von 1,06 und eine Differenz der Änderungen der Gibbs-Energien von 0,15 kJ/mol ( $T = 293$  K). Die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Mischkomplexe mit den Substrataminosäuren Phenylalanin und 2-Fluorphenylalanin sind in Tabelle 32 zusammen gefasst. Der Mischkomplex des D-Enantiomers wird jeweils als stabilerer Komplex erhalten.

Tabelle 32: Die Selektivitäten und Differenzen der Änderungen der Gibbs-Energien aus UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (T = 293 K).

Substrat	$m(D)$	$m(L)$	Selektivität $\alpha$	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	stabilerer Komplex
Phenylalanin	32,203	25,962	1,24	0,52	D
2-Fluorphenylalanin	28,902	27,150	1,06	0,15	D

### 3.5 Ligandenaustauschchromatographie an enantioselektiven Dünnschichtplatten

Für die dünnschichtchromatographische Enantiomertrennung mittels Ligandenaustausch, werden zunächst zwei mit hydrophobierter Kieselsäure beschichtete Alufolien (RP-18 F<sub>254s</sub>, Merck) mit chiralen Selektoren unterschiedlicher Kettenlänge (zehn und zwölf Kohlenstoffatome) behandelt (Kapitel 4.8.1). Zu Vergleichszwecken wird eine enantioselektive DC-Platte chiralplate® der Firma Macherey-Nagel verwendet. Auf die DC-Platten werden jeweils 2 µl einer 0,5 %-igen Probelösung<sup>[157]</sup> der Aminosäuren D-/L-Phenylalanin, D-/L-2-Fluorphenylalanin und D-/L-Tyrosin aufgetragen (Kapitel 4.8.2). Anschließend werden diese in einer mit dem Laufmittel gesättigten Kammer entwickelt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus Methanol, Wasser und Acetonitril im Verhältnis 1/1/4 verwendet<sup>[69, 71]</sup>; die Laufstrecke beträgt 5 cm. Die erhaltenen Flecken sind ohne weitere Behandlung gut unter UV-Licht der Wellenlänge 254 nm erkennbar (Abbildung 105).

#### 3.5.1 Bestimmung der Retentionsfaktoren der untersuchten Selektanden

Für die Enantiomere der Aminosäuren Phenylalanin, 2-Fluorphenylalanin und Tyrosin können nach der Entwicklung der DC-Platten  $hR_f$ -Werte bestimmt werden. Dazu werden die Laufstrecken der Flecken zwischen Startlinie und Mittelpunkt bestimmt, durch die Laufstrecke der Laufmittelfront geteilt und mit 100 multipliziert (Abbildung 105, Tabelle 33).

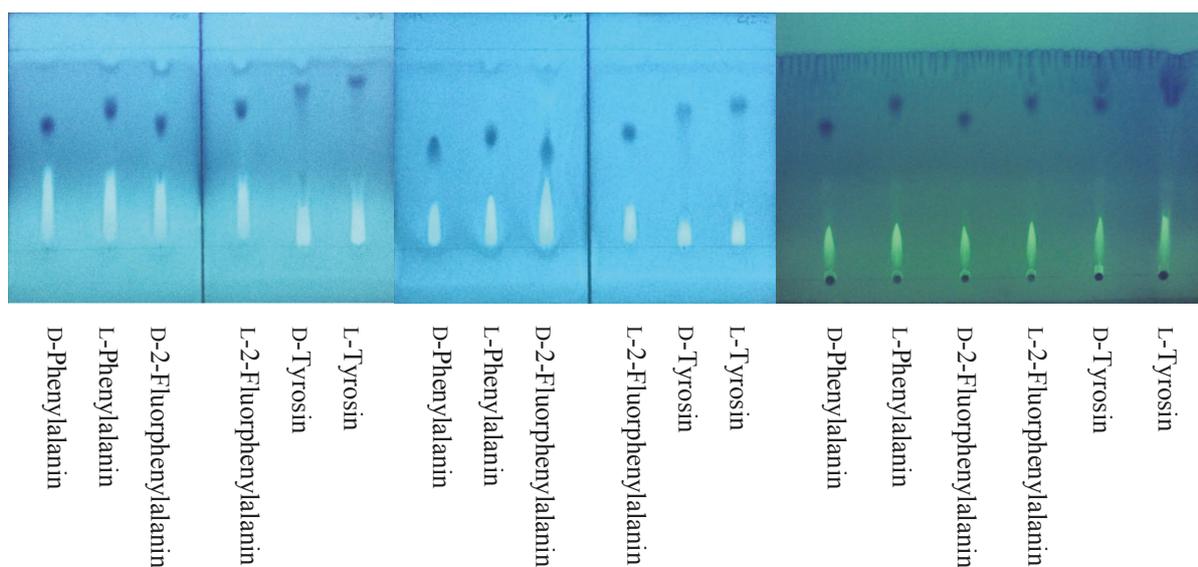


Abbildung 105: Die entwickelten DC-Platten unter UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ); links C10-Selektor, mittig C12-Selektor, rechts chiralplate®.

Tabelle 33: Die Laufstrecken und  $hR_f$ -Werte für Enantiomere verschiedener Aminosäuren ( $T = 293 \text{ K}$ ).

	C10-Selektor		C12-Selektor		chiralplate <sup>®</sup>	
	Laufstrecke	$hR_f$	Laufstrecke	$hR_f$	Laufstrecke	$hR_f$
D-Phenylalanin	3,2 cm	64	2,6 cm	52	3,5 cm	70
L-Phenylalanin	3,6 cm	72	2,9 cm	58	4,1 cm	82
D-2-Fluorphenylalanin	3,1 cm	62	2,5 cm	50	3,6 cm	72
L-2-Fluorphenylalanin	3,6 cm	72	2,9 cm	58	4,0 cm	80
D-Tyrosin	4,0 cm	80	3,5 cm	70	4,0 cm	80
L-Tyrosin	4,2 cm	84	3,7 cm	74	4,1 cm	82

Die  $hR_f$ -Werte zeigen unabhängig vom verwendeten Selektor eine sehr ähnliche Tendenz. So haben die Enantiomere der Aminosäuren Phenylalanin und 2-Fluorphenylalanin bei ähnlicher Größenordnung nahezu den gleichen Abstand zueinander, während die Enantiomere der Aminosäure Tyrosin höhere, vergleichsweise nah beieinander liegende  $hR_f$ -Werte aufweisen. Allerdings unterscheiden sich die hier untersuchten DC-Platten teilweise hinsichtlich der Laufstrecken der Aminosäuren; so zeigt die mit C12-Selektor behandelte DC-Platte im Vergleich zu den anderen generell niedrigere Laufstrecken. Im Falle der untersuchten Aminosäuren weist das D-Enantiomer auf allen DC-Platten jeweils einen geringeren  $hR_f$ -Wert als das L-Enantiomer auf. Dies lässt darauf schließen, dass die D-Enantiomere stabilere Komplexe mit dem auf den DC-Platten immobilisierten chiralen Selektor bilden und so langsamer mit der mobilen Phase wandern.

### 3.5.2 Bestimmung der Differenzen der Änderungen der Gibbs-Energien

Durch das Verhältnis der zuvor bestimmten Retentionsfaktoren lässt sich die Selektivität  $\alpha$  des Selektors in Bezug auf die Enantiomerentrennung der einzelnen Aminosäuren bestimmen. Da sich die Retentionsfaktoren umgekehrt proportional zu den Komplexbildungskonstanten verhalten, lässt sich die Selektivität auch als Verhältnis der Komplexbildungskonstanten ausdrücken.

$$\alpha = \frac{hR_{f_1}}{hR_{f_2}} = \frac{K_2}{K_1} \quad (hR_{f_1} > hR_{f_2}) \quad (22)$$

Durch Umformen der Van't-Hoff-Gleichung nach der Gleichgewichtskonstanten K und Einsetzen in Gleichung 22 wird schließlich ein Zusammenhang zwischen der Selektivität  $\alpha$  und der Differenz der Änderungen der Gibbs-Energien  $\Delta\Delta G$  erhalten (Gleichung 23).

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

$$\alpha = \frac{e^{-\frac{\Delta G_2}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}}} = e^{-\frac{\Delta G_2}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta G_1}{RT}} = e^{\frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{RT}} = e^{\frac{\Delta\Delta G}{RT}}$$

$$\Delta\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(\alpha) \quad (23)$$

Somit können aus den chromatographisch ermittelten Retentionsfaktoren der einzelnen Aminosäuren enantiomere Unterschiede der Änderungen der Gibbs-Energien ( $\Delta\Delta G$ ) für die Bildung der diastereomeren Komplexe zwischen Selektor und Selektanden auf den Oberflächen der enantioselektiven Dünnschichtplatten ermittelt werden (Tabelle 34-36).

Tabelle 34: Die Selektivitäten und Differenzen der Änderungen der Gibbs-Energien für die mit C10-Selektor behandelte Dünnschichtplatte (T = 293 K).

Substrat	$hR_f(D)$	$hR_f(L)$	Selektivität $\alpha$	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	stabilerer Komplex
Phenylalanin	64	72	1,13	0,30	D
2-Fluorphenylalanin	62	72	1,16	0,36	D
Tyrosin	80	84	1,05	0,12	D

Tabelle 35: Die Selektivitäten und Differenzen der Änderungen der Gibbs-Energien für die mit C12-Selektor behandelte Dünnschichtplatte (T = 293 K).

Substrat	$hR_f(D)$	$hR_f(L)$	Selektivität $\alpha$	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	stabilerer Komplex
Phenylalanin	52	58	1,12	0,28	D
2-Fluorphenylalanin	50	58	1,16	0,36	D
Tyrosin	70	74	1,06	0,14	D

Tabelle 36: Die Selektivitäten und Differenzen der Gibbs-Energien für die chiralplate<sup>®</sup> (T = 293 K).

Substrat	$hR_f(D)$	$hR_f(L)$	Selektivität $\alpha$	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	stabilerer Komplex
Phenylalanin	70	82	1,17	0,38	D
2-Fluorphenylalanin	72	80	1,11	0,25	D
Tyrosin	80	82	1,03	0,07	D

Tabelle 37: Die Selektivitäten und Differenzen der Änderungen der Gibbs-Energien aus UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (T = 293 K).

Substrat	$m(D)$	$m(L)$	Selektivität $\alpha$	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	stabilerer Komplex
Phenylalanin	32,203	25,962	1,24	0,52	D
2-Fluorphenylalanin	28,902	27,150	1,06	0,15	D

Gemäß der Auswertung der Retentionsfaktoren der Ligandenaustauschchromatographie an enantioselektiven Dünnschichtplatten bilden die D-Enantiomere der untersuchten Aminosäuren mit dem Selektor diastereomere Komplexe, die je nach Aminosäure und Art des Selektors zwischen 0,07 kJ/mol und 0,39 kJ/mol stabiler sind, als die Komplexe von Selektor und L-Enantiomer (Vergleichswerte siehe Literatur in Kapitel 1.3 Tabelle 1). Ein Vergleich mit den Ergebnissen von den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (Tabelle 37) zeigt, dass die ermittelten Werte für Selektivität und Differenz der Änderungen der Gibbs-Energien in gleichen Größenordnungen liegen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse legt die Vermutung nahe, dass die Komplexbildung in Lösung und an Oberflächen von enantioselektiven Dünnschichtplatten nach dem gleichen Mechanismus und über die gleichen Spezies ablaufen könnte.

## 3.5.3 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der enantioselektiven Dünnschichtplatten

Zum besseren Verständnis der Funktionsweise des immobilisierten Selektors an der Oberfläche der enantioselektiven Dünnschichtplatten wird deren Belag UV/Vis-spektroskopisch untersucht und mit Spektren zuvor untersuchter Lösungen bzw. Feststoffproben verglichen (Kapitel 3.1). Abbildung 106 zeigt die Spektren von zwei Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen mit den Verhältnissen 1/1 und 1/2 in Methanol ( $c = 8 \text{ mmol/l}$ ) und im Vergleich dazu die Feststoffspektren des Belags einer enantioselektiven Dünnschichtplatte (C10-Selektor) und einer Probe von DSC-Startpunkten einer C10-Selektorlösung auf einer solchen Dünnschichtplatte.

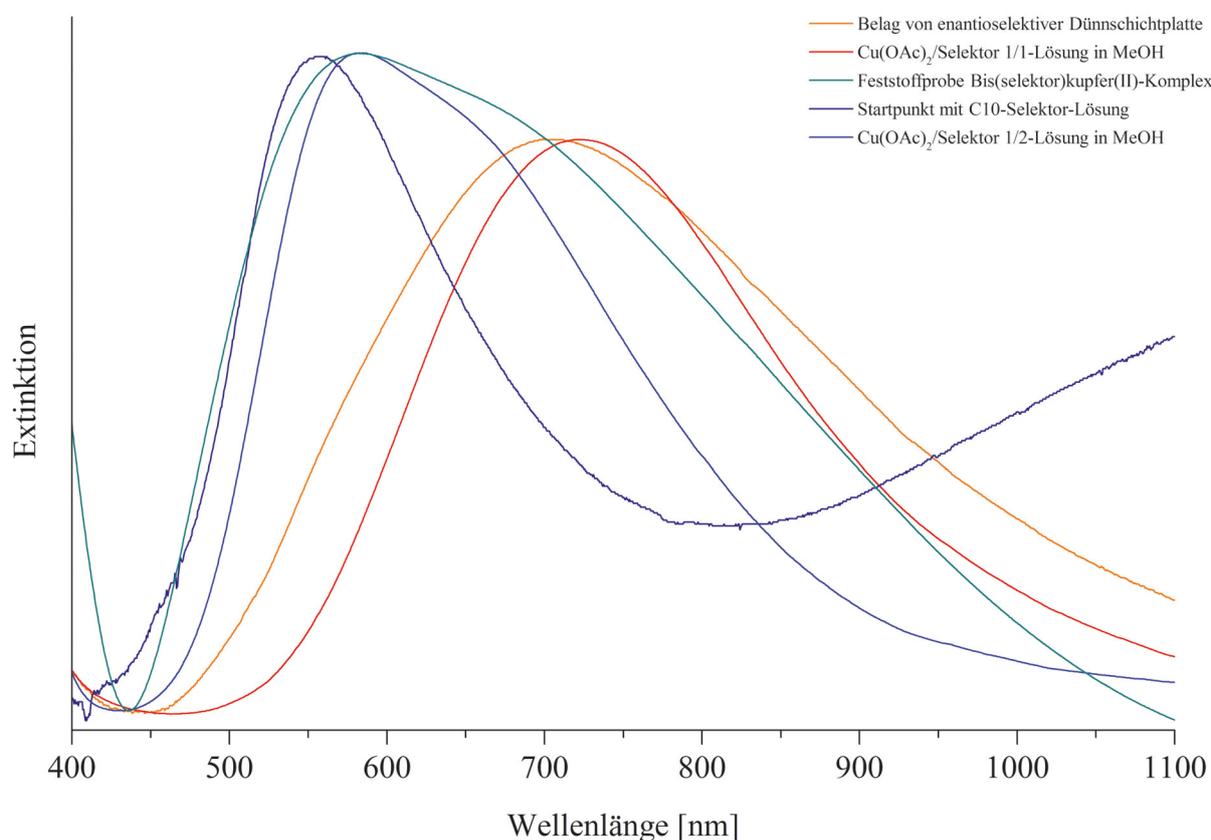


Abbildung 106: Vergleich der Feststoffspektren des Belags einer enantioselektiven Dünnschichtplatte mit Spektren von Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen bzw. -Feststoffproben. (Die Intensitäten der Feststoffspektren sind an die der Lösungsspektren angeglichen.)

Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Start- bzw. Endpunkte liegen darin, passende Referenzsubstanzen zu finden, da der Belag der Dünnschichtplatten und die Substanzen an

den Punkten in sehr ähnlichen Wellenlängenbereichen absorbieren und die Intensitäten bei Feststoffproben schwer vergleichbar sind. Bei den in Abbildung 106 dargestellten Messungen wird als Referenz für den Belag der enantioselektiven Dünnschichtplatte der Belag einer unbehandelten RP-18 F<sub>254s</sub> Dünnschichtplatte verwendet und für die Startpunkte der C10-Selektorlösung der zuvor gemessene Belag der enantioselektiven Dünnschichtplatte. Die Spektren der Feststoffproben ähneln den Spektren der Lösungen; Abweichungen können aus der Wahl der Referenzsubstanzen und den unterschiedlichen Messmethoden für Feststoff- und Lösungsspektren resultieren. Aus dieser Beobachtung und aus den in Kapitel 3.1 beschriebenen Untersuchungen lässt sich schließen, dass der immobilisierte Selektor an der Oberfläche der enantioselektiven Dünnschichtplatten als Komplex vorliegt, bei dem zwei Selektormoleküle endständig an ein Kupfer(II)-acetatdimer koordinieren. Durch die Auftragung zusätzlicher Selektorlösung scheint der auf der Oberfläche befindliche dimere Komplex (wie auch bei den untersuchten Lösungen beobachtet) aufgebrochen zu werden, wodurch an den Startpunkten der monomere Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex gebildet wird.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Analytische Methoden

Zur Identifizierung, Charakterisierung und weitergehenden Untersuchung der hergestellten Verbindungen durch spektroskopische, röntgenographische und weitere analytische Methoden werden folgende Geräte verwendet.

#### 4.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Röntgenbeugungsexperimente werden entweder auf einem STOE IPDS Einkreisdiffraktometer der Firma STOE & Cie GmbH<sup>[158]</sup>, das mit einer Oxford Cryosystems Series 700 Cryostream Cooler Tieftemperaturanlage ausgestattet ist, oder auf einem Bruker Apex II Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Die Geräte arbeiten mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) bzw. Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Bei dem Diffraktometer der Firma Bruker wird die Integration der Daten mit dem Programm SAINT<sup>[159]</sup> und die Datenreduktion mit dem Programm SADABS<sup>[160]</sup> vorgenommen. Zur Korrektur von Absorptionseffekten bei Messungen des IPDS-Diffraktometers werden semiempirische Methoden verwendet. Die Strukturlösungen und Verfeinerungen erfolgen über die Programmpakete SHELXTL Version 5.1 und SHELXL-2013.<sup>[161-162]</sup> Die Strukturlösungen gelingen mit Direkten Methoden. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatompositionen, durch Minimierung der Fehlerquadratsummen, erfolgt zuerst mit isotropen und schließlich mit anisotropen Auslenkungsparametern über mehrere Rechenzyklen. Meist müssen für Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen geometrisch ideale Positionen berechnet werden, deren Verfeinerung anschließend isotrop nach dem sogenannten „Reitermodell“ mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2-1,5 U_{\text{eq}}(\text{C})$  erfolgt. Den Wasserstoffatomen an funktionellen Gruppen werden ebenfalls durch verschiedene *restraints* und *constraints* ideale Positionen aufgeprägt bzw. vorgeschrieben. Die fertig ausverfeinerten Kristallstrukturen werden mit dem Programm Diamond (Version 3.2k bzw. 4.0.4)<sup>[163-164]</sup> graphisch dargestellt.

#### 4.1.2 Schwingungsspektroskopie

Die FIR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem Frontier FT-IR/FIR Spektrometer<sup>[165]</sup> der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Das Gerät verfügt über einen

GladiATR™ Single Reflection ATR-Zusatz (*attenuated total reflection*) der Firma Pike Technologies und einen FIR-DTGS-Detektor. Der Messbereich des Spektrometers liegt zwischen 700 und  $30\text{ cm}^{-1}$ . Der ATR-Kristall besteht aus Diamant und die Probenraumfenster aus Polyethylen (links) bzw. Polyethylen/Diamant (rechts). Die IR-Spektren (MIR) werden bei Raumtemperatur mit einem Digilab Excalibur FTS 3500 Spektrometer der Firma Bio-Rad gemessen.<sup>[166]</sup> Das Gerät ist mit einem MIRacle ATR-Zusatz der Firma Pike Technologies sowie einem peltiergekühlten DTGS-Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat ausgerüstet. Bei Verwendung der ATR-Technik liegt der Messbereich des Spektrometers zwischen 4000 und  $530\text{ cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ . Der ATR-Kristall besteht aus Diamant und der Strahlteiler aus KBr. Die Raman-Messungen werden bei Raumtemperatur mit einem MultiRAM Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt, das einen ungekühlten Indium-Gallium-Arsenid-Detektor sowie eine diodengepumpten, neodymdotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall als Laserquelle besitzt.<sup>[167]</sup> Die damit erzeugte Strahlung hat eine Wellenlänge von 1064 nm und liefert eine maximale Leistung von 500 mW. Die Spektren werden in einem Wellenzahlbereich von 4000 bis  $70\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Folgende Abkürzungen werden zur Beschreibung der IR-Banden und Raman-Linien verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter,  $\nu$  = Streckschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung,  $\rho$  = Schaukelschwingung (*rocking*) und  $\omega$  = Wippschwingung (*wagging*).

#### 4.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-spektroskopischen Messungen werden an einem Specord 210 plus Spektrometer<sup>[168]</sup> der Firma Analytik Jena bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Spektralbereich erstreckt sich von 190 bis 1100 nm, wobei ein Lampenwechsel zwischen einer Deuterium- und einer Halogenlampe bei 320 nm erfolgt. Die Detektoreinheit des Specord 210 plus besteht aus zwei temperierten Photodioden (CDD; *cooled double detection*). Desweiteren dient ein holografisches Gitter als Monochromator und ein Holmiumoxidfilter zur internen Wellenlängenkalibrierung sorgt für eine sehr gute Wellenlängenrichtigkeit. Für Transmissionsmessungen von Lösungen, die im Laufe dieser Arbeit untersucht werden, kommen Quartz SUPRASIL® (QS) Küvetten der Firma Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 10 mm und einem Volumen von 3500  $\mu\text{l}$  zum Einsatz. Dabei werden die folgenden Parametereinstellungen verwendet (Spalt: 1 nm; Schrittweite: 0,5 nm;

Geschwindigkeit: 5,0 nm/s). Streuende, feste Proben werden mithilfe einer Integrationskugel aus Spectralon sowie einer Glanzfalle in Remission gemessen. Der Spektralbereich wird auf 380 bis 1100 nm reduziert und ein größtmöglicher Spalt gewählt, um ein gutes Energieniveau zu erhalten. Damit ergeben sich folgende Parametereinstellungen für die Messungen von festen Proben (Spalt: 4 nm; Schrittweite: 0,5 nm; Geschwindigkeit: 5,0 nm/s). Zur Auswertung der detektierten Daten wird das Programm WinASPECT PLUS<sup>[169]</sup> verwendet.

#### 4.1.4 NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden mit einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer aufgenommen. Die Messfrequenz beträgt 500,13 MHz bei einer Messtemperatur von 25 °C. Zur Aufnahme der Spektren werden die Substanzen in deuteriertem Methanol (CD<sub>3</sub>OD) gelöst. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden auf die Restprotonensignale des deuterierten Lösungsmittels referenziert (CD<sub>3</sub>OD: <sup>1</sup>H:  $\delta = 4,87$  ppm).<sup>[170]</sup> Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgt mit Hilfe des Programms MestReNova.<sup>[171]</sup> Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett.

#### 4.1.5 Elementaranalyse

Die CHNS-Elementaranalysen werden mit dem Euro EA3000 Elementaranalysator der Firma HEKA-Tech GmbH durchgeführt. Dazu werden die Proben in einen Zinntiegel eingewogen und unter Sauerstoffüberschuss bei etwa 1300 K verbrannt. Bei hitzebeständigen Verbindungen kann die Zersetzung durch Zugabe von Vanadiumpentoxid katalysiert werden. Die entstehenden Verbrennungsgase der untersuchten Proben werden im Heliumstrom über Wolframoxid- und Kupferkatalysatoren geleitet, um enthaltene Stickstoffoxide zu molekularem Stickstoff zu reduzieren. Anschließend werden sie gaschromatographisch getrennt und durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektors detektiert und quantifiziert. Die erhaltenen Signale werden im Anschluss über Kalibrierungskurven und die Einwaage in Elementgehalte umgerechnet.

#### 4.1.6 Thermische Analyse

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wird mit einem Mettler Toledo DSC 1 Differenzkalorimeter durchgeführt, das mit einem FRS 5 Sensor ausgestattet ist. Der Messbereich des Geräts liegt zwischen  $-170$  und  $600$  °C. Für die Messung werden die Proben in Aluminiumtiegel mit perforierten Deckeln eingewogen und in die Messzelle eingesetzt. Während der Messung wird die Messzelle mit Stickstoffgas gefüllt (Spülrate: 30-40 ml/min). Es werden lineare Heiz- bzw. Kühlprogramme mit Heiz-/Kühlgeschwindigkeiten von  $10$  °C/min verwendet. Als Referenz dient ein leerer Aluminiumtiegel, der dem gleichen Temperaturprogramm ausgesetzt wird. Die durch das Programm STARe SW 9.20<sup>[172]</sup> erhaltene Messkurve ermöglicht die Detektion von Dehydratisierungs-, Schmelz-, Kristallisations- und Zersetzungseffekten.

#### 4.1.7 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen werden an dem Hochleistungs-Rechencluster (HPC) „HILBERT“ des Zentrums für Informations- und Medientechnologie, sowie dessen Vorgänger „GAUSS“ durchgeführt. Die derzeit aktuelle Konfiguration des HPC-Systems „HILBERT“ besteht aus einem Shared-Memory-Teil (SGI UV2000 mit 512 Cores und 16 TByte RAM) und einem MPI-Teil (Bull INCA mit 2688 Cores und 128 GByte RAM je Rechenknoten). Auf den Rechenknoten läuft das Betriebssystem RedHat Enterprise Linux (RHEL 6.5) und als Batchsystem wird PBSPro 12 verwendet. Die Programme Gaussian 09<sup>[173]</sup> und GaussView 3.07<sup>[174]</sup> kommen zur Durchführung und Auswertung der quantenchemischen Rechnungen zum Einsatz.

*Computational support and infrastructure was provided by the “Centre for Information and Media Technology” (ZIM) at the University of Düsseldorf (Germany).*

## 4.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Synthesen und Herstellungsverfahren werden die in Tabelle 38 aufgeführten Substanzen und Lösungsmittel des angegebenen Anbieters in entsprechender Reinheit verwendet.

Tabelle 38: Die Liste der verwendeten Substanzen, ihrer Reinheit und Anbieter.

Substanz	Reinheit	Anbieter
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>purum p. a.</i> , $\geq 99,0 \%$ (RT)	Fluka
<i>trans</i> -4-Hydroxy-L-prolin	$> 99,0 \%$	TCI
1,2-Epoxydecan	96 %	Acros Organics
1,2-Epoxydodecan	95 %	Alfa Aesar
NaOMe	95 %	Aldrich
D-Phenylalanin	<i>puriss.</i> , $\geq 99 \%$ (NT)	Fluka
L-Phenylalanin	$\geq 98,5 \%$	Roth
D-2-Fluorphenylalanin	<i>puriss.</i> , $\geq 99 \%$ (NT)	Fluka
L-2-Fluorphenylalanin	$> 96,0 \%$	TCI
D-Tyrosin	<i>puriss.</i> , $\geq 99 \%$ (NT)	Fluka
L-Tyrosin	reinst	AppliChem
Methanol	99,9 %	VWR
Ethanol	99,9 %	VWR
Dichlormethan	99,8 %	VWR
Acetonitril	<i>puriss p. a.</i> , 99,5 %	sigma-aldrich
konz. Salzsäure (37 %)	<i>p. a.</i>	VWR
HCOOH	<i>p. a.</i>	AppliChem

#### 4.3 Synthese von (1*R*,2*S*,4*R*,2'*R*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin-monohydrat (**1**) und (1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin-monohydrat (**2**)

In einem 100 ml Becherglas werden 0,810 g Natriummethanolat (15 mmol) in 45 ml Methanol suspendiert und 1 h bei 50 °C gerührt. Anschließend werden 1,967 g *trans*-4-Hydroxy-L-prolin zugegeben (15 mmol) und erneut 1 h bei 50 °C gerührt. Daraufhin werden mit einer Kunststoffspritze 2,8 ml 1,2-Epoxydecan (2,344 g; 15 mmol) zugetropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 50 °C werden 15 ml destilliertes Wasser zugegeben, um die restlichen suspendierten Edukte in Lösung zu bringen. Die klare und farblose Reaktionslösung wird anschließend noch 3-6 Tage bei RT bis 50 °C stehen gelassen bzw. gerührt. Mit ein paar Tropfen verdünnter HCl-Lösung wird daraufhin der pH-Wert auf 6 eingestellt und weitere 20 ml destilliertes Wasser zugegeben, um das entstandene Diastereomeregemisch auszufällen. Der farblose Feststoff wird abgenutscht und nebenbei erhaltenes Natriumchlorid durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt. Nach 3-6 h Trocknen bei 40-50 °C im Vakuumtrockenschrank kann die Ausbeute bestimmt werden. Aus einer Lösung des Produktes in einem Ethanol/Methanol/Wasser-Gemisch (2/2/1) lassen sich durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels farblose, stäbchenförmige Kristalle erhalten, die durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse als Kristalle des 2'*R*-Diastereomer identifiziert werden. Durch Dampfdiffusion zwischen einer Lösung des Diastereomeregemischs in einem Ethanol/Methanol-Gemisch (1/1) und einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser, Ethanol und Methanol (2/1/1) können außerdem für die Einkristallröntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle des 2'*S*-Diastereomers in Form von dünnen, farblosen Plättchen, erhalten werden.

Ausbeute: 49,2-71,2 % d. Th. (2,12-3,07 g)

NMR  $\delta$ (CD<sub>3</sub>OD) [ppm]: <sup>1</sup>H: 0,88 (t, 10'-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6,8 Hz, 3H), 1,36 (m, 3'- bis 9'-CH<sub>2</sub>, 14H), 2,16 (m, 3-CHH, 1H), 2,41 (m, 3-CHH, 1H), 3,11 (dd, 1'-CHH(2'*S*), <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 12,9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 10,2 Hz, 0,5H), 3,23 (m, 1'-CH<sub>2</sub>(2'*R*), 5-CHH, 2H), 3,44 (dd, 1'-CHH(2'*S*), <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 12,9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 2,4 Hz, 0,5H), 3,86 (m, 2'-CHOH, 5-CHH, 2H), 4,21 (m, 4-CHOH, 1H), 4,49 (m, 2-CHCOOH, 1H).

Elementaranalyse [C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub> / C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] [%]: ber. C (58,99), H (10,23), N (4,59); gef. C (59,43), H (10,26), N (4,50).

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3376(w, sh), 3250(m, br), 3130(m, br), 3079(m, sh), 2952(m), 2929(s), 2914(s), 2873(m, sh), 2848(s), 1668(m), 1607(vs), 1462(w), 1392(m), 1357(m), 1339(m), 1315(m),

1290(w), 1269(w), 1211(vw), 1182(vw), 1132(vw), 1109(w), 1095(w), 1077(w), 1043(w), 1030(w), 989(w), 969(w), 948(vw), 910(vw), 884(vw), 850(vw), 826(vw), 792(vw), 766(vw), 719(w), 702(w), 679(w), 592(w), 559(vw).

FIR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 678(vs), 656(vs), 590(vs), 570(sh), 520(m), 486(s), 478(sh), 452(s), 424(vs), 344(vw), 322(vw), 298(m), 258(m), 222(vs).

Raman [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3052(vw), 3025(w), 3009(vw), 2983(m), 2953(s), 2911(s), 2881(vs), 2858(s), 2845(s), 2725(vw), 1607(vw), 1459(m), 1440(m), 1422(w), 1392(vw), 1339(vw), 1296(m), 1247(vw), 1216(vw), 1183(vw), 1133(w), 1111(vw), 1066(w), 1025(vw), 992(vw), 971(vw), 950(vw), 914(vw), 893(vw), 885(vw), 875(vw), 862(vw), 826(w), 766(vw), 702(vw), 674(vw), 590(vw), 567(vw), 508(vw), 476(vw), 426(vw), 350(vw), 323(vw), 299(vw), 261(vw), 201(w), 139(w), 92(s), 75(s).

DSC:  $T_{\text{onset}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{peak}} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ), endotherm  $\rightarrow$  Dehydratisierung

$T_{\text{onset}} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{peak}} = 148 \text{ }^\circ\text{C}$ ), endotherm  $\rightarrow$  Schmelzen

$T_{\text{onset}} = 157 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{peak}} = 159 \text{ }^\circ\text{C}$ ), endotherm  $\rightarrow$  Zersetzung

#### 4.4 Synthese von Bis[(1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato]kupfer(II)-trihydrat (**3**)

In einem Schnappdeckelgläschen werden 0,026 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,13 mmol) in 15 ml Methanol gelöst. Anschließend werden 0,075 g des Diastereomerenmischens (1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin (0,26 mmol) hinzugegeben. Dabei ändert sich die Farbe der zuvor türkisblauen Lösung von Kupfer(II)-acetat-monohydrat zu tiefblau. Nach langsamem Abdampfen des Methanols bei Raumtemperatur bleibt ein tiefblauer glasartiger Belag zurück. Aus einer Lösung des Belags in einem Gemisch von Ethanol, Dichlormethan und Wasser (ca. 3/2/1) lassen sich durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete, tiefblaue, längliche Plättchen erhalten, die als Kristalle des Komplexes Bis[(1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato]-kupfer(II)-monohydrat identifiziert werden. Aufgrund eines Stromausfalls musste die Messung abgebrochen werden, sodass nur eine Vollständigkeit von 92% erhalten werden konnte.

Elementaranalyse [ $C_{30}H_{58}CuN_2O_9 / Cu(C_{15}H_{28}NO_4)_2 \cdot H_2O$ ] [%]: ber. C (55,07), H (8,93), N (4,28); [ $C_{30}H_{60}CuN_2O_{10} / Cu(C_{15}H_{28}NO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ ] [%]: ber. C (53,59), H (8,99), N (4,17); gef. C (54,43), H (8,86), N (4,34).

IR [ $cm^{-1}$ ]: 3262(m, br), 2956(m), 2923(s), 2854(m), 1621(vs), 1464(w, sh), 1457(w), 1435(w), 1377(m), 1338(w), 1312(w, sh), 1271(vw), 1248(vw), 1218(vw), 1191(vw), 1126(vw, sh), 1085(w), 1046(vw), 1003(vw), 971(vw), 937(vw), 877(vw), 827(vw), 768(vw), 719(vw).

FIR [ $cm^{-1}$ ]: 664(vs), 616(vs), 588(vs), 534(vs), 480(s), 454(sh), 402(s), 358(sh), 314(sh), 298(w), 286(w), 260(vw), 220(sh), 210(vw).

Raman [ $cm^{-1}$ ]: 3340(vw), 3275(vw), 2904(vs), 2856(vs), 2718(vw), 1628(w), 1444(s), 1385(w), 1305(m), 1124(w), 1084(m), 931(w), 861(w), 530(m), 511(m), 479(m), 344(w), 204(m), 79(s).

DSC:  $T_{onset} = 96 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{peak} = 107 \text{ }^\circ\text{C}$ ), endotherm  $\rightarrow$  Dehydratisierung

$T_{onset} = 196 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{peak} = 217 \text{ }^\circ\text{C}$ ), endotherm  $\rightarrow$  Schmelzen

$T = 245\text{-}345 \text{ }^\circ\text{C}$ , endotherm  $\rightarrow$  Zersetzung

UV/Vis:  $\lambda_{max} = 582 \text{ nm}$  (Lösung), 582 nm (Feststoff; sehr breite Bande).

#### 4.5 Synthese von [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [D-phenylalaninato]kupfer(II)-monohydrat (**4**)

In einem Schnappdeckelgläschen werden 0,0260 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,13 mmol) in einem Gemisch aus 10 ml Methanol und 2 ml Wasser gelöst. Anschließend werden 0,0374 g des Diastereomeregemisches von (1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin (0,13 mmol) und 0,0215 g D-Phenylalanin (0,13 mmol) hinzugegeben. Durch Rühren bei ca. 75 °C wird das D-Phenylalanin in ein paar Minuten gelöst. Die Farbe der zuvor türkisblauen Lösung von Kupfer(II)-acetat-monohydrat ändert sich nach Zugabe der äquimolaren Menge an Selektor zu cyanblau und nach Zugabe des D-Phenylalanins weiter zu tiefblau. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemischs werden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato][D-phenylalaninato]kupfer(II) erhalten. Diese liegen in Form von dünnen, spitz zulaufenden, hellblauen Plättchen vor.

Elementaranalyse [C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] [%]: ber. C (56,07), H (7,45), N (5,45); gef. C (55,44), H (7,03), N (5,49).

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3409(w, sh), 3289(m, br), 3259(m, br), 3168(m, sh), 3067(w), 3034(w), 2999(vw), 2956(w), 2925(m), 2853(m), 2789(vw), 2702(vw), 1621(vs), 1594(vs), 1497(w), 1466(w, sh), 1455(w), 1436(w), 1393(m), 1368(m, sh), 1340(w), 1270(vw), 1206(vw), 1119(w, sh), 1103(w), 1083(w), 1049(vw), 1015(vw), 995(vw), 975(vw), 940(vw), 881(vw), 828(vw), 803(vw), 772(vw), 745(w), 722(vw), 697(w), 648(vw).

FIR [cm<sup>-1</sup>]: 674(vs), 645(s), 621(m), 586(m), 557(vs), 515(w), 470(m), 418(sh), 382(s), 341(w), 311(m), 256(vw), 225(vw), 205(vw).

Raman [cm<sup>-1</sup>]: 3332(vw), 3282(vw), 3252(vw), 3158(vw), 3060(w), 2922(s), 2856(m), 2733(vw), 1605(w), 1585(vw), 1441(w), 1391(vw), 1358(vw), 1319(w), 1302(w), 1271(vw), 1202(w), 1157(vw), 1111(vw), 1086(w), 1033(w), 1003(m), 928(vw), 875(vw), 839(vw), 766(vw), 622(vw), 584(vw), 556(w), 506(vw), 478(w), 408(vw), 353(vw), 289(vw), 221(w), 190(m), 80(vs).

DSC: T<sub>onset</sub> = 203 °C (T<sub>peak</sub> = 210 °C), endotherm → Schmelzen

T = 235 °C - 365 °C, endotherm → Zersetzung

UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 641 nm (Lösung), 681 nm (Feststoff; sehr breite Bande mit Schulter bei ca. 580 nm).

#### 4.6 Synthese von [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [L-phenylalaninato]kupfer(II)-monohydrat (**5**)

In einem Schnappdeckelgläschen werden 0,0260 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,13 mmol) in einem Gemisch aus 10 ml Methanol und 2 ml Wasser gelöst. Daraufhin werden 0,0374 g des Diastereomeregemisches (1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin (0,13 mmol) und 0,0215 g L-Phenylalanin (0,13 mmol) hinzugegeben. Ungelöstes L-Phenylalanin wird durch Rühren bei ca. 75 °C in Lösung gebracht. Die zuvor türkisblaue Lösung von Kupfer(II)-acetat-monohydrat ändert nach Zugabe der äquimolaren Menge an Selektor ihre Farbe zu cyanblau und nach Zugabe des L-Phenylalanins weiter zu tiefblau. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemischs werden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse

geeignete Kristalle des Komplexes [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato]-[L-phenylalaninato]kupfer(II) in Form von langen, dunkelblauen Stäbchen erhalten.

Elementaranalyse [C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] [%]: ber. C (56,07), H (7,45), N (5,45); gef. C (55,10), H (7,52), N (5,36).

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3409(w, sh), 3308(w, sh), 3244(m, br), 3161(m, br), 3062(w, sh), 3029(w, sh), 2953(w, sh), 2924(s), 2854(m), 1607(vs), 1496(vw), 1454(w), 1441(w), 1389(m), 1334(w), 1273(vw), 1247(vw), 1213(vw), 1172(vw), 1118(vw), 1105(vw), 1087(vw), 1045(vw), 992(vw), 971(vw), 935(vw), 887(vw), 868(vw), 827(vw), 799(vw), 768(vw), 748(vw), 722(vw), 702(w), 668(vw), 598(vw).

FIR [cm<sup>-1</sup>]: 674(vs), 639(s), 619(s), 584(m), 556(vs), 521(m), 467(m), 398(m), 384(sh), 340(m), 321(w), 292(sh), 248(vw), 226(sh), 205(w).

Raman [cm<sup>-1</sup>]: 3399(vw), 3335(vw), 3270(vw), 3240(vw), 3160(vw), 3058(w), 2923(m), 2874(w), 2859(w), 2725(vw), 1604(vw), 1585(vw), 1442(vw), 1388(vw), 1345(vw), 1307(vw), 1202(vw), 1158(vw), 1094(vw), 1033(vw), 1003(m), 926(vw), 899(vw), 837(vw), 756(vw), 622(vw), 581(vw), 554(vw), 519(vw), 476(vw), 396(vw), 221(w), 187(w), 78(vs).

DSC: T<sub>onset</sub> = 210 °C (T<sub>peak</sub> = 213 °C), endotherm → Schmelzen

T = 240-375 °C, endotherm → Zersetzung

UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 650 nm (Lösung), 644 nm (Feststoff; sehr breite Bande).

#### 4.7 Synthese von [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato][D-2-fluorphenylalaninato]kupfer(II) (**6**)

In einem Schnappdeckelgläschen werden 0,0238 g D-2-Fluorphenylalanin (0,13 mmol) in 10 ml Methanol vorgelegt. Um das D-2-Fluorphenylalanin vollständig zu lösen, werden 0,0052 g Natriumhydroxid (0,13 mmol) zugegeben und das Gemisch bei ca. 50 °C gerührt. Zu der nun klaren Lösung werden 0,0374 g des Diastereomeregemisches (1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin (0,13 mmol) und anschließend 0,0260 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,13 mmol) gegeben. Aus der tiefblauen Lösung durch nach langsames Abdampfen des Methanols für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato][D-2-fluorphenylalaninato]kupfer(II) in Form von dünnen, spitz zulaufenden, hellblauen Plättchen erhalten.

Elementaranalyse [CuC<sub>24</sub>H<sub>37</sub>CuFN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] [%]: ber. C (54,17), H (7,01), N (5,26); gef. C (53,90), H (7,10), N (5,30).

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3297(m), 3262(w, br), 3169(w, br), 3147(w, br), 2998(vw), 2956(w, sh), 2922(s), 2854(m), 1629(vs), 1600(vs), 1491(w), 1455(w), 1445(w, sh), 1391(m), 1332(w), 1311(vw), 1272(vw), 1228(w), 1179(vw), 1124(w), 1095(m), 993(w), 976(w), 940(vw), 909(vw), 885(vw), 863(vw), 834(vw), 808(vw), 775(vw), 751(m), 721(vw), 644(vw, br), 591(vw), 563(vw).

FIR [cm<sup>-1</sup>]: 673(sh), 660(sh), 644(vs), 590(s), 561(vs), 548(vs), 524(s), 496(m), 477(m), 437(m), 419(m), 402(sh), 377(s), 344(sh), 360(s), 313(s), 286(m), 233(w) .

Raman [cm<sup>-1</sup>]: 3067(vw), 2931(vw), 2895(vw), 2856(vw), 2138(vw), 2000(vw), 1888(vw), 1797(vw), 1613(m), 1515(w), 1439(w), 1395(w), 1334(w), 1230(w), 1155(vw), 1035(w), 981(vw), 941(vw), 807(vw), 742(vw), 723(vw), 635(w), 548(w), 424(vw), 279(vw), 79(vs).

DSC: T<sub>onset</sub> = 207 °C (T<sub>peak</sub> = 222 °C), endotherm → Schmelzen

T = 240-415 °C, endotherm → Zersetzung

UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 638 nm (Lösung), 701 nm (Feststoff; sehr breite Bande mit Schulter bei ca. 580 nm).

#### 4.8 Synthese von [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato] [L-2-fluorphenylalaninato]kupfer(II)-monohydrat (7)

In einem 100 ml Becherglas werden 0,0238 g L-2-Fluorphenylalanin (0,13 mmol) in 15 ml H<sub>2</sub>O vorgelegt und das Gemisch zum Lösen kurzzeitig bis ca. 100 °C erhitzt. In einem zweiten Becherglas werden 0,0260 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,13 mmol) und 0,0374 g des Diastereomerengemisches (1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin (0,13 mmol) in 5 ml Methanol gelöst und in einen Glasfiliertiegel mit Porengröße 5 gegeben. Der Glasfiliertiegel wird so in das 100 ml Becherglas mit der Lösung des L-2-Fluorphenylalanins gestellt, dass sich möglichst wenig Luft unter der Fritte des Glasfiliertiegels sammelt und die beiden Lösungen durch diese diffundieren können. Nach ein paar Wochen haben sich die beiden Lösungen vermischt und unterhalb der Fritte und im Becherglas sind für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes [(1*R*,2*S*,4*R*,2'*S*)-4-

Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolato][L-2-fluorphenylalaninato]kupfer(II) in Form von langen, tiefblauen Stäbchen gewachsen.

Elementaranalyse (C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>CuFN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) [%]: ber. C (54,17), H (7,01), N (5,26); gef. C (51,55), H (6,63), N (5,14).

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3328(w, sh), 3254(m, br), 3163(w, sh), 2924(s), 2854(m), 1712(vw, sh), 1621(vs), 1616(vs), 1492(m), 1456(w), 1442(w, sh), 1380(m), 1337(w, sh), 1324(w, sh), 1268(w), 1229(w), 1184(w), 1130(w), 1097(w), 1040(w), 1009(w), 993(vw), 969(vw), 939(vw), 878(vw, br), 828(vw), 813(vw), 758(m), 722(w), 563(w).

FIR [cm<sup>-1</sup>]: 677(vs), 660(sh), 641(vs), 622(sh), 592(sh), 563(vs), 543(s), 527(s), 508(sh), 490(sh), 478(m), 436(w), 402(sh), 379(m), 343(w), 304(m), 269(vw), 226(vw).

Raman [cm<sup>-1</sup>]: 3252(vw), 3065(vw), 3017(vw), 2930(vw), 2864(vw), 1615(w), 1344(vw), 1230(w), 1155(vw), 1084(vw), 1035(w), 983(vw), 943(vw), 752(vw), 547(vw), 294(w), 260(w), 77(vs).

DSC: T<sub>onset</sub> = 198 °C (T<sub>peak</sub> = 203 °C), endotherm → Schmelzen

T = 235 °C - 370 °C, endotherm → Zersetzung

UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 649 nm (Lösung), 648 nm (Feststoff; sehr breite Bande)

## 4.9 Dünnschichtchromatographie

### 4.9.1 Herstellung der enantioselektiven Dünnschichtplatten

Die Herstellung der enantioselektiven Dünnschichtplatten erfolgt nach bekannter Vorgehensweise.<sup>[69, 71]</sup> Dazu wird eine mit hydrophobiertem Kieselgel beschichtete Alufolie (RP-18 F<sub>254s</sub>, Merck) eine Minute in eine 0,25-gewichtsprozentige Kupfer(II)-acetat-Lösung (Methanol/Wasser = 1/9, v/v) getaucht. Die Kupfer(II)-acetat-Lösung wird durch Lösen von 0,067 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,34 mmol) in einer Mischung aus 2,5 ml Methanol und 22,5 ml Wasser (δ = 0,98 g/ml) erhalten. Nach dem Eintauchen wird die Dünnschichtplatte an der Luft getrocknet und anschließend eine Minute in eine 0,8-gewichtsprozentige methanolische Lösung des chiralen Selektors getaucht. Dazu werden 0,158 g des chiralen Selektors (0,55 mmol C10 bzw. 0,50 mmol C12) in 25 ml Methanol gelöst. Zum Schluss wird die Dünnschichtplatte zehn Minuten im Trockenschrank bei 65 °C

getrocknet. Die zuvor weiße Dünnschichtplatte weist nach der Behandlung eine leicht bläuliche Färbung auf.

#### 4.9.2 Herstellung der Aminosäure-Lösungen

Für die dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen der Aminosäuren D-/L-Phenylalanin, D-/L-2-Fluorphenylalanin und D-/L-Tyrosin werden jeweils  $2 \mu\text{l}^{[69]}$  von 0,5-gewichtsprozentigen Lösungen der jeweiligen Aminosäuren, in einem Gemisch aus Methanol, Wasser und Ameisensäure in einem Verhältnis von 4/1/1<sup>[157]</sup>, auf die enantioselektiven Dünnschichtplatten aufgetragen. Dazu werden jeweils 0,027 g der Aminosäure in 6 ml des Lösungsmittelgemisches ( $\rho = 0,90 \text{ g/ml}$ ) gelöst.

#### 4.10 Herstellung der Lösungen für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen

##### 4.10.1 Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen

Für die Lösungen des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat und Selektor wird überwiegend Methanol als Lösungsmittel verwendet, da beide Substanzen recht gut in Methanol löslich sind. Bei den Messungen mit konstanten Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnissen und variierenden Konzentrationen für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten, wird von Lösungen ausgegangen, deren Werte für Konzentration, Volumen und Stoffmenge (der vorliegenden Komplexe) in den folgenden Tabellen aufgelistet sind. Nach beendeter Messung wird der Küvetteninhalt möglichst vollständig zu der restlichen Lösung zurückgegeben und ein bestimmtes Volumen an Methanol ( $\Delta V$ ) hinzugefügt, um die Konzentrationen der darauffolgenden Lösungen zu erhalten. Abbildung 107 zeigt die Farbänderung der Kupfer(II)-acetat-Lösung bei schrittweiser Zugabe von chiralem Selektor bis zu einem Kupfer(II)-acetat/Selektor-Verhältnis von 1/2.



Abbildung 107: Die Farben von Kupfer(II)-acetat-Lösung (links) und Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösungen mit den Verhältnissen 1/1, 1/1,5 und 1/2 (zweite von links nach rechts).

Tabelle 39: Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,0048 g) in Methanol.

c [mmol/l]	n [mmol]	V [ml]	$\Delta V$ [ml]
8,0	0,024	3,00	0,20
7,5	0,024	3,20	0,23
7,0	0,024	3,43	0,26
6,5	0,024	3,69	0,31
6,0	0,024	4,00	0,36
5,5	0,024	4,36	0,44
5,0	0,024	4,80	0,53
4,5	0,024	5,33	0,67
4,0	0,024	6,00	0,86
3,5	0,024	6,86	1,14
3,0	0,024	8,00	-

Tabelle 40: Kupfer(II)-acetat-monohydrat/Selektor 1/1 (0,0078 g/0,0112 g) in Methanol.

c [mmol/l]	n [mmol]	V [ml]	$\Delta V$ [ml]
13	0,039	3,00	0,25
12	0,039	3,25	0,30
11	0,039	3,55	0,35
10	0,039	3,90	0,43
9	0,039	4,33	0,55
8	0,039	4,88	0,69
7	0,039	5,57	0,93
6	0,039	6,50	1,30
5	0,039	7,80	1,95
4	0,039	9,75	3,25
3	0,039	13,00	-

Tabelle 41: Kupfer(II)-acetat-monohydrat/Selektor 1/2 (0,0120 g/0,0345 g) in Methanol; Absorptionsbande im sichtbaren Bereich.

c [mmol/l]	n [mmol]	V [ml]	$\Delta V$ [ml]
20	0,060	3,00	0,16
19	0,060	3,16	0,17
18	0,060	3,33	0,20
17	0,060	3,53	0,22
16	0,060	3,75	0,25
15	0,060	4,00	0,29
14	0,060	4,29	0,33
13	0,060	4,62	0,38
12	0,060	5,00	0,45
11	0,060	5,45	0,55
10	0,060	6,00	0,67
9	0,060	6,67	0,83
8	0,060	7,50	1,07
7	0,060	8,57	1,43
6	0,060	10,00	2,00
5	0,060	12,00	3,00
4	0,060	15,00	-
4	0,008	2,00	0,67
3	0,008	2,67	1,33
2	0,008	4,00	4,00
1	0,008	8,00	-

Tabelle 42: Kupfer(II)-acetat-monohydrat/Selektor 1/1 (0,0083 g/0,0121 g) in Methanol/Wasser 5/1.

c [mmol/l]	n [mmol]	V [ml]	$\Delta V$ [ml]
14	0,042	3,00	0,23
13	0,042	3,23	0,27
12	0,042	3,50	0,32
11	0,042	3,82	0,38
10	0,042	4,20	0,47
9	0,042	4,67	0,58
8	0,042	5,52	0,75
7	0,042	6,00	1,00
6	0,042	7,00	1,40
5	0,042	8,40	2,10
4	0,042	10,50	-

#### 4.10.2 Kupfer(II)-acetat/Selektor/Aminosäure-Lösungen

Für die Lösungen des Reaktionssystems Kupfer(II)-acetat, Selektor und Aminosäure wird als Lösungsmittel überwiegend ein Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis 5 zu 1 verwendet, da die verwendeten Aminosäuren sich schlecht in reinem Methanol lösen, während der Selektor in Wasser nahezu unlöslich ist. Bei den gemessenen Lösungen mit unterschiedlichen Kupfer(II)-acetat/Selektor/Aminosäure-Verhältnissen wird zur Untersuchung der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich von einer Kupfer(II)-acetat/Selektor-Lösung (Verhältnis 1 zu 1,  $c = 11$  mmol/l) in einem Gemisch aus Methanol und Wasser (Verhältnis 5 zu 1) ausgegangen. Dafür werden 0,0329 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,165 mmol), sowie 0,0474 g des Diastereomerenmischens (*1R,2S,4R,2'RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin (0,165 mmol) in 12,5 ml Methanol und 2,5 ml Wasser gelöst. Das Kupfer(II)-acetat/Selektor/Aminosäure-Verhältnis wird daraufhin durch schrittweise Zugabe von 0,0027 g D-/L-Phenylalanin (0,0165 mmol; 0,1 Äq.) bzw. 0,0030 g D-/L-2-Fluorphenylalanin variiert, wobei die Lösungen teilweise für kurze Zeit auf bis zu 70 °C erhitzt werden müssen, um die jeweilige Aminosäure vollständig zu lösen. Zwischendurch werden zur Untersuchung der Lösungen jeweils ca. 3 ml in eine Küvette gegeben und gemessen. Nach beendeter Messung wird der Küvetteninhalt vollständig zu der restlichen Lösung zurückgegeben.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte der chirale Selektor (1*R*,2*S*,4*R*,2'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin nach bekanntem Syntheseweg in Form eines Diastereomeren-gemisches erhalten und charakterisiert werden. Anschließend konnten die beiden Diastereomere **1** und **2** in kristalliner Form separiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

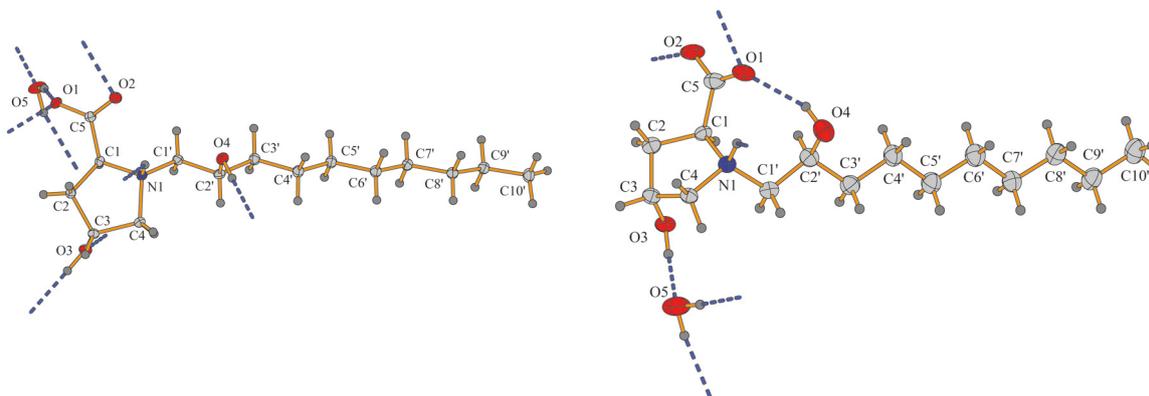


Abbildung 108: Das 2'*R*- (links) und das 2'*S*-Diastereomer (rechts) des chiralen Selektors.

Durch Umsetzen des Diastereomeren-gemisches des Selektors mit Kupfer(II)-acetat konnte ein Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex **3** erhalten und ebenfalls einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

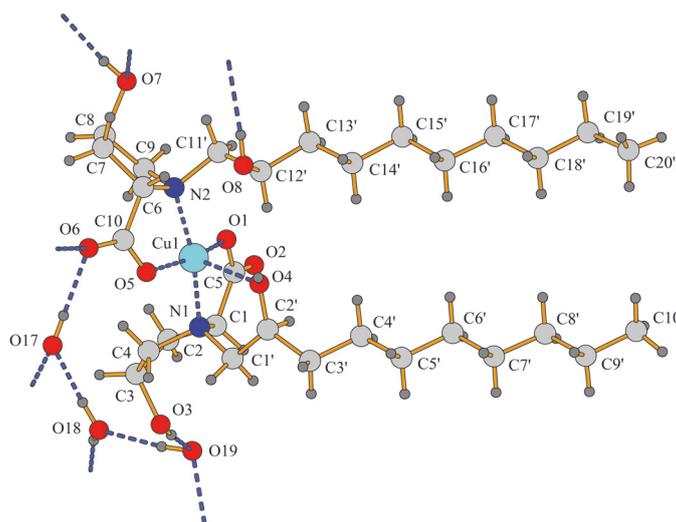


Abbildung 109: Der Bis(selektor)kupfer(II)-Komplex.

Die Trennleistung des chiralen Selektors bei der Ligandenaustauschchromatographie von  $\alpha$ -Aminosäuren konnte anhand von dünn-schichtchromatographischen Experimenten gezeigt werden, nach denen stets das D-Enantiomer einen stabileren Komplex mit dem Selektor bildet

als das L-Enantiomer. Die Ähnlichkeit der ermittelten Selektivitäten aus Ergebnissen der Dünnschichtchromatographie und UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von äquivalenten Lösungen legt die Vermutung nahe, dass die Komplexbildung in Lösung und an Oberflächen von enantioselektiven Dünnschichtplatten nach dem gleichen Mechanismus und über die gleichen Spezies ablaufen könnte. Feststoff-UV/Vis-Spektren des Belags einer Dünnschichtplatte bekräftigen diese Vermutung. Desweiteren konnten anhand von UV/Vis- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Selektor und Kupfer(II)-acetat gewonnen werden. Aus Lösungen von Kupfer(II)-acetat, Selektor und Aminosäure konnten schließlich jeweils die Mischkomplexe der D- und L-Enantiomere der Aminosäuren Phenylalanin (**4** und **5**) und 2-Fluorphenylalanin (**6** und **7**) in kristalliner Form erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

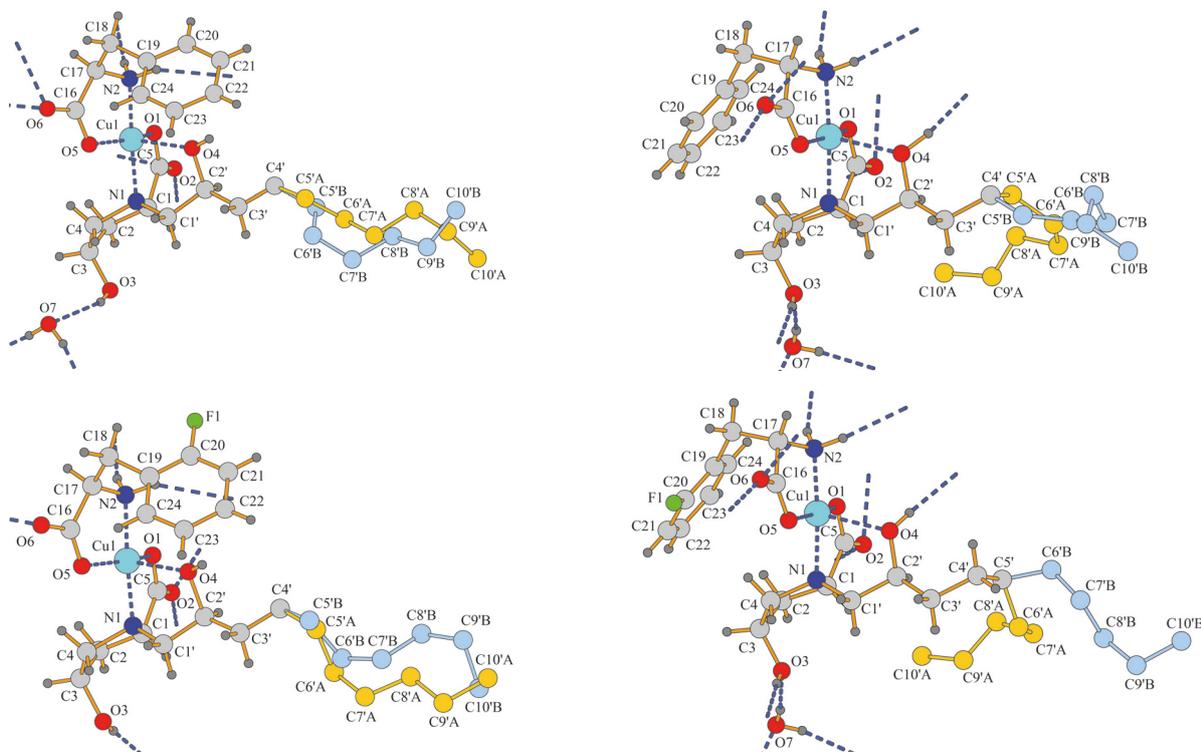


Abbildung 110: Die Mischkomplexe mit D- (links oben) und L-Phenylalanin (rechts oben) und D- (links unten) und L-2-Fluorphenylalanin (rechts unten).

Computerchemische Untersuchungen zeigen, dass die in den Kristallstrukturen enthaltenen Mischkomplexkonformationen energetische Minima auf der jeweiligen Potentialfläche darstellen und stützen die Erkenntnis, dass die D-Enantiomere der Aminosäuren stabilere Mischkomplexe mit dem Selektor bilden als die L-Enantiomere. Des Weiteren konnten anhand von *counterpoise*-Rechnungen sekundäre Wechselwirkungen ermittelt werden, die die Stabilität des Komplexes beeinflussen und einen weiteren zur chiralen Erkennung beitragenden Kontakt ausmachen könnten.

## 6 Summary

In the present thesis the chiral selector (1*R*,2*S*,4*R*,2'*R**S*)-4-hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)-proline was synthesized and characterized as a mixture of diastereomers. Subsequently diastereomers **1** and **2** could be separated in crystalline form and examined by single crystal X-ray structure analysis.

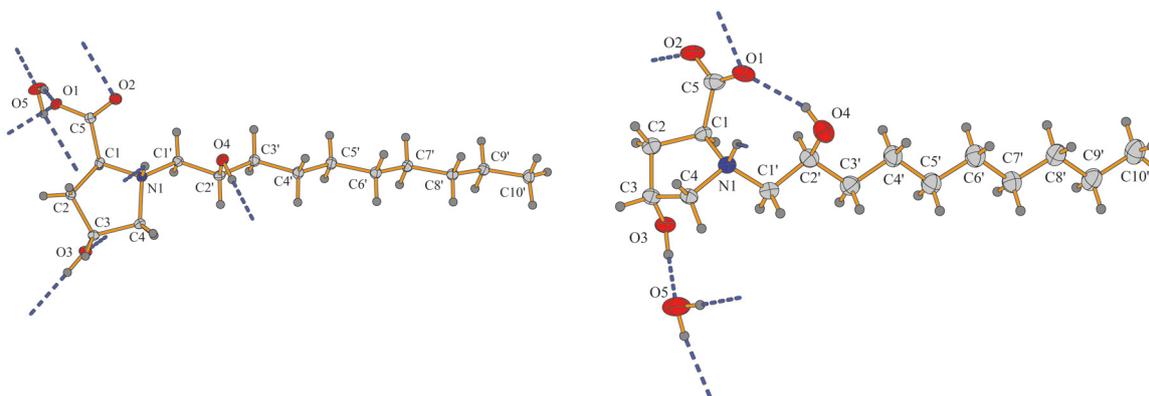


Figure 111: The 2'*R*- (left) and the 2'*S*-diastereomer (right) of the chiral selector.

By the reaction of the diastereomer mixture of the selector with copper(II) acetate a bis-(selector)copper(II) complex **3** could be obtained and examined by single crystal X-ray structure analysis as well.

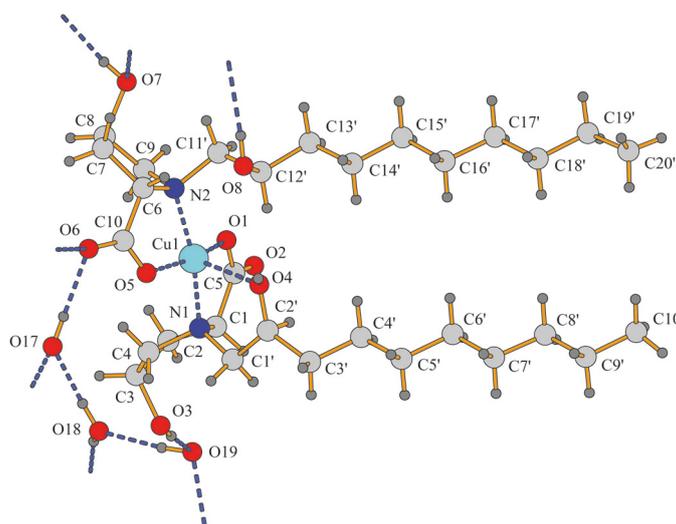


Figure 112: The bis(selector)copper(II) complex.

The separation performance of the chiral selector in ligand exchange chromatography of  $\alpha$ -amino acids could be shown based on thin layer chromatographic experiments according to which always the D-enantiomer forms the more stable complex with the selector compared to

the L-enantiomer. The similarity of the determined selectivities from results of thin layer chromatography and UV/Vis spectroscopy of equivalent solutions leads to the supposition that the complex formation in solution and on the surface of enantioselective thin layer plates could proceed by the same mechanism and about the same species. Solid state UV/Vis spectra of the coating of a thin layer plate confirm this supposition. Furthermore insights into the interactions between selector and copper(II) acetate could be gained by UV/Vis and infrared spectroscopic studies. From solutions of copper(II) acetate, selector and amino acid finally mixed complexes of the D- and L-enantiomers of the amino acids phenylalanine and 2-fluorophenylalanine could be obtained in crystalline form and examined by single crystal X-ray structure analysis.

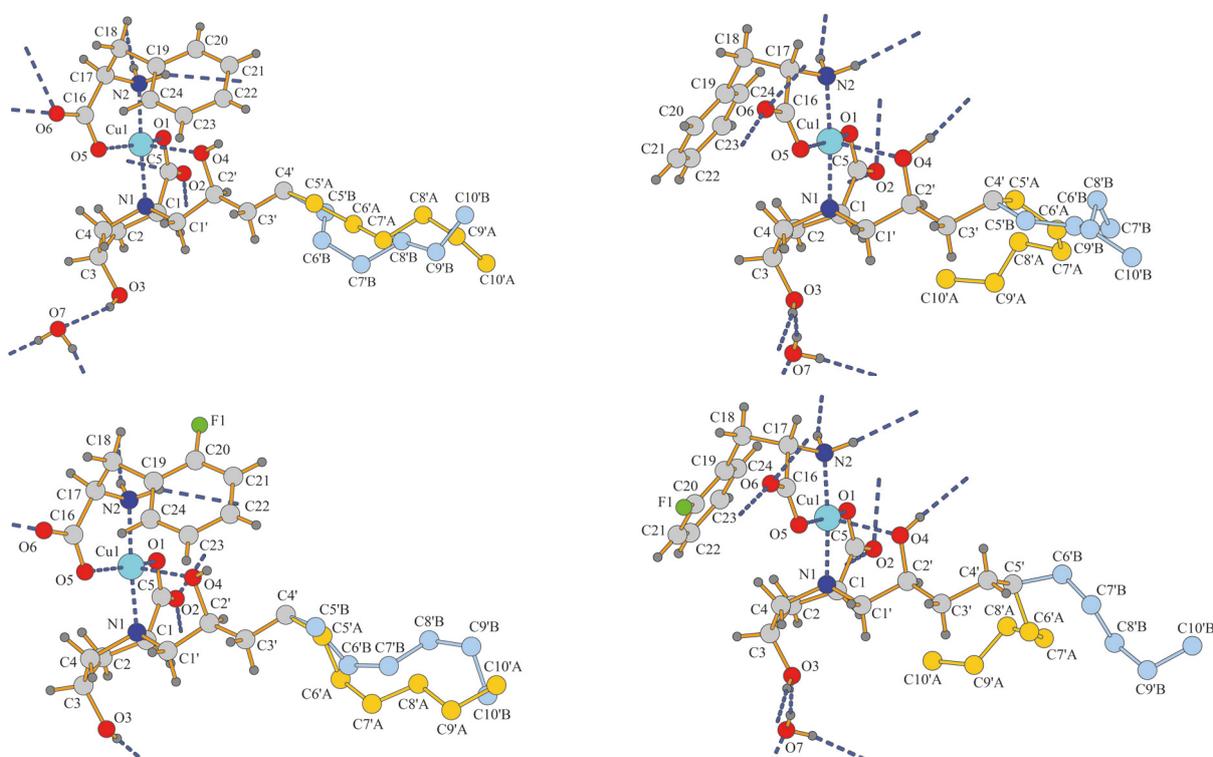


Figure 113: The mixed complexes of D- (top left) and L-phenylalanine (top right) and D- (bottom left) and L-2-fluorophenylalanine (bottom right).

Computational chemical studies show that the mixed complex conformations contained in the crystal structures represent energetic minima on the respective potential energy surface and confirm the finding that the D-enantiomers of the amino acids form the more stable complexes with the selector than the L-enantiomers. In addition secondary interactions could be identified by counterpoise calculations that influence the stability of the complex and could constitute a further contributing contact to chiral recognition.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] T. G. Spiro, *Copper Proteins*, Wiley, New York, NY, USA, **1981**.
- [2] E. Solomon, K. Penfield, D. Wilcox, in *Copper, Molybdenum, and Vanadium in Biological Systems, Vol. 53*, Springer, Berlin, Heidelberg, Deutschland, **1983**, 1-57.
- [3] R. Lontie, *Copper Proteins and Copper Enzymes*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1984**.
- [4] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47-64.
- [5] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43-60.
- [6] T. J. M. de Bruin, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, E. J. R. Sudholter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4157-4163.
- [7] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 814-840.
- [8] A. C. Rosenzweig, M. H. Sazinsky, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2006**, *16*, 729-735.
- [9] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853.
- [10] B. G. Malmstrom, *Annu. Rev. Biochem* **1982**, *51*, 21-59.
- [11] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319-324.
- [12] N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87-90.
- [13] A. Volbeda, W. G. J. Hol, *J. Mol. Biol.* **1989**, *209*, 249-279.
- [14] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563-2606.
- [15] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 183-191.
- [16] F. Wiesemann, S. Teipel, B. Krebs, U. Hoeweler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1891-1898.
- [17] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *161*, 220-235.
- [18] B. Hathaway, in *Complex Chemistry, Vol. 57*, Springer, Berlin, Heidelberg, Deutschland, **1984**, 55-118.
- [19] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067-1114.
- [20] B. Murphy, B. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 237-262.
- [21] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143-207.
- [22] B. J. Hathaway, A. A. G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 1-43.

- [23] B. Hathaway, M. Duggan, A. Murphy, J. Mullane, C. Power, A. Walsh, B. Walsh, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *36*, 267-324.
- [24] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 87-169.
- [25] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101. Auflage*, de Gruyter, Berlin, Deutschland, **1995**.
- [26] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 381-393.
- [27] B. N. Figgis, in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1*, Pergamon, Oxford, England, **1987**, 213-279.
- [28] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie, Vol. 3*, de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2007**.
- [29] H. Bethe, *Ann. Phys.* **1929**, *395*, 133-208.
- [30] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 208-215.
- [31] F. Hund, *Z. Phys.* **1926**, *36*, 657-674.
- [32] F. Hund, *Z. Phys.* **1928**, *51*, 759-795.
- [33] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 186-222.
- [34] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 761-772.
- [35] F. Hund, *Z. Phys.* **1932**, *73*, 1-30.
- [36] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 49-71.
- [37] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-89.
- [38] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1997**, *75*, 38.
- [39] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 83.
- [40] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1999**, *77*, 101.
- [41] N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromatogr. A* **2001**, *906*, 3-33.
- [42] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 347-362.
- [43] G. Uray, W. Lindner, *Chromatographia* **1990**, *30*, 323-327.
- [44] M. Caude, A. Tambuté, L. Siret, *J. Chromatogr. A* **1991**, *550*, 357-382.
- [45] F. Gasparri, D. Misiti, C. Villani, F. La Torre, *J. Chromatogr. A* **1991**, *539*, 25-36.
- [46] W. Lindner, G. Uray, U. Steiner, *J. Chromatogr. A* **1991**, *553*, 373-381.
- [47] G. Uray, N. M. Maier, W. Lindner, *J. Chromatogr. A* **1994**, *666*, 41-53.
- [48] C. J. Welch, *J. Chromatogr. A* **1994**, *666*, 3-26.
- [49] L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah, D. H. Hoffman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4569-4576.
- [50] R. Kuhn, F. Stoecklin, F. Erni, *Chromatographia* **1992**, *33*, 32-36.
- [51] R. Kuhn, F. Erni, T. Bereuter, J. Haeusler, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2815-2820.

- [52] S. Fanali, *J. Chromatogr. A* **1996**, 735, 77-121.
- [53] R. Kuhn, C. Steinmetz, T. Bereuter, P. Haas, F. Erni, *J. Chromatogr. A* **1994**, 666, 367-373.
- [54] E. Busker, J. Martens, R. Steigerwald, H. Weigel, (Ed.: Degussa AG), Bundesrepublik Deutschland, **1981**.
- [55] V. A. Davankov, J. D. Navratil, in *Ligand Exchange Chromatography*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1988**.
- [56] V. A. Davankov, A. M. Krstulovic, in *Chiral Separations by HPLC*, Ellis Horwood, Chichester, England, **1989**, 446.
- [57] S. Lübben, J. Martens, D. Haase, S. Pohl, W. Saak, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7127-7128.
- [58] J. Martens, S. Lübben, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1231-1234.
- [59] V. A. Davankov, *J. Chromatogr. A* **1994**, 666, 55-76.
- [60] Á. Végvári, F. Kilár, M. G. Schmid, G. Gübitz, *Electrophoresis* **1998**, 19, 2109-2112.
- [61] G. Blaschke, M. Zief, L. J. Crane, in *Chromatographic Chiral Separations*, Marcel Dekker, New York, NY, USA, **1988**, 179.
- [62] J. N. Kinkel, G. Subramanian, in *A Practical Approach to Chiral Separations by Liquid Chromatography*, VCH, Weinheim, Deutschland, **1994**, 217.
- [63] Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6971-6973.
- [64] Y. Okamoto, K. Hatada, A. M. Krstulovic, in *Chiral Separations by HPLC - Applications to Pharmaceutical Compounds*, Wiley, New York, NY, USA, **1989**, 316.
- [65] S. G. Allenmark, S. Andersson, P. Möller, D. Sanchez, *Chirality* **1995**, 7, 248-256.
- [66] B. Sellergren, G. Subramanian, in *A Practical Approach to Chiral Separations by Liquid Chromatography*, VCH, Weinheim, Deutschland, **1994**, 69.
- [67] M. Kempe, K. Mosbach, *J. Chromatogr. A* **1995**, 691, 317-323.
- [68] M. Kempe, K. Mosbach, *J. Chromatogr. A* **1995**, 694, 3-13.
- [69] K. Günther, J. Martens, M. Schickedanz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 514-515.
- [70] K. Günther, J. Martens, M. Schickedanz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 506.
- [71] K. Günther, *J. Chromatogr. A* **1988**, 448, 11-30.
- [72] A. Foucault, M. Caude, L. Oliveros, *J. Chromatogr. A* **1979**, 185, 345-360.
- [73] V. A. Davankov, A. A. Kurganov, *Chromatographia* **1983**, 17, 686-690.
- [74] H. Zuilhof, K. Morokuma, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3081-3084.
- [75] R. H. Stokes, H. F. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3327-3331.

- [76] F. Helfferich, *Nature* **1961**, *189*, 1001-1002.
- [77] S. V. Rogozhin, V. A. Davankov, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 490a.
- [78] S. Vidyasankar, M. Ru, F. H. Arnold, *J. Chromatogr. A* **1997**, *775*, 51-63.
- [79] C. E. Dalglish, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3940-3942.
- [80] L. H. Easson, E. Stedman, *Biochem. J.* **1933**, *27*, 1257-1266.
- [81] A. G. Ogston, *Nature* **1948**, *162*, 963.
- [82] R. Bentley, *Nature* **1978**, *276*, 673-676.
- [83] T. D. Booth, D. Wahnnon, I. W. Wainer, *Chirality* **1997**, *9*, 96-98.
- [84] V. Sundaresan, R. Abrol, *Chirality* **2005**, *17*, S30-S39.
- [85] A. D. Mesecar, D. E. Koshland, *Nature* **2000**, *403*, 614-615.
- [86] A. D. Mesecar, D. E. Koshland, *IUBMB Life* **2000**, *49*, 457-466.
- [87] D. E. Koshland, *Biochem. Mol. Biol. Educ.* **2002**, *30*, 27-29.
- [88] P. E. Wilcox, C. Heidelberger, V. R. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5019-5024.
- [89] G. Maccarrone, G. Nardin, L. Randaccio, G. Tabbi, M. Rosi, A. Sgamellotti, E. Rizzarelli, E. Zangrando, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3449-3453.
- [90] F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6230-6232.
- [91] B. Bredenhagen, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- [92] Macherey-Nagel, <http://www.mn-net.com/TLCStart/TLCphases/CHIRALPLATE/tabid/5608/language/en-US/Default.aspx> (26.11.2015; 12:36)
- [93] G. M. Brown, R. Chidambaram, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, *29*, 2393-2403.
- [94] F. Bertolotti, A. Forni, G. Gervasio, D. Marabello, E. Diana, *Polyhedron* **2012**, *42*, 118-127.
- [95] Y. Kikuchi, T. Suzuki, K. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1819-1821.
- [96] M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 99-128.
- [97] L. Dubicki, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1141-1149.
- [98] M. Szpakowska, I. Uruska, J. Zielkiewicz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1849-1852.
- [99] A. L. Abuhijleh, I. Y. Ahmed, *Polyhedron* **1991**, *10*, 793-797.
- [100] S. Betanzos-Lara, I. Gracia-Mora, P. Granada-Macías, M. Flores-Álamo, N. Barba-Behrens, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *397*, 94-100.
- [101] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 7*, Thieme, Stuttgart, Deutschland, **2005**.
- [102] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.

- [103] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B; Applications in Coordination, Organometallic, and Bioorganic Chemistry*, Vol. 6, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2009**.
- [104] A. W. Herlinger, S. L. Wenhold, T. V. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6474-6481.
- [105] A. W. Herlinger, T. V. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6481-6486.
- [106] Y. Mathey, D. R. Greig, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3409-3413.
- [107] Y. Inomata, T. Takeuchi, T. Moriwaki, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 187-193.
- [108] J. Dharmaraja, T. Esakkidurai, P. Subbaraj, S. Shobana, *Spectrochim. Acta Part A* **2013**, *114*, 607-621.
- [109] C. Peifer, O. Werz, D. Poeckel, D. Schollmeyer, S. Laufer, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o5138-o5140.
- [110] R. Meusinger, *NMR-Spektren richtig ausgewertet*, Vol. 1, Springer, Berlin, Heidelberg, Deutschland, **2010**.
- [111] G. Förster, A. Meister, A. Blume, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4503-4508.
- [112] G. Förster, A. Meister, A. Blume, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 294-302.
- [113] L. Langner, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**.
- [114] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [115] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48-76.
- [116] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1990**, *46*, 256-262.
- [117] P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *133*, 438-460.
- [118] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 359-376.
- [119] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1985**, *41*, 244-247.
- [120] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858-6919.
- [121] G. P. Shields, P. R. Raithby, F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **2000**, *56*, 455-465.
- [122] H. C. Freeman, in *Adv. Protein Chem.*, Vol. 22, Academic Press, **1967**, 257-424.
- [123] T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata, K. Koiwai, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 576-583.
- [124] D. Van der Helm, C. E. Tatsch, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 2307-2312.
- [125] J. Weng, M. Hong, Q. Shi, R. Cao, Albert S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2553-2556.

- [126] A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Bieńko, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1481-1489.
- [127] A. Wojciechowska, A. Gagor, J. Jezierska, M. Duczmal, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 63150-63161.
- [128] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, England, **1975**.
- [129] F. Valach, *Polyhedron* **1999**, *18*, 699-706.
- [130] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [131] D. Van der Helm, C. E. Tatsch, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 2307-2312.
- [132] H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 624-625.
- [133] O. Yamauchi, A. Odani, T. Kohzuma, H. Masuda, K. Toriumi, K. Saito, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4066-4068.
- [134] H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *180*, 73-79.
- [135] S. F. Sousa, G. R. Pinto, A. J. Ribeiro, J. T. Coimbra, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2079-2090.
- [136] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [137] J. Antony, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5287-5293.
- [138] T. Sato, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234114.
- [139] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397-3406.
- [140] E. R. Johnson, I. D. Mackie, G. A. DiLabio, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 1127-1135.
- [141] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [142] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [143] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557-4558.
- [144] N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 252-257.
- [145] D. Asturiol, M. Duran, P. Salvador, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144108.
- [146] M. L. Senent, S. Wilson, *Int. J. Quantum Chem* **2001**, *82*, 282-292.
- [147] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.
- [148] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873-1885.
- [149] F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 633-636.
- [150] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.

- [151] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [152] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*, Plenum, New York, NY, USA, **1977**.
- [153] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-283.
- [154] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299-310.
- [155] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284-298.
- [156] L. Turi, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2488-2490.
- [157] U. A. T. Brinkman, D. Kamminga, *J. Chromatogr. A* **1985**, 330, 375-378.
- [158] STOE & Cie, *IPDS Software*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2000**.
- [159] SAINT, Version 6.45, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2003**.
- [160] SADABS-2009/1: Program for Area Detector Absorption Correction, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **2009**.
- [161] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122.
- [162] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281-1284.
- [163] Diamond 3.2k, K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2014**.
- [164] Diamond 4.0.4, K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2015**.
- [165] Frontier FT-IR/FIR Spectrometer, PerkinElmer Ltd, Waltham, MA, USA, **2014**.
- [166] Win-IR Pro 2.97, Bio-Rad, Hercules, CA, USA, **1993**.
- [167] Opus 6.5, Bruker, Billerica, MA, USA, **2009**.
- [168] Specord 210 plus, Analytik Jena AG, Jena, Deutschland, **2012**.
- [169] WinASPECT PLUS Version 4.1.0.0, Analytik Jena AG, Jena, Deutschland, **2012**.
- [170] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- [171] MestReNova 8.0.1-10878, C. Cobas, S. Domínguez, N. Larin, I. Iglesias, C. Geada, F. Seoane, M. Sordo, P. Monje, S. Fraga, R. Cobas, C. Peng, D. Fraga, J. A. García, M. Goebel, E. Vaz, O. Ovchinnikov, A. Barba, S. L. Ponte, M. Bernstein, M. P. Pacheco, O. Lema, R. Mistry, M. Wainwright, J. Seymour, S. Sýkora, Mestrelab Research S.L., **2012**.
- [172] STARe SW 9.20, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz, **2007**.
- [173] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A.

- Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.
- [174] GaussView, Version 3.07, R. Dennington, T. Keith, J. Milliam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, USA, **2003**.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflektion ( <i>engl. attenuated total reflection</i> )
BSSE	<i>engl. basis set superposition error</i>
C10-Selektor	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>RS</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydecyl)prolin
C12-Selektor	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,2' <i>RS</i> )-4-Hydroxy-1-(2'-hydroxydodecyl)prolin
CDD	<i>engl. cooled double detection</i>
CD <sub>3</sub> OD	deuteriertes Methanol
CMPA	Zusatz der chiralen mobilen Phase ( <i>engl. chiral mobile phase additive</i> )
CSP	chirale stationäre Phase ( <i>engl. chiral stationary phase</i> )
Cu(OAc) <sub>2</sub>	Kupfer(II)-acetat
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>engl. density functional theory</i> )
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>engl. differential scanning calorimetry</i> )
d. Th.	der Theorie
ECP	<i>engl. effective core potential</i>
EtOH	Ethanol
FIR	fernes Infrarot (400-10 cm <sup>-1</sup> )
<i>GooF</i>	Anpassungsgüte ( <i>engl. goodness of fit</i> )
HOAc	Essigsäure
HPC	Hochleistungs-Cluster ( <i>engl. high performance cluster</i> )
IR	Infrarot-Spektroskopie ( <i>engl. infrared spectroscopy</i> )
LEC	Ligandenaustauschchromatographie ( <i>engl. ligand exchange chrom.</i> )

MeOH	Methanol
MIR	mittleres Infrarot (4000-400 cm <sup>-1</sup> )
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NaOMe	Natriummethanolat
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie ( <i>engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
NT	nichtwässrige Titration
<i>p. a.</i>	<i>lat. pro analysis</i>
QS	Quartz SUPRASIL <sup>®</sup>
SO	chiraler Selektor
RT	Raumtemperatur bzw. Redox-Titration
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Wellenlängenbereich ( <i>engl. ultraviolet/visible</i> )
ZPE	Nullpunktsenergie ( <i>engl. zero-point energy</i> )

## 9 Anhang

### 9.1 Tabellen zu 1

Tabelle 43: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
O(1)	0,8631(3)	0,93320(14)	0,69924(4)	0,0249(3)
O(2)	1,1710(3)	0,78121(15)	0,67475(4)	0,0268(3)
O(3)	0,3479(3)	0,48332(15)	0,73482(4)	0,0235(3)
H(6)	0,288(6)	0,464(3)	0,7575(8)	0,053(8)
O(4)	1,2518(3)	0,35366(16)	0,64104(4)	0,0242(3)
H(11)	1,302(7)	0,265(3)	0,6505(8)	0,057(9)
O(5)	0,4111(4)	1,08320(18)	0,66923(5)	0,0372(4)
H(30)	0,560(8)	1,045(4)	0,6758(9)	0,070(11)
H(31)	0,298(7)	1,007(4)	0,6723(9)	0,074(10)
N(1)	0,8871(3)	0,52150(18)	0,68467(4)	0,0179(3)
H(1)	1,074(5)	0,523(3)	0,6895(5)	0,024(6)
C(1)	0,7749(4)	0,6699(2)	0,69846(5)	0,0188(4)
H(2)	0,600(4)	0,686(2)	0,6878(5)	0,012(5)
C(2)	0,7487(4)	0,6365(2)	0,73874(5)	0,0201(4)
H(3)	0,930(5)	0,636(2)	0,7491(5)	0,021(5)
H(4)	0,635(5)	0,705(3)	0,7515(6)	0,031(6)
C(3)	0,6314(4)	0,4772(2)	0,73957(5)	0,0197(4)
H(5)	0,671(4)	0,424(2)	0,7623(5)	0,013(5)
C(4)	0,7552(4)	0,3982(2)	0,70704(5)	0,0205(4)
H(7)	0,882(5)	0,323(2)	0,7130(5)	0,020(5)
H(8)	0,615(6)	0,351(3)	0,6934(6)	0,038(7)
C(5)	0,9533(4)	0,8050(2)	0,68966(5)	0,0199(4)
C(1')	0,8540(4)	0,4988(2)	0,64501(5)	0,0209(4)
H(9)	0,942(4)	0,580(2)	0,6337(5)	0,015(5)
H(10)	0,653(4)	0,501(2)	0,6402(5)	0,016(5)
C(2')	0,9742(4)	0,3498(2)	0,63251(5)	0,0211(4)
H(12)	0,902(4)	0,267(2)	0,6453(5)	0,017(5)

---

C(3')	0,9212(4)	0,3292(2)	0,59251(5)	0,0233(4)
H(13)	1,000(5)	0,416(2)	0,5788(6)	0,028(6)
H(14)	0,726(5)	0,334(2)	0,5887(6)	0,023(5)
C(4')	1,0337(5)	0,1831(2)	0,57657(6)	0,0249(5)
H(15)	1,231(5)	0,186(2)	0,5767(5)	0,019(5)
H(16)	0,980(5)	0,099(3)	0,5921(6)	0,031(6)
C(5')	0,9347(5)	0,1564(2)	0,53826(6)	0,0252(4)
H(17)	0,969(4)	0,242(2)	0,5237(5)	0,019(5)
H(18)	0,735(5)	0,150(3)	0,5383(6)	0,031(6)
C(6')	1,0516(4)	0,0165(2)	0,52008(5)	0,0250(4)
H(19)	1,259(5)	0,028(2)	0,5177(5)	0,023(5)
H(20)	1,019(4)	-0,071(2)	0,5357(5)	0,020(5)
C(7')	0,9317(4)	-0,0134(2)	0,48303(5)	0,0241(4)
H(21)	0,951(4)	0,077(2)	0,4670(5)	0,020(5)
H(22)	0,730(5)	-0,027(2)	0,4859(5)	0,019(5)
C(8')	1,0502(5)	-0,1514(2)	0,46389(5)	0,0246(4)
H(23)	1,241(5)	-0,140(2)	0,4602(6)	0,023(5)
H(24)	1,031(5)	-0,236(3)	0,4799(6)	0,030(6)
C(9')	0,9229(4)	-0,1843(2)	0,42759(5)	0,0260(5)
H(25)	0,930(5)	-0,092(2)	0,4115(6)	0,025(5)
H(26)	0,727(5)	-0,199(2)	0,4320(5)	0,021(5)
C(10')	1,0464(5)	-0,3194(3)	0,40821(6)	0,0320(5)
H(27)	1,238(6)	-0,305(3)	0,4044(6)	0,035(6)
H(28)	1,023(5)	-0,413(3)	0,4222(6)	0,039(7)
H(29)	0,964(5)	-0,333(3)	0,3851(6)	0,036(6)

---

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 44: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 1.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	0,0285(7)	0,0163(6)	0,0298(7)	-0,0006(6)	0,0008(7)	-0,0009(5)
O(2)	0,0214(7)	0,0272(7)	0,0318(7)	-0,0040(7)	0,0045(6)	-0,0013(6)
O(3)	0,0185(7)	0,0261(6)	0,0257(7)	-0,0014(6)	0,0007(6)	0,0048(6)
O(4)	0,0207(7)	0,0225(7)	0,0292(7)	-0,0006(6)	-0,0035(6)	-0,0009(6)
O(5)	0,0357(9)	0,0260(8)	0,0499(10)	-0,0076(8)	-0,0126(8)	0,0122(7)
N(1)	0,0162(8)	0,0165(7)	0,0210(8)	-0,0005(7)	-0,0009(7)	0,0000(6)
C(1)	0,0179(10)	0,0171(8)	0,0214(9)	0,0017(8)	-0,0010(8)	-0,0020(7)
C(2)	0,0206(10)	0,0181(8)	0,0214(9)	0,0005(9)	0,0009(9)	-0,0012(8)
C(3)	0,0195(9)	0,0199(8)	0,0197(9)	-0,0001(9)	-0,0007(8)	0,0022(8)
C(4)	0,0214(10)	0,0172(8)	0,0230(9)	-0,0003(9)	-0,0006(9)	0,0012(7)
C(5)	0,0210(9)	0,0209(9)	0,0178(9)	-0,0016(9)	-0,0032(8)	0,0014(7)
C(1')	0,0233(10)	0,0210(9)	0,0183(9)	-0,0016(9)	0,0001(8)	0,0008(7)
C(2')	0,0190(10)	0,0199(9)	0,0244(10)	-0,0029(9)	0,0007(8)	0,0013(8)
C(3')	0,0221(11)	0,0234(10)	0,0246(10)	0,0004(9)	0,0009(8)	-0,0025(8)
C(4')	0,0274(12)	0,0237(10)	0,0235(9)	0,0007(10)	-0,0006(9)	-0,0022(8)
C(5')	0,0276(11)	0,0235(10)	0,0244(10)	0,0004(9)	0,0001(9)	-0,0021(8)
C(6')	0,0275(11)	0,0242(9)	0,0234(9)	0,0004(10)	-0,0001(9)	-0,0014(8)
C(7')	0,0265(11)	0,0213(9)	0,0246(10)	0,0013(9)	0,0007(8)	-0,0009(8)
C(8')	0,0264(11)	0,0238(10)	0,0234(10)	0,0008(9)	0,0004(9)	-0,0005(8)
C(9')	0,0285(12)	0,0244(10)	0,0251(10)	-0,0004(9)	-0,0003(9)	-0,0008(8)
C(10')	0,0409(14)	0,0300(11)	0,0251(11)	0,0013(11)	-0,0010(11)	-0,0053(9)

Tabelle 45: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **1**.

Verbindung	<b>1</b>	
strukturierte Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	
Molare Masse	305,41 g/mol	
Kristallabmessungen	0,5 mm · 0,5 mm · 0,25 mm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Gitterparameter	$a = 5,0073(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8,7966(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 37,159(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1636,77(14) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Berechnete Dichte $\rho$	1,239 g/cm <sup>3</sup>	
Messtemperatur	123(2) K	
Messgerät	STOE IPDS 2T	
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Messbereich $\theta$	2,19°-25,2°	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,091 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur-Methode	semi-empirisch; $T_{\min} = 0,200$ , $T_{\max} = 0,318$	
$F(000)$	672	
gemessene Reflexe	10795	
unabhängige Reflexe	2730 [ $R_{\text{int}} = 0,0574$ ]	
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2693	
Vollständigkeit	99,8 %	
Index-Bereich	$-5 \leq h \leq 5$ , $-10 \leq k \leq 9$ , $-43 \leq l \leq 43$	
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	2730 / 314 / 0	
Flack-Parameter	0,1(5)	
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0284$ , $wR_2 = 0,0727$	
R-Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	$R_1 = 0,0290$ , $wR_2 = 0,0731$	
<i>GooF</i> ( <i>GooF</i> <sub>restraints</sub> )	1,114 (1,114)	
Wichtungsschema	$a = 0,0268$ , $b = 0,3206$	
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0,19 eÅ <sup>-3</sup> / -0,14 eÅ <sup>-3</sup>	

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .

[c]  $GooF = S = \{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \}^{0,5}$ ;  $n$  = Anzahl der Reflexe,  $p$  = Anzahl der Parameter.

## 9.2 Tabellen zu 2

Tabelle 46: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
O(1)	0,0926(8)	-0,2745(5)	0,42780(10)	0,0547(11)
O(2)	0,3971(9)	-0,4548(5)	0,44142(12)	0,0636(12)
O(3)	0,8719(7)	0,0966(5)	0,45282(10)	0,0440(10)
H(6)	0,8896	0,2046	0,4529	0,066
O(4)	0,0333(8)	-0,0249(7)	0,37908(12)	0,0620(13)
H(12)	0,0087	-0,1194	0,3885	0,42(14)
O(5)	0,8590(9)	0,4365(5)	0,45750(10)	0,0533(11)
H(30)	0,697(5)	0,477(9)	0,452(2)	0,12(3)
H(31)	0,970(9)	0,520(6)	0,4485(16)	0,08(2)
N(1)	0,3585(9)	0,0151(5)	0,43442(11)	0,0388(10)
H(1)	0,183(10)	-0,013(7)	0,4367(12)	0,042(15)
C(1)	0,4958(10)	-0,1557(6)	0,43809(13)	0,0367(12)
H(2)	0,6219	-0,1652	0,4206	0,044
C(2)	0,6282(12)	-0,1432(7)	0,46985(13)	0,0447(13)
H(3)	0,7862	-0,2082	0,4694	0,054
H(4)	0,5237	-0,1891	0,4874	0,054
C(3)	0,6744(11)	0,0498(7)	0,47410(13)	0,0398(13)
H(5)	0,7119	0,0807	0,4968	0,048
C(4)	0,4314(10)	0,1239(7)	0,46299(13)	0,0387(13)
H(7)	0,4506	0,2468	0,4568	0,046
H(8)	0,3049	0,1157	0,4801	0,046
C(5)	0,3124(13)	-0,3095(8)	0,43527(15)	0,0513(16)
C(1')	0,4005(11)	0,1032(7)	0,40266(13)	0,0447(14)
H(9)	0,5807	0,1181	0,3992	0,054
H(10)	0,3240	0,2196	0,4032	0,054
C(2')	0,2918(10)	0,0007(8)	0,37489(14)	0,0464(15)
H(11)	0,3743	-0,1152	0,3742	0,056
C(3')	0,3426(13)	0,0928(8)	0,34376(13)	0,0541(16)
H(13)	0,5241	0,1029	0,3409	0,065

H(14)	0,2744	0,2116	0,3451	0,065
C(4')	0,2338(13)	0,0039(9)	0,31444(13)	0,0589(17)
H(15)	0,0508	0,0081	0,3158	0,071
H(16)	0,2841	-0,1193	0,3146	0,071
C(5')	0,3147(14)	0,0852(9)	0,28293(14)	0,0619(18)
H(17)	0,2733	0,2100	0,2834	0,074
H(18)	0,4970	0,0753	0,2811	0,074
C(6')	0,1989(13)	0,0059(9)	0,25351(14)	0,0650(19)
H(19)	0,0175	0,0242	0,2545	0,078
H(20)	0,2290	-0,1205	0,2539	0,078
C(7')	0,2946(14)	0,0780(9)	0,22209(14)	0,0616(18)
H(21)	0,2655	0,2045	0,2218	0,074
H(22)	0,4758	0,0591	0,2211	0,074
C(8')	0,1778(14)	-0,0002(8)	0,19254(14)	0,0624(18)
H(23)	-0,0020	0,0249	0,1930	0,075
H(24)	0,1977	-0,1275	0,1936	0,075
C(9')	0,2823(14)	0,0630(10)	0,16086(14)	0,0668(19)
H(25)	0,2606	0,1901	0,1596	0,080
H(26)	0,4623	0,0388	0,1604	0,080
C(10')	0,1663(16)	-0,0168(9)	0,13209(15)	0,072(2)
H(27)	-0,0085	0,0168	0,1310	0,108
H(28)	0,1788	-0,1432	0,1336	0,108
H(29)	0,2523	0,0232	0,1128	0,108

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 47: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 2.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	0,040(2)	0,048(2)	0,076(3)	-0,010(2)	0,003(2)	-0,007(2)
O(2)	0,064(3)	0,033(2)	0,094(3)	-0,006(2)	-0,004(3)	0,001(2)
O(3)	0,0320(19)	0,036(2)	0,064(2)	0,0006(18)	0,0050(19)	-0,0008(18)
O(4)	0,044(2)	0,078(3)	0,065(3)	0,000(2)	-0,001(2)	-0,008(3)
O(5)	0,061(3)	0,036(2)	0,063(3)	-0,015(2)	0,007(2)	0,0010(19)
N(1)	0,031(2)	0,040(2)	0,045(2)	0,003(2)	0,003(2)	-0,001(2)
C(1)	0,040(3)	0,028(3)	0,043(3)	0,001(2)	0,001(3)	0,003(2)
C(2)	0,049(3)	0,038(3)	0,047(3)	0,001(3)	0,002(3)	0,001(2)
C(3)	0,041(3)	0,034(3)	0,044(3)	0,002(3)	0,000(3)	-0,006(2)
C(4)	0,041(3)	0,035(3)	0,040(3)	-0,003(3)	0,001(2)	-0,006(2)
C(5)	0,063(4)	0,041(3)	0,049(3)	-0,009(3)	0,011(4)	-0,007(3)
C(1')	0,043(3)	0,040(3)	0,051(3)	0,000(3)	0,004(3)	0,001(2)
C(2')	0,036(3)	0,052(4)	0,051(3)	-0,001(3)	0,002(3)	0,001(3)
C(3')	0,056(4)	0,054(4)	0,052(3)	0,001(4)	0,002(3)	-0,001(3)
C(4')	0,060(4)	0,072(4)	0,046(3)	-0,002(4)	-0,001(3)	0,001(3)
C(5')	0,065(4)	0,069(4)	0,052(3)	-0,004(4)	0,001(3)	0,003(3)
C(6')	0,066(4)	0,073(5)	0,055(4)	0,001(4)	0,000(3)	0,000(3)
C(7')	0,068(4)	0,065(4)	0,052(3)	0,000(4)	-0,004(3)	-0,001(3)
C(8')	0,072(5)	0,060(4)	0,055(4)	0,010(4)	0,001(4)	0,003(3)
C(9')	0,078(5)	0,068(4)	0,055(4)	0,002(4)	0,004(4)	0,009(3)
C(10')	0,091(6)	0,073(4)	0,052(4)	0,018(5)	0,002(4)	-0,002(3)

Tabelle 48: Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **2**.

Verbindung	<b>2</b>
strukturierte Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O
Molare Masse	305,41 g/mol
Kristallabmessungen	0,5 mm · 0,4 mm · 0,01 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	$a = 5,3988(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7,7255(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 41,755(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1741,55(14) Å <sup>3</sup>
Anzahl der Formeleinheiten ( <i>Z</i> )	4
Berechnete Dichte $\rho$	1,165 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	123(2) K
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich $\theta$	1,95°-24,62°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,086 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur-Methode	semi-empirisch; $T_{\min} = 0,243$ , $T_{\max} = 0,292$
<i>F</i> (000)	672
gemessene Reflexe	11445
unabhängige Reflexe	2891 [ $R_{\text{int}} = 0,1160$ ]
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2685
Vollständigkeit	99,0 %
Index-Bereich	$-6 \leq h \leq 6$ , $-9 \leq k \leq 8$ , $-48 \leq l \leq 48$
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	2891 / 206 / 4
Flack-Parameter	-1,2(10)
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0850$ , $wR_2 = 0,1636$
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	$R_1 = 0,0921$ , $wR_2 = 0,1677$
<i>GooF</i> ( <i>GooF</i> <sub><i>restraints</i></sub> )	1,222 (1,221)
Wichtungsschema	$a = 0,0158$ ; $b = 1,7400$
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0,30 eÅ <sup>-3</sup> / -0,23 eÅ <sup>-3</sup>

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .

[c]  $GooF = S = \{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \}^{0,5}$ ;  $n$  = Anzahl der Reflexe,  $p$  = Anzahl der Parameter.

## 9.3 Tabellen zu 3

Tabelle 49: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 3.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
Cu(1)	0,8568(4)	0,49653	-0,10153	0,164(1)
Cu(2)	0,5769(5)	0,16183	0,31864	0,184(1)
O(1)	1,0730(20)	0,47956	-0,047418	0,181(7)
O(2)	1,3435(19)	0,4618(6)	-0,1070(20)	0,192(7)
O(3)	1,0890(40)	0,5066(9)	-0,5300(30)	0,270(15)
H(4)	1,1896	0,5002	-0,5518	0,406
O(4)	0,6880(30)	0,4588(7)	-0,1510(20)	0,203(9)
H(10)	0,5768	0,4597	-0,1363	2,000(13000)
O(5)	0,6720(30)	0,5221(6)	-0,1510(20)	0,198(8)
O(6)	0,4795(6)	0,5567(2)	-0,1004(3)	0,290(20)
O(7)	0,8754(6)	0,5433(6)	0,3354(6)	0,218(9)
H(32)	0,8463	0,5574	0,3794	0,328
O(8)	0,4770(30)	0,4732(5)	0,1450(20)	0,191(7)
H(38)	0,4564	0,4764	0,2218	0,287
O(9)	0,3790(30)	0,1832(6)	0,3610(20)	0,187(7)
O(10)	0,0860(30)	0,1951(7)	0,2970(30)	0,215(10)
O(11)	0,2560(80)	0,1333(9)	-0,0770(40)	0,360(30)
H(60)	0,1513	0,1307	-0,1104	0,533
O(12)	0,7400(30)	0,1960(6)	0,2258(19)	0,200(8)
H(66)	0,8478	0,2009	0,2439	0,070(30)
O(13)	0,7520(40)	0,1334(5)	0,2840(20)	0,231(10)
O(14)	0,9546(8)	0,1022(1)	0,3597(4)	0,296(17)
O(15)	0,5970(70)	0,1283(10)	0,7740(30)	0,320(20)
H(88)	0,6903	0,1224	0,8141	0,484
O(16)	0,9920(40)	0,1931(6)	0,5500(30)	0,227(9)
H(94)	1,0270	0,1835	0,4876	0,340
O(17)	0,5294(6)	0,5713(1)	-0,3577(2)	0,325(19)
H(113)	0,5190(30)	0,5670(3)	-0,2815(3)	0,390
H(114)	-	-	-	-

O(18)	1,5855	0,5410	-0,5626	0,470(50)
H(115)	1,6933(3)	0,5433(3)	-0,5803(4)	0,566
H(116)	1,5788(8)	0,5482(1)	-0,4905(2)	0,566
O(19)	1,4090(20)	0,4873(1)	-0,5950(30)	0,350(30)
H(117)	1,4370(10)	0,5045(1)	-0,5910(30)	0,423
H(118)	-	-	-	-
O(20)	1,2075(5)	0,0829(3)	0,5136(4)	0,360(30)
H(119)	1,1183(4)	0,0878(2)	0,4677(5)	0,431
H(120)	1,2919(4)	0,0820(3)	0,4637(4)	0,431
O(21)	0,8791(4)	0,0780(1)	0,1170(3)	0,276(15)
H(121)	0,8981(8)	0,0824(2)	0,1931(3)	0,331
H(122)	0,7685(4)	0,0746(2)	0,1110(6)	0,331
O(22)	-0,1180(50)	0,1113(2)	-0,0787(5)	0,340(20)
H(123)	-0,1100(70)	0,1042(1)	-0,0059(4)	0,409
H(124)	-	-	-	-
N(1)	0,9430(20)	0,4892(5)	-0,2759(16)	0,165(7)
N(2)	0,8040(30)	0,5108(4)	0,0718(18)	0,192(9)
N(3)	0,4623(19)	0,1601(5)	0,1485(18)	0,187(8)
N(4)	0,6420(40)	0,1532(5)	0,5010(20)	0,216(11)
C(1)	1,1400(30)	0,4807(5)	-0,2690(20)	0,188(11)
H(1)	1,1622	0,4639	-0,3252	0,226
C(2)	1,2396(16)	0,5069(6)	-0,3160(20)	0,220(16)
H(2)	1,3517	0,5011	-0,3576	0,264
H(3)	1,2744	0,5194	-0,2423	0,264
C(3)	1,1150(20)	0,5232(6)	-0,4110(20)	0,197(12)
H(5)	1,1427	0,5439	-0,4213	0,236
C(4)	0,9361(18)	0,5163(6)	-0,3510(20)	0,300(30)
H(6)	0,9030	0,5322	-0,2944	0,361
H(7)	0,8400	0,5147	-0,4198	0,361
C(5)	1,1840(30)	0,4730(6)	-0,1210(40)	0,202(15)
C(1')	0,8230(30)	0,4693(4)	-0,3497(17)	0,237(18)
H(8)	0,8990	0,4565	-0,4006	0,284
H(9)	0,7435	0,4804	-0,4099	0,284

C(2')	0,7070(30)	0,4515(4)	-0,2643(14)	0,330(30)
H(11)	0,8146	0,4396	-0,2379	0,399
C(3')	0,6201(19)	0,4258(4)	-0,3366(14)	0,199(12)
H(12)	0,4890	0,4295	-0,3532	0,239
H(13)	0,6768	0,4237	-0,4202	0,239
C(4')	0,6426(17)	0,3983(4)	-0,2636(10)	0,167(8)
H(14)	0,6230	0,4021	-0,1722	0,201
H(15)	0,7694	0,3916	-0,2702	0,201
C(5')	0,5152(14)	0,3743(4)	-0,3083(12)	0,162(8)
H(16)	0,3881	0,3806	-0,2992	0,195
H(17)	0,5323	0,3706	-0,4001	0,195
C(6')	0,5461(14)	0,3467(4)	-0,2341(10)	0,147(6)
H(18)	0,5245	0,3502	-0,1427	0,177
H(19)	0,6745	0,3408	-0,2405	0,177
C(7')	0,4228(14)	0,3224(4)	-0,2823(12)	0,164(8)
H(20)	0,2947	0,3283	-0,2744	0,197
H(21)	0,4426	0,3194	-0,3743	0,197
C(8')	0,4514(16)	0,2947(4)	-0,2139(13)	0,173(9)
H(22)	0,4368	0,2979	-0,1214	0,207
H(23)	0,5779	0,2883	-0,2251	0,207
C(9')	0,3220(20)	0,2707(4)	-0,2592(15)	0,187(10)
H(24)	0,1948	0,2774	-0,2526	0,224
H(25)	0,3411	0,2667	-0,3504	0,224
C(10')	0,3460(20)	0,2435(4)	-0,1840(18)	0,193(10)
H(26)	0,4757	0,2391	-0,1735	0,290
H(27)	0,2832	0,2279	-0,2298	0,290
H(28)	0,2948	0,2459	-0,0997	0,290
C(6)	0,6340(30)	0,5285(7)	0,0720(30)	0,226(15)
H(29)	0,5320	0,5168	0,1037	0,272
C(7)	0,6800(50)	0,5523(7)	0,1660(40)	0,770(130)
H(30)	0,6143	0,5494	0,2459	0,919
H(31)	0,6419	0,5710	0,1293	0,919
C(8)	0,8830(50)	0,5521(6)	0,1950(30)	0,250(20)

H(33)	0,9413	0,5712	0,1835	0,302
C(9)	0,9640(30)	0,5288(7)	0,1140(20)	0,290(30)
H(34)	1,0241	0,5370	0,0394	0,351
H(35)	1,0546	0,5174	0,1647	0,351
C(10)	0,5930(50)	0,5369(7)	-0,0720(40)	0,208(13)
C(11')	0,7970(20)	0,4881(4)	0,1723(16)	0,171(8)
H(36)	0,7545	0,4967	0,2519	0,205
H(37)	0,9218	0,4807	0,1905	0,205
C(12')	0,6746(19)	0,4633(4)	0,1349(14)	0,151(7)
H(39)	0,6955	0,4579	0,0443	0,182
C(13')	0,7026(16)	0,4370(4)	0,2198(12)	0,178(9)
H(40)	0,8315	0,4311	0,2187	0,213
H(41)	0,6761	0,4421	0,3089	0,213
C(14')	0,5822(13)	0,4121(4)	0,1770(11)	0,157(7)
H(42)	0,6014	0,4080	0,0858	0,189
H(43)	0,4532	0,4176	0,1849	0,189
C(15')	0,6212(14)	0,3851(4)	0,2556(10)	0,149(6)
H(44)	0,5982	0,3888	0,3466	0,178
H(45)	0,7504	0,3797	0,2493	0,178
C(16')	0,4972(12)	0,3602(4)	0,2050(10)	0,158(7)
H(46)	0,3683	0,3659	0,2112	0,190
H(47)	0,5199	0,3568	0,1137	0,190
C(17')	0,5302(14)	0,3330(4)	0,2786(12)	0,155(8)
H(48)	0,5088	0,3366	0,3699	0,186
H(49)	0,6594	0,3275	0,2721	0,186
C(18')	0,4111(15)	0,3080(4)	0,2328(12)	0,154(7)
H(50)	0,2820	0,3137	0,2371	0,185
H(51)	0,4350	0,3041	0,1422	0,185
C(19')	0,4406(18)	0,2808(4)	0,3087(15)	0,165(8)
H(52)	0,4325	0,2853	0,4007	0,198
H(53)	0,5652	0,2738	0,2954	0,198
C(20')	0,3067(19)	0,2571(4)	0,2745(17)	0,175(9)
H(54)	0,3433	0,2396	0,3203	0,262

H(55)	0,3056	0,2536	0,1822	0,262
H(56)	0,1848	0,2627	0,2989	0,262
C(11)	0,2690(20)	0,1704(5)	0,1520(30)	0,173(9)
H(57)	0,2401	0,1841	0,0808	0,208
C(12)	0,1590(20)	0,1431(6)	0,1360(40)	0,340(40)
H(58)	0,1420	0,1343	0,2210	0,412
H(59)	0,0380	0,1474	0,0965	0,412
C(13)	0,2610(30)	0,1228(6)	0,0520(30)	0,290(30)
H(61)	0,2340	0,1020	0,0632	0,349
C(14)	0,4560(20)	0,1317(6)	0,0800(30)	0,203(12)
H(62)	0,5191	0,1171	0,1344	0,244
H(63)	0,5201	0,1333	-0,0006	0,244
C(15)	0,2390(60)	0,1842(8)	0,2850(40)	0,203(12)
C(21')	0,5290(30)	0,1830(5)	0,0610(30)	0,290(30)
H(64)	0,5171	0,1759	-0,0283	0,354
H(65)	0,4487	0,1999	0,0670	0,354
C(22')	0,7150(30)	0,1922(5)	0,0855(18)	0,350(40)
H(67)	0,7886	0,1749	0,0672	0,416
C(23')	0,7970(20)	0,2150(4)	0,0085(17)	0,227(17)
H(68)	0,7388	0,2145	-0,0784	0,273
H(69)	0,9273	0,2104	0,0003	0,273
C(24')	0,7830(20)	0,2452(5)	0,0601(12)	0,212(14)
H(70)	0,6542	0,2514	0,0515	0,255
H(71)	0,8185	0,2451	0,1523	0,255
C(25')	0,8998(17)	0,2666(4)	-0,0073(12)	0,169(8)
H(72)	1,0287	0,2610	0,0067	0,203
H(73)	0,8704	0,2654	-0,1003	0,203
C(26')	0,8796(16)	0,2970(4)	0,0341(10)	0,182(11)
H(74)	0,7511	0,3026	0,0177	0,218
H(75)	0,9044	0,2978	0,1277	0,218
C(27')	0,9956(15)	0,3186(4)	-0,0262(11)	0,157(7)
H(76)	0,9736	0,3173	-0,1199	0,189
H(77)	1,1241	0,3133	-0,0076	0,189

---

C(28')	0,9730(17)	0,3491(4)	0,0115(13)	0,166(8)
H(78)	0,9972	0,3507	0,1049	0,199
H(79)	0,8447	0,3547	-0,0066	0,199
C(29')	1,0940(20)	0,3702(4)	-0,0544(14)	0,182(11)
H(80)	1,2210	0,3637	-0,0420	0,219
H(81)	1,0625	0,3695	-0,1473	0,219
C(30')	1,0840(20)	0,4005(4)	-0,0124(18)	0,204(13)
H(82)	1,1894	0,4110	-0,0428	0,306
H(83)	1,0853	0,4013	0,0812	0,306
H(84)	0,9722	0,4092	-0,0478	0,306
C(16)	0,8080(40)	0,1347(8)	0,5060(30)	0,290(30)
H(85)	0,9143	0,1472	0,5279	0,347
C(17)	0,7940(60)	0,1128(8)	0,6130(30)	0,340(40)
H(86)	0,8189	0,0932	0,5832	0,408
H(87)	0,8757	0,1175	0,6873	0,408
C(18)	0,5950(60)	0,1172(7)	0,6400(30)	0,250(20)
H(89)	0,5369	0,0980	0,6407	0,304
C(19)	0,4870(40)	0,1354(7)	0,5440(30)	0,250(20)
H(90)	0,4299	0,1239	0,4739	0,304
H(91)	0,3927	0,1471	0,5849	0,304
C(20)	0,8440(70)	0,1206(9)	0,3800(40)	0,232(17)
C(31')	0,6750(20)	0,1803(4)	0,5800(17)	0,217(15)
H(92)	0,5567	0,1898	0,5912	0,260
H(93)	0,7238	0,1746	0,6659	0,260
C(32')	0,8040(20)	0,2019(4)	0,5250(16)	0,190(11)
H(95)	0,7798	0,2029	0,4304	0,228
C(33')	0,7851(19)	0,2318(4)	0,5802(12)	0,192(11)
H(96)	0,6551	0,2373	0,5737	0,230
H(97)	0,8220	0,2312	0,6721	0,230
C(34')	0,8919(15)	0,2545(4)	0,5186(12)	0,163(8)
H(98)	1,0221	0,2502	0,5363	0,196
H(99)	0,8691	0,2527	0,4250	0,196
C(35')	0,8637(15)	0,2847(4)	0,5521(10)	0,150(7)

H(100)	0,8894	0,2869	0,6451	0,180
H(101)	0,7338	0,2893	0,5350	0,180
C(36')	0,9773(13)	0,3066(4)	0,4828(10)	0,153(7)
H(102)	1,1067	0,3010	0,4930	0,184
H(103)	0,9431	0,3058	0,3904	0,184
C(37')	0,9595(15)	0,3368(4)	0,5261(12)	0,189(11)
H(104)	0,9956	0,3378	0,6182	0,227
H(105)	0,8299	0,3424	0,5170	0,227
C(38')	1,0719(17)	0,3587(4)	0,4547(13)	0,172(9)
H(106)	1,2024	0,3542	0,4698	0,206
H(107)	1,0432	0,3567	0,3618	0,206
C(39')	1,0391(19)	0,3892(4)	0,4939(16)	0,184(11)
H(108)	1,0624	0,3908	0,5874	0,221
H(109)	0,9095	0,3938	0,4754	0,221
C(40')	1,1550(20)	0,4112(4)	0,4279(17)	0,228(16)
H(110)	1,1194	0,4304	0,4537	0,343
H(111)	1,1377	0,4092	0,3350	0,343
H(112)	1,2836	0,4080	0,4526	0,343

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 50: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von **3**.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0,136(2)	0,200(2)	0,155(2)	-0,003(2)	-0,007(1)	-0,013(2)
Cu(2)	0,185(3)	0,186(2)	0,179(3)	0,006(2)	0,007(2)	-0,016(2)
O(1)	0,104(8)	0,261(18)	0,174(14)	0,026(12)	-0,030(9)	0,000(10)
O(2)	0,111(9)	0,270(20)	0,193(17)	0,022(14)	0,011(10)	-0,020(10)
O(3)	0,240(20)	0,400(40)	0,172(18)	-0,030(20)	0,039(18)	0,040(30)
O(4)	0,150(12)	0,320(30)	0,147(14)	-0,045(15)	0,033(11)	0,004(14)
O(5)	0,149(12)	0,224(17)	0,215(19)	-0,036(15)	-0,065(13)	0,046(12)
O(6)	0,200(20)	0,250(20)	0,430(50)	-0,130(30)	-0,090(30)	0,075(19)
O(7)	0,280(30)	0,224(18)	0,147(15)	-0,001(13)	-0,012(16)	0,003(17)
O(8)	0,203(16)	0,174(13)	0,198(18)	0,015(12)	0,018(13)	0,004(12)
O(9)	0,139(11)	0,230(18)	0,194(17)	-0,013(13)	0,022(12)	0,006(11)
O(10)	0,166(15)	0,230(20)	0,250(20)	-0,073(18)	0,004(16)	-0,024(14)
O(11)	0,560(80)	0,260(30)	0,240(30)	-0,050(20)	-0,060(40)	0,140(40)
O(12)	0,190(16)	0,236(17)	0,171(15)	0,030(13)	-0,036(12)	-0,051(14)
O(13)	0,340(30)	0,164(13)	0,189(18)	0,029(12)	0,007(19)	0,049(17)
O(14)	0,390(40)	0,270(30)	0,230(30)	0,070(20)	0,000(30)	0,140(30)
O(15)	0,450(50)	0,390(50)	0,132(16)	-0,010(20)	0,020(20)	-0,020(40)
O(16)	0,240(20)	0,230(20)	0,210(20)	-0,006(16)	0,009(17)	0,069(18)
O(17)	0,410(50)	0,300(30)	0,270(30)	0,070(30)	-0,010(30)	0,110(40)
O(18)	0,460(80)	0,730(130)	0,220(40)	0,060(50)	-0,110(50)	-0,040(80)
O(19)	0,300(30)	0,560(80)	0,210(20)	-0,130(40)	-0,020(20)	0,130(40)
O(20)	0,290(40)	0,320(40)	0,460(70)	0,120(40)	-0,110(40)	-0,040(30)
O(21)	0,280(30)	0,320(30)	0,220(20)	-0,070(20)	-0,040(20)	0,100(30)
O(22)	0,300(40)	0,530(70)	0,190(20)	-0,040(30)	-0,020(20)	0,070(40)
N(1)	0,153(14)	0,211(19)	0,131(12)	-0,003(12)	-0,005(10)	-0,040(13)
N(2)	0,190(30)	0,230(30)	0,138(18)	-0,024(17)	-0,009(18)	0,050(20)
N(3)	0,139(17)	0,240(30)	0,270(40)	0,100(30)	-0,050(20)	-0,023(18)
N(4)	0,170(20)	0,220(30)	0,190(30)	-0,040(20)	-0,040(20)	0,012(19)
C(1)	0,102(14)	0,580(100)	0,220(40)	0,110(50)	0,032(18)	-0,050(30)
C(2)	0,086(10)	0,160(16)	0,360(50)	-0,010(20)	-0,044(18)	0,009(10)
C(3)	0,310(40)	0,290(40)	0,113(16)	-0,080(20)	0,000(20)	-0,080(30)

C(4)	0,440(70)	0,230(30)	0,320(60)	0,000(40)	-0,080(50)	-0,240(50)
C(5)	0,147(18)	0,290(40)	0,160(20)	0,020(20)	0,000(15)	-0,040(20)
C(1')	0,142(15)	0,200(20)	0,154(19)	-0,021(16)	-0,013(14)	0,004(15)
C(2')	0,119(12)	0,220(20)	0,143(16)	-0,054(16)	0,006(12)	0,000(13)
C(3')	0,129(13)	0,194(18)	0,118(13)	0,004(12)	-0,001(11)	-0,014(12)
C(4')	0,127(14)	0,200(20)	0,170(20)	0,019(16)	0,015(14)	0,018(14)
C(5')	0,140(15)	0,210(20)	0,160(20)	0,026(17)	0,012(15)	-0,018(15)
C(6')	0,190(20)	0,180(20)	0,190(20)	0,018(18)	-0,018(19)	-0,026(18)
C(7')	0,170(20)	0,210(30)	0,200(30)	-0,010(20)	0,015(19)	0,011(18)
C(8')	0,210(20)	0,181(17)	0,190(20)	-0,014(15)	0,032(17)	-0,031(16)
C(9')	0,250(40)	0,180(20)	0,250(40)	-0,020(20)	0,060(30)	0,050(20)
C(10')	1,100(200)	0,540(110)	0,580(130)	-0,400(110)	-0,400(150)	0,680(150)
C(6)	0,370(60)	0,143(19)	0,240(40)	-0,020(20)	0,080(40)	-0,060(30)
C(7)	0,450(70)	0,250(30)	0,170(20)	-0,090(20)	-0,100(30)	-0,100(40)
C(8)	0,240(40)	0,170(20)	0,220(40)	-0,040(20)	0,010(30)	-0,050(20)
C(9)	0,190(20)	0,159(17)	0,170(20)	-0,004(14)	0,022(16)	-0,029(14)
C(10)	0,125(12)	0,160(16)	0,169(19)	-0,006(13)	0,005(12)	0,007(11)
C(11')	0,156(17)	0,149(16)	0,230(30)	-0,017(17)	0,018(17)	0,001(13)
C(12')	0,143(14)	0,151(14)	0,180(20)	-0,011(13)	0,016(14)	-0,021(11)
C(13')	0,137(14)	0,163(16)	0,145(16)	0,003(12)	-0,006(12)	-0,004(11)
C(14')	0,153(15)	0,142(14)	0,180(20)	-0,006(13)	-0,006(14)	-0,023(12)
C(15')	0,121(11)	0,132(12)	0,210(20)	0,029(13)	-0,021(13)	0,000(9)
C(16')	0,113(11)	0,210(20)	0,140(15)	-0,024(14)	0,013(11)	-0,020(12)
C(17')	0,155(17)	0,151(15)	0,190(20)	0,019(15)	0,013(16)	0,001(12)
C(18')	0,160(17)	0,150(15)	0,210(30)	-0,018(15)	0,019(17)	-0,001(13)
C(19')	0,165(16)	0,250(20)	0,146(16)	-0,034(17)	-0,017(13)	0,005(17)
C(20')	0,124(14)	0,210(20)	0,190(20)	0,005(19)	-0,003(14)	0,003(14)
C(11)	0,220(30)	0,230(40)	0,580(110)	-0,250(60)	0,130(50)	-0,030(30)
C(12)	0,190(30)	0,340(60)	0,340(70)	0,100(50)	-0,080(40)	-0,010(30)
C(13)	0,190(20)	0,200(20)	0,220(30)	-0,040(20)	0,030(20)	-0,020(20)
C(14)	0,220(40)	0,170(20)	0,230(40)	0,000(20)	0,030(30)	-0,010(20)
C(15)	0,210(40)	0,450(90)	0,220(50)	0,050(50)	0,000(30)	0,030(50)
C(21')	0,430(90)	0,460(90)	0,140(30)	0,060(40)	-0,090(40)	-0,130(80)

---

C(22')	0,280(40)	0,230(30)	0,170(30)	0,040(20)	-0,050(30)	-0,050(30)
C(23')	0,160(20)	0,330(50)	0,140(20)	0,040(30)	0,008(17)	0,000(30)
C(24')	0,148(16)	0,210(20)	0,152(19)	0,012(17)	0,013(15)	0,014(16)
C(25')	0,145(16)	0,300(40)	0,096(12)	0,007(17)	0,015(12)	0,030(20)
C(26')	0,140(15)	0,220(20)	0,111(13)	0,012(14)	0,000(12)	0,038(15)
C(27')	0,150(17)	0,200(20)	0,152(19)	-0,009(16)	0,009(15)	-0,003(15)
C(28')	0,153(18)	0,280(30)	0,116(15)	-0,012(18)	0,021(14)	0,050(20)
C(29')	0,139(17)	0,310(40)	0,160(20)	-0,030(20)	-0,024(16)	0,030(20)
C(30')	0,230(30)	0,190(20)	0,230(30)	-0,003(18)	-0,030(20)	0,007(19)
C(16)	0,350(60)	0,250(40)	0,260(50)	0,040(40)	-0,140(50)	0,060(40)
C(17)	0,330(70)	0,230(40)	0,460(110)	0,020(50)	0,100(70)	0,120(50)
C(18)	0,360(60)	0,260(40)	0,130(20)	0,010(20)	0,020(30)	0,030(40)
C(19)	0,280(50)	0,240(40)	0,230(40)	0,060(30)	-0,030(30)	-0,080(40)
C(20)	0,300(50)	0,220(30)	0,170(30)	0,020(30)	-0,020(30)	0,030(30)
C(31')	0,290(40)	0,230(30)	0,125(17)	-0,006(18)	0,000(20)	-0,050(30)
C(32')	0,170(20)	0,180(20)	0,220(30)	-0,010(20)	-0,030(20)	0,024(17)
C(33')	0,180(20)	0,190(20)	0,210(30)	0,010(20)	-0,020(20)	-0,013(18)
C(34')	0,150(16)	0,165(17)	0,170(20)	0,009(14)	-0,033(15)	-0,001(13)
C(35')	0,136(13)	0,143(14)	0,170(19)	-0,003(12)	0,001(13)	-0,009(11)
C(36')	0,110(11)	0,186(18)	0,164(18)	-0,001(14)	-0,001(11)	0,030(11)
C(37')	0,092(10)	0,280(30)	0,190(30)	-0,020(20)	-0,027(13)	0,030(14)
C(38')	0,120(13)	0,280(30)	0,120(15)	0,001(16)	0,012(12)	0,001(16)
C(39')	0,190(20)	0,166(18)	0,190(20)	-0,026(17)	-0,060(20)	0,046(16)
C(40')	0,150(20)	0,280(40)	0,250(40)	-0,060(30)	-0,050(20)	0,000(20)

---

Tabelle 51: Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 3.

Verbindung	3
strukturierte Summenformel	Cu(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O
Molare Masse	690,37 g/mol
Kristallabmessungen	0,5 mm · 0,2 mm · 0,06 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	$a = 7,3644(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 46,841(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90,415(8)^\circ$ $c = 10,4697(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3608,4(5) Å <sup>3</sup>
Anzahl der Formeleinheiten ( <i>Z</i> )	4
Berechnete Dichte $\rho$	1,268 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	173(2) K
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich $\theta$	5,14°-24,70°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,661 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur-Methode	-
<i>F</i> (000)	1486
gemessene Reflexe	23230
unabhängige Reflexe	10614 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,2156]
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	1651
Vollständigkeit	92,2 %
Index-Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -54 ≤ <i>k</i> ≤ 54, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	10614 / 691 / 33
Flack-Parameter	0,04(6)
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1540, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3852
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1980, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,4506
<i>GooF</i> ( <i>GooF</i> <sub><i>restraints</i></sub> )	1,271 (1,270)
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,2; <i>b</i> = 0
Restelektronendichte Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	0,44 eÅ <sup>-3</sup> / -0,67 eÅ <sup>-3</sup>

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .

[c]  $GooF = S = \{ [\sum w((F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)] \}^{0,5}$ ; *m* = Anzahl der Reflexe, *n* = Anzahl der Parameter.

## 9.4 Tabellen zu 4

Tabelle 52: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
Cu(1)	0,2824(2)	0,2400(8)	0,1148(1)	0,057(1)
O(1)	0,0595(11)	0,2412(11)	0,0504(3)	0,070(1)
O(2)	-0,1177(9)	0,3768(9)	-0,0160(2)	0,087(2)
O(3)	0,4313(15)	0,7246(12)	0,0572(5)	0,109(3)
H(5)	0,5270	0,7537	0,0803	0,163
O(4)	0,0943(13)	0,2919(11)	0,1978(4)	0,083(2)
H(11)	0,0457	0,2671	0,2305	0,124
O(5)	0,5658(11)	0,2272(12)	0,1512(3)	0,077(2)
O(6)	0,8092(12)	0,0826(1)	0,1843(3)	0,097(2)
O(7)	0,9044(10)	0,7878(3)	0,1358(2)	0,278(15)
H(39)	8741(11)	0,8572(3)	0,1557(2)	0,417
H(40)	9728(8)	0,8176(8)	0,1069(2)	0,417
N(1)	0,2913(13)	0,4449(11)	0,1040(4)	0,065(2)
N(2)	0,2666(13)	0,0397(11)	0,1309(4)	0,064(2)
H(29)	0,1639	0,0216	0,1614	0,077
H(30)	0,2239	-0,0078	0,0927	0,077
C(1)	0,1501(12)	0,4792(11)	0,0478(4)	0,056(2)
H(1)	0,0587	0,5560	0,0574	0,067
C(2)	0,3016(14)	0,5220(12)	-0,0008(5)	0,069(2)
H(2)	0,2366	0,5860	-0,0303	0,082
H(3)	0,3504	0,4431	-0,0233	0,082
C(3)	0,4802(18)	0,5895(13)	0,0372(6)	0,085(2)
H(4)	0,6052	0,5918	0,0128	0,101
C(4)	0,5144(17)	0,4990(14)	0,0900(7)	0,084(3)
H(6)	0,5760	0,5482	0,1256	0,101
H(7)	0,6057	0,4240	0,0799	0,101
C(5)	0,0197(15)	0,3569(11)	0,0248(4)	0,061(2)
C(1')	0,2270(20)	0,5046(15)	0,1623(6)	0,085(3)
H(8)	0,1949	0,6008	0,1557	0,103

H(9)	0,3416	0,4986	0,1934	0,103
C(2')	0,0410(20)	0,4344(15)	0,1862(7)	0,091(3)
H(10)	-0,0751	0,4395	0,1548	0,110
C(3')	-0,0270(30)	0,5000(30)	0,2479(9)	0,153(7)
H(12)	0,0923	0,4966	0,2773	0,184
H(13)	-0,0558	0,5957	0,2393	0,184
C(4')	-0,1910(40)	0,4500(40)	0,2774(11)	0,203(11)
C(5'A)	-0,2410(60)	0,4990(60)	0,3444(12)	0,230(30)
C(6'A)	-0,4320(70)	0,5880(70)	0,3440(20)	0,210(30)
C(7'A)	-0,4840(90)	0,6490(80)	0,4060(30)	0,290(40)
C(8'A)	-0,6710(110)	0,5860(90)	0,4350(30)	0,300(40)
C(9'A)	-0,7450(140)	0,6670(130)	0,4910(30)	0,370(50)
C(10'A)	-0,9090(130)	0,7740(100)	0,4730(70)	0,410(70)
C(5'B)	-0,3320(50)	0,5380(50)	0,3180(20)	0,230(20)
C(6'B)	-0,2170(70)	0,6200(80)	0,3670(30)	0,260(30)
C(7'B)	-0,3480(100)	0,7150(60)	0,4050(30)	0,260(40)
C(8'B)	-0,5630(80)	0,6610(60)	0,4170(20)	0,220(30)
C(9'B)	-0,6410(100)	0,7070(90)	0,4800(30)	0,250(30)
C(10'B)	-0,7800(500)	0,6000(200)	0,5090(90)	0,660(170)
C(16)	0,6308(16)	0,1067(12)	0,1643(4)	0,066(2)
C(17)	0,4737(17)	-0,0102(12)	0,1542(5)	0,069(2)
H(31)	0,5267	-0,0697	0,1219	0,083
C(18)	0,4660(20)	-0,0968(13)	0,2142(5)	0,086(3)
H(32)	0,3892	-0,1804	0,2047	0,103
H(33)	0,6073	-0,1224	0,2277	0,103
C(19)	0,3670(16)	-0,0251(13)	0,2668(4)	0,090(3)
C(20)	0,1670(17)	-0,0605(16)	0,2829(5)	0,145(7)
H(34)	0,0926	-0,1274	0,2604	0,175
C(21)	0,0780(20)	0,0040(20)	0,3328(7)	0,189(9)
H(35)	-0,0557	-0,0198	0,3436	0,227
C(22)	0,1890(30)	0,1040(20)	0,3665(7)	0,243(14)
H(36)	0,1298	0,1469	0,3999	0,292
C(23)	0,3890(30)	0,1392(18)	0,3503(6)	0,184(9)

H(37)	0,4636	0,2060	0,3729	0,220
C(24)	0,4781(19)	0,0747(16)	0,3005(5)	0,128(5)
H(38)	0,6119	0,0984	0,2896	0,153

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 53: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von **4**.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0,049(1)	0,052(1)	0,069(1)	0,002(1)	-0,011(1)	-0,009(1)
O(1)	0,070(4)	0,056(2)	0,081(3)	0,006(3)	-0,027(2)	-0,010(3)
O(2)	0,058(4)	0,083(4)	0,116(5)	0,024(4)	-0,037(4)	-0,014(3)
O(3)	0,083(6)	0,061(3)	0,176(7)	-0,002(4)	-0,048(5)	-0,005(4)
O(4)	0,064(5)	0,100(4)	0,085(4)	-0,004(3)	0,012(3)	-0,006(3)
O(5)	0,057(3)	0,076(3)	0,096(4)	0,012(3)	-0,005(3)	0,000(3)
O(6)	0,046(3)	0,119(6)	0,124(6)	0,037(5)	-0,006(3)	0,007(3)
O(7)	0,320(30)	0,161(18)	0,370(30)	0,085(18)	0,150(30)	0,073(18)
N(1)	0,050(4)	0,049(3)	0,092(4)	-0,002(3)	-0,020(3)	-0,008(2)
N(2)	0,064(4)	0,048(3)	0,077(4)	0,003(3)	-0,016(3)	-0,011(3)
C(1)	0,035(3)	0,049(3)	0,082(4)	-0,004(3)	-0,003(3)	0,001(3)
C(2)	0,039(4)	0,064(4)	0,104(5)	0,002(3)	0,009(4)	0,002(3)
C(3)	0,047(5)	0,065(4)	0,140(6)	0,010(4)	-0,011(4)	-0,006(3)
C(4)	0,042(5)	0,072(5)	0,137(7)	0,012(5)	-0,013(4)	-0,014(3)
C(5)	0,047(4)	0,055(3)	0,079(4)	0,005(3)	-0,015(3)	-0,006(3)
C(1')	0,066(6)	0,088(6)	0,101(5)	-0,012(4)	-0,011(4)	-0,004(4)
C(2')	0,067(6)	0,095(5)	0,113(7)	-0,017(4)	0,010(5)	0,000(4)
C(3')	0,120(13)	0,212(17)	0,130(9)	-0,055(10)	0,023(9)	0,037(12)
C(4')	0,144(16)	0,340(30)	0,127(12)	-0,057(14)	0,033(11)	-0,013(18)
C(5'A)	0,140(40)	0,450(80)	0,107(14)	-0,050(20)	-0,016(14)	0,140(40)
C(6'A)	0,090(30)	0,340(70)	0,190(30)	-0,070(40)	-0,020(20)	0,060(30)
C(7'A)	0,150(50)	0,480(90)	0,240(40)	-0,150(50)	0,020(40)	0,010(50)
C(8'A)	0,100(40)	0,540(110)	0,250(60)	-0,040(60)	-0,030(40)	0,040(50)
C(9'A)	0,170(70)	0,620(120)	0,330(70)	-0,110(70)	0,040(50)	-0,020(70)

---

C(10'A)	0,110(50)	0,570(130)	0,550(130)	-0,050(90)	0,030(80)	-0,080(60)
C(5'B)	0,250(40)	0,300(40)	0,150(40)	0,010(30)	0,120(30)	0,020(30)
C(6'B)	0,230(50)	0,340(60)	0,220(50)	-0,050(50)	0,090(40)	0,060(40)
C(7'B)	0,240(50)	0,300(50)	0,280(60)	-0,040(40)	0,150(40)	0,020(40)
C(8'B)	0,200(50)	0,260(50)	0,190(40)	0,080(30)	0,090(30)	0,060(30)
C(9'B)	0,190(70)	0,370(80)	0,190(40)	0,060(40)	0,070(40)	0,100(50)
C(10'B)	0,800(300)	0,670(150)	0,510(180)	-0,03(13)	0,400(200)	-0,290(190)
C(16)	0,049(4)	0,072(3)	0,077(4)	0,008(3)	0,002(3)	0,005(3)
C(17)	0,064(4)	0,067(4)	0,075(4)	0,009(3)	-0,009(3)	0,003(3)
C(18)	0,098(8)	0,072(5)	0,086(4)	0,024(4)	-0,010(5)	0,004(5)
C(19)	0,089(7)	0,099(6)	0,080(5)	0,023(4)	-0,011(4)	0,002(5)
C(20)	0,093(9)	0,234(19)	0,108(8)	0,066(10)	-0,008(6)	-0,013(7)
C(21)	0,136(17)	0,300(20)	0,130(11)	0,043(13)	0,016(11)	0,011(14)
C(22)	0,220(20)	0,370(30)	0,146(16)	0,009(19)	0,036(14)	-0,047(19)
C(23)	0,210(20)	0,230(20)	0,114(10)	-0,028(13)	0,028(12)	-0,018(15)
C(24)	0,150(13)	0,146(10)	0,088(6)	0,001(6)	0,008(7)	-0,044(9)

---

Tabelle 54: Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **4**.

Verbindung	<b>4</b>	
strukturierte Summenformel	Cu(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>4</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> ), H <sub>2</sub> O	
Molare Masse	532,13 g/mol	
Kristallabmessungen	0,5 mm · 0,4 mm · 0,05 mm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Gitterparameter	$a = 6,4156(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9,7691(8) \text{ \AA}$	$\beta = 92,908(4)^\circ$
	$c = 21,485(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1344,9(2) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2	
Berechnete Dichte $\rho$	1,277 g/cm <sup>3</sup>	
Messtemperatur	296(2) K	
Messgerät	Bruker Apex II CCD	
Strahlung und Wellenlänge	Cu-K <sub>α</sub> , $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$	
Messbereich $\theta$	7,68°-66,66°	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 1,505 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur-Methode	-	
$F(000)$	536	
gemessene Reflexe	4241	
unabhängige Reflexe	3245 [ $R_{\text{int}} = 0,0347$ ]	
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2996	
Vollständigkeit	77,1 %	
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 4, -11 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 21$	
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	3245 / 356 / 348	
Flack-Parameter	0,15(3)	
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0789, wR_2 = 0,2006$	
R-Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	$R_1 = 0,0815, wR_2 = 0,2064$	
<i>Goof</i> ( <i>Goof</i> <sub><i>restraints</i></sub> )	1,060 (1,043)	
Wichtungsschema	$a = 0,1725; b = 0,0426$	
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	1,17 eÅ <sup>-3</sup> / -0,36 eÅ <sup>-3</sup>	

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .

[c]  $Goof = S = \{ [\sum w((F_o^2 - F_c^2)^2)] / (m - n) \}^{0,5}$ ;  $m = \text{Anzahl der Reflexe}$ ,  $n = \text{Anzahl der Parameter}$ .

## 9.5 Tabellen zu 5

Tabelle 55: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
Cu(1)	0,5778(1)	0,3865(1)	0,1412(1)	0,039(1)
O(1)	0,5896(3)	0,3639(3)	0,2727(3)	0,052(1)
O(2)	0,5780(3)	0,3987(3)	0,4220(2)	0,065(1)
O(3)	0,3755(3)	0,4681(3)	0,2712(2)	0,049(1)
H(5)	0,3740(50)	0,4970(40)	0,2200(50)	0,073
O(4)	0,6923(3)	0,5215(3)	0,1463(4)	0,051(1)
H(11)	0,7470(50)	0,5300(40)	0,1800(50)	0,077
O(5)	0,5480(3)	0,3932(3)	0,0101(3)	0,043(1)
O(6)	0,5457(3)	0,3416(4)	-0,1359(3)	0,058(1)
O(7)	0,2999(2)	0,4682(3)	0,4430(2)	0,072(2)
H(39)	0,3345(4)	0,5036(3)	0,4804(2)	0,0108
H(40)	0,3278(3)	0,4720(4)	0,3946(2)	0,0108
N(1)	0,5183(4)	0,4460(4)	0,1929(4)	0,039(1)
N(2)	0,6295(3)	0,3247(4)	0,0857(3)	0,038(1)
H(29)	0,6892	0,3622	0,0769	0,046
H(30)	0,6219	0,2799	0,1286	0,046
C(1)	0,5107(5)	0,4323(5)	0,2983(5)	0,045(2)
H(1)	0,5271	0,4856	0,3306	0,054
C(2)	0,4181(5)	0,3715(5)	0,3170(5)	0,052(2)
H(2)	0,4020	0,3797	0,3806	0,062
H(3)	0,4052	0,3138	0,3107	0,062
C(3)	0,3742(5)	0,3940(5)	0,2396(5)	0,047(2)
H(4)	0,3169	0,3482	0,2279	0,057
C(4)	0,4314(4)	0,4094(4)	0,1533(5)	0,039(2)
H(6)	0,4153	0,3571	0,1201	0,047
H(7)	0,4282	0,4480	0,1087	0,047
C(5)	0,5654(5)	0,3975(5)	0,3348(5)	0,050(2)
C(1')	0,5720(5)	0,5356(5)	0,1684(6)	0,051(2)
H(8)	0,5512	0,5677	0,2020	0,061

H(9)	0,5672	0,5426	0,1002	0,061
C(2')	0,6637(5)	0,5711(4)	0,1933(5)	0,052(2)
H(10)	0,6688	0,5668	0,2627	0,063
C(3')	0,7166(6)	0,6624(5)	0,1639(7)	0,082(3)
H(12)	0,6962	0,6949	0,1974	0,099
H(13)	0,7092	0,6671	0,0958	0,099
C(4')	0,8113(8)	0,7009(7)	0,1851(10)	0,124(4)
C(5'A)	0,8272(14)	0,6985(14)	0,2924(13)	0,165(11)
C(6'A)	0,8700(40)	0,7839(19)	0,3401(19)	0,540(50)
C(7'A)	0,8410(30)	0,7800(30)	0,4440(20)	0,530(40)
C(8'A)	0,7680(30)	0,6930(30)	0,4683(15)	0,360(20)
C(9'A)	0,6900(30)	0,6900(30)	0,5000	0,710(60)
C(10'A)	0,6080(30)	0,6080(30)	0,5000	0,660(40)
C(5'B)	0,8623(12)	0,7900(12)	0,1450(30)	0,230(30)
C(6'B)	0,9290(50)	0,8500(30)	0,2156(19)	0,800(110)
C(7'B)	1,0000	0,9272(19)	0,1667	0,730(70)
C(8'B)	1,0180(70)	0,9090(40)	0,0650(30)	0,840(90)
C(9'B)	1,0010(70)	0,9570(60)	-0,0120(20)	0,750(100)
C(10'B)	1,0520(60)	1,0520(60)	0,0000	0,690(90)
C(16)	0,5586(4)	0,3462(4)	-0,0473(5)	0,043(2)
C(17)	0,5894(4)	0,2895(4)	-0,0074(5)	0,043(2)
H(31)	0,6310	0,2896	-0,0512	0,052
C(18)	0,5151(5)	0,1990(5)	0,0026(6)	0,054(2)
H(32)	0,4920	0,1786	-0,0607	0,065
H(33)	0,5365	0,1638	0,0265	0,065
C(19)	0,4434(3)	0,1884(4)	0,0690(4)	0,063(2)
C(20)	0,3740(4)	0,1890(4)	0,0306(4)	0,084(3)
H(34)	0,3712	0,1966	-0,0350	0,101
C(21)	0,3087(3)	0,1782(4)	0,0901(6)	0,104(3)
H(35)	0,2623	0,1785	0,0644	0,124
C(22)	0,3129(3)	0,1668(4)	0,1881(6)	0,112(4)
H(36)	0,2693	0,1596	0,2279	0,135
C(23)	0,3823(4)	0,1663(4)	0,2265(4)	0,100(3)

H(37)	0,3851	0,1587	0,2920	0,120
C(24)	0,4476(3)	0,1771(4)	0,1670(4)	0,070(2)
H(38)	0,4940	0,1768	0,1927	0,084

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 56: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0,050(1)	0,043(1)	0,030(1)	0,004(1)	0,004(1)	0,029(1)
O(1)	0,077(4)	0,063(3)	0,038(3)	0,003(2)	0,008(2)	0,053(3)
O(2)	0,099(4)	0,105(4)	0,028(2)	0,004(3)	0,002(3)	0,078(4)
O(3)	0,074(4)	0,061(3)	0,034(3)	0,004(2)	0,009(3)	0,050(3)
O(4)	0,057(3)	0,050(3)	0,050(3)	-0,002(2)	-0,006(2)	0,029(2)
O(5)	0,050(3)	0,055(3)	0,036(2)	0,000(2)	0,004(2)	0,034(2)
O(6)	0,074(4)	0,103(4)	0,029(3)	-0,006(2)	-0,004(2)	0,067(3)
O(7)	0,063(4)	0,107(5)	0,049(4)	-0,011(3)	0,011(3)	0,045(4)
N(1)	0,051(3)	0,043(3)	0,026(3)	0,007(2)	0,000(2)	0,026(2)
N(2)	0,039(3)	0,044(3)	0,028(3)	0,006(2)	0,001(2)	0,018(3)
C(1)	0,066(4)	0,058(4)	0,029(3)	0,007(3)	0,006(3)	0,044(3)
C(2)	0,072(4)	0,057(4)	0,043(4)	0,014(3)	0,016(3)	0,045(4)
C(3)	0,066(4)	0,055(4)	0,037(3)	0,007(3)	0,015(3)	0,041(4)
C(4)	0,050(4)	0,045(4)	0,030(3)	-0,007(3)	0,001(3)	0,029(3)
C(5)	0,075(5)	0,065(5)	0,032(3)	0,003(3)	0,003(3)	0,051(4)
C(1')	0,064(4)	0,044(4)	0,046(5)	0,007(3)	0,002(3)	0,028(3)
C(2')	0,059(4)	0,050(3)	0,050(4)	0,002(3)	0,001(3)	0,029(3)
C(3')	0,082(5)	0,057(4)	0,108(7)	0,006(4)	0,018(5)	0,034(4)
C(4')	0,081(6)	0,092(8)	0,176(12)	0,006(8)	0,000(7)	0,026(5)
C(5'A)	0,220(30)	0,150(20)	0,169(14)	-0,013(11)	-0,022(11)	0,120(20)
C(6'A)	0,910(100)	0,210(20)	0,320(40)	-0,100(20)	-0,040(40)	0,150(30)
C(7'A)	0,990(70)	0,580(60)	0,290(40)	0,010(20)	-0,080(40)	0,590(60)
C(8'A)	0,880(60)	0,530(50)	0,047(15)	-0,060(20)	-0,090(30)	0,650(50)
C(9'A)	1,030(70)	1,030(70)	0,560(120)	-0,050(30)	0,050(30)	0,880(70)

---

C(10'A)	1,010(70)	1,010(70)	0,460(90)	0,090(30)	-0,090(30)	0,890(70)
C(5'B)	0,120(30)	0,129(15)	0,480(70)	0,110(30)	0,150(30)	0,081(15)
C(6'B)	0,470(110)	0,700(90)	0,730(90)	-0,100(50)	-0,030(70)	-0,080(80)
C(7'B)	0,340(70)	0,660(80)	1,080(120)	0,070(40)	0,130(80)	0,170(40)
C(8'B)	0,730(180)	0,700(110)	1,080(120)	0,130(50)	0,210(80)	0,360(130)
C(9'B)	0,490(170)	0,420(90)	1,100(130)	0,060(80)	0,070(120)	0,060(100)
C(10'B)	0,410(80)	0,410(80)	1,100(200)	0,080(70)	-0,080(70)	0,080(100)
C(16)	0,044(4)	0,062(4)	0,033(3)	-0,001(3)	0,003(3)	0,032(3)
C(17)	0,043(3)	0,066(4)	0,033(3)	-0,008(3)	-0,004(3)	0,036(3)
C(18)	0,049(4)	0,060(4)	0,058(5)	-0,014(3)	-0,010(3)	0,030(3)
C(19)	0,054(4)	0,045(4)	0,090(5)	-0,013(4)	0,006(3)	0,026(4)
C(20)	0,053(4)	0,059(6)	0,140(7)	-0,018(5)	-0,006(4)	0,027(4)
C(21)	0,061(5)	0,058(6)	0,182(8)	-0,026(6)	0,023(5)	0,023(5)
C(22)	0,083(6)	0,055(6)	0,178(9)	-0,015(6)	0,037(6)	0,019(6)
C(23)	0,089(6)	0,054(6)	0,134(8)	-0,002(5)	0,056(5)	0,019(5)
C(24)	0,066(5)	0,046(5)	0,086(5)	-0,005(4)	0,018(4)	0,021(4)

---

Tabelle 57: Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 5.

Verbindung	5
strukturierte Summenformel	Cu(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>4</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> ), H <sub>2</sub> O
Molare Masse	532,13 g/mol
Kristallabmessungen	0,5 mm · 0,04 mm · 0,04 mm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P3 <sub>1</sub> 21
Gitterparameter	$a = 18,408(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18,408(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 13,9469(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4092,7(12) Å <sup>3</sup>
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	6
Berechnete Dichte $\rho$	1,259 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	123 K
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich $\theta$	1,94°-26,02°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,841 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur-Methode	-
$F(000)$	1608
gemessene Reflexe	59406
unabhängige Reflexe	5390 [ $R_{\text{int}} = 0,1125$ ]
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2941
Vollständigkeit	99,9 %
Index-Bereich	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 22, -17 \leq l \leq 17$
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	5390 / 352 / 365
Flack-Parameter	-0,010(8)
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0453, wR_2 = 0,1041$
R-Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	$R_1 = 0,0878, wR_2 = 0,1135$
<i>GooF</i> ( <i>GooF</i> <sub>restraints</sub> )	0,794 (0,794)
Wichtungsschema	$a = 0,0616; b = 0,0000$
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	0,62 eÅ <sup>-3</sup> / -0,31 eÅ <sup>-3</sup>

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .

[c]  $GooF = S = \{ [\sum w((F_o^2 - F_c^2)^2)] / (m - n) \}^{0,5}$ ;  $m = \text{Anzahl der Reflexe}, n = \text{Anzahl der Parameter}$ .

## 9.6 Tabellen zu 6

Tabelle 58: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 6.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
Cu(1)	0,3053(4)	0,2095(10)	0,1172(1)	0,058(1)
O(1)	0,0610(20)	0,2150(20)	0,0527(6)	0,068(3)
O(2)	-0,1260(30)	0,3481(19)	-0,0126(9)	0,083(4)
O(3)	0,4350(30)	0,6980(20)	0,0673(9)	0,101(5)
H(5)	0,3433	0,7349	0,0414	0,152
O(4)	0,1460(20)	0,2529(17)	0,2061(6)	0,071(4)
H(11)	0,1344	0,2313	0,2441	0,106
O(5)	0,6030(20)	0,2000(20)	0,1527(6)	0,069(3)
O(6)	0,8530(20)	0,0520(20)	0,1901(8)	0,076(4)
N(1)	0,2960(40)	0,4120(30)	0,1081(11)	0,078(4)
N(2)	0,2980(30)	0,060(20)	0,1292(7)	0,054(4)
H(29)	0,1875	-0,0183	0,1581	0,065
H(30)	0,2612	-0,0393	0,0879	0,065
C(1)	0,1560(40)	0,4490(30)	0,0516(11)	0,069(4)
H(1)	0,0623	0,5277	0,0613	0,083
C(2)	0,3110(40)	0,4910(30)	0,0057(11)	0,073(5)
H(2)	0,3655	0,4112	-0,0162	0,088
H(3)	0,2411	0,5542	-0,0264	0,088
C(3)	0,4890(40)	0,5610(30)	0,0438(12)	0,076(5)
H(4)	0,6184	0,5665	0,0192	0,091
C(4)	0,5290(50)	0,4740(30)	0,0958(14)	0,093(7)
H(6)	0,5908	0,5251	0,1334	0,111
H(7)	0,6297	0,4007	0,0860	0,111
C(5)	0,0170(40)	0,3290(30)	0,0292(12)	0,070(5)
C(1')	0,2510(40)	0,4700(30)	0,1678(13)	0,088(6)
H(8)	0,2152	0,5675	0,1621	0,105
H(9)	0,3810	0,4629	0,1980	0,105
C(2')	0,0680(50)	0,3990(30)	0,1950(15)	0,094(6)
H(10)	-0,0593	0,3986	0,1631	0,113

---

C(3')	0,0010(60)	0,4520(40)	0,2583(14)	0,116(9)
H(12)	0,1296	0,4485	0,2891	0,140
H(13)	-0,0366	0,5495	0,2522	0,140
C(4')	-0,1700(60)	0,3900(40)	0,2876(15)	0,134(12)
C(5'A)	-0,2430(80)	0,4580(30)	0,3477(17)	0,130(17)
C(6'A)	-0,3340(70)	0,5980(30)	0,3346(19)	0,123(16)
C(7'A)	-0,3760(70)	0,6750(40)	0,3960(20)	0,150(20)
C(8'A)	-0,5780(70)	0,6290(60)	0,4228(18)	0,150(20)
C(9'A)	-0,6370(70)	0,7130(70)	0,4791(17)	0,150(20)
C(10'A)	-0,8300(130)	0,6510(90)	0,5090(40)	0,190(40)
C(5'B)	-0,1990(120)	0,4270(60)	0,3560(20)	0,150(40)
C(6'B)	-0,3390(170)	0,5550(80)	0,3600(40)	0,130(40)
C(7'B)	-0,4340(100)	0,5630(130)	0,4250(30)	0,140(40)
C(8'B)	-0,6610(130)	0,5030(170)	0,4210(40)	0,180(50)
C(9'B)	-0,7690(140)	0,5290(180)	0,4820(50)	0,190(50)
C(10'B)	-0,8090(160)	0,6810(180)	0,4910(70)	0,170(50)
C(16)	0,6680(30)	0,0810(30)	0,1682(10)	0,064(4)
C(17)	0,5100(40)	-0,0410(30)	0,1561(10)	0,069(4)
H(31)	0,5699	-0,0974	0,1224	0,083
C(18)	0,5030(40)	-0,1310(30)	0,2122(10)	0,068(5)
H(32)	0,6521	-0,1578	0,2269	0,081
H(33)	0,4223	-0,2143	0,1994	0,081
C(19)	0,3980(20)	-0,0635(18)	0,2681(7)	0,072(5)
C(20)	0,1980(30)	-0,1124(18)	0,2823(8)	0,089(6)
F(1)	0,1020(20)	-0,2110(20)	0,2503(8)	0,104(5)
C(21)	0,0970(20)	-0,0560(20)	0,3322(9)	0,108(8)
H(34)	-0,0400	-0,0896	0,3419	0,130
C(22)	0,1950(30)	0,0490(20)	0,3680(8)	0,116(9)
H(35)	0,1256	0,0873	0,4021	0,140
C(23)	0,3950(30)	0,0980(20)	0,3538(8)	0,105(8)
H(36)	0,4618	0,1695	0,3782	0,126
C(24)	0,4960(20)	0,0420(20)	0,3038(8)	0,079(6)
H(37)	0,6325	0,0749	0,2941	0,095

---

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 59: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von **6**.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0,067(1)	0,045(1)	0,060(1)	-0,005(1)	0,004(1)	-0,023(1)
O(1)	0,078(6)	0,051(5)	0,072(6)	-0,010(7)	-0,007(5)	-0,010(6)
O(2)	0,084(9)	0,061(10)	0,101(10)	0,009(7)	-0,003(7)	-0,004(7)
O(3)	0,101(11)	0,064(8)	0,134(13)	-0,020(10)	-0,021(9)	0,011(9)
O(4)	0,080(8)	0,071(8)	0,063(6)	-0,002(5)	0,014(6)	-0,018(6)
O(5)	0,063(5)	0,064(6)	0,080(7)	-0,013(7)	-0,002(5)	-0,014(5)
O(6)	0,056(6)	0,082(10)	0,090(10)	0,007(8)	0,008(6)	-0,011(6)
N(1)	0,094(9)	0,051(6)	0,088(8)	0,002(5)	0,000(6)	-0,013(5)
N(2)	0,078(8)	0,051(6)	0,034(7)	-0,005(5)	0,006(6)	-0,020(5)
C(1)	0,074(8)	0,055(8)	0,079(8)	-0,004(6)	0,014(6)	0,000(6)
C(2)	0,075(9)	0,063(11)	0,084(9)	-0,002(8)	0,015(7)	-0,002(8)
C(3)	0,077(10)	0,055(8)	0,095(10)	0,000(7)	0,009(8)	-0,002(7)
C(4)	0,092(10)	0,072(12)	0,111(12)	0,016(11)	-0,005(8)	-0,021(8)
C(5)	0,073(9)	0,056(6)	0,083(10)	-0,001(6)	0,010(7)	0,001(6)
C(1')	0,094(13)	0,075(11)	0,093(9)	-0,003(8)	0,004(9)	-0,012(10)
C(2')	0,095(12)	0,074(9)	0,113(13)	-0,001(7)	0,015(9)	-0,010(7)
C(3')	0,120(20)	0,110(20)	0,117(14)	-0,009(12)	0,017(12)	0,012(15)
C(4')	0,140(20)	0,140(20)	0,119(17)	-0,029(16)	0,033(15)	-0,015(19)
C(5'A)	0,160(40)	0,120(20)	0,130(20)	-0,030(18)	0,050(20)	-0,050(20)
C(6'A)	0,140(30)	0,120(20)	0,120(20)	-0,022(19)	0,070(20)	-0,050(20)
C(7'A)	0,150(30)	0,190(40)	0,120(30)	-0,040(30)	0,020(20)	0,050(30)
C(8'A)	0,150(30)	0,220(50)	0,080(20)	-0,030(30)	0,000(20)	0,040(30)
C(9'A)	0,160(40)	0,200(50)	0,090(20)	-0,030(30)	0,020(20)	0,030(40)
C(10'A)	0,190(50)	0,250(80)	0,130(50)	-0,040(50)	0,050(40)	0,000(50)
C(5'B)	0,160(80)	0,160(70)	0,117(19)	-0,030(20)	0,030(20)	0,020(60)
C(6'B)	0,140(70)	0,150(70)	0,110(40)	-0,020(30)	0,030(40)	0,000(50)
C(7'B)	0,050(40)	0,280(100)	0,090(40)	-0,010(40)	-0,010(30)	0,040(50)
C(8'B)	0,070(40)	0,360(130)	0,120(50)	0,020(60)	-0,020(30)	0,010(60)

---

C(9'B)	0,090(60)	0,340(130)	0,130(60)	0,020(70)	-0,010(40)	0,020(60)
C(10'B)	0,030(40)	0,340(130)	0,140(90)	0,030(70)	0,030(50)	0,000(60)
C(16)	0,060(6)	0,065(7)	0,067(10)	-0,013(7)	0,011(6)	-0,009(5)
C(17)	0,077(8)	0,067(8)	0,062(8)	-0,003(7)	-0,002(6)	-0,016(6)
C(18)	0,062(10)	0,070(9)	0,069(7)	0,002(6)	-0,003(6)	-0,019(8)
C(19)	0,079(9)	0,070(10)	0,066(8)	0,012(7)	0,001(7)	-0,003(7)
C(20)	0,078(10)	0,096(12)	0,092(11)	0,031(9)	0,001(7)	-0,009(8)
F(1)	0,071(8)	0,106(10)	0,132(11)	0,014(8)	0,000(8)	-0,014(7)
C(21)	0,097(15)	0,133(18)	0,093(12)	0,028(11)	0,004(10)	0,013(12)
C(22)	0,106(14)	0,150(20)	0,098(16)	0,016(12)	0,012(11)	0,006(13)
C(23)	0,109(13)	0,130(20)	0,077(12)	-0,010(12)	0,014(10)	0,004(13)
C(24)	0,086(12)	0,083(11)	0,070(10)	0,002(8)	0,012(8)	-0,013(9)

---

Tabelle 60: Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **6**.

Verbindung	<b>6</b>
strukturierte Summenformel	Cu(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>4</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> FNO <sub>2</sub> ), H <sub>2</sub> O
Molare Masse	550,12 g/mol
Kristallabmessungen	0,4 mm · 0,1 mm · 0,01 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterparameter	$a = 6,2318(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9,8117(7) \text{ \AA}$ $\beta = 94,825(4)^\circ$ $c = 21,1523(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1288,07(13) Å <sup>3</sup>
Anzahl der Formeleinheiten ( <i>Z</i> )	2
Berechnete Dichte $\rho$	1,332 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	123 K
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich $\theta$	1,93°-24,64°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,893 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur-Methode	-
<i>F</i> (000)	532
gemessene Reflexe	9144
unabhängige Reflexe	4307 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,1369]
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2941
Vollständigkeit	98,9 %
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 24$
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	4307 / 352 / 354
Flack-Parameter	0,04(6)
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1334, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3161
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1536, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3331
<i>GooF</i> ( <i>GooF</i> <sub><i>restraints</i></sub> )	1,184 (1,146)
Wichtungsschema	$a = 0,1483; b = 3,9953$
Restelektronendichte Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	1,31 eÅ <sup>-3</sup> / -0,58 eÅ <sup>-3</sup>

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .[c]  $GooF = S = \{ [\sum w((F_o^2 - F_c^2)^2)] / (m - n) \}^{0,5}$ ; *m* = Anzahl der Reflexe, *n* = Anzahl der Parameter.

## 9.7 Tabellen zu 7

Tabelle 61: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ( $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{\text{eq}}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^{(a)} / U_{\text{iso}}^{(b)}$
Cu(1)	0,5777(1)	0,3869(1)	0,1376(1)	0,045(1)
O(1)	0,5909(5)	0,3629(5)	0,2683(4)	0,063(2)
O(2)	0,5834(3)	0,3982(4)	0,4179(3)	0,079(2)
O(3)	0,3837(3)	0,4743(4)	0,2764(2)	0,058(2)
H(5)	0,3755	0,4979	0,2316	0,086
O(4)	0,6936(5)	0,5204(4)	0,1440(5)	0,062(2)
H(11)	0,7330(80)	0,5160(60)	0,1820(60)	0,094
O(5)	0,5479(4)	0,3964(4)	0,0067(4)	0,051(1)
O(6)	0,5545(4)	0,3547(5)	-0,1422(4)	0,065(2)
O(7)	0,3048(2)	0,4714(4)	0,4463(2)	0,082(2)
H(38)	0,3313(3)	0,4776(5)	0,3962(2)	0,123
H(39)	0,3398(5)	0,5059(3)	0,4837(2)	0,123
N(1)	0,5217(5)	0,4477(5)	0,1923(4)	0,050(2)
N(2)	0,6259(4)	0,3230(4)	0,0798(4)	0,042(1)
H(29)	0,6857	0,3589	0,0716	0,050
H(30)	0,6165	0,2771	0,1214	0,050
C(1)	0,5149(7)	0,4335(7)	0,2984(6)	0,060(2)
H(1)	0,5329	0,4866	0,3313	0,072
C(2)	0,4220(7)	0,3740(7)	0,3185(6)	0,062(2)
H(2)	0,4076	0,3162	0,3102	0,075
H(3)	0,4073	0,3815	0,3828	0,075
C(3)	0,3787(7)	0,3996(7)	0,2436(6)	0,060(2)
H(4)	0,3208	0,3556	0,2327	0,072
C(4)	0,4340(6)	0,4140(6)	0,1550(6)	0,050(2)
H(6)	0,4157	0,3620	0,1209	0,059
H(7)	0,4315	0,4537	0,1118	0,059
C(5)	0,5690(7)	0,3977(6)	0,3303(6)	0,057(2)
C(1')	0,5754(7)	0,5371(6)	0,1662(7)	0,060(2)
H(8)	0,5554	0,5699	0,1990	0,072

---

H(9)	0,5710	0,5435	0,0980	0,072
C(2')	0,6665(8)	0,5705(7)	0,1918(8)	0,070(2)
H(10)	0,6715	0,5659	0,2610	0,084
C(3')	0,7183(9)	0,6624(7)	0,1619(10)	0,093(3)
H(12)	0,6986	0,6945	0,1968	0,112
H(13)	0,7093	0,6669	0,0943	0,112
C(4')	0,8122(10)	0,7003(10)	0,1798(10)	0,109(4)
H(14)	0,8314	0,6660	0,1490	0,131
H(15)	0,8418	0,7555	0,1514	0,131
C(5')	0,8328(13)	0,7070(14)	0,2869(13)	0,109(7)
C(6'A)	0,8210(20)	0,7730(18)	0,3372(14)	0,143(13)
C(7'A)	0,8210(20)	0,7650(20)	0,4480(16)	0,200(20)
C(8'A)	0,7564(19)	0,6800(20)	0,4830(20)	0,182(16)
C(9'A)	0,6810(20)	0,6760(20)	0,5340(20)	0,188(17)
C(10'A)	0,5984(18)	0,5984(18)	0,5000	0,198(15)
C(6'B)	0,9220(20)	0,7640(30)	0,3120(30)	0,240(30)
C(7'B)	0,9580(40)	0,8550(30)	0,2890(50)	0,340(40)
C(8'B)	0,9580(80)	0,9090(40)	0,3710(90)	0,510(80)
C(9'B)	1,0030(70)	1,0020(40)	0,3480(130)	0,570(80)
C(10'B)	1,0980(70)	1,0420(60)	0,3500(80)	0,480(80)
C(16)	0,5612(6)	0,3521(6)	-0,0529(6)	0,050(2)
C(17)	0,5857(6)	0,2904(6)	-0,0143(6)	0,050(2)
H(31)	0,6260	0,2879	-0,0579	0,060
C(18)	0,5082(7)	0,2030(7)	-0,0055(8)	0,066(2)
H(32)	0,4830	0,1863	-0,0684	0,079
H(33)	0,5265	0,1643	0,0131	0,079
C(19)	0,4405(5)	0,1933(5)	0,0646(6)	0,074(3)
C(20)	0,3725(6)	0,1985(6)	0,0314(6)	0,100(3)
F(1)	0,3688(5)	0,2176(6)	-0,0591(7)	0,120(3)
C(21)	0,3092(5)	0,1869(6)	0,0941(9)	0,124(5)
H(34)	0,2637	0,1904	0,0719	0,149
C(22)	0,3141(5)	0,1700(6)	0,1900(8)	0,134(5)
H(35)	0,2718	0,1622	0,2319	0,161

C(23)	0,3821(6)	0,1648(6)	0,2231(5)	0,115(5)
H(36)	0,3854	0,1535	0,2873	0,138
C(24)	0,4454(5)	0,1764(5)	0,1604(6)	0,080(3)
H(37)	0,4909	0,1729	0,1826	0,096

(a)  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

(b) Für alle Wasserstoffatome.

Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] von 7.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0,064(1)	0,049(1)	0,032(1)	0,005(1)	0,007(1)	0,036(1)
O(1)	0,095(5)	0,083(4)	0,040(3)	0,006(3)	0,009(3)	0,066(4)
O(2)	0,123(6)	0,120(6)	0,039(3)	0,010(3)	0,006(3)	0,095(6)
O(3)	0,090(5)	0,077(4)	0,032(3)	0,005(3)	0,007(3)	0,062(4)
O(4)	0,077(4)	0,059(4)	0,060(4)	0,002(3)	-0,006(3)	0,040(3)
O(5)	0,068(4)	0,063(4)	0,035(2)	0,010(2)	0,010(2)	0,041(3)
O(6)	0,068(4)	0,117(6)	0,034(2)	0,006(3)	0,006(3)	0,064(4)
O(7)	0,071(5)	0,114(7)	0,060(4)	-0,017(4)	0,008(4)	0,046(5)
N(1)	0,069(4)	0,060(4)	0,035(3)	0,000(3)	0,003(3)	0,044(3)
N(2)	0,051(3)	0,047(4)	0,030(2)	0,005(3)	0,006(2)	0,027(3)
C(1)	0,090(5)	0,075(5)	0,038(3)	0,003(3)	0,004(3)	0,058(5)
C(2)	0,096(5)	0,072(5)	0,042(4)	0,013(4)	0,011(4)	0,060(5)
C(3)	0,089(6)	0,075(5)	0,040(3)	0,010(3)	0,016(4)	0,058(5)
C(4)	0,069(4)	0,057(5)	0,036(3)	-0,001(3)	0,005(3)	0,042(4)
C(5)	0,081(6)	0,069(5)	0,040(3)	0,010(3)	0,011(3)	0,052(5)
C(1')	0,083(5)	0,058(4)	0,049(5)	0,003(3)	0,002(4)	0,043(4)
C(2')	0,084(5)	0,064(4)	0,069(5)	-0,002(4)	-0,002(4)	0,043(4)
C(3')	0,101(7)	0,063(5)	0,117(9)	0,005(5)	0,014(7)	0,042(5)
C(4')	0,102(7)	0,088(9)	0,132(10)	0,002(8)	0,011(7)	0,043(7)
C(5')	0,111(17)	0,077(14)	0,123(11)	0,005(9)	0,006(9)	0,034(12)
C(6'A)	0,200(40)	0,130(20)	0,120(15)	-0,014(13)	-0,025(16)	0,100(20)
C(7'A)	0,250(40)	0,210(30)	0,119(16)	-0,006(15)	-0,027(17)	0,110(30)
C(8'A)	0,220(30)	0,210(30)	0,120(30)	0,001(18)	-0,029(19)	0,120(30)

---

C(9'A)	0,240(30)	0,230(30)	0,120(30)	0,023(18)	-0,022(15)	0,130(30)
C(10'A)	0,240(30)	0,240(30)	0,130(20)	0,022(12)	-0,022(12)	0,130(30)
C(6'B)	0,136(19)	0,180(40)	0,310(60)	0,040(40)	-0,050(20)	0,008(19)
C(7'B)	0,230(70)	0,190(40)	0,480(100)	0,070(40)	-0,070(60)	0,020(30)
C(8'B)	0,560(170)	0,240(60)	0,550(110)	0,050(50)	0,040(90)	0,070(70)
C(9'B)	0,710(160)	0,240(60)	0,570(160)	0,050(60)	0,150(100)	0,100(70)
C(10'B)	0,710(160)	0,290(120)	0,230(90)	-0,060(80)	0,140(100)	0,110(70)
C(16)	0,052(5)	0,067(4)	0,038(3)	0,006(3)	0,007(3)	0,035(4)
C(17)	0,056(4)	0,067(4)	0,035(3)	-0,003(3)	-0,002(3)	0,037(3)
C(18)	0,063(5)	0,064(5)	0,071(5)	-0,006(4)	-0,012(4)	0,033(4)
C(19)	0,063(5)	0,055(6)	0,095(5)	-0,012(4)	0,002(4)	0,023(4)
C(20)	0,072(5)	0,084(8)	0,139(7)	-0,014(6)	-0,015(5)	0,035(6)
F(1)	0,085(5)	0,148(8)	0,140(6)	-0,010(6)	-0,027(5)	0,068(5)
C(21)	0,088(8)	0,082(9)	0,189(11)	-0,006(8)	0,026(8)	0,031(7)
C(22)	0,106(9)	0,087(10)	0,187(11)	0,005(9)	0,040(8)	0,031(9)
C(23)	0,106(8)	0,067(8)	0,148(10)	0,004(7)	0,050(7)	0,025(7)
C(24)	0,075(6)	0,049(5)	0,095(6)	-0,005(5)	0,008(4)	0,016(5)

---

Tabelle 63: Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung von 7.

Verbindung	7
strukturierte Summenformel	Cu(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>4</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> FNO <sub>2</sub> ), H <sub>2</sub> O
Molare Masse	550,12 g/mol
Kristallabmessungen	0,5 mm · 0,05 mm · 0,04 mm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P3 <sub>1</sub> 21
Gitterparameter	$a = 18,5012(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18,5012(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 13,9889(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4146,81(17) Å <sup>3</sup>
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	6
Berechnete Dichte $\rho$	1,277 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	123 K
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich $\theta$	1,93°-26,73°
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,837 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur-Methode	-
$F(000)$	1652
gemessene Reflexe	25047
unabhängige Reflexe	5872 [ $R_{\text{int}} = 0,0807$ ]
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5169
Vollständigkeit	99,7 %
Index-Bereich	$-23 \leq h \leq 23, -23 \leq k \leq 21, -17 \leq l \leq 16$
Reflexe / Parameter / <i>restraints</i>	5872 / 363 / 369
Flack-Parameter	0,016(12)
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0770, wR_2 = 0,1746$
R-Werte (alle Daten) <sup>[a,b]</sup>	$R_1 = 0,0885, wR_2 = 0,1815$
<i>GooF</i> ( <i>GooF</i> <sub>restraints</sub> )	1,189 (1,167)
Wichtungsschema	$a = 0,0673; b = 5,6753$
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	0,70 eÅ <sup>-3</sup> / -0,32 eÅ <sup>-3</sup>

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

[b]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{0,5}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ ,  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ .

[c]  $GooF = S = \{ [\sum w((F_o^2 - F_c^2)^2)] / (m - n) \}^{0,5}$ ;  $m = \text{Anzahl der Reflexe}, n = \text{Anzahl der Parameter}$ .

## **Danksagung**

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit so kräftig unterstützt haben.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Unterstützung und die vielen hilfreichen Anregungen.

Herrn PD Dr. B. Dittrich danke ich für die Bereitschaft als Korreferent zur Verfügung zu stehen.

Vielen Dank auch an Frau E. Hammes, Herrn Dr. W. Poll, Herrn Dr. G. Reiß und Herrn P. Roloff für die Aufnahme von Schwingungsspektren, die Durchführung von Elementaranalysen und Röntgenbeugungsexperimenten und die Hilfe bei Computerproblemen.

Außerdem möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen und Arbeitskolleginnen für die tolle Arbeitsatmosphäre sowie bei meinen Eltern für die stete Unterstützung bedanken.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist und dass ich diese in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch keiner Fakultät eingereicht habe.

Düsseldorf,

Jan van Megen