

Bindungsdehnungsisomerie: lokalisierte Strukturen von sechsfach koordinierten Kupfer(II)-Bispidincomplexen entlang einer Jahn-Teller-aktiven Vibrationsmode

Peter Comba,* Andreas Hauser, Marion Kerscher und Hans Pritzkow

Sechsfach koordinierte Cu^{II}-Verbindungen haben eine typische Struktur, die sich von einem elongierten Oktaeder ableitet. Dies ist das Resultat von vibronischer Kopplung zwischen den zwei Komponenten der Vibrationsmode mit e_g-Symmetrie (in O_h) und der elektronischen Wellenfunktion für ²E_g (in O_h) und äußert sich in einer tetragonalen (Q_θ) oder rhombischen (Q_ε) Verzerrung (Abbildung 1 a).^[1–5] Der Ring des „Sombbrero-Potentials“ (gestrichelte Linie in Abbildung 1 b) entspricht einer Linearkombination von Q_θ und Q_ε. Er ist gewellt und hat Minima bei φ = 0°, 120° und 240° (Abbildung 1 c). Diese Minima entsprechen den drei möglichen tetragonal elongierten Strukturen mit d_{x²-y²}-Grundzustand, die Maxima entsprechen den komprimierten Strukturen mit d_{z²}-Grundzustand.^[1–4]

Aus Abbildung 1 c können zwei grundlegende Folgerungen abgeleitet werden: 1) Falls die drei Minima ähnliche Energie haben und die Barrieren klein sind, erwartet man dynamische Effekte, und 2) mit asymmetrischen Liganden (oder in asymmetrischen Kristallgittern) entsprechen die Minima energetisch und strukturell unterschiedlichen Zuständen, also Isomeren. Potentialflächen mit zwei oder mehr Minima, die einem isolierten Molekül in einem bestimmten Spinzustand entsprechen, beschreiben Distorsions- oder Bindungsdehnungsisomerie. Nach einer ersten theoretischen Diskussion dieses Effekts^[6] und seiner scheinbaren experimentellen Bestätigung wurde die Bindungsdehnungsisomerie kontrovers diskutiert.^[7–9] Interessant ist, dass „Jahn-Teller-Isomere“ (Abbildung 1 c) bisher nicht in diesem Zusammenhang erwähnt wurden, obwohl sie die Bedingungen für Bindungsdehnungsisomerie erfüllen. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, dass keine Cu^{II}-Komplexe mit asymmetrischen Liganden bekannt waren, von denen Konformere isoliert und strukturell analysiert werden konnten, die Minima der Potentialfläche entsprechen (Abbildung 1 c). Wir berichten hier über die strukturanalytische und spek-

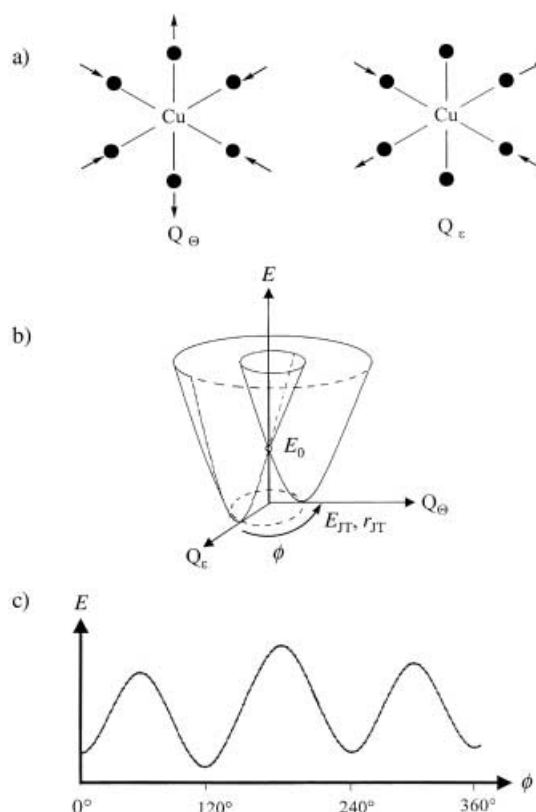
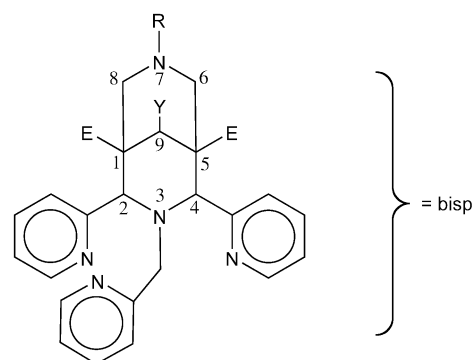


Abbildung 1. a) Die Q_θ- und Q_ε-Komponenten der e_g-Vibrationsmode (in O_h-Symmetrie): Q_θ = r_{JT} cos φ, Q_ε = r_{JT} sin φ, Ψ_{el} = d_{x²-y²} cos(φ/2) + d_{z²} sin(φ/2). b) „Sombbrero-Potential“: Energiehyperfläche für Cu^{II} in einem oktaedrischen Ligandenfeld. c) Kreisförmiger Schnitt durch den gewellten Ring in (b) als Funktion von φ: Die drei nichtentarteten Minima entsprechen drei unterschiedlichen elongierten, Maxima komprimierten Strukturen.

trokopische Untersuchung sechsfach koordinierter Cu^{II}-Komplexe mit Bispidinliganden (Schema 1), deren Chromophore zwei diskrete Konformationen aufweisen (Struktur des Metallions und der Donoren).



- L¹ : R = CH₃, CY = C=O (einkernig, Keton)
L² : R = CH₃, CY = C(OH)₂ (einkernig, Hydrat)
L³ : R = (CH₂)₂bisp, CY = C=O (zweikernig, Keton)
L⁴ : R = (CH₂)₂bisp, CY = C(OH)₂ (zweikernig, Hydrat)

Schema 1. Fünfzählige Bispidinliganden. (E = COOCH₃).

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dr. M. Kerscher, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-546-617
E-mail: peter.comba@aci.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. A. Hauser
Département de chimie physique
Université de Genève
30 quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4 (Schweiz)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

In den letzten Jahren wurden die breit variierbare Klasse der Bispidinliganden und deren Übergangsmetallkomplexe ausführlich beschrieben.^[10–14] Die Liganden leiten sich vom 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-Gerüst ab und weisen Substituenten mit Donorfunktionen an C2, C4, N3 und N7 auf (Schema 1). Das unsubstituierte, zweizählige 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-Fragment ist stark präorganisiert und das vierzählige 2,4-Bis(2-pyridyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on ist komplementär für einige Kationen der ersten Übergangsmetallreihe.^[15] Dies ist der Grund für die hohen Stabilitätskonstanten entsprechender Komplexe, die an Werte für Verbindungen mit makrocyclischen Liganden erinnern.^[16]

Die durch die Bispidinliganden erzwungene Koordinationsgeometrie (quadratisch-pyramidal oder *cis*-oktaedrisch mit einer relativ langen Bindung zu N7) ist für Cu^{II} einzigartig; sie führt zu einer starken Bindung der Coliganden *trans* zu N3.^[14–18] Die Bispidinliganden selbst sind zwar sehr starr,^[14] aber die Koordinationssphäre ihrer Komplexe weist ein hohes Maß an Elastizität auf.^[15] Daraus ergeben sich interessante strukturelle Variationen.^[14] Die flache Potentialfläche (wegen der Elastizität der Koordinationsgeometrie) mit seichten Energieminima wird durch Modellrechnungen bestätigt,^[14,15] ebenso wie durch die berechneten Cu^{II}/Cu^I-Elektronenaustauschgeschwindigkeiten, die mit experimentellen Daten übereinstimmen.^[16]

Es ist darum nicht erstaunlich, dass mit den fünfzähligen Liganden L¹–L⁴, die eine zusätzliche Pyridin-Donorfunktion *trans* zu N7 tragen, die ersten Bindungsdehnungsisomere von Cu^{II}-Chromophoren entlang einer Jahn-Teller-aktiven Mode isoliert werden konnten. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen des einkernigen Cu^{II}-Komplexes **1** mit L¹ (a) und des zweikernigen Komplexes **4** mit L⁴ (b), die als Trifluormethansulfonat(OTf[–])-Salze kris-

tallisiert wurden und CH₃CN als einzähligen Coliganden aufweisen. Ausgewählte Daten der Röntgenstrukturbestimmungen von **1**–**4** sind in Tabelle 1^[19] aufgeführt. Während die Koordinationsgeometrien der zweikernigen Komplexe **3** und

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturparameter von [Cu(L¹)(CH₃CN)](OTf)₂ (**1**), [Cu(L²)(H₂O)](OTf)₂ (**2a**), [Cu(L²)(Cl)]Cl (**2b**),^[12] [Cu₂(L³)(CH₃CN)₂](OTf)₄ (**3**) und [Cu₂(L⁴)(CH₃CN)₂](OTf)₄ (**4**).^[a,b]

	Cu–N3	Cu–N7	Cu–N _{py1}	Cu–N _{py2}	Cu–N _{py3} ^[c]	Cu–NCCH ₃
1	2.105(2)	2.106(2)	2.353(2)	2.260(2)	2.027(2)	2.015(2)
2a (Cu 1)	2.058(3)	2.082(3)	2.330(3)	2.472(3)	2.038(3)	1.972(3) ^[d]
2a (Cu 2)	2.056(3)	2.072(3)	2.314(3)	2.519(3)	2.034(3)	1.983(3) ^[d]
2b	2.070(2)	2.478(2)	2.011(2)	1.987(2)	2.544(2)	2.255(1) ^[e]
3	2.029(2)	2.600(2)	2.021(2)	1.976(2)	2.372(2)	1.972(2)
4	2.052(3)	2.428(3)	2.027(3)	1.992(3)	2.331(3)	2.033(17)
4 ^[f]	2.059(2)	2.456(2)	2.033(2)	2.001(2)	2.369(2)	2.035(8)

[a] Bei 100 K. [b] In **4** ist CH₃CN teilweise durch H₂O ersetzt. [c] *trans* zu N7. [d] Cu–OH₂. [e] Cu–Cl. [f] Bei 298 K.

4 (mit L³, L⁴) ähnlich sind zu jener von [Cu(L²)(Cl)]Cl^[12] (elongierte Cu–N7- und Cu–py3-Bindungen), unterscheiden sich die Strukturen der Chromophore der einkernigen Verbindungen **1** und **2** (mit L¹, L²) mit CH₃CN oder H₂O als Coligand: Hier sind die Cu–N7- und Cu–py3-Bindungen kurz und die Bindungen zu den Pyridin-Stickstoffatomen py1 und py2 stark elongiert. Die beiden Gruppen von Verbindungen sind also in Bezug auf ihre CuN₂(py)₃(CH₃CN)-Chromophore Distortionsisomere, die diskreten Konformeren entlang einer Jahn-Teller-aktiven Vibrationsmode entsprechen. Aus den Daten in Tabelle 1 folgt, dass die Cu–N7- und die Cu–N3-Bindungen, besonders die elongierten Cu–N7-Bindungen der Strukturen **3** und **4** abhängig vom Substituenten an C9 stark variieren: Bei den Liganden mit Keto-Gruppe (L¹, L³) ist die Nucleophilie der Amine geringer als bei den Hydraten (L², L⁴).^[21,22] Dies ist jedoch nicht die Triebkraft der Isomerisierung entlang des Rings des „Sombrero-Potentials“.

Kraftfeldrechnungen^[14] und erste DFT-Analysen mit vierzähligen Bis(2-pyridyl)bispidinliganden zeigen, dass die Potentialflächen von Übergangsmetall-Bispidin-Chromophoren für Cu^{II}-Komplexe sehr flach sind. Die Optimierung der beiden isomeren Strukturen mit vereinfachten Modellen für

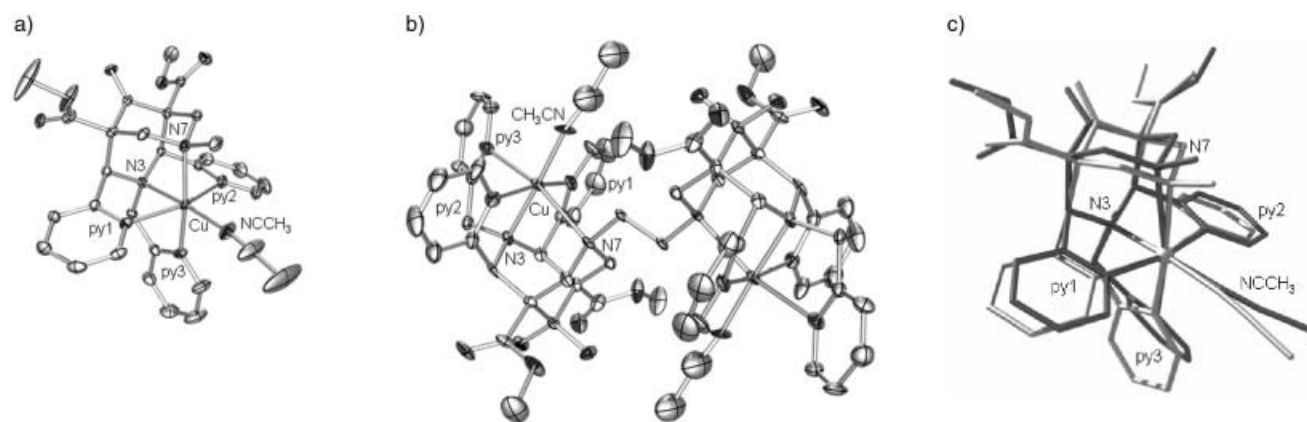


Abbildung 2. ORTEP^[28]-Bilder der Molekülstrukturen von a) [Cu(L¹)(CH₃CN)](OTf)₂ (**1**) und b) [Cu₂(L⁴)(CH₃CN)₂](OTf)₄ (**4**). c) Überlagerung der Cu^{II}-Chromophore von **1** und [Cu₂(L³)(CH₃CN)₂](OTf)₄ (**3**); siehe auch Hintergrundinformationen.

die fünfzähligen Liganden L^1 – L^4 ^[23] mit einem früher beschriebenen Kraftfeld^[14] führt zu nahezu entarteten Strukturen. Durch kontinuierliche Änderung der Bindungslängen entlang der beiden Verzerrungsmoden wird nur eine relativ geringe Spannung des Ligandengerüsts mit niedriger Energiebarriere (≤ 10 – 15 kJ mol^{−1}) induziert.^[24] Die große Elastizität der Koordinationssphäre des vierzähligen Liganden wird also durch den zusätzlichen Pyridindonor kaum verändert. Wenn man nur das einkernige Cu-Bispidin-Fragment betrachtet, kann man aufgrund der Rechnungen erwarten, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden nahezu entarteten isomeren Strukturen vorliegt. Aufgrund der Starrheit des Ligandengerüsts^[25] kann die Isomerisierung im Wesentlichen auf einen Twist des 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on-Fragments und dadurch bedingte Änderungen der Torsionswinkel der drei Pyridindonoren zurückgeführt werden. Dieser Twist bewirkt eine Kompression der Cu-N7-Bindung und eine Elongation der Cu-py1,2-Bindungen oder umgekehrt (Abbildung 2c).

Der elektronische Beitrag zur Energiedifferenz zwischen den Minima des gewellten Rings des „Sombbrero-Potentials“ ist klein,^[26] besonders bei Donoren mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften wie Pyridin- und tertiären Aminofunktionen. Daher sind sterische Effekte durch die Substituenten an N7 (L^1 , L^2 / L^3 , L^4) wichtig für die Stabilisierung eines der beiden Isomere; dies wurde durch Kraftfeldrechnungen bestätigt. Die Unterschiede der Strukturparameter für die Komplexe **1** und **2** (Tabelle 1) deuten darauf hin, dass zusätzlich zu sterischen Effekten auch elektronische Unterschiede für die Stabilisierung eines der Isomere verantwortlich sein könnten.

Es ist interessant, dass Cu^{II}-Komplexe mit L^1 – L^4 in CH₃CN (mit CH₃CN als Coligand) eine temperaturabhängige Farbänderung von Blau (tiefe Temperatur) nach Grün (hohe Temperatur) zeigen (Abbildung 3a). Sowohl die d-d- als auch die LMCT-Banden in den UV/Vis-Spektren verschieben sich bei Temperaturerhöhung zu niedrigerer Energie.^[26] Dafür gibt es drei mögliche Erklärungen: 1) ein Gleichgewicht, dem ein Ligandenaustausch (py3/CH₃CN) zugrunde liegt, 2) ein Gleichgewicht zwischen den „Jahn-Teller-Isomeren“ und 3) die übliche Temperaturabhängigkeit durch vibronische Kopplung, die zu Änderungen im Ligandenfeld führt. Da die Einkristall- und Lösungsspektren von **4** (Abbildung 3) nahezu identisch sind, kommt Ligandenaustausch als Grund für die Farbveränderung nicht in Betracht. Ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren kann aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Kristallstrukturen von **4** ausgeschlossen werden (100 K und 298 K, Tabelle 1). Falls die beiden Minima mit unterschiedlicher Jahn-Teller-Verzerrung in einem dynamischen Gleichgewicht temperaturabhängig die Besetzung ändern würden, müssten die durchschnittlichen Cu-N-Bindungslängen entlang der Jahn-Teller-Achse (Cu–N7, Cu–py3) mit zunehmender Temperatur abnehmen. Für alle Cu-Donor-Abstände wird aber eine Zunahme beobachtet, wie sie wegen der Anharmonizität der Bindungspotentiale erwartet wurde. Darum interpretieren wir die beobachtete Verschiebung der elektronischen Übergänge mit einer Expansion des Chromophors aufgrund der Anharmonizität der Bindungspotentiale und mit der

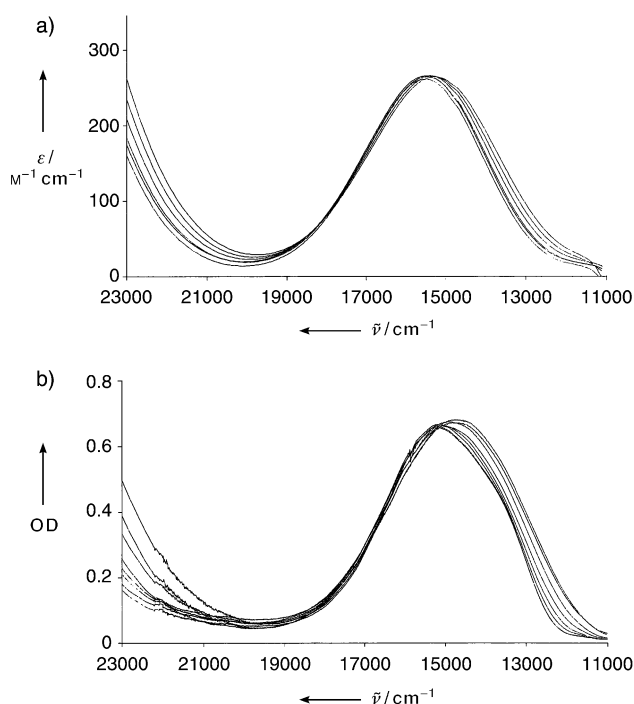


Abbildung 3. Temperaturabhängige elektronische Spektren der Cu^{II}-Bispidin-Komplexe: a) Lösungsspektren von **4** in CH₃CN bei 273–353 K; b) Polarisations-Einkristall-Absorptionsspektren von **4** bei 10–325 K; $d = 60$ μ m (gezeigt ist nur eine Polarisationsrichtung; siehe auch Hintergrundinformationen).

Besetzung höherer Vibrationszustände bei höheren Temperaturen. Kooperative Jahn-Teller-Effekte könnten eines der Isomere im Festkörper stabilisieren, während beide Isomere in Lösung in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen könnten. Die Ähnlichkeit der Lösungs- und Einkristall-UV/Vis-Spektren macht diese Interpretation allerdings sehr unwahrscheinlich. Die vergleichsweise große Verschiebung der d-d-Übergänge deutet darauf hin, dass die Potentialfläche sehr flach ist, wie aufgrund verschiedener experimenteller Daten und Rechnungen erwartet. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dieser Interpretation ist die Beobachtung, dass die Gesamtintensität der d-d-Übergänge zwischen 10 und 300 K um ca. 17 % zunimmt. Dies bedeutet, dass eine Vibrationsmode mit geringer Frequenz und ungerader Parität für den Intensitätsgewinn aus Laporte-erlaubten Übergängen verantwortlich ist.

Wir haben hier das erste Beispiel für Bindungsdehnungs-isomere entlang einer Jahn-Teller-Mode von Cu^{II}-Komplexen mit asymmetrischen Liganden vorgestellt. Eine Kombination aus sterischen und elektronischen Effekten scheint im Fall der einkernigen Verbindungen **1** und **2** mit dem unsubstituierten Chromophor für die Stabilisierung des Isomers mit einer Elongation entlang der py1-Cu-py2-Achse ausschlaggebend zu sein. Trägt N7 in diesen Verbindungen einen sperrigen Substituenten (zweikernige Komplexe **3** und **4**), so werden sterische Effekte (sekundäre Wechselwirkungen) als ausschlaggebend für die Destabilisierung dieses Isomers angesehen. Hier wird selektiv das Isomer mit einer Elongation entlang N7-Cu-py3 gebildet. Die Voraussetzung für diese

Isomerie ist ein Ligand mit starrem Gerüst, der Komplexe mit elastischer Koordinationssphäre bildet. Dies führt zu einer flachen Potentialfläche mit mehreren seichten Minima, die zu strukturell sehr unterschiedlichen Konformationen gehören.

Die bisherigen experimentellen Daten deuten darauf hin, dass auch die Variation des Coliganden zu deutlichen Änderungen der Struktur führen kann. Wir erwarten, dass es uns durch gezielte Derivatisierung des Liganden gelingen wird, Systeme zu finden, bei denen beide Isomere thermisch zugänglich sind. Unsere Untersuchungen mit Übergangsmetall-Bispidin-Komplexen zeigen, dass gezielte Veränderungen der Struktur zu großen Unterschieden in der Reaktivität führen können.^[11,12,16] Eine attraktive Erweiterung der hier beschriebenen Resultate wäre die Entwicklung eines Systems, das durch externe Einflüsse wie Temperaturänderungen aktiviert und deaktiviert werden kann.

Experimentelles

Dimethyl-4-oxo-2,6-di-(2-pyridyl)-1-(2-pyridylmethyl)piperidin-3,5-dicarboxylat (pL)^[10] und der Ligand L^[10] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren in Lösung wurden in thermostatisierten Quarzküvetten gemessen. Einkristall-UV/Vis-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS66-FT-Spektrophotometer mit Oxford-Instruments-Closed-Cycle-System gemessen.

L³: Zu einer heißen THF-Lösung (100 mL) von pL (10.0 g; 21.7 mmol) wurden 37-proz. wässrige Formaldehydlösung (4.0 mL; 53.7 mmol) und 1,2-Diaminoethan (0.90 mL; 13.4 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und dann 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in heißem Ethanol gelöst (60 mL) und 2 d bei 4 °C aufbewahrt. Das Rohprodukt wurde durch Filtration isoliert. Durch Zugabe von H₂O (150 mL) zum Filtrat wurde weiteres Produkt ausgefällt. Umkristallisation aus CH₃CN lieferte das reine Bispidon L³ als feines, weißes Pulver (2.6 g, 2.53 mmol, 12 %). C,H,N-Analyse: ber. für C₃₆H₃₆N₁₀O₁₀ (1029.11): C 65.36, H 5.48, N 13.61 %; gef.: C 65.10, H 5.50, N 13.64 %. – ¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 (s, 4H, N-CH₂-), 2.69 (d, ²J = 11.8 Hz, 4H, -CH_{ax}H_{eq}-), 3.12 (d, ²J = 11.8 Hz, 4H, -CH_{ax}H_{eq}-), 3.75 (s, 16H, O-CH₃, N-CH₂-), 5.42 (s, 4H, N-CH-), 6.76 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, H_{aromat.}), 6.95–7.01 (m, 2H, H_{aromat.}), 7.06–7.12 (m, 4H, H_{aromat.}), 7.38 (td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2H, H_{aromat.}), 7.57 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 4H, H_{aromat.}), 7.94 (d, ³J = 7.7 Hz, 4H, H_{aromat.}), 8.41–8.47 ppm (m, 6H, H_{aromat.}). – ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 53.01 (4C, O-CH₃), 55.06 (2C, N-CH₂-CH₂-N), 57.63 (2C, N-CH₂-), 59.61 (4C, N-CH₂-), 63.05 (4C, -C-CO), 70.63 (4C, N-CH-), 122.14, 123.18, 124.24, 124.88, 136.10, 136.35, 149.60, 157.18, 159.06 (30C, C_{aromat.}), 169.51 (4C, -COOCH₃), 203.95 ppm (2C, C=O).

Die Cu^{II}-Komplexe wurden durch Reaktion der Liganden mit Cu(OTf)₂ in CH₃CN erhalten. Unter wasserfreien Bedingungen wurden die Komplexe **1** und **3** mit Liganden in der Ketoform (L¹, L³) isoliert, sonst **2** und **4** mit hydratisierten Liganden (L², L⁴).

Die Hintergrundinformationen enthalten Abbildungen der experimentell bestimmten Molekülstrukturen von **1–4** sowie Einkristall-UV/Vis-Spektren von **4** und Daten der Kraftfeldrechnungen.

Eingegangen am 14. Mai 2003 [Z51900]

Online veröffentlicht am 8. September 2003

Stichwörter: Jahn-Teller-Verzerrung · Koordinationschemie · Kupfer · N-Liganden

[1] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067.

- [2] M. A. Hitchman, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *15*, 197.
 [3] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2000**.
 [4] J. Bebbendorf, H.-B. Bürgi, E. Gamp, M. A. Hitchman, A. Murphy, D. Reinen, M. J. Riley, H. Stratemeier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7419.
 [5] Echte Jahn-Teller Effekte können nur bei sechsfach koordinierten Komplexen mit entarteten Grundzuständen, also nur bei Oktaeder- oder trigonalen Symmetrien beobachtet werden. Vibronische Kopplung ähnlich derjenigen, wie sie hier für Oktaeder-Symmetrie beschrieben ist, induziert aber auch mit asymmetrischen Liganden Verzerrungen und elektronische Stabilisierung.^[2]
 [6] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 779.
 [7] In zwei Übersichtsartikeln^[8,9] wird über die Geschichte der Bindungsdehnungsisomerie berichtet: Einige frühe Beispiele, die sich später als Artefakte erwiesen, und neuere Beispiele sind beschrieben.
 [8] G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 887.
 [9] M. M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340.
 [10] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Merz, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407.
 [11] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440.
 [12] P. Comba, M. Merz, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1711.
 [13] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, C. Katsichtis, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 914.
 [14] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750.
 [15] P. Comba, W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 21.
 [16] P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Inorg. Chem.* eingereicht.
 [17] P. Comba, A. Lienke, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5206.
 [18] Geringfügige Änderungen in der Struktur der Liganden können vorhersagbare Änderungen in der Koordinationsgeometrie verursachen (Cu–N3 > Cu–N7 und Coligand *trans* zu N7).^[14,17]
 [19] Kristallstrukturdaten wurden bei –170 °C ermittelt. Weil einige der OTF-Ionen stark fehlgeordnet sind, wurden sie mit dem SQUEEZE-Modul von PLATON^[20] entfernt. In **4** ersetzt H₂O teilweise CH₃CN. CCDC 210369–210373 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [20] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, *46*, C37.
 [21] Dies wurde auch bei anderen Bispidin-Komplexen beobachtet. Mit anderen Metallionen ist der Effekt aber kleiner als mit Cu^{II}.^[14] Auf der Grundlage von Photoelektronenspektren und Molekülorbitalrechnungen von Diazaadamantanderivaten^[22] kann dies mit „Through-Bond“- und induktiven Effekten erklärt werden.
 [22] R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Kuthan, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2775.
 [23] L¹, L²; Substituenten an C1, C5 und C9 wurden weggelassen.
 [24] Dies betrifft nur sterische Effekte am Liganden; metallzentrierte elektronische Effekte sind von der Analyse ausgeschlossen. Die beiden Strukturen mit Elongation der N7-Cu-py3- bzw. der py1-Cu-py2-Achse wurden optimiert. Die Spannung, die in dem Liganden induziert wird (sterische Energie ohne Terme, die das Metallion enthalten) ist für die Struktur mit einer langen py1-Cu-py2-Achse ca. 7 kJ mol^{–1} geringer als für das andere Isomer; siehe auch Hintergrundinformationen.
 [25] Bestimmt durch den N3···N7-Abstand: 2.92 ± 0.05 Å in der vorliegenden Arbeit, 2.93 ± 0.05 Å in über 40 Strukturen mit dem vierzähligen Liganden.^[14]

- [26] M. A. Hitchman, Y. V. Yablokov, V. E. Petrashen, M. A. Augustyniak-Jablokov, H. Stratemeier, M. J. Riley, K. Lukaszewicz, P. E. Tomaszewski, A. Pietraszko, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 229.
- [27] Der gleiche Effekt wurde auch bei einem zweikernigen Komplex mit Propylenbrücke beobachtet. Die drei Serien von temperaturabhängigen Spektren unterscheiden sich deutlich, aber die Verschiebungen sind von ähnlicher Größenordnung. Erste Experimente haben gezeigt, dass die d-d-Übergänge der Aqua-komplexe keine nennenswerten Temperaturverschiebungen zeigen.
- [28] C. K. Johnson, ORTEP, A Thermal Ellipsoid Plotting Program, Oak National Laboratories, Oak Ridge, TN 1965.