

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**HETEROLEPTISCHE
COBALT(III)-CHELATKOMPLEXE
MIT BIOLIGANDEN**

Natascha Ghaschghaie

aus

Soltau

2010

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 20.07.2010



Dissertation eingereicht am:	20.07.2010
1. Gutachter:	Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter:	Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff
Mündliche Prüfung am:	17.09.2010



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2007 bis Juli 2010 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Wahre Wissenschaft zeichnet sich aus durch Demut vor den Grenzen des Endlichen und durch Neugier auf das Unendliche hinter diesen Grenzen.

Lisz Hirn, Philosophin und Künstlerin

Meinen Eltern
und
Leila

2.1.2.2.3	$[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{D-Arab2,3,4,5H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (8).....	35
2.1.2.2.4	$[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (9).....	37
2.1.2.2.5	$[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 8.82 \text{ H}_2\text{O}$ (10).....	39
2.1.2.3	Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten.....	42
2.1.2.4	Umsetzungen mit Methylglycosiden.....	44
2.1.2.5	Umsetzungen mit Nucleosiden und Adenosin-5'-monophosphat.....	45
2.1.2.6	Umsetzungen mit Aminoalkoholen.....	46
2.1.2.7	Umsetzungen mit Aminosäuren.....	47
2.1.2.7.1	$[\text{Co}(\text{bpy})(\text{S-Benz-L-cys})_2]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (11).....	49
2.1.2.8	Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren.....	52
2.1.2.8.1	$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HdcpracH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (12).....	52
2.1.2.8.2	$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxylacH}_2)]\text{NO}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (13).....	53
2.1.2.8.3	$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HnoracH}_2)]\text{NO}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (14).....	55
2.1.2.8.4	$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HcptacH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (15), $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxacH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (16) und $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchptacH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (17).....	57
2.1.2.8.5	Weitere α -Hydroxycarbonsäuren.....	63
2.1.3	Komplexe mit dem $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Fragment.....	64
2.1.3.1	Umsetzungen mit Diolen.....	65
2.1.3.1.1	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (19).....	65
2.1.3.1.2	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CoctdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (20).....	68
2.1.3.1.3	Weitere Diolen.....	69
2.1.3.2	Umsetzungen mit Polyolen.....	70
2.1.3.2.1	$[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins1,2,4,6H}_4)(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (21).....	70
2.1.3.2.2	Weitere Polyole.....	73
2.1.3.3	Umsetzung mit D-Saccharose.....	74
2.1.3.4	Umsetzungen mit Methylglycosiden.....	75
2.1.3.4.1	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (22).....	75
2.1.3.4.2	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (23).....	79
2.1.3.4.3	Methyl- β -D-ribofuranosid.....	82
2.1.3.5	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal2,3H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (24).....	82
2.1.3.6	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc1,6An2,3H}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc1,6An3,4H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (25).....	86
2.1.3.7	$[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ (26).....	90
2.1.3.8	Umsetzungen mit Aminoalkoholen.....	94
2.1.3.9	Umsetzungen mit Aminosäuren.....	95
2.1.3.9.1	$[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-val})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen}$ (27), $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-leu})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (28) und $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-met})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (29).....	95
2.1.3.9.2	Weitere Aminosäuren.....	104
2.1.3.10	Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren.....	106
2.1.3.10.1	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{GlyacH}_2)]\text{I} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (30).....	106
2.1.3.10.2	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{DmeglyacH}_2)]\text{I} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (31).....	108
2.1.3.10.3	Weitere α -Hydroxycarbonsäuren.....	109
2.2	Komplexe mit dreizähligen Hilfsliganden.....	110
2.2.1	Komplexe mit dem $\text{Co}(\text{dien})$ -Fragment.....	110
2.2.1.1	Umsetzung mit Pentaerythrit.....	110

2.2.2	Komplexe mit dem Co(tacn)-Fragment.....	111
2.2.2.1	Umsetzungen mit Polyolen.....	111
2.2.2.1.1	$[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{scyllo-InsH}_6)] \cdot 2 \text{ NaCl} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ (32).....	111
2.2.2.1.2	Weitere Polyole.....	114
2.2.2.2	Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten ^[16]	116
2.2.2.2.1	Grundkörper und Übergruppen.....	116
2.2.2.2.2	Erythrose.....	117
2.2.2.2.3	Die α -D-Ribose-Gruppe.....	118
2.2.2.2.4	Die β -L-Lyxose-Gruppe.....	122
2.2.2.2.5	Epimerisierungsreaktionen.....	126
2.2.2.3	Umsetzung mit D-Ribose-5-phosphat ^[63]	127
2.2.2.4	Umsetzung mit Methyl- β -D-ribopyranosid.....	127
2.2.2.5	Die Kristallstruktur von $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{H}_6)] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (33).....	128
2.3	Komplexe mit vierzähligen Hilfsliganden.....	132
2.3.1	Komplexe mit dem Co(tren)-Fragment.....	132
2.3.1.1	Umsetzungen mit Diolen.....	132
2.3.1.2	Umsetzung mit Glycerin.....	133
2.3.1.3	Umsetzungen mit Methylglycosiden.....	133
2.3.1.4	$[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (34).....	134
2.3.2	Komplexe mit dem Co(cyclen)-Fragment.....	137
2.3.2.1	Umsetzung mit Anhydroerythrit.....	137
2.3.2.2	Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten.....	137
3	Diskussion.....	141
3.1	Tridentate Bindung von Glycosen.....	141
3.2	Δ- und Λ-Isomerie.....	142
3.2.1	Δ - und Λ -Isomerie an Komplexen mit Methylglycosiden und anderen Glycosederivaten.....	143
3.2.2	Δ - und Λ -Isomerie an Komplexen mit Aminosäuren.....	147
3.3	Chelatfünfringe vs. Chelatsechsringe.....	147
3.4	CIS-Werte.....	148
3.5	Abstände, Winkel und Torsionswinkel.....	150
3.6	Unerwartete Koordination an myo-Inosit.....	151
3.7	Koordination von Aminosäuren.....	152
3.8	Acidität der Hydroxygruppen.....	154
3.9	Vergleich der aromatischen Hilfsliganden.....	154
3.10	Kristallisationsverhalten.....	155
4	Zusammenfassung.....	157
5	Experimenteller Teil.....	160
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik.....	160
5.2	Geräte.....	160

5.3	Chemikalien.....	161
	Anmerkungen.....	164
5.4	Herstellung der Ausgangsverbindungen.....	165
5.4.1	Synthese von <i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl ^[86]	165
5.4.2	Synthese von <i>cis</i> -[Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl · 2 H ₂ O ^[28]	167
5.4.3	Synthese von <i>cis</i> -[Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ · 2 H ₂ O ^[40]	169
5.4.4	Synthese von [Co(<i>fac</i> -dien)(NO ₂) ₃] ^[56]	171
5.4.5	Synthese von [Co(tren)Cl ₂]Cl ^[18]	172
5.5	Herstellung und Charakterisierung der kristallinen Verbindungen	173
5.5.1	Synthese von [Co(en) ₂ (EthgH ₂)]Cl · 2 H ₂ O (1).....	173
5.5.2	Synthese von [Co(en) ₂ (CptdH ₂)]BPh ₄ · 4 H ₂ O (2).....	174
5.5.3	Synthese von [Co(en) ₂ (Me-β-D-Xylp2,3H ₂)]BPh ₄ · [Co(en) ₂ (Me-β-D-Xylp3,4H ₂)]BPh ₄ · 3 H ₂ O (3).....	175
5.5.4	Synthese von [Co(en) ₂ (<i>rac</i> -LacH ₂)]Cl · 3 H ₂ O (4).....	176
5.5.5	Synthese von <i>cis</i> -[Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ · 2 H ₂ O (5).....	177
5.5.6	Synthese von [Co(bpy) ₂ (ChxdH ₂)]PF ₆ · 0.5 bpy · 3 H ₂ O (6).....	178
5.5.7	Synthese von [Co(bpy) ₂ (Glyc1,2H ₂)]PF ₆ · 2 H ₂ O (7).....	179
5.5.8	Synthese von [{Co(bpy) ₂ }] ₂ (D-Arab2,3,4,5H ₄)](PF ₆) ₂ · 8 H ₂ O (8).....	180
5.5.9	Synthese von [{Co(bpy) ₂ }] ₂ (Dulc2,3,4,5H ₄)](PF ₆) ₂ · 5 H ₂ O (9).....	181
5.5.10	Synthese von [{Co(bpy) ₂ }] ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₄)](NO ₃) ₂ · 8.82 H ₂ O (10).....	182
5.5.11	Synthese von [Co(bpy)(<i>S</i> -Benz-L-cys) ₂]I · MeOH (11).....	183
5.5.12	Synthese von [Co(bpy) ₂ (HdcpracH ₂)]PF ₆ · 3 H ₂ O (12).....	184
5.5.13	Synthese von [Co(bpy) ₂ (HchxylacH ₂)]NO ₂ · 8 H ₂ O (13).....	185
5.5.14	Synthese von [Co(bpy) ₂ (HnoracH ₂)]NO ₃ · 8 H ₂ O (14).....	186
5.5.15	Synthese von [Co(bpy) ₂ (HcptacH ₂)]PF ₆ · 3 H ₂ O (15).....	187
5.5.16	Synthese von [Co(bpy) ₂ (HchxachH ₂)]PF ₆ · 4 H ₂ O (16).....	188
5.5.17	Synthese von [Co(bpy) ₂ (HchptacH ₂)]PF ₆ · 4 H ₂ O (17).....	189
5.5.18	Synthese von <i>cis</i> -[Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ · 3 H ₂ O (18).....	190
5.5.19	Synthese von [Co(phen) ₂ (ChxdH ₂)]PF ₆ · 2 H ₂ O (19).....	191
5.5.20	Synthese von [Co(phen) ₂ (CoctdH ₂)]PF ₆ · 3 H ₂ O (20).....	192
5.5.21	Synthese von [{Co(phen)} ₂](<i>myo</i> -Ins1,2,4,6H ₄)(μ-OH)]PF ₆ · 3 H ₂ O (21).....	193
5.5.22	Synthese von [Co(phen) ₂ (Me-β-D-Xylp2,3H ₂)]PF ₆ · [Co(phen) ₂ (Me-β-D-Xylp3,4H ₂)]PF ₆ · 12 H ₂ O (22).....	194
5.5.23	Synthese von [Co(phen) ₂ (Me-α-D-Glcp2,3H ₂)]PF ₆ · [Co(phen) ₂ (Me-α-D-Glcp3,4H ₂)]PF ₆ · 9 H ₂ O (23).....	195
5.5.24	Synthese von [Co(phen) ₂ (D-Sal2,3H ₂)]ClO ₄ · 7 H ₂ O (24).....	196
5.5.25	Synthese von [Co(phen) ₂ (Glc1,6An2,3H ₂)]PF ₆ · [Co(phen) ₂ (Glc1,6An3,4H ₂)]PF ₆ · 11 H ₂ O (25).....	197
5.5.26	Synthese von [{Co(phen)} ₂](α-CDH ₄)](PF ₆) ₂ · 25 H ₂ O (26).....	198
5.5.27	Synthese von [Co(phen)(L-val) ₂]ClO ₄ · phen (27).....	199
5.5.28	Synthese von [Co(phen)(L-leu) ₂]ClO ₄ · phen · 0.5 H ₂ O · MeOH (28).....	200
5.5.29	Synthese von [Co(phen)(L-met) ₂]ClO ₄ · phen · H ₂ O · MeOH (29).....	201
5.5.30	Synthese von [Co(phen) ₂ (GlyacH ₂)]I · 4 H ₂ O (30).....	202
5.5.31	Synthese von [Co(phen) ₂ (DmeglyacH ₂)]I · 10 H ₂ O (31).....	203
5.5.32	Synthese von [{Co(tacn)} ₂](<i>scyllo</i> -InsH ₆)] · 2 NaCl · 14 H ₂ O (32).....	204
5.5.33	Synthese von [{Co(tacn)} ₂](Gal1,6A ₂ H ₆)] · 11 H ₂ O (33).....	205

5.5.34	Synthese von $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (34).....	206
5.6	Herstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen in Lösung	207
5.6.1	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Propandiol	207
5.6.2	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Pentandiol.....	207
5.6.3	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol.....	208
5.6.4	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit <i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol.....	208
5.6.5	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Brenzcatechin	208
5.6.6	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 2,3-Naphthalindiol.....	209
5.6.7	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit (<i>R</i>)-Adrenalin.....	209
5.6.8	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Glycerin	210
5.6.9	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid.....	210
5.6.10	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-glucopyranosid.....	210
5.6.11	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-galactopyranosid.....	211
5.6.12	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -L-rhamnopyranosid.....	211
5.6.13	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Ethanolamin	212
5.6.14	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol	212
5.6.15	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Glycolsäure.....	213
5.6.16	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit D-Mandelsäure.....	213
5.6.17	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit α -Hydroxy-cyclobutancarbonsäure	214
5.6.18	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure	214
5.6.19	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure	215
5.6.20	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Galactarsäure	215
5.6.21	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Ethylenglycol	216
5.6.22	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Propandiol.....	216
5.6.23	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Pentandiol	217
5.6.24	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit <i>trans</i> -1,2-Cycloheptandiol.....	217
5.6.25	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit <i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol	218
5.6.26	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Anhydroerythrit.....	218
5.6.27	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Pentaerythrit	219
5.6.28	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Erythrit	219
5.6.29	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Sorbit	219
5.6.30	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit <i>scyllo</i> -Inosit	220
5.6.31	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Lyxose	220
5.6.32	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Mannose	221
5.6.33	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid.....	221
5.6.34	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid	222
5.6.35	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-glucopyranosid	222
5.6.36	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-mannopyranosid	223
5.6.37	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Adenosin	223
5.6.38	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Guanosin	224
5.6.39	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Cytidin.....	224
5.6.40	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 5-Methyluridin	225
5.6.41	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Adenosin-5'-monophosphat	225
5.6.42	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol.....	226
5.6.43	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Phenylalaninol.....	226
5.6.44	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Prolinol.....	227
5.6.45	Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Alanin.....	227

5.6.46	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Arginin	228
5.6.47	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Glutamin	228
5.6.48	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Isoleucin	229
5.6.49	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Leucin	229
5.6.50	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Lysin	230
5.6.51	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Methionin	230
5.6.52	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Phenylalanin	231
5.6.53	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Prolin	231
5.6.54	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Serin	231
5.6.55	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Threonin	232
5.6.56	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Tryptophan	232
5.6.57	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Tyrosin	233
5.6.58	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Valin	233
5.6.59	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit Glycolsäure	234
5.6.60	Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit Dimethylglycolsäure	234
5.6.61	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Ethylenglycol	235
5.6.62	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit 1,2-Propandiol	235
5.6.63	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit 1,2-Pentandiol	236
5.6.64	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Glycerin	236
5.6.65	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Pentaerythrit	237
5.6.66	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Erythrit	237
5.6.67	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit D-Sorbit	238
5.6.68	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit D-Saccharose	238
5.6.69	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Methyl-β-D-ribofuranosid	239
5.6.70	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Ethanolamin	239
5.6.71	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Phenylalaninol	240
5.6.72	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Prolinol	240
5.6.73	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Alanin	241
5.6.74	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Arginin	241
5.6.75	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Glutamin	241
5.6.76	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Isoleucin	242
5.6.77	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Lysin	242
5.6.78	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Phenylalanin	243
5.6.79	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Prolin	243
5.6.80	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Serin	244
5.6.81	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Threonin	244
5.6.82	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Tryptophan	245
5.6.83	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Tyrosin	245
5.6.84	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit α-Hydroxy-cyclopentancarbonsäure	246
5.6.85	Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure	246
5.6.86	Umsetzung von [Co(<i>fac</i> -dien)(NO ₂) ₃] mit Pentaerythrit	247
5.6.87	Umsetzung von Co(<i>tacn</i>) mit Glycerin	247
5.6.88	Umsetzung von Co(<i>tacn</i>) mit Xylit	247
5.6.89	Umsetzung von Co(<i>tacn</i>) mit D-Erythrose	248
5.6.90	Umsetzung von Co(<i>tacn</i>) mit D-Ribose	248
5.6.91	Umsetzung von Co(<i>tacn</i>) mit D-Lyxose	249
5.6.92	Umsetzung von Co(<i>tacn</i>) mit D-Allose	249

5.6.93	Umsetzung von Co(tacn) mit D-Mannose	250
5.6.94	Umsetzung von Co(tacn) mit L-Gulose	250
5.6.95	Umsetzung von Co(tacn) mit D-Talose	251
5.6.96	Umsetzung von Co(tacn) mit D-Psicose	252
5.6.97	Umsetzung von Co(tacn) mit D-Tagatose.....	252
5.6.98	Umsetzung von Co(tacn) mit D-Ribose-5-phosphat	252
5.6.99	Umsetzung von Co(tacn) mit Methyl- β -D-ribopyranosid.....	253
5.6.100	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit Ethylenglycol	254
5.6.101	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit <i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	254
5.6.102	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol.....	254
5.6.103	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit <i>exo</i> -1,2-Norbornandiol	255
5.6.104	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit Glycerin.....	255
5.6.105	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit Methyl- α -D-mannopyranosid	256
5.6.106	Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit Methyl- α -D-galactopyranosid.....	256
5.6.107	Umsetzung von Co(cyclen) mit Anhydroerythrit	257
5.6.108	Umsetzung von Co(cyclen) mit D-Lyxose.....	257
5.6.109	Umsetzung von Co(cyclen) mit D-Mannose.....	258
5.7	NMR-Spektroskopie	259
5.8	Röntgenstrukturanalyse	259
6	Anhang.....	261
6.1	Angaben zur Strukturbestimmung	261
6.2	Zellplots.....	278
7	Literaturverzeichnis.....	312

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturformel von Vitamin B ₁₂	2
1.2	Strukturformel des antitumoraktiven Cobalt(III)-Komplexes K[Co(ox) ₂ (dce)].....	3
2.1	Strukturformeln der eingesetzten Liganden	6
2.2	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 1	13
2.3	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 1	14
2.4	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(en) ₂ Cl ₂]Cl mit Ethylenglycol und Natriumhydroxid.....	15
2.5	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 2	16
2.6	Mögliche Bindungsmuster der mit [Co(en) ₂ Cl ₂]Cl umgesetzten Methylglycoside.....	19
2.7	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 3	20
2.8	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(en) ₂ Cl ₂]Cl mit Methyl-β-D-ribofuranosid und Natriumhydroxid.....	23
2.9	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 4	24
2.10	ORTEP-Darstellung von 5	27
2.11	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 5	28
2.12	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 6	29
2.13	MERCURY-Darstellung der π-π-Wechselwirkungen in 6	30
2.14	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 7	32
2.15	Ausschnitt aus dem ¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit Glycerin und Natriumhydroxid.....	33
2.16	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 8	36
2.17	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 9	38
2.18	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 10	40
2.19	Isomeren-Gleichgewicht von D-Lyxose in wässriger Lösung	42
2.20	¹³ C-NMR-Spektren von D-Lyxose in wässriger Lösung und der Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit D-Lyxose und Natriumhydroxid	43
2.21	¹³ C-NMR-Spektren von Cytidin in wässriger Lösung und der Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit Cytidin und Natriumhydroxid.....	46
2.22	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit L-Methionin und Kaliummethanolat	49
2.23	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 11	50
2.24	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und π-π-Wechselwirkungen in 11	51
2.25	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 12	52
2.26	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 13	54
2.27	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 14	56
2.28	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 15	58
2.29	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 16	60
2.30	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl mit α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure.....	61
2.31	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 17	62
2.32	ORTEP-Darstellung von 18	64
2.33	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 19	66

2.34	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 19	67
2.35	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 20	68
2.36	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 21	71
2.37	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 22	77
2.38	¹³ C-NMR-Spektrums der Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit Methyl-β-D-xylopyranosid und Natriumhydroxid	79
2.39	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 23	80
2.40	ORTEP-Darstellung der drei Komplexkationen von 24	84
2.41	Konformationen des Levoglucosans	87
2.42	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 25	88
2.43	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 26	92
2.44	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 27	97
2.45	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 28	99
2.46	ORTEP-Darstellung der beiden Komplexkationen von 29	102
2.47	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ mit L-Alanin und Kaliummethanolat.....	105
2.48	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 30	106
2.49	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 31	108
2.50	Strukturformel von [Co(<i>fac</i> -dien)(PentErytH ₃)]	110
2.51	ORTEP-Darstellung von 32	112
2.52	Strukturformeln der [Co(tacn)(XyltH ₃)]-Komplexe	115
2.53	Grundkörper der tridentaten O ₃ -Bindungsmuster in Glycosen	116
2.54	Untergruppen der tridentaten O ₃ -Bindungsmuster in Glycosen.....	117
2.55	¹³ C-NMR-Spektren von D-Ribose in wässriger Lösung und der Reaktionslösungen der Umsetzungen von Co(tacn) mit D-Ribose und D-Talose und Natriumhydroxid.....	119
2.56	Die α-D-Ribose-Gruppe	121
2.57	¹³ C-NMR-Spektren von D-Lyxose in wässriger Lösung und der Reaktionslösungen aus den Umsetzungen von Co(tacn) mit D-Lyxose und D-Mannose und Natriumhydroxid.....	123
2.58	Die β-L-Lyxose-Gruppe	125
2.59	Konformationen des Methyl-β-D-ribopyranosids	127
2.60	ORTEP-Darstellung von 33	129
2.61	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(tren)Cl ₂]Cl mit <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol und Natriumhydroxid.....	133
2.62	ORTEP-Darstellung des Komplexkations von 34	134
2.63	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 34	136
2.64	Strukturformel des [Co(cyclen)(AnEryt2,3H ₂)] ⁺ -Kations	137
2.65	¹³ C-NMR-Spektren von D-Mannose in wässriger Lösung und der Reaktionslösung aus der Umsetzung von Co(cyclen) mit D-Mannose	139
3.1	Optische Isomerie an oktaedrischen Komplexen	143
3.2	Korrelation von Konfiguration und Konformation an Co(phen) ₂ -Komplexen	144
3.3	Relative Anordnung der beiden Komplexisomere in 3 und 25	146
3.4	CIS-Wert-Bereiche der verschiedenen Liganden-Klassen	149
3.5	Vermuteter Ablauf zur Bildung von Co(bpy)- beziehungsweise Co(phen)-Komplexen mit zwei Äquivalenten Aminosäure	153
3.6	Strukturformeln von 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin.....	154

6.1	SCHAKAL-Darstellung von 1	278
6.2	SCHAKAL-Darstellung von 2	279
6.3	SCHAKAL-Darstellung von 3	280
6.4	SCHAKAL-Darstellung von 4	281
6.5	SCHAKAL-Darstellung von 5	282
6.6	SCHAKAL-Darstellung von 6	283
6.7	SCHAKAL-Darstellung von 7	284
6.8	SCHAKAL-Darstellung von 8	285
6.9	SCHAKAL-Darstellung von 9	286
6.10	SCHAKAL-Darstellung von 10	287
6.11	SCHAKAL-Darstellung von 11	288
6.12	SCHAKAL-Darstellung von 12	289
6.13	SCHAKAL-Darstellung von 13	290
6.14	SCHAKAL-Darstellung von 14	291
6.15	SCHAKAL-Darstellung von 15	292
6.16	SCHAKAL-Darstellung von 16	293
6.17	SCHAKAL-Darstellung von 17	294
6.18	SCHAKAL-Darstellung von 18	295
6.19	SCHAKAL-Darstellung von 19	296
6.20	SCHAKAL-Darstellung von 20	297
6.21	SCHAKAL-Darstellung von 21	298
6.22	SCHAKAL-Darstellung von 22	299
6.23	SCHAKAL-Darstellung von 23	300
6.24	SCHAKAL-Darstellung von 24	301
6.25	SCHAKAL-Darstellung von 25	302
6.26	SCHAKAL-Darstellung von 26	303
6.27	SCHAKAL-Darstellung von 27	304
6.28	SCHAKAL-Darstellung von 28	305
6.29	SCHAKAL-Darstellung von 29	306
6.30	SCHAKAL-Darstellung von 30	307
6.31	SCHAKAL-Darstellung von 31	308
6.32	SCHAKAL-Darstellung von 32	309
6.33	SCHAKAL-Darstellung von 33	310
6.34	SCHAKAL-Darstellung von 34	311

Tabellenverzeichnis

2.1	Wasserstoffbrückenbindungen in 1	15
2.2	Wasserstoffbrückenbindungen in 2	17
2.3	CIS-Werte mit [Co(en) ₂ Cl ₂]Cl umgesetztter Diole	18
2.4	Wasserstoffbrückenbindungen in 3	21
2.5	Wasserstoffbrückenbindungen in 4	25
2.6	CIS-Werte mit [Co(en) ₂ Cl ₂]Cl umgesetztter α -Hydroxycarbonsäuren	26
2.7	Wasserstoffbrückenbindungen in 5	28
2.8	Wasserstoffbrückenbindungen in 6	30
2.9	CIS-Werte mit [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl umgesetztter Diole	31
2.10	Wasserstoffbrückenbindungen in 7	33
2.11	Wasserstoffbrückenbindung in 8	37
2.12	Wasserstoffbrückenbindung in 9	39
2.13	Wasserstoffbrückenbindungen in 10	41
2.14	¹³ C-NMR-Daten der Co(bpy) ₂ -Zucker-Komplexe	44
2.15	CIS-Werte mit [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl umgesetztter Aminoalkohole	47
2.16	CIS-Werte mit [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl umgesetztter Aminosäuren	48
2.17	Wasserstoffbrückenbindungen in 11	51
2.18	CIS-Werte mit [Co(bpy) ₂ (NO ₂) ₂]Cl umgesetztter α -Hydroxycarbonsäuren.....	53
2.19	Wasserstoffbrückenbindungen in 13	55
2.20	Wasserstoffbrückenbindungen in 14	57
2.21	Wasserstoffbrückenbindungen in 15	59
2.22	Wasserstoffbrückenbindungen in 16	61
2.23	Wasserstoffbrückenbindungen in 18	65
2.24	Wasserstoffbrückenbindungen in 19	67
2.25	Wasserstoffbrückenbindungen in 20	69
2.26	CIS-Werte mit [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ umgesetztter Diole	70
2.27	Wasserstoffbrückenbindungen in 21	73
2.28	¹³ C-NMR-Daten des Co(phen) ₂ -D-Saccharose-Komplexes	75
2.29	Wasserstoffbrückenbindungen in 22	78
2.30	Wasserstoffbrückenbindungen in 23	81
2.31	Wasserstoffbrückenbindungen in 24	86
2.32	Wasserstoffbrückenbindungen in 25	90
2.33	¹³ C-NMR-Daten der beiden Komplexspezies in 25	90
2.34	Wasserstoffbrückenbindungen in 26	94
2.35	CIS-Werte mit [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ umgesetztter Aminoalkohole	95
2.36	Wasserstoffbrückenbindungen in 27	98
2.37	Wasserstoffbrückenbindungen in 28	101
2.38	Wasserstoffbrückenbindungen in 29	103
2.39	CIS-Werte mit [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ umgesetztter Aminosäuren	105
2.40	Wasserstoffbrückenbindungen in 30	107
2.41	CIS-Werte mit [Co(phen) ₂ (NO ₂) ₂]NO ₃ umgesetztter α -Hydroxycarbonsäuren.....	108
2.42	Wasserstoffbrückenbindungen in 32	114
2.43	¹³ C-NMR-Daten der [Co(tacn)(XyltH ₃)]-Komplexe	115
2.44	¹³ C-NMR-Daten der α -D-Ribose-Gruppe	120

2.45	^{13}C -NMR-Daten der β -L-Lyxose-Gruppe	124
2.46	Wasserstoffbrückenbindungen in 33	131
2.47	CIS-Werte der mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ umgesetzten Diole	132
2.48	Wasserstoffbrückenbindungen in 34	135
2.49	^{13}C -NMR-Daten der Co(cyclen)-Zucker-Komplexe	140
6.1	Kristallographische Daten von 1 und 2	261
6.2	Kristallographische Daten von 3 und 4	262
6.3	Kristallographische Daten von 5 und 6	263
6.4	Kristallographische Daten von 7 und 8	264
6.5	Kristallographische Daten von 9 und 10	265
6.6	Kristallographische Daten von 11 und 12	266
6.7	Kristallographische Daten von 13 und 14	267
6.8	Kristallographische Daten von 15 und 16	268
6.9	Kristallographische Daten von 17 und 18	269
6.10	Kristallographische Daten von 19 und 20	270
6.11	Kristallographische Daten von 21 und 22	271
6.12	Kristallographische Daten von 23 und 24	272
6.13	Kristallographische Daten von 25 und 26	273
6.14	Kristallographische Daten von 27 und 28	274
6.15	Kristallographische Daten von 29 und 30	275
6.16	Kristallographische Daten von 31 und 32	276
6.17	Kristallographische Daten von 33 und 34	277

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 [Co(en)₂(EthgH₋₂)]Cl · 2 H₂O
- 2 [Co(en)₂(CptdH₋₂)]BPh₄ · 4 H₂O
- 3 [Co(en)₂(Me-β-D-Xylp_{2,3}H₋₂)]BPh₄ · [Co(en)₂(Me-β-D-Xylp_{3,4}H₋₂)]BPh₄ · 3 H₂O
- 4 [Co(en)₂(rac-LacH₋₂)]Cl · 3 H₂O
- 5 *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O
- 6 [Co(bpy)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 0.5 bpy · 3 H₂O
- 7 [Co(bpy)₂(Glyc1,2H₋₂)]PF₆ · 2 H₂O
- 8 [{Co(bpy)₂}₂(D-Arab2,3,4,5H₋₄)](PF₆)₂ · 8 H₂O
- 9 [{Co(bpy)₂}₂(Dulc2,3,4,5H₋₄)](PF₆)₂ · 5 H₂O
- 10 [{Co(bpy)₂}₂(scyllo-Ins1,2,4,5H₋₄)](NO₃)₂ · 8.82 H₂O
- 11 [Co(bpy)(S-Benz-L-cys)₂]I · MeOH
- 12 [Co(bpy)₂(HdcpracH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O
- 13 [Co(bpy)₂(HchxylacH₋₂)]NO₂ · 8 H₂O
- 14 [Co(bpy)₂(HnoracH₋₂)]NO₃ · 8 H₂O
- 15 [Co(bpy)₂(HcptacH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O
- 16 [Co(bpy)₂(HchxacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O
- 17 [Co(bpy)₂(HchptacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O
- 18 *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 3 H₂O
- 19 [Co(phen)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O
- 20 [Co(phen)₂(CoctdH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O
- 21 [{Co(phen)}₂(myo-Ins1,2,4,6H₋₄)(μ-OH)]PF₆ · 3 H₂O
- 22 [Co(phen)₂(Me-β-D-Xylp_{2,3}H₋₂)]PF₆ · [Co(phen)₂(Me-β-D-Xylp_{3,4}H₋₂)]PF₆ · 12 H₂O
- 23 [Co(phen)₂(Me-α-D-Glcp_{2,3}H₋₂)]PF₆ · [Co(phen)₂(Me-α-D-Glcp_{3,4}H₋₂)]PF₆ · 9 H₂O
- 24 [Co(phen)₂(D-Sal2,3H₋₂)]ClO₄ · 7 H₂O
- 25 [Co(phen)₂(Glc1,6An2,3H₋₂)]PF₆ · [Co(phen)₂(Glc1,6An3,4H₋₂)]PF₆ · 11 H₂O
- 26 [{Co(phen)}₂(α-CDH₋₄)](PF₆)₂ · 25 H₂O
- 27 [Co(phen)(L-val)₂]ClO₄ · phen
- 28 [Co(phen)(L-leu)₂]ClO₄ · phen · 0.5 H₂O · MeOH
- 29 [Co(phen)(L-met)₂]ClO₄ · phen · H₂O · MeOH
- 30 [Co(phen)₂(GlyacH₋₂)]I · 4 H₂O
- 31 [Co(phen)₂(DmeglyacH₋₂)]I · 10 H₂O
- 32 [{Co(tacn)}₂(scyllo-InsH₋₆)] · 2 NaCl · 14 H₂O
- 33 [{Co(tacn)}₂(Gal1,6A₂H₋₆)] · 11 H₂O
- 34 [{Co(tren)}₂(Gal1,6A₂1,2,5,6H₋₄)](PF₆)₂ · 6 H₂O

Abkürzungsverzeichnis

All	Allose
AnEryt	Anhydroerythrit
Arab	Arabit
Benz-cys	Benzyl-cysteinato
bpy	2,2'-Bipyridin
CD	Cyclodextrin
CIS	<i>coordination induced shift</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
Chxd	<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol
Coctd	<i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol
Cptd	<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol
cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
d	Dublett
δ	Symbol der chemischen Verschiebung
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>
dien	Diethyltriamin, Bis-(2-aminoethyl)-amin
Dmeglyac	Dimethylglycolsäure (2-Hydroxy-2-methyl-propansäure)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
2D-NMR	zweidimensionale NMR-Spektroskopie
Dulc	Dulcit
en	Ethylendiamin, 1,2-Diaminoethan
Ethg	Ethylenglycol (1,2-Ethandiol)
Et	Ethyl
Gal1,6A ₂	Galactarsäure
Glc	Glucose
Glc1,6An	Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose)
Glyac	Glycolsäure (Hydroxyessigsäure)
Glyc	Glycerin
Gul	Gulose
Hchptac	α -Hydroxy-cycloheptancarbonsäure
Hchxac	α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure
Hchxylac	2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure
Hcptac	α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure
Hdcprac	2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure
Hnorac	<i>exo</i> -2-Hydroxy-norbornan- <i>endo</i> -2-carbonsäure (<i>exo</i> -2-Hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan- <i>endo</i> -2-carbonsäure)

HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
Ins	Inosit
Lac	Milchsäure (2-Hydroxypropansäure)
leu	Leucinato
Lyx	Lyxose
m	Multipllett
Man	Mannose
Me	Methyl
met	Methioninato
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
PentEryt	Pentaerythrit
phen	1,10-Phenanthrolin
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
Psi	Psicose
Rib	Ribose
Sal	Salicin (Saligenin- β -glucopyranosid)
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
Tag	Tagatose
Tal	Talose
tren	Tris-(2-aminoethyl)-amin
val	Valinato
Xyl	Xylose
Xylt	Xylit

Laut Empfehlung der IUPAC werden Furanosen mit *f* und Pyranosen mit *p* abgekürzt.

1 Einleitung

1.1 Chemie des Cobalts

Cobalt ist ein metallisches Element der achten Nebengruppe des Periodensystems. Gedeiegen kommt es legiert mit Eisen zu 0.6 % in Eisenmeteoriten sowie zu 1 % im Erdkern vor, gebunden in der Lithosphäre in Form cobalthaltiger Erze.^[1]

In den meisten Verbindungen tritt Cobalt in den Oxidationsstufen +II und +III auf, wobei in Salzen und in wässriger Lösung die zweiwertige Stufe wesentlich beständiger ist. Die Redoxpotentiale für den Übergang $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ betragen 1.808 V bei $\text{pH} = 0$ sowie 0.170 V bei $\text{pH} = 14$, so dass die dreiwertige Stufe im Basischen stabilisiert wird. In Komplexverbindungen liegt Cobalt hauptsächlich in der Oxidationsstufe +III vor. Besonders stabile Komplexe werden mit stickstoffhaltigen, oft mehrzähligen Liganden wie Ethylendiamin, 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin gebildet. Die oktaedrisch gebauten Cobalt(III)-Komplexe liegen als diamagnetische d^6 -*low-spin*-Verbindungen vor.^[1, 2] Deshalb können Cobalt(III)-Komplexe im Gegensatz zu Cobalt(II)-Komplexen, welche eine paramagnetische d^7 -Konfiguration aufweisen, ohne Einschränkungen NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Technische Anwendung findet Cobalt als Legierungsbestandteil zum Beispiel in Permanentmagneten oder Hart- und Schneidmetallen, als Pigment zur Blaufärbung in der Keramik- und Glasindustrie („Cobaltblau“), sowie in Katalysatoren für die Oxosynthese oder in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Das künstlich herstellbare Radionuklid ^{60}Co wird als Quelle für γ -Strahlen genutzt (siehe Kapitel 1.3).^[1]

Von besonderer Bedeutung waren Cobaltverbindungen für grundlegende Erkenntnisse über die Komplexchemie, die zum Großteil auf die Arbeiten Alfred Werners zurückgehen und für die er im Jahr 1913 als erster anorganischer Chemiker den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[3, 4, 5, 6] Alfred Werner erforschte erstmals wichtige Eigenschaften von Koordinationsverbindungen. Dazu gehören der räumliche Bau, die *cis-/trans*-Isomerie sowie die Chiralität von oktaedrischen Metallkomplexen.^[3, 4, 5, 6] Durch ihre große Farbvielfalt und aufgrund der Tatsache, dass anhand der Farbe schon häufig auf die Art oder die räumliche Anordnung der Liganden geschlossen werden kann, waren Cobaltkomplexe dafür geeignete Modellverbindungen.

1.2 Biochemische Funktionen des Cobalts

Die Cobalamine sind eine Gruppe biochemisch relevanter Verbindungen, in deren Zentrum sich ein Cobaltatom befindet, welches von den vier Stickstoffatomen eines Corrin-

Ringgerüsts, dem Stickstoffatom eines Dimethylbenzimidazols sowie einer Gruppe R oktaedrisch umgeben ist (R = 5'-Desoxyadenosyl, Cyanid, Hydroxid, Methyl).^[3, 7]

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das lebenswichtige Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin), welches in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Für die Strukturaufklärung wurde 1964 der Nobelpreis für Chemie an die Biochemikerin Dorothy Crowfoot Hodgkin vergeben.^[8]

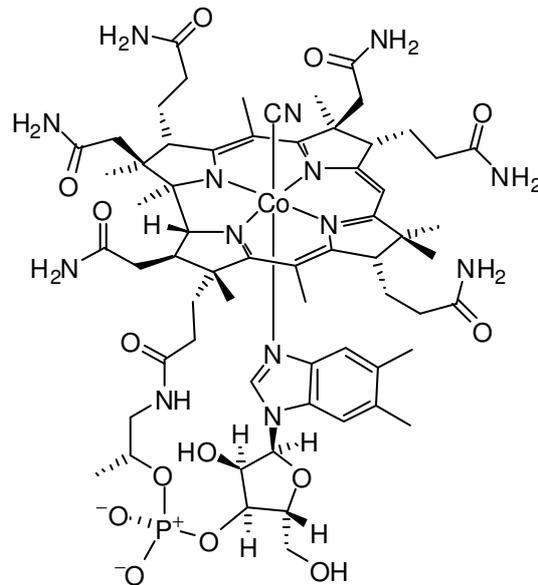


Abbildung 1.1: Strukturformel von Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin).

Vitamin B₁₂ übernimmt wichtige Aufgaben bei der Zellteilung und Blutbildung sowie in den Funktionen des Nervensystems. Vitamin B₁₂-abhängige Reaktionen finden in einer Reihe von Mutasen, Dehydratasen und Lyasen statt.^[9] Methylcobalamin fungiert als Coenzym der Methionin-Synthase, welche als Methyltransferase in Bakterien und Säugetieren Homocystein zu Methionin methyliert.^[8]

Cobalamine sind in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Vitamin B₁₂ ist das einzige Vitamin, von dem bekannt ist, dass es ein Metallatom enthält. Einmalig ist auch das Vorliegen einer Metall-Kohlenstoff-Bindung im Methylcobalamin, wobei es sich um die einzige bekannte metallorganische Verbindung handelt, die in der Natur vorkommt.^[3]

1.3 Medizinische Anwendungen

Natürlich vorkommendes Cobalt besteht zu 100 % aus dem Nuklid ⁵⁹Co und ist somit ein Reinelement. Durch Neutronenbestrahlung kann das radioaktive Isotop ⁶⁰Co hergestellt werden, welches eine Halbwertszeit von 5.26 Jahren besitzt. Die erzeugten γ -Strahlen werden hauptsächlich zur Bestrahlung von Tumoren in der Krebstherapie eingesetzt („Cobaltkanone“).^[1]

Auf der Suche nach neuen Antitumorwirkstoffen ist bisher nur wenig über den Einsatz von Cobalt-Komplexen auf diesem Gebiet bekannt.^[10] *Ware et al.* verfolgten mit der Entwicklung von Cobalt-Komplexen mit Stickstoff-Senfgasderivaten einen interessanten Gedankenansatz. Basierend auf der Tatsache, dass vor allem Tumorzellen, die sich unter anaeroben Bedingungen vermehren, resistent gegen herkömmliche Strahlentherapien sind, soll ausgenutzt werden, dass Cobalt(III)-Komplexe nach Einelektronenreduktion unter hypoxischen Bedingungen instabile Cobalt(II)-Komplexe ausbilden. Diese setzen anschließend das cytotoxische Stickstoff-Senfgasderivat gezielt in schwer therapierbaren Gewebeabschnitten frei. Ein Beispiel für einen derartigen Komplex, $K[Co(ox)_2(dce)]$ (ox = Oxalat, dce = *N,N*-bis(2-chloroethyl)-1,2-ethandiamin), ist in Abbildung 1.2 gezeigt.^[11, 12]

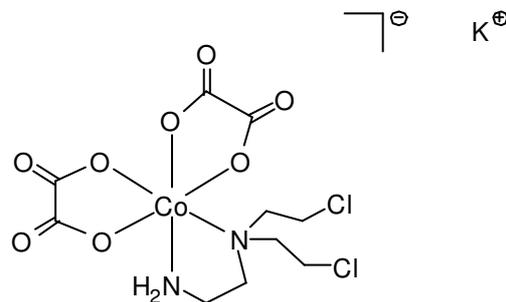


Abbildung 1.2: Strukturformel des antitumoraktiven Cobalt(III)-Komplexes $K[Co(ox)_2(dce)]$.

1.4 Bedeutung der Kohlenhydrate

Kohlenhydrate zählen zu den wichtigsten Naturstoffen und kommen in allen Lebewesen vor. Sie gehören zu den nachwachsenden Rohstoffen und besitzen den größten Gewichtsanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre. Die *de-novo*-Biosynthese organischer Materie in Landpflanzen produziert circa $2 \cdot 10^{11}$ Tonnen Kohlenhydrate pro Jahr, was 75 % der jährlich erneuerbaren Biomasse ausmacht.^[13, 14]

Als Energiespeicher und Stützsubstanz sowie in zahlreichen biologischen Zell- und Erkennungsprozessen übernehmen die Kohlenhydrate wichtige Aufgaben in Organismen.^[13]

1.5 Bekannte Cobalt-Komplexe mit Kohlenhydraten

Obwohl Verbindungen von Kohlenhydraten mit Metallen bereits seit über 100 Jahren bekannt sind, ist die Komplexchemie der Kohlenhydrate erst in letzter Zeit genauer untersucht worden. Das liegt vor allem an den vielen potentiellen Bindungsmustern, die sich durch die verschiedenen möglichen Isomere in Lösung ergeben.^[15, 16]

Im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen der 3d-Reihe gibt es bisher nur wenige Untersuchungen zu Cobalt-Kohlenhydrat-Komplexen.^[15] *Burger* gelang die Struktur-

aufklärung von koordiniertem Anhydroerythrit, Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- β -D-galactopyranosid an einem Co(en)_2 -Fragment.^[17] *Önem-Siakou* stellte einen dreikernigen Cobalt-Ribose-Komplex in kristalliner Form her, in welchem das zentrale Cobaltatom homoleptisch von zwei Äquivalenten Ribose komplexiert wird, welche ihrerseits jeweils an ein Co(en)_2 -Fragment binden. Außerdem synthetisierte sie ein- und zweikernige Co(tren) -Komplexe mit verschiedenen Zuckeralkoholen und untersuchte deren Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse.^[18] Die Synthese von *N*-glycosidischen Co(en)_2 -Komplexen erfolgte durch *Ishida et al.*. In diesen Verbindungen kommt es zu einer C–N-Bindung zwischen dem anomeren Kohlenstoffatom der Glycose (in diesem Fall Ribose, Mannose oder Rhamnose) und einem Stickstoffatom des Ethylendiamin-Liganden.^[19, 20, 21] Von keinem der *N*-glycosidischen Komplexe liegt bisher eine Röntgenstrukturanalyse vor, ebenso wenig wie im Fall der von *Moraga et al.* beziehungsweise *Blaskó et al.* hergestellten Co(phen)_2 -Komplexe mit Fructose und Sorbose, in dem die Ketose entweder über O1/O2 oder über O2/O3 an das Cobaltatom bindet und dabei jeweils eine Hydroxyfunktion nicht deprotoniert und die andere deprotoniert vorliegt.^[22, 23]

1.6 Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen heteroleptische Komplexverbindungen mit Cobalt(III) als Zentralmetall synthetisiert und untersucht werden. Als Hilfsliganden sollen Stickstoffliganden unterschiedlicher Zähigkeit und Größe eingesetzt und die übrigen Koordinationsstellen durch Bioliganden unter Chelatringbildung besetzt werden. Die Analyse der erhaltenen Ergebnisse soll im Fall von Lösungsspezies mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und im Fall kristallin erhaltener Produkte mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

Als Liganden werden zunächst verschiedene Modellverbindungen für Kohlenhydrate aus der Gruppe der offenkettigen und cyclischen Diole und Polyole sowie α -Hydroxycarbonsäuren verwendet. Anschließend werden die Versuche auf Kohlenhydrat-Verbindungen wie Methylglycoside und Nucleoside sowie ungeschützte Monosaccharide ausgeweitet. Zusätzlich werden Aminosäuren als Bioliganden hinsichtlich ihres Komplexierungsverhaltens untersucht.

Eine besondere Herausforderung stellt die Komplexierung reduzierender Kohlenhydrate an das Cobalt(III)-Zentrum in wässriger Lösung dar, ohne dabei das Kohlenhydrat in einer Fehling-artigen Redoxreaktion zu oxidieren, und gleichzeitig die Bildung *N*-glycosidischer Zucker-Komplexe zu vermeiden. Die Reaktionsbedingungen sollen dahingehend optimiert werden.

Das Koordinationsverhalten vieler Mono- und Disaccharide wurde bereits am quadratisch-planar-koordinierten Zentralatom Palladium(II) im Rahmen einiger Arbeiten umfassend untersucht.^[24, 25] Vor diesem Hintergrund bietet es sich an, Cobalt(III) als oktaedrische Sonde für analoge Umsetzungen mit Glycosen heranzuziehen. Im Oktaeder ist zusätzlich zu der

bereits beim Palladium(II) möglichen zweizähligen auch eine dreizählige Koordination möglich. Die Anzahl und Art der verschiedenen möglichen Bindungsmodi wird dadurch verändert und eröffnet neue Einblicke in die Gesetzmäßigkeiten des Koordinationsverhaltens der Kohlenhydrate. Durch Versuchsreihen soll mit Hilfe von Analogiebetrachtungen geprüft werden, ob dies zu einer gewissen Vorhersagbarkeit der Bindungsmuster am Cobaltzentrum führen kann.

2 Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Moleküle aus verschiedenen Substanzklassen (Diole, Polyole, reduzierende Kohlenhydrate, Glycoside, Nucleoside, Aminoalkohole, Aminosäuren und α -Hydroxycarbonsäuren) als Liganden eingesetzt. Abbildung 2.1 gibt eine Übersicht.

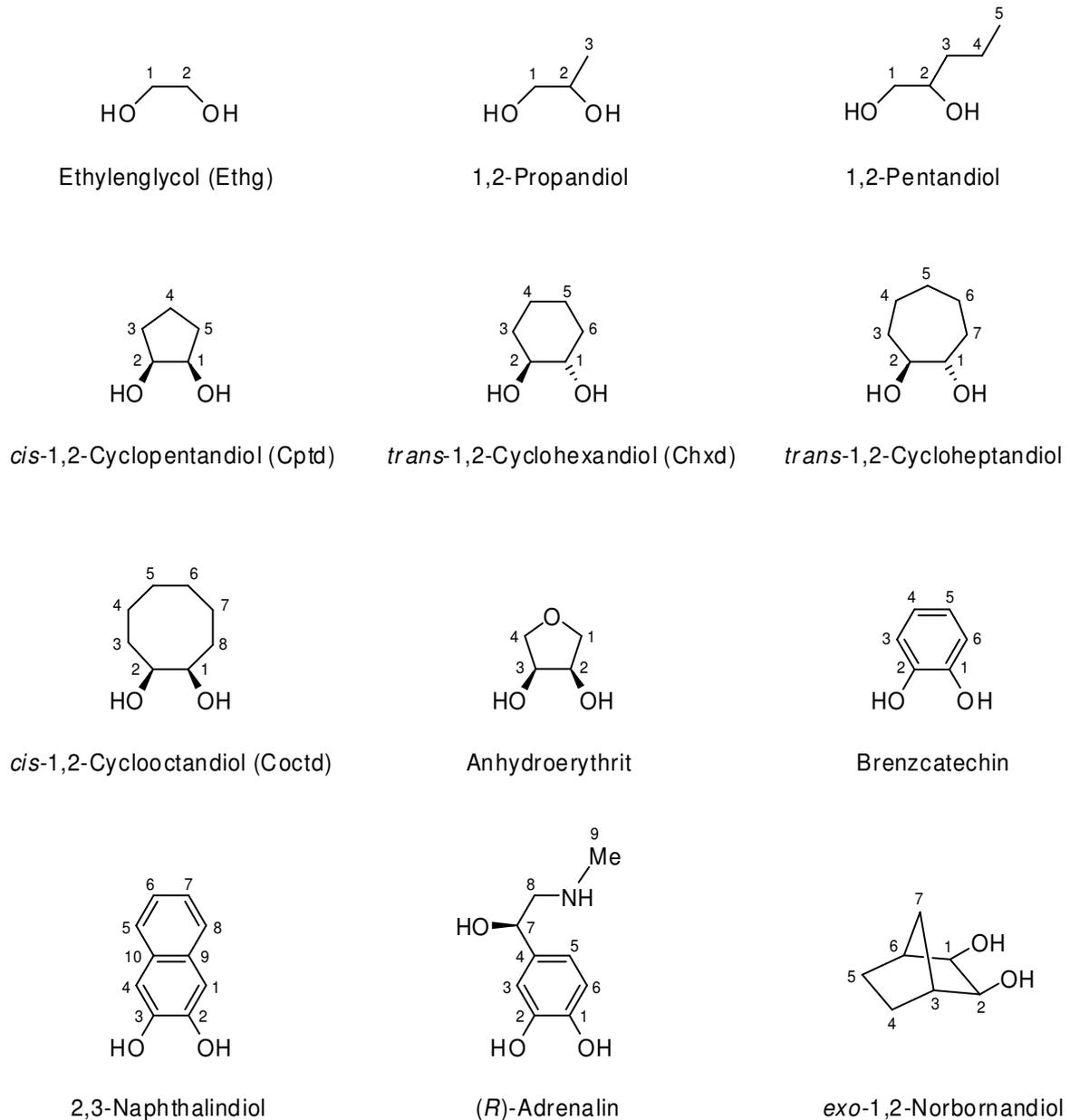


Abbildung 2.1: Strukturformeln der eingesetzten Liganden in ihrer neutralen Form mit der Nummerierung der Kohlenstoffatome. In Klammern sind die in den kristallinen Verbindungen verwendeten Abkürzungen angegeben. Reduzierende Kohlenhydrate werden in der Fischer-Projektion und Aminosäuren nicht als Zwitterionen abgebildet.

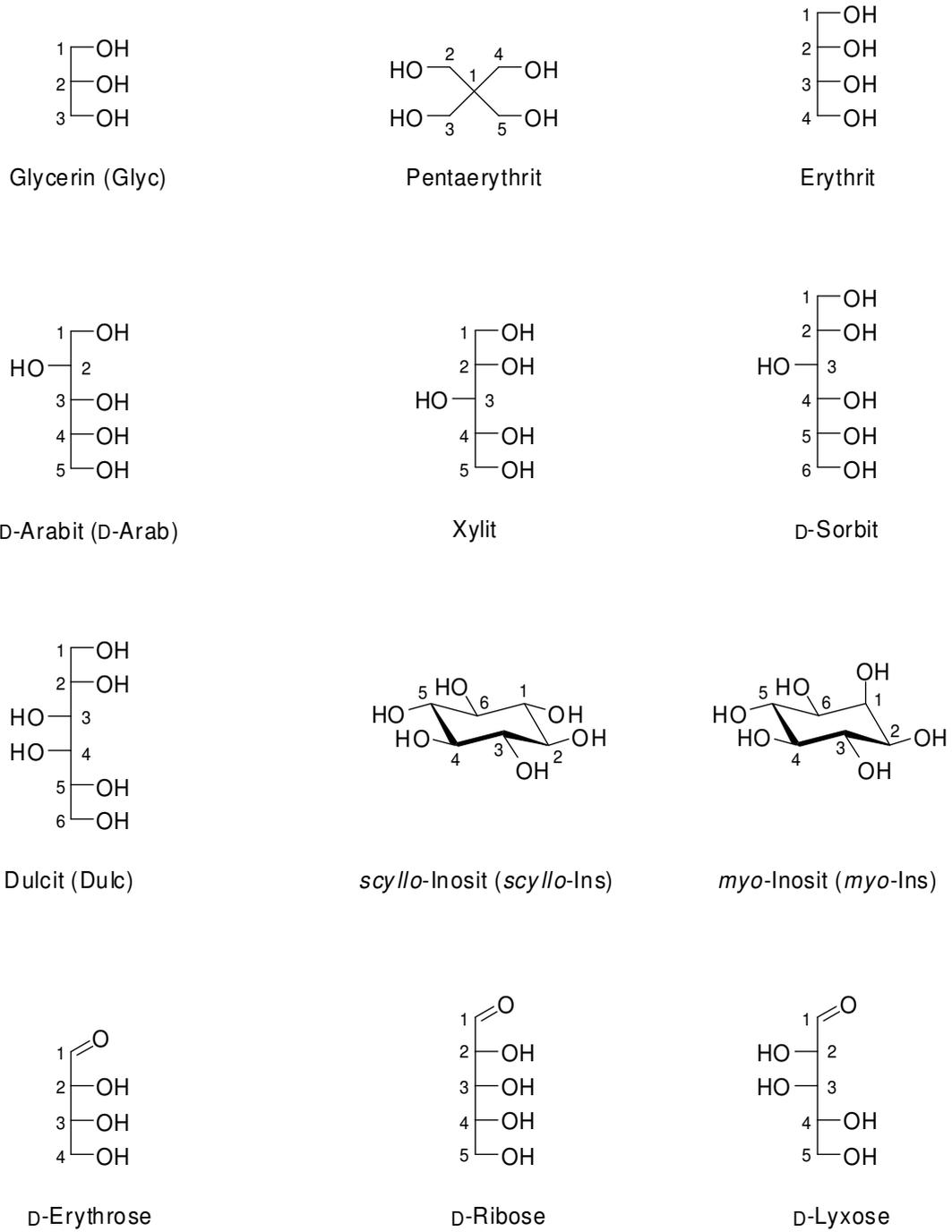
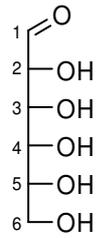
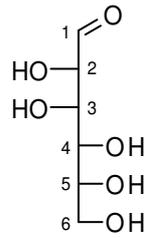


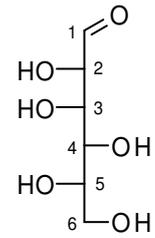
Abbildung 2.1: (Fortsetzung)



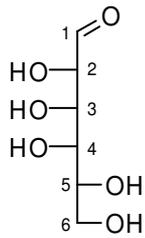
D-Allose



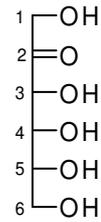
D-Mannose



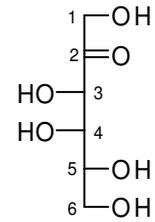
L-Gulose



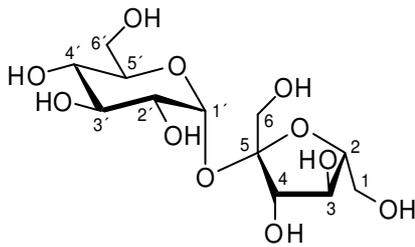
D-Talose



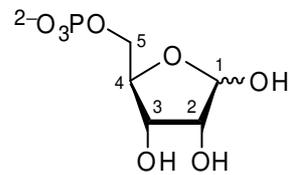
D- Psicose



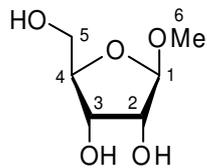
D- Tagatose



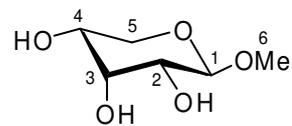
D-Saccharose



D-Ribose-5-phosphat

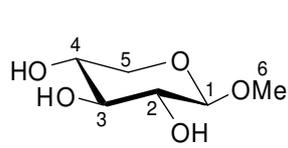


Methyl-β-D-ribofuranosid

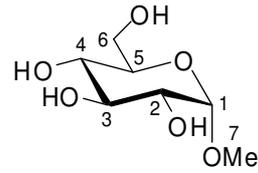


Methyl-β-D-ribopyranosid

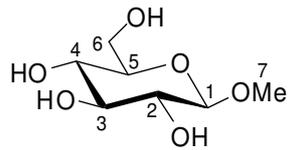
Abbildung 2.1: (Fortsetzung)



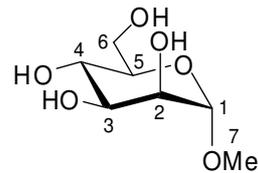
Methyl- β -D-xylopyranosid (Me- β -D-Xylp)



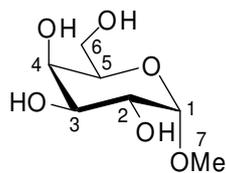
Methyl- α -D-glucopyranosid (Me- α -D-Glcp)



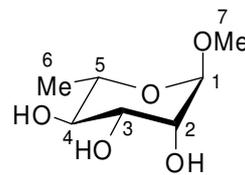
Methyl- β -D-glucopyranosid



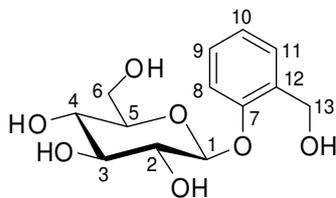
Methyl- α -D-mannopyranosid



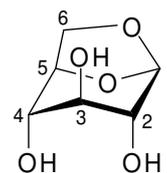
Methyl- α -D-galactopyranosid



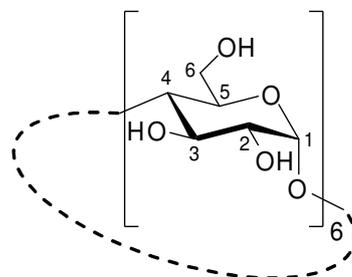
Methyl- α -L-rhamnopyranosid



D-Salicin (D-Sal)

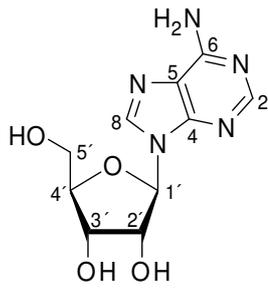


Levoglucosan (Glc1,6An)

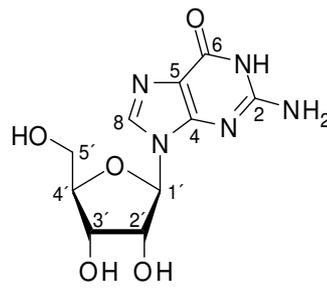


α -Cyclodextrin (α -CD)

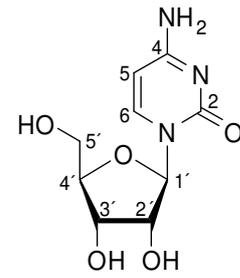
Abbildung 2.1: (Fortsetzung)



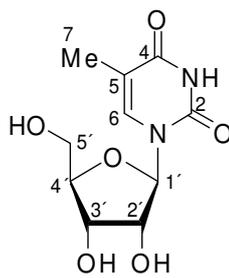
Adenosin



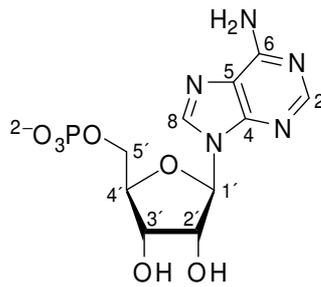
Guanosin



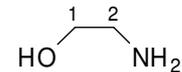
Cytidin



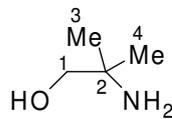
5-Methyluridin



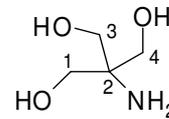
Adenosin-5'-monophosphat



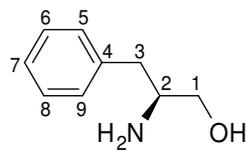
Ethanolamin



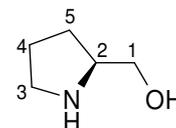
2-Amino-2-methyl-1-propanol



2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol

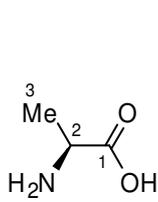


L-Phenylalaninol

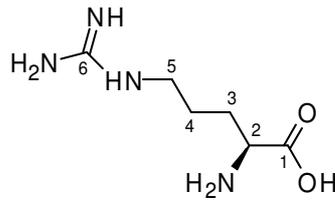


L-Prolinol

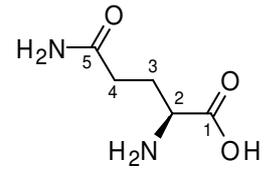
Abbildung 2.1: (Fortsetzung)



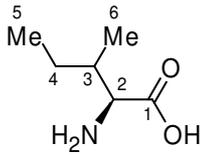
L-Alanin



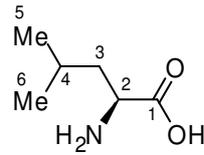
L-Arginin



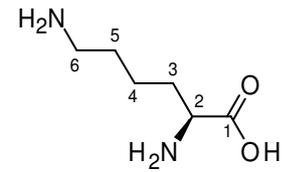
L-Glutamin



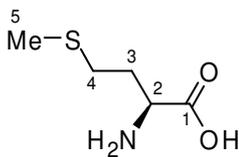
L-Isoleucin



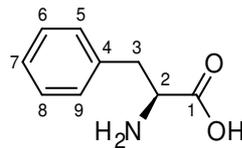
L-Leucin (L-Leu)



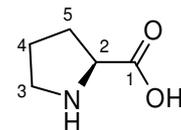
L-Lysin



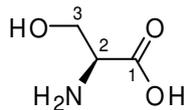
L-Methionin (L-Met)



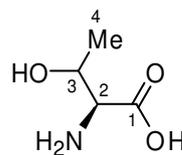
L-Phenylalanin



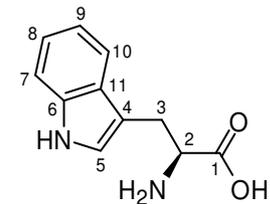
L-Prolin



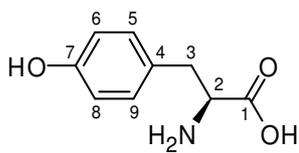
L-Serin



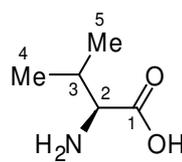
L-Threonin



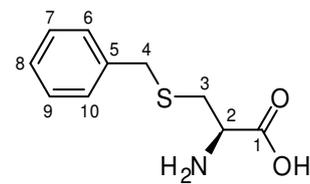
L-Tryptophan



L-Tyrosin

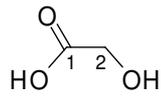


L-Valin (L-Val)

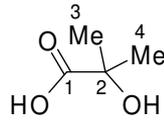


S-Benzyl-L-cystein (S-Benz-L-cys)

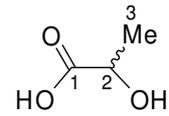
Abbildung 2.1: (Fortsetzung)



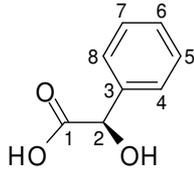
Glycolsäure (Glyac)



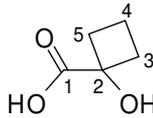
Dimethylglycolsäure (Dmeglyac)



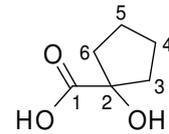
rac-Milchsäure (rac-Lac)



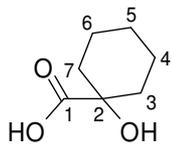
D-Mandelsäure



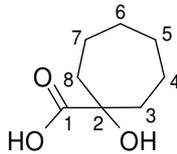
α -Hydroxy-cyclobutanecarbonsäure



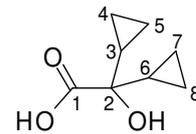
α -Hydroxy-cyclopentanecarbonsäure (Hcptac)



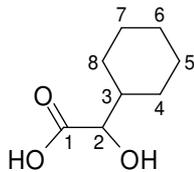
α -Hydroxy-cyclohexanecarbonsäure (Hchxac)



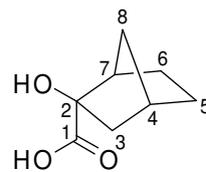
α -Hydroxy-cycloheptanecarbonsäure (Hchptac)



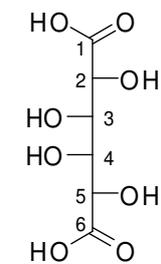
2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure (Hdcprac)



2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure (Hchxylac)



exo-2-Hydroxy-norbornan-endo-2-carbonsäure (Hnorac)



Galactarsäure (Gal1,6A₂)

Abbildung 2.1: (Fortsetzung)

2.1 Komplexe mit zweizähligen Hilfsliganden

2.1.1 Komplexe mit dem Co(en)_2 -Fragment

Als Edukt wird *trans*- $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ verwendet. Diese grüne *praseo*-Verbindung ist im Feststoff stabil. In wässriger Lösung lagert sie sich jedoch zur violetten *violeo*-Verbindung um, in der die beiden Chlorido-Liganden in *cis*-Stellung zueinander stehen. Deshalb wird die Ausgangsverbindung im Folgenden lediglich mit $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ bezeichnet.

Die *cis*-Stellung der beiden Chlorido-Liganden ist die Voraussetzung dafür, dass diese beiden Positionen im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch einen zweizähligen Chelatliganden besetzt werden können.

2.1.1.1 Umsetzungen mit Diolen

2.1.1.1.1 $[\text{Co(en)}_2(\text{EthgH}_2)]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Ethylenglycol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co(en)}_2(\text{EthgH}_2)]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**) nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch in Form dunkelroter Blöcke. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.2 ist das Komplexkation dargestellt.

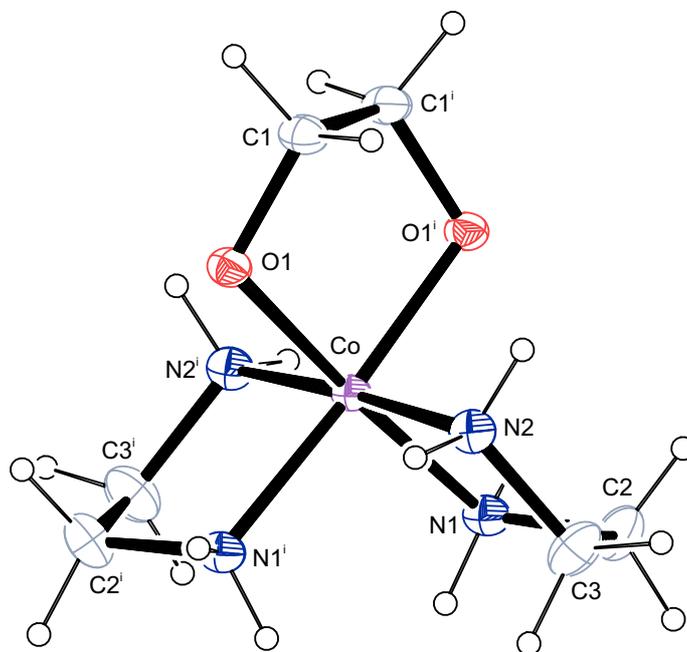


Abbildung 2.2: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co(en)}_2(\text{EthgH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **1**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Symmetrie-Operation: $i - x, y, -z + \frac{1}{2}$. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.9019(9), Co–N1 1.9642(11), Co–

N2 1.9657(12); O1–Co–O1ⁱ 88.22(4), N1–Co–N2 86.06(5). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C1ⁱ–O1ⁱ –50.02(14). Faltungparameter^[26]: Co–O1–C1–C1ⁱ–O1ⁱ $Q_2 = 0.4125(13) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 90.00(12)^\circ$ ($^{\text{C1}}T_{\text{Cl1}}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Komplexmolekül sowie ein Chlorid-Ion zum Ladungsausgleich und ein Wassermolekül. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring weist eine Twist-Konformation auf.

In Abbildung 2.3 sind die Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. Das Chlorid-Ion tritt sowohl für die Aminofunktion der en-Einheit als auch für das Kristallwassermolekül als Akzeptor auf.

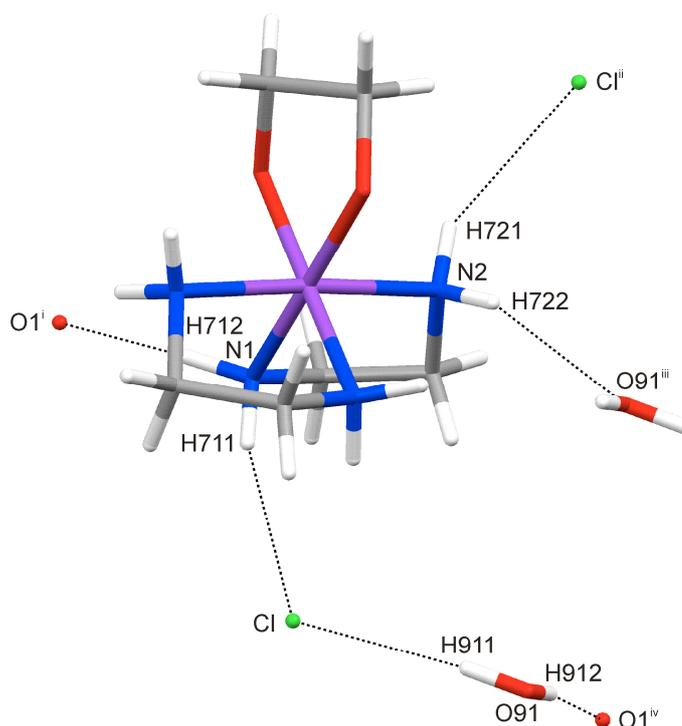


Abbildung 2.3: MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze gepunktete Linien) in **1**. Symmetrie-Operationen analog zu Tabelle 2.1.

Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.2 und 2.3. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
N1	H711	Cl	3.3835(12)	0.92	2.50	162.1
N1	H712	O1 ⁱ	2.9077(14)	0.92	2.02	162.7
N2	H721	Cl ⁱⁱ	3.5176(12)	0.92	2.69	150.4
N2	H722	O91 ⁱⁱⁱ	3.0512(17)	0.92	2.24	147.2
O91	H911	Cl	3.3181(13)	0.841(17)	2.507(18)	162.4(19)
O91	H912	O1 ^{iv}	2.6947(15)	0.847(17)	1.854(17)	171(2)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x, -y, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; ⁱⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z$; ^{iv} $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist zusätzlich zum Signal des freien Ethylenglycols ein weiteres, tieffeldverschobenes Signal zu sehen, was auf eine erfolgte Komplexierung hindeutet (siehe Abbildung 2.4 und Tabelle 2.3).

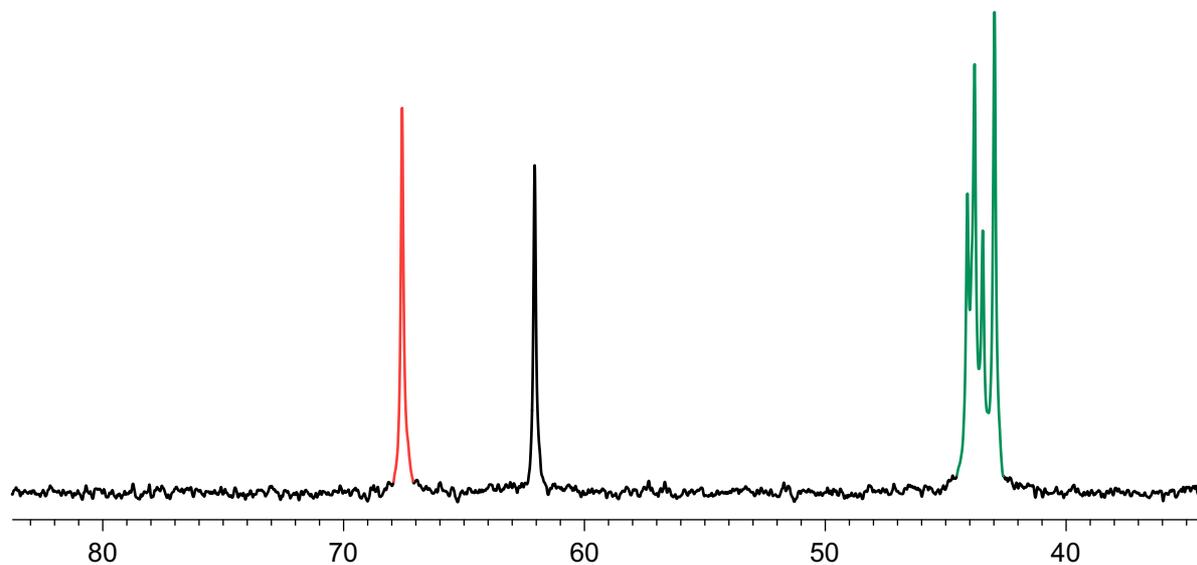


Abbildung 2.4: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit Ethylenglycol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2. Ethylenglycol komplexiert (rot), Ethylenglycol frei (schwarz), en-Bereich (grün).

2.1.1.1.2 [Co(en)₂(CptdH₋₂)]BPh₄ · 4 H₂O (**2**)

Aus der Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert [Co(en)₂(CptdH₋₂)]BPh₄ · 4 H₂O (**2**) nach Eindiffusion einer Natriumtetraphenylborat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **2** kristallisiert in der triklinen

Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.5 ist das Komplexkation dargestellt.

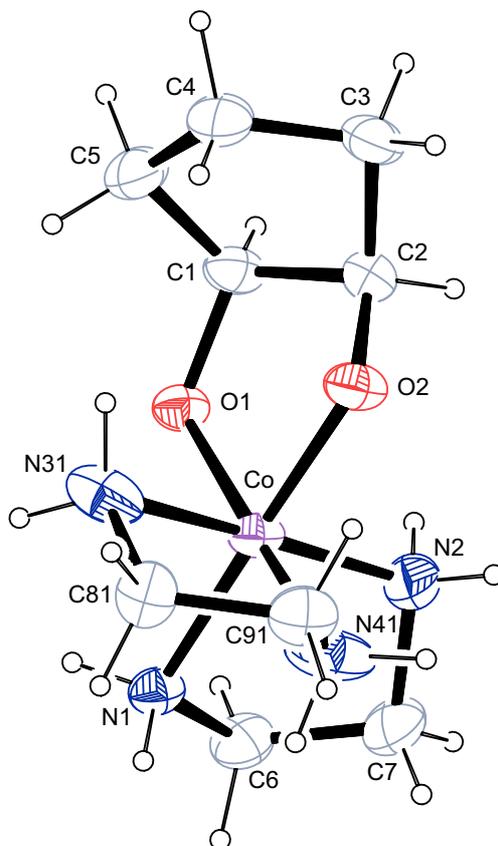


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CptdH}_{-2})]^+$ (Δ -Isomer) in **2**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es ist nur eine der beiden fehlgeordneten Lagen des einen en-Liganden abgebildet. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.8916(18), Co–O2 1.8707(19), Co–N1 1.987(2), Co–N2 1.961(2), Co–N31 1.954(2), Co–N41 1.962(3); O1–Co–O2 87.35(8), N1–Co–N2 85.21(9), N31–Co–N41 84.91(14). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 $-36.0(3)$. Faltungparameter^[26]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.330(2)$ Å, $\phi_2 = 114.1(3)^\circ$ (E_{C2}); C1–C2–C3–C4–C5 $Q_2 = 0.400(4)$ Å, $\phi_2 = 67.4(5)^\circ$ (C^3E).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Tetraphenylborat-Ion zum Ladungsausgleich und vier Wassermoleküle, von denen eines fehlgeordnet ist. Außerdem ist einer der beiden en-Liganden fehlgeordnet. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring sowie der Fünfring des *cis*-1,2-Cyclopentandiol-Liganden weisen eine Briefumschlag-Konformation auf.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.2 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt.

Tabelle 2.2: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **2**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.5 (O91A betrifft das fehlgeordnete Wassermolekül, N32 und N42 das fehlgeordnete en-Molekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
N1	H711	O1 ⁱ	3.062(2)	0.90	2.19	163.0
N2	H721	O94	2.791(6)	0.90	2.00	145.0
N2	H722	O93 ⁱⁱ	2.835(5)	0.90	2.00	152.8
N31	H312	O92 ⁱⁱⁱ	2.890(4)	0.92	2.02	156.2
N41	H412	O93 ⁱⁱ	3.100(5)	0.92	2.21	162.9
N41	H412	O91A ⁱⁱ	2.885(5)	0.92	2.38	114.3
N32	H322	O92 ⁱⁱⁱ	2.890(4)	0.92	1.99	166.4
N42	H422	O93 ⁱⁱ	3.100(5)	0.92	2.52	121.2

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, -y + 1, -z$; ⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x, y, z - 1$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt einen doppelten Signalsatz, wobei die Signale des komplexierten Liganden gegenüber dem des freien *cis*-1,2-Cyclopentandiols tieffeldverschoben sind. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.3 angegeben.

2.1.1.1.3 Weitere Dirole

Aus analogen Umsetzungen von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit weiteren Diolen werden ebenfalls neue Komplexverbindungen erhalten, die ¹³C-NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind.

Da das verwendete Edukt [Co(en)₂Cl₂]Cl als Racemat vorliegt, entstehen bei der Umsetzung mit nicht-chiralen Liganden Enantiomere, bei der Umsetzung mit chiralen Liganden Diastereomerenpaare. Lediglich Diastereomere können NMR-spektroskopisch unterschieden werden, da in diesem Fall die entsprechenden Kohlenstoffatome aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung teilweise andere chemische Verschiebungen verursachen. Die verschiedenen Signalsätze werden anhand ihrer ungleichen Signalintensitäten voneinander unterschieden.

Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die CIS-Werte der Kohlenstoffatome, die unmittelbar zur koordinierenden Diolato-Funktion benachbart sind. Im Fall von chiralen Liganden werden die beiden entstehenden Diastereomere mit a und b gekennzeichnet, wobei a das Isomer mit der größeren Intensität im ¹³C-NMR-Spektrum ist. Eine Ausnahme bildet hier das ebenfalls chirale (*R*)-Adrenalin, bei welchem lediglich ein Signalsatz zu beobachten ist.

Tabelle 2.3: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ umgesetzter Diole. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2	C3
Ethylenglycol	5.5	5.5	
1,2-Propandiol	6.7 (a), 7.2 (b)	6.9 (a, b)	
1,2-Pentandiol	7.8 (a), 7.0 (b)	7.5 (a), 6.2 (b)	
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	9.7	9.2	
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	8.2	7.2	
<i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol	8.6	7.1	
Brenzcatechin	15.0	15.0	
2,3-Naphthalindiol		15.1	15.1
(<i>R</i>)-Adrenalin	15.3	15.1	

Vergleicht man die CIS-Werte der aliphatischen und aromatischen Diole, fällt auf, dass sie sich innerhalb dieser beiden Gruppen jeweils sehr ähneln, der CIS für die aromatischen Diole jedoch circa doppelt so groß ist wie für die aliphatischen. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass die Umsetzung mit den aromatischen Diolen in allen drei Fällen vollständig abläuft und im Gegensatz zu den aliphatischen Diolen keine Edukt-Signale mehr im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen sind.

2.1.1.2 Umsetzung mit Glycerin

Glycerin besitzt als einfachster Vertreter eines Polyols drei Hydroxyfunktionen, welche chelatisierend an ein Metallzentrum binden können. Hat dieses wie im Falle von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ zwei freie Koordinationsstellen, ist dabei sowohl eine 1,2-Koordination unter Ausbildung eines Chelatfünfrings, als auch eine 1,3-Koordination unter Ausbildung eines Chelatsechsrings möglich (Nummerierung siehe Abbildung 2.1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Glycerin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 zeigt ausschließlich die Koordination über O1 und O2, womit die Ausbildung eines Chelatfünfrings bevorzugt wird. Auch hier werden durch die Koordination am chiralen Cobalt-Komplex zwei Diastereomere a und b gebildet, da das prochirale Glycerin die Möglichkeit besitzt, unter Ausbildung von Regioisomeren entweder über O1 und O2, oder über O2 und O3 zu koordinieren. Die CIS-Werte betragen für C1a/b 8.1/7.4 ppm und für C2a/b 7.0/5.8 ppm. Im Vergleich zu den Diolen liegen sie damit im üblichen Bereich. Die nicht-koordinierende Hydroxymethylgruppe an C3a/b erfährt lediglich eine Tieffeldverschiebung von 0.4 ppm.

2.1.1.3 Umsetzungen mit Methylglycosiden

Methylglycoside haben aufgrund ihrer Methylgruppe an O1 gegenüber ungeschützten Monosacchariden den Vorteil, dass sie nicht mehr reduzierend wirken. Außerdem liegen Glycosen in wässriger Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht aus Pyranosen und Furanosen (jeweils α - und β -Konformation) vor, wohingegen bei Methylglycosiden eine dieser Formen fixiert ist. Dadurch wird die Vielfalt an unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten eingeschränkt.

Bei den hier eingesetzten Methylpyranosiden Methyl- β -D-xylopyranosid, Methyl- β -D-glucopyranosid, Methyl- α -D-galactopyranosid und Methyl- α -L-rhamnopyranosid gibt es jeweils eine zweizählige Koordinationsmöglichkeit über O2 und O3 oder über O3 und O4. Bei Methyl- β -D-ribofuranosid dagegen kann eine Komplexierung nur über O2 und O3 erfolgen (siehe Abbildung 2.6).

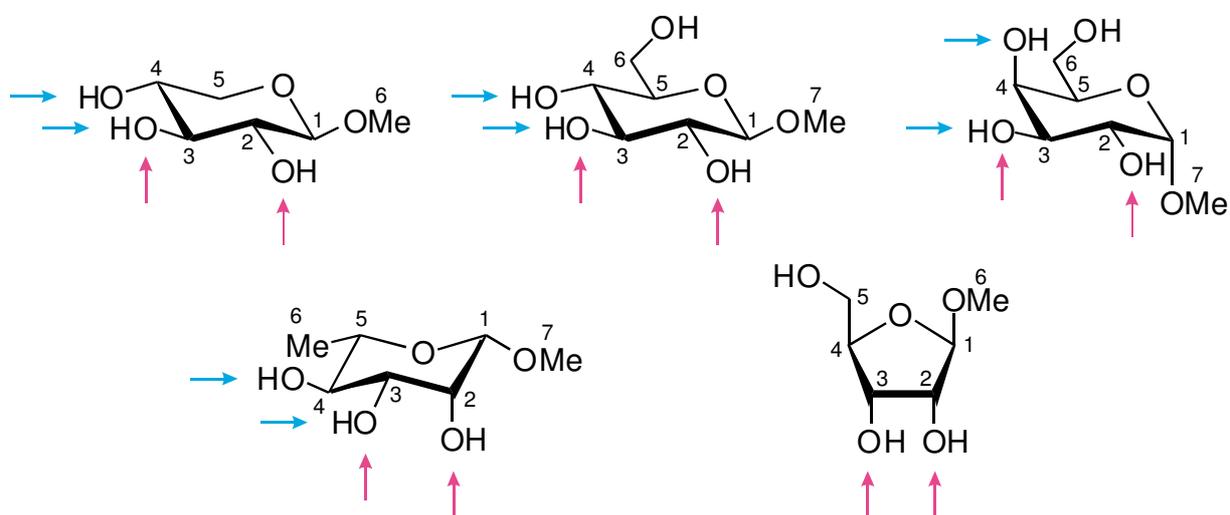


Abbildung 2.6: Mögliche Bindungsmuster der eingesetzten Methylglycoside. Oben (von links nach rechts): Methyl- β -D-xylopyranosid, Methyl- β -D-glucopyranosid, Methyl- α -D-galactopyranosid; unten (von links nach rechts): Methyl- α -L-rhamnopyranosid, Methyl- β -D-ribofuranosid.

2.1.1.3.1 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}_{2,3}\text{H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}_{3,4}\text{H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (3)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}_{2,3}\text{H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}_{3,4}\text{H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) nach Eindiffusion einer Natriumtetraphenylborat-Lösung in Form dunkelroter Stäbchen. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle, von denen eines 2,3- und eines 3,4-koordiniert vorliegt. Dabei nimmt das 2,3-koordinierte Komplexmolekül die Λ -Konfiguration ein, das 3,4-koordinierte die Δ -Konfiguration. Zusätzlich sind zwei

Tetraphenylborat-Ionen als Gegenionen sowie drei Wassermoleküle vorhanden. In Abbildung 2.7 sind die Komplexkationen dargestellt. Sie wurden dafür so angeordnet, dass ein direkter Vergleich beider Komplexe möglich ist. Die Anordnung im Kristall kann dem Zellplot im Anhang entnommen werden (Abbildung 6.3).

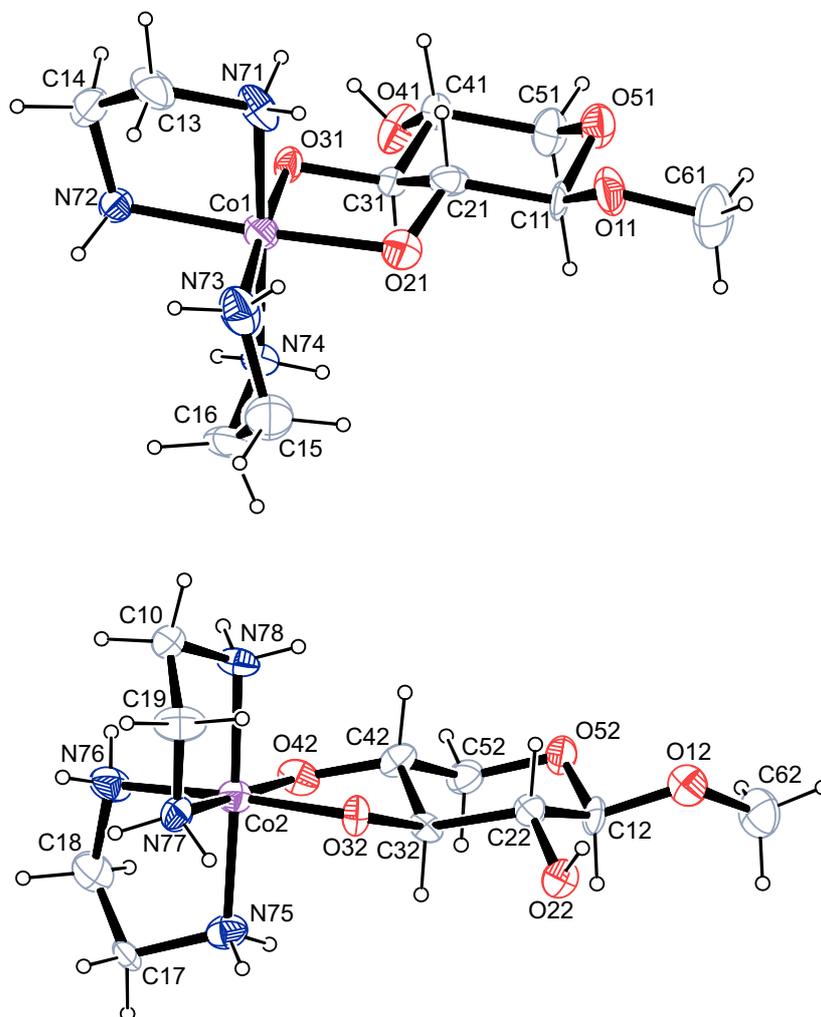


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung der Komplexkationen $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]^+$ (Λ -Isomer) und $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **3**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O21 1.8973(15), Co1–O31 1.9030(14), Co1–N71 1.9458(18), Co1–N72 1.9812(17), Co1–N73 1.9637(17), Co1–N74 1.9411(18), Co2–O32 1.8832(13), Co2–O42 1.9148(15), Co2–N75 1.9527(17), Co2–N76 1.9615(16), Co2–N77 1.9551(17), Co2–N78 1.9361(17); O21–Co1–O31 88.86(6), N71–Co1–N72 85.10(7), N73–Co1–N74 85.60(7), O32–Co2–O42 89.54(6), N75–Co2–N76 84.94(7), N77–Co2–N78 84.38(7). Torsionswinkel (in °): O21–C21–C31–O31 53.3(2), O32–C32–C42–O42 –52.3(2). Faltungsparameter^[26, 27]: Co1–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.427(2)$ Å, $\phi_2 = 265.21(18)^\circ$ ($^{C31}T_{C21}$); Co2–O32–C32–C42–O42 $Q_2 = 0.4275(19)$ Å, $\phi_2 = 94.01(18)^\circ$ ($^{C32}T_{C42}$); O51–C11–C21–C31–C41–C51 $Q = 0.568(2)$ Å, $\theta = 6.7(2)^\circ$, $\phi = 29.2(19)^\circ$ ($^{C41}C_{C11}$); O52–C12–C22–C32–C42–C52 $Q = 0.580(2)$ Å, $\theta = 5.8(2)^\circ$, $\phi = 264.2(19)^\circ$ ($^{C42}C_{C12}$).

Die beiden Cobaltatome bilden jeweils das Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders. Die Chelatfünfringe, die die Cobaltatome mit den koordinierenden Diolato-Funktionen bilden, weisen eine Twist-Konformation auf, die beiden Sechsringe der Glycosid-Liganden liegen in der Sessel-Konformation vor.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.4 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt. Die nicht-koordinierenden Hydroxyfunktionen an C41 und C22 bilden beide jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem koordinierenden Sauerstoffatom des jeweiligen anderen Komplexmoleküls aus. Die Kristallwassermoleküle treten alle als Akzeptoren für die Aminofunktionen der en-Hilfsliganden auf.

Tabelle 2.4: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.7. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O22	H822	O31 ⁱ	2.574(2)	0.85	1.72	178.9
N78	H782	O92	3.174(3)	0.90	2.29	168.0
N78	H781	O91	2.893(2)	0.90	2.10	145.9
O41	H841	O32 ⁱⁱ	2.576(2)	0.84	1.79	155.6
N71	H711	O92 ⁱⁱⁱ	3.049(2)	0.90	2.20	157.1
N71	H712	O91 ⁱⁱⁱ	3.076(2)	0.90	2.20	165.8
N72	H721	O12 ⁱⁱ	3.194(2)	0.90	2.47	137.2
N73	H731	O93 ⁱⁱⁱ	3.120(3)	0.90	2.45	131.5

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱ $-x, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind fünf Signalsätze zu sehen, von denen einer freiem Methyl-β-D-xylopyranosid zugeordnet wird. Die restlichen vier Signalsätze zeigen unterschiedliche Intensitäten. Sie entstehen aus den Regioisomeren einer 2,3- und einer 3,4-Koordination, welche jeweils noch Δ- und Λ-konfiguriert vorliegen, da der Precursor [Co(en)₂Cl₂]Cl ein Racemat ist. Die Signale können den einzelnen Isomeren nicht zugeordnet werden, da aufgrund starker Signalüberlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum keine genaue Untersuchung mittels 2D-NMR-Spektroskopie möglich ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten im Bereich zwischen 76 und 85 ppm im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschobene Signale der Kohlenstoffatome C2, C3 und C4 auf, welche mit CIS-Werten von circa 7–9 ppm im typischen Bereich für eine Diolato-Koordination liegen

(vgl. Kapitel 2.1.1.1). Die anderen Kohlenstoffatome C1, C5 und C6 werden lediglich mit Werten unter 1.5 ppm ins tiefe Feld verschoben.

2.1.1.3.2 Weitere Methylglycoside

Aus analogen Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit weiteren Methylglycosiden werden ebenfalls neue Komplexverbindungen erhalten, die ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind.

Methyl- β -D-glucopyranosid trägt als höheres Homologes des Methyl- β -D-xylopyranosids zusätzlich eine Hydroxymethylgruppe an C5, hat ansonsten aber die gleichen Bindungsstellen mit den drei äquatorialen Hydroxygruppen an C2, C3 und C4. Entsprechend sind im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fünf Signalsätze zu sehen, einer für das freie Methyl- β -D-glucopyranosid und vier für die jeweils Δ - und Λ -konfigurierten 2,3- und 3,4-koordinierten Komplexe. In Methyl- α -D-galactopyranosid befinden sich im Unterschied zu Methyl- β -D-glucopyranosid sowohl die Hydroxygruppe an C4 als auch die Methoxygruppe an C1 in axialer Stellung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind nur drei Signalsätze zu sehen, von denen einer dem freien Methyl- α -D-galactopyranosid zuzuordnen ist. Von den beiden anderen Signalsätzen hat einer eine doppelt so hohe Intensität wie der andere. Da auch hier keine Aufklärung mittels 2D-NMR-Spektroskopie erfolgen kann, ist eine genaue Aussage bezüglich der Zuordnung zu zweien der vier denkbaren Isomere nicht möglich. Methyl- α -L-rhamnopyranosid trägt eine Methylgruppe an C5. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt hier ebenfalls vier neue Signalsätze unterschiedlicher Intensität und zusätzlich einen für den freien Liganden. Bei allen eingesetzten Methylglycosiden liegt der Bereich für die CIS-Werte im charakteristischen Bereich für Diolato-Liganden von ca. 7 bis 9 ppm.

Im Fall von Methyl- β -D-ribofuranosid sind im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Signale des freien Liganden mehr zu sehen (siehe Abbildung 2.8). Es sind zwei Komplexspezies zu beobachten, wobei das Hauptisomer circa die eineinhalbfache Intensität des Nebenisomers aufweist. Die entsprechenden Signale liegen jeweils nahe beieinander. Da nur eine 2,3-Koordination in Frage kommt, handelt es sich bei den beiden Spezies um zwei Diastereomere mit Δ - und Λ -Konfiguration, welche aber nicht zugeordnet werden können. Die zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome erfahren einen CIS von etwa 14 bis 15 ppm, welcher doppelt so groß ist wie bei den Methylpyranosiden.

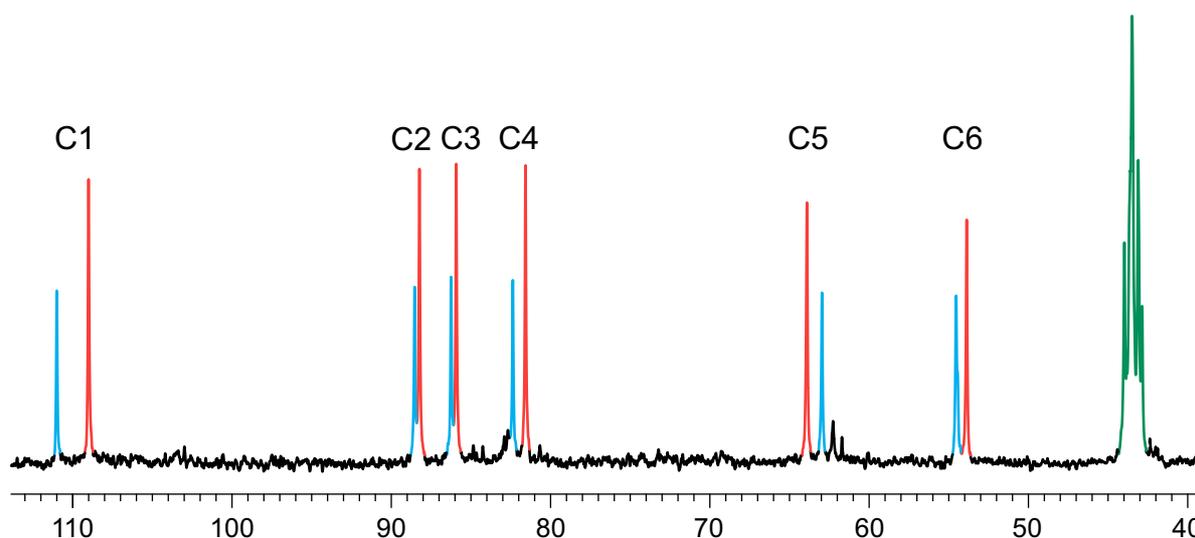


Abbildung 2.8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2. Hauptisomer (rot), Nebenisomer (blau), en-Bereich (grün).

2.1.1.4 Umsetzungen mit Aminoalkoholen

Aminoalkohole können über das freie Elektronenpaar an der Aminogruppe und eine deprotonierte Alkohol-Funktion chelatisierend an ein Metallzentrum binden.

Aus den Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Ethanolamin beziehungsweise 2-Amino-2-methyl-1-propanol (siehe Abbildung 2.1) und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1 werden neue Komplexverbindungen hergestellt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen ist jeweils ein Signalsatz des freien und einer des komplexierten Liganden zu sehen. Im Fall von Ethanolamin ist C1 2.5 und C2 5.0 ppm tieffeldverschoben, die CIS-Werte für 2-Amino-2-methyl-1-propanol sind mit 5.2 ppm für C1 und 10.3 ppm für C2 etwa doppelt so groß, was den Einfluss des restlichen Moleküls verdeutlicht. Auffällig sind zudem in beiden Fällen die doppelt so großen CIS-Werte für die Kohlenstoffatome an der Aminogruppe im Vergleich zu denen an der Alkohol-Funktion.

2.1.1.5 Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren

α -Hydroxycarbonsäuren werden leicht an ihrer aciden Carboxyl- sowie der Hydroxyfunktion in α -Stellung deprotoniert und können somit unter Ausbildung eines Chelatfünfringes an ein Zentralatom koordinieren.

2.1.1.5.1 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-LacH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit *rac*-Milchsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-LacH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4) nach Überschichten mit

einem Aceton/Ethanol-Gemisch in Form dunkelroter Plättchen. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.9 zeigt das Komplexkation.

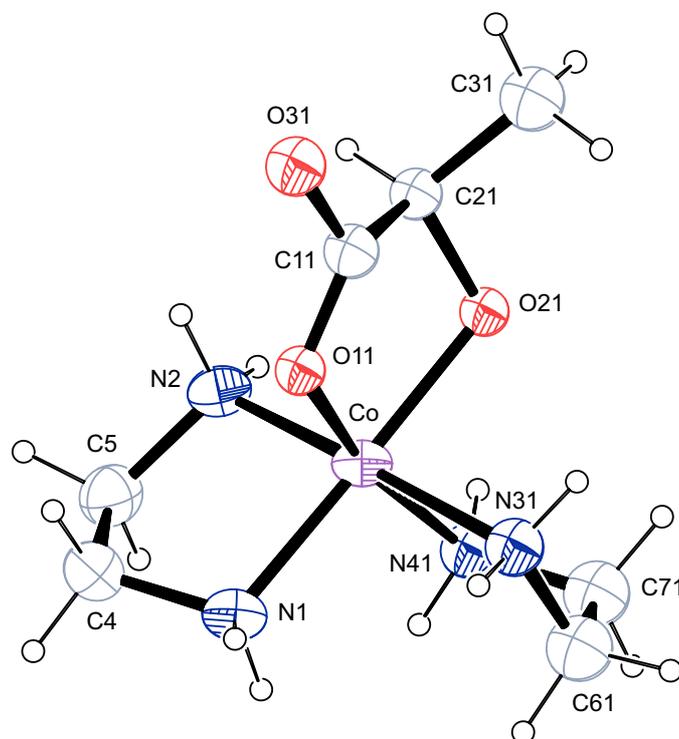


Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-LacH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **4**. Abgebildet wird nur die Hauptform der fehlgeordneten Milchsäure (D-Milchsäure) sowie nur eine der beiden fehlgeordneten Lagen des einen en-Liganden. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O11 1.875(5), Co–O21 1.921(5), Co–N1 1.962(2), Co–N2 1.954(2), Co–N31 2.031(7), Co–N41 2.006(7), Co–O12 1.967(6), Co–O22 1.838(6), Co–N32 1.875(7), Co–N42 1.891(8); O11–Co–O21 85.66(18), N1–Co–N2 85.41(9), N31–Co–N41 81.9(3), O12–Co–O22 86.9(3), N32–Co–N42 91.5(3). Torsionswinkel (in °): O11–C11–C21–O21 $-38.6(7)$, O12–C12–C22–O22 $28.9(10)$. Faltungsparameter^[26]: Co–O11–C11–C21–O21 $Q_2 = 2.154(5)$ Å, $\phi_2 = 326.64(14)^\circ$ (E_{O21}); Co–O12–C12–C22–O22 $Q_2 = 2.004(7)$ Å, $\phi_2 = 148.2(2)^\circ$ ($O22E$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Chlorid-Ion zum Ladungsausgleich und drei Wassermoleküle. Die koordinierende Milchsäure ist fehlgeordnet, liegt aber zu 61 % in der D-Form vor. Außerdem ist einer der beiden en-Liganden fehlgeordnet. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring liegt in der Briefumschlag-Konformation vor.

Die Stickstoffatome der Aminogruppen sind Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Chlorid-Ion, einem Wassermolekül, sowie dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe als Akzeptoren. Desweiteren gibt es Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kristallwassermolekülen untereinander, sowie zwischen O92 und dem Sauerstoffatom der

Carbonylgruppe, außerdem von O93 zum Chlorid-Ion und einem der koordinierenden Sauerstoffatome.

Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Tabelle 2.5: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **4**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.9 (O12 und O22 betreffen die L-Milchsäure, N32 und N42 das fehlgeordnete en-Molekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
N1	H711	Cl	3.307(2)	0.92	2.42	161.2
N1	H712	O32 ⁱ	2.860(6)	0.92	2.01	153.2
N1	H712	O31 ⁱ	2.923(5)	0.92	2.03	164.7
N2	H721	Cl ⁱ	3.284(2)	0.92	2.41	159.4
N2	H722	Cl ⁱⁱ	3.308(2)	0.92	2.44	157.4
N31	H731	O91	2.959(8)	0.92	2.10	155.5
N31	H732	Cl	3.441(8)	0.92	2.57	158.1
N32	H733	O91	3.009(8)	0.92	2.17	150.7
N32	H734	Cl	3.305(7)	0.92	2.42	162.7
O91	H911	O92 ⁱⁱⁱ	2.841(4)	1.16(2)	1.78(3)	149(4)
O91	H912	O93 ⁱⁱⁱ	2.893(4)	1.17(2)	1.78(3)	156(4)
O92	H921	O32 ⁱ	2.756(6)	1.16(2)	1.60(2)	173(4)
O92	H921	O31 ⁱ	2.925(5)	1.16(2)	1.80(3)	161(3)
O92	H922	O93 ^{iv}	2.880(4)	1.16(2)	1.72(2)	174(3)
O93	H931	Cl	3.145(3)	1.16(2)	2.01(2)	164(4)
O93	H932	O22 ^v	2.599(6)	1.16(2)	1.51(3)	154(4)
O93	H932	O21 ^v	2.668(5)	1.16(2)	1.53(2)	165(4)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$;
^{iv} $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; ^v $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind zusätzlich zum Signalsatz der freien Milchsäure zwei weitere Signalsätze zu sehen, welche den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome von Hauptisomer a und Nebenisomer b liegen dabei jeweils nah beieinander. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.6 angegeben.

2.1.1.5.2 Weitere α -Hydroxycarbonsäuren

Aus analogen Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit anderen α -Hydroxycarbonsäuren und Natriumhydroxid wurden weitere neue Komplexverbindungen erhalten und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Tabelle 2.6 gibt einen Überblick über die CIS-Werte der Kohlenstoffatome der Carboxylgruppe und der benachbarten α -Kohlenstoffatome an der Hydroxyfunktion. Im Fall der Bildung von Diastereomeren werden diese mit a und b gekennzeichnet, wobei a das Isomer mit der größeren Intensität im ^{13}C -NMR-Spektrum ist.

Tabelle 2.6: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ umgesetzter α -Hydroxycarbonsäuren. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
Glycolsäure	13.8	7.2
<i>rac</i> -Milchsäure	11.4 (a), 11.0 (b)	4.0 (a), 4.6 (b)
D-Mandelsäure	11.5 (a), 11.0 (b)	5.3 (a), 4.5 (b)
α -Hydroxy-cyclobutancarbonsäure	13.9	4.5
α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure	12.0	2.8
α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure	11.3	2.8

Die CIS-Werte an den Carboxylgruppen liegen in einem engeren Bereich als die der α -Kohlenstoffatome. Letztere werden stärker vom weiteren Rest des Moleküls beeinflusst.

2.1.1.5.3 Galactarsäure

Galactarsäure ist eine Zuckersäure, welche aus Galactose durch Oxidation der Aldehydgruppe an C1 und der endständigen, primären Alkoholgruppe an C6 gewonnen wird. Aufgrund ihrer Symmetrie zeigt sie nur drei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Galactarsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:1:4 wird ein Zweikernkomplex erhalten, in welchem die beiden Cobaltatome jeweils über die Carboxyl- und die dazu benachbarte Hydroxyfunktion chelatisiert werden. Die Bildung eines Einkernkomplexes über nur eine α -Hydroxycarbonsäure-Funktion wird ausgeschlossen, da im ^{13}C -NMR-Spektrum keine sechs verschiedenen, sondern weiterhin nur drei Signale zu sehen sind, welche tieffeldverschoben sind. Die CIS-Werte betragen 12.2 ppm für die Kohlenstoffatome C1 und C6 sowie 6.0 ppm für C2 und C5. Die Kohlenstoffatome C3 und C4 an den freien Hydroxygruppen erfahren nur eine geringe Tieffeldverschiebung von 0.6 ppm (Nummerierung siehe Abbildung 2.1).

2.1.2 Komplexe mit dem Co(bpy)₂-Fragment

Als Edukt für die Umsetzungen wird *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O dargestellt, welches als gelb-oranges Pulver vorliegt.^[28] Wird dieses in Wasser suspendiert und erhitzt, werden nach einem Tag bei Raumtemperatur lange orange-gelbe Nadeln der Zusammensetzung *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (**5**) erhalten. **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.10 zeigt die Molekülstruktur.

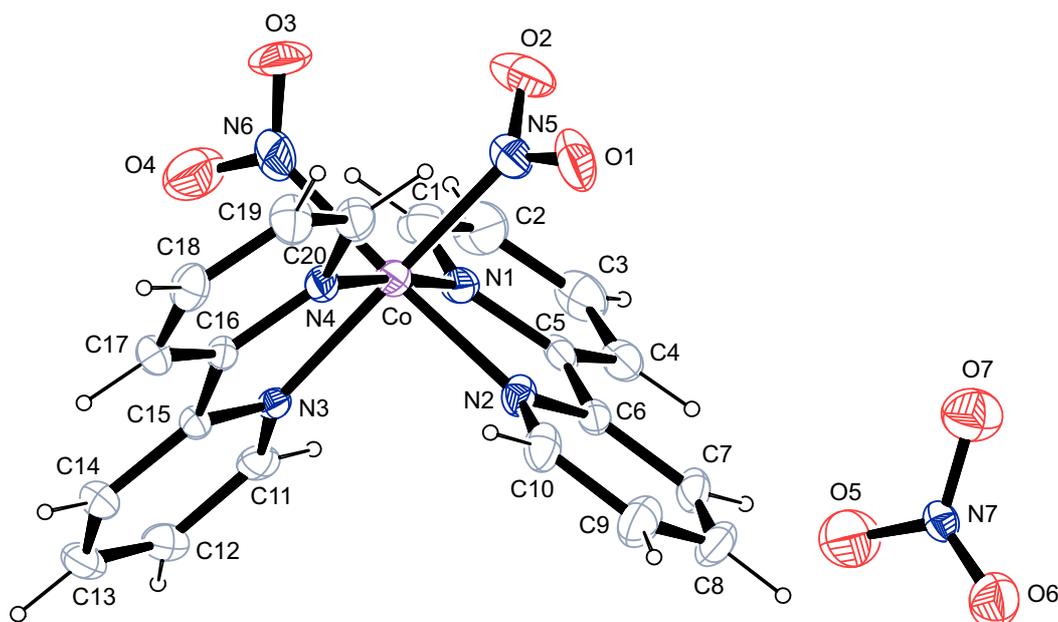


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung des Komplexes *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (Λ -Isomer) in **5**. Die Kristallwassermoleküle sind nicht abgebildet. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–N1 1.934(3), Co–N2 1.951(3), Co–N3 1.965(3), Co–N4 1.950(3), Co–N5 1.922(4), Co–N6 1.933(4); N1–Co–N2 82.41(13), N3–Co–N4 82.15(12), N5–Co–N6 88.85(16).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Nitrat-Ion als Gegenion und zwei Moleküle Kristallwasser. Das Cobaltatom ist von je zwei Stickstoffatomen der beiden 2,2'-Bipyridin-Liganden sowie von zwei Stickstoffatomen der beiden Nitrito-Liganden koordiniert. Dabei bildet es das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Die Co–N-Bindungsabstände zu den Nitrito-Liganden sind kürzer als die zu den 2,2'-Bipyridin-Liganden.

In Abbildung 2.11 sind die Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

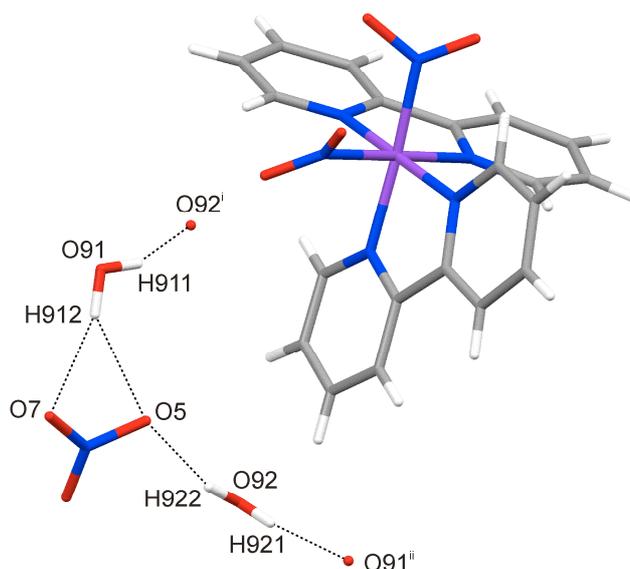


Abbildung 2.11: MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze gepunktete Linien) in **5**. Symmetrie-Operationen analog zu Tabelle 2.7.

Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

Tabelle 2.7: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **5**. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.10 und 2.11. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · A	D–H	H · · A	D–H · · A
O91	H911	O92 ⁱ	2.783(4)	0.86(2)	1.99(3)	155(5)
O91	H912	O7	3.032(4)	0.86(2)	2.21(3)	158(4)
O91	H912	O5	3.066(4)	0.86(2)	2.32(3)	145(4)
O92	H921	O91 ⁱⁱ	2.789(4)	0.86(2)	1.94(2)	173(4)
O92	H922	O5	2.819(4)	0.85(2)	1.99(3)	162(5)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + 1, -y + 1, -z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt fünf Signalgruppen mit je zwei nahe beieinander liegenden Signalen für die insgesamt 20 Kohlenstoffatome der Verbindung.

2.1.2.1 Umsetzungen mit Diolen

2.1.2.1.1 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ChxdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ bpy} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ChxdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ bpy} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluorophosphat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.12 zeigt das Komplexkation.

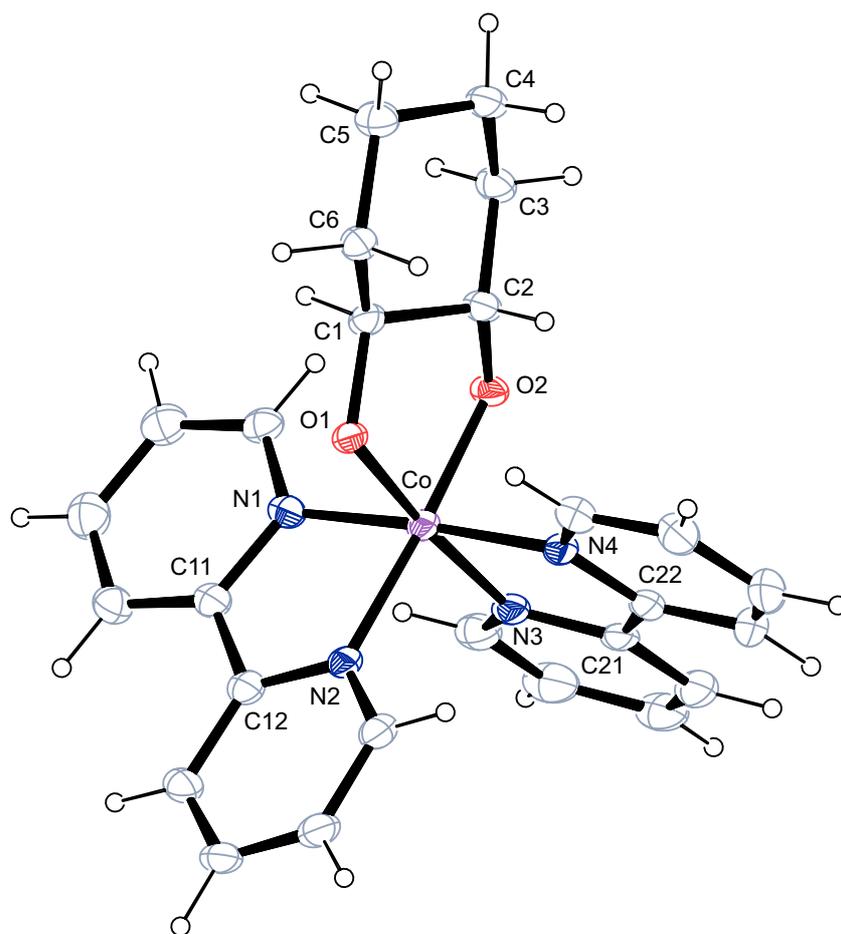


Abbildung 2.12: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ChxdH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **6**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.8838(14), Co–O2 1.8767(16), Co–N1 1.9383(18), Co–N2 1.9515(18), Co–N3 1.9454(18), Co–N4 1.9406(19); O1–Co–O2 89.30(6), N1–Co–N2 82.91(8), N3–Co–N4 82.76(8). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 47.4(2). Faltungsparemeter^[26, 27]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.391(2)$ Å, $\phi_2 = 278.7(2)^\circ$ (${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{C}1}$); C1–C2–C3–C4–C5–C6 $Q = 0.575(2)$ Å, $\theta = 7.3(2)^\circ$, $\phi = 37.8(19)^\circ$ (${}^{\text{C}1}\text{C}_{\text{C}4}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Hexafluoridphosphat-Ion zum Ladungsausgleich und drei Wassermoleküle, sowie ein halbes Molekül 2,2'-Bipyridin. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Sechsring des *trans*-1,2-Cyclohexandiol-Liganden weist eine Sessel-Konformation auf, der Chelatfünfring am Cobaltatom liegt in einer Twist-Konformation vor.

Zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den drei Kristallwassermolekülen bilden zwei von ihnen Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen der Diolato-Funktion aus, außerdem O92 zu einem der Fluoratome des Gegenions. Tabelle 2.8 gibt einen Überblick über die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 2.8: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **6**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
O91	H911	O1 ⁱ	2.746(2)	0.790(13)	1.960(14)	173(2)
O91	H912	O1 ⁱⁱ	2.930(2)	0.783(13)	2.152(14)	172(3)
O92	H921	F6	2.947(2)	0.798(13)	2.181(17)	161(3)
O92	H922	O91	2.716(2)	0.793(13)	1.930(14)	172(3)
O93	H931	O2 ⁱⁱⁱ	2.783(3)	0.809(13)	1.977(14)	174(2)
O93	H932	O92 ^{iv}	2.874(3)	0.803(13)	2.088(15)	166(2)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + 1, y - 1, z$; ⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ^{iv} $-x + 1, -y, -z + 1$.

In der Kristallstruktur ist eine Stapelung der Bipyridin-Einheiten zu erkennen, wobei die komplexierten und die freien Bipyridin-Moleküle abwechselnd etwas versetzt übereinander liegen. Ein Ausschnitt dieser Anordnung ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Der Abstand der Ringebenen liegt mit knapp 3.5 Å im typischen Bereich für π - π -Wechselwirkungen.

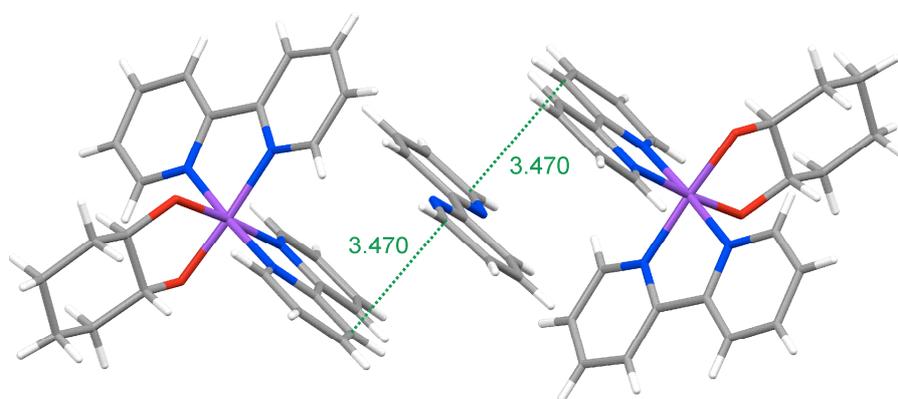


Abbildung 2.13: MERCURY-Darstellung der π - π -Wechselwirkungen (grüne gepunktete Linien) in **6** (Angaben in Å).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt einen doppelten Signalsatz, wobei die Signale des komplexierten Liganden gegenüber dem des freien *trans*-1,2-Cyclohexandiols tieffeldverschoben sind. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.9 angegeben.

2.1.2.1.2 Weitere Diole

Aus analogen Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit weiteren Diolen werden ebenfalls neue Komplexverbindungen erhalten, die ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind. Bei allen untersuchten Diolen bildet sich trotz der Möglichkeit zur Ausbildung von Diastereomeren nur ein im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachtendes Komplexisomer. In allen Fällen ist zusätzlich ein Signalsatz des freien Diols zu sehen.

Tabelle 2.9 gibt einen Überblick über die CIS-Werte der Kohlenstoffatome, die unmittelbar zur koordinierenden Diolato-Funktion benachbart sind.

Tabelle 2.9: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ umgesetzter Diole. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2	C3
Ethylenglycol	5.9	5.9	
1,2-Propandiol	8.1	6.9	
1,2-Pentandiol	7.9	7.6	
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	8.1	8.1	
<i>trans</i> -1,2-Cycloheptandiol	6.9	6.9	
<i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol	9.7	8.9	
Anhydroerythrit		13.4	12.5

Die CIS-Werte liegen alle im einstelligen Bereich, lediglich die Kohlenstoffatome des Anhydroerythrits, welches ein Ringsauerstoffatom besitzt, erfahren eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung.

2.1.2.2 Umsetzungen mit Polyolen

2.1.2.2.1 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (7)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Glycerin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (7) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Plättchen. **7** kristallisiert in

der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.14 zeigt das Komplexkation.

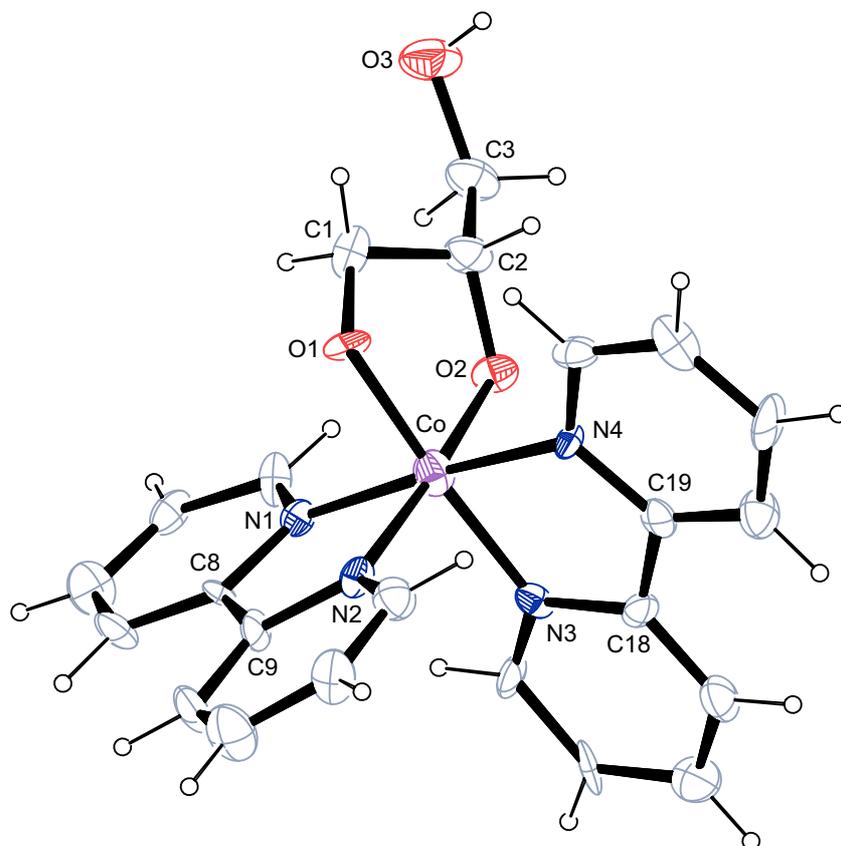


Abbildung 2.14: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **7**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.854(4), Co–O2 1.870(4), Co–N1 1.920(4), Co–N2 1.952(5), Co–N3 1.918(5), Co–N4 1.925(5); O1–Co–O2 88.90(16), N1–Co–N2 82.2(2), N3–Co–N4 82.5(2). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 45.1(5). Faltungsparameter^[26]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.363(5)$ Å, $\phi_2 = 271.5(5)^\circ$ (${}^{C2}T_{C1}$).

Auch hier wird die 1,2-Koordination unter Bildung eines Chelatfünfringes gegenüber der 1,3-Koordination unter Bildung eines Chelatsechsrings bevorzugt (vergleiche Kapitel 2.1.1.2).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Hexafluoridphosphat-Ion zum Ladungsausgleich und zwei Moleküle Kristallwasser. Das Cobaltatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring am Cobaltatom weist eine Twist-Konformation auf.

Die freie Hydroxygruppe an C3 bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kristallwasser aus, welches selbst eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem zweiten Kristallwassermolekül ausbildet. Beide Wassermoleküle bilden je eine Wasserstoffbrückenbindung zu den koordinierenden Sauerstoffatomen der Diolato-Einheit,

außerdem O92 zu zwei der Fluoratome des Gegenions aus. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.10 aufgeführt.

Tabelle 2.10: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O3	H83	O91 ⁱ	2.732(5)	0.84	1.90	169.4
O91	H911	O1	2.695(5)	0.81(2)	1.90(2)	165(5)
O91	H912	O92 ⁱⁱ	2.833(5)	0.81(2)	2.02(2)	176(4)
O92	H921	F6 ⁱⁱⁱ	3.038(4)	0.80(2)	2.33(3)	148(5)
O92	H921	F4 ⁱⁱⁱ	3.165(4)	0.80(2)	2.48(3)	144(4)
O92	H922	O2 ^{iv}	2.727(5)	0.81(2)	1.95(3)	160(5)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱ $-x, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, -z + 1$; ^{iv} $-x + 1, -y, -z + 1$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Glycerins drei neue Signale zu beobachten, welche durch die Koordination ans Cobaltatom und die dadurch aufgehobene Symmetrie entstehen (siehe Abbildung 2.15). Signale des Regioisomers (vergleiche Kapitel 2.1.1.2) sind nicht erkennbar. Die CIS-Werte betragen 8.3 ppm für C1 und 7.4 ppm für C2. Das C3-Atom an der nicht-kordinierenden Hydroxyfunktion erfährt mit -0.3 ppm eine Verschiebung ins hohe Feld.

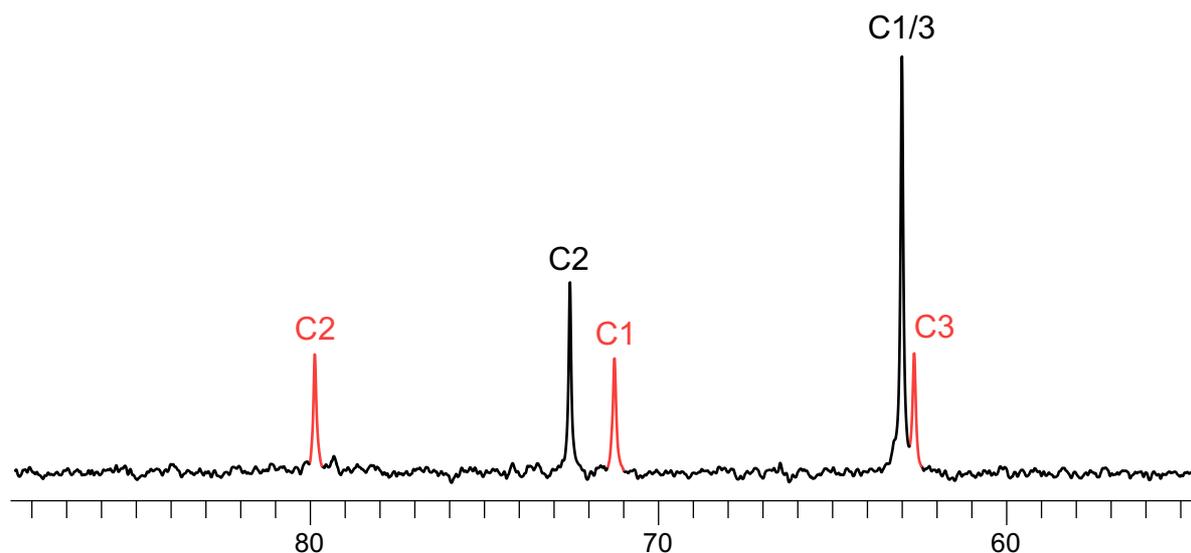


Abbildung 2.15: Aliphatischer Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums der Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit Glycerin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2. Glycerin komplexiert (rot), Glycerin frei (schwarz).

2.1.2.2.2 Weitere Polyole

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Pentaerythrit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 zeigt zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Edukts drei neue Signale einer komplexierten Spezies. Die Symmetrie wird erniedrigt, da zwei der vier äquivalenten Hydroxygruppen an das Cobaltatom komplexieren (siehe Abbildung 2.1). Dabei wird ein Chelatsechsring ausgebildet. Der CIS-Wert der Kohlenstoffatome C2 und C3 an den koordinierenden Hydroxygruppen beträgt 2.8 ppm, die Tieffeldverschiebung der Kohlenstoffatome C4 und C5 an den freien Hydroxygruppen 0.7 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom C1 wird um 1.5 ppm ins tiefe Feld verschoben.

Zuckeralkohole entstehen aus der Reduktion der Aldehydgruppe am C1 von Kohlenhydraten. Da sie süß schmecken, werden einige wie zum Beispiel Xylit und Sorbit als Zuckeraustauschstoffe in diätetischen Lebensmitteln eingesetzt. Weil sie den Blutzuckerspiegel nicht erhöhen und kein Insulin benötigen, um abgebaut zu werden, sind sie für Diabetiker geeignet.^[29] Aufgrund ihrer Flexibilität und vieler Hydroxygruppen sind Zuckeralkohole in der Lage, als Chelatliganden viele verschiedene Bindungsmuster auszubilden.

Erythrit kann unter der Annahme, dass eine Diolato-Funktion an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen unter Bildung eines Chelatfünfringes koordiniert, entweder über O1/O2, über O2/O3 oder über O3/O4 an ein Metallzentrum binden (siehe Abbildung 2.1). Die erste und die letzte Möglichkeit sind äquivalent, allerdings entstehen dabei Diastereomere. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Erythrit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind außer den beiden Signalen des freien Erythrits zwei neue Signalsätze zu je vier Signalen zu detektieren, die aufgrund ihrer Verschiebungsmuster nur mit einer Koordination über eine endständige und eine benachbarte Hydroxygruppe (Hauptisomer a) und einer Koordination über die beiden mittleren Hydroxygruppen an C2 und C3 (Nebenisomer b) erklärt werden können. Das Hauptisomer besitzt dabei eine circa doppelt so große Intensität. Die CIS-Werte liegen für die beiden an der Koordination beteiligten Kohlenstoffatome bei 5.7 und 7.4 ppm (Fall a), beziehungsweise bei 12.2 und 6.8 ppm (Fall b). Die Kohlenstoffatome an den freien Hydroxygruppen werden lediglich mit Werten zwischen 1.1 und 2.1 ppm ins Tieffeld verschoben.

D-Sorbit, der Zuckeralkohol der D-Glucose, hat ebenfalls viele zweizählige Koordinationsmöglichkeiten (vergleiche Abbildung 2.1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Sorbit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 zeigt außer den Signalen des freien Zuckeralkohols nur ein Komplexisomer. Da die Kohlenstoffatome der beiden endständigen CH_2 -Gruppen (C1 und C6) leicht ins Hochfeld verschoben sind, kommt hier nur eine Koordination über zwei der anderen Hydroxygruppen in Frage, also über O2/O3, O3/O4 oder O4/O5. Wahrscheinlicher sind die beiden erstgenannten Möglichkeiten, da hier die beiden Hydroxygruppen in *threo*-Anordnung zueinander vorliegen. Die vier Edukt-Signale für C2, C3, C4 und C5 liegen bei 73.5, 70.3,

71.8 und 71.7 ppm, die vier Komplex-Signale bei 79.3, 79.0, 74.2 und 71.3 ppm. Damit liegen die CIS-Werte im typischen Bereich einer Diolato-Koordination.

Inosite sind 1,2,3,4,5,6-Cyclohexanhexaole und gehören zur Gruppe der Cyclite (Cycloalkane mit mindestens drei Hydroxygruppen an Ringkohlenstoffatomen). Es gibt neun isomere Inosite, die durch verschiedene Präfixe unterschieden werden.^[30] Mit diversen Metallen sind bereits viele Inosit-Komplexverbindungen bekannt.^[31]

scyllo-Inosit trägt alle sechs Hydroxygruppen in äquatorialer Position (siehe Abbildung 2.1). Aufgrund dieser Symmetrie gibt es im ¹³C-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal für alle Kohlenstoffatome, welches bei 72.9 ppm liegt. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit *scyllo*-Inosit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind zusätzlich zu diesem Signal des freien *scyllo*-Inosits drei neue, tieffeldverschobene Signale zu sehen. Diese lassen sich einer Komplexverbindung zuordnen, in welcher das *scyllo*-Inosit über zwei seiner Hydroxygruppen ans Cobaltatom bindet. Der CIS-Wert für die beiden unmittelbar zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome C1 und C2 beträgt 8.0 ppm, die Tieffeldverschiebung für C3 und C6 1.9 ppm und für C4 und C5 0.4 ppm. Die Tieffeldverschiebung nimmt somit wie erwartet mit zunehmendem Abstand zum Zentralatom deutlich ab.

2.1.2.2.3 **[{Co(bpy)₂}₂(D-Arab2,3,4,5H-4)](PF₆)₂ · 8 H₂O (8)**

Aus der Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit D-Arabit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:1:4 kristallisiert [{Co(bpy)₂}₂(D-Arab2,3,4,5H-4)](PF₆)₂ · 8 H₂O (**8**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluorophosphat-Lösung in Form dunkelroter Stäbchen. **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* 1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Abbildung 2.16 zeigt das Komplexkation.

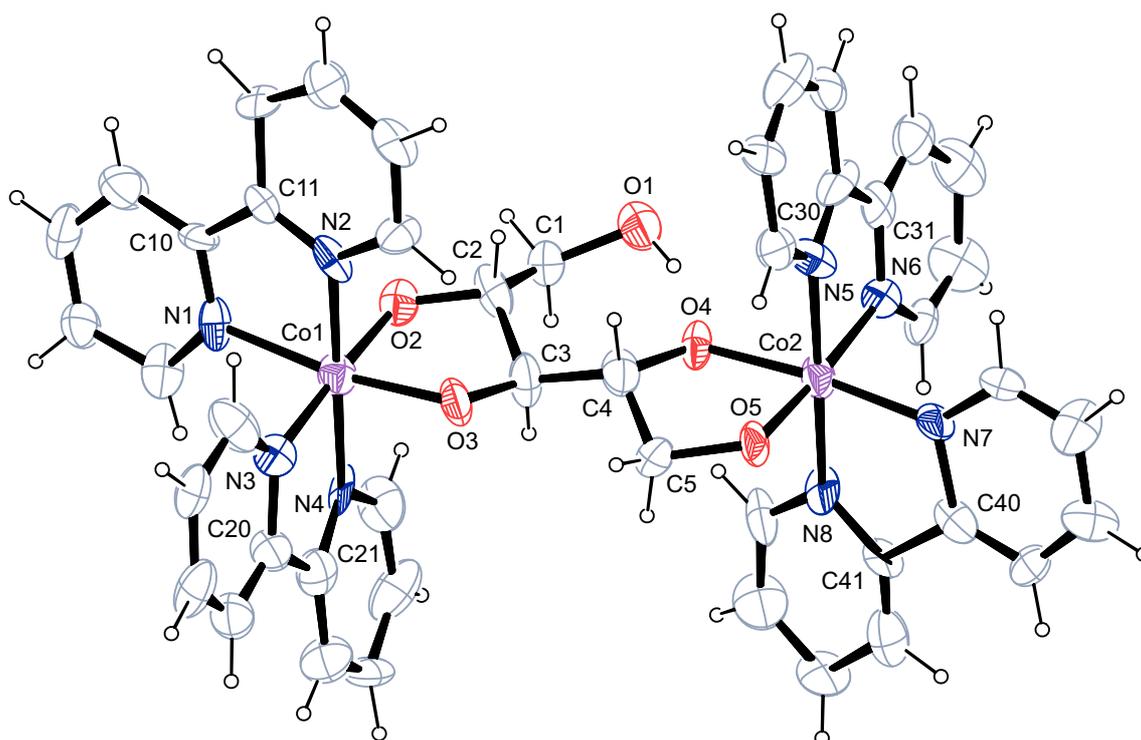


Abbildung 2.16: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{D-Arab}_{2,3,4,5}\text{HL}_4)]^{2+}$ in **8**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O2 1.883(10), Co1–O3 1.842(10), Co1–N1 1.965(11), Co1–N2 1.936(12), Co1–N3 1.934(13), Co1–N4 1.902(11), Co2–O4 1.872(9), Co2–O5 1.875(9), Co2–N5 1.963(13), Co2–N6 1.964(12), Co2–N7 1.901(11), Co2–N8 1.905(12); O2–Co1–O3 88.0(4), N1–Co1–N2 81.3(5), N3–Co1–N4 81.8(5), O4–Co2–O5 86.5(4), N5–Co2–N6 84.3(5), N7–Co2–N8 84.5(5). Torsionswinkel (in °): O2–C2–C3–O3 –46.9(17), O4–C4–C5–O5 39.5(17). Faltungparameter^[26]: Co1–O2–C2–C3–O3 $Q_2 = 0.382(15)$ Å, $\phi_2 = 94.0(15)^\circ$ (${}^{\text{C}2}T_{\text{C}3}$); Co2–O4–C4–C5–O5 $Q_2 = 0.339(15)$ Å, $\phi_2 = 277.5(16)^\circ$ (${}^{\text{C}5}T_{\text{C}4}$).

In der Elementarzelle befindet sich ein Zweikernkomplex, in welchem D-Arabit als verbrückender Ligand vorliegt und jeweils über O2 und O3 sowie über O4 und O5 einen Chelatfünfring mit einem der Cobaltzentren ausbildet. Außerdem liegen zwei Hexafluoridophosphat-Ionen als Gegenionen und acht Moleküle Kristallwasser (zwei davon fehlgeordnet) in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Cobaltatome bilden die Zentren von verzerrten Oktaedern. Co1 liegt in der Λ -Konfiguration vor, Co2 in der Δ -Konfiguration. Die Chelatfünfringe, die die Cobaltatome mit den koordinierenden Diolato-Funktionen bilden, weisen eine Twist-Konformation auf.

Die H-Atome an den Wassermolekülen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden, so dass das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben wird. Die Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die von der freien Hydroxygruppe an C1 zum koordinierenden Sauerstoffatom O4 ausgebildet wird, sind in Tabelle 2.11 aufgelistet.

Tabelle 2.11: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **8**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O1	H81	O4	2.471(12)	0.84	1.69	153.8

In der Kristallstruktur sind die Komplexmoleküle so angeordnet, dass es an zwei Stellen zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt. Zum einen liegen die Zweikernkomplexe so übereinander, dass ein Bipyridin-Ligand am Co1 leicht versetzt über einem der Bipyridin-Liganden am Co2 des benachbarten Moleküls angeordnet ist. Der Abstand der Ringebenen beträgt hier 3.45 Å. Zum anderen gibt es nahezu senkrecht dazu eine zweite intermolekulare Wechselwirkung zwischen den jeweils zweiten, nicht an obiger Wechselwirkung beteiligten Bipyridin-Liganden mit einem Ringebenenabstand von 3.36 Å.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein relativ hohes Basisrauschen, trotzdem sind die fünf Komplexsignale deutlich zu erkennen. Die CIS-Werte beziehungsweise Tieffeldverschiebungen betragen für C1 bis C5 0.2, 11.4, 14.0, 16.1 und 8.8 ppm und sind damit im Vergleich zu Diolen verhältnismäßig groß.

2.1.2.2.4 $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Dulcit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:1:4 kristallisiert $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluorophosphat-Lösung in Form dunkelroter Stäbchen. **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In Abbildung 2.17 ist das Komplexkation dargestellt.

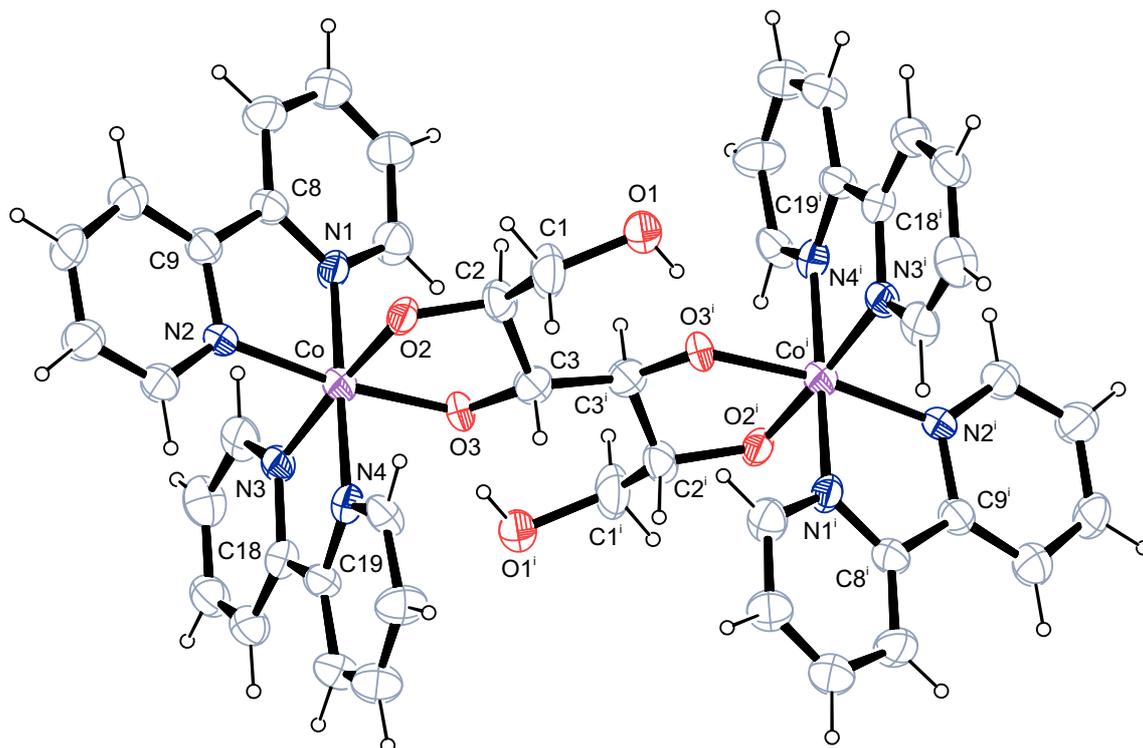


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\{Co(bpy)_2\}_2(Dulc2,3,4,5H_4)]^{2+}$ in **9**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Symmetrie-Operation: $i - x + 1, -y, -z + 1$. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O2 1.870(4), Co–O3 1.862(4), Co–N1 1.908(5), Co–N2 1.925(5), Co–N3 1.953(5), Co–N4 1.947(5); O2–Co–O3 86.74(16), N1–Co–N2 82.7(2), N3–Co–N4 82.5(2). Torsionswinkel (in °): O2–C2–C3–O3 42.3(7). Faltungparameter^[26]: Co–O2–C2–C3–O3 $Q_2 = 0.351(6)$ Å, $\phi_2 = 266.8(6)^\circ$ (C^3T_{C2}).

Die Struktur ist analog zu der in Verbindung **8** aufgebaut, nur dass in diesem Fall aufgrund der Symmetrie des Dulcits in der Mitte des Zweikernkomplexes ein Inversionszentrum vorhanden ist. Deshalb enthält die asymmetrische Einheit nur ein halbes Komplexmolekül. Außer den beiden Hexafluoridophosphat-Gegenionen befinden sich außerdem fünf Moleküle Kristallwasser, von denen zwei fehlgeordnet sind, in der asymmetrischen Einheit. Die Koordination an die beiden Cobaltzentren erfolgt hier ebenfalls über O2 und O3 sowie über O4 und O5 (entsprechend O3ⁱ und O2ⁱ in der Abbildung). Die Δ/Λ -Konfiguration an den beiden Cobaltatomen ist analog zu Verbindung **8**. Die Chelatfünfringe, die die Cobaltatome mit den koordinierenden Diolato-Funktionen bilden, weisen eine Twist-Konformation auf. Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. Die Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die von den freien Hydroxygruppen an C1 und C6 (entsprechend C1ⁱ in Abbildung 2.17) zu den koordinierenden Sauerstoffatomen O4 und O3 (entsprechend O3ⁱ und O3 in der Abbildung) ausgebildet werden, sind in Tabelle 2.12 aufgeführt. Der Donor-Akzeptor-Abstand ist geringfügig länger als der entsprechende Abstand in Verbindung **8**.

Tabelle 2.12: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindung in **9**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O1	H81	O3 ⁱ	2.525(6)	0.82	1.77	151.5

Symmetrie-Operation: ⁱ $-x + 1, -y, -z + 1$.

Die π - π -Wechselwirkungen der Bipyridin-Liganden in der Kristallstruktur sind analog zu denen in Verbindung **8**. Der Abstand der Ringebenen beträgt hier 3.49 Å für die erste und 3.36 Å für die zweite Wechselwirkung.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt lediglich die Signale des komplexierten Liganden, so dass von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen wird. Aufgrund der Symmetrie der Komplexverbindung sind für die sechs Kohlenstoffatome drei Signale zu sehen. Die CIS-Werte für die zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome betragen 16.0 ppm für C2 und C5, beziehungsweise 14.3 ppm für C3 und C4. Die Kohlenstoffatome an den freien Hydroxygruppen sind um 0.1 ppm hochfeldverschoben. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die CIS-Werte sind somit ebenfalls sehr ähnlich zu denen in Verbindung **8**.

2.1.2.2.5 **[{Co(bpy)₂}₂(scyllo-Ins1,2,4,5H₄)](NO₃)₂ · 8.82 H₂O (**10**)**

Aus der Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit *scyllo*-Inosit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:1:4 kristallisiert [{Co(bpy)₂}₂(*scyllo*-Ins1,2,4,5H₄)](NO₃)₂ · 8.82 H₂O (**10**) nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch in Form hellroter Stäbchen. **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In Abbildung 2.18 ist das Komplexkation dargestellt.

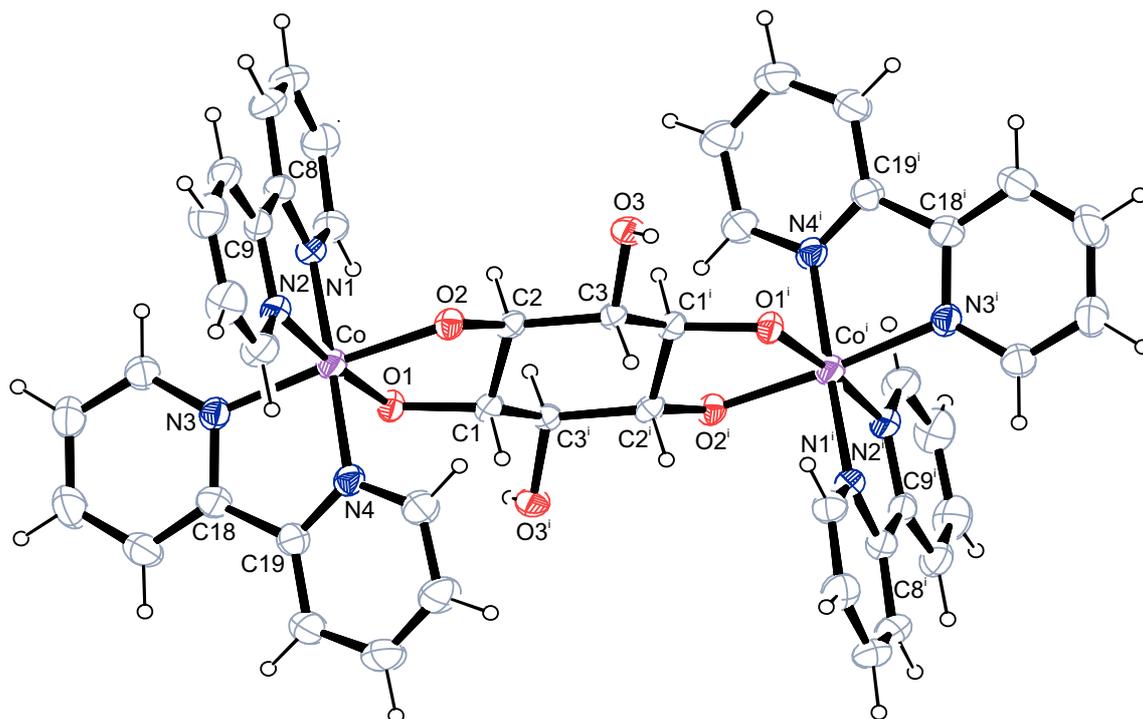


Abbildung 2.18: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\{Co(bpy)_2\}_2(scyllo\text{-Ins}1,2,4,5H_4)]^{2+}$ in **10**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Symmetrie-Operation: $i - x + 2, -y, -z + 1$. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.881(2), Co–O2 1.892(2), Co–N1 1.924(3), Co–N2 1.936(2), Co–N3 1.948(3), Co–N4 1.938(3); O1–Co–O2 88.97(9), N1–Co–N2 83.02(11), N3–Co–N4 82.54(11). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 54.5(3). Faltungsparameter^[26, 27]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.452(3)$ Å, $\phi_2 = 270.3(3)^\circ$ (C^2T_{C1}); C1–C2–C3–C1ⁱ–C2ⁱ–C3ⁱ $Q = 0.557(3)$ Å, $\theta = 3.00(2)^\circ$, $\phi = 0.0000^\circ$ (C^1C_{11}).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Komplexmolekül, ein Nitrat-Ion als Gegenion sowie 4.41 Moleküle Kristallwasser, da eines teilbesetzt ist. Die gesamte Komplexverbindung besteht aus einem Zweikernkomplex, in welchem das symmetrische *scyllo*-Inositol als verbrückender Ligand vorliegt. Die Bindung an die beiden Cobaltatome erfolgt über O1 und O2 beziehungsweise über O4 und O5 (entsprechend O1ⁱ und O2ⁱ in der Abbildung). Die beiden Cobaltatome bilden die Zentren von verzerrten Oktaedern. Co liegt in der Δ -Konfiguration vor, Coⁱ in der Λ -Konfiguration. Die Chelatfünfringe, die die Cobaltatome mit den koordinierenden Diolato-Funktionen bilden, weisen eine Twist-Konformation auf, der Sechsring des *scyllo*-Inositols liegt in der all-äquatorialen Sessel-Konformation vor.

Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome der Kristallwasser bis auf die des teilbesetzten Wassermoleküls gefunden werden. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.13 aufgeführt.

Tabelle 2.13: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O3	H83	O92 ⁱ	2.740(4)	0.84	1.90	173.0
O91	H911	O1 ⁱⁱ	2.697(3)	0.776(18)	1.923(19)	175(5)
O91	H912	O94	2.881(4)	0.785(18)	2.104(18)	170(4)
O92	H921	O5	2.753(4)	0.779(18)	2.00(2)	162(4)
O92	H922	O91 ⁱⁱⁱ	2.754(4)	0.777(18)	1.987(19)	169(4)
O93	H931	O2	2.794(4)	0.774(18)	2.030(19)	169(5)
O93	H932	O92 ^{iv}	2.864(4)	0.780(18)	2.10(2)	169(4)
O94	H941	O5 ^v	2.896(4)	0.787(18)	2.110(19)	177(5)
O94	H942	O6	3.032(5)	0.782(18)	2.25(2)	174(5)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + 1, y - 1, z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x, y + 1, z$; ^{iv} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$;
^v $-x + 1, -y + 1, -z$.

Zusätzlich zu einigen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kristallwassermolekülen bilden zwei von ihnen Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen der Diolato-Funktion aus, die beiden anderen zu Sauerstoffatomen der Nitrat-Gegenionen. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen der freien Hydroxygruppe an C3 und einem Kristallwassermolekül vor.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind außer dem Signal des freien *scyllo*-Inosits zwei weitere, ins tiefe Feld verschobene Signalsätze zu sehen. Diese beiden Komplexspezies lassen sich einem Einkernkomplex mit zweifach gebundenem *scyllo*-Inosit (vergleiche Kapitel 2.1.2.2.2) als Hauptisomer, und dem in der Kristallstruktur beobachteten Zweikernkomplex mit vierfach gebundenem *scyllo*-Inosit als Nebenisomer zuordnen. Die CIS-Werte des Zweikernkomplexes betragen 9.7 ppm für die Kohlenstoffatome C1, C2, C4 und C5 an den beiden koordinierenden Diolato-Funktionen, die Kohlenstoffatome C3 und C6 an den freien Hydroxygruppen erfahren lediglich eine Tieffeldverschiebung um 1.4 ppm.

2.1.2.3 Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten

Reduzierende Kohlenhydrate liegen in wässriger Lösung als Gleichgewicht aus zwei Pyranosen und zwei Furanosen vor, je nach Stellung der OH-Gruppe am anomeren Kohlenstoffatom als α - oder β -Isomer. Daher ergibt sich eine Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten, wodurch die Vorhersage der Bindungsstellen in einem Metall-Kohlenhydrat-Komplex schwierig ist.^[32] Als Beispiel sind die vier cyclischen Formen der D-Lyxose in wässriger Lösung ausgehend von der Fischer-Projektion in Abbildung 2.19 dargestellt.

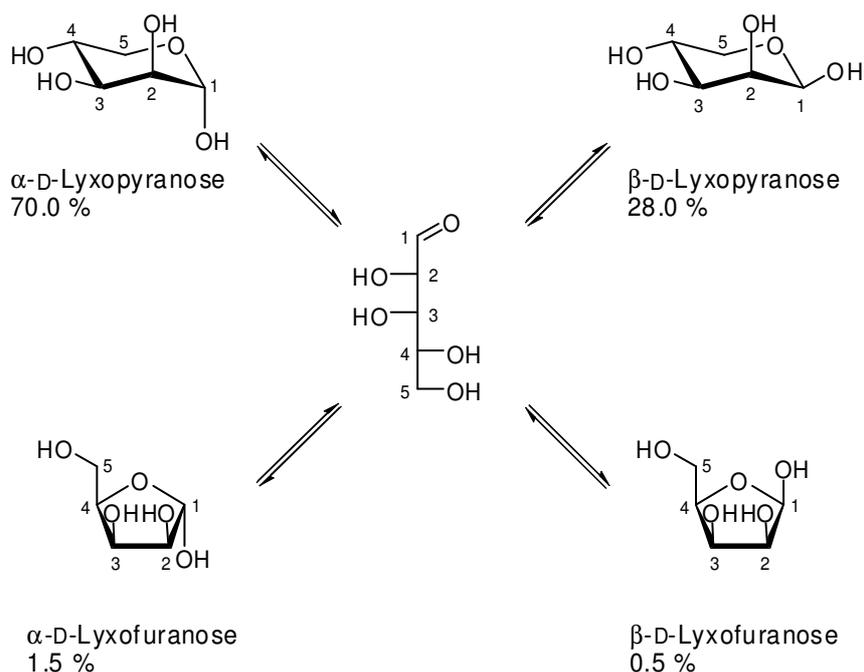


Abbildung 2.19: Isomeren-Gleichgewicht von D-Lyxose mit dem jeweiligen prozentualen Anteil in einer wässrigen Lösung.^[33]

Wird $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Lyxose und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 umgesetzt, zeigt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum neben einigen kleineren, nicht näher identifizierbaren Signalen ein Hauptisomer (siehe Abbildung 2.20). Das Signal des Kohlenstoffatoms C1 erscheint bei 106.0 ppm, was im Vergleich zu den entsprechenden Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum der freien Lyxose deutlich tieffeldverschoben ist. Geht man demzufolge von einer Beteiligung der acidesten Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom aus, kommen als zweizählige Chelatliganden von den Isomeren der D-Lyxose lediglich die β -D-Lyxopyranose sowie die β -D-Lyxofuranose für eine Koordination über O1 und O2 in Frage. Besonders charakteristisch für das Vorliegen einer Furanose-Form in ^{13}C -NMR-Spektren ist ein Signal zwischen 80 und 90 ppm, welches zum C4 gehört.^[34] In diesem Bereich ist im ^{13}C -NMR-Spektrum der oben genannten Umsetzung lediglich ein Signal zu sehen. Unter der Annahme der Koordination durch die Furanose-Form müsste

allerdings ein zweites Signal in diesem Bereich auftreten, welches durch das tieffeldverschobene C2 verursacht würde. Da das nicht der Fall ist, kommt somit nur die β -D-Lyxopyranose als Chelator in Frage. Die Koordination über O1 und O2 wird zusätzlich durch die großen CIS-Werte an C1 und C2 bestätigt (siehe Tabelle 2.14). Die Kohlenstoffatome C3, C4 und C5, die sich nicht in direkter Nachbarschaft zur Koordinationsstelle befinden, sind dagegen im Vergleich zur freien β -D-Lyxopyranose nur geringfügig verschoben. Eine zusätzliche Bestätigung mittels 2D-NMR-Spektroskopie kann aufgrund starken Basisrauschens und einiger kleinerer, zusätzlich zur Hauptspezies auftretender Signale nicht erfolgen.

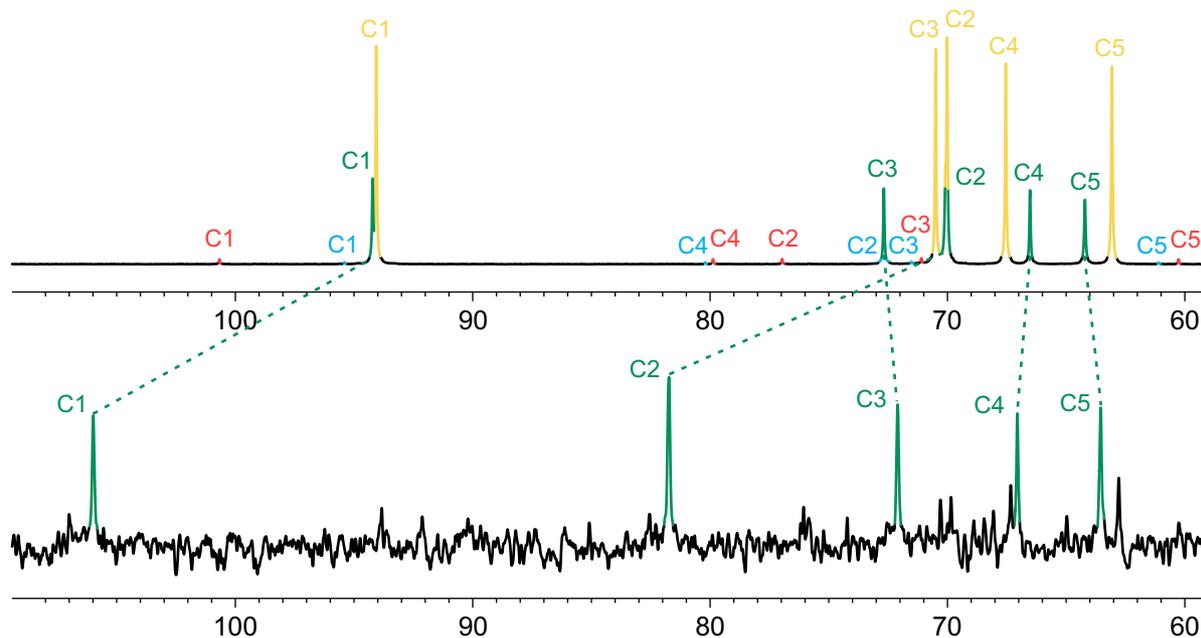


Abbildung 2.20: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von D-Lyxose in wässriger Lösung (oben) und der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Lyxose und Natriumhydroxid (aliphatischer Bereich) im Molverhältnis 1:1:2 (unten). Die gestrichelten Linien verbinden die Signale der freien und der komplexierten Pentose. α -Pyranose (gelb), β -Pyranose (grün), α -Furanose (rot), β -Furanose (blau).

Ein nahezu identisches Bild ergibt sich aus der analogen Umsetzung mit D-Mannose, der zu D-Lyxose homologen Hexose, welche zusätzlich eine Hydroxymethylgruppe an C5 trägt. Auch hier erfährt das Kohlenstoffatom C1 eine starke Tieffeldverschiebung, so dass nur eine 1,2-Koordination über O1 und O2 der β -Anomere in Frage kommt. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Verschiebungsdifferenzen lässt hier ebenfalls nur den Schluss zu, dass die Koordination durch die β -D-Mannopyranose-Form erfolgt ist. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die CIS-Werte sind hier sehr ähnlich zu denen der Umsetzung mit D-Lyxose (siehe Tabelle 2.14).

Tabelle 2.14: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) des aliphatischen Bereichs der $\text{Co}(\text{bpy})_2$ -Zucker-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

Ligand		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Lyxopyranose	δ	106.0	81.7	72.1	67.1	63.5	
	$\Delta\delta$	11.8	11.7	-0.6	0.6	-0.7	
β -D-Mannopyranose	δ	105.2	81.7	72.1	68.1	74.9	61.2
	$\Delta\delta$	11.5	10.4	-1.0	1.5	-1.3	0.2

2.1.2.4 Umsetzungen mit Methylglycosiden

Die Methylpyranoside Methyl- β -D-xylopyranosid, Methyl- α -D-glucopyranosid und Methyl- α -D-mannopyranosid können als zweizählige Chelatliganden entweder über O2 und O3 oder über O3 und O4 koordinieren (vergleiche Abbildung 2.1 und Kapitel 2.1.1.3). Zusätzlich zu diesen Regioisomeren kann das Cobalt-Zentralatom Δ - oder Λ -konfiguriert vorliegen, da der Precursor $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ als Racemat eingesetzt wird. Mit den chiralen Methylpyranosiden entstehen dabei Diastereomere, welche mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie unterscheidbar sind, da die entsprechenden Kohlenstoffatome aufgrund ungleicher chemischer Umgebungen in der Regel unterschiedliche chemische Verschiebungen verursachen (siehe Kapitel 2.1.1.1.3). Dadurch sind insgesamt maximal vier im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheidbare Komplexspezies denkbar.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind außer den sechs Signalen des freien Methyl- β -D-xylopyranosids zwei weitere Signalsätze zu sehen. Im Bereich zwischen 75 und 84 ppm treten neue, tieffeldverschobene Signale auf. Eine 2D-NMR-spektroskopische Untersuchung ist wegen zahlreicher Signalüberlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum nicht möglich. Jedoch wird aufgrund der Verschiebungsmuster und unter Berücksichtigung der CIS-Werte an Diolato-Funktionen dem Hauptisomer eine 2,3-koordinierte Spezies und dem Nebenisomer eine 3,4-koordinierte Spezies zugeordnet. Die CIS-Werte der direkt zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome liegen mit Werten zwischen 6.3 und 8.0 ppm im typischen Bereich (vergleiche Tabelle 2.9).

Analoge Umsetzungen mit Methyl- α -D-glucopyranosid sowie Methyl- α -D-mannopyranosid zeigen in ihren ^{13}C -NMR-Spektren ebenfalls eine Edukt- und zwei Komplexspezies mit ähnlich tieffeldverschobenen Signalen im Bereich der Kohlenstoffatome C2, C3 und C4. In diesen beiden Fällen lässt sich das Haupt- und Nebenisomer allerdings nicht eindeutig der 2,3- beziehungsweise 3,4-Koordination zuordnen.

Da im Fall des Methyl- β -D-ribofuranosids nur ein Regioisomer möglich ist (siehe Abbildung 2.6), werden die beiden Komplexspezies im ^{13}C -NMR-Spektrum nur durch die Ausbildung der beiden Diastereomere (2,3-koordinierte Komplexe mit Δ - und Λ -Konfiguration) erklärt. Diese können dem Haupt- und Nebenisomer nicht eindeutig zugewiesen werden. Zusätzlich sind Signale des freien Methyl- β -D-ribofuranosids zu sehen. Die CIS-Werte sind hier ebenso wie bei der entsprechenden Umsetzung mit $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (siehe Kapitel 2.1.1.3.2) mit Werten zwischen 13.3 und 17.3 ppm im Vergleich zu denen der Methylpyranoside sehr groß.

2.1.2.5 Umsetzungen mit Nucleosiden und Adenosin-5'-monophosphat

Nucleoside sind organische Moleküle, die aus einer Nucleobase und einem Ribofuranoserest bestehen, welche *N*-glycosidisch miteinander verbunden sind. Nucleotide tragen zusätzlich eine Phosphat-Gruppe am C5' der Ribose-Einheit. Sie sind die Bausteine der Nucleinsäuren DNA und RNA. In der DNA liegt der Zucker-Teil als 2-Desoxyribose vor.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Nucleoside Adenosin, Guanosin, Cytidin und 5-Methyluridin können über die Sauerstoffatome O2 und O3 ihrer Ribose-Einheit an ein Metallzentrum koordinieren (siehe Abbildung 2.1). Auch hier können diastereomere Komplexe mit Δ - und Λ -Konfiguration entstehen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit den oben genannten Nucleosiden und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind jeweils zwei Signalsätze unterschiedlicher Intensität zu sehen, die den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind.

Es fällt auf, dass in den ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen mit den Purin-Basen enthaltenden Nucleosiden Adenosin und Guanosin keine Signale der freien Nucleoside mehr sichtbar sind. Anders verhält es sich mit Cytidin und 5-Methyluridin, welche Pyrimidin-Basen beinhalten. Dort ist jeweils ein kleiner Signalsatz der Eduktspezies erkennbar. In Abbildung 2.21 wird als Beispiel das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit Cytidin gezeigt. Außer für C5' können die Signale den einzelnen Kohlenstoffatomen nicht zugeordnet werden. Die CIS-Werte der Kohlenstoffatome C2' und C3' liegen bei allen oben genannten Umsetzungen im zweistelligen Bereich (zwischen 10 und 17 ppm). Damit sind sie vergleichbar mit denen an ähnlich koordinierenden Liganden wie Anhydroerythrit (Kapitel 2.1.2.1.2) und Methyl- β -D-ribofuranosid (Kapitel 2.1.2.4).

Aus einer analogen Umsetzung mit dem Nucleotid Adenosin-5'-monophosphat wird ebenfalls ein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten, welches einen intensitätsstärkeren und einen intensitätsschwächeren Signalsatz zeigt. Analog zur Umsetzung mit Adenosin verläuft die Umsetzung vollständig, so dass keine Signale des freien Nucleotids mehr auftreten. Die erwartete Aufspaltung der Kohlenstoffsignale C4' und C5' aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung ist nur am C4' des Nebenisomers deutlich zu sehen.^[35] Die Kopplungskonstante beträgt 8.6 Hz.

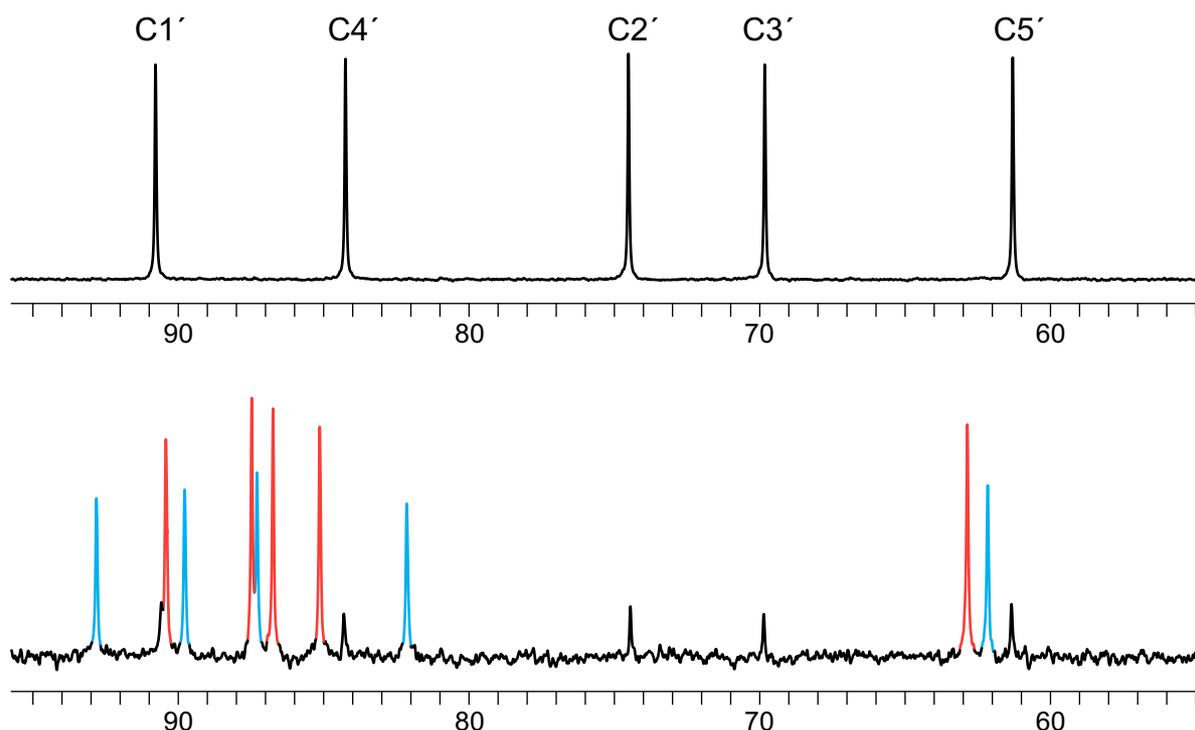


Abbildung 2.21: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren (aliphatischer Bereich) von Cytidin in wässriger Lösung (oben) und der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Cytidin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 (unten). Hauptisomer (rot), Nebenisomer (blau), Cytidin frei (schwarz).

2.1.2.6 Umsetzungen mit Aminoalkoholen

Als Vorversuche zu den Umsetzungen mit Aminosäuren wurden einige Umsetzungen mit den bezüglich höheren Reaktionstemperaturen weniger empfindlichen Aminoalkoholen durchgeführt, um optimale Reaktionsbedingungen zu finden. Die Kombination aus Methanol als Lösemittel und Kaliummethanolat als Base stellte sich dabei als am besten geeignet heraus.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Phenylalaninol beziehungsweise L-Prolinol und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2 sind jeweils zwei Signalsätze unterschiedlicher Intensität zu sehen, die zu den beiden Diastereomeren mit Δ - und Λ -Konfiguration gehören. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome des Haupt- und Nebenisomers liegen nah beieinander. Im Fall von L-Phenylalaninol werden außerdem Signale des freien Aminoalkohols beobachtet. Da die Koordination über die Amino- und die Alkohol-Funktion erfolgt, erfahren die dazu benachbarten Kohlenstoffatome einen CIS. Die CIS-Werte an diesen beiden Positionen sind in Tabelle 2.15 aufgelistet, wobei das Hauptisomer mit a und das Nebenisomer mit b gekennzeichnet wird.

Tabelle 2.15: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ umgesetzter Aminoalkohole. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
L-Phenylalaninol	5.8 (a), 6.4 (b)	7.0 (a), 7.8 (b)
L-Prolinol	6.2 (a), 6.7 (b)	7.7 (a), 6.1 (b)

Das zur Aminofunktion benachbarte Kohlenstoffatom erfährt eine größere Tieffeldverschiebung als das an der Alkohol-Funktion.

2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol kann abgesehen von der Koordination als Aminoalkohol auch über zwei seiner drei Hydroxyfunktionen als Diol komplexieren (siehe Abbildung 2.1). Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2 ist das Signal für das C2 an der Aminogruppe um 5.0 ppm verschoben, womit die Koordination über die Amino- und eine Alkohol-Funktion belegt wird. Überdies ist das Signal für die drei äquivalenten Kohlenstoffatome C1, C3 und C4 in drei neue Signale aufgespalten, von denen das mit der größten Tieffeldverschiebung einen CIS von 6.1 ppm aufweist.

2.1.2.7 Umsetzungen mit Aminosäuren

Aminosäuren können unter Beteiligung des freien Elektronenpaares an ihrer Aminofunktion und der Carboxylat-Funktion unter Bildung von Chelatfünfringen an Metallzentren koordinieren. Mit Cobalt als Zentralmetall und 2,2'-Bipyridin sind bisher lediglich drei strukturell aufgeklärte Komplexe mit Aminosäure-Liganden bekannt. Dabei handelt es sich zum einen um Cobalt(III)-Komplexe mit jeweils einem Äquivalent 2,2'-Bipyridin sowie zwei Äquivalenten Alanin und Prolin, zum anderen um einen Cobalt(III)-Komplex mit zwei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin und einem Äquivalent Glycin.^[36, 37, 38] Die Umsetzungen mit Aminosäuren wurden analog zu den Vorversuchen mit Aminoalkoholen unter Verwendung von Methanol als Lösemittel und Kaliummethanolat als Base durchgeführt. Die Bedingungen werden allerdings insofern schonender gestaltet, dass die Reaktionstemperatur von 70 °C auf 40 °C erniedrigt, die Reaktionsdauer dafür von zwei auf drei Stunden verlängert wird.

Von den insgesamt 20 umgesetzten Aminosäuren bilden 14 heteroleptische Chelatkomplexe aus, wenn sie mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2 (Metall : Aminosäure : Base) zur Reaktion gebracht werden. Bei den erfolgreichen Umsetzungen entstehen orange- bis dunkelrote klare Lösungen. Im Fall der übrigen sechs Aminosäuren werden gelbe Suspensionen erhalten und in den ^{13}C -NMR-Spektren sind sowohl im aromatischen Bereich des Hilfsliganden als auch im aliphatischen Bereich der Aminosäure keine oder nur vereinzelte Signale zu sehen, was auf Zersetzungsreaktionen

hindeutet. Die Bildung zweier Isomere (Δ - und Λ -konfigurierte Diastereomere) ist nur in den ^{13}C -NMR-Spektren von acht der 14 komplexierten Aminosäuren zu beobachten. Je nach Beschaffenheit des Substituenten am α -C-Atom, gibt es unterschiedliche Ausmaße in der Stereoselektivität, was schon von *Tatehata* beobachtet wurde.^[39]

Die CIS-Werte für die zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatome C1 und C2 sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst. Falls vorhanden, wird das Hauptisomer mit a und das Nebenisomer mit b benannt.

Tabelle 2.16: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ umgesetzter Aminosäuren. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Die Vergleichsspektren wurden in einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:1) aufgenommen. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
L-Alanin	10.1 (a), 10.8 (b)	1.4 (a), 1.6 (b)
L-Arginin	11.5	2.8
L-Glutamin	11.5 (a), 12.0 (b)	2.9 (a), 3.2 (b)
L-Isoleucin	11.7 (a, b)	3.0 (a), 3.3 (b)
L-Leucin ^{a)}	10.0 (a), 10.6 (b)	1.4 (a), 1.6 (b)
L-Lysin	11.5 (a), 12.0 (b)	2.8 (a), 2.9 (b)
L-Methionin	11.3 (a), 11.8 (b)	2.4 (a), 2.5 (b)
L-Phenylalanin ^{a)}	9.2	1.3
L-Prolin	11.5 (a), 11.8 (b)	4.1 (a), 3.8 (b)
L-Serin	12.7	3.1
L-Threonin	12.8	2.6
L-Tryptophan ^{a)}	9.9	1.7
L-Tyrosin ^{a)}	9.0	1.1
L-Valin	11.9 (a), 11.6 (b)	2.5 (a), 2.7 (b)

^{a)} die Messung der Vergleichsspektren wurde wegen zu geringer Löslichkeit der Aminosäure unter Zusatz eines Äquivalents Kaliummethanolat durchgeführt. Für die Bestimmung der CIS-Werte an C1 wurde der Mittelwert der beiden entstehenden Signale zugrunde gelegt.

Beispielhaft ist das ^{13}C -NMR-Spektrum Reaktionslösung aus der Umsetzung mit L-Methionin in Abbildung 2.22 dargestellt.

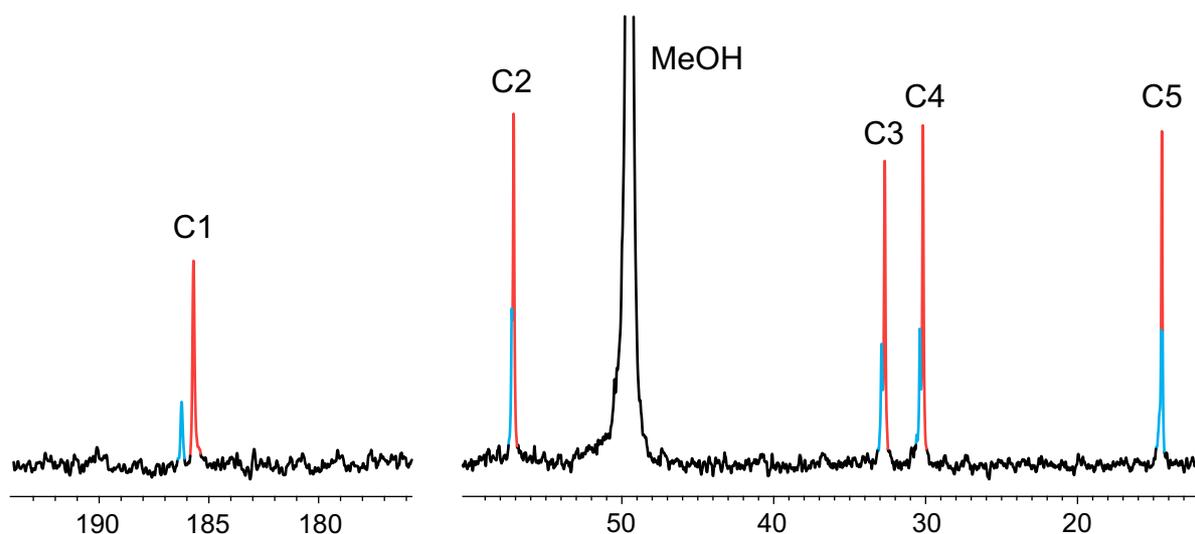


Abbildung 2.22: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Methionin und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Hauptisomer (rot), Nebenisomer (blau).

Da Methanol als Lösemittel für die Umsetzungen verwendet wird, werden die entstandenen Komplexe in Lösung zusätzlich zu NMR-spektroskopischen Methoden auch massenspektrometrisch untersucht. Dadurch wird die Komplexbildung in allen 14 Fällen bestätigt. Es wird immer der Molekülpeak eines $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{Aminosäure})_2]^+$ -Komplexes detektiert. Das bedeutet, dass zusätzlich zu den beiden Nitrito-Liganden des $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ -Precursors auch einer der beiden 2,2'-Bipyridin-Liganden im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch eine Aminosäure ersetzt wird. Komplexe mit einem aromatischen Hilfsliganden und zwei Aminosäure-Liganden sind demnach sehr stabil. Diese Beobachtung wird dadurch untermauert, dass die Komplexe mit zwei Äquivalenten Aminosäure unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (Verhältnis Metall : Aminosäure = 1:1 oder 1:2) gebildet werden.

2.1.2.7.1 $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{S-Benz-L-cys})_2]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (**11**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit *S*-Benzyl-L-cystein und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{S-Benz-L-cys})_2]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (**11**) nach Eindiffusion einer Natriumiodid-Lösung in Form hellroter Stäbchen. **11** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Cobaltatome liegen ausschließlich Λ -konfiguriert vor. In Abbildung 2.23 ist das Komplexkation dargestellt.

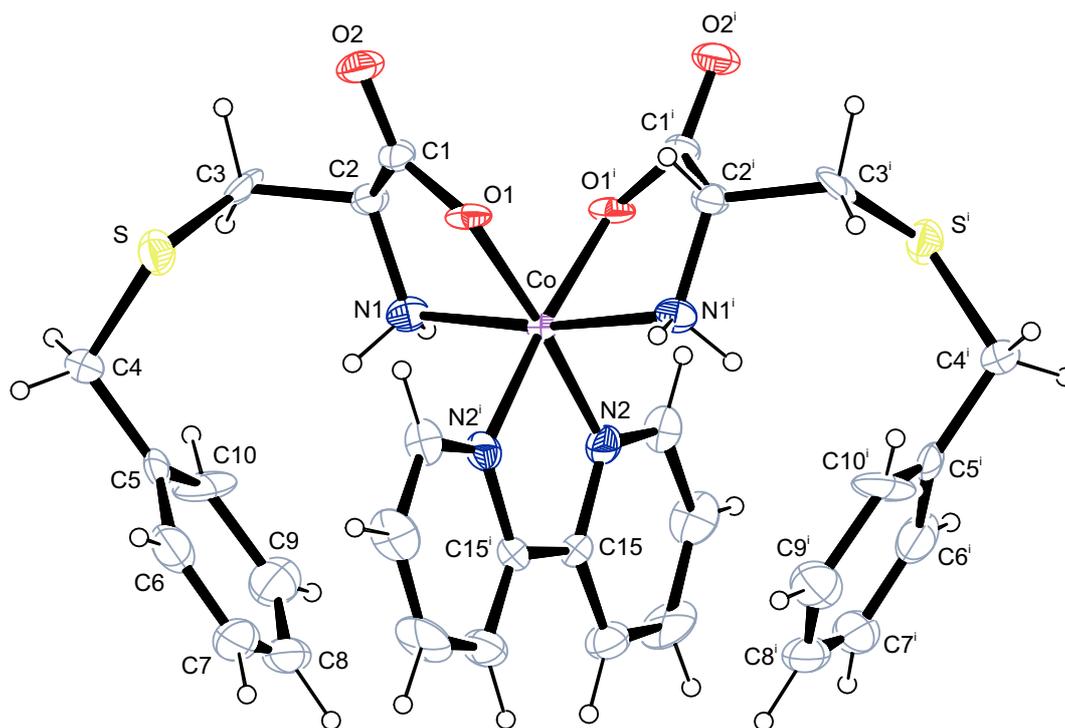


Abbildung 2.23: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})(S\text{-Benz-L-cys})_2]^+$ (Λ -Isomer) in **11**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Symmetrie-Operation: $\bar{1} - x + 1, -y, z$. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.890(3), Co–N1 1.971(3), Co–N2 1.931(3); O1–Co–N1 84.29(12), N2–Co–N2ⁱ 82.98(13). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–N1 14.3(4). Faltungparameter^[26]: Co–O1–C1–C2–N1 $Q_2 = 0.389(3)$ Å, $\phi_2 = 341.3(5)^\circ$ (${}^{\text{Co}}T_{\text{N1}}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Komplexmolekül sowie ein halbes Iodid als Gegenion und ein Molekül Methanol. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Die Chelatfünfringe am Cobaltatom weisen eine Twist-Konformation auf.

Wie bereits bei den Umsetzungen mit den ungeschützten Aminosäuren beobachtet, werden auch hier beide Nitrito- und einer der beiden 2,2'-Bipyridin-Liganden durch zwei Äquivalente *S*-Benzyl-L-cystein substituiert. Die Aminogruppen der beiden Aminosäure-Moleküle sind *trans*-ständig angeordnet, was den bisherigen Beobachtungen an ähnlichen Komplexen entspricht.^[36, 37, 38] Ebenfalls vergleichbar sind die Bindungslängen und -Winkel.

Die Benzyl-Reste an den Schwefelatomen nähern sich so dem 2,2'-Bipyridin-Liganden an, dass es an der engsten Stelle zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt (siehe Abbildung 2.24).

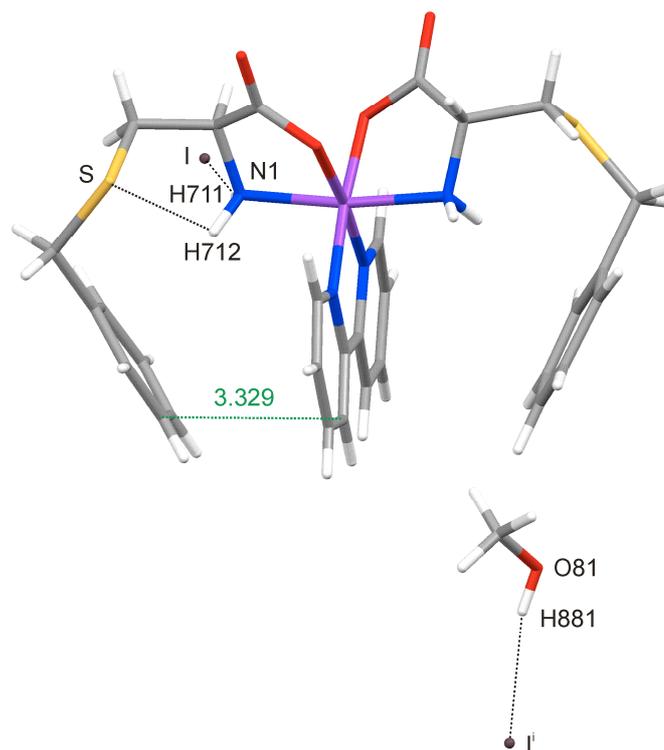


Abbildung 2.24: MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze gepunktete Linien) und π - π -Wechselwirkungen (grüne gepunktete Linie, Abstand in Å) in **11**. Symmetrie-Operation analog zu Tabelle 2.17.

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Iodid-Ion und dem Schwefelatom aus. Außerdem wirkt das Iodid-Ion als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung, welche vom Solvensmolekül ausgeht. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.17 aufgeführt.

Tabelle 2.17: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.23 und 2.24. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · A	D–H	H · · A	D–H · · A
N1	H711	I	3.578(3)	0.92	2.69	161.3
N1	H712	S	3.275(4)	0.92	2.81	112.3
O81	H881	I ⁱ	3.279(11)	0.84	2.47	162.6

Symmetrie-Operation: ⁱ $x, y, z + 1$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind zwei tieffeldverschobene Signalsätze zu sehen, welche den Δ - und Λ -konfigurierten Diastereomeren zuzuordnen sind. Einer der Signalsätze zeigt eine deutlich geringere Intensität als der andere. Die CIS-Werte am

Kohlenstoffatom C1 der Carboxylgruppe betragen 8.4 ppm für das Hauptisomer und 5.7 ppm für das Nebenisomer, am Kohlenstoffatom C2 der Aminogruppe 2.3 beziehungsweise 1.9 ppm.

2.1.2.8 Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren

2.1.2.8.1 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HdcpracH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HdcpracH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Plättchen. **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.25 ist das Komplexkation dargestellt.

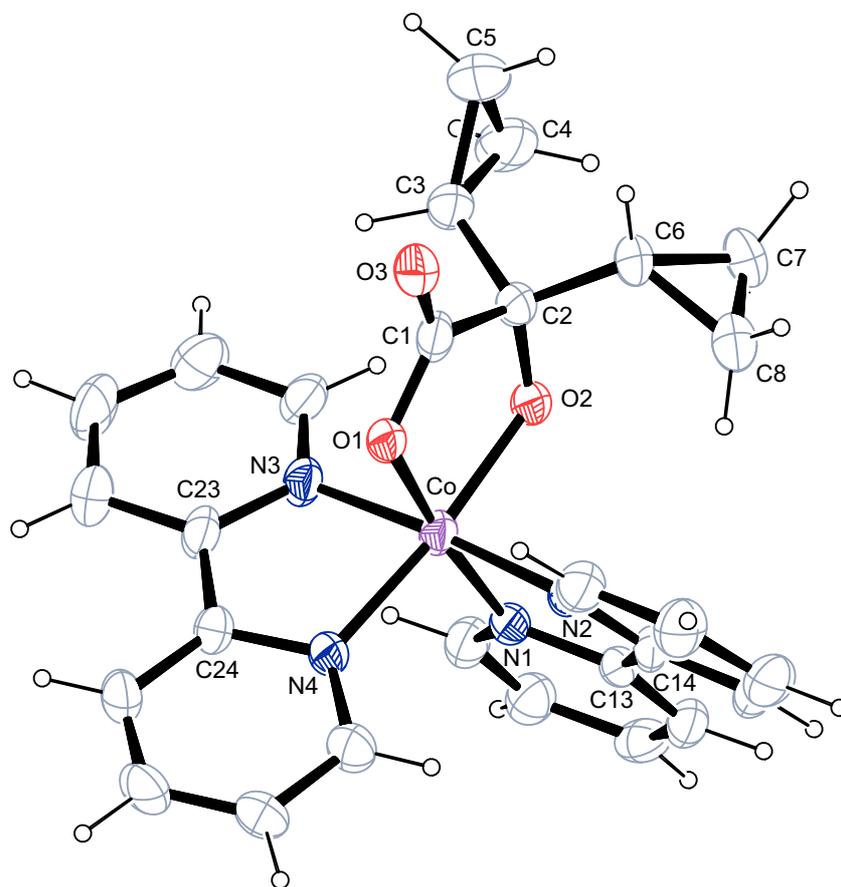


Abbildung 2.25: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HdcpracH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **12**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.887(4), Co–O2 1.879(3), Co–N1 1.940(4), Co–N2 1.924(4), Co–N3 1.944(4), Co–N4 1.942(4); O1–Co–O2 86.48(15), N1–Co–N2 82.99(16), N3–Co–N4 82.41(16). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 –7.5(6).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Hexafluoridphosphat-Ion zum Ladungsausgleich und drei Moleküle Kristallwasser, von denen eines fehlgeordnet ist. Der Koordinationspolyeder um das Cobaltatom entspricht einem verzerrten Oktaeder. Beide Cyclopropyl-Reste neigen sich zur selben Seite.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. Typische Abstände für Wasserstoffbrückenbindungen finden sich jedoch zwischen den einzelnen Kristallwassermolekülen, sowie zwischen Kristallwassermolekülen und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe beziehungsweise einem der koordinierenden Sauerstoffatome. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung bildet sich zwischen einem Kristallwasser und einem Fluoratom des Gegenions aus. In der Kristallstruktur kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den leicht versetzt übereinander liegenden Bipyridin-Liganden benachbarter Komplexmoleküle. Der Abstand der Ringebenen beträgt 3.32 Å.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind Reste der freien 2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure sowie tieffeldverschobene Signale des komplexierten Liganden zu sehen. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 angegeben.

Tabelle 2.18: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ umgesetzter α -Hydroxycarbonsäuren. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Verbindung	Ligand	C1	C2
12	2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure	9.1	4.9
13	2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure	14.3	6.1
14	<i>exo</i> -2-Hydroxy-norbornan- <i>endo</i> -2-carbonsäure	11.7	2.9
15	α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure	14.7	5.2
16	α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure	9.8	3.6
17	α -Hydroxy-cycloheptancarbonsäure	15.8	4.2
–	Glycolsäure	11.5	8.3
–	Dimethylglycolsäure	7.8	3.5

2.1.2.8.2 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxylacH}_2)]\text{NO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**13**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxylacH}_2)]\text{NO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) nach 16 Stunden in Form dunkelroter Plättchen. **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.26 ist das Komplexkation dargestellt.

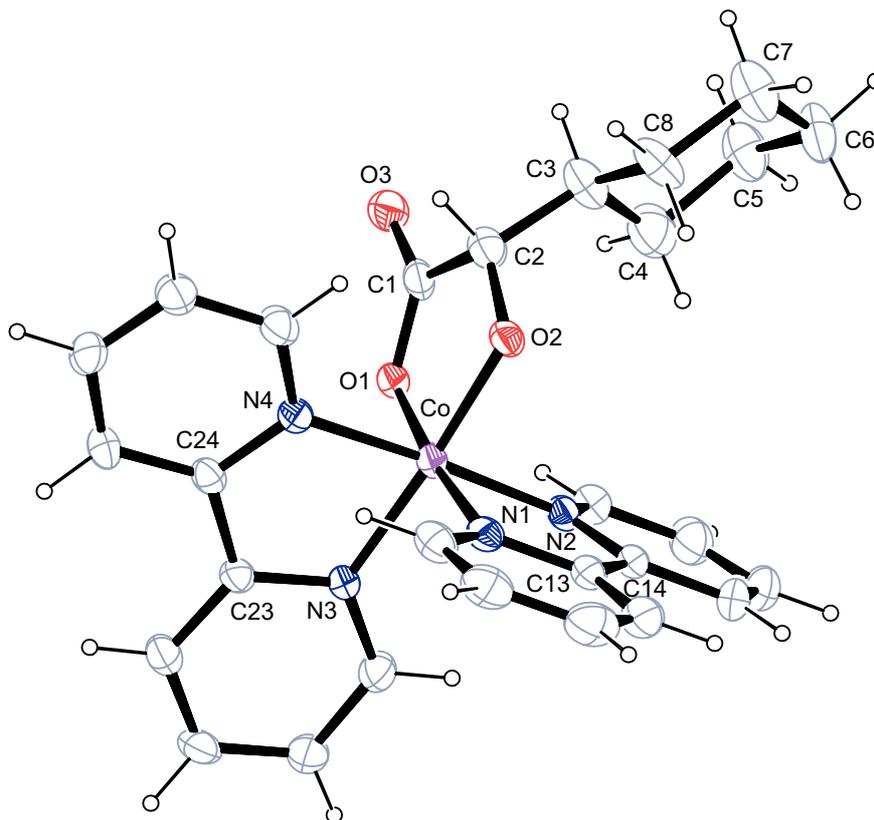


Abbildung 2.26: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxylacH}_2)]^+$ (Λ -Isomer) in **13**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.896(3), Co–O2 1.869(2), Co–N1 1.928(4), Co–N2 1.919(3), Co–N3 1.949(3), Co–N4 1.942(3); O1–Co–O2 86.99(11), N1–Co–N2 83.23(13), N3–Co–N4 82.37(13). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 $-0.4(5)$. Faltungsparameter^[26, 27]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.111(2)$ Å, $\phi_2 = 360(2)^\circ$ ($^{\text{Co}}E$); C3–C4–C5–C6–C7–C8 $Q = 0.582(5)$ Å, $\theta = 5.3(5)^\circ$, $\phi = 66(6)^\circ$ ($^{\text{C3}}C_{\text{C6}}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Nitrit-Ion zum Ladungsausgleich und acht Moleküle Kristallwasser. Das Cobaltatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring am Cobaltatom weist eine Briefumschlag-Konformation auf, der Sechsring des Liganden liegt in der Sessel-Konformation vor.

Mit seinen acht Kristallwassermolekülen verfügt die Verbindung über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, dessen Parameter in Tabelle 2.19 angegeben sind.

Die Wasserstoffbrückenbindungen werden sowohl zwischen den Kristallwassermolekülen untereinander, als auch von den Kristallwassermolekülen zu den Sauerstoffatomen des Liganden und des Nitrit-Gegenions ausgebildet.

Tabelle 2.19: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O91	H911	O3 ⁱ	2.911(4)	0.853(16)	2.061(17)	174(5)
O91	H912	O96 ⁱⁱ	2.775(5)	0.851(16)	1.95(2)	162(5)
O92	H921	O2	2.794(4)	0.863(16)	1.95(2)	165(5)
O92	H922	O4	3.079(7)	0.859(16)	2.25(2)	161(4)
O92	H922	O5	3.121(8)	0.859(16)	2.35(3)	149(4)
O93	H931	O96 ⁱⁱⁱ	2.785(5)	0.858(16)	1.929(17)	174(5)
O93	H932	O97	2.756(4)	0.861(16)	1.93(2)	159(5)
O94	H941	O91 ⁱⁱ	2.803(5)	0.850(16)	1.98(2)	164(5)
O94	H942	O95 ^{iv}	2.824(5)	0.848(16)	2.02(3)	158(5)
O95	H951	O98	2.850(7)	0.851(16)	2.04(3)	158(6)
O95	H952	O93	2.780(5)	0.854(16)	1.94(2)	169(5)
O96	H961	O95 ^{iv}	2.782(5)	0.857(16)	1.927(17)	175(6)
O96	H962	O5	2.874(8)	0.856(16)	2.04(2)	164(5)
O97	H971	O92 ⁱⁱ	2.811(5)	0.847(16)	2.02(3)	155(5)
O97	H972	O3 ^v	2.919(4)	0.849(16)	2.074(17)	174(5)
O98	H981	O4 ^{iv}	3.322(9)	0.862(16)	2.59(5)	144(7)
O98	H982	O95	2.850(6)	0.850(4)	2.37(6)	116(6)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, -y, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z$; ^{iv} $-x + 1, -y + 1, -z$;
^v $x, y + 1, z$.

In der Kristallstruktur kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den leicht versetzt übereinander liegenden Bipyridin-Liganden benachbarter Komplexmoleküle. Der Abstand der Ringebenen beträgt 3.27 Å.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind keine Signale des freien Liganden zu beobachten. Da 2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure chiral ist, werden Diastereomere gebildet, daher sind für den komplexierten Liganden zwei Signalsätze erkennbar, in welchen die Signale des entsprechenden Kohlenstoffatome der Cyclohexyl-Einheit nur 0.1 ppm voneinander abweichen. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 angegeben.

2.1.2.8.3 [Co(bpy)₂(Hnorach-2)]NO₃ · 8 H₂O (14)

Aus der Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit *exo*-2-Hydroxy-norbornan-*endo*-2-carbonsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert

[Co(bpy)₂(HnoracH₂)]NO₃ · 8 H₂O (**14**) nach 16 Stunden in Form dunkelroter Plättchen. **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.27 zeigt das Komplexkation.

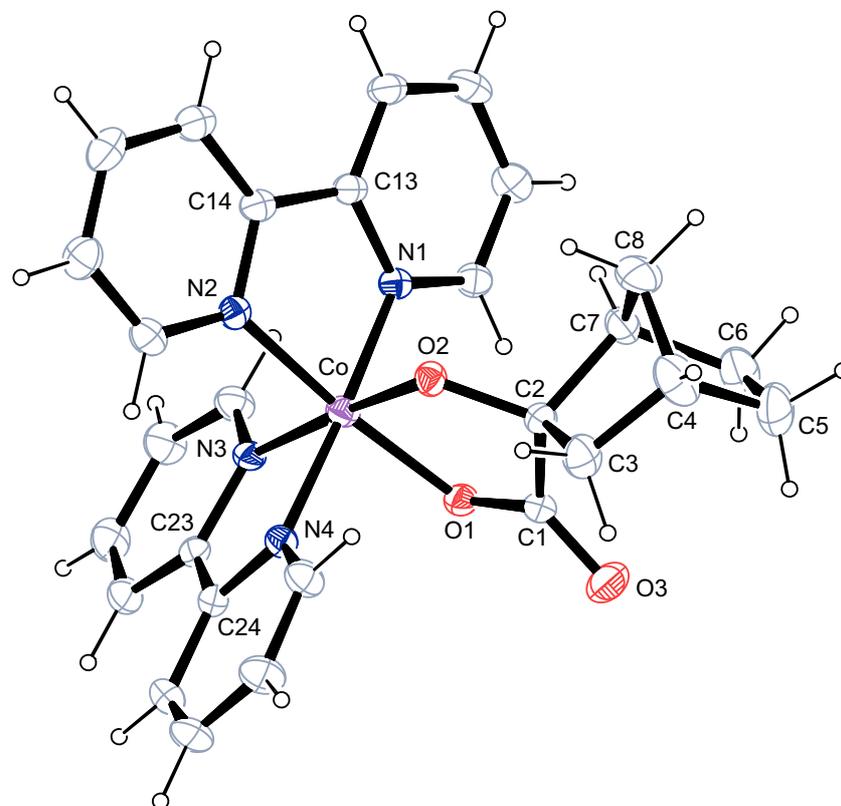


Abbildung 2.27: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HnoracH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **14**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.8910(18), Co–O2 1.8665(18), Co–N1 1.910(2), Co–N2 1.926(2), Co–N3 1.953(2), Co–N4 1.946(2); O1–Co–O2 86.45(8), N1–Co–N2 83.14(10), N3–Co–N4 82.71(9). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 25.3(4). Faltungparameter^[26, 27]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.202(3)$ Å, $\phi_2 = 274.5(5)^\circ$ (C^2T_{C1}); C2–C3–C4–C8–C7 $Q_2 = 0.586(3)$ Å, $\phi_2 = 111.1(3)^\circ$ (E_{C8}); C4–C5–C6–C7–C8 $Q_2 = 0.593(4)$ Å, $\phi_2 = 323.0(3)^\circ$ (E_{C8}); C2–C3–C4–C5–C6–C7 $Q = 0.932(3)$ Å, $\theta = 90.75(18)^\circ$, $\phi = 299.8(2)^\circ$ ($B_{C4,C7}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Nitrat-Ion zum Ladungsausgleich und acht Moleküle Kristallwasser, von welchen eines fehlgeordnet ist. Das Cobaltatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring am Cobaltatom weist eine Twist-Konformation auf.

Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt sowohl zwischen den Kristallwassermolekülen untereinander, als auch von den Kristallwassermolekülen zu den Sauerstoffatomen des Liganden und des Nitrat-Gegenions. Die Lokalisierung der H-Atome gelang bei sechs der acht Kristallwassermoleküle. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.20 angegeben.

Tabelle 2.20: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. (O98A/B betreffen das fehlgeordnete Wassermolekül; O4, O5 und O6 A/B das fehlgeordnete Nitrat-Molekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
O91	H911	O92	2.829(3)	0.854(14)	2.001(16)	163(3)
O91	H912	O3 ⁱ	2.963(3)	0.852(14)	2.114(14)	174(3)
O92	H921	O6B	2.790(6)	0.847(14)	1.99(2)	158(4)
O92	H921	O5A	2.845(10)	0.847(14)	2.06(2)	154(4)
O92	H921	O6A	2.929(10)	0.847(14)	2.22(3)	142(3)
O92	H922	O93 ⁱⁱ	2.731(4)	0.845(14)	1.889(14)	175(3)
O93	H931	O98A	2.677(7)	0.833(14)	1.845(16)	177(4)
O93	H931	O98B	2.835(4)	0.833(14)	2.18(2)	136(3)
O93	H932	O96 ⁱⁱⁱ	2.826(4)	0.841(14)	2.008(18)	164(4)
O94	H941	O2 ⁱⁱⁱ	2.743(3)	0.852(14)	1.897(15)	171(3)
O94	H942	O5B	2.688(6)	0.852(14)	1.94(2)	145(3)
O94	H942	O4	3.333(4)	0.852(14)	2.518(19)	161(3)
O94	H942	O5A	3.359(10)	0.852(14)	2.61(2)	148(3)
O95	H951	O91	2.782(3)	0.832(14)	1.966(15)	167(3)
O95	H952	O97	2.800(4)	0.838(14)	1.989(18)	163(4)
O96	H961	O97 ⁱⁱⁱ	2.840(4)	0.850(14)	1.990(15)	176(4)
O96	H962	O92	2.796(4)	0.856(14)	1.959(18)	165(4)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, -y + 1, -z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

In der Kristallstruktur sind die Abstände zwischen den einzelnen Komplexmolekülen so groß, dass keine π - π -Wechselwirkungen auftreten.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt trotz eines hohen Basisrauschens deutlich tieffeldverschobene Signale des komplexierten Liganden. Die entsprechenden CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 angegeben. Zusätzlich wird der Komplex massenspektrometrisch nachgewiesen.

2.1.2.8.4 [Co(bpy)₂(HcptacH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (**15**), [Co(bpy)₂(HchxacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O (**16**) und [Co(bpy)₂(HchptacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O (**17**)

Aus den Umsetzungen von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure, α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure oder α -Hydroxy-cycloheptancarbonsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisieren [Co(bpy)₂(HcptacH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (**15**),

[Co(bpy)₂(HchxacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O (**16**) und [Co(bpy)₂(HcptacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O (**17**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. **15** und **17** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ beziehungsweise $P2_1/n$ mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die jeweiligen Komplexkationen sind in den Abbildungen 2.28, 2.29 und 2.31 abgebildet.

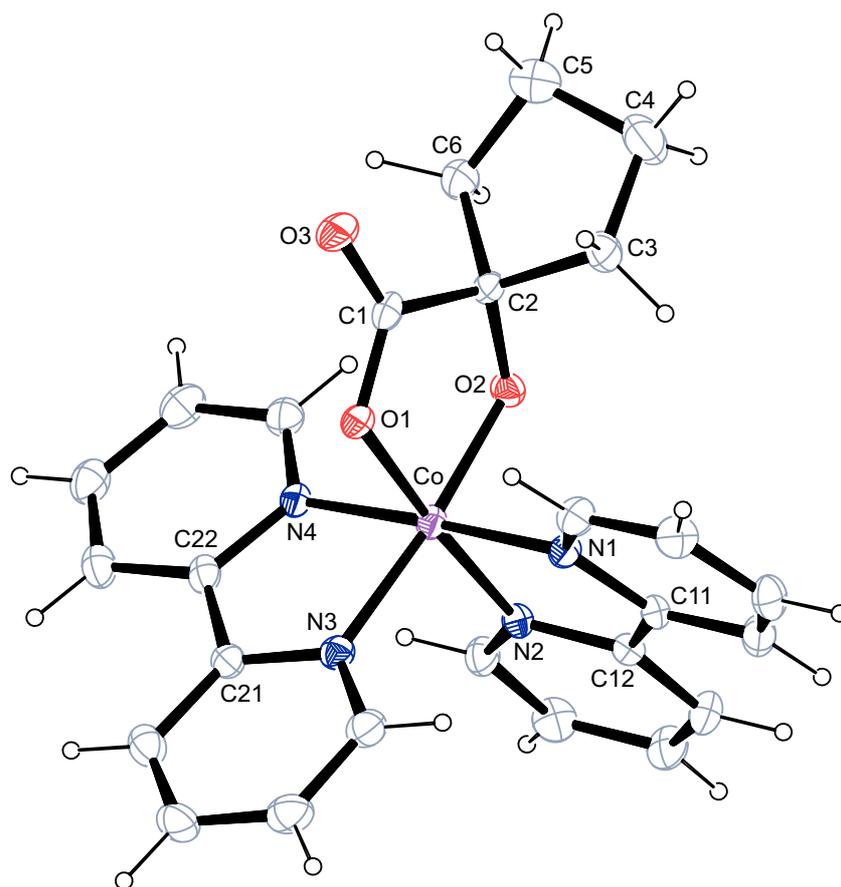


Abbildung 2.28: ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Co(bpy)₂(HcptacH₋₂)]⁺ (Δ -Isomer) in **15**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.873(2), Co–O2 1.867(2), Co–N1 1.917(2), Co–N2 1.935(2), Co–N3 1.950(3), Co–N4 1.942(3); O1–Co–O2 87.17(9), N1–Co–N2 83.46(10), N3–Co–N4 83.03(12). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 14.4(4). Faltungsparameter^[26]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.126(3)$ Å, $\phi_2 = 293.6(10)^\circ$ (^{C2}E); C2–C3–C4–C5–C6 $Q_2 = 0.376(4)$ Å, $\phi_2 = 93.1(5)^\circ$ ($^{C4}T_{C5}$).

In der asymmetrischen Einheit von **15** befinden sich ein Komplexmolekül und ein Hexafluoridophosphat-Ion zum Ladungsausgleich sowie drei Moleküle Kristallwasser. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring am Metallzentrum weist eine Briefumschlag-Konformation auf, der Fünfring des Liganden liegt in einer Twist-Konformation vor. Die Kristallwassermoleküle bilden untereinander und zu Fluoratomen des Gegenions Wasserstoffbrückenbindungen aus, außerdem zu einem der

koordinierenden Sauerstoffatome. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.21 angegeben.

Tabelle 2.21: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O91	H911	O92	2.930(4)	0.932(19)	2.09(3)	149(3)
O91	H912	O93 ⁱ	2.864(4)	0.929(19)	1.96(2)	165(4)
O92	H921	F4	3.027(4)	0.915(19)	2.21(3)	149(3)
O92	H922	O2	2.693(3)	0.921(19)	1.79(2)	167(4)
O93	H931	O92	2.932(4)	0.916(19)	2.03(2)	167(3)
O93	H932	F1	3.121(4)	0.919(19)	2.32(3)	145(3)

Symmetrie-Operation: $i - x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

In der Kristallstruktur besitzen die Bipyridin-Liganden der einzelnen Komplexmoleküle so einen großen Abstand voneinander und sind zudem so gegeneinander verdreht, dass keine π - π -Wechselwirkungen zu beobachten sind.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt keine Signale, die dem freien Liganden zuzuordnen sind. Die Signale des komplexierten Liganden erfahren eine Tieffeldverschiebung. Die entsprechenden CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 angegeben.

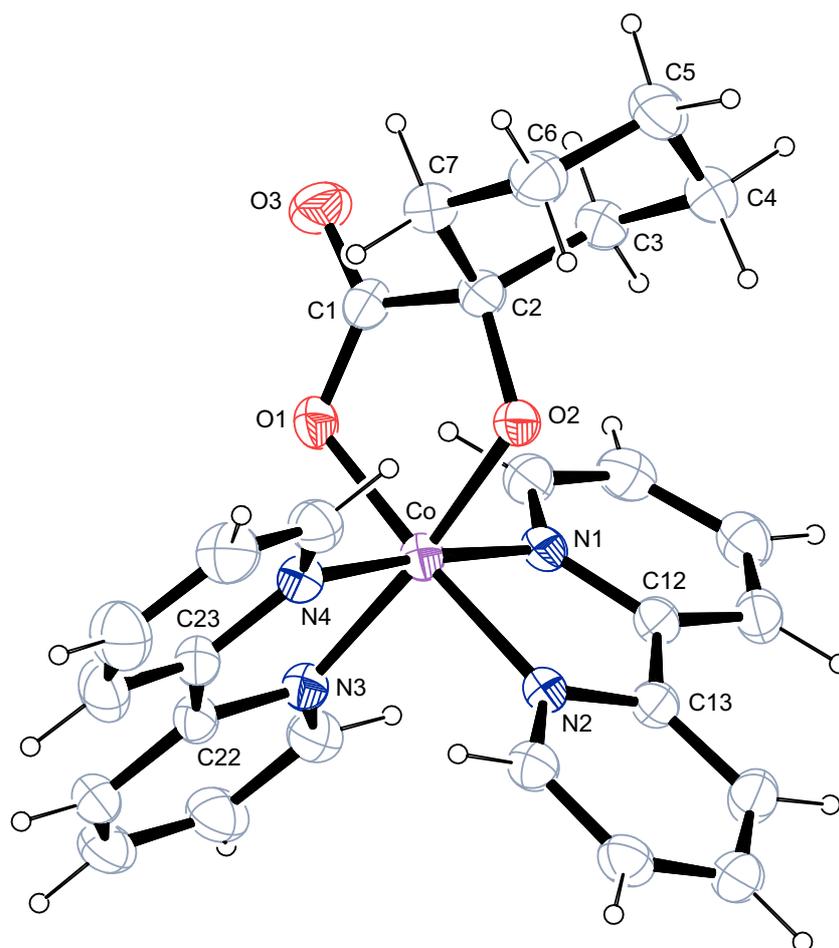


Abbildung 2.29: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxacH}_2)]^+$ (Λ -Isomer) in **16**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.868(3), Co–O2 1.871(3), Co–N1 1.920(3), Co–N2 1.930(3), Co–N3 1.950(3), Co–N4 1.929(3); O1–Co–O2 86.82(12), N1–Co–N2 83.15(13), N3–Co–N4 82.77(13). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 5.6(5). Faltungsparameter^[26–27]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.142(3)$ Å, $\phi_2 = 196.0(15)^\circ$ ($^{O1}T_{Co}$); C2–C3–C4–C5–C6–C7 $Q = 0.569(5)$ Å, $\theta = 180.0(5)^\circ$, $\phi = 159(51)^\circ$ ($^{C5}C_{C2}$).

In der asymmetrischen Einheit von **16** befinden sich ein Komplexmolekül und ein Hexafluoridophosphat-Ion als Gegenion sowie vier Moleküle Kristallwasser, von denen eines fehlgeordnet ist. Das Cobaltatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring am Cobaltatom liegt in einer Twist-Konformation vor, der Sechsering des Liganden in einer Sessel-Konformation.

Außer im Falle des fehlgeordneten Wassermoleküls gelang die Lokalisierung der H-Atome, die Parameter des Wasserstoffbrückenbindungssystems sind in Tabelle 2.22 angegeben. Die Kristallwassermoleküle bilden sowohl untereinander als auch zu Fluoratomen des Gegenions Wasserstoffbrückenbindungen aus, außerdem zu einem der koordinierenden Sauerstoffatome sowie zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe.

Tabelle 2.22: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**. (F5A/F6B betreffen das fehlgeordnete Hexafluoridophosphat-Molekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
O91	H911	O2 ⁱ	2.713(4)	0.85(3)	1.89(3)	162(4)
O91	H912	F2	2.971(4)	0.85(3)	2.23(3)	145(4)
O93	H931	F5A ⁱⁱ	2.863(9)	0.84(3)	2.12(5)	148(7)
O93	H931	F6B ⁱⁱ	2.892(14)	0.84(3)	2.26(7)	132(7)
O93	H932	O3	2.745(5)	0.84(3)	1.98(4)	150(7)
O94	H941	O91 ⁱⁱⁱ	2.892(5)	0.85(3)	2.11(5)	153(9)
O94	H942	O93	2.857(7)	0.86(3)	2.32(9)	121(9)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + 1, -y, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x, -y + 1, -z + 1$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten neben den Signalen der freien α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure tieffeldverschobene Signale der komplexierten Spezies auf (siehe Abbildung 2.30). Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 aufgelistet.

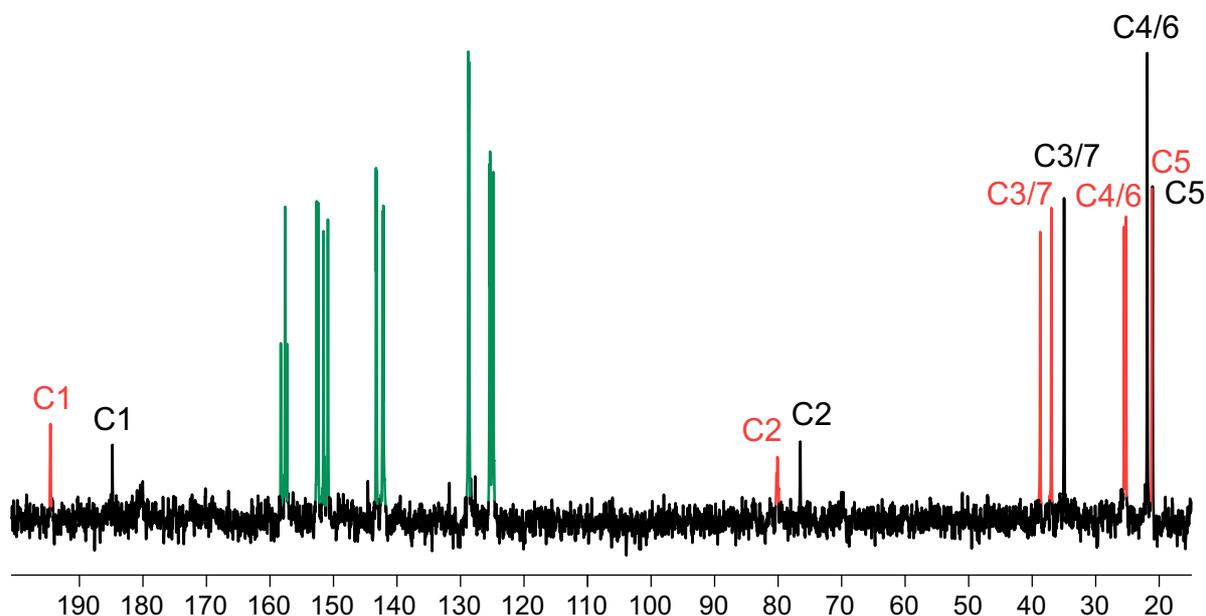


Abbildung 2.30: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2. α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure komplexiert (rot), α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure frei (schwarz), bpy-Bereich (grün).

In der Kristallstruktur lassen sich zwischen den Bipyridin-Liganden benachbarter Komplexmoleküle π - π -Wechselwirkungen mit einem Ringebenenabstand von 3.54 Å beobachten.

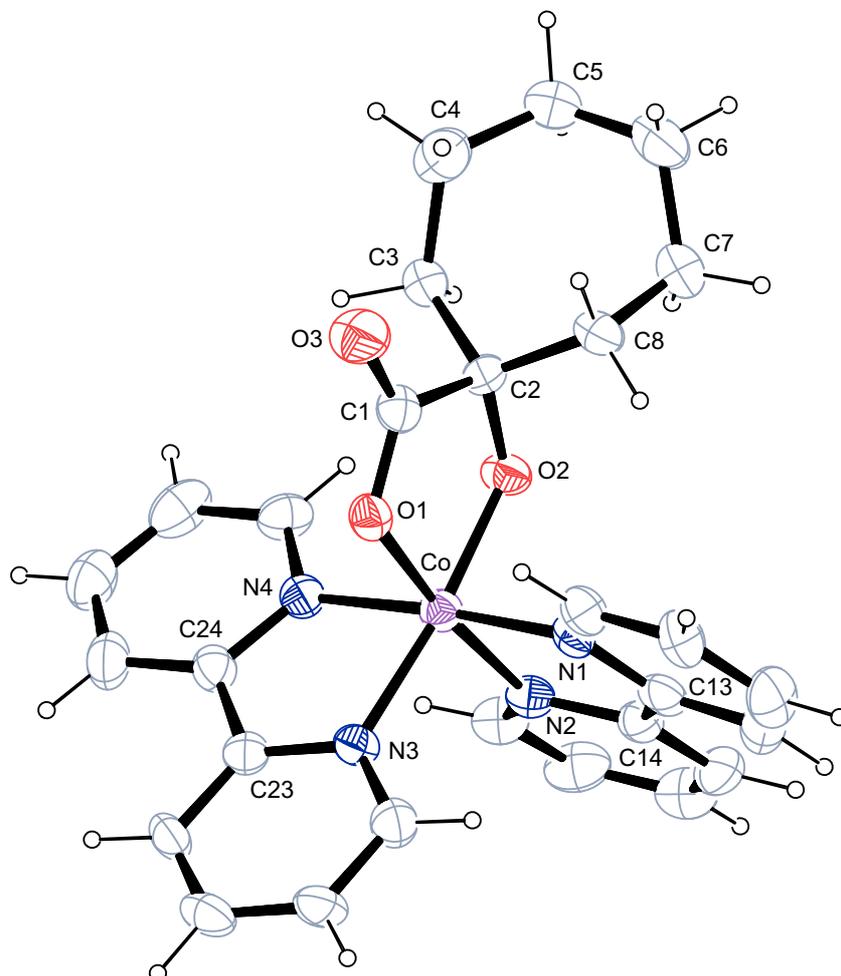


Abbildung 2.31: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HcptacH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **17**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.873(4), Co–O2 1.877(3), Co–N1 1.913(5), Co–N2 1.937(5), Co–N3 1.956(5), Co–N4 1.946(5); O1–Co–O2 86.42(14), N1–Co–N2 83.70(19), N3–Co–N4 81.60(19). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 3.8(6).

Die asymmetrische Einheit von **17** beinhaltet neben dem Komplexkation ein Hexafluoridophosphat-Gegenion und vier Kristallwassermoleküle. Der Koordinationspolyeder um das Kobaltatom entspricht einem verzerrten Oktaeder.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, werden die genauen Werte des Wasserstoffbrückenbindungssystems nicht aufgelistet. Typische Abstände für Wasserstoffbrückenbindungen finden sich jedoch zwischen den einzelnen Kristallwassermolekülen, sowie zwischen Kristallwassermolekülen und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe beziehungsweise einem der koordinierenden Sauerstoffatome. Zwei Fluoratome des Hexafluoridophosphat-

Ions sind ebenfalls Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen zweier Kristallwassermoleküle. Auch in dieser Struktur treten π - π -Wechselwirkungen auf. Die Bipyridin-Liganden zweier benachbarter Komplexmoleküle sind leicht voneinander weggebogen. An der engsten Stelle der Ring-Überlappung beträgt der Abstand 3.45 Å.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten neben den Signalen der freien α -Hydroxycycloheptancarbonsäure tieffeldverschobene Signale der komplexierten Spezies auf. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 aufgelistet.

2.1.2.8.5 Weitere α -Hydroxycarbonsäuren

Aus analogen Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Glycolsäure beziehungsweise Dimethylglycolsäure und Natriumhydroxid werden ebenfalls Komplexverbindungen erhalten, welche ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu detektieren sind. Die entsprechenden CIS-Werte sind in Tabelle 2.18 angegeben.

2.1.3 Komplexe mit dem Co(phen)₂-Fragment

Als Edukt für die Umsetzungen wird *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O dargestellt, welches als ockergelbes Pulver vorliegt.^[40] Wird dieses in Wasser suspendiert und erhitzt, werden nach einem Tag bei Raumtemperatur lange orange-gelbe Nadeln der Zusammensetzung *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 3 H₂O (**18**) erhalten. **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/*n* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.32 ist die Molekülstruktur dargestellt.

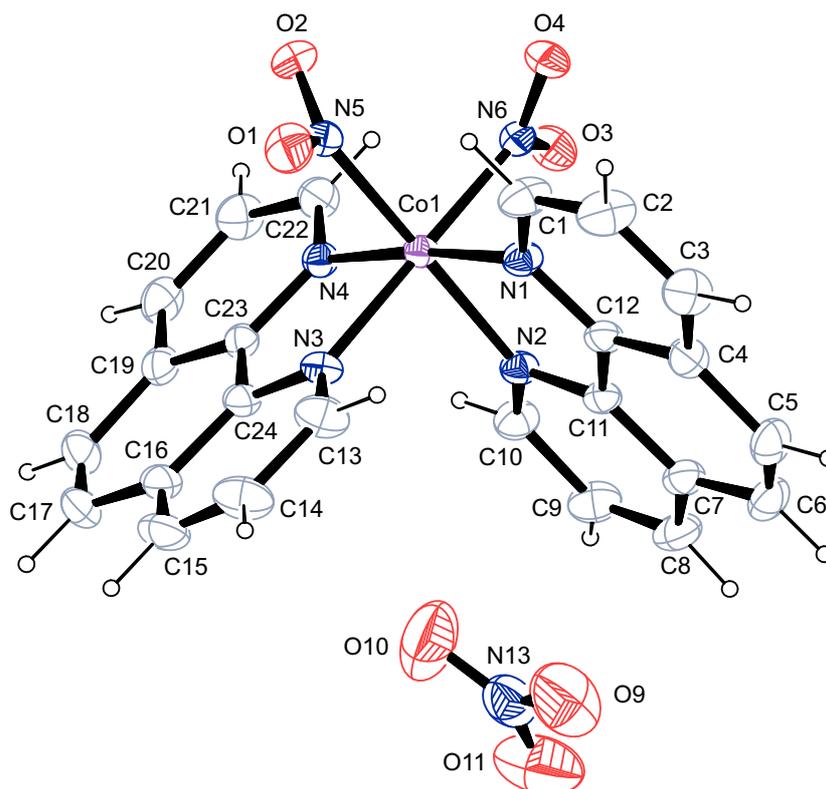


Abbildung 2.32: ORTEP-Darstellung des Komplexes *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 3 H₂O (Δ -Isomer) in **18**. Von den beiden Komplexen in der asymmetrischen Einheit ist nur einer abgebildet. Die Kristallwassermoleküle sind nicht abgebildet. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–N1 1.959(2), Co1–N2 1.958(2), Co1–N3 1.966(2), Co1–N4 1.954(2), Co1–N5 1.915(2), Co1–N6 1.917(2), Co2–N7 1.954(2), Co2–N8 1.968(2), Co2–N9 1.961(2), Co2–N10 1.951(2), Co2–N11 1.920(2), Co2–N12 1.910(2); N1–Co1–N2 83.52(8), N3–Co1–N4 83.56(9), N5–Co1–N6 90.42(9), N7–Co2–N8 83.52(9), N9–Co2–N10 83.61(8), N11–Co2–N12 90.17(8).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Δ -konfigurierte Komplexmoleküle, zwei Nitrat-Ionen als Gegenionen und sechs Moleküle Kristallwasser, von denen eines fehlgeordnet ist. Jedes Cobaltatom ist von je zwei Stickstoffatomen der beiden 2,2'-Bipyridin-Liganden sowie von zwei Stickstoffatomen der beiden Nitrito-Liganden koordiniert. Die Cobaltatome sind verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die entsprechenden Bindungsabstände und -winkel an den beiden Cobaltatomen weichen nur geringfügig voneinander ab. In beiden Komplexmolekülen sind die Co–N-Bindungsabstände zu den Nitrito-Liganden kürzer als die zu den 2,2'-Bipyridin-Liganden.

Die Lokalisierung der H-Atome gelang bei vier der sechs Kristallwassermoleküle. Die Parameter der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.23 aufgeführt.

Tabelle 2.23: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **18**. Nummerierung der Atome analog zur Abbildung 2.32 (O12, O13 und O14 betreffen das zweite Nitratmolekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O91	H911	O10	2.956(5)	1.00(2)	2.01(3)	157(4)
O91	H912	O14 ⁱ	3.056(5)	1.00(2)	2.19(3)	144(3)
O91	H912	O13 ⁱ	3.263(5)	1.00(2)	2.30(2)	160(3)
O92	H921	O94 ⁱⁱ	2.847(4)	1.02(2)	2.17(4)	122(3)
O92	H922	O11	3.033(5)	1.03(2)	2.35(4)	123(4)
O93	H931	O12	2.881(5)	1.02(2)	2.00(4)	143(5)
O93	H932	O9 ⁱⁱⁱ	2.955(6)	1.02(2)	1.96(3)	165(5)
O94	H941	O5 ⁱ	3.073(3)	1.01(2)	2.09(2)	166(4)
O94	H942	O91 ⁱⁱⁱ	2.682(4)	1.01(2)	1.72(2)	158(4)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sechs Signalgruppen mit je zwei nahe beieinander liegenden Signalen für die insgesamt 24 Kohlenstoffatome der Verbindung.

2.1.3.1 Umsetzungen mit Diolen

2.1.3.1.1 [Co(phen)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (**19**)

Aus der Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert [Co(phen)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (**19**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Stäbchen.

19 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.33 zeigt das Komplexkation.

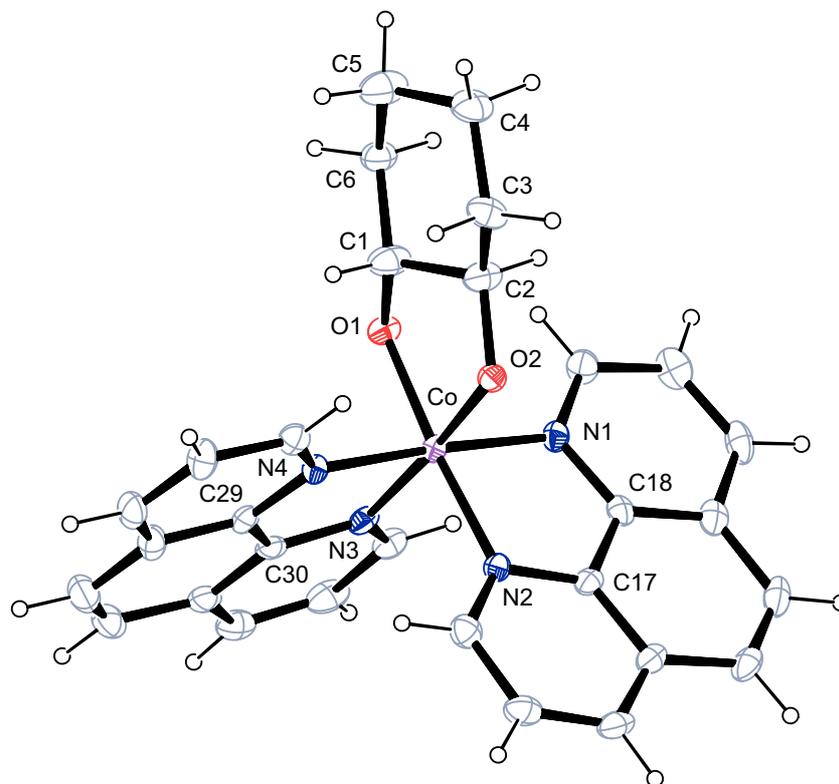


Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_{-2})]^+$ (Λ -Isomer) in **19**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.883(2), Co–O2 1.876(2), Co–N1 1.948(3), Co–N2 1.961(3), Co–N3 1.959(3), Co–N4 1.936(3); O1–Co–O2 89.18(9), N1–Co–N2 84.06(11), N3–Co–N4 84.10(11). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 $-48.0(4)$. Faltungparameter^[26, 27]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.390(3)$ Å, $\phi_2 = 82.4(3)^\circ$ (${}^{C1}T_{C2}$); C1–C2–C3–C4–C5–C6 $Q = 0.544(4)$ Å, $\theta = 173.1(4)^\circ$, $\phi = 192(3)^\circ$ (${}^{C4}C_{C1}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Hexafluoridophosphat-Gegenion und zwei Moleküle Kristallwasser. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders. Der Sechsering des *trans*-1,2-Cyclohexandiol-Liganden weist eine Sessel-Konformation auf, der Chelatfünfring am Cobaltatom liegt in einer Twist-Konformation vor.

Die Kristallwassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen des Liganden aus. Außerdem existiert eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der Fluoratome des Gegenions (siehe Abbildung 2.34). Tabelle 2.24 gibt einen Überblick über die zugehörigen Abstände und Winkel.

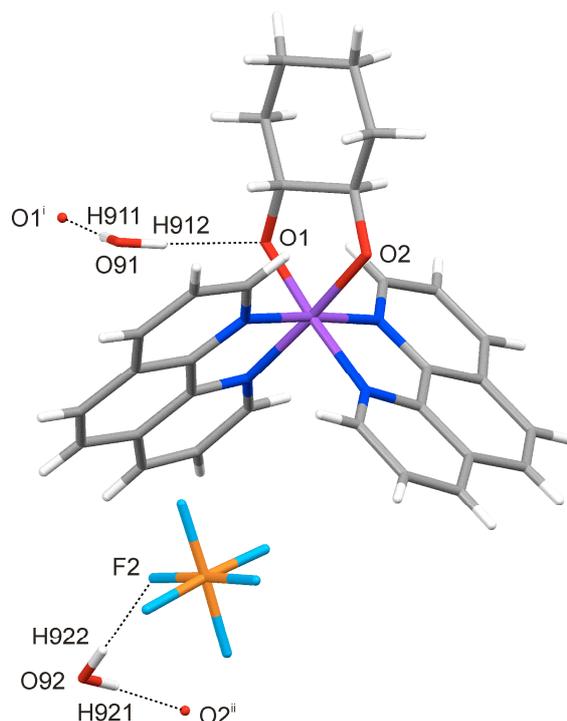


Abbildung 2.34: MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze gepunktete Linien) in **19**. Symmetrie-Operationen analog zu Tabelle 2.24.

Tabelle 2.24: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **19**. Nummerierung der Atome analog zu den Abbildungen 2.33 und 2.34. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
O91	H911	O1 ⁱ	2.853(3)	0.86(2)	1.99(2)	174(4)
O91	H912	O1	2.854(3)	0.86(2)	2.00(2)	174(4)
O92	H921	O2 ⁱⁱ	2.724(3)	0.86(2)	1.87(2)	174(5)
O92	H922	F2	3.032(4)	0.86(2)	2.17(2)	176(4)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, -y + 1, -z$; ⁱⁱ $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$.

In der Kristallstruktur kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den leicht versetzt übereinander liegenden Phenanthrolin-Liganden benachbarter Komplexmoleküle. Der Abstand der Ringebenen beträgt 3.40 Å.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt einen doppelten Signalsatz, wobei die Signale des komplexierten Liganden gegenüber dem des freien *trans*-1,2-Cyclohexandiols tieffeldverschoben sind. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.26 angegeben.

2.1.3.1.2 [Co(phen)₂(CoctdH₂)]PF₆ · 3 H₂O (**20**)

Aus der Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]₂NO₃ mit *cis*-1,2-Cyclooctandiol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert [Co(phen)₂(CoctdH₂)]PF₆ · 3 H₂O (**20**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Plättchen. **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.35 ist das Komplexkation abgebildet.

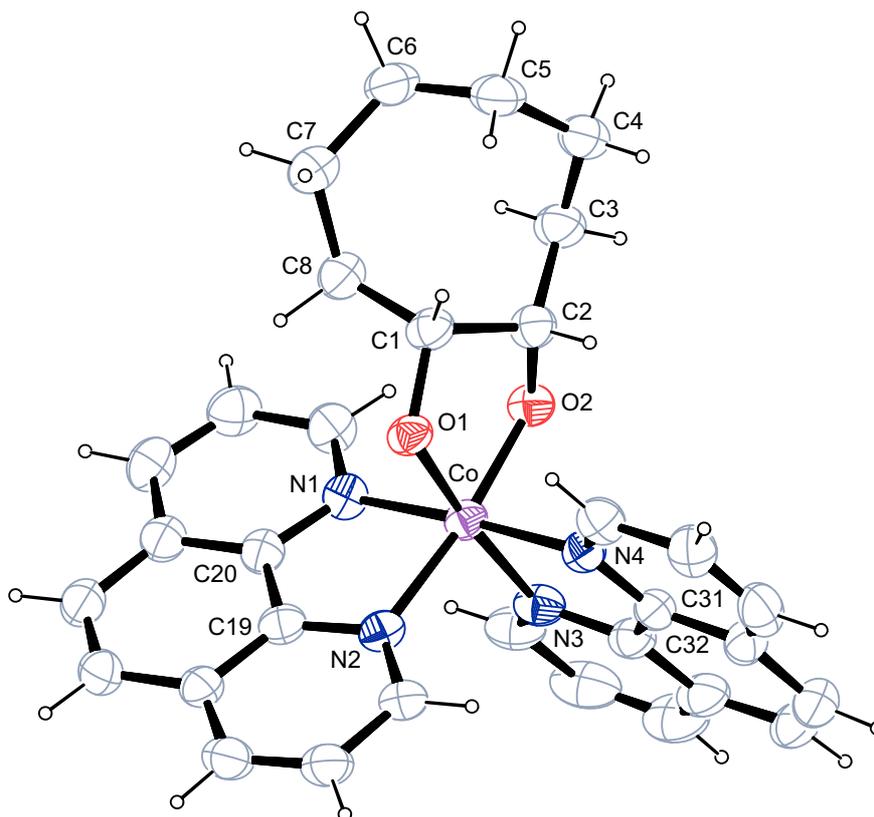


Abbildung 2.35: ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Co(phen)₂(CoctdH₂)]⁺ (Δ -Isomer) in **20**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.856(4), Co–O2 1.860(4), Co–N1 1.945(6), Co–N2 1.970(5), Co–N3 1.968(5), Co–N4 1.949(6); O1–Co–O2 87.38(17), N1–Co–N2 83.5(2), N3–Co–N4 83.0(2). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 42.6(6). Faltungparameter^[26, 41]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.372(6)$ Å, $\phi_2 = 280.3(6)^\circ$ (C^2E), C1–C2–C3–C4–C5–C6–C7–C8 $Q_2 = 1.014(8)$ Å, $Q_3 = 0.603(9)$ Å, $Q_4 = -0.350(8)$ Å, $\phi_2 = 177.6(5)^\circ$, $\phi_3 = 87.4(8)^\circ$.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül und ein Hexafluoridophosphat-Gegenion sowie drei Moleküle Kristallwasser, von welchen eines fehlgeordnet ist. Das Cobaltatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der Chelatfünfring am Cobaltatom weist eine Briefumschlag-Konformation auf, der Achtring des Liganden liegt in einer Boot-Sessel-Konformation vor.^[41]

Zwischen den Kristallwassermolekülen und den koordinierenden Sauerstoffatomen des Diolato-Liganden werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, außerdem existiert eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der Fluoratome des Gegenions. In Tabelle 2.25 sind die entsprechenden Abstände und Winkel aufgeführt.

Tabelle 2.25: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **20**. (O93A betrifft das fehlgeordnete Wassermolekül, F2B das fehlgeordnete Hexafluoridophosphat-Molekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O91	H911	F2B ⁱ	2.930(12)	1.05(6)	1.93(7)	158(8)
O91	H912	O2 ⁱⁱ	2.708(7)	1.05(6)	1.71(7)	158(9)
O92	H921	O93A ⁱⁱⁱ	3.13(2)	1.05(6)	2.20(11)	147(14)
O92	H922	O1	2.691(7)	1.05(6)	1.75(10)	147(13)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; ⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x, y, -z + \frac{1}{2}$.

Lediglich an einer Stelle in der Elementarzelle kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den leicht versetzt übereinander liegenden Phenanthrolin-Liganden benachbarter Komplexmoleküle mit einem Ringebenenabstand von 3.23 Å.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Signalsätze, einen des komplexierten Liganden und einen des freien Diols. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.26 angegeben.

2.1.3.1.3 Weitere Diole

Aus analogen Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit weiteren Diolen werden ebenfalls neue Komplexverbindungen erhalten, die ¹³C-NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind. Bei allen untersuchten Diolen bildet sich nur ein Diastereomer, welches im ¹³C-NMR-Spektrum zu beobachten ist. In allen Fällen ist zusätzlich ein Signalsatz des freien Diols zu sehen. Tabelle 2.26 gibt einen Überblick über die Tieffeldverschiebungen der Kohlenstoffatome, die unmittelbar zur koordinierenden Diolato-Funktion benachbart sind.

Tabelle 2.26: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ umgesetzter Dirole. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
Ethylenglycol	6.2	6.2
1,2-Propandiol	8.3	7.1
1,2-Pentandiol	8.1	7.9
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	8.3	8.3
<i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol	10.2	9.5

2.1.3.2 Umsetzungen mit Polyolen

2.1.3.2.1 $[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins1,2,4,6H-4})(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**21**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit *myo*-Inosit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins1,2,4,6H-4})(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**21**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Komplexkation ist in Abbildung 2.36 dargestellt.

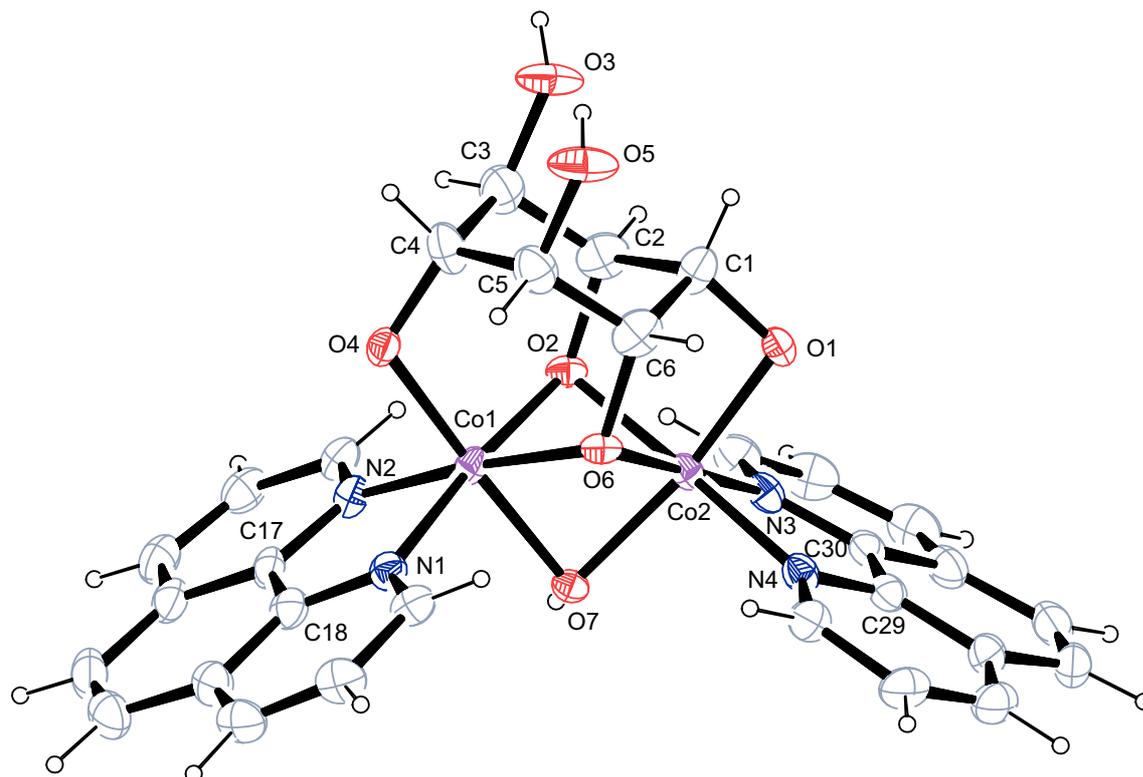


Abbildung 2.36: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins}1,2,4,6\text{H}_4)(\mu\text{-OH})]^+$ in **21**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O2 1.915(2), Co1–O4 1.865(3), Co1–O6 1.911(2), Co1–O7 1.940(2), Co1–N1 1.923(3), Co1–N2 1.932(3), Co2–O1 1.857(3), Co2–O2 1.932(3), Co2–O6 1.925(2), Co2–O7 1.913(2), Co2–N3 1.924(3), Co2–N4 1.911(3); O2–Co1–O4 96.16(11), O2–Co1–O6 80.90(10), O2–Co1–O7 82.59(10), O4–Co1–O6 96.98(11), O6–Co1–O7 80.24(10), N1–Co1–N2 84.42(13), O1–Co2–O2 90.69(10), O1–Co2–O6 89.97(12), O2–Co2–O6 80.12(10), O2–Co2–O7 82.85(10), O6–Co2–O7 80.58(10), N3–Co2–N4 84.67(13). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 49.7(4); O1–C1–C6–O6 –49.8(4). Faltungswinkel^[26, 27]: Co2–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.526(4)$ Å, $\phi_2 = 230.7(4)^\circ$ ($^{O1}T_{C1}$); Co2–O1–C1–C6–O6 $Q_2 = 0.532(4)$ Å, $\phi_2 = 50.1(4)^\circ$ ($^{C1}T_{O1}$); C1–C2–C3–C4–C5–C6 $Q = 0.588(5)$ Å, $\theta = 175.4(5)^\circ$, $\phi = 192(6)^\circ$ ($^{C1}C_{C4}$); Co1–O2–C2–C3–C4–O4 $Q = 0.579(4)$ Å, $\theta = 164.9(4)^\circ$, $\phi = 30.0(14)^\circ$ ($^{C3}C_{Co1}$); Co1–O4–C4–C5–C6–O6 $Q = 0.579(4)$ Å, $\theta = 162.5(4)^\circ$, $\phi = 336.0(12)^\circ$ ($^{C5}C_{Co1}$); Co1–O2–C2–C1–C6–O6 $Q = 0.711(3)$ Å, $\theta = 3.9(3)^\circ$, $\phi = 358(4)^\circ$ ($^{Co1}C_{C1}$); Co2–O2–C2–C1–C6–O6 $Q = 1.282(3)$ Å, $\theta = 102.55(18)^\circ$, $\phi = 180.12(17)^\circ$ ($B_{C1,Co2}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül und ein Hexafluoridophosphat-Gegenion sowie drei Moleküle Kristallwasser. Die Cobaltatome bilden die Zentren von verzerrten Oktaedern, welche flächenverknüpft sind. Trotz der äquimolaren Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit *myo*-Inosit bildet sich ein Zweikernkomplex mit einem Äquivalent Ligand, welcher die beiden Metallzentren verbrückt.

Die Struktur weist zwei Besonderheiten auf. Zum einen liegt der Ligand *myo*-Inosit in der instabileren ringinvertierten, fünffach axialen Konformation vor. Auf der anderen Seite wird zusätzlich zu den beiden Nitrito-Liganden des $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ -Precursors auch einer der beiden 1,10-Phenanthrolin-Liganden an jedem Cobaltatom substituiert.

Vier der insgesamt sechs Hydroxyfunktionen des *myo*-Inosits sind deprotoniert. Jedes Cobaltatom wird von drei dieser vier Sauerstoffatome komplexiert, wobei O2 und O6 an der Koordination beider Metallzentren beteiligt sind. Co1 bildet drei Chelatsechsringe mit dem Liganden aus, welche alle in der Sessel-Konformation vorliegen. Co2 dagegen bildet zwei Chelatfünfringe mit Twist-Konformation und einen Chelatsechsring mit einer Boot-Konformation aus. Ein verbrückendes Hydroxid-Ion ergänzt die oktaedrische Koordinationssphäre beider Cobaltatome.

Die Abstände zwischen den Cobaltatomen und den drei verbrückenden Sauerstoffatomen sind deutlich länger als zu den beiden nicht-verbrückenden. Die O–Co–O-Winkel in den Chelatsechsringen an Co1 (außer dem mit den beiden verbrückenden Sauerstoffatomen) sind mit $> 96^\circ$ deutlich größer als die entsprechenden Winkel in den beiden Chelatfünfringen an Co2, welche Werte von nahezu 90° annehmen. Die Torsionswinkel gegenüber liegender axialer Sauerstoffatome liegen zwischen 166° und 179° und zeigen eine gewisse Auslenkung der Sauerstoffatome im ringinvertierten *myo*-Inosit an.^[31]

Zwischen den beiden freien Sauerstoffatomen des Liganden kommt es zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, des weiteren existiert eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer der freien Hydroxyfunktionen und der verbrückenden Hydroxyfunktion des benachbarten Moleküls. Die Fluoratome des Gegenions sind sowohl Akzeptoren für H-Brückenbindungen, welche von der verbrückenden Hydroxyfunktion ausgehen, als auch für H-Brückenbindungen von Kristallwassermolekülen. Weitere Wasserstoffbrückenbindungen treten zwischen Wassermolekülen untereinander und zwischen Wassermolekülen zu sowohl koordinierenden als auch freien Sauerstoffatomen des Liganden auf. Tabelle 2.27 gibt einen Überblick über die entsprechenden Abstände und Winkel.

Tabelle 2.27: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **21**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
O3	H83	O7 ⁱ	2.713(4)	0.85	1.86	179.4
O5	H85	O3	2.730(4)	0.83(2)	2.01(4)	144(6)
O7	H87	F5 ⁱⁱ	2.953(4)	0.84	2.11	177.7
O7	H87	F4 ⁱⁱ	3.125(4)	0.84	2.59	123.0
O91	H911	O92 ⁱⁱⁱ	2.867(4)	0.83(2)	2.04(2)	174(6)
O91	H912	O1	2.815(4)	0.83(2)	1.99(2)	169(5)
O92	H921	F6	2.983(4)	0.83(2)	2.19(3)	160(5)
O92	H922	O4	2.718(4)	0.83(2)	1.88(2)	177(5)
O93	H931	O5	2.846(6)	0.84(2)	2.03(3)	163(8)
O93	H932	F2 ⁱ	3.080(5)	0.84(2)	2.27(3)	164(7)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

2.1.3.2.2 Weitere Polyole

Aus Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit weiteren Polyolen werden ebenfalls neue Komplexverbindungen erhalten, die ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Wie erwartet werden dabei ähnliche Ergebnisse wie aus den Reaktionen mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ erhalten (vergleiche Kapitel 2.1.2.2.1 und 2.1.2.2.2).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Glycerin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Glycerins drei neue Signale zu beobachten, welche durch die Koordination ans Cobaltatom und die dadurch aufgehobene Symmetrie entstehen. Analog zu Verbindung 7 mit bpy als Hilfsligand sind keine Signale des Regioisomers erkennbar. Die CIS-Werte betragen 8.4 ppm für C1 und 7.6 ppm für C2. Das C3-Atom an der nicht-koordinierenden Hydroxyfunktion erfährt mit -0.4 ppm eine Verschiebung ins Hochfeld.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer analogen Umsetzung mit Pentaerythrit zeigt zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Edukts drei neue Signale einer komplexierten Spezies. Die Symmetrie wird erniedrigt, da zwei der vier äquivalenten Hydroxygruppen an das Cobaltatom komplexieren. Dabei wird ein Chelatsechsring ausgebildet. Der CIS-Wert der Kohlenstoffatome C2 und C3 an den koordinierenden Hydroxygruppen beträgt 2.8 ppm, der der Kohlenstoffatome C4 und C5 an den freien Hydroxygruppen 0.7 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom C1 wird um 1.9 ppm ins Tieffeld verschoben.

Erythrit kann unter der Annahme, dass eine Diolato-Funktion an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen unter Bildung eines Chelatfünfringes koordiniert, entweder über O1/O2,

über O2/O3 oder über O3/O4 an ein Metallzentrum binden (siehe Abbildung 2.1). Die erste und die letzte Möglichkeit sind äquivalent, allerdings entstehen dabei Diastereomere. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Erythrit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 ist außer den beiden Signalen des freien Erythrits ein neuer Signalsatz mit vier Signalen zu detektieren, der aufgrund seines Verschiebungsmusters nur mit einer Koordination über eine endständige und eine benachbarte Hydroxygruppe erklärt werden kann. Die CIS-Werte liegen für die beiden an der Koordination beteiligten C-Atome bei 7.5 und 6.0 ppm. Die Kohlenstoffatome an den freien Hydroxygruppen werden lediglich um 1.5 bzw. 1.1 ppm ins Tieffeld verschoben.

D-Sorbit bietet ebenfalls viele zweizählige Koordinationsmöglichkeiten (vergleiche Abbildung 2.1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit D-Sorbit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 zeigt außer den Signalen des freien Zuckeralkohols nur ein Komplexisomer. Da die Kohlenstoffatome der beiden endständigen CH_2 -Gruppen (C1 und C6) ins Hochfeld verschoben sind, kommt hier nur eine Koordination über zwei der restlichen Hydroxygruppen in Frage, also über O2/O3, O3/O4 oder O4/O5. Wahrscheinlicher sind die beiden erstgenannten Möglichkeiten, da hier die beiden Hydroxygruppen in *threo*-Anordnung zueinander vorliegen. Die vier Edukt-Signale für C2, C3, C4 und C5 liegen bei 73.5, 70.3, 71.8 und 71.7 ppm, die vier Komplex-Signale bei 79.3, 78.7, 73.7 und 70.9 ppm. Damit liegen die CIS-Werte im typischen Bereich einer Diolato-Koordination.

2.1.3.3 Umsetzung mit D-Saccharose

Saccharose (β -D-Fructofuranosyl- α -D-glucopyranosid) ist das Disaccharid, welches im Allgemeinen als Haushaltszucker bezeichnet wird. Als zweizähliger Chelatligand kann D-Saccharose an seiner Glucopyranosid-Einheit sowohl über O2'/O3' als auch über O3'/O4' an ein Metallzentrum koordinieren (siehe Abbildung 2.1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit D-Saccharose und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 zeigt einen intensitätsstarken Signalsatz einer Komplexspezies sowie einen intensitätsschwachen Signalsatz freier D-Saccharose. Eine 2D-NMR-spektroskopische Untersuchung macht deutlich, dass die Komplexierung an das Cobaltzentrum über die Sauerstoffatome O2' und O3' erfolgt. Die chemischen Verschiebungen und CIS-Werte der einzelnen Kohlenstoffatome sind in Tabelle 2.28 angegeben.

Tabelle 2.28: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) des aliphatischen Bereichs des $\text{Co}(\text{phen})_2$ -D-Saccharose-Komplexes und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal freier D-Saccharose. Nummerierung analog zu Abbildung 2.1. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

Fructofuranosyl-Einheit		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Glucopyranosid-Einheit		C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'
D-Saccharose	δ	62.9	82.0	74.5	77.2	104.3	62.0
	δ	92.8	71.7	73.2	69.9	73.0	60.8
Komplexverbindung	δ	63.2	81.8	75.0	79.9	104.0	62.9
	δ	92.5	80.0	80.2	72.1	74.7	60.3
Tieffeldverschiebung	$\Delta\delta$	0.3	-0.2	0.5	2.7	-0.3	0.9
	$\Delta\delta$	-0.3	8.3	7.0	2.2	1.7	-0.5

Die beiden ermittelbaren $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten zeigen, dass im Vergleich zu freier D-Saccharose keine Verzerrung der $^4\text{C}_1$ -Konformation des α -D-Glucopyranosidrings stattfindet.

2.1.3.4 Umsetzungen mit Methylglycosiden

Die Methylpyranoside Methyl- β -D-xylopyranosid und Methyl- α -D-glucopyranosid können als zweizählige Chelatliganden entweder über O2 und O3 oder über O3 und O4 an ein Metallzentrum koordinieren (vergleiche Abbildung 2.1, Kapitel 2.1.1.3 und 2.1.2.4).

2.1.3.4.1 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**22**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**22**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form hellroter Blöcke. **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P 1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle, von denen eines 2,3- und das andere 3,4-koordiniert vorliegt. Dabei nimmt das 2,3-koordinierte Komplexmolekül die Δ -Konfiguration ein, das 3,4-koordinierte die Λ -Konfiguration. Zusätzlich sind zwei Hexafluoridophosphat-Ionen als Gegenionen sowie zwölf Wassermoleküle vorhanden, von denen zwei fehlgeordnet sind. In Abbildung 2.37 sind die Komplexkationen dargestellt. Sie

wurden dafür so angeordnet, dass ein direkter Vergleich beider Komplexe möglich ist. Die Anordnung im Kristall kann dem Zellplot im Anhang entnommen werden (Abbildung 6.22).

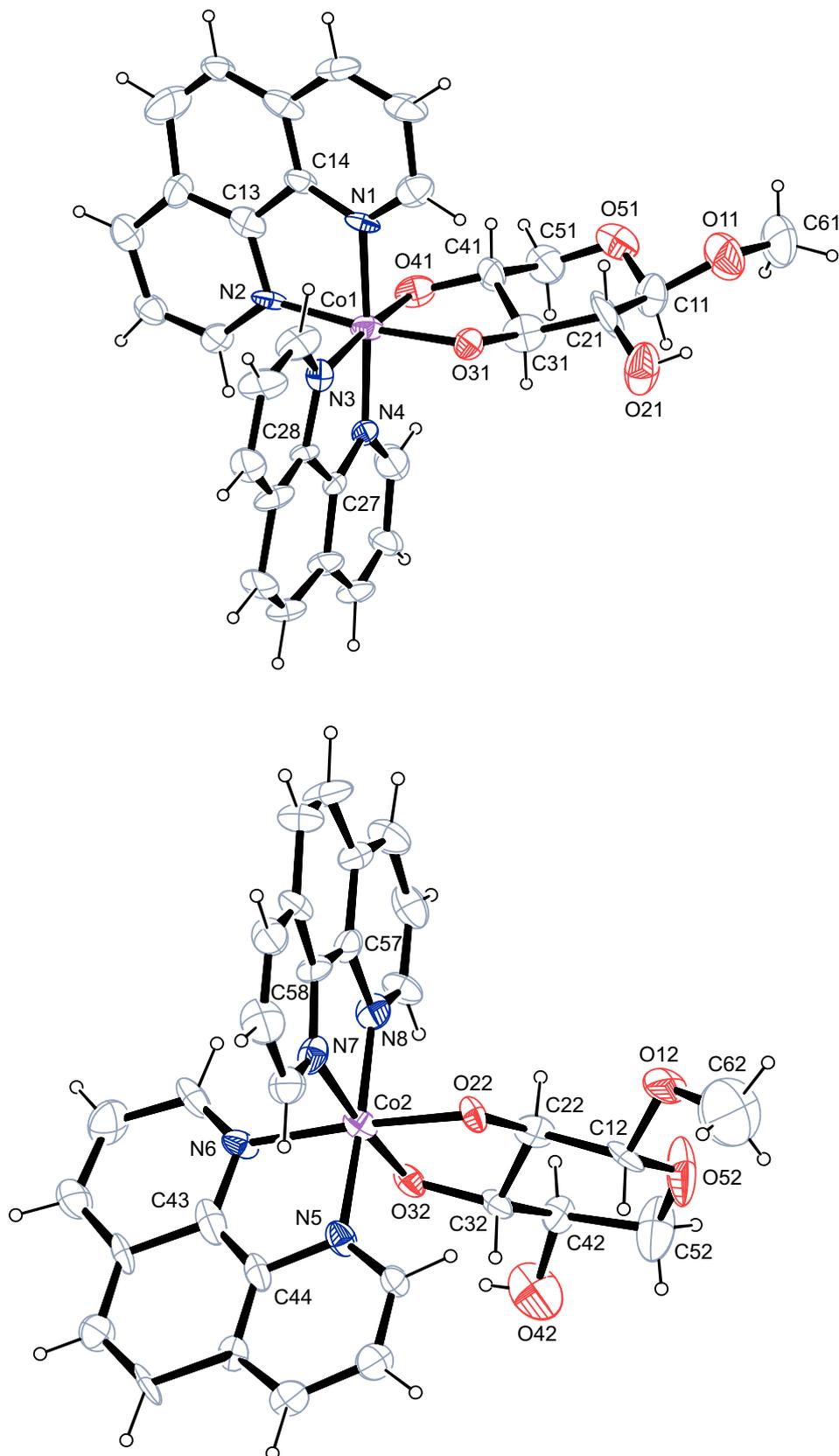


Abbildung 2.37: ORTEP-Darstellung der Komplexationen $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}2,3\text{H}_2)]^+$ (Δ -Isomer) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3,4\text{H}_2)]^+$ (Λ -Isomer) in **22**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O31 1.8920(7), Co1–O41 1.8830(8), Co1–N1 1.9517(8), Co1–N2 1.8780(8), Co1–N3 1.9411(9), Co1–N4 1.9147(8), Co2–O22 1.8834(7), Co2–O32 1.8702(7), Co2–N5 1.9724(8), Co2–N6 1.9797(8), Co2–N7 2.0328(9), Co2–N8 1.9314(8); O31–Co1–O41 88.18(3), N1–Co1–N2 82.93(3), N3–Co1–N4 83.43(3), O22–Co2–O32 89.82(3), N5–Co2–N6 83.93(3), N7–Co2–N8 84.89(3). Torsionswinkel (in °): O31–C31–C41–O41 –48.04(9), O22–C22–C32–O32 50.48(8). Faltungsparameter^[26, 27]: Co1–O31–C31–C41–O41 $Q_2 = 0.3820(9)$ Å, $\phi_2 = 97.58(9)^\circ$ ($^{C31}T_{C41}$); Co2–O22–C22–C32–O32 $Q_2 = 0.4123(8)$ Å, $\phi_2 = 268.50(7)^\circ$ ($^{C32}T_{C22}$); O51–C11–C21–C31–C41–C51 $Q = 0.5279(10)$ Å, $\theta = 10.81(11)^\circ$, $\phi = 275.2(5)^\circ$ ($^{C41}C_{C11}$); O52–C12–C22–C32–C42–C52 $Q = 0.5624(9)$ Å, $\theta = 12.31(9)^\circ$, $\phi = 132.4(4)^\circ$ ($^{C42}C_{C12}$).

Die beiden Cobaltatome bilden jeweils das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Die Chelatfünfringe weisen eine Twist-Konformation auf, die beiden Sechsringe der Glycosid-Liganden liegen in der Sessel-Konformation vor.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.29 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt. Die nicht-koordinierenden Hydroxyfunktionen an C21 und C42 bilden beide jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kristallwassermolekül aus.

Tabelle 2.29: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **22**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.37. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O21	H821	O912 ⁱ	2.8617(13)	0.82	2.17	141.5
O42	H842	O93	3.2173(15)	0.82	2.46	154.5

Symmetrie-Operation: ⁱ $x + 1, y - 1, z$.

In der Kristallstruktur kommen die Phenanthrolin-Liganden der zwei Komplexmoleküle so übereinander zu liegen, dass es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt. Der Ringebenenabstand liegt dabei mit 3.54 Å im typischen Bereich.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt drei Signalsätze, von denen einer freiem Methyl- β -D-xylopyranosid zugeordnet wird (siehe Abbildung 2.38). Die restlichen beiden Signalsätze zeigen unterschiedliche Intensitäten. Sie entsprechen den beiden Regioisomeren in der Kristallstruktur. Das Verschiebungsmuster ergibt, dass das Hauptisomer der 2,3-koordinierten Spezies und das Nebenisomer der 3,4-koordinierten Spezies entspricht. Die CIS-Werte für C2 und C3 des Hauptisomers betragen 7.9 und 8.5 ppm, für C3 und C4 des Nebenisomers 8.9 und 8.7 ppm. Damit liegen sie im charakteristischen Bereich.

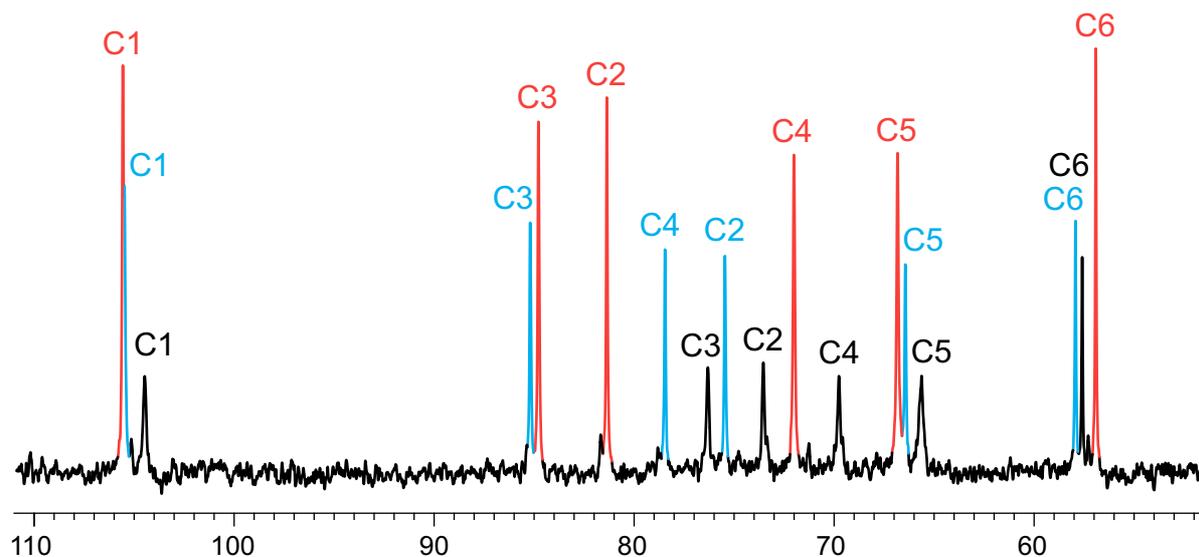


Abbildung 2.38: Aliphatischer Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2. Hauptisomer (rot), Nebenisomer (blau), freies Methyl- β -D-xylopyranosid (schwarz).

2.1.3.4.2 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**23**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Methyl- α -D-glucopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H-}_2)]\text{PF}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**23**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form hellroter Plättchen. **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P 1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

Analog zu Verbindung **22** befinden sich ein 2,3- und ein 3,4-koordiniertes Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit, von denen ersteres Δ - und letzteres Λ -konfiguriert ist. Außerdem liegen zwei Hexafluoridophosphat-Gegenionen sowie neun Moleküle Kristallwasser, von denen zwei fehlgeordnet sind, in der asymmetrischen Einheit vor.

In Abbildung 2.39 sind die Komplekkationen dargestellt. Sie wurden dafür so angeordnet, dass ein direkter Vergleich beider Komplexe möglich ist. Die Anordnung im Kristall kann dem Zellplot im Anhang entnommen werden (Abbildung 6.23).

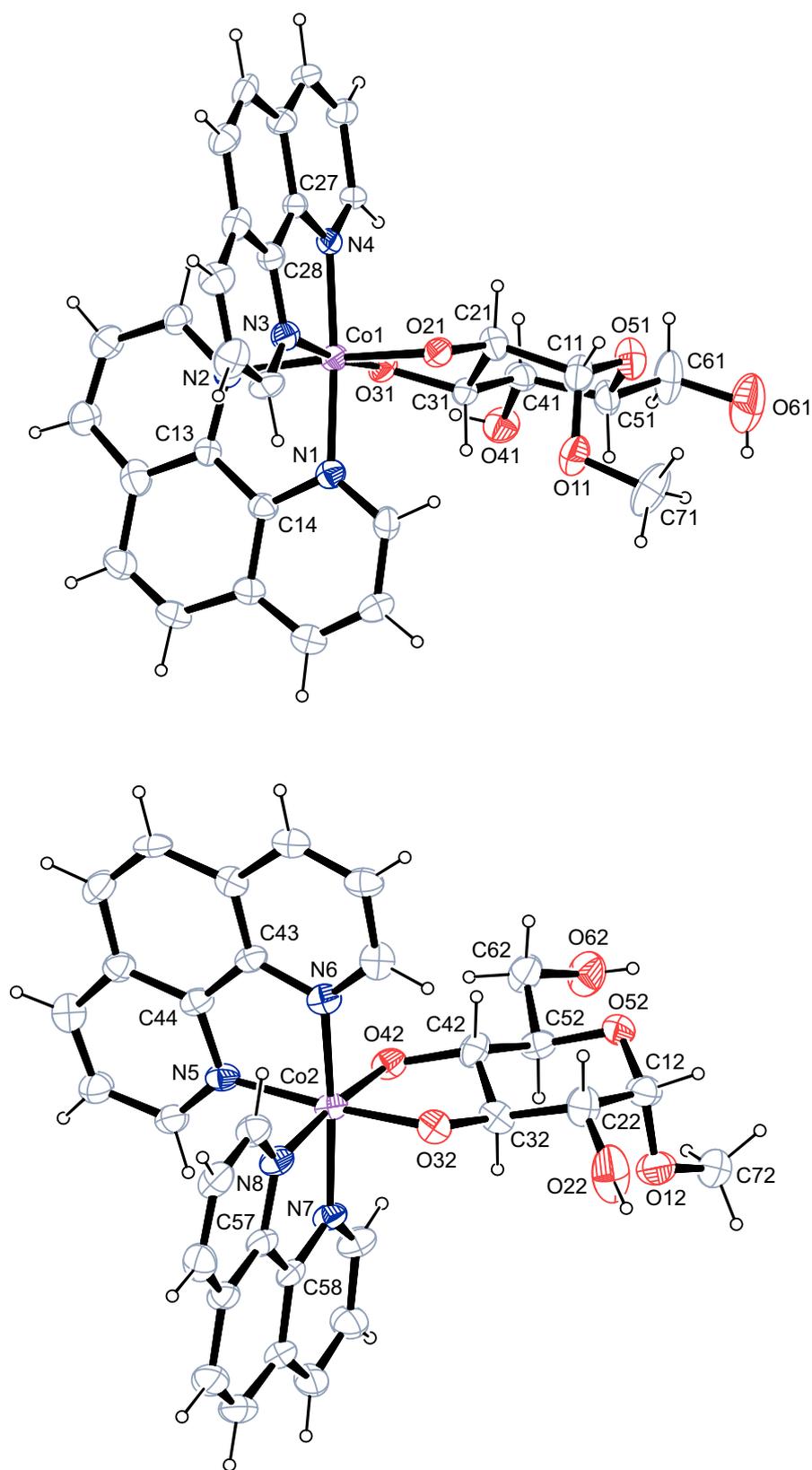


Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung der Komplexkationen $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_2)]^+$ (Δ -Isomer) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2)]^+$ (Λ -Isomer) in **23**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O21 1.900(5), Co1–O31 1.882(5), Co1–N1 1.948(6), Co1–N2 1.962(5), Co1–N3 1.962(6), Co1–N4 1.947(5), Co2–O32 1.878(5), Co2–O42 1.896(5), Co2–N5 1.969(6), Co2–N6 1.937(6), Co2–N7 1.948(6), Co2–N8 1.961(6); O21–Co1–O31 89.7(2), N1–Co1–N2 83.4(2), N3–Co1–N4 83.4(3), O32–Co2–O42 88.6(2), N5–Co2–N6 84.0(3), N7–Co2–N8 84.5(3). Torsionswinkel (in °): O21–C21–C31–O31 51.5(7), O32–C32–C42–O42 –47.4(8). Faltungparameter^[26, 27]: Co1–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.425(7)$ Å, $\phi_2 = 277.3(6)^\circ$ ($^{C31}T_{C21}$); Co2–O32–C32–C42–O42 $Q_2 = 0.385(8)$ Å, $\phi_2 = 93.3(7)^\circ$ ($^{C32}T_{C42}$); O51–C11–C21–C31–C41–C51 $Q = 0.592(8)$ Å, $\theta = 7.6(8)^\circ$, $\phi = 128(5)^\circ$ ($^{C41}C_{C11}$); O52–C12–C22–C32–C42–C52 $Q = 0.550(8)$ Å, $\theta = 7.7(8)^\circ$, $\phi = 279(6)^\circ$ ($^{C42}C_{C12}$).

Beide Cobaltatome liegen im Zentrum von verzerrten Oktaedern. Die Chelatfünfringe an den Cobaltatomen weisen eine Twist-Konformation auf, die beiden Sechsringe der Glycosid-Liganden liegen in der Sessel-Konformation vor.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.30 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt. Die nicht-kordinierenden Hydroxyfunktionen an C22 und C41 bilden beide jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kristallwassermolekül aus. Außerdem bestehen H-Brückenbindungen zwischen den beiden freien Hydroxymethylfunktionen an C51 und C52 und Wassermolekülen.

Tabelle 2.30: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **23**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.39 (O99A/B betreffen ein fehlgeordnetes Wassermolekül). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O22	H822	O99B	2.765(10)	0.85	1.91	177.6
O22	H822	O99A	2.85(2)	0.85	2.15	139.9
O41	H841	O93 ⁱ	2.887(7)	0.82	2.40	119.3
O61	H861	O99B ⁱⁱ	2.794(11)	0.82	2.00	163.4
O62	H862	O92 ⁱⁱⁱ	2.961(7)	0.82	2.25	145.0

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x + 1, y, z + 1$; ⁱⁱⁱ $x, y - 1, z$.

In der Kristallstruktur kommen die Phenanthrolin-Liganden der zwei Komplexmoleküle so übereinander zu liegen, dass es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt. Der Ringebenenabstand liegt dabei mit etwa 3.3 Å im typischen Bereich.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt drei Signalsätze, von denen einer freiem Methyl- α -D-glucopyranosid zugeordnet wird. Die restlichen beiden Signalsätze zeigen unterschiedliche Intensitäten und entsprechen den beiden Regioisomeren in der Kristallstruktur. Im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum des freien Liganden treten neue Signale im Bereich zwischen 74 und 82 ppm auf, womit die CIS-Werte für die Kohlenstoffatome C2, C3 und C4 im typischen Bereich von etwa 7 bis 10 ppm liegen. Aus dem Verschiebungsmuster erschließt sich im Gegensatz zu Verbindung **22** nicht eindeutig, welches Regioisomer dem Haupt- und dem Nebenisomer entspricht.

2.1.3.4.3 Methyl- β -D-ribofuranosid

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind neben sehr kleinen Signalen des freien Methylglycosids zwei weitere, tieffeldverschobene Signalsätze zu beobachten, von denen der eine etwa doppelt so intensiv ist wie der andere.

Da die Komplexierung bei diesem Liganden nur über O2 und O3 erfolgen kann und somit keine Regioisomerie möglich ist (siehe Abbildung 2.6), können die beiden Komplexspezies im ^{13}C -NMR-Spektrum nur durch die Ausbildung der beiden Diastereomere (2,3-koordinierte Komplexe mit Δ - und Λ -Konfiguration) erklärt werden. Diese können dem Haupt- und Nebenisomer nicht eindeutig zugeordnet werden. Die CIS-Werte an den Kohlenstoffatomen C2 und C3 sind hier ebenso wie bei der entsprechenden Umsetzung mit $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (siehe Kapitel 2.1.1.3.2) und $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (siehe Kapitel 2.1.2.4) mit Werten zwischen 14.5 und 17.9 ppm im Vergleich zu denen der Methylpyranoside sehr groß.

2.1.3.5 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal2,3H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**24**)

D-Salicin (Saligenin- β -D-glucopyranosid) ist ein Glycosid aus D-Glucose und Salicylalkohol. Es hat im menschlichen Körper dieselbe Wirkung wie Acetylsalicylsäure und wird bei fiebrigen Erkältungen und Infektionen, rheumatischen Erkrankungen und Kopfschmerzen eingesetzt, zeigt allerdings nicht die Nebenwirkungen von Aspirin. Da Salicin aus Pflanzen, vorwiegend aus der Weidenrinde, gewonnen wird, ist es ein natürlich vorkommendes Schmerzmittel.^[42, 43]

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit D-Salicin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal2,3H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**24**) nach Eindiffusion einer Natriumperchlorat-Lösung in Form hellroter Plättchen. **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C* 2 mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei voneinander unabhängige Komplexmoleküle, in denen die Salicylalkohol-Einheit an O1 jeweils in eine unterschiedliche Richtung zeigt. Obwohl bei Salicin analog zu den Methylpyranosiden eine zweizählige Chelatisierung sowohl über O2/O3 als auch über O3/O4 möglich ist, ist hier in allen drei Komplexmolekülen ausschließlich die 2,3-koordinierte Form zu beobachten, in welcher die Cobaltatome wie in den Verbindungen **22** und **23** Δ -konfiguriert vorliegen. Zum Ladungsausgleich sind drei Perchlorat-Gegenionen vorhanden. Außerdem enthält die asymmetrische Einheit 21 Kristallwassermoleküle, von denen acht fehlgeordnet sind.

Abbildung 2.40 zeigt die drei Komplexkationen. Sie wurden dafür so angeordnet, dass ein direkter Vergleich der Komplexe möglich ist. Die Anordnung im Kristall kann dem Zellplot im Anhang entnommen werden (Abbildung 6.24).

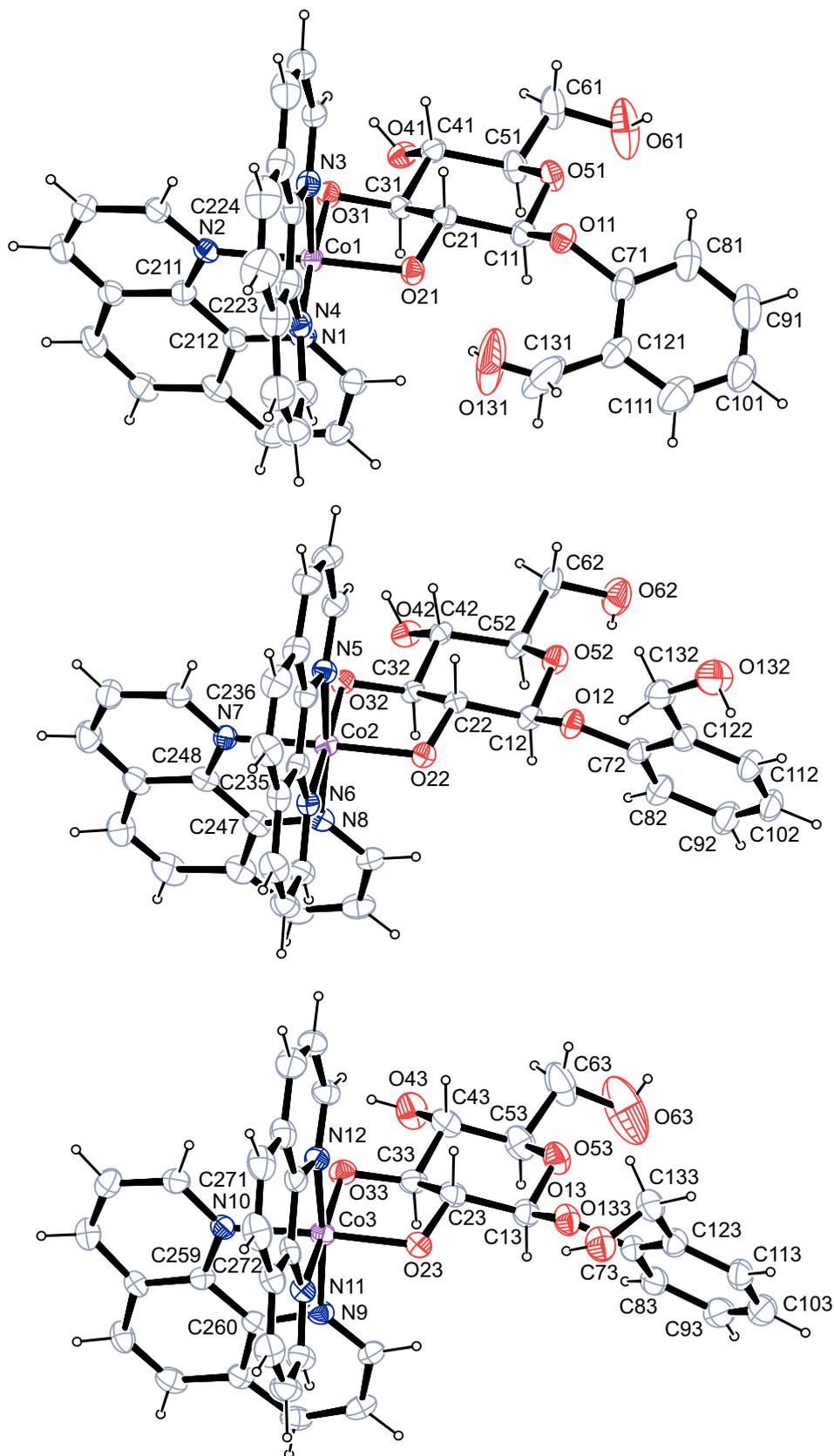


Abbildung 2.40: ORTEP-Darstellung der drei Komplexkationen $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal2,3H}_2)]^+$ (Δ -Isomere) in **24**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O21 1.879(3), Co1–O31 1.894(3), Co1–N1 1.931(4), Co1–N2 1.967(4), Co1–N3 1.933(4), Co1–N4 1.969(4), Co2–O22 1.894(4), Co2–O32 1.883(3), Co2–N5 1.945(4), Co2–N6 1.949(4), Co2–N7 1.970(4), Co2–N8 1.943(4), Co3–O23 1.883(4), Co3–O33 1.882(3), Co3–N9 1.951(4), Co3–N10 1.977(4), Co3–N11 1.967(4), Co3–N12 1.942(4); O21–Co1–O31 88.27(13), N1–Co1–N2 83.56(16), N3–Co1–N4 84.37(17), O22–Co2–O32 88.28(13), N5–Co2–N6 83.19(16), N7–Co2–N8 83.64(16), O23–Co3–O33 88.11(16), N9–Co3–N10 83.86(17), N11–Co3–N12 83.06(17). Torsionswinkel (in °): O21–C21–C31–O31 54.6(5), O22–C22–C32–O32 52.8(4), O23–C23–C33–O33 49.8(5). Faltungsparameter^[26, 27]: Co1–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.445(5)$ Å, $\phi_2 = 275.3(4)^\circ$ ($^{C^{31}}T_{C21}$); Co2–O22–C22–C32–O32 $Q_2 = 0.436(5)$ Å, $\phi_2 = 273.8(4)^\circ$ ($^{C^{32}}T_{C22}$); Co3–O23–C23–C33–O33 $Q_2 = 0.410(5)$ Å, $\phi_2 = 273.4(5)^\circ$ ($^{C^{33}}T_{C23}$); O51–C11–C21–C31–C41–C51 $Q = 0.568(5)$ Å, $\theta = 5.9(5)^\circ$, $\phi = 51(5)^\circ$ ($^{C^{41}}C_{C11}$); O52–C12–C22–C32–C42–C52 $Q = 0.580(5)$ Å, $\theta = 7.5(5)^\circ$, $\phi = 94(4)^\circ$ ($^{C^{42}}C_{C12}$); O53–C13–C23–C33–C43–C53 $Q = 0.603(6)$ Å, $\theta = 2.1(6)^\circ$, $\phi = 142(10)^\circ$ ($^{C^{43}}C_{C13}$).

Alle drei Cobaltatome liegen im Zentrum von verzerrten Oktaedern, wobei sich die Werte für die entsprechenden Winkel und Abstände nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die Chelatfünfringe an den Cobaltatomen weisen eine Twist-Konformation auf, die drei Sechsringe der Glycosid-Liganden liegen in der Sessel-Konformation vor.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.31 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt.

Die drei Komplexmoleküle unterscheiden sich darin, dass ihre jeweiligen freien Hydroxyfunktionen an den Kohlenstoffatomen C4 und C6 des Glucosid-Rings sowie am Salicylalkohol-Rest, unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Gegenion, Kristallwassermolekülen, koordinierenden Sauerstoffatomen, beziehungsweise einem glycosidischen Sauerstoffatom ausbilden.

Tabelle 2.31: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **24**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.40. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O41	H841	O32	2.613(4)	0.85	1.76	179.7
O61	H861	O910	2.751(9)	0.91	1.85	168.4
O131	H831	O21	2.574(6)	0.84	1.95	130.7
O42	H842	O31	2.699(4)	0.85	1.85	179.9
O62	H862	O914 ⁱ	2.841(8)	0.82	2.06	157.9
O132	H832	O913 ⁱ	2.761(6)	0.82	2.09	138.4
O43	H843	O920	2.811(8)	0.82	2.40	111.8
O63	H863	O71 ⁱⁱ	3.00(3)	0.82	2.23	156.5
O133	H833	O921 ⁱⁱⁱ	2.798(6)	0.82	2.07	148.6
O133	H833	O13	3.049(6)	0.82	2.54	121.0

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x, y + 1, z$; ⁱⁱ $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z$; ⁱⁱⁱ $x, y - 1, z$.

In der Kristallstruktur kommen die Phenanthrolin-Liganden einiger benachbarter Komplexmoleküle so übereinander zu liegen, dass es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt. Der Ringebenenabstand liegt dabei mit 3.44 Å im typischen Bereich.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist ein Signalsatz der komplexierten Spezies zu sehen. Desweiteren treten einzelne kleine Signale auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Die CIS-Werte für die zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome C2 und C3 betragen 7.2 beziehungsweise 8.2 ppm und liegen damit im typischen Bereich. Das Kohlenstoffatom C4 an der freien Hydroxygruppe ist lediglich um 2.0 ppm tieffeldverschoben.

2.1.3.6 [Co(phen)₂(Glc1,6An2,3H₋₂)]PF₆ · [Co(phen)₂(Glc1,6An3,4H₋₂)]PF₆ · 11 H₂O (**25**)

Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose) ist ein bicyclisches Zuckerderivat, welches durch den thermischen Abbau von Stärke oder Cellulose gewonnen wird.^[44, 45, 46]

Für die Konformation gibt es zwei Möglichkeiten. Der Sechsring kann sowohl in der Sessel- als auch in der Boot-Konformation vorliegen. Die allgemein als stabiler geltende Sessel-Konformation trägt die Hydroxygruppen an C2, C3 und C4 in energetisch ungünstigeren axialen Positionen. Demgegenüber steht die äquatoriale Anordnung dieser Hydroxygruppen in der Boot-Konformation (siehe Abbildung 2.41). In der Kristallstruktur des freien

Levoglucosans liegt der Sechsring als 1C_4 -konformierter Sessel vor.^[44] Untersuchungen in Lösung zeigen, dass dort ebenfalls die Sessel-Konformation die Hauptspezies darstellt, in polaren Lösemitteln wie Wasser oder Dimethylsulfoxid die Boot-Konformation jedoch auch mit einem Anteil von 15–20 % vorhanden ist. Der Einfluss des Lösemittels wird so erklärt, dass die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxygruppen (in der Sessel-Konformation) zugunsten intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zu den Solvens-Molekülen (in der Boot-Konformation) gelöst werden.^[47]

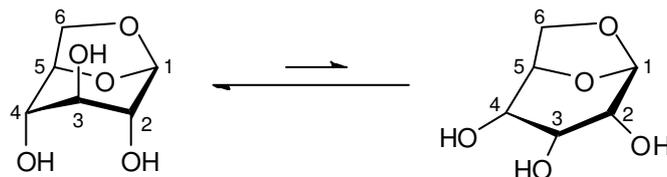


Abbildung 2.41: Konformationen des Levoglucosans und die Lage des Gleichgewichts in polaren Lösemitteln; links: Sessel-Konformation, rechts: Boot-Konformation.

Levoglucosan kann als zweizähniger Chelatligand in der Sessel-Konformation lediglich über O2 und O4 koordinieren, wobei ein Chelatsechsring ausgebildet wird. In der Boot-Konformation dagegen gibt es zwei Möglichkeiten an ein Metallzentrum zu koordinieren, entweder über O2 und O3 oder über O3 und O4, wobei in beiden Fällen ein Chelatfünfring gebildet wird.

Bis jetzt konnten nur zwei Metallkomplexe mit Levoglucosan als Chelatliganden strukturell aufgeklärt werden. Dabei handelt es sich um Verbindungen mit Kupfer(II) und Palladium(II) als Zentralmetalle, welche von zwei beziehungsweise einem Äquivalent Levoglucosan komplexiert werden.^[48, 49] In beiden Fällen liegt der Sechsring in einer (leicht verzerrten) Sessel-Konformation vor und die Komplexierung erfolgt über die axial angeordneten Sauerstoffatome O2 und O4 unter Ausbildung eines Chelatsechsrings.

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Levoglucosan und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc}1,6\text{An}2,3\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc}1,6\text{An}3,4\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**25**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **25** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexmoleküle, von denen eins 2,3- und eins 3,4-koordiniert vorliegt. Dabei nimmt das 2,3-koordinierte Komplexmolekül die Δ -Konfiguration ein, das 3,4-koordinierte die Λ -Konfiguration. In beiden Fällen nimmt der Ligand die Boot-Konformation ein. Zusätzlich sind zwei Hexafluoridophosphat-Ionen als Gegenionen sowie elf Wassermoleküle vorhanden, von denen sechs fehlgeordnet sind. In Abbildung 2.42 sind die Komplexkationen dargestellt. Sie wurden dafür so angeordnet, dass ein direkter Vergleich beider Komplexe möglich ist. Die Anordnung im Kristall kann dem Zellplot im Anhang entnommen werden (Abbildung 6.25).

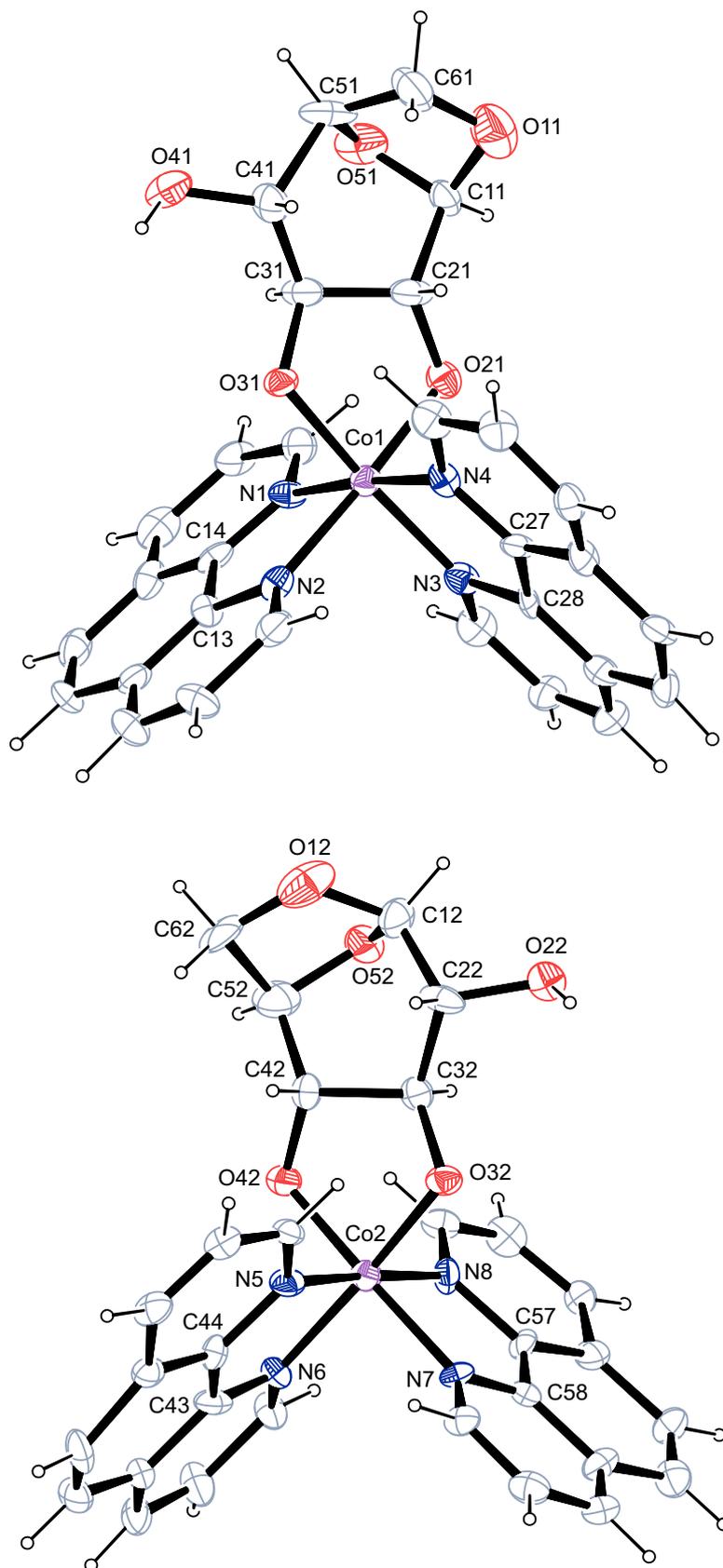


Abbildung 2.42: ORTEP-Darstellung der Komplektionen $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc1,6An2,3H}_2)]^+$ (Δ -Isomer) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc1,6An3,4H}_2)]^+$ (Λ -Isomer) in **25**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O21 1.8978(1), Co1–O31 1.8975(1), Co1–N1 1.9563(1), Co1–N2 1.9557(1), Co1–N3 1.9480(1), Co1–N4 1.9421(1), Co2–O32 1.8745(1), Co2–O42 1.8941(1), Co2–N5 1.9430(1), Co2–N6 1.9545(1), Co2–N7 1.9700(1), Co2–N8 1.9265(1); O21–Co1–O31 87.75(1), N1–Co1–N2 83.01(1), N3–Co1–N4 82.96(1), O32–Co2–O42 90.96(1), N5–Co2–N6 84.69(1), N7–Co2–N8 84.49(1). Torsionswinkel (in °): O21–C21–C31–O31 52.65(2), O32–C32–C42–O42 –51.41(2). Faltungsparameter^[26, 27]: Co1–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.4216(2)$ Å, $\phi_2 = 271.172(15)^\circ$ ($^{C31}T_{C21}$); O11–C11–O51–C51–C61 $Q_2 = 0.4650(2)$ Å, $\phi_2 = 234.86(3)^\circ$ ($^{C11}T_{O51}$); Co2–O32–C32–C42–O42 $Q_2 = 0.4195(2)$ Å, $\phi_2 = 90.066(15)^\circ$ ($^{C32}T_{C42}$); O12–C12–O52–C52–C62 $Q_2 = 0.4513(2)$ Å, $\phi_2 = 256.83(3)^\circ$ (E_{O52}); O51–C11–C21–C31–C41–C51 $Q = 0.8534(2)$ Å, $\theta = 97.68(1)^\circ$, $\phi = 172.676(14)^\circ$ ($B_{C31, O51}$); O52–C12–C22–C32–C42–C52 $Q = 0.8750(2)$ Å, $\theta = 92.09(1)^\circ$, $\phi = 184.611(13)^\circ$ ($B_{C32, O52}$).

Hiermit liegt erstmals die Röntgenstrukturanalyse einer Komplexverbindung vor, in welcher der Sechsring des Levoglucosans eine Boot-Konformation einnimmt.

Der 1,3-Dioxolan-Fünfring liegt in der Kristallstruktur des freien Levoglucosans in idealer Briefumschlag-Konformation vor.^[44] In den beiden Komplexmolekülen dagegen nimmt er einmal eine Twist- und einmal eine leicht verzerrte Briefumschlag-Konformation ein. Die Chelatfünfringe, die die Levoglucosan-Liganden mit den Cobaltatomen bilden, sind beide Twist-konformiert. Der Koordinationspolyeder um die beiden Cobaltatome entspricht jeweils einem verzerrten Oktaeder. An beiden Komplexen ist jeweils einer der Phenanthrolin-Liganden leicht in Richtung des Levoglucosan-Moleküls gekrümmt.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.32 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt. Die nicht-kordinierenden Hydroxyfunktionen an C41 und C22 bilden beide jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem koordinierenden Sauerstoffatom am benachbarten Kohlenstoffatom aus.

Tabelle 2.32: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **25**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.42. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O41	H841	O31 ⁱ	2.68440(18)	0.84	1.92	150.2
O22	H822	O32 ⁱⁱ	2.65247(17)	0.84	1.82	168.9

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + 1, -y + 1, z$; ⁱⁱ $-x, -y + 1, z$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt drei Signalsätze, von denen einer freiem Levoglucosan zugeordnet wird. Die anderen beiden Signalsätze zeigen unterschiedliche Intensitäten. Sie entsprechen den beiden Regioisomeren in der Kristallstruktur. Das Verschiebungsmuster ergibt, dass das Hauptisomer der 2,3-koordinierten Spezies und das Nebenisomer der 3,4-koordinierten Spezies entspricht. Die chemischen Verschiebungen und CIS-Werte sind in Tabelle 2.33 zusammengefasst.

Tabelle 2.33: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) der beiden Komplexspezies in **25** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal des freien Levoglucosans. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Levoglucosan	δ	105.8	74.6	77.0	75.2	80.7	69.5
25 (2,3-koordiniert)	δ	108.2	86.1	86.4	80.2	82.1	69.5
	$\Delta\delta$	2.4	11.5	9.4	5.0	1.4	0.0
25 (3,4-koordiniert)	δ	106.9	80.5	88.3	86.6	83.9	70.9
	$\Delta\delta$	1.1	5.9	11.3	11.4	3.2	1.4

2.1.3.7 $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ (**26**)

Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide, welche aus α -1,4-glycosidisch verknüpften Glucose-Molekülen bestehen. Sie werden durch den enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen. Je nach Anzahl der Glucose-Moleküle unterscheidet man zwischen α -, β - und γ -Cyclodextrinen mit sechs, sieben beziehungsweise acht Glucose-Einheiten. Durch den cyclischen Aufbau entsteht eine toroidale Struktur mit einem zentralen Hohlraum. Aufgrund dieser hydrophoben Kavität sind Cyclodextrine in der Lage, als Wirt-Moleküle Gast-Verbindungen einzulagern.^[50] Diese Eigenschaft wird in der pharmazeutischen und

kosmetischen Industrie genutzt, um empfindliche Substanzen durch Einlagerung zu schützen.^[51]

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit α -Cyclodextrin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 3:1:6 kristallisiert $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ (**26**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **26** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.43 zeigt das Komplekkation.

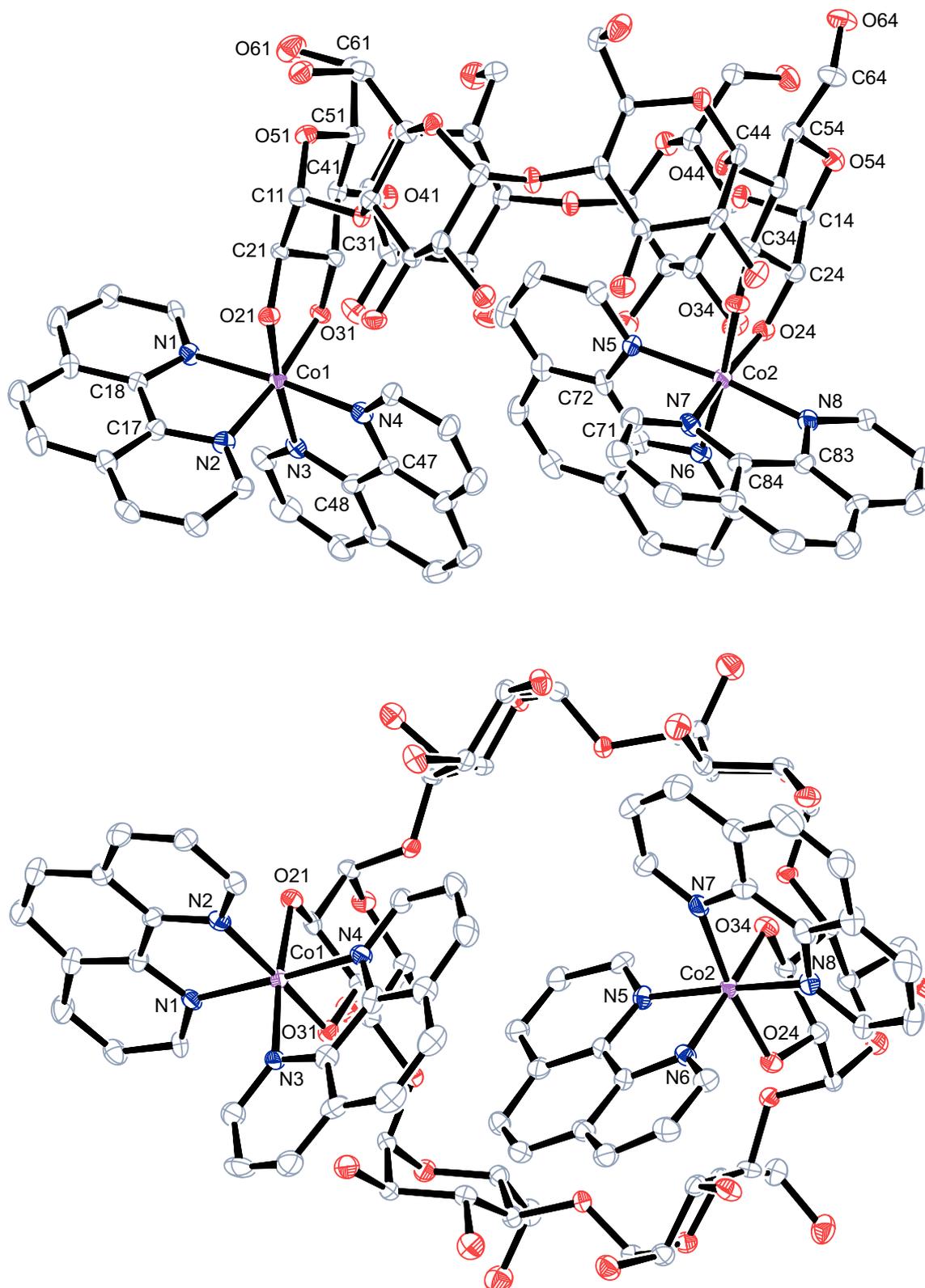


Abbildung 2.43: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\alpha\text{-CDH}_4)]^{2+}$ in **26**; oben: Ansicht von der Seite, unten: Ansicht von unten. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O21 1.896(4), Co1–O31 1.876(4), Co1–N1 1.939(5), Co1–N2 1.966(5), Co1–N3 1.970(4), Co1–N4 1.935(5), Co2–O24 1.899(4), Co2–O34 1.866(4), Co2–N5 1.959(5), Co2–N6 1.962(5), Co2–N7 1.960(5), Co2–N8 1.924(5); O21–Co1–O31 88.88(16), N1–Co1–N2 84.0(2), N3–Co1–N4 83.9(2), O24–Co2–O34 88.51(16), N5–Co2–N6 83.9(2), N7–Co2–N8 84.2(2). Torsionswinkel (in °): O21–C21–C31–O31 46.9(5), O24–C24–C34–O34 51.9(6). Faltungparameter^[26, 27]: Co1–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.381(5)$ Å, $\phi_2 = 264.5(5)^\circ$ ($^{C31}T_{C21}$); Co2–O24–C24–C34–O34 $Q_2 = 0.431(5)$ Å, $\phi_2 = 275.4(5)^\circ$ ($^{C34}T_{C24}$); O51–C11–C21–C31–C41–C51 $Q = 0.587(5)$ Å, $\theta = 8.0(5)^\circ$, $\phi = 159(4)^\circ$ ($^{C41}C_{C11}$); O54–C14–C24–C34–C44–C54 $Q = 0.565(5)$ Å, $\theta = 4.5(6)^\circ$, $\phi = 101(7)^\circ$ ($^{C44}C_{C14}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül, zwei Hexafluoridophosphat-Gegenionen sowie 25 Moleküle Kristallwasser, von denen eines fehlgeordnet ist. Zwei Cobaltatome koordinieren jeweils über O2 und O3 der ersten und vierten Glucose-Einheit des α -Cyclodextrins. Die Struktur ist analog zu der von *Handwerk* synthetisierten Verbindung mit Rhodium als Zentralmetall aufgebaut.^[52]

Die beiden Cobaltatome bilden jeweils das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Die Chelatfünfringe, die die Cobaltatome mit den koordinierenden Diolato-Funktionen bilden, weisen eine Twist-Konformation auf, die Sechsringe der Glucose-Einheiten liegen alle in der Sessel-Konformation vor. Co1 ist Δ - und Co2 Λ -konfiguriert. Diese Anordnung ist im Falle dieses Komplexes zwingend notwendig, da aufgrund der Platzverhältnisse ein Zweikernkomplex mit gleich konfigurierten Zentralmetallen nicht möglich wäre.

Der Blick von oben zeigt, dass der Hohlraum im α -Cyclodextrin durch einen Phenanthrolin-Liganden an Co1 und beide Phenanthrolin-Liganden an Co2 verdeckt wird. Der Durchmesser des Hohlrums ist nicht regelmäßig. Die Abstände der sich jeweils gegenüberliegenden, die Glucose-Einheiten verbrückenden Sauerstoffatome betragen 8.23 Å (O41–O44), 8.41 Å (O43–O46) und 8.81 Å (O42–O45). Der Abstand der Sauerstoffatome O2 und O3 ist in den zwei koordinierenden Glucose-Einheiten um circa 0.2 Å geringer als in den vier nicht-koordinierenden. Diese Beobachtung deckt sich mit den von *Kunte* beobachteten Abständen an Cyclodextrin-Komplexen mit Palladium(II).^[24]

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.34 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgeführt. Aufgrund der vielen Hydroxygruppen im Cyclodextrin existieren sowohl intra- als auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 2.34: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **26**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
O22	H822	O31	2.655(6)	0.84	1.83	168.3
O22	H822	O41	2.879(6)	0.84	2.47	110.9
O23	H823	O32	2.731(6)	0.84	1.92	162.2
O23	H823	O42	2.772(6)	0.84	2.35	111.9
O25	H825	O34	2.647(6)	0.84	1.81	177.9
O26	H826	O915	2.688(7)	0.84	1.90	155.0
O32	H832	O65 ⁱ	2.687(6)	0.84	2.18	118.8
O33	H833	O24	2.652(5)	0.84	1.82	169.9
O35	H835	O26	2.776(6)	0.84	1.95	169.7
O36	H836	O914	3.281(7)	0.84	2.46	166.2
O61	H861	O94 ⁱⁱ	2.796(8)	0.84	2.05	147.1
O62	H862	O99 ⁱⁱ	2.991(7)	0.84	2.15	174.4
O63	H863	O35 ⁱⁱⁱ	2.774(6)	0.84	1.96	163.9
O64	H864	O913 ⁱⁱⁱ	2.767(8)	0.84	1.99	153.1
O65	H865	O925 ^{iv}	3.295(7)	0.84	2.46	175.4
O66	H866	O33 ^v	2.719(6)	0.84	2.19	121.0
O66	H866	O921 ^{vi}	2.852(7)	0.84	2.44	110.9

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x + \frac{3}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; ⁱⁱⁱ $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$;
^{iv} $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 1$; ^v $-x + \frac{3}{2}, -y + 1, z - \frac{1}{2}$; ^{vi} $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 1$.

Sowohl im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung als auch in dem aufgelöster Kristalle sind zahlreiche Signale zu beobachten, welche nicht näher zugeordnet werden können.

2.1.3.8 Umsetzungen mit Aminoalkoholen

Als Vorversuche zu den Umsetzungen mit Aminosäuren wurden einige Umsetzungen mit den bezüglich höherer Reaktionstemperaturen weniger empfindlichen Aminoalkoholen durchgeführt, um optimale Reaktionsbedingungen zu finden. Die Kombination aus Methanol als Lösemittel und Kaliummethanolat als Base stellt sich dabei als am besten geeignet heraus (vergleiche Kapitel 2.1.2.6).

In den ¹³C-NMR-Spektren der Umsetzungen von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Phenylalaninol beziehungsweise L-Prolinol und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:1:3 sind jeweils zwei Signalsätze unterschiedlicher Intensität zu sehen, die zu den beiden

Diastereomeren mit Δ - und Λ -Konfiguration gehören. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome des Haupt- und Nebenisomers liegen nah beieinander. Da die Koordination über die Amino- und die Alkohol-Funktion erfolgt, erfahren die dazu benachbarten Kohlenstoffatome einen CIS. Die CIS-Werte an diesen beiden Positionen sind in Tabelle 2.35 aufgelistet, wobei das Hauptisomer mit a und das Nebenisomer mit b gekennzeichnet wird. Im Fall des nicht-chiralen Ethanolamins ist nur eine Spezies zu beobachten.

Tabelle 2.35: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ umgesetzter Aminoalkohole. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
Ethanolamin	4.5	6.0
L-Phenylalaninol	6.1 (a), 7.0 (b)	7.0 (a), 7.4 (b)
L-Prolinol	6.9 (a, b)	6.4 (a), 8.1 (b)

Das zur Aminofunktion benachbarte Kohlenstoffatom erfährt eine größere Tieffeldverschiebung als das an der Alkohol-Funktion.

2.1.3.9 Umsetzungen mit Aminosäuren

Mit Cobalt als Zentralmetall und 1,10-Phenanthrolin sind bis jetzt lediglich zwei strukturell aufgeklärte Komplexe mit Aminosäure-Liganden bekannt. Dabei handelt es sich um einen Cobalt(III)-Komplex mit einem Äquivalent 1,10-Phenanthrolin und zwei Äquivalenten Prolin, sowie um einen Cobalt(III)-Komplex mit zwei Äquivalenten 1,10-Phenanthrolin und einem Äquivalent Glycin.^[38, 53]

Die Umsetzungen mit Aminosäuren wurden unter analogen Reaktionsbedingungen wie die mit $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ durchgeführt (vergleiche Kapitel 2.1.2.7).

2.1.3.9.1 $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-val})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen}$ (27), $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-leu})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (28) und $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-met})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (29)

Aus den Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Valin, L-Leucin oder L-Methionin und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2 kristallisieren $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-val})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen}$ (27), $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-leu})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (28) und $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-met})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (29) nach Eindiffusion einer Natriumperchlorat-Lösung in Form roter Plättchen beziehungsweise Blöcke. Alle drei Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P 1$ und enthalten jeweils zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Analog zu den im Kapitel 2.1.2.7 erwähnten Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin, bilden sich auch mit 1,10-Phenanthrolin als Stickstoffliganden die Komplexe mit zwei Äquivalenten

Aminosäure pro Cobaltatom unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (Verhältnis Metall : Aminosäure = 1:1 oder 1:2). Zusätzlich zu den beiden Nitrito-Liganden des $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ -Precursors wird demnach auch einer der beiden Phenanthrolin-Liganden im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch eine Aminosäure ersetzt. Die freigesetzten Phenanthrolin-Moleküle kristallisieren neben den beiden Komplexkationen aus. Die Kristallstrukturen der drei Verbindungen sind in den Abbildungen 2.44, 2.45 und 2.46 abgebildet.

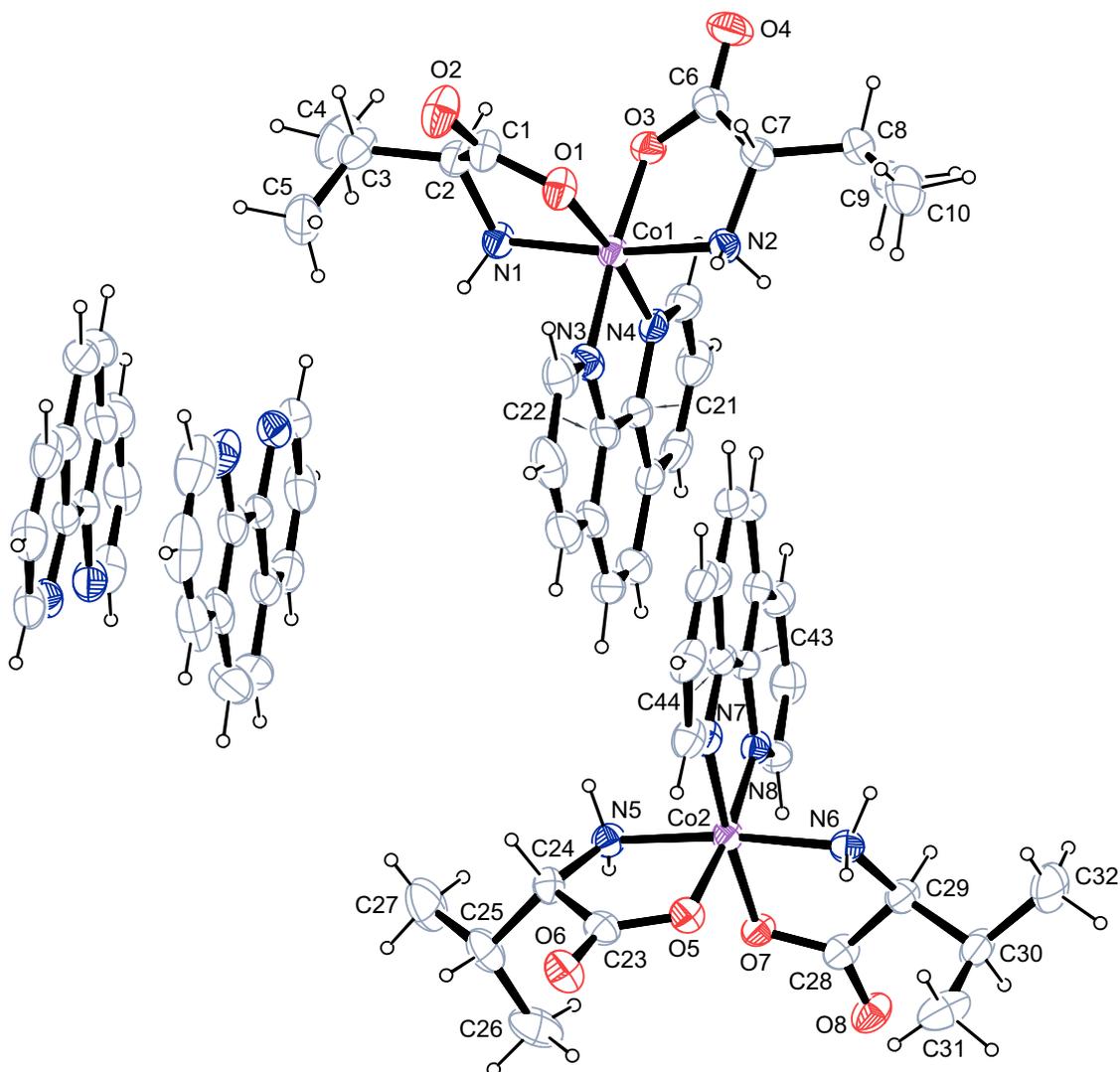


Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung der Komplexkationen $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-val})_2]^+$ sowie der freien Phenanthrolin-Moleküle in **27**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O1 1.890(4), Co1–O3 1.882(3), Co1–N1 1.953(4), Co1–N2 1.930(4), Co1–N3 1.930(4), Co1–N4 1.942(4), Co2–O5 1.888(3), Co2–O7 1.884(3), Co2–N5 1.942(4), Co2–N6 1.940(4), Co2–N7 1.935(4), Co2–N8 1.922(4); O1–Co1–N1 84.84(14), O3–Co1–N2 85.79(14), N3–Co1–N4 83.64(16), O5–Co2–N5 86.29(13), O7–Co2–N6 85.18(14), N7–Co2–N8 84.36(16). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–N1 26.6(6), O3–C6–C7–N2 3.5(6), O5–C23–C24–N5 3.4(6), O7–C28–C29–N6 17.2(6). Faltungsparameter^[26]: Co1–O1–C1–C2–N1 $Q_2 = 0.357(4)$ Å, $\phi_2 = 320.2(7)^\circ$ (E_{N1}); Co1–O3–C6–C7–N2 $Q_2 = 0.264(3)$ Å, $\phi_2 = 351.4(10)^\circ$ (${}^{\text{Co1}}E$); Co2–O5–C23–C24–N5 $Q_2 = 0.135(3)$ Å, $\phi_2 = 346.1(19)^\circ$ (${}^{\text{Co2}}T_{\text{N5}}$); Co2–O7–C28–C29–N6 $Q_2 = 0.239(4)$ Å, $\phi_2 = 322.2(10)^\circ$ (E_{N6}).

In der asymmetrischen Einheit von **27** befinden sich zwei voneinander unabhängige Komplexmoleküle. Jedes Cobaltatom ist verzerrt-oktaedrisch von einem Phenanthrolin- und zwei Aminosäure-Liganden umgeben, wobei die beiden sterisch anspruchsvollen Aminogruppen der Aminosäuren *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Bereits *Yasui* konnte beobachten, dass diese *trans(N)*-Anordnung gegenüber der *cis(O)cis(N)*- sowie der *trans(O)*-Anordnung bevorzugt gebildet wird und stabiler ist.^[54]

Co1 ist Λ - und Co2 Δ -konfiguriert. Die Chelatfünfringe an Co1 liegen beide in der Briefumschlag-Konformation vor, an Co2 dagegen weist einer die Briefumschlag- und der zweite die Twist-Konformation auf. Zwei Perchlorat-Ionen sorgen für den Ladungsausgleich. Die beiden freien Phenanthrolin-Moleküle ordnen sich parallel zu den Phenanthrolin-Liganden der Komplexkationen an. Dabei kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen. Die Abstände betragen 3.3 Å zwischen den Phenanthrolin-Liganden der Komplexmoleküle und 3.4 Å zwischen den freien Phenanthrolin-Molekülen.

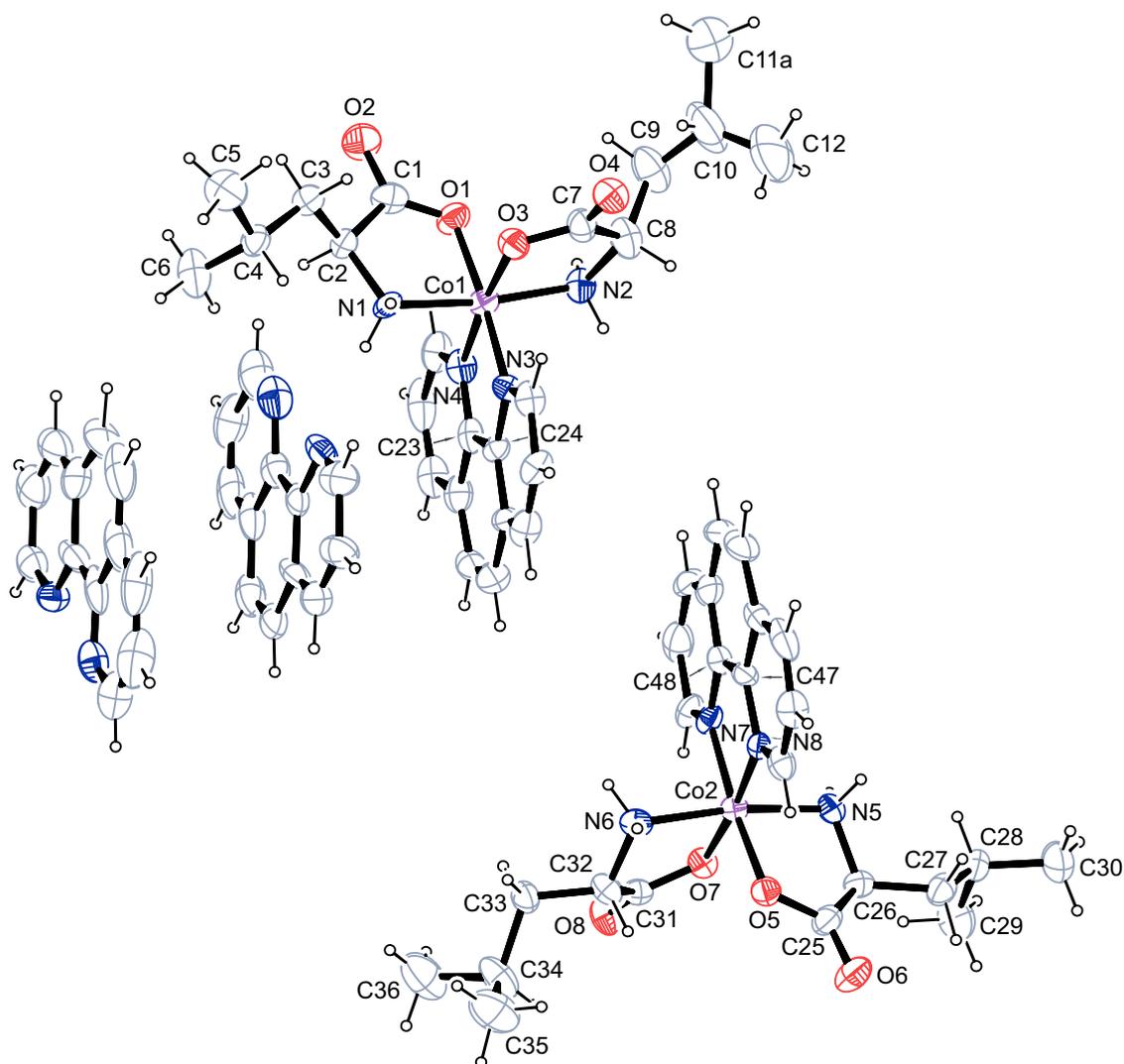
Die Aminogruppen der Aminosäuren sind Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich zu Sauerstoffatomen der Gegenionen und der Carbonylgruppen, sowie zu den Stickstoffatomen der freien Phenanthrolin-Moleküle ausbilden. Die Parameter dieser Wechselwirkungen sind in Tabelle 2.36 aufgelistet.

Tabelle 2.36: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **27**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.44 (N10, N11 und N12 betreffen die freien phen-Moleküle; O11 und O13 die Perchlorationen). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
N5	H751	O13	2.888(5)	0.90	2.01	165.0
N5	H752	O2 ⁱ	3.001(5)	0.90	2.21	146.9
N6	H761	N11 ⁱⁱ	2.983(6)	0.90	2.18	148.9
N6	H761	N12 ⁱⁱ	3.333(6)	0.90	2.59	139.8
N1	H712	O6 ⁱⁱⁱ	2.952(5)	0.90	2.07	166.9
N1	H711	N10 ^{iv}	3.091(6)	0.90	2.47	127.0
N2	H721	O8 ^v	2.949(5)	0.90	2.07	164.1
N2	H722	O11	2.925(5)	0.90	2.12	148.1

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x, y, z + 1$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y + 1, z$; ^{iv} $x, y + 1, z$; ^v $x - 1, y, z$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist lediglich ein Signalsatz einer komplexierten Spezies zu beobachten. Die CIS-Werte der zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatome sind in Tabelle 2.39 angegeben.



In der asymmetrischen Einheit von **28** befinden sich ebenfalls zwei voneinander unabhängige Komplexmoleküle. Jedes Cobaltatom ist verzerrt-oktaedrisch von einem Phenanthrolin- und zwei Aminosäure-Liganden umgeben, wobei die beiden Aminogruppen der Aminosäuren *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Co1 ist Δ - und Co2 Λ -konfiguriert. Die Chelatfünfringe an Co1 liegen beide in der Briefumschlag-Konformation vor, an Co2 dagegen weist einer die Briefumschlag- und der zweite eine Twist-Konformation auf. Als Gegenionen befinden sich zwei Perchlorat-Ionen in der asymmetrischen Einheit.

Die beiden freien Phenanthrolin-Moleküle ordnen sich parallel zu den Phenanthrolin-Liganden der Komplexkationen an. Dabei kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen allen vier Phenanthrolin-Ringen. Die Abstände liegen mit Werten zwischen 3.0 Å und 3.5 Å im typischen Bereich.

Die Aminogruppen der Aminosäuren sind Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Gegenionen, der Carbonylgruppen und der Methanolmoleküle sowie zu den Stickstoffatomen der freien Phenanthrolin-Moleküle. Außerdem gibt es H-Brückenbindungen zwischen den Hydroxyfunktionen der Solvensmoleküle und den Carbonyl-Sauerstoffatomen der Aminosäuren. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.37 aufgeführt.

Tabelle 2.37: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **28**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.45 (N9, N10, N11 und N12 betreffen die freien phen-Moleküle; O9, O12, O13 und O16 die Perchlorat-Ionen; O81 und O82 die Methanolmoleküle). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D ··· A	D–H	H ··· A	D–H ··· A
N5	H752	O4 ⁱ	2.925(9)	0.90	2.04	167.2
N5	H751	N12 ⁱⁱ	3.151(10)	0.90	2.26	168.7
N5	H751	N11 ⁱⁱ	3.041(9)	0.90	2.47	121.6
N6	H761	O81 ⁱⁱⁱ	2.908(10)	0.90	2.01	176.9
N6	H762	O13	3.091(9)	0.90	2.19	179.4
N6	H762	O16	3.150(11)	0.90	2.56	123.8
N1	H712	N10	2.999(10)	0.90	2.19	148.8
N1	H712	N9	3.375(10)	0.90	2.63	140.1
N1	H711	O8 ^{iv}	3.037(9)	0.90	2.16	163.4
N2	H721	O9 ^v	3.173(11)	0.90	2.38	147.3
N2	H721	O12 ^v	3.217(11)	0.90	2.42	147.8
N2	H722	O82 ^v	2.932(10)	0.90	2.05	164.8
O81	H881	O2 ⁱ	2.711(10)	0.84	2.09	130.1
O82	H882	O6 ^{vi}	2.815(11)	0.84	2.19	131.5

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $x, y + 1, z + 1$; ⁱⁱⁱ $x, y + 1, z$; ^{iv} $x + 1, y, z$; ^v $x, y, z + 1$; ^{vi} $x + 1, y - 1, z - 1$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Signalsätze der beiden Komplex-Diastereomere mit unterschiedlichen Intensitäten. Die CIS-Werte der zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatome sind in Tabelle 2.39 angegeben.

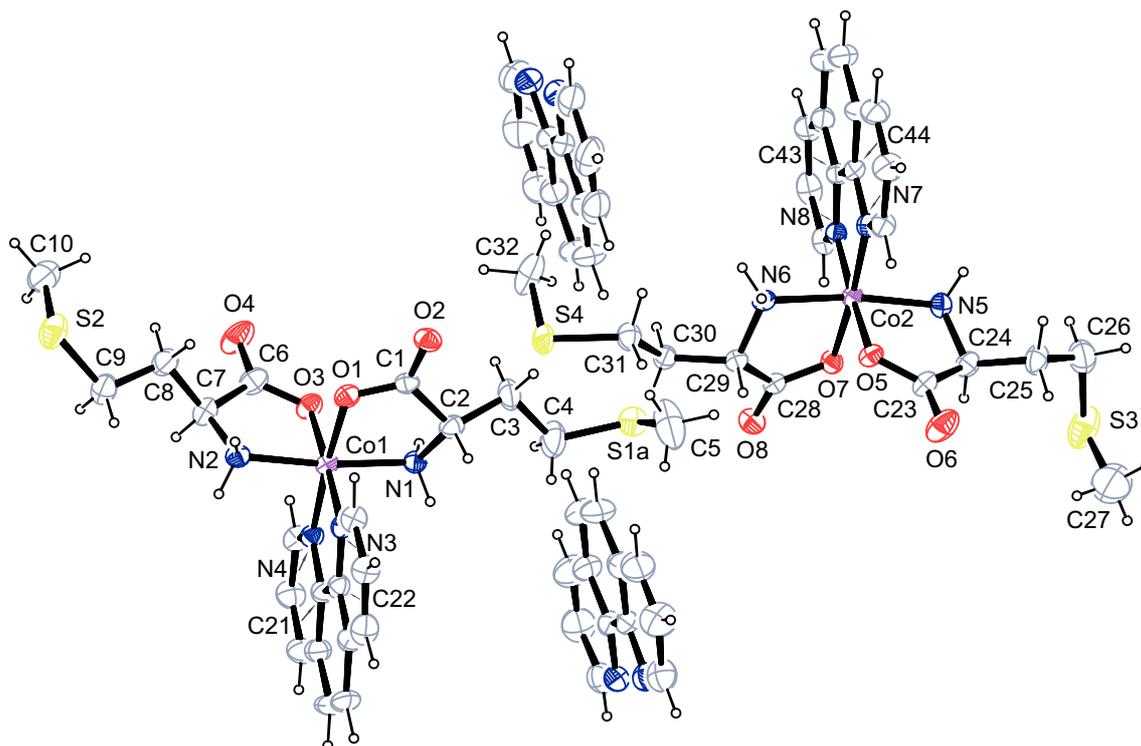


Abbildung 2.46: ORTEP-Darstellung der Komplexkationen $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-met})_2]^+$ sowie der freien Phenanthrolin-Moleküle in **29**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O1 1.888(4), Co1–O3 1.868(4), Co1–N1 1.923(3), Co1–N2 1.948(3), Co1–N3 1.926(4), Co1–N4 1.926(4), Co2–O5 1.888(4), Co2–O7 1.890(4), Co2–N5 1.943(3), Co2–N6 1.944(3), Co2–N7 1.929(4), Co2–N8 1.936(4); O1–Co1–N1 85.85(14), O3–Co1–N2 86.42(15), N3–Co1–N4 84.44(17), O5–Co2–N5 86.04(15), O7–Co2–N6 86.42(14), N7–Co2–N8 84.35(17). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–N1 17.3(5), O3–C6–C7–N2 13.3(6), O5–C23–C24–N5 12.6(6), O7–C28–C29–N6 22.7(5). Faltungparameter^[26]: Co1–O1–C1–C2–N1 $Q_2 = 0.230(4)$ Å, $\phi_2 = 320.9(10)^\circ$ (E_{N1}); Co1–O3–C6–C7–N2 $Q_2 = 0.108(5)$ Å, $\phi_2 = 252.0(19)^\circ$ (E_{C6}); Co2–O5–C23–C24–N5 $Q_2 = 0.231(4)$ Å, $\phi_2 = 331.4(11)^\circ$ (E_{N5}); Co2–O7–C28–C29–N6 $Q_2 = 0.235(4)$ Å, $\phi_2 = 307.8(9)^\circ$ (${}^{C29}T_{N6}$).

Analog zu den Verbindungen **27** und **28** befinden sich in der asymmetrischen Einheit von **29** zwei voneinander unabhängige Komplexmoleküle, in welchen das Cobaltatom verzerrt-oktaedrisch von einem Phenanthrolin- und zwei Aminosäure-Liganden umgeben ist und die beiden Aminogruppen der Aminosäuren in *trans*-ständigen Positionen liegen. Das Schwefelatom an einem der Methionin-Liganden ist fehlgeordnet. Co1 ist Δ - und Co2 Λ -konfiguriert. Die Chelatfünfringe an Co1 liegen beide in der Briefumschlag-Konformation vor, an Co2 dagegen weist einer die Briefumschlag- und der zweite eine Twist-Konformation auf. Zwei Perchlorat-Ionen sind als Gegenionen vorhanden.

In der Kristallstruktur sind die beiden freien Phenanthrolin-Moleküle parallel zu den Phenanthrolin-Liganden der Komplexkationen angeordnet. Hierbei kommt es zwischen

benachbarten freien und komplexierten Phenanthrolinen zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen mit einem Ringebenenabstand von 3.23 Å.

Die Aminogruppen der Aminosäuren sind Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Gegenionen, der Carbonylgruppen und der Methanolmoleküle sowie zu den Stickstoffatomen der freien Phenanthrolin-Moleküle. Außerdem gibt es H-Brückenbindungen zwischen den Hydroxyfunktionen der Methanolmoleküle zu Kristallwassermolekülen und dem Carbonyl-Sauerstoffatomen einer Aminosäure. Die entsprechenden Abstände und Winkel sind in Tabelle 2.38 angegeben.

Tabelle 2.38: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **29**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.46 (N9, N11 und N12 betreffen die freien phen-Moleküle; O9, O12A/O12B (fehlgeordnet) und O13 die Perchlorat-Ionen; O81 und O82 die Methanolmoleküle). D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
N5	H751	O2 ⁱ	2.911(5)	0.90	2.02	168.7
N5	H752	O13 ⁱⁱ	3.146(7)	0.90	2.25	170.4
N6	H761	O81	2.972(6)	0.90	2.15	150.6
N6	H762	N9 ⁱⁱⁱ	3.117(5)	0.90	2.22	175.2
N1	H712	N11 ^{iv}	3.049(5)	0.90	2.31	139.8
N1	H712	N12 ^{iv}	3.193(5)	0.90	2.40	146.3
N1	H711	O82	2.955(6)	0.90	2.06	174.0
N2	H722	O12A ^v	3.156(13)	0.90	2.27	169.6
N2	H722	O12B ^v	3.204(8)	0.90	2.39	150.0
N2	H722	O9 ^v	3.325(7)	0.90	2.57	141.9
N2	H721	O8 ^{vi}	2.948(5)	0.90	2.08	160.9
O82	H882	O92	2.714(6)	0.84	1.90	162.8
O82	H882	O3	3.025(5)	0.84	2.62	111.4
O81	H881	O91	2.727(6)	0.84	1.94	155.2

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x, y - 1, z + 1$; ⁱⁱ $x, y, z + 1$; ⁱⁱⁱ $x + 1, y, z$; ^{iv} $x - 1, y, z$; ^v $x, y, z - 1$; ^{vi} $x, y + 1, z - 1$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Signalsätze der beiden Komplex-Diastereomere mit unterschiedlichen Intensitäten. Die CIS-Werte der zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatome sind in Tabelle 2.39 angegeben.

2.1.3.9.2 Weitere Aminosäuren

Aus analogen Umsetzungen werden weitere Komplexe dieses Typs erhalten, welche ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Insgesamt gelingt mit 14 von 20 untersuchten Aminosäuren eine Komplexierung an das Cobaltzentrum, wobei orange- bis dunkelrote klare Lösungen erhalten werden. Im Fall der übrigen sechs Aminosäuren entstehen gelbe Suspensionen und in den ^{13}C -NMR-Spektren sind sowohl im aromatischen Bereich des Hilfsliganden als auch im aliphatischen Bereich der Aminosäure keine oder nur vereinzelte Signale zu sehen, was auf Zersetzungsreaktionen hindeutet.

Die Bildung zweier Isomere (Δ - und Λ -konfigurierte Diastereomere) ist nur in den ^{13}C -NMR-Spektren von acht der 14 komplexierten Aminosäuren zu beobachten. Die CIS-Werte für die zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatome C1 und C2 sind in Tabelle 2.39 zusammengefasst. Falls vorhanden, wird das Hauptisomer mit a und das Nebenisomer mit b benannt.

Exemplarisch ist das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung mit L-Alanin in Abbildung 2.47 dargestellt.

Tabelle 2.39: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ umgesetzter Aminosäuren. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Die Vergleichsspektren wurden in einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:1) aufgenommen. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
L-Alanin	10.2 (a), 11.2 (b)	1.5 (a), 1.6 (b)
L-Arginin	11.8	3.0
L-Glutamin	12.3 (a), 11.7 (b)	3.0 (a), 3.2 (b)
L-Isoleucin	12.0 (a), 12.1 (b)	3.2 (a, b)
L-Leucin ^{a)}	10.2 (a), 11.0 (b)	1.6 (a, b)
L-Lysin	11.6 (a), 11.7 (b)	3.0 (a), 2.9 (b)
L-Methionin	11.5 (a), 12.1 (b)	2.6 (a, b)
L-Phenylalanin ^{a)}	9.4	1.7
L-Prolin	11.6 (a), 11.8 (b)	4.2 (a), 4.0 (b)
L-Serin	12.8	3.2
L-Threonin	13.0	2.8
L-Tryptophan ^{a)}	10.2	1.9
L-Tyrosin ^{a)}	9.1 (a), 9.5 (b)	1.3 (a), 1.5 (b)
L-Valin	11.6	2.6

^{a)} die Messung der Vergleichsspektren wurde wegen zu geringer Löslichkeit der Aminosäure unter Zusatz eines Äquivalents Kaliummethanolat durchgeführt. Für die Bestimmung der CIS-Werte an C1 wurde der Mittelwert der beiden entstehenden Signale zugrunde gelegt.

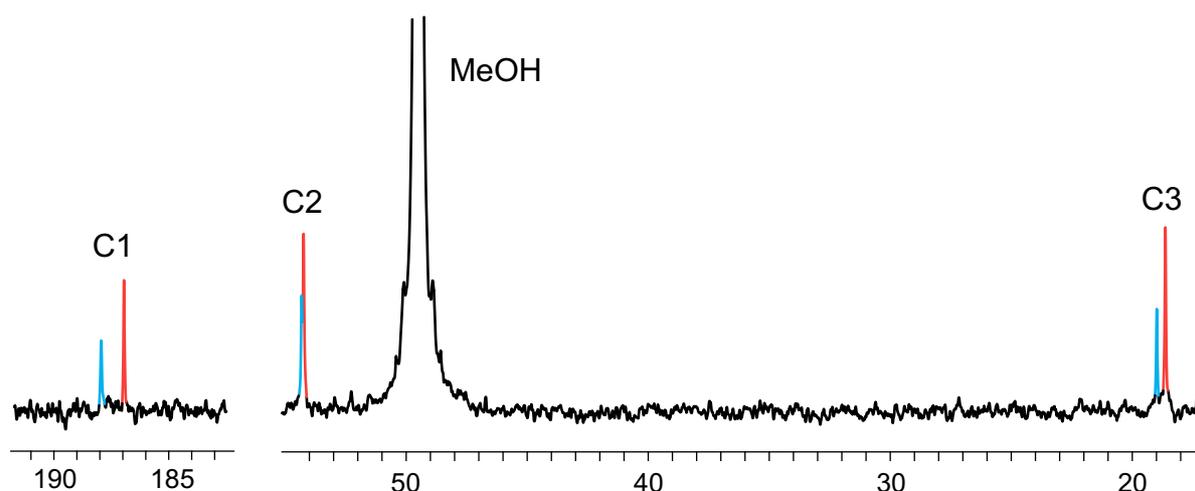


Abbildung 2.47: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Alanin und Kaliummethanolat im Molverhältnis 1:2:2. Hauptisomer (rot), Nebenisomer (blau).

Da Methanol als Lösemittel für die Umsetzungen verwendet wird, werden die entstandenen Komplexe in Lösung zusätzlich zu NMR-spektroskopischen Methoden auch massenspektrometrisch untersucht. Dadurch wird die Komplexbildung in allen 14 Fällen bestätigt, wobei immer der Molekülpeak eines $[\text{Co}(\text{phen})(\text{Aminosäure})_2]^+$ -Komplexes zu detektieren ist. Das bedeutet, dass zusätzlich zu den beiden Nitrito-Liganden des $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ -Precursors, auch einer der beiden Phenanthrolin-Liganden im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch eine Aminosäure ersetzt wird. Komplexe mit einem aromatischen Hilfsliganden und zwei Aminosäure-Liganden sind demnach sehr stabil (vergleiche Kapitel 2.1.2.7). Diese Beobachtung wird dadurch untermauert, dass die Komplexe mit zwei Äquivalenten Aminosäure unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (Verhältnis Metall : Aminosäure = 1:1 oder 1:2) gebildet werden.

2.1.3.10 Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren

2.1.3.10.1 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{GlyacH}_2)]\text{I} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**30**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Glycolsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{GlyacH}_2)]\text{I} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**30**) nach Eindiffusion einer Natriumiodid-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.48 ist das Komplexkation abgebildet.

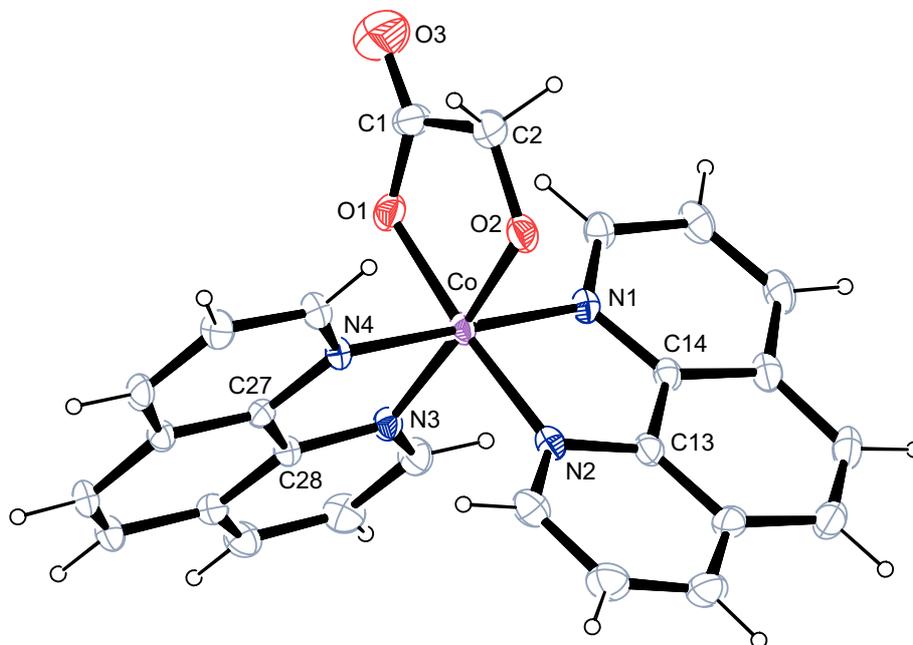


Abbildung 2.48: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{GlyacH}_2)]^+$ (Λ -Isomer) in **30**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.874(2), Co–O2 1.874(2), Co–N1

1.940(2), Co–N2 1.939(3), Co–N3 1.948(3), Co–N4 1.934(2); O1–Co–O2 88.34(10), N1–Co–N2 83.89(10), N3–Co–N4 84.09(10). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 –0.7(5).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Iodid-Gegenion und vier Moleküle Kristallwasser. Das Cobaltatom bildet das Zentrum eines verzerrten Oktaeders.

Die Kristallwassermoleküle bilden sowohl untereinander, als auch zu den koordinierenden Sauerstoffatomen sowie zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe H-Brückenbindungen aus. Desweiteren existieren Wasserstoffbrückenbindungen zum Gegenion Iodid. Tabelle 2.40 gibt einen Überblick über die zugehörigen Abstände und Winkel.

Tabelle 2.40: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **30**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O91	H911	I	3.592(3)	0.804(19)	2.79(2)	177(4)
O91	H912	O2 ⁱ	2.787(4)	0.806(19)	1.99(2)	173(4)
O92	H921	O93 ⁱⁱ	2.788(4)	0.808(19)	1.99(2)	168(4)
O92	H922	I	3.600(3)	0.805(19)	2.82(2)	165(4)
O93	H931	O91 ⁱⁱⁱ	2.916(4)	0.802(19)	2.12(2)	169(4)
O93	H932	O1	2.864(4)	0.804(19)	2.06(2)	179(5)
O94	H941	O92 ^{iv}	2.796(5)	0.799(19)	2.01(2)	167(6)
O94	H942	O3	2.963(6)	0.80(2)	2.21(3)	155(6)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z$; ^{iv} $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei tieffeldverschobene Signale der komplexierten Glycolsäure. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.41 angegeben.

Tabelle 2.41: CIS-Werte mit $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ umgesetzter α -Hydroxycarbonsäuren. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Verbindung	Ligand	C1	C2
30	Glycolsäure	12.1	9.6
31	Dimethylglycolsäure	10.5	4.1
–	α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure	15.7	6.4
–	α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure	10.1	4.1

2.1.3.10.2 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{DmeglyacH}_2)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**31**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Dimethylglycolsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 kristallisiert $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{DmeglyacH}_2)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**31**) nach Eindiffusion einer Natriumiodid-Lösung in Form dunkelroter Blöcke. **31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.49 zeigt das Komplekkation.

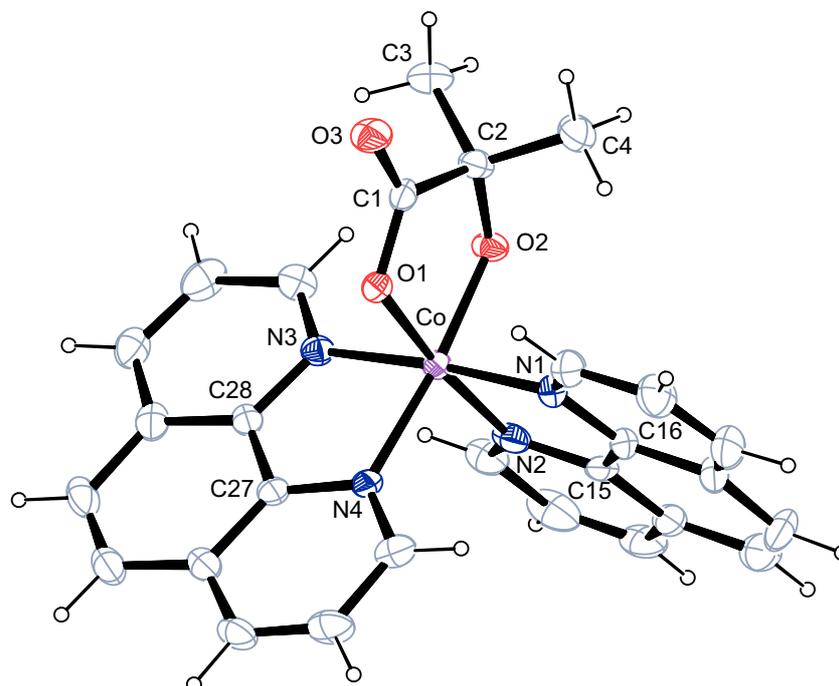


Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{DmeglyacH}_2)]^+$ (Δ -Isomer) in **31**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.882(3), Co–O2 1.869(3), Co–N1 1.943(3), Co–N2 1.952(4), Co–N3 1.950(3), Co–N4 1.970(3); O1–Co–O2 86.17(12), N1–Co–N2 84.12(14), N3–Co–N4 83.30(13). Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 5.7(4). Faltungsparameter^[26]: Co–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.107(3)$ Å, $\phi_2 = 332.6(19)^\circ$ (E_{O2}).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Komplexmolekül sowie ein Iodid-Gegenion und zehn Moleküle Kristallwasser, von denen eines fehlgeordnet ist. Der Koordinationspolyeder um das Cobaltatom entspricht einem verzerrten Oktaeder. Der Chelatfünfring am Cobaltatom weist eine Briefumschlag-Konformation auf.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. Typische Abstände für Wasserstoffbrückenbindungen finden sich jedoch zwischen den einzelnen Kristallwassermolekülen, sowie zwischen Kristallwassermolekülen und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe beziehungsweise einem der koordinierenden Sauerstoffatome. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung bildet sich zwischen einem Kristallwasser und dem Iodid-Ion aus.

In der Kristallstruktur kommt es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den leicht versetzt übereinander liegenden Phenanthrolin-Liganden benachbarter Komplexmoleküle. Der Abstand der Ringebenen beträgt dabei knapp 3.4 Å.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt einen tieffeldverschobenen Signalsatz des komplexierten Liganden. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.41 angegeben.

2.1.3.10.3 Weitere α -Hydroxycarbonsäuren

Aus analogen Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit α -Hydroxycyclopentancarbonsäure beziehungsweise α -Hydroxycyclohexancarbonsäure und Natriumhydroxid werden ebenfalls Komplexverbindungen erhalten, welche ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu detektieren sind. Im Fall der α -Hydroxycyclopentancarbonsäure tritt nur der Signalsatz des komplexierten Liganden auf, mit α -Hydroxycyclohexancarbonsäure dagegen ist zusätzlich noch ein Signalsatz des freien Liganden zu sehen. Die entsprechenden CIS-Werte sind in Tabelle 2.41 angegeben.

2.2 Komplexe mit dreizähligen Hilfsliganden

2.2.1 Komplexe mit dem Co(dien)-Fragment

Der dreizählige Ligand dien (Diethylentriamin) kann sowohl *meridional* als auch *facial* an ein Zentralmetall binden.^[55]

Als Edukt für die Umsetzung wird $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ dargestellt, welches als oranges Pulver vorliegt.^[56] Die drei zueinander *cis*-ständigen Nitrito-Liganden können im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch einen dreizähligen Chelatliganden ersetzt werden.

2.2.1.1 Umsetzung mit Pentaerythrit

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]$ mit Pentaerythrit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:3 wird ein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten, in welchem zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Edukts neue Signale einer komplexierten Spezies auftreten. Pentaerythrit koordiniert als dreizähliger Ligand ebenfalls *facial* an das Zentralatom, wodurch die oktaedrische Koordinationssphäre vervollständigt wird.

Die Koordination von drei der vier äquivalenten Hydroxygruppen an das Cobaltatom führt zum Abbau der Symmetrie. Aus dem DEPT135-Spektrum wird ersichtlich, dass für die CH_2 -Kohlenstoffatome C2, C3, C4 und C5 statt einem Signal im freien Pentaerythrit nun vier Signale zu sehen sind, von denen sich zwei überlagern. Der CIS-Wert der Kohlenstoffatome an den koordinierenden Hydroxygruppen beträgt 4.3 ppm für C2 und C4, beziehungsweise 4.2 ppm für C3. Das Kohlenstoffatom C5 an der freien Hydroxygruppe wird um 1.6 ppm und das quartäre Kohlenstoffatom C1 um 7.9 ppm ins tiefe Feld verschoben.

Im Komplex kommt es zur Ausbildung von drei benachbarten Chelatsechsringen am Cobaltzentrum. Die Strukturformel der Verbindung ist in Abbildung 2.50 gezeigt.

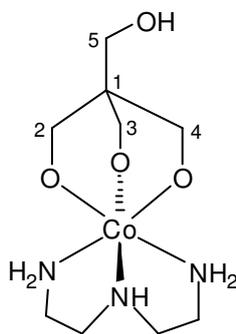


Abbildung 2.50: Strukturformel des $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{PentErytH}_3)]$ -Komplexes.

2.2.2 Komplexe mit dem Co(tacn)-Fragment

Mit tacn (1,4,7-Triazacyclononan) sind bereits viele ein- und mehrkernige Komplexe bekannt.^[57, 58] Dieser dreizählige Stickstoffligand kann bei oktaedrischer Koordination im Gegensatz zu dien nur *facial* binden. Es ist bekannt, dass die Bindung an diverse Haupt- und Nebengruppenmetalle sehr stark ist und immer stärker als die Bindung des offenkettigen Analogons Diethylentriamin (vgl. Kapitel 2.2.1), was mit dem „makrocyclischen Effekt“ begründet wird.^[59] Ein weiterer Vorteil dieses Hilfsliganden ist, dass er aufgrund seiner C_3 -Symmetrie im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal zeigt und die Aufspaltung in mehrere Signale ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer unsymmetrischen Umgebung und somit eine erfolgte Komplexierung ist.

2.2.2.1 Umsetzungen mit Polyolen

2.2.2.1.1 $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{scyllo-InsH}_6)] \cdot 2 \text{ NaCl} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ (**32**)

Aus der Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ mit $\text{tacn} \cdot 3 \text{ HCl}$, *scyllo*-Inosit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:2:1:12 kristallisiert $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{scyllo-InsH}_6)] \cdot 2 \text{ NaCl} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ (**32**) nach Überschichten mit Methanol und Eindiffusion von Diethylether in Form dunkelroter Blöcke. **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 2.51 ist der Komplex dargestellt.

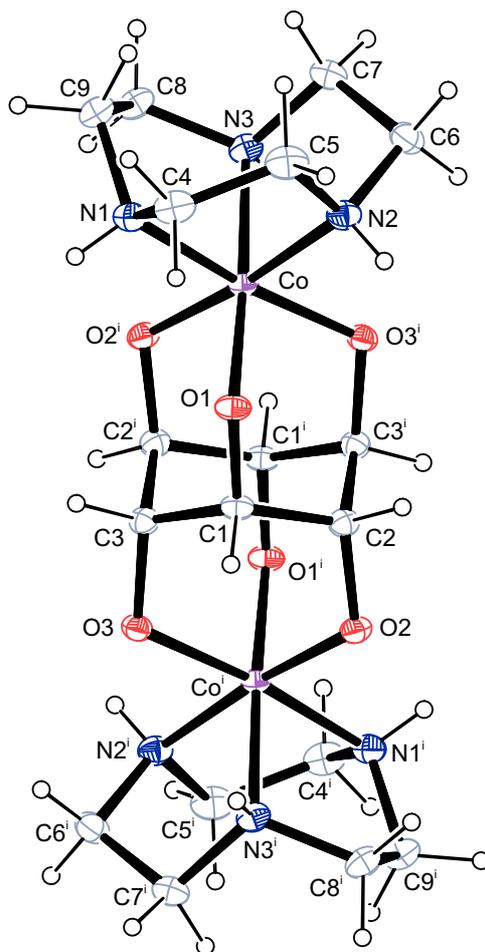


Abbildung 2.51: ORTEP-Darstellung der Komplexverbindung $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{scyllo-InsH}_6)]$ in **32**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Symmetrie-Operation: $i - x + 2, -y, -z + 1$. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.9097(11), Co–O2ⁱ 1.9000(12), Co–O3ⁱ 1.9132(11), Co–N1 1.9697(15), Co–N2 1.9624(15), Co–N3 1.9630(15); O1–Co–O2ⁱ 94.25(5), O1–Co–O3ⁱ 93.98(5), N1–Co–N2 85.63(6), N1–Co–N3 84.69(6), N2–Co–N3 84.79(6), O2ⁱ–Co–O3ⁱ 92.21(5). Faltungswinkel^[27]: Co–O1–C1–C2–C3ⁱ–O3ⁱ $\varrho = 0.6104(14)$ Å, $\theta = 5.18(12)^\circ$, $\phi = 168.7(15)^\circ$ (^{C^o}C_{C2}); Co–O1–C1–C3–C2ⁱ–O2ⁱ $\varrho = 0.6088(14)$ Å, $\theta = 173.75(12)^\circ$, $\phi = 353.3(13)^\circ$ (^{C³}C_{Co}); Co–O2ⁱ–C2ⁱ–C1ⁱ–C3ⁱ–O3ⁱ $\varrho = 0.6251(14)$ Å, $\theta = 176.06(12)^\circ$, $\phi = 2.7(19)^\circ$ (^{C¹ⁱ}C_{Co}); C1–C2–C3ⁱ–C1ⁱ–C2ⁱ–C3 $\varrho = 0.5871(16)$ Å, $\theta = 179.86(1)^\circ$, $\phi = 0.0000^\circ$ (^{C¹}C_{C1i}); O2–C2–C1–C3–O3–Coⁱ $\varrho = 0.6251(14)$ Å, $\theta = 176.06(13)^\circ$, $\phi = 302.7(19)^\circ$ (^{C³}C_{O2}); O2–C2–C3ⁱ–C1ⁱ–O1ⁱ–Coⁱ $\varrho = 0.6088(14)$ Å, $\theta = 6.26(13)^\circ$, $\phi = 126.7(12)^\circ$ (^{O²}C_{C1i}); O3–C3–C2ⁱ–C1ⁱ–O1ⁱ–Coⁱ $\varrho = 0.6104(14)$ Å, $\theta = 174.82(13)^\circ$, $\phi = 311.3(14)^\circ$ (^{C¹ⁱ}C_{O3}).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Komplexmolekül, ein Natrium- und ein Chlorid-Ion sowie sieben Moleküle Kristallwasser. Die gesamte Komplexverbindung besteht aus einem Zweikernkomplex, in welchem das symmetrische *scyllo*-Inosit als verbrückender Ligand in all-axialer Sessel-Konformation vorliegt. Die Koordination erfolgt über 1,3,5-*syn*-axiale Sauerstoffatome unter Ausbildung von drei benachbarten

Chelatsechsringen an jedem der beiden Cobaltatome. Sämtliche Sechsringe weisen eine Sessel-Konformation auf. Die Struktur ist analog zu der von *Freytag* synthetisierten Zweikernverbindung mit dien als dreizähni-gem Stickstoffhilfsliganden aufgebaut.^[31]

Die beiden Cobaltatome liegen im Zentrum von verzerrten Oktaedern, wobei die Co–N-Abstände deutlich länger sind als die Co–O-Abstände. Alle N–Co–N-Winkel sind kleiner und alle O–Co–O-Winkel größer als 90°. Die Torsionswinkel gegenüberliegender, axialer Sauerstoffatome im *scyllo*-Inositol betragen $168.8 \pm 0.8^\circ$, was eine deutliche Aufweitung des Inositols zeigt.^[31]

Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome der Kristallwasser lokalisiert werden. Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen den Aminofunktionen des *tacn*-Liganden und Kristallwassermolekülen, sowie zwischen einigen Kristallwassermolekülen untereinander. Diese bilden außerdem H-Brückenbindungen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen des *scyllo*-Inositols sowie zum Chlorid-Ion aus. Die Natrium-Ionen bilden mit je sechs Kristallwassermolekülen kantenverknüpfte Hexaqua-Oktaeder. Der Natrium-Sauerstoff-Abstand liegt dabei zwischen 2.3 und 2.8 Å.

Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.42 aufgeführt.

Tabelle 2.42: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **32**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
N1	H71	O97	3.205(3)	0.85	2.56	133.5
N3	H73	O91 ⁱ	3.269(2)	0.87	2.57	137.6
O91	H911	O1	2.7149(18)	0.825(12)	1.895(12)	173(3)
O91	H912	O3 ⁱⁱ	2.6967(18)	0.831(12)	1.877(12)	169(2)
O92	H921	O2 ⁱⁱⁱ	2.6342(18)	0.836(12)	1.800(12)	176(3)
O92	H922	Cl ^{iv}	3.2453(17)	0.836(12)	2.412(13)	174(3)
O93	H931	O2 ⁱⁱ	2.9090(19)	0.834(12)	2.078(13)	174(3)
O93	H932	O1	2.8478(19)	0.843(12)	2.012(13)	171(2)
O94	H941	Cl ^{iv}	3.1819(18)	0.844(13)	2.348(14)	170(3)
O94	H942	O3 ^v	2.862(2)	0.839(13)	2.025(13)	175(3)
O95	H951	O91	2.901(2)	0.835(12)	2.066(13)	179(3)
O95	H952	O93 ⁱⁱ	2.986(2)	0.836(12)	2.25(2)	146(3)
O96	H961	Cl	3.0898(17)	0.839(12)	2.253(13)	175(3)
O96	H962	O91 ^{vi}	2.800(2)	0.840(12)	1.963(13)	173(3)
O97	H971	Cl ^{vi}	3.299(2)	0.833(13)	2.51(2)	158(4)
O97	H972	O96 ^{vii}	2.840(3)	0.834(13)	2.012(14)	172(4)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $-x + 1, -y, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 2, -y, -z + 2$; ^{iv} $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$;
^v $-x + 2, -y, -z + 1$; ^{vi} $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; ^{vii} $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem Signal des freien *scyllo*-Inosits ein Komplexsignal mit einem CIS-Wert von -3.4 ppm. Diese Hochfeldverschiebung ist charakteristisch für eine Ring-Ring-Inversion des Inosit-Liganden von der all-äquatorialen Form im freien Zustand in die all-axiale Form in der komplexierten Spezies.^[31]

2.2.2.1.2 Weitere Polyole

Glycerin ist der einfachste Vertreter eines Triolato-Liganden. Wird $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$, Glycerin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1:6 umgesetzt, wobei durch kräftiges Rühren an Luft eine Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} erfolgt, erhält man eine neue Komplexverbindung, in der Glycerin als dreizähliger Ligand an das Cobaltatom bindet. Der gebildete Komplex ist elektroneutral. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Glycerins zwei neue, tieffeldverschobene Signale der komplexierten Spezies. Durch die dreizählige Koordination bleibt die Symmetrie der

Kohlenstoffatome C1 und C3 des Liganden erhalten (vergleiche Abbildung 2.1). Die CIS-Werte betragen 8.0 ppm für C2 und 6.3 ppm für C1 und C3.

Aus einer analogen Umsetzung mit dem Zuckeralkohol Xylit werden zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten. Xylit besitzt fünf Hydroxygruppen, die an ein Zentralmetall koordinieren können (siehe Abbildung 2.1). Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind neben den drei Signalen des freien Xylits zwei weitere Signalsätze zu sehen, ein Hauptisomer mit fünf und ein Nebenisomer mit drei Signalen. Dieses Verschiebungsmuster und die Analyse des DEPT135-Spektrums zeigen, dass bei dem Hauptisomer eine endständige sowie die beiden benachbarten Hydroxygruppen an der Koordination beteiligt sind (O1/O2/O3 beziehungsweise O3/O4/O5), bei dem Nebenisomer dagegen die drei mittleren Hydroxygruppen (O2/O3/O4). In ersterem Fall wird die Symmetrie der *meso*-Verbindung durch die Koordination aufgehoben, in letzterem beibehalten, wodurch die jeweilige Anzahl der Signale (fünf beziehungsweise drei) erklärt wird.

In Abbildung 2.52 sind die Strukturen der beiden Komplexisomere dargestellt.

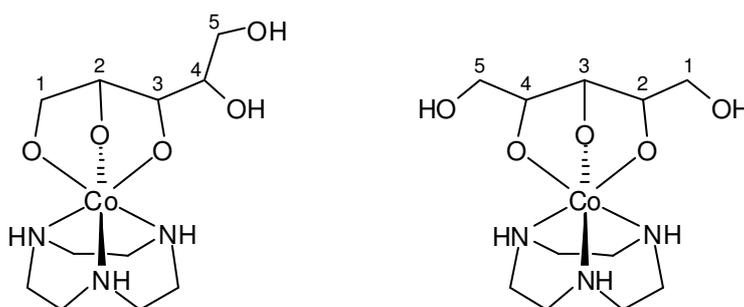


Abbildung 2.52: Strukturformel der beiden [Co(tacn)(XyltH₃)]-Komplexe. Links: Hauptisomer (nur die O1/O2/O3-Koordination), rechts: Nebenisomer.

Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.43 angegeben. Im Fall des Hauptisomers sind die Werte der Kohlenstoffatome C1/C5 sowie C2/C4 austauschbar, wenn man von den zwei Koordinationsmöglichkeiten über O1/O2/O3 oder O3/O4/O5 ausgeht.

Tabelle 2.43: Differenz der chemischen Verschiebungen der [Co(tacn)(XyltH₃)]-Komplexe im Vergleich zu freiem Xylit. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

		C1	C2	C3	C4	C5
Hauptisomer	$\Delta\delta$	6.3	9.9	6.7	2.3	1.1
Nebenisomer	$\Delta\delta$	2.5	6.4	11.1	6.4	2.5

Das mittlere der drei Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, erfährt in beiden Komplexisomeren eine größere Tieffeldverschiebung als die beiden äußeren.

2.2.2.2 Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten^[16]

Ungeschützte Kohlenhydrate sind in der Komplexchemie aufgrund ihrer „inhärenten Multifunktionalität“ und „komplizierten Stereochemie“ als Metallchelatoren eher unbeliebte Liganden.^[60] Da sie konfigurationsinstabil sind und in wässriger Lösung als Mischung aus zwei Pyranosen, zwei Furanosen und zu einem geringen Anteil in offenkettiger Form vorliegen, ergibt sich eine Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten an ein Zentralatom (vergleiche Abbildung 2.19). Deshalb ist die Vorhersage der Bindungsstellen in einem Metall-Kohlenhydrat-Komplex schwierig.^[32]

Wieviele und welche Isomere eines bestimmten Zuckers für eine Koordination in Frage kommen, ist vor allem von der erforderlichen Zähigkeit des Liganden abhängig. Im Falle des Co(tacn)-Fragments wird eine dreizählige, *faciale* Anordnung der koordinierenden Hydroxyfunktionen an den jeweils eingesetzten Kohlenhydraten untersucht. Die Anzahl solcher tridentaten Koordinationsmöglichkeiten ist erwartungsgemäß gegenüber bidentaten Bindungsmustern (zum Beispiel mit Palladium) deutlich geringer und war bis jetzt noch nie Gegenstand umfassender Untersuchungen.

Die Synthesen erfolgen durch die Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$, der jeweiligen Aldose, beziehungsweise Ketose, sowie Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1:6, Zusatz von Aktivkohle und anschließender Luftoxidation von Co^{II} zu Co^{III} . Die erhaltenen pink- bis weinroten Reaktionslösungen werden mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie untersucht.

2.2.2.2.1 Grundkörper und Übergruppen

Die Grundkörper für das gefundene tridentate O_3 -Bindungsmuster sind in Abbildung 2.53 dargestellt. Dabei handelt es sich im Fall der Furanosen um α -D-Erythrofuranose und im Fall der Pyranosen um das ${}^4\text{C}_1$ -Konformer der 4-Desoxy- α -D-erythro-pentopyranose. (Zur Übersichtlichkeit wird die Bindung an das Co(tacn)-Fragment nur in Form von drei roten Bindungen angedeutet).



Abbildung 2.53: Grundkörper der NMR-spektroskopisch beobachteten O_3 -Bindungsmuster.
Links: α -D-Erythrofuranose, rechts: 4-Desoxy- α -D-erythro-pentopyranose.

Alle im Folgenden beschriebenen Bindungsmuster der Liganden leiten sich von diesen beiden Grundkörpern durch das Hinzufügen spezieller funktioneller Gruppen an C4 in *syn*- beziehungsweise in *anti*-Stellung zur koordinierenden O₃-Einheit ab. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2.54 zusammengefasst.

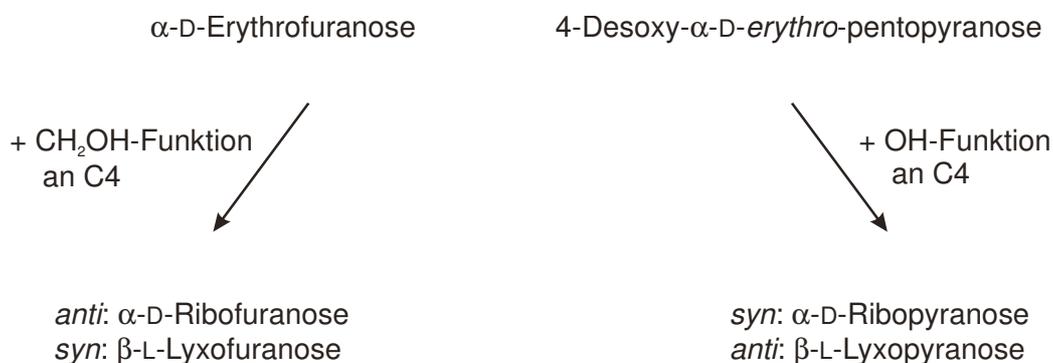


Abbildung 2.54: Kohlenhydrat-Bindungsmuster, die durch Substitution funktioneller Gruppen an den Grundkörpern erhalten werden.

Zusammenfassend lassen sich somit alle untersuchten Kohlenhydrate in zwei große Gruppen einteilen, erstens die α -D-Ribose-Gruppe und zweitens die β -L-Lyxose-Gruppe. In den folgenden Kapiteln wird im Einzelnen auf diese Gruppen eingegangen. (Um die Beziehung eines Kohlenhydrates zu den anderen Glycosen innerhalb einer jeweiligen Gruppe zu verdeutlichen, wird in den Abbildungen jeweils das passende Enantiomer gezeigt, auch wenn die Umsetzung mit dem anderen Enantiomer durchgeführt wurde, was für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen keinen Unterschied macht.)

Werden die oben genannten Grundkörper als gemeinsames Merkmal aller Liganden zugrunde gelegt, kommt genau die Hälfte aller Glycosen als potentielle tridentate Chelatoren in Frage. Threose und ihre höheren Homologen stellen aufgrund der *trans*-Stellung von mindestens zwei benachbarten Hydroxygruppen kein tridentates Bindungsmuster zur Verfügung.

2.2.2.2 Erythrose

Bei Erythrose als einem der Grundkörper der tridentaten Bindungsmuster wird erwartet, dass sie ein besonders ausgeprägtes Koordinationsverhalten als dreizähliger Ligand aufweist. Wie allerdings schon die Eigenschaften als zweizähliger Ligand gezeigt haben, stellt Erythrose eine Ausnahme dar.^[61] Anders als bei den Pentosen und den Hexosen, hat das offenkettige Isomer, vor allem das Aldehyd-Hydrat, einen deutlich größeren Anteil am Isomeren-Gleichgewicht. Die Reaktivität der Erythrose wird dadurch maßgeblich beeinflusst.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zu etwa 70 % die erwartete α -D-Erythrofuranose-Form mit CIS-Werten von 6.4, 13.6 beziehungsweise 2.5 ppm an den zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatomen C1, C2 und C3 (siehe Abbildung 2.53). Einige kleinere Signale in der Aldehyd-/Carboxylat-Region konnten nicht näher zugeordnet werden.

2.2.2.3 Die α -D-Ribose-Gruppe

In dieser Gruppe tragen die Furanosen eine freie Hydroxymethylfunktion in *anti*-Stellung zur koordinierenden O_3 -Einheit, die Pyranosen dagegen eine freie Hydroxygruppe in *syn*-Stellung dazu.

Als Beispiel sind in Abbildung 2.55 die ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen von Cobalt mit tacn und der Pentose Ribose, sowie der homologen Hexose Talose abgebildet. Dabei wird deutlich, dass homologe Spezies sehr ähnliche Verschiebungsmuster aufweisen. Darüber ist das ^{13}C -NMR-Spektrum freier Ribose in wässriger Lösung gezeigt, welche als Gemisch aus zwei Pyranosen und zwei Furanosen vorliegt und somit zwanzig Signale aufweist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komplexspezies treten dagegen nur noch fünf Signale eines einzigen Isomers auf, welches mittels 2D-NMR-Spektroskopie als α -D-Ribofuranose identifiziert wird. Es gelingt also durch die Komplexbildungsreaktion das Isomer mit dem geringsten Anteil in Lösung anzureichern (Anteil α -Furanose in freier Ribose: 6.5 %).^[32]

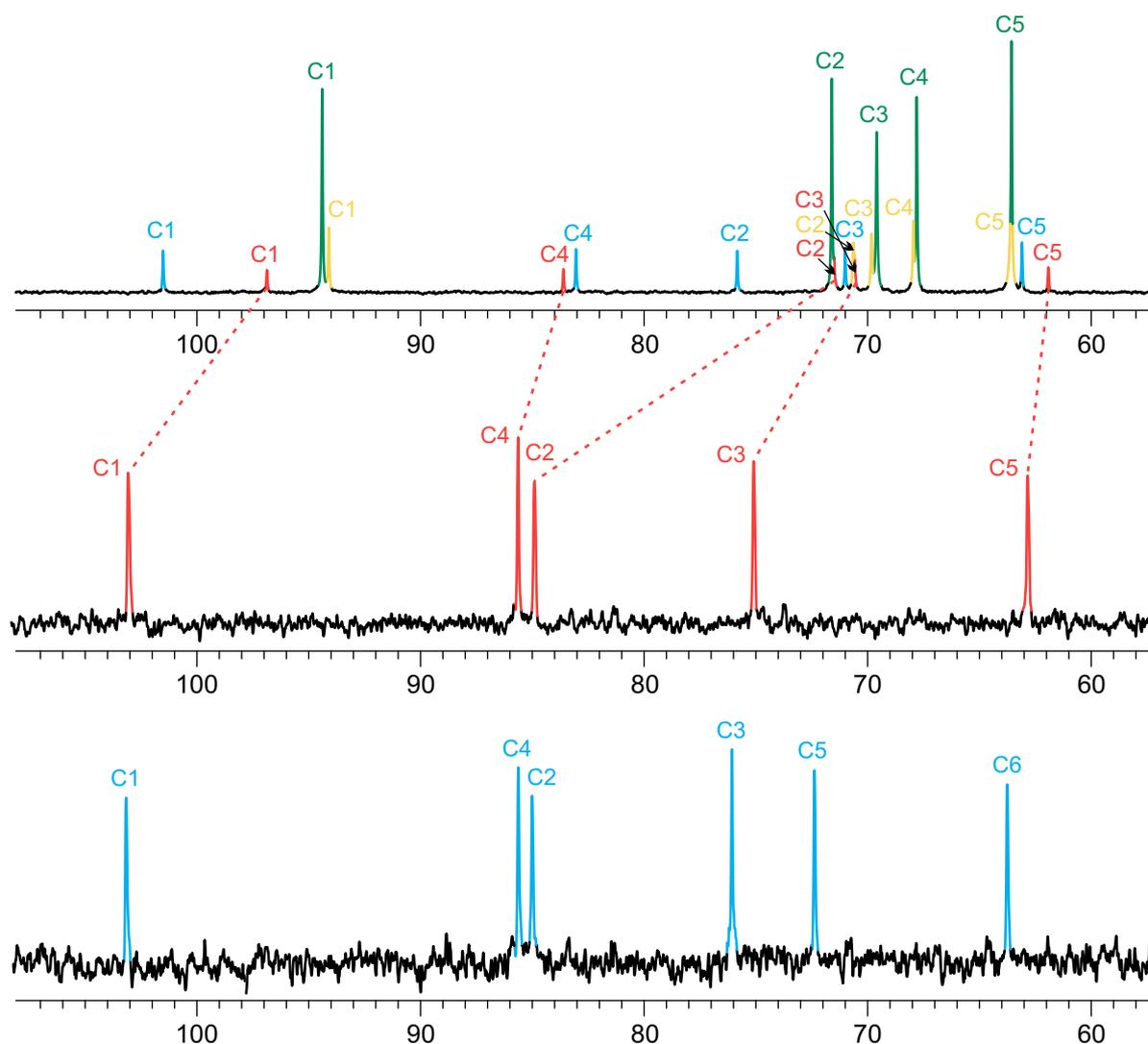


Abbildung 2.55: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von D-Ribose in wässriger Lösung (oben) und der Reaktionslösungen aus den Umsetzungen von Co(tacn) mit D-Ribose (Mitte) beziehungsweise D-Talose (unten) und Natriumhydroxid, jeweils nur der Zucker-Bereich. Die gestrichelten Linien verbinden die Signale der freien und der komplexierten Pentose. α -Pyranose (gelb), β -Pyranose (grün), α -Furanose (rot), β -Furanose (blau).

Die Komplexierung an das Cobaltatom erfolgt über die Sauerstoffatome O1, O2 und O3, genauso wie bei den anderen Mitgliedern der Ribose-Gruppe Allose, Talose und Psicose (welche als Ketose über die entsprechenden Sauerstoffatome O2, O3 und O4 bindet). Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.44 angegeben.

Tabelle 2.44: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) der Co(tacn)-Zucker-Komplexe der α -D-Ribose-Gruppe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

Aldose			C1	C2	C3	C4	C5	C6
Ketose		C1	C2	C3	C4	C5	C6	
α -D-Ribf	δ		103.1	84.9	75.1	85.6	62.8	
	$\Delta\delta$		6.2	13.4	4.5	2.0	0.9	
α -D-Allf	δ		102.8	84.9	74.2	85.8	72.5	63.6
	$\Delta\delta$ ^{a)}		–	–	–	–	–	–
β -D-Talf	δ		103.2	85.0	76.1	85.6	72.4	63.8
	$\Delta\delta$		6.1	13.8	4.5	2.6	1.0	0.4
α -D-Psif	δ	63.0	110.4	83.6	76.3	84.0	63.0	
	$\Delta\delta$	–0.9	6.5	12.6	5.3	0.7	1.1	

^{a)} keine CIS-Wert-Angabe möglich

Sowohl bei den chemischen Verschiebungen als auch bei den CIS-Werten sind deutliche Analogien zu beobachten.

In Abbildung 2.56 sind die Glycosen der Ribose-Gruppe, sowie die Anteile der Furanose- und Pyranose-Isomere an der Cobalt-Koordination zusammengefasst.

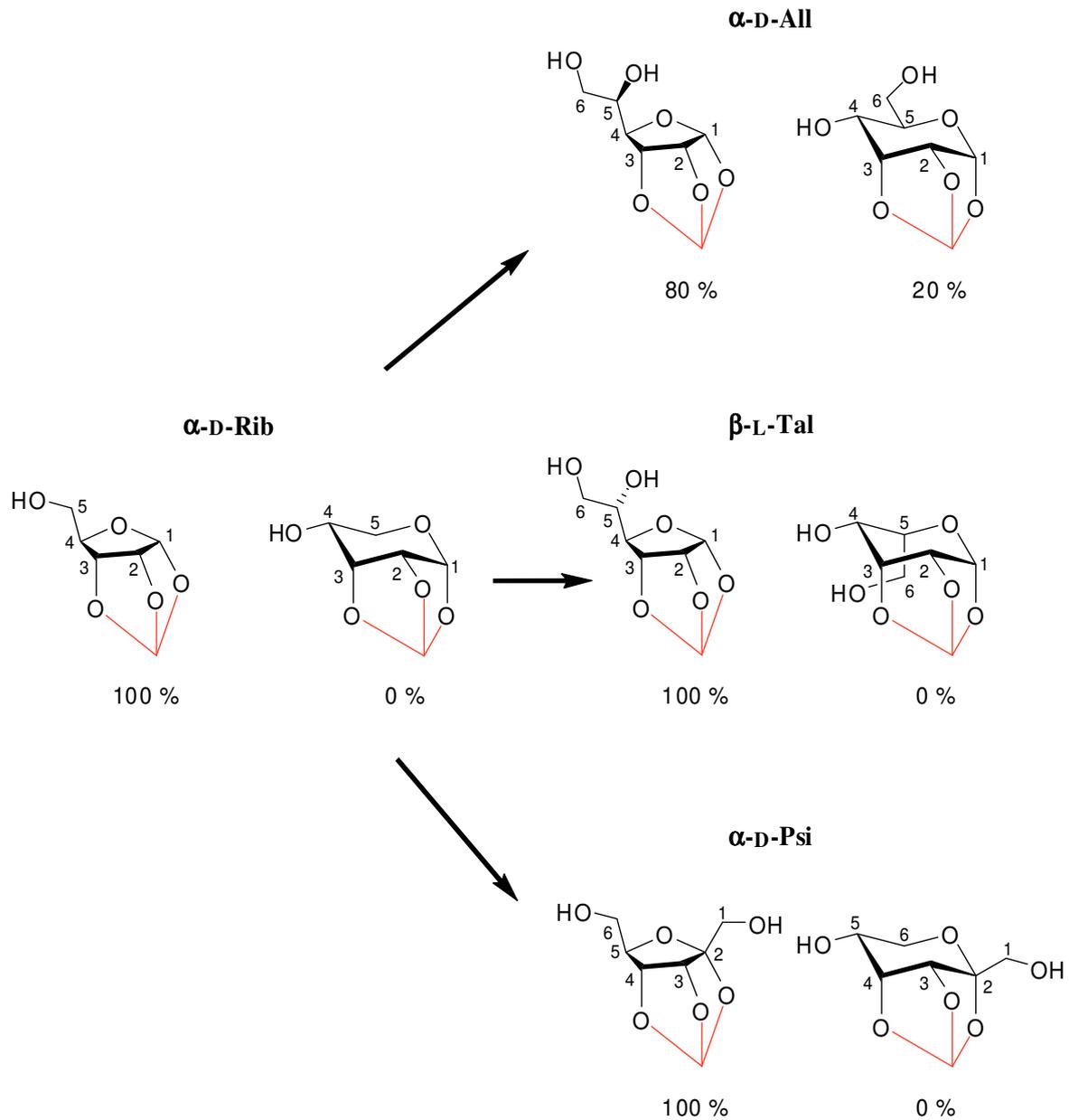


Abbildung 2.56: Die α -D-Ribose-Gruppe mit ihren O_3 -Bindungsmustern und der jeweilige Anteil des Furanose- und Pyranose-Isomers (abgeschätzt anhand der ^{13}C -NMR-Spektren).

Innerhalb dieser Gruppe ist eine deutliche Präferenz für die dreizählige Komplexierung über die Furanosen zu erkennen, wobei die funktionellen Gruppen in *anti*-Position zur koordinierenden O_3 -Einheit stehen. Bis auf Alloose, welche zu 20 % auch als Pyranose vorliegt, liegen alle anderen Zucker in dieser Gruppe zu 100 % als Furanosen vor. Alloose trägt ihre Hydroxymethylfunktion an C5 im Gegensatz zu Talose in der energetisch günstigeren äquatorialen Stellung. Die Ketose Psicose verhält sich trotz der zusätzlichen Hydroxymethylgruppe an C2 genauso wie die homologe Ribose.

2.2.2.2.4 Die β -L-Lyxose-Gruppe

In dieser Gruppe tragen die Furanosen eine freie Hydroxymethylfunktion in *syn*-Stellung zur koordinierenden O₃-Einheit, die Pyranosen dagegen eine freie Hydroxygruppe in *anti*-Stellung dazu.

Als Beispiel sind in Abbildung 2.57 die ¹³C-NMR-Spektren der Umsetzungen von Cobalt mit tacn und der Pentose Lyxose, sowie der homologen Hexose Mannose abgebildet. Analog zur Ribose-Gruppe wird auch hier deutlich, dass homologe Spezies sehr ähnliche Verschiebungsmuster aufweisen. Darüber ist das ¹³C-NMR-Spektrum freier Lyxose in wässriger Lösung gezeigt, welche als Gemisch aus zwei Pyranosen und zwei Furanosen vorliegt und somit zwanzig Signale aufweist. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Komplexspezies treten dagegen nur noch zehn Signale auf, die zu zwei Signalsätzen mit unterschiedlichen Intensitäten gehören. Mittels 2D-NMR-Spektroskopie wird das Hauptisomer als β -D-Lyxofuranose und das Nebenisomer als β -D-Lyxopyranose identifiziert. Durch die Komplexierung gelingt es also, das Isomer mit dem geringsten Anteil in Lösung als Hauptspezies anzureichern (Anteil β -Furanose in freier Lyxose: 0.5 %; Anteil β -Furanose in freier Mannose: 0.3 %).^[32]

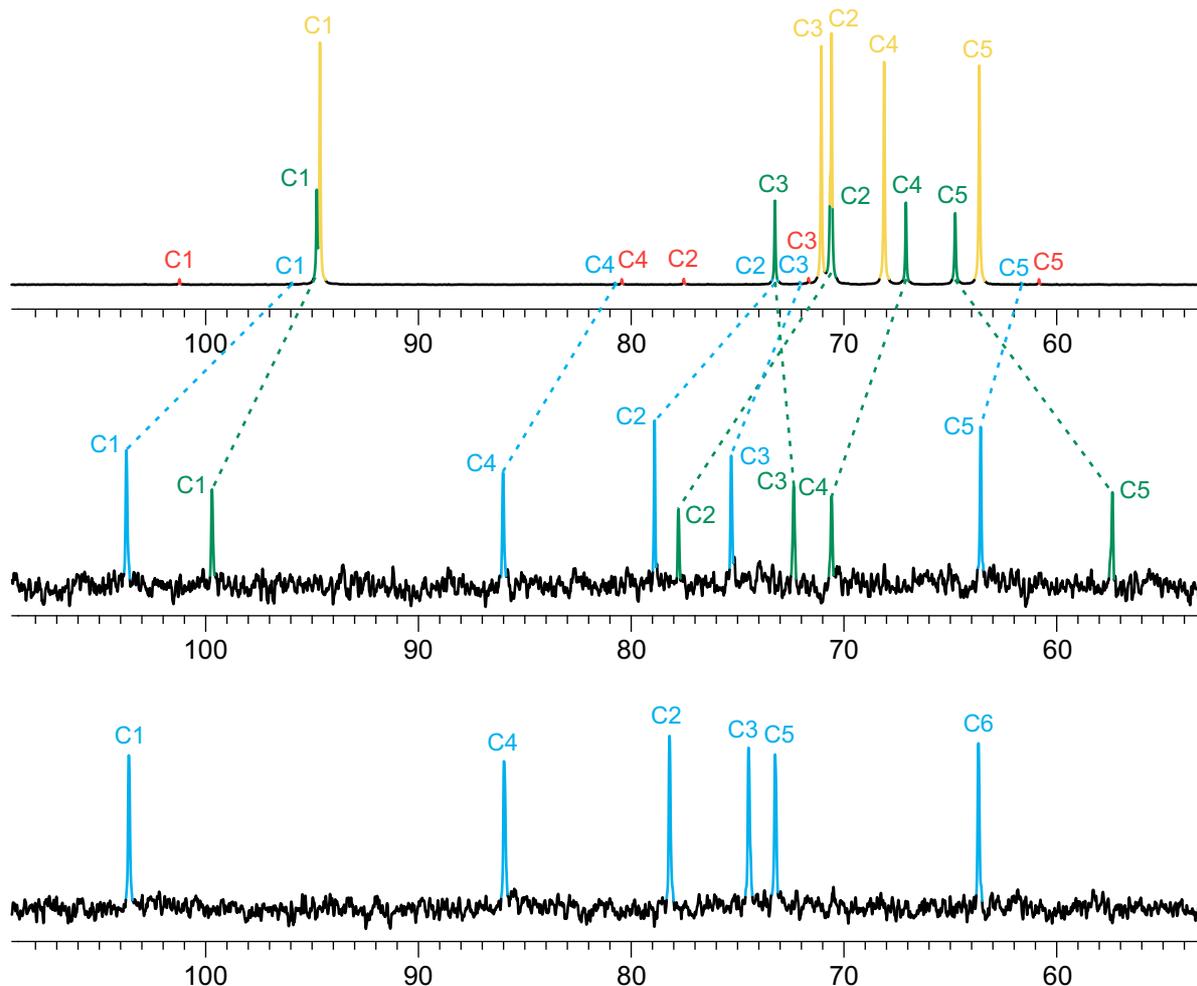


Abbildung 2.57: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von D-Lyxose in wässriger Lösung (oben) und der Reaktionslösungen aus den Umsetzungen von Co(tacn) mit D-Lyxose (Mitte) beziehungsweise D-Mannose (unten) und Natriumhydroxid, jeweils nur der Zucker-Bereich. Die gestrichelten Linien verbinden die Signale der freien und der komplexierten Pentose. α -Pyranose (gelb), β -Pyranose (grün), α -Furanose (rot), β -Furanose (blau).

Die Komplexierung an das Cobaltatom erfolgt über die Sauerstoffatome O1, O2 und O3, genauso wie bei den anderen Mitgliedern der Lyxose-Gruppe Gulose, Mannose und Tagatose (welche als Ketose über die entsprechenden Sauerstoffatome O2, O3 und O4 bindet). Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.45 angegeben.

Tabelle 2.45: ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) der Co(tacn)-Zucker-Komplexe der β -L-Lyxose-Gruppe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

Aldose		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Ketose		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Lyx ^f ^{a)}	δ	103.7	78.9	75.3	86.0	63.6	
	$\Delta\delta$	7.7	5.7	3.2	5.2	1.9	
α -L-Gul ^f ^{a)}	δ	103.8	77.2	75.8	85.7	73.0	63.5
	$\Delta\delta$ ^{b)}	–	–	–	–	–	–
β -D-Man ^f ^{a)}	δ	103.6	78.2	74.5	86.0	73.2	63.7
	$\Delta\delta$ ^{b)}	–	–	–	–	–	–
β -D-Tag ^f ^{a)}	δ	63.8	110.9	77.9	76.9	85.0	63.1
	$\Delta\delta$	0.6	7.8	6.2	5.6	4.3	1.5
β -D-Lyx ^p ^{a)}	δ	99.7	77.8	72.3	70.6	57.4	
	$\Delta\delta$ ^{c)}	4.9	7.2	-1.0	3.5	-7.4	
α -L-Gul ^p ^{a)}	δ	100.0	77.8	73.5	70.7	64.7	62.2
	$\Delta\delta$	6.6	12.6	2.0	0.7	-2.3	0.6
β -D-Tag ^p ^{a)}	δ	66.2	104.1	76.9	73.2	70.9	59.0
	$\Delta\delta$	2.1	5.2	12.6	2.8	1.0	-1.7

^{a)} in Abbildung 2.57 ist das jeweilige Enantiomer abgebildet; ^{b)} keine CIS-Wert-Angabe möglich;

^{c)} Erläuterungen zu den unerwarteten $\Delta\delta$ -Werten im Text

Ebenso wie in der Ribose-Gruppe sind auch hier innerhalb der Furanosen und Pyranosen sowohl bei den chemischen Verschiebungen als auch bei den CIS-Werten deutliche Analogien zu beobachten.

Eine Ausnahme bezüglich der $\Delta\delta$ -Werte stellt die Lyxose dar. In freiem Zustand liegt die β -D-Lyxopyranose in der ⁴C₁-Konformation vor, nach der Komplexierung an das Cobaltzentrum jedoch in der ¹C₄-Konformation, in welcher sich die koordinierenden OH-Funktionen in der für die dreizählige Koordination nötigen axial-äquatorial-axialen Anordnung befinden. Die $\Delta\delta$ -Werte können also nur anhand der freien ⁴C₁-Pyranose ermittelt werden, da die chemischen Verschiebungen der ringinvertierten Form in Lösungen des freien Zuckers nicht bekannt sind. Von *Steinborn* durchgeführte DFT-Rechnungen zu den NMR-Verschiebungen der an Co(tacn) koordinierten β -D-Lyxopyranose in der ¹C₄-Konformation konnten die experimentell ermittelten Werte bestätigen.^[16]

In Abbildung 2.58 sind die Glycosen der Lyxose-Gruppe, sowie die Anteile der Furanose- und Pyranose-Isomere an der Cobalt-Koordination zusammengefasst.

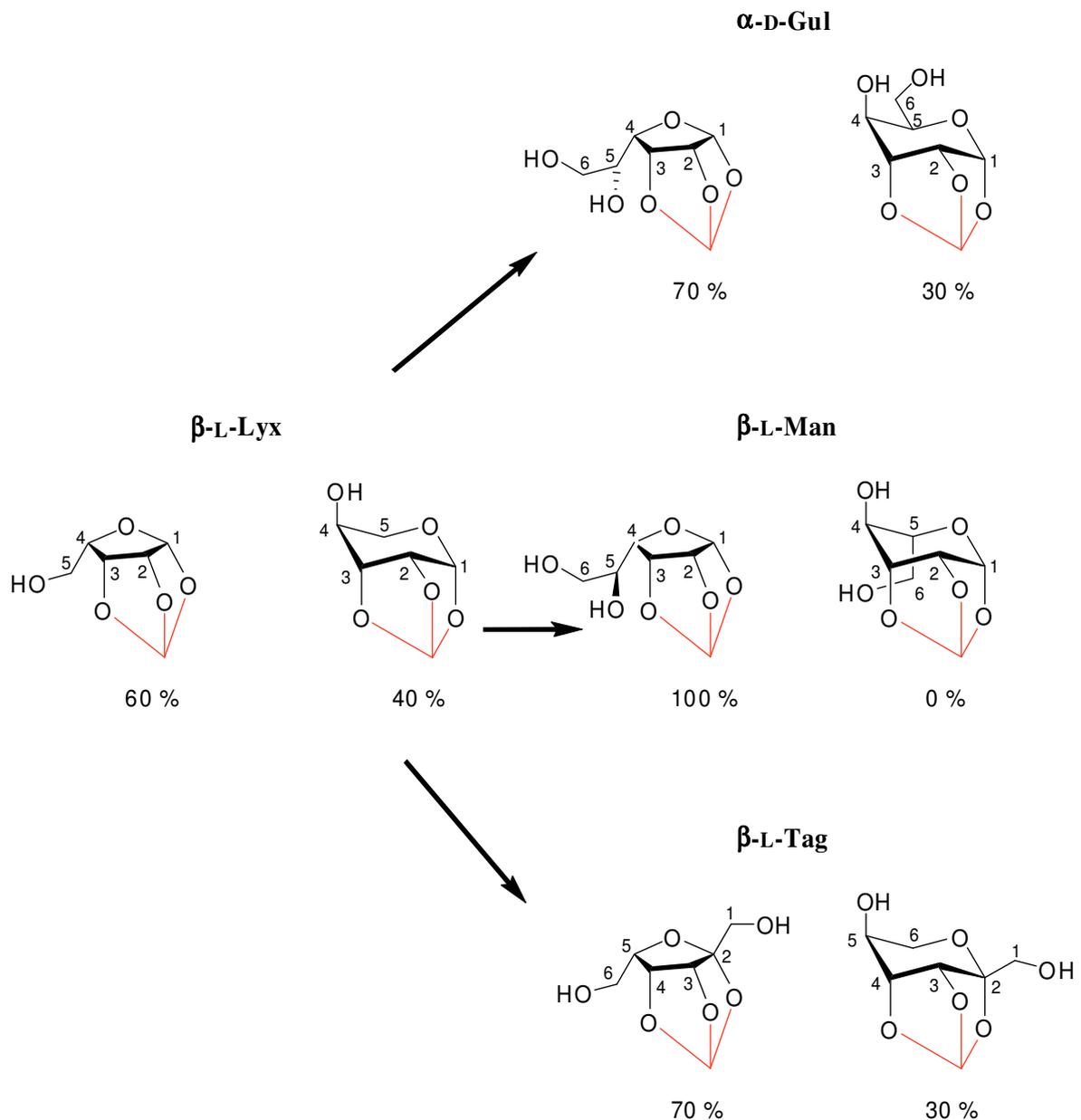


Abbildung 2.58: Die β -L-Lyxose-Gruppe mit ihren O_3 -Bindungsmustern und der jeweilige Anteil des Furanose- und Pyranose-Isomers (abgeschätzt anhand der ^{13}C -NMR-Spektren).

Im Gegensatz zur Ribose-Gruppe nehmen die Pyranosen innerhalb der Lyxose-Gruppe einen größeren Anteil an der komplexierten Form ein, obwohl die Furanosen auch hier in allen Fällen die Hauptspezies bilden. Einzige Ausnahme ist die Mannopyranose, welche eine energetisch ungünstige Hydroxymethylfunktion in axialer Stellung trägt und deshalb zu 100 % als Furanose-Chelator vorliegt.

Im Fall der Lyxopyranose und der Gulopyranose stehen die nicht-chelatisierenden funktionellen Gruppen ausschließlich in der günstigen *anti*-Position zur koordinierenden O₃-Einheit. Die Ketose Tagatose verhält sich trotz der zusätzlichen Hydroxymethylgruppe an C2 fast genauso wie die homologe Lyxose.

2.2.2.2.5 Epimerisierungsreaktionen

Wie in Kapitel 2.2.2.2.1 erwähnt, kommt für die tridentate Koordination nur die Hälfte aller Glycosen in Frage, nämlich die mit einer *cis-cis*-Sequenz der drei bindenden Hydroxygruppen. Diese Annahme erfolgt unter der Voraussetzung, dass die Pyranosen lediglich in der Sessel-Konformation koordinieren. Werden jedoch auch andere, einigermaßen stabile Konformere wie *skew*-Boote als mögliche Liganden mit in Betracht gezogen, ist außerdem die Koordination der anderen Hälfte der Glycosen in ihrer Pyranose-Form denkbar. In einigen Fällen wurden bereits Glycose-Boot-Konformere im aktiven Zentrum von Metalloenzymen gefunden.^[62]

Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurden analoge Umsetzungen mit den Aldopentosen Arabinose und Xylose, den Aldoheptosen Glucose und Galactose sowie den Ketoheptosen Fructose und Sorbose gemacht. In den meisten Fällen kommt es zur Ausbildung von unübersichtlichen Komplexmischungen, die nicht näher charakterisiert werden können.

Bei einigen Reaktionen finden aufgrund des hohen pH-Werts der Reaktionslösungen und der Anwesenheit eines stark chelatisierenden Metallzentrums basenkatalysierte C2-Epimerisierungen der eingesetzten Glycosen statt, so dass in diesen ¹³C-NMR-Spektren die Epimere der passenden Hälfte des Glycosen-Stammbaums als Hauptspezies zu beobachten sind. So entstehen Talose aus Galactose, Lyxose aus Xylose und Ribose aus Arabinose. Im letztgenannten Fall läuft die Epimerisierungsreaktion vollständig ab, da das Spektrum lediglich die fünf Signale des Ribofuranose-Chelators mit den identischen chemischen Verschiebungen zeigt.

2.2.2.3 Umsetzung mit D-Ribose-5-phosphat^[63]

Ribose-5-phosphat ist ein Ribofuranose-Derivat, in welchem die Hydroxygruppe an C5 durch eine Phosphatgruppe ersetzt ist (siehe Abbildung 2.1). Dadurch ist eine Isomerisierung zu den Ribopyranose-Anomeren, wie sie in ungeschützter Ribose stattfindet, nicht mehr möglich. Ribose-5-phosphat ist ein reduzierendes Zuckerphosphat, da sich die Phosphatgruppe nicht am anomeren Zentrum befindet. In wässriger Lösung gibt es zwei Isomere des Ribose-5-phosphats, die β -Furanose als Haupt- und die α -Furanose als Nebenisomer. Als dreizähliger, *facial* bindender Ligand kommt lediglich das α -Furanose-Isomer in Frage. Aus der Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$, D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1:6 und durch Luftoxidation von Co^{II} zu Co^{III} wird eine neue Komplexverbindung erhalten, in der der Zuckerphosphat-Ligand dreizählig an das $\text{Co}(\text{tacn})$ -Fragment koordiniert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gleicht dem der Umsetzung mit D-Ribose (vergleiche Kapitel 2.2.2.2.3). Der Unterschied der chemischen Verschiebungen an den entsprechenden Kohlenstoffatomen liegt bei < 1.0 ppm. Lediglich das C5 an der Phosphatgruppe ist erwartungsgemäß im Vergleich zur freien α -D-Ribofuranose um 2.1 ppm weiter tieffeldverschoben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist nur das Signal der nicht-koordinierten Phosphatgruppe bei 3.5 ppm zu sehen.

2.2.2.4 Umsetzung mit Methyl- β -D-ribopyranosid

Methyl- β -D-ribopyranosid ist ein Methylglycosid, welches in der $^1\text{C}_4$ -Konformation als dreizähliger Ligand *facial* an ein Zentralmetall binden kann (vergleiche Abbildung 2.59).

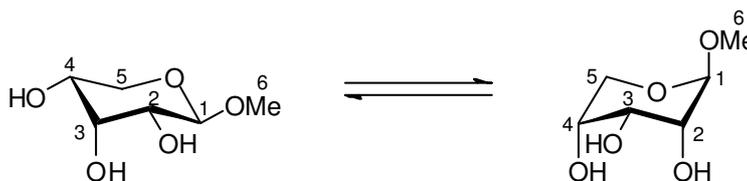


Abbildung 2.59: Konformationen des Methyl- β -D-ribopyranosids; links: $^4\text{C}_1$, rechts: $^1\text{C}_4$.

Freies Methyl- β -D-ribopyranosid liegt sowohl in der $^4\text{C}_1$ - als auch in der $^1\text{C}_4$ -Konformation vor. Eine wässrige Lösung besteht aus einem 1:1-Gemisch beider Konformere.^[64] Die $^4\text{C}_1$ -Konformation wird dabei durch die äquatoriale Stellung von zwei Hydroxy- und der Methoxygruppe stabilisiert, die $^1\text{C}_4$ -Konformation wiederum durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O2 und O4, die dazu führt, dass Methyl- β -D-ribopyranosid in der Kristallstruktur in dieser Konformation vorliegt.^[65]

Aus der Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$, Methyl- β -D-ribopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1:6 und durch Luftoxidation von Co^{II} zu Co^{III} wird

eine neutrale Komplexverbindung erhalten, in der Methyl- β -D-ribopyranosid als dreizähliger Ligand an das Cobaltatom bindet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist der Signalsatz der Komplexspezies zu sehen, in welchem die drei Kohlenstoffatome C2, C3 und C4 tieffeldverschoben sind. Durch 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen sich die einzelnen Signale den Kohlenstoffatomen zuordnen. Daraus ergeben sich folgende CIS-Werte: 3.7 ppm an C2, 7.0 ppm an C3 und 2.6 ppm an C4. Analog zu den tridentaten Komplexierungen an Cobalt(III) durch Polyole und Glycosen erfährt auch hier das mittlere der drei Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, eine größere Tieffeldverschiebung als die beiden äußeren (vergleiche Kapitel 2.2.2.1.2 und 2.2.2.2).

Das Vorliegen der $^1\text{C}_4$ -Konformation kann mit Hilfe von $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten bestätigt werden, da sich deren Größe aufgrund unterschiedlicher Stellungen der Protonen an C1 und C2 sowie C4 und C5 in den beiden Konformeren unterscheidet. Die gemessenen Kopplungskonstanten liegen unter 5 Hz im Fall von H1/H2 sowie unter 2 Hz im Fall von H4/H5. Damit ist eine axiale Anordnung dieser beiden Protonen und somit eine $^4\text{C}_1$ -Konformation ausgeschlossen, da die Kopplungskonstanten sonst deutlich höhere Werte aufweisen würden.

2.2.2.5 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**33**)

Aus der Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$, Galactarsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:2:1:12 kristallisiert $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**33**) nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch in Form dunkelroter Blöcke. **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In Abbildung 2.60 ist eines der beiden identischen, neutralen Komplexmoleküle dargestellt, welche unabhängig voneinander in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Unter der Abbildung sind die Werte für beide Komplexeinheiten angegeben.

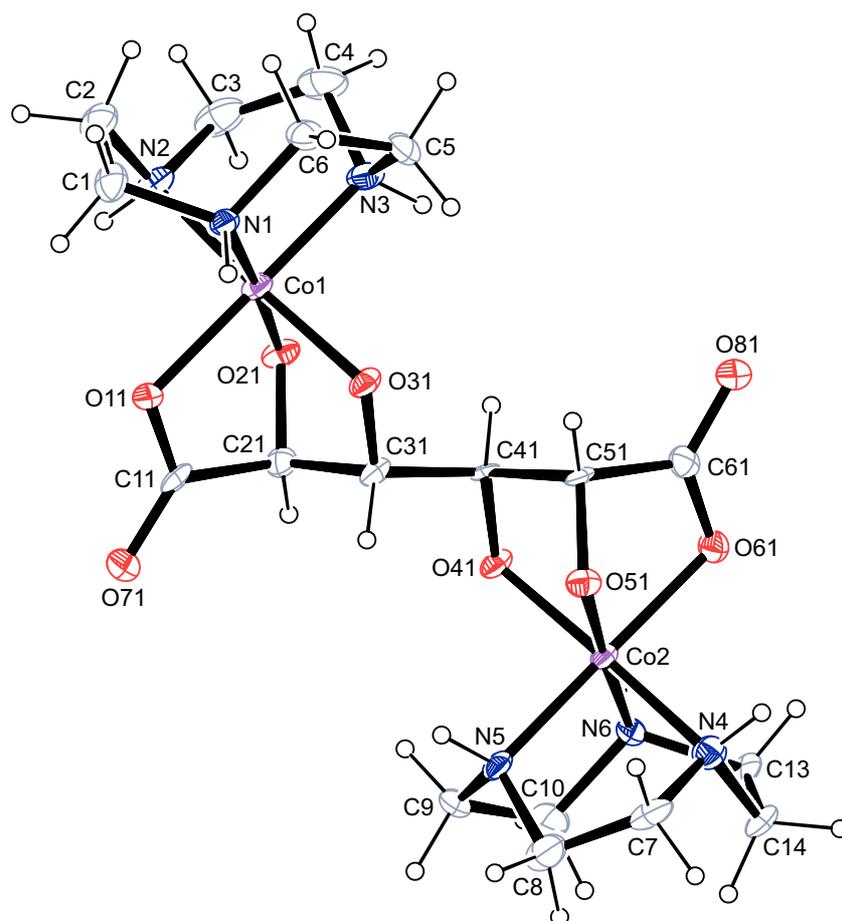


Abbildung 2.60: ORTEP-Darstellung der Komplexverbindung $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{Gall}_{1,6}\text{A}_2\text{H}_{-6})]$ in **33**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält zwei identische Komplexmoleküle, von denen nur eines abgebildet wird. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co1–O11 1.933(3), Co1–O21 1.882(3), Co1–O31 1.906(3), Co1–N1 1.944(4), Co1–N2 1.941(5), Co1–N3 1.925(5), Co2–O41 1.903(3), Co2–O51 1.876(3), Co2–O61 1.945(3), Co2–N4 1.925(5), Co2–N5 1.927(5), Co2–N6 1.953(4), Co3–O12 1.939(3), Co3–O22 1.874(3), Co3–O32 1.911(3), Co3–N7 1.919(5), Co3–N8 1.948(4), Co3–N9 1.931(5), Co4–O42 1.907(3), Co4–O52 1.880(3), Co4–O62 1.941(3), Co4–N10 1.926(5), Co4–N11 1.940(5), Co4–N12 1.943(5); O11–Co1–O21 84.44(14), O11–Co1–O31 89.86(13), O21–Co1–O31 85.45(13), N1–Co1–N2 86.59(19), N1–Co1–N3 87.03(19), N2–Co1–N3 86.7(2), O41–Co2–O51 86.66(14), O41–Co2–O61 89.54(13), O51–Co2–O61 84.51(14), N4–Co2–N5 86.6(2), N4–Co2–N6 86.42(19), N5–Co2–N6 87.0(2), O12–Co3–O22 84.48(14), O12–Co3–O32 89.67(13), O22–Co3–O32 86.18(13), N7–Co3–N8 86.84(19), N7–Co3–N9 87.3(2), N8–Co3–N9 87.1(2), O42–Co4–O52 86.14(13), O42–Co4–O62 90.38(13), O52–Co4–O62 84.13(14), N10–Co4–N11 86.7(2), N10–Co4–N12 87.3(2), N11–Co4–N12 86.5(2). Torsionswinkel (in °): O11–C11–C21–O21 –37.1(5), O21–C21–C31–O31 46.8(5), O41–C41–C51–O51 –48.0(4), O51–C51–C61–O61 37.8(5), O12–C12–C22–O22 33.6(5), O22–C22–C32–O32 –49.0(5), O42–C42–C52–O52 46.9(4), O52–C52–C62–O62 –39.2(5). Faltungsparameter^[26, 27]: Co1–O11–C11–C21–O21 $Q_2 = 0.577(4)$ Å, $\phi_2 = 148.7(4)^\circ$ (^{O21}E); Co1–O21–C21–C31–O31 $Q_2 = 0.589(4)$ Å, $\phi_2 = 221.1(4)^\circ$ (^{O21}E); Co2–O41–C41–C51–O51 $Q_2 = 0.573(4)$ Å, $\phi_2 = 136.7(4)^\circ$ (^{O51}E); Co2–O51–C51–C61–O61 $Q_2 = 0.589(4)$ Å, $\phi_2 = 211.5(4)^\circ$ (^{O51}E); Co3–O12–C12–C22–O22 $Q_2 = 0.586(4)$ Å, $\phi_2 = 331.9(5)^\circ$ (E_{O22}); Co3–O22–C22–C32–O32 $Q_2 = 0.580(4)$ Å, $\phi_2 = 44.8(4)^\circ$

(E_{O22}); Co4–O42–C42–C52–O52 $Q_2 = 0.584(4) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 318.3(4)^\circ$ (E_{O52}); Co4–O52–C52–C62–O62 $Q_2 = 0.588(4) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 32.6(4)^\circ$ (E_{O52}); Co1–O11–C11–C21–C31–O31 $Q = 1.108(4) \text{ \AA}$, $\theta = 83.2(2)^\circ$, $\phi = 357.9(2)^\circ$ ($^{Co1,C21}B$); Co2–O41–C41–C51–C61–O61 $Q = 1.119(4) \text{ \AA}$, $\theta = 82.2(2)^\circ$, $\phi = 2.8(2)^\circ$ ($^{Co2,C51}B$); Co3–O12–C12–C22–C32–O32 $Q = 1.118(4) \text{ \AA}$, $\theta = 97.4(2)^\circ$, $\phi = 175.8(2)^\circ$ ($B_{C22,Co3}$); Co4–O42–C42–C52–C62–O62 $Q = 1.102(4) \text{ \AA}$, $\theta = 97.6(2)^\circ$, $\phi = 181.8(2)^\circ$ ($B_{C52,Co4}$).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei identische, voneinander unabhängige Zweikernkomplexmoleküle sowie 22 Moleküle Kristallwasser. In jedem der beiden Zweikernkomplexe liegt die symmetrische Galactarsäure als verbrückender Ligand vor, der dreizählig *facial* an jedes Cobaltatom koordiniert. Die Bindung erfolgt über O1, O2 und O3 an das eine und über O4, O5 und O6 an das zweite Zentralatom. Dadurch werden pro Cobaltatom je zwei Chelatfünfringe und ein Chelatsechsring ausgebildet. Sämtliche Fünfringe weisen eine Briefumschlag- und sämtliche Sechsringe eine Boot-Konformation auf. Die vier Cobaltatome liegen in den Zentren von verzerrten Oktaedern. Die Co–N-Abstände sind länger als die Co–O-Abstände. Alle N–Co–N-Winkel und alle O–Co–O-Winkel (bis auf eine Ausnahme) sind kleiner als 90° . Ein Vergleich der entsprechenden Abstände und Winkel in den beiden Komplexmolekülen zeigt, dass sich die Werte nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Da die H-Atome an den Wassermolekülen im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht vollständig beschrieben. In Tabelle 2.46 sind die Abstände und Winkel der übrigen an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome aufgelistet. Die Aminofunktionen des tacn-Liganden bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einigen Kristallwassermolekülen, sowie zu koordinierenden und Carbonyl-Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen aus.

Tabelle 2.46: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **33**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.59. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
N1	H71	O11 ⁱ	3.089(5)	0.91	2.28	148.3
N2	H72	O910 ⁱⁱ	2.912(5)	0.91	2.04	160.6
N3	H73	O96	2.991(5)	0.91	2.23	141.0
N4	H74	O94 ⁱⁱⁱ	2.928(5)	0.91	2.05	162.3
N5	H75	O93 ^{iv}	3.055(5)	0.91	2.31	139.5
N6	H76	O61 ^v	3.202(5)	0.91	2.33	161.4
N7	H77	O95 ^{vi}	2.997(5)	0.91	2.13	158.3
N8	H78	O12 ^{vi}	3.214(5)	0.91	2.35	157.8
N8	H78	O72 ^{vi}	3.043(5)	0.91	2.52	117.0
N9	H79	O920	3.094(5)	0.91	2.42	131.0
N10	H710	O92	3.015(5)	0.91	2.24	143.3
N11	H711	O99 ^{vii}	2.983(5)	0.91	2.10	162.9
N12	H712	O62 ^{viii}	3.034(5)	0.91	2.22	148.9

Symmetrie-Operationen: ⁱ $-x, -y, -z + 1$; ⁱⁱ $x, y - 1, z$; ⁱⁱⁱ $x, y, z + 1$; ^{iv} $-x + 1, -y, -z + 1$; ^v $-x + 1, -y, -z + 2$;
^{iv} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ^{vii} $x, y, z - 1$; ^{viii} $-x, -y + 1, -z$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist ein Signalsatz zu sehen, welcher aufgrund der Tieffeldverschiebung der Signale der komplexierten Spezies zugeordnet wird. Die Symmetrie des Liganden wird aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Komplexes beibehalten, weshalb nur drei Signale für die sechs Kohlenstoffatome auftreten. Die CIS-Werte betragen 12.2 ppm für C1/C6, 12.3 ppm für C2/C5 und 5.7 ppm für C3/C4. Der tacn-Ligand ist in mehrere Signale aufgespalten.

2.3 Komplexe mit vierzähligen Hilfsliganden

2.3.1 Komplexe mit dem Co(tren)-Fragment

Der vierzählige Ligand tren [Tris-(2-aminoethyl)-amin] bildet mit vielen Übergangsmetallen, besonders in den Oxidationsstufen +II und +III, stabile Komplexe. Bedingt durch seine starre Struktur wird dabei nur ein Isomer ausgebildet, in welchem die vier Stickstoffatome im Falle eines Oktaeders so an das Zentralatom koordinieren, dass zwei *cis*-ständige Positionen unbesetzt bleiben.

Als Edukt für die Umsetzungen wird $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ dargestellt, welches als blau-violettes Pulver vorliegt.^[18] Die beiden *cis*-ständigen Chlorido-Liganden können im Rahmen einer Ligandenaustauschreaktion durch einen Chelatliganden ersetzt werden.

2.3.1.1 Umsetzungen mit Diolen

Aus den Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit verschiedenen Diolen und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 lassen sich neue Komplexverbindungen erhalten, welche ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind. Tabelle 2.47 gibt einen Überblick über die CIS-Werte der Kohlenstoffatome, die unmittelbar zur koordinierenden Diolato-Funktion benachbart sind. Bei allen aufgeführten Diolen handelt es sich um Liganden, deren Symmetrie aufgrund der Koordination an das Co(tren)-Fragment aufgehoben wird. Daraus ergeben sich unterschiedliche chemische Umgebungen und damit abweichende chemische Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C1 und C2, welche im freien Liganden identisch sind.

Tabelle 2.47: CIS-Werte der mit $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ umgesetzten Diole. Nummerierung der Atome analog zu Abbildung 2.1. Alle Angaben in ppm.

Ligand	C1	C2
Ethylenglycol	8.7	7.2
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	9.6	8.1
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	7.8	6.9
<i>exo</i> -1,2-Norbornandiol	11.7	10.3

Die CIS-Werte liegen im typischen Bereich. Lediglich die Werte für den bicyclischen Liganden *exo*-1,2-Norbornandiol sind im Vergleich zu den anderen etwas größer.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol ist in Abbildung 2.61 gezeigt.

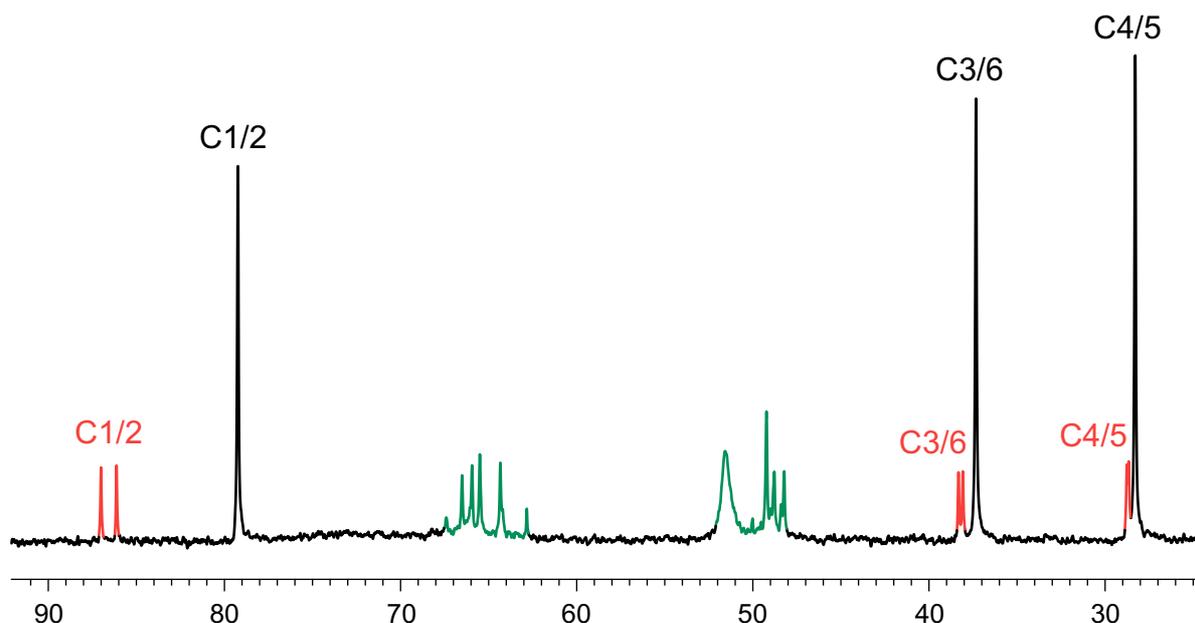


Abbildung 2.61: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2. *trans*-1,2-Cyclohexandiol komplexiert (rot), *trans*-1,2-Cyclohexandiol frei (schwarz), tren-Bereich (grün).

2.3.1.2 Umsetzung mit Glycerin

Glycerin besitzt als einfachster Vertreter eines Polyols drei Hydroxyfunktionen, welche chelatisierend an ein Metallzentrum binden können. Hat dieses wie im Fall von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ zwei freie Koordinationsstellen, ist dabei sowohl eine 1,2-Koordination unter Ausbildung eines Chelatfünfringes, als auch eine 1,3-Koordination unter Ausbildung eines Chelatsechsrings möglich (Nummerierung siehe Abbildung 2.1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Glycerin und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 zeigt ausschließlich die Koordination über O1 und O2, womit die Ausbildung eines Chelatfünfringes bevorzugt wird (vergleiche Kapitel 2.1.1.2, 2.1.2.2.1 und 2.1.3.2.2). Zusätzlich zu den beiden Signalen des freien Glycerins sind drei neue Signale zu beobachten, welche durch die Koordination ans Cobaltatom und die dadurch aufgehobene Symmetrie entstehen. Die CIS-Werte betragen 12.6 ppm für C1 und 7.1 ppm für C2. Das C3-Atom an der nicht-koordinierenden Hydroxyfunktion erfährt mit 0.3 ppm nur eine leichte Tieffeldverschiebung.

2.3.1.3 Umsetzungen mit Methylglycosiden

Die Methylpyranoside Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- α -D-galactopyranosid können als zweizählige Chelatliganden entweder über O2 und O3 oder über O3 und O4 koordinieren (vergleiche Abbildung 2.1 und Kapitel 2.1.1.3, 2.1.2.4 und 2.1.3.4).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-mannopyranosid und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:2 sind außer den sieben Signalen des freien Methyl- α -D-mannopyranosids zwei weitere Signalsätze zu sehen, von denen einer die etwa fünffache Intensität des anderen aufweist. Eine Zuordnung der beiden Spezies zu den Regioisomeren mittels 2D-NMR-Spektroskopie ist wegen zahlreicher Signalüberlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum nicht möglich. Die neuen, tieffeldverschobenen Signale treten im Bereich zwischen 73 und 81 ppm auf, womit die CIS-Werte im typischen Bereich liegen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer analogen Umsetzung mit Methyl- α -D-galactopyranosid zeigt ebenfalls drei Signalsätze, von denen einer freiem Methyl- α -D-galactopyranosid und die anderen beiden den zwei Regioisomeren zugeordnet wird. In diesem Fall besitzen die beiden Produktspezies jedoch dieselbe Intensität. Auch hier zeigen die zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome charakteristische CIS-Werte für eine Diolato-Koordination.

2.3.1.4 $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**34**)

Aus der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Galactarsäure und Natriumhydroxid im Molverhältnis 2:1:4 kristallisiert $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**34**) nach Eindiffusion einer Kaliumhexafluoridophosphat-Lösung in Form dunkelroter Plättchen. **34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In Abbildung 2.62 ist das Komplexkation dargestellt.

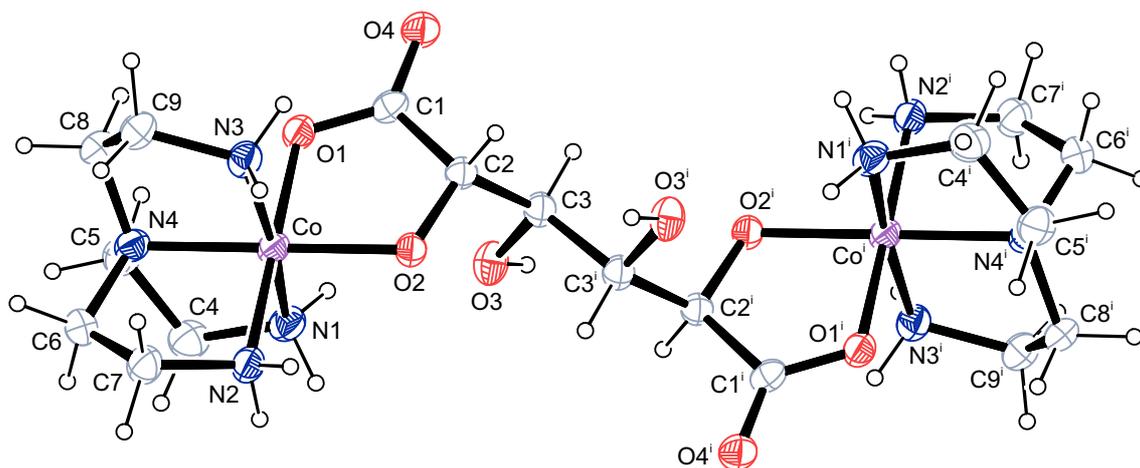


Abbildung 2.62: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_4)]^{2+}$ in **34**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Symmetrie-Operation: $i - x + 2, - y + 1, - z + 1$. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Co–O1 1.9171, Co–O2 1.9004, Co–N1 1.9596, Co–N2 1.9381, Co–N3 1.9630, Co–N4 1.9478; O1–Co–O2 86.51, N1–Co–N4 86.81, N2–Co–N4 86.61, N3–Co–N4 86.50. Torsionswinkel (in °): O1–C1–C2–O2 –5.19.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Komplexmolekül, ein Hexafluoridphosphat-Ion als Gegenion, sowie drei Moleküle Kristallwasser. Die gesamte Komplexverbindung besteht aus einem Zweikernkomplex, in welchem die symmetrische Galactarsäure als verbrückender Ligand vorliegt. Die Bindung an die beiden Cobaltatome erfolgt über O1 und O2 beziehungsweise über O5 und O6 (entsprechend O1ⁱ und O2ⁱ in der Abbildung) unter Ausbildung von Chelatfünfringen. Die beiden Cobaltatome liegen in den Zentren von verzerrten Oktaedern.

Im Rahmen der Strukturverfeinerung konnten alle Wasserstoffatome der Kristallwasser lokalisiert werden. Die Abstände und Winkel der am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Atome sind in Tabelle 2.48 aufgeführt.

Tabelle 2.48: Abstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **34**. Werte ohne Standardabweichung betreffen Atome in berechneten Lagen. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D · · · A	D–H	H · · · A	D–H · · · A
O3	H83	O93 ⁱ	2.830(2)	0.84	2.00	170.9
N1	H711	O3	2.956(2)	0.92	2.25	133.1
N1	H711	F4 ⁱ	3.240(3)	0.92	2.49	139.0
N1	H712	F5	3.100(3)	0.92	2.32	142.0
N2	H722	F6	3.081(3)	0.92	2.33	138.6
N2	H721	O4 ⁱⁱ	2.945(3)	0.92	2.22	134.7
N3	H731	O92 ⁱⁱⁱ	2.985(3)	0.92	2.07	170.6
N3	H732	O93 ^{iv}	3.039(2)	0.92	2.14	166.3
O91	H911	O4 ⁱⁱ	2.871(2)	0.794(9)	2.113(12)	159(2)
O91	H912	O2	2.774(2)	0.792(9)	1.993(11)	168(3)
O92	H921	O4 ^v	2.865(2)	0.790(7)	2.087(9)	168.2(19)
O92	H922	O91	2.755(3)	0.790(8)	1.971(8)	171.7(16)
O93	H931	O2 ^{vi}	2.746(2)	0.789(8)	1.993(11)	160(2)
O93	H932	O92	2.831(2)	0.790(8)	2.046(9)	172(3)

Symmetrie-Operationen: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x, y + 1, z$; ^{iv} $x + 1, y + 1, z$; ^v $-x + 2, -y + 1, -z + 1$;
^{vi} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

In Abbildung 2.63 sind die Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

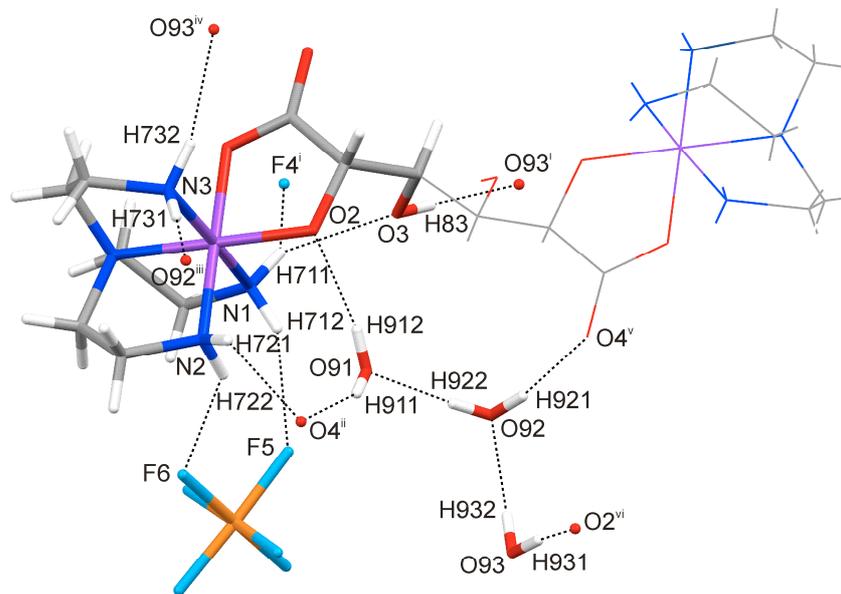


Abbildung 2.63: MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen (schwarze gepunktete Linien) in **34**. Die symmetrieeerzeugte Hälfte des Moleküls ist mit dünneren Bindungen dargestellt. Symmetrie-Operationen analog zu Tabelle 2.46.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle zeigt drei Signale für die sechs Kohlenstoffatome des symmetrisch koordinierenden Liganden. Die CIS-Werte betragen 11.0 ppm an C1/C6 und 5.8 ppm an C2/C5. Die nicht an der Koordination beteiligten, mittleren beiden Kohlenstoffatome erfahren lediglich eine Tieffeldverschiebung von 2.0 ppm.

2.3.2 Komplexe mit dem Co(cyclen)-Fragment

Der vierzählige, ringförmige Ligand cyclen (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan) ist das höhere Homologe von tacn. Er gilt als Ausgangsstoff für *N*-funktionalisierte Verbindungen wie DOTA (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraacetat) und DOTA-Derivaten, welche in der Medizin vielfältige Anwendungen finden.^[66] An Übergangsmetallen bindet cyclen ausschließlich so, dass zwei *cis*-ständige Positionen frei bleiben, da der Ring für eine Anordnung der vier Stickstoffatome in der Äquatorebene zu klein ist.^[67]

2.3.2.1 Umsetzung mit Anhydroerythrit

Aus der Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{cyclen} \cdot 4 \text{HCl}$, Anhydroerythrit und Natriumhydroxid im Molverhältnis 1:1:1:6 und anschließender Luftoxidation von Co^{II} zu Co^{III} wird eine neue, monokationische Komplexverbindung erhalten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind keine Signale des freien Anhydroerythrits mehr zu sehen, dagegen vier neue, tieffeldverschobenene Signale der komplexierten Spezies. Durch die Koordination an das Cobaltatom wird die Symmetrie des Anhydroerythrit-Liganden, welcher in ungebundenem Zustand aufgrund seiner Spiegelebene nur zwei Signale zeigt, aufgehoben. Mit Hilfe des DEPT135-Spektrums lassen sich die vier Signale zuordnen. Die CIS-Werte an den beiden CH-Gruppen C2 und C3, welche direkt zur koordinieren Diolato-Funktion benachbart sind, betragen 11.8 beziehungsweise 10.9 ppm. Die Tieffeldverschiebungen an den CH_2 -Gruppen C1 und C4 betragen 6.3 und 5.9 ppm. Der cyclen-Ligand zeigt mehrere Signale, die sich über einen Bereich von 10 ppm erstrecken.

In Abbildung 2.64 ist die Struktur des Komplexes dargestellt.

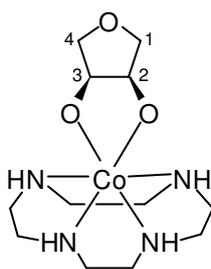


Abbildung 2.64: Strukturformel des $[\text{Co}(\text{cyclen})(\text{AnEryt}2,3\text{H}_2)]^+$ -Komplexes.

2.3.2.2 Umsetzungen mit reduzierenden Kohlenhydraten

Die Synthesen erfolgen durch die äquimolare Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{cyclen} \cdot 4 \text{HCl}$, D-Lyxose beziehungsweise D-Mannose und sechs Äquivalenten Natriumhydroxid sowie den Zusatz von Aktivkohle und anschließender Luftoxidation von Co^{II} zu Co^{III} . Die erhaltenen Reaktionslösungen sind violett.

Bei der Reaktion mit D-Lyxose ist im ^{13}C -NMR-Spektrum neben weiteren kleinen Signalen, welche nicht näher identifiziert werden können, ein Hauptisomer zu sehen. Das Signal des Kohlenstoffatoms C1 erscheint bei 106.3 ppm, was im Vergleich zu den entsprechenden Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum der freien Lyxose deutlich tieffeldverschoben ist. Geht man demzufolge von einer Beteiligung der acidesten Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom aus, kommen als zweizählige Chelatliganden von den Isomeren der D-Lyxose lediglich die β -D-Lyxopyranose sowie die β -D-Lyxofuranose für eine Koordination über O1 und O2 in Frage (siehe Abbildung 2.19). Besonders charakteristisch für das Vorliegen einer Furanose-Form in ^{13}C -NMR-Spektren ist ein Signal zwischen 80 und 90 ppm, welches zum C4 gehört.^[34] In diesem Bereich ist im ^{13}C -NMR-Spektrum der oben genannten Umsetzung lediglich ein Signal zu sehen. Unter der Annahme der Koordination durch die Furanose-Form müsste allerdings ein zweites Signal in diesem Bereich auftreten, welches durch das tieffeldverschobene C2 verursacht würde. Da das nicht der Fall ist, kommt somit nur die β -D-Lyxopyranose als Chelator in Frage. Die Koordination über O1 und O2 wird zusätzlich durch die zweistelligen CIS-Werte an C1 und C2 bestätigt (siehe Tabelle 2.47). Die Kohlenstoffatome C3, C4 und C5, die sich nicht in direkter Nachbarschaft zur Koordinationsstelle befinden, sind dagegen im Vergleich zur freien β -D-Lyxopyranose nur geringfügig verschoben. Eine zusätzliche Bestätigung mittels 2D-NMR-Spektroskopie konnte aufgrund starken Basisrauschens und einiger kleinerer, zusätzlich zur Hauptspezies auftretender Signale nicht erfolgen.

Ein nahezu identisches Bild ergibt sich aus der analogen Reaktion mit D-Mannose, der zu D-Lyxose homologen Hexose, welche zusätzlich eine Hydroxymethylgruppe an C5 trägt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist in Abbildung 2.65 gezeigt. Darüber ist das Spektrum freier D-Mannose in wässriger Lösung abgebildet, in welchem die Signale der beiden Furanosen nicht zu sehen sind, da sie mit einem Anteil von $< 1\%$ unterhalb der Detektionsgrenze liegen.^[32]

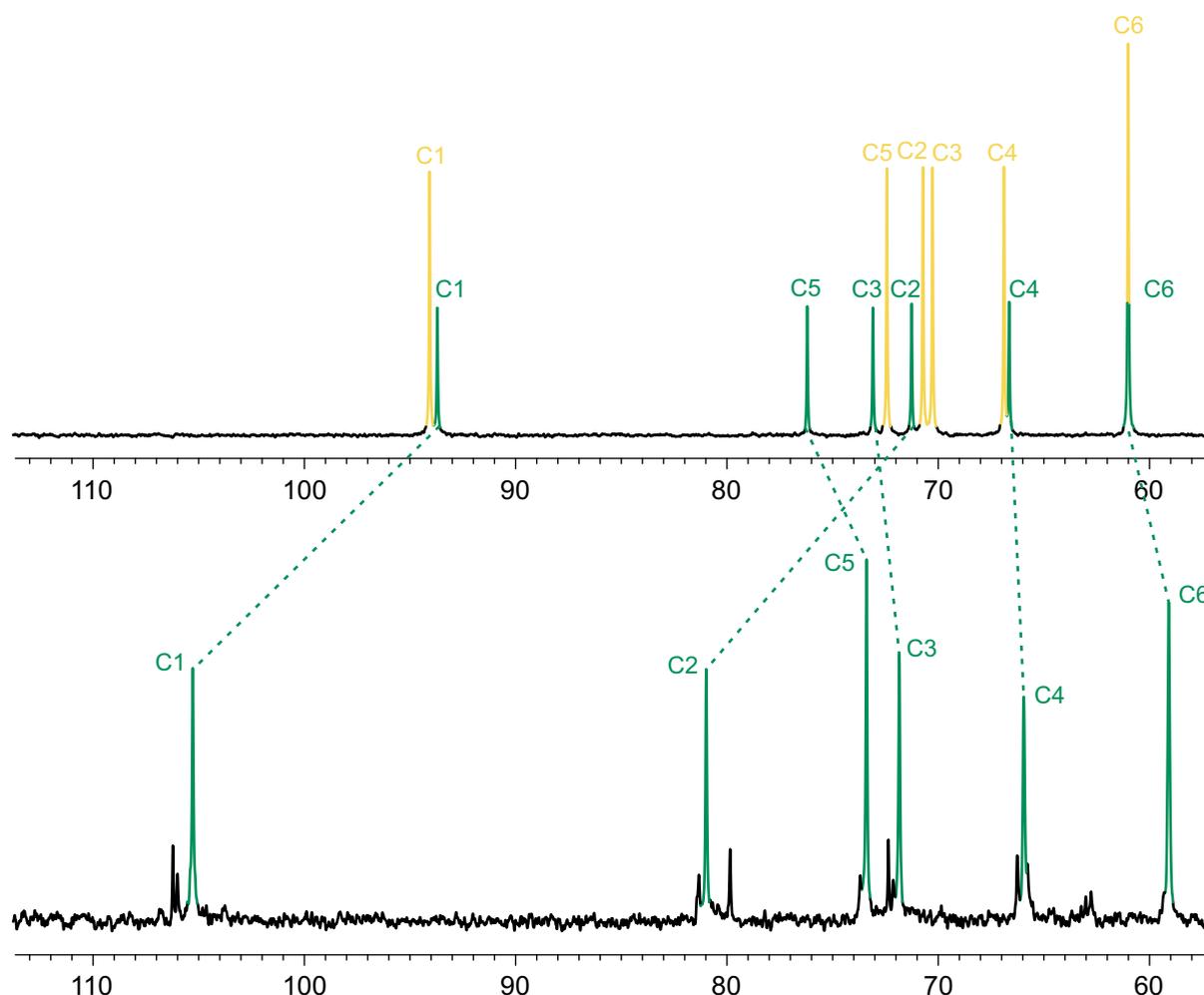


Abbildung 2.65: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von D-Mannose in wässriger Lösung (oben) und der Umsetzung von Co(cyclen) mit D-Mannose und Natriumhydroxid (unten), nur der Zuckerbereich. Die gestrichelten Linien verbinden die Signale der freien und der komplexierten Hexose. α -Pyranose (gelb), β -Pyranose (grün).

Ebenso wie bei der Umsetzung mit D-Lyxose erfährt auch hier das Kohlenstoffatom C1 eine starke Tieffeldverschiebung, so dass von einer Koordination über O1 ausgegangen werden muss. Aufgrund der *trans*-ständigen Anordnung der Hydroxygruppen an C1 und C2 kommen α -Mannofuranose und α -Mannopyranose als mögliche Chelatoren nicht in Frage. Die β -Mannofuranose-Form wird ebenfalls ausgeschlossen, da im Bereich zwischen 80 und 90 ppm nur ein Signal zu sehen ist (siehe oben). Folglich kommt nur die β -D-Mannopyranose als komplexierende Spezies in Frage. Die großen CIS-Werte an C1 und C2 bestätigen die Koordination über O1 und O2 (siehe Tabelle 2.49). Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die CIS-Werte weisen deutliche Analogien zu denen der Umsetzung mit D-Lyxose auf.

Tabelle 2.49: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) der Co(cyclen)-Zucker-Komplexe und die jeweilige Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) im Vergleich zum entsprechenden Signal der freien Spezies. CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Alle Angaben in ppm.

Ligand		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -D-Lyxopyranose	δ	106.3	80.9	72.3	66.9	63.3	
	$\Delta\delta$	11.5	10.3	-1.0	-0.2	-1.5	
β -D-Mannopyranose	δ	105.3	81.0	71.8	66.0	73.4	59.1
	$\Delta\delta$	11.0	9.2	-1.9	-1.2	-3.4	-2.5

3 Diskussion

3.1 Tridentate Bindung von Glycosen

Reduzierende Kohlenhydrate besitzen die Fähigkeit, ihre potentiellen Bindungsstellen den jeweiligen Anforderungen eines Zentralmetalls – zum Beispiel hinsichtlich der Zähigkeit – anzupassen, weil sie sowohl ihre Konformation als auch ihre Konfiguration entsprechend verändern können. Da somit unter den angewandten Reaktionsbedingungen verschiedenste Ligand-Isomere möglich sind, stellen reduzierende Zucker einem Metall eine dynamische „Ligandenbibliothek“ zur Verfügung. In diesem Sinne sind zahlreiche Chelatoren mit den unterschiedlichsten Eigenschaften denkbar.^[16, 61, 63]

Die Anzahl der jeweils passenden „Bibliotheksmitglieder“ eines Kohlenhydrats ist stark von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Bindungsstellen am Metallzentrum, also der erforderlichen Dentizität des Liganden abhängig. Im Fall von bidentaten Chelatliganden gibt es deutlich mehr Möglichkeiten als bei tridentaten Bindungsmustern, welche im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal umfassend untersucht wurden. Aufgrund des Kriteriums, dass eine *cis-cis*-Anordnung der koordinierenden Hydroxygruppen nötig ist, kommt nur die Hälfte aller Glycosen für eine dreizählige Bindung in Frage, und zwar jeweils als Furanose- $\kappa O^{1,2,3}$ - und als Pyranose- $\kappa O^{1,2,3}$ -Chelator (analog $\kappa O^{2,3,4}$ im Fall von Ketosen).^[16]

Zusammenfassend lassen sich für die tridentate *faciale* Bindung einer Glycose an das Co(tacn)-Fragment folgende Regeln aufstellen:

- Die Hydroxyfunktion am anomeren Kohlenstoffatom ist immer an der Koordination beteiligt.
- Die Koordination erfolgt ausschließlich über Hydroxygruppen, die an Ring-Kohlenstoffatome gebunden sind.
- Homologe Spezies zeigen deutliche Analogien, sowohl bei den chemischen Verschiebungen ihrer Kohlenstoffatome als auch bei den entsprechenden CIS-Werten.
- Die CIS-Werte an den beiden äußeren, koordinierenden Kohlenstoffatomen C1 und C3 (C2 und C4 bei Ketosen) sind bei den Pyranosen geringer als bei den Furanosen.
- Der Bereich der CIS-Werte liegt zwischen –1.0 und 13.8 ppm.
- Von den drei zu den Koordinationsstellen benachbarten Kohlenstoffatomen erfährt fast immer das mittlere die größte Tieffeldverschiebung.
- Durch C2-Epimerisierungsreaktionen können auch Glycosen, die ursprünglich keine geeignete *cis-cis*-Sequenz aufweisen, in die entsprechenden tridentaten Chelatoren umgewandelt werden.

- Isomere, vor allem Furanosen, welche in Lösungen des freien Zuckers den geringsten Anteil aller vorkommenden Isomere haben, können oft als einziges Isomer angereichert werden
- Es treten vorwiegend Furanose-Isomere als Chelatoren auf.
- Pyranose-Chelatoren treten ausschließlich in der stabilen Sessel-Konformation auf.
- Isomere mit einer *anti*-Stellung der freien funktionellen Gruppen zur koordinierenden O₃-Einheit bilden die stabileren Spezies.

In der Ribose-Gruppe sind die Furanosen – bei welchen die funktionellen Gruppen immer in *anti*-Stellung zur koordinierenden O₃-Einheit stehen – das einzig gebildete Isomer. Allose bildet eine Ausnahme. Hier ist zusätzlich zur α -Allofuranose auch die α -Allopyranose zu einem geringen Anteil als koordinierende Spezies zu beobachten, da sich ihre exocyclische Hydroxymethylgruppe in der energetisch günstigen äquatorialen Position befindet.

In der Lyxose-Gruppe bilden die Furanosen ebenfalls die Hauptspezies. Stehen funktionelle Gruppen jedoch in *anti*-Stellung zur koordinierenden O₃-Einheit, beziehungsweise die exocyclische Hydroxymethylgruppe wie bei der α -Gulopyranose in äquatorialer Position, werden auch zu circa einem Drittel Pyranosen als Nebenspezies beobachtet. Im Fall der β -Mannopyranose befindet sich die freie Hydroxygruppe an C4 zwar ebenfalls in *anti*-Stellung, jedoch wirkt die axiale Hydroxymethylgruppe an C5 so destabilisierend, dass die β -Mannofuranose als einzige koordinierende Spezies auftritt.

Bemerkenswert ist die Stabilität der Cobalt-tacn-Glycose-Komplexe. Trotz der Umsetzung mit reduzierenden Zuckern findet keine Reduktion von Cobalt(III) zu Cobalt(II) statt, wie sie zum Beispiel mit Kupfer(II) in der Fehling-Probe als Konkurrenzreaktion zu Komplexbildungsreaktionen beobachtet wird.^[24] Das ermöglicht die Untersuchung der synthetisierten Komplexspezies mittels NMR-Spektroskopie, da es sich bei den Cobalt(III)-Verbindungen um diamagnetische *low-spin*-Komplexe handelt.

3.2 Δ - und Λ -Isomerie

Bei den drei in dieser Arbeit verwendeten Cobalt-Precursoren mit zweizähligen Stickstoffhilfsliganden – den Co(en)₂-, Co(bpy)₂- und Co(phen)₂-Edukten – handelt es sich um Racemate. Nach Umsetzung mit einem weiteren zweizähligen Chelatliganden kann der oktaedrisch gebaute Zielkomplex als Δ - oder als Λ -Isomer vorliegen, welche zueinander enantiomer sind (siehe Abbildung 3.1).

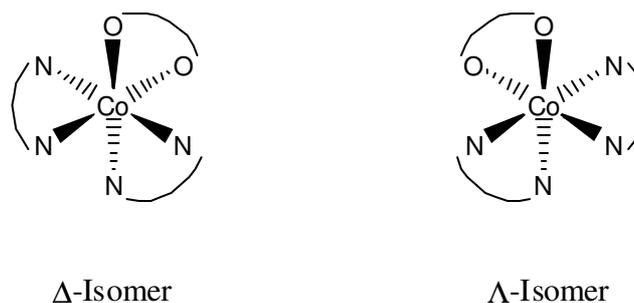


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der optischen Isomerie an oktaedrischen Komplexen.

Ist der eingesetzte Chelatligand wie zum Beispiel im Fall von Kohlenhydraten, Aminosäuren, Glycosiden oder Nucleosiden chiral, kommt es zusätzlich zur Bildung von Diastereomeren. Im Unterschied zu Enantiomeren zeigen Diastereomere im NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen, da es sich um Moleküle mit unterschiedlichem Aufbau handelt, in welchen die entsprechenden Atome eine unterschiedliche chemische Umgebung haben.

3.2.1 Δ - und Λ -Isomerie an Komplexen mit Methylglycosiden und anderen Glycosederivaten

Bei der Umsetzung mit Methyl- β -D-xylopyranosid gibt es zwei Koordinationsmöglichkeiten, entweder über O2/O3 oder über O3/O4 (siehe Abbildung 2.6). Da die Koordination jeweils mit dem Δ - oder Λ -Isomer des Cobalt-Edukts erfolgen kann, sind also insgesamt maximal vier Komplexspezies denkbar.

In den Kristallstrukturen des Methyl- β -D-xylopyranosids mit dem $\text{Co}(\text{en})_2$ -Fragment (**3**) sowie mit dem $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Fragment (**22**) liegen die 2,3- und die 3,4-koordinierte Spezies nebeneinander vor. Dabei weist der 2,3-koordinierte Komplex in **3** eine Λ -Konfiguration und der 3,4-koordinierte eine Δ -Konfiguration auf, in **22** dagegen verhält es sich genau andersherum.

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Umsetzungen, fällt auf, dass bei **3** vier Komplexspezies zu sehen sind, bei **22** dagegen nur zwei. Demnach beeinflusst die Wahl des Stickstoffhilfsliganden die Anzahl der tatsächlich gebildeten Komplexisomere. Die zwei Äquivalente des größeren und planaren Hilfsliganden Phenanthrolin sind sterisch anspruchsvoller als die des deutlich kleineren und flexibleren Ethylendiamins. Deshalb zeigt die Umsetzung mit dem $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Fragment bereits in Lösung die Selektivität, die später auch in der Kristallstruktur beobachtet wird. Die gefundenen Konfigurationen (O2/O3-Koordination = Δ , O3/O4-Koordination = Λ) scheinen gegenüber der anderen Variante bevorzugt zu sein, obwohl am Molekülmodell zunächst kein deutlicher Vorteil erkennbar ist. Im Fall des $\text{Co}(\text{en})_2$ -Fragments sind die Unterschiede offenbar nicht so ausgeprägt, so dass

hier erst im Festkörper die wahrscheinlich leicht bevorzugten Konfigurationen (O2/O3-Koordination = Δ , O3/O4-Koordination = Λ) eingenommen werden.

In zwei weiteren Umsetzungen mit Co(en)_2 , nämlich mit Methyl- β -D-glucopyranosid und Methyl- α -L-rhamnopyranosid, sind ebenfalls alle vier möglichen Komplexisomere in den ^{13}C -NMR-Spektren sichtbar. Abweichend davon treten bei der Umsetzung mit Methyl- α -D-galactopyranosid schon in Lösung nur zwei der vier denkbaren Signalsätze auf. Bereits im Molekülmodell ist zu erkennen, dass die 2,3-koordinierten Isomere deutlich sterisch bevorzugt sein sollten, da sich der Pyranosering im 3,4-koordinierten Fall (egal ob Δ - oder Λ -konfiguriert) aufgrund der axialen Stellung der Hydroxygruppe an C4 stark in Richtung einer der Ethylendiamin-Liganden neigt.

Interessant ist, dass sich die oben genannte Bevorzugung einer bestimmten Konfigurations-/Regioisomeren-Kombination im Fall weiterer strukturell aufgeklärter Komplexverbindungen mit dem Co(phen)_2 -Fragment bestätigt. In **23**, einer zu **22** ähnlichen Verbindung mit Methyl- α -D-glucopyranosid als Ligand, werden in der Kristallstruktur ebenfalls die Δ -Konfiguration am 2,3-koordinierten Komplex und die Λ -Konfiguration am 3,4-koordinierten Komplex gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Umsetzung sind auch nur diese zwei der möglichen vier Komplexspezies zu beobachten. Ebenso verhält es sich bei Verbindung **25**, welche aus der Umsetzung des Co(phen)_2 -Fragments mit Levoglucosan erhalten wird. Analog zu den Ergebnissen in **22** und **23** ist der Komplex mit dem Levoglucosan-Liganden, welcher über O2 und O3 koordiniert, Δ -konfiguriert und jener mit dem über O3 und O4 koordinierenden Levoglucosan-Liganden Λ -konfiguriert. In Verbindung **24**, in welcher D-Salicin (Saligenin- β -D-glucopyranosid) als Ligand am Co(phen)_2 -Fragment auftritt, ist ebenfalls eine O2/O3- oder alternativ eine O3/O4-Koordination am Pyranosid-Ring möglich, gefunden wird jedoch ausschließlich die O2/O3-Koordination, und zwar bei allen drei voneinander unabhängigen Komplexen in der asymmetrischen Einheit. Auch hier wird – wie schon in den oben erwähnten Verbindungen **22**, **23** und **25** – in allen drei Fällen eine Δ -Konfiguration beobachtet. Diese Zusammenhänge lassen sich laut IUPAC-Nomenklatur auch wie folgt beschreiben:^[68] Die Chelatringe des Δ -konfigurierten Co(phen)_2 -Fragments weisen stets eine δ -Konformation auf, die Chelatringe des Λ -konfigurierten Co(phen)_2 -Fragments dagegen eine λ -Konformation (siehe Abbildung 3.2).



Abbildung 3.2: Korrelation von Konfiguration und Konformation an Co(phen)_2 -Komplexen.

Diese Kenntnis führt zu einer Vorhersagbarkeit der Bindungsstellen bei Liganden mit mehreren Koordinationsstellen, beziehungsweise zur Möglichkeit der selektiven Komplexierung eines Regioisomers im Falle der Verwendung des Co(phen)₂-Edukts in enantiomerenreiner Form.

In den Kristallstrukturen von **3**, **22**, **23** und **25** fällt auf, dass die beiden darin enthaltenen Komplexisomere jeweils so zueinander angeordnet sind, als läge ein Inversionszentrum zwischen ihnen. Es ist bekannt, dass Racemate besonders oft in inversionssymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. In den hier untersuchten Verbindungen ist jeweils einer der Komplexe Δ - und der zweite Λ -konfiguriert, so dass bis zu diesem Punkt eine Inversion prinzipiell möglich wäre. Zwei Gründe jedoch verhindern die Bildung eines Inversionszentrums, erstens sind die verwendeten Liganden chiral (alle aus der D-Reihe), und zweitens liegt an dem einem Cobaltatom eine 2,3- und an dem anderen eine 3,4-Koordination vor. Trotzdem wird durch eine Art „Pseudo-Inversionszentrum“ eine Anordnung ähnlich der einer inversionssymmetrischen eingenommen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 3.3 die Anordnungen der Komplexe zueinander in den Verbindungen **3** und **25** abgebildet.

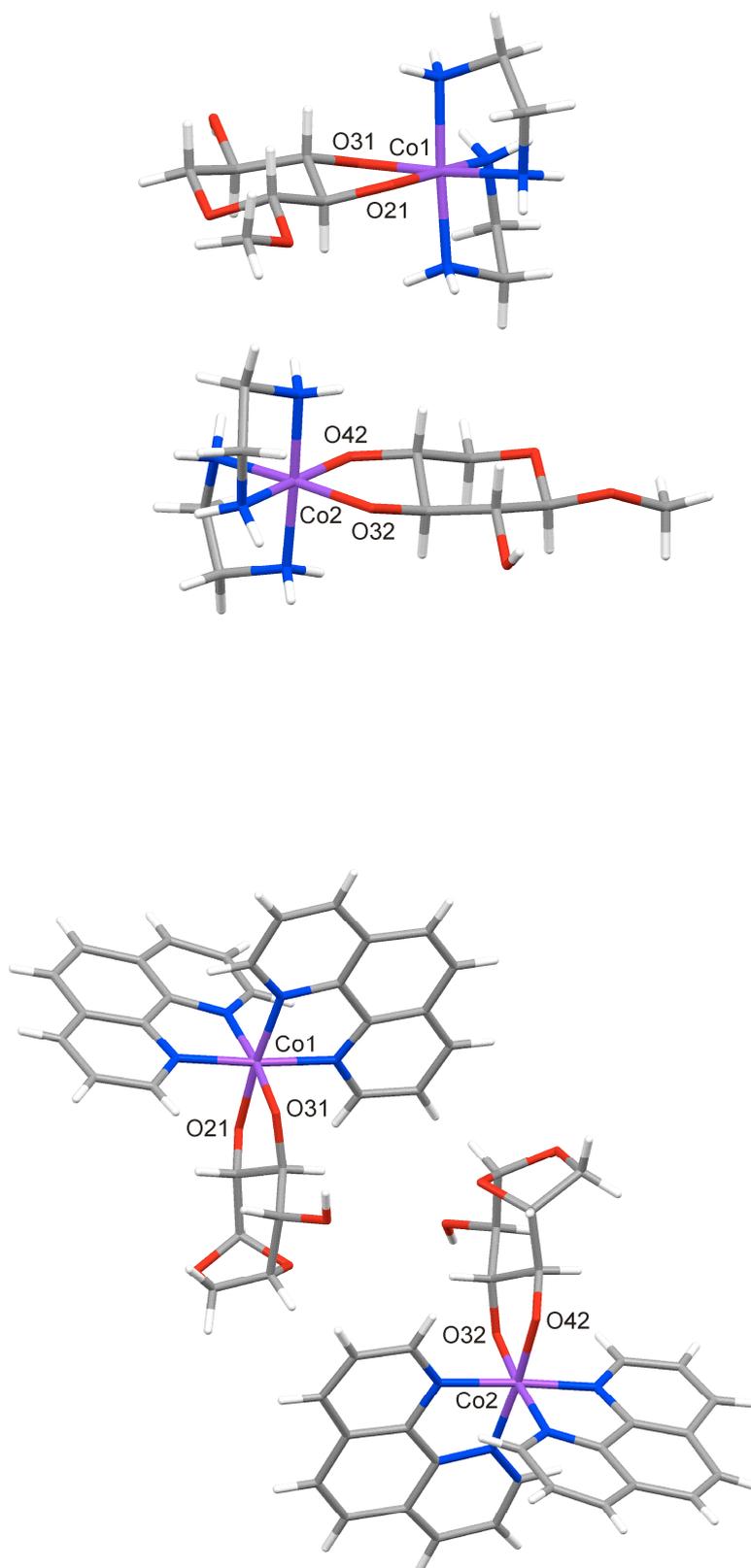


Abbildung 3.3: Relative Anordnung der beiden Komplexisomere in den Kristallstrukturen der Verbindungen **3** (oben) und **25** (unten).

3.2.2 Δ - und Λ -Isomerie an Komplexen mit Aminosäuren

Eine ähnliche Anordnung ist in den Komplexen mit je zwei koordinierenden Aminosäuren zu beobachten. Im Unterschied zu den Komplexen mit Methylglycosiden gibt es hier keine unterschiedlichen Regioisomere. In der asymmetrischen Einheit ist jeweils ein Cobaltzentrum Λ - und das andere Δ -konfiguriert. Durch die Verwendung chiraler Liganden (ausschließlich L-Aminosäuren) ist die Kristallisation in einer inversionssymmetrischen Raumgruppe jedoch unmöglich. Analog zu den Glycosid-Verbindungen ordnen sich auch hier die beiden Komplexmoleküle durch eine Art „Pseudo-Inversionszentrum“ so nebeneinander an, als wären sie zueinander inversionssymmetrisch (siehe Abbildungen 2.44, 2.45 und 2.46).

3.3 *Chelatfünfringe vs. Chelatsechsringe*

Bei der Bildung von Chelatkomplexen besteht prinzipiell die Möglichkeit zur Ausbildung von Chelatfünf- und Chelatsechsringen. Bietet der Ligand passende Bindungsstellen an, können in einer Komplexverbindung auch beide Varianten nebeneinander auftreten.

Die Frage nach einer eventuellen Bevorzugung kann durch Umsetzung mit einem Liganden geklärt werden, welcher sowohl die Fähigkeit zur Ausbildung eines Chelatfünf- als auch eines Chelatsechsrings bietet. Dafür wurde als einfachstes Molekül Glycerin ausgewählt.

Diese Umsetzung erfolgte mit den Cobalt-Edukten, welche für eine zweizählige Koordination geeignet sind, also mit den Fragmenten Co(en)_2 , Co(bpy)_2 , Co(phen)_2 und Co(tren) . Die Kristallstruktur von Verbindung **7** zeigt, dass die Koordination über O1 und O2 unter Chelatfünfring-Bildung stattfindet. In den ^{13}C -NMR-Spektren dieser, als auch aller anderen Umsetzungen mit den oben genannten Edukten ist ausschließlich dieses Bindungsmuster zu beobachten, so dass die Chelatfünfring-Bildung demnach unabhängig von der Wahl eines bestimmten Hilfsliganden ist. Das zeigt, dass der Energieunterschied zwischen Chelatfünf- und Chelatsechsring sehr groß sein muss, da andernfalls zumindest eine kleine Menge der über O1/O3-koordinierenden Spezies unter Ausbildung eines Chelatsechsrings gebildet werden müsste.

Ein weiteres interessantes Beispiel ist Verbindung **25**, in welcher der Ligand Levoglucosan die energetisch ungünstige Boot-Konformation einnimmt, um so über jeweils zwei benachbarte äquatoriale OH-Gruppen Chelatfünfringe mit den Cobaltatomen ausbilden zu können (vergleiche Kapitel 2.1.3.6). In der stabilen Sesselkonformation dagegen wäre aufgrund der all-axialen Anordnung sämtlicher freier OH-Gruppen nur eine Chelatsechsring-Bildung über O2 und O4 möglich, was bis zur Röntgenstrukturaufklärung von **25** auch als einzig mögliche Bindungsform angesehen wurde.

Bemerkenswert ist auch, dass die CIS-Werte in den seltenen Fällen der Chelatsechsring-Bildung signifikant kleiner sind als bei Chelatfünfringen.

So liegen sie zum Beispiel im Falle des Pentaerythrits als zweizählig-koordinierendem Chelatliganden nur bei 2.8 ppm für die beiden Kohlenstoffatome an den koordinierenden Hydroxygruppen und bei 1.5 ppm (mit dem Co(bpy)₂-Fragment) beziehungsweise 1.9 ppm (mit dem Co(phen)₂-Fragment) für das dazwischenliegende, quartäre Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 2.1). Diese Werte sind im Vergleich zu den CIS-Werten anderer Diolato-Liganden deutlich kleiner. Auch als dreizählig koordinierender Chelatligand wie im [Co(*fac*-dien)(PentErytH₃)]-Komplex (siehe Abbildung 2.50) betragen die CIS-Werte der drei zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome nur 4.2 beziehungsweise 4.3 ppm.

Ebenso verhält es sich im Falle des *scyllo*-Inosit-Liganden, welcher in Verbindung **10** an den Chelatfünfringen CIS-Werte von 9.7 ppm aufweist, in Verbindung **32** an den Chelatsechsringen dagegen nur von 3.4 ppm (Hochfeldverschiebung, siehe Kapitel 2.2.2.1.1). Analog dazu stellten *Arendt* an Palladium(II)-Komplexen sowie *Barth* an Ruthenium(II)-Komplexen fest, dass die an den koordinierenden Sauerstoffatomen bindenden Kohlenstoffatome im Falle einer 1,3-Diolato-Koordination einen wesentlich geringeren CIS erfahren als im Falle einer 1,2-Diolato-Koordination.^[25, 69]

3.4 CIS-Werte

CIS-Werte in ¹³C-NMR-Spektren werden definiert als charakteristische Tieffeldverschiebungen derjenigen Kohlenstoffatome, welche zur Koordinationsstelle benachbart sind. Meistens werden auch die dazu benachbarten Kohlenstoffatome leicht tieffeldverschoben.

In diesem Zusammenhang lassen sich für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die CIS-Werte von Kohlenstoffatomen in Chelatsechsringen sind deutlich kleiner als die in Chelatfünfringen (vergleiche Kapitel 3.3).
- Bei den tridentaten Liganden, welche an das Co(tacn)-Fragment binden, weist das mittlere Kohlenstoffatom fast immer einen größeren CIS-Wert auf als die beiden äußeren (vergleiche Kapitel 3.1).
- CIS-Werte von Kohlenstoffatomen, welche Teil eines aromatischen Rings sind, sind wesentlich größer als die in aliphatischen Liganden (siehe Kapitel 2.1.1.1.3).
- Kohlenstoffatome an komplexierenden OH-Gruppen in Methylfuranosiden weisen deutlich höhere CIS-Werte auf als in Methylpyranosiden, vergleichbar zu denen in Nucleosiden mit der gleichen Baueinheit.

- Im Vergleich zu dem ähnlich aufgebauten *cis*-1,2-Cyclopentandiol-Liganden sind die beobachteten CIS-Werte an Anhydroerythrit, welches ein Ringsauerstoffatom enthält, deutlich größer.
- In Zweikernkomplexen mit Zuckeralkoholen ist die Tieffeldverschiebung an den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen, die jeweils an ein anderes Cobaltatom binden, besonders hoch (siehe Verbindungen **8** und **9**).
- Teilweise negative CIS-Werte wie bei der Koordination von *scyllo*-Inosit oder 1C_4 - β -D-Lyxopyranose an Co(tacn) kommen durch Ringinversion zustande und sind nicht aussagekräftig, da ein genauer Vergleich mit der freien Spezies in Lösung nicht möglich ist.

In Abbildung 3.4 sind die CIS-Bereiche der verschiedenen Liganden-Klassen graphisch dargestellt. Einzelne, davon abweichende CIS-Werte werden gesondert im Text aufgeführt (siehe oben).

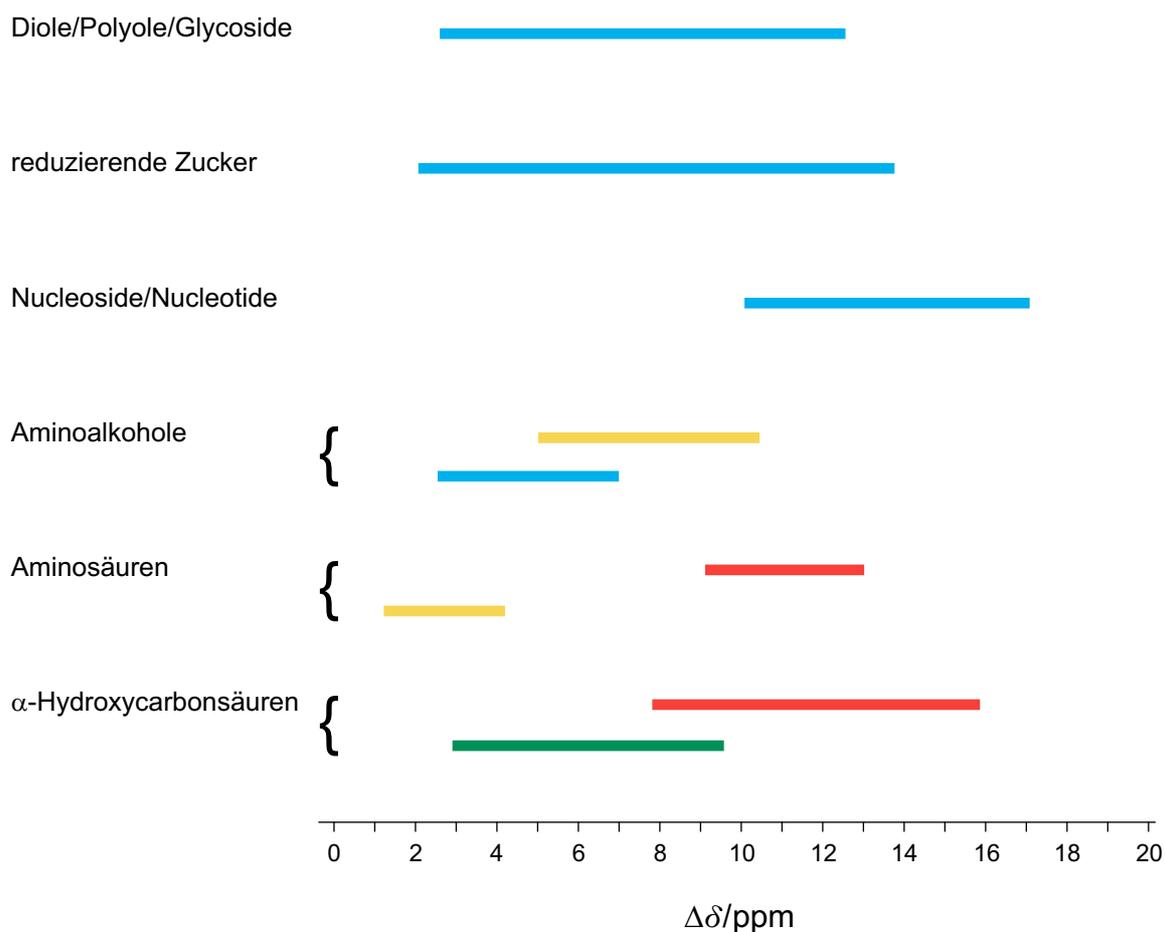


Abbildung 3.4: CIS-Wert-Bereiche der verschiedenen Liganden-Klassen. Farbschema der Kohlenstoffatome: an Alkoxiden (blau), an Aminogruppen (gelb), an Carboxylfunktionen (rot) und an α -Hydroxyfunktionen (grün).

3.5 *Abstände, Winkel und Torsionswinkel*

Aus dem Vergleich der Kristallstrukturen bezüglich der beobachteten Abstände und Winkel lassen sich folgende Regeln ableiten:

- In fast allen Fällen sind sowohl die Co–O- als auch die Co–N-Abstände in den Strukturen mit aliphatischen Stickstoffhilfsliganden größer als in denen mit aromatischen Stickstoffhilfsliganden.
- In sämtlichen Verbindungen sind die Co–O-Abstände kürzer als die Co–N-Abstände.
- Bis auf wenige Ausnahmen sind alle O–Co–O-Winkel größer als die N–Co–N-Winkel in der gleichen Struktur, unabhängig vom Hilfsliganden.
- Die N–Co–N-Winkel innerhalb eines Stickstoffhilfsliganden sind bei den Verbindungen mit aliphatischen Stickstoffhilfsliganden größer als in denen mit aromatischen Stickstoffhilfsliganden, aber fast immer kleiner als 90°.
- In den Komplexverbindungen mit Aminosäure-Liganden sind die N–Co–O-Winkel deutlich kleiner als die O–Co–O-Winkel in den Verbindungen mit Liganden, die über zwei Sauerstoffatome koordinieren.
- Unterscheiden sich Verbindungen mit α -Hydroxycarbonsäuren nur in der Größe des Rests an C2, wird die Größe des O–Co–O-Winkels mit zunehmender Ringgröße kleiner (siehe Verbindungen **15**, **16**, **17**).

In den beiden Verbindungen **32** und **21**, in welchen es ausschließlich beziehungsweise teilweise zur Ausbildung von Chelatsechsringen kommt, nehmen die O–Co–O-Winkel im Vergleich zu Strukturen mit Chelatfünfringen besonders große Werte von deutlich $> 90^\circ$ an. Die Co–O-Bindungsabstände sind in diesen Fällen vergleichbar mit denen in vielen anderen Strukturen, liegen allerdings im oberen Bereich.

Interessant ist auch der Vergleich der Winkel an den beiden Cobaltzentren in den Zweikernkomplexen der Verbindungen **32** und **33** mit tacn als tridentatem Hilfsliganden. In **33** sind alle N–Co–N- und alle O–Co–O-Winkel (bis auf eine Ausnahme) kleiner als 90°, so dass es zu einer eher „symmetrischen“ Verzerrung des Koordinationsoktaeders hin zu den Spitzen kommt. In **32** sind ebenfalls alle N–Co–N-Winkel kleiner, jedoch alle O–Co–O-Winkel größer als 90°, was zu einer völlig andersartigen Form der Oktaeder-Verzerrung führt.

Ein Vergleich der Torsionswinkel zeigt, dass ihre Beträge in der Reihenfolge α -Hydroxycarbonsäuren $<$ Aminosäuren $<$ offenkettige Diole/Polyole $<$ cyclische Diole/Polyole zunehmen. Davon besonders abweichende Torsionswinkel sind unter anderem in folgenden Fällen zu beobachten:

- In Verbindung **14** ist der Torsionswinkel mit 25.3° im Vergleich zu anderen Verbindungen mit α -Hydroxycarbonsäuren, deren Torsionswinkel größtenteils im einstelligen Bereich liegen, deutlich größer. Das liegt vermutlich am sterischen

Anspruch des Norbornan-Gerüsts an C2, das der räumlichen Nähe des Bipyridin-Hilfsliganden soweit wie möglich ausweichen muss.

- Im Zweikernkomplex **33**, in welchem der verbrückende Ligand Galactarsäure dreizählig koordiniert, sind die Torsionswinkel mit Werten zwischen 33.6 und 49.0° signifikant größer als im Zweikernkomplex **34**, in der die Galactarsäure nur zweizählig an jedes Cobaltatom bindet und der Torsionswinkel bei 5.2° liegt. In **34** sind die beiden mittleren der sechs funktionellen Gruppen nicht an der Koordination beteiligt, wodurch der Ligand deutlich flexibler ist. In **33** dagegen muss eine größere Spannung vorliegen, damit alle sechs funktionellen Gruppen in passender Geometrie an die Metallzentren binden können.
- Unter den cyclischen Liganden hat *cis*-1,2-Cyclopentandiol in **2** mit 36.0° einen kleinen Torsionswinkel im Vergleich zu denen in den Verbindungen **3**, **6**, **10**, **19**, **21**, **22**, **23**, **24**, **25** und **26**. In diesen Systemen handelt es sich bei den Liganden um pyranoide Systeme, die einen Torsionswinkel möglichst nahe an dem idealen 60°-Torsionswinkel in einer Sesselkonformation bevorzugen. Jegliche Abweichung von dieser Konformation ist mit einem großen Energieaufwand verbunden. Im Vergleich dazu zeichnet sich ein Cyclopentanring durch eine höhere Flexibilität aus, da die Konformationsänderungen dort nicht so energetisch aufwändig sind. Furanoide Systeme nehmen deshalb verschiedenste Torsionswinkel ein.^[70]

An den Verbindungen **15**, **16** und **17**, welche sich nur in der Ringgröße am C2 unterscheiden, lässt sich gut erkennen, dass der Torsionswinkel mit zunehmender Größe des Restes kleiner wird, da dieser sich sonst einseitig sehr an die Carbonylgruppe annähern würde.

3.6 Unerwartete Koordination an *myo*-Inosit

Bei der äquimolaren Umsetzung des Co(phen)₂-Fragments mit *myo*-Inosit und zwei Äquivalenten Base wäre zu erwarten, dass der Ligand über zwei seiner sechs Hydroxyfunktionen ans Cobaltatom koordiniert. Wie in Kapitel 2.1.3.2.1 beschrieben, kristallisiert Verbindung **21** jedoch als Zweikernkomplex mit *myo*-Inosit als verbrückendem, ringinvertierten Liganden aus.

Beim Versuch, dieses unerwartete Bindungsmuster zu erklären, müssen verschiedene Aspekte in Betracht gezogen werden. Zum einen wird die Struktur durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden axialen freien Hydroxygruppen an C3 und C5 stabilisiert (siehe Abbildung 2.36). Zum anderen geht die Ausbildung dieser außergewöhnlichen Struktur mit der vorteilhaften Ausbildung zahlreicher Chelatringe einher. So werden an den Cobaltatomen zwei Chelatfünfringe und vier Chelatsechsringe mit dem Inosit-Liganden gebildet, gegenüber nur einem Chelatfünfring in der normal-koordinierenden,

erwarteten Struktur. Entropisch günstig wirkt sich außerdem die Freisetzung von je einem Phenanthrolin-Liganden pro Cobaltatom aus.

In der Struktur wird ein kurzer Cobalt-Cobalt-Abstand von nur 2.536 Å beobachtet. Vergleichbar dazu verhält es sich in der Struktur des Dicobaltoctacarbonyls, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, in der der Abstand zwischen den beiden Cobaltatomen mit 2.52–2.53 Å angegeben und eine Metall-Metall-Bindung diskutiert wird.^[71, 72]

3.7 Koordination von Aminosäuren

Die Koordination von Aminosäuren als zweizählige Chelatliganden wurde an den Systemen $\text{Co}(\text{bpy})_2$ und $\text{Co}(\text{phen})_2$ untersucht, da bis jetzt kaum Cobalt-Aminosäure-Komplexe mit aromatischen Stickstoffliganden bekannt sind (siehe Kapitel 2.1.2.7 und 2.1.3.9).

Entgegen den Erwartungen entstehen unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (Verhältnis Metall : Aminosäure = 1:1 oder 1:2) immer Komplexe, in denen zwei Aminosäuren an das Cobaltatom koordinieren. Von den ursprünglich zwei Äquivalenten bpy- oder phen-Stickstoffligand verbleibt nur eines am Metallzentrum, das andere wird freigesetzt. In den Kristallstrukturen von **27**, **28** und **29** ist zu erkennen, dass sich die freien Phenanthrolin-Moleküle parallel zu den am Cobalt komplexierten anordnen, so dass es zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen kommt, die der Struktur zusätzlich Stabilität verleihen.

Die literaturbekannte und auch in den oben genannten Kristallstrukturen sowie in Verbindung **11** beobachtete Tatsache, dass die beiden Aminogruppen der Aminosäuren stets *trans*-ständig zueinander angeordnet sind, legt abgesehen von sterischen Gründen die Vermutung nahe, dass ein *trans*-dirigierender Einfluss der Aminogruppe vorliegt.^[54]

In Abbildung 3.5 ist der vermutete Ablauf in einem Reaktionsschema dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass zunächst ein Äquivalent der Aminosäure unter Substitution der beiden Nitrito-Liganden im $\text{Co}(\text{bpy})_2$ - beziehungsweise $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Edukt an das Metallzentrum koordiniert. Anschließend wird die Bindung zum aromatischen Stickstoffatom *trans* zur Aminogruppe geschwächt, so dass schließlich dieses bpy- beziehungsweise phen-Molekül ebenfalls, durch ein zweites Äquivalent Aminosäure, substituiert werden kann. Die Existenz der Ausgangs- und Endstufen ist durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

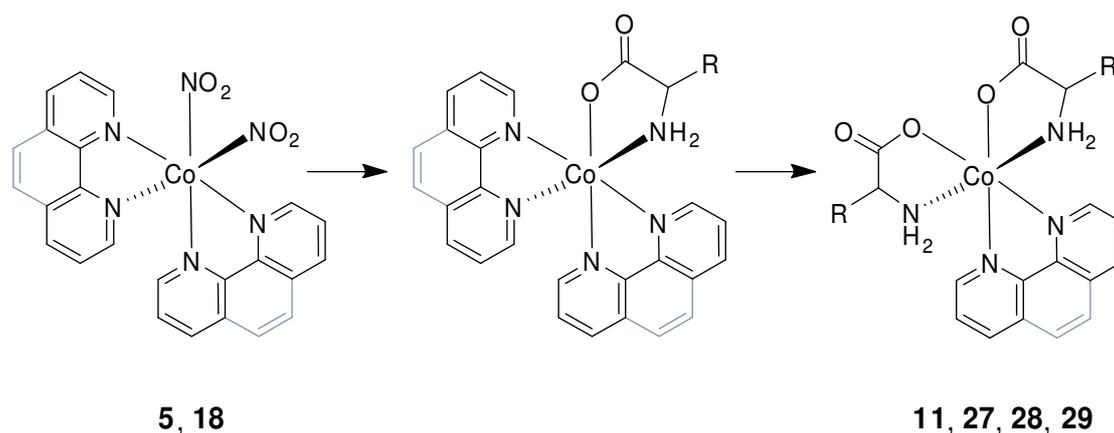


Abbildung 3.5: Vermuteter Ablauf zur Bildung von Co(bpy)- beziehungsweise Co(phen)-Komplexen mit zwei Äquivalenten Aminosäure.

Der *trans*-Effekt, der besagt, dass sogenannte *trans*-dirigierende Liganden eine Labilisierung der Bindung der zu ihnen *trans*-ständigen Liganden bewirken, wurde ursprünglich an quadratisch-planaren Komplexen erforscht, konnte aber auch in zahlreichen oktaedrischen Komplexen beobachtet werden.^[3, 6, 73, 74]

Wie in den Kapiteln 2.1.2.7 und 2.1.3.9 erwähnt, werden mit 14 der insgesamt 20 umgesetzten Aminosäuren neue Komplexverbindungen erhalten. Bei den anderen sechs handelt es sich um Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glycin und Histidin. Eine eindeutige Erklärung dafür liegt bei erster Betrachtung nicht vor. Sterische Gründe können ausgeschlossen werden, da auch Glycin als kleinste aller Aminosäuren nicht koordiniert. Im Fall von Cystein ist wahrscheinlich die redoxlabile Thiol-Gruppe der Grund für die ausbleibende Komplexierungsreaktion. Dies wird zusätzlich durch die erfolgreiche Umsetzung mit *S*-Benzyl-cystein, an welchem die SH-Funktion geschützt vorliegt, bestätigt (Verbindung 11). Bei den beiden sauren Aminosäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure, bei welchen ein zusätzliches Äquivalent Base eingesetzt wurde, kann der negative Effekt nur auf die zusätzliche Carboxylatfunktion zurückgeführt werden, jedoch wird hier keine plausible Erklärung gefunden. Ebenso verhält es sich mit den Aminosäuren, welche in ihrer Seitenkette eine zusätzliche Aminofunktion tragen. Aus der Tatsache, dass die Koordination mit Glutamin erfolgreich verläuft, mit Asparagin jedoch ausbleibt, kann keine Regel abgeleitet werden.

In keiner der Umsetzungen gibt es Hinweise darauf, dass die Seitenkette an der Koordination beteiligt wäre. Die Chelatisierung erfolgt in allen Fällen ausschließlich über die Carboxylatgruppe und die Aminofunktion am α -C-Atom.

Die Entstehung von Diastereomeren ist nur in den ^{13}C -NMR-Spektren von acht der 14 erfolgreich umgesetzten Aminosäuren zu beobachten, und zwar bis auf eine Ausnahme unabhängig vom Hilfsliganden phen oder bpy. Es liegt nahe, die Bildung nur eines Isomers mit sterischer Hinderung zu begründen, die meistens im Fall eines der beiden möglichen Diastereomere kleiner ausfällt. Diese Vermutung ist im Fall von Tryptophan, Tyrosin oder

Arginin mit großen Seitenketten sicherlich richtig, kann aber bei kleineren Aminosäuren wie Serin oder Threonin nicht der einzige Grund sein.

Ein Vergleich der CIS-Werte verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen Seitenketten. So ist zum Beispiel der CIS-Wert des zur Aminogruppe benachbarten Kohlenstoffatoms in Prolin deutlich größer als in allen anderen Aminosäuren, da es Teil eines Rings ist. Die größten CIS-Werte an den koordinierenden Carboxylat-Kohlenstoffatomen treten in Serin und Threonin auf, welche in ihren Seitenketten OH-Funktionen tragen.

3.8 Acidität der Hydroxygruppen

Die Acidität der Hydroxygruppen ist in Zuckersäuren größer als in Zuckeralkoholen. Ein Vergleich der Koordination des Zuckeralkohols Dulcitol und der Zuckersäure Galactarsäure, die das Reduktions- beziehungsweise Oxidationsprodukt der Galactose sind, verdeutlicht diesen Sachverhalt. In den Verbindungen **9** und **34** treten Dulcitol und Galactarsäure durch den Einsatz von vier Äquivalenten Base als verbrückende Liganden in Zweikernkomplexen auf, in welchen sie an jedes der beiden Cobaltatome zweizählig koordinieren. Die Bindung des Dulcitals erfolgt hierbei über O2, O3, O4 und O5, so dass die weniger aciden, endständigen Hydroxygruppen an C1 und C6 frei bleiben. Die Galactarsäure dagegen koordiniert über die beiden endständigen Carboxylat- und die dazu benachbarten Hydroxyfunktionen, so dass O1, O2, O5 und O6 an der Komplexbildung beteiligt sind und die beiden mittleren Hydroxygruppen an C3 und C4 frei bleiben. Diese abweichenden Bindungsmuster spiegeln den Unterschied in den Aciditäten trotz gleicher Anordnung der Hydroxygruppen am Kohlenstoffgerüst wieder.

3.9 Vergleich der aromatischen Hilfsliganden

Die aromatischen Stickstoff-Liganden 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin sind sehr ähnlich aufgebaut (siehe Abbildung 3.6).



Abbildung 3.6: Vergleich der Strukturformeln von 2,2'-Bipyridin (links) und 1,10-Phenanthrolin (rechts).

Tatsächlich verhalten sich die Fragmente $\text{Co}(\text{bpy})_2$ und $\text{Co}(\text{phen})_2$ in ihrem Koordinationsverhalten gegenüber verschiedenen Liganden meist analog. Dadurch besteht die Möglichkeit, aufgrund der Ergebnisse aus Reaktionen mit dem einen, Vorhersagen über das Verhalten des anderen zu treffen (zum unterschiedlichen Kristallisationsverhalten siehe

Kapitel 3.10). Diese Aussagen treffen vor allem dann zu, wenn Angaben dazu gemacht werden sollen, ob ein Ligand überhaupt koordiniert, nicht jedoch zum Ausmaß der Koordination.

So wurde in einigen Fällen – wie zum Beispiel bei den Umsetzungen mit Glycerin und mit Pentaerythrit – beobachtet, dass der Anteil der komplexierten Spezies im Fall des $\text{Co}(\text{bpy})_2$ -Edukts deutlich größer ist als bei der Verwendung des $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Edukts. Mit Erythrit als Liganden sind im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit $\text{Co}(\text{bpy})_2$ zwei Komplexspezies zu beobachten (Koordination über eine endständige und die dazu benachbarte OH-Gruppe sowie Koordination über die beiden mittleren OH-Gruppen), mit $\text{Co}(\text{phen})_2$ dagegen nur eine (Koordination über eine endständige und die dazu benachbarte OH-Gruppe).

3.10 Kristallisationsverhalten

In zahlreichen Umsetzungen mit den unterschiedlichsten Liganden wurde gezeigt, dass die Kristallisationsneigung in den Systemen mit zweizähligen Hilfsliganden in der Reihenfolge $\text{Co}(\text{phen})_2 > \text{Co}(\text{bpy})_2 > \text{Co}(\text{en})_2$ abnimmt, wobei der Unterschied zwischen den ersten beiden deutlich geringer ist als zwischen den letzten beiden. Obwohl die Ethylendiamin-Liganden sowohl intra- als auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit zur Stabilität der Kristallstruktur beitragen, scheint bei den 1,10-Phenanthrolin- und 2,2'-Bipyridin-Liganden der Effekt der π -Stapelung mit ihren zahlreichen Kontakten von größerem Vorteil zu sein. Hinzu kommt, dass nahezu ausschließlich Wasser als Lösemittel verwendet wurde und damit die Kristallisation der Komplexsalze mit den hydrophoben, aromatischen Hilfsliganden zusätzlich begünstigt wird.

Bei sämtlichen Umsetzungen wurden dem synthetisierten Komplexkation verschiedene Gegen-Anionen aus der Gruppe Hexafluoridophosphat, Iodid, Perchlorat und Tetraphenylborat zur Kristallisation angeboten. Diese unterscheiden sich durch ihre Größe, ihr Zentralatom, ihre Geometrie und die Anzahl ihrer potentiellen Akzeptorstellen für H-Brückenbindungen. Meistens kam es dabei nur in einem dieser Ansätze zur Kristallisation, wobei der Einfluss von Packungseffekten deutlich wird. In dieser Arbeit wurden die meisten Kristallstrukturen mit Hexafluoridophosphat als Gegenion erhalten.

Erwähnenswert ist auch, dass bei sonst gleichen Bedingungen die Kristallisation eines Liganden häufig nur mit einer bestimmten Cobalt-Hilfsligand-Kombination erreicht wurde. Beispiele hierfür sind die Verbindungen **25** mit Levoglucosan und **26** mit α -Cyclodextrin, bei denen die Kristallisation ausschließlich mit dem $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Fragment, nicht jedoch mit den $\text{Co}(\text{bpy})_2$ -, $\text{Co}(\text{en})_2$ - oder dem $\text{Co}(\text{tren})$ -Fragment gelang.

Im Allgemeinen scheint die Kristallisation kationischer Komplexe mit passenden Gegenionen leichter zu realisieren sein als die neutraler Verbindungen. Dies wird bei den $\text{Co}(\text{tacn})$ -Koordinationsverbindungen mit Triolato-Liganden deutlich, bei welchen Neutralkomplexe

gebildet werden. So wurden durch Übersichten mit geeigneten Lösemitteln nur die Zweikernkomplexe **32** und **33** in kristalliner Form erhalten. Sämtliche Versuche, einen Co(tacn)-Komplex mit einem dreizählig-koordinierenden Glycose-Liganden zu kristallisieren, schlugen dagegen fehl. Auch der Einsatz racemischer Zuckerliganden zur Ermöglichung einer inversionssymmetrischen Kristallisation brachte keine Erfolge, ebenso der Versuch einer zusätzlichen Komplexierung der freien Diolato-Funktion bei Hexofuranosen.

Interessant ist, dass sich auch in der Cambridge-Strukturdatenbank kein einziger Eintrag einer Co(tacn)-O₃-Chelatverbindung finden lässt.^[75]

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden heteroleptische Cobalt(III)-Komplexe mit Chelatliganden synthetisiert. Die Charakterisierung erfolgte hauptsächlich mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse.

Dabei wurden folgende Stickstoffliganden unterschiedlicher Zähigkeit und Größe verwendet: Ethylendiamin (en), 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen), Diethylentriamin (dien), 1,4,7-Triazacyclononan (tacn), Tris-(2-aminoethyl)-amin (tren) und 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (cyclen). Diese Stickstoffliganden dienen als Hilfsliganden dazu, bestimmte Positionen am oktaedrischen Cobaltzentrum so zu besetzen, dass *cis*-ständige beziehungsweise *facial* angeordnete Koordinationsstellen zur Komplexierung durch andere zwei- oder dreizählige Chelatliganden zur Verfügung stehen. Als $\kappa O,O$ -, $\kappa N,O$ - beziehungsweise $\kappa O,O,O$ -Chelatliganden wurden Moleküle aus den Substanzklassen der Diole, Polyole, reduzierenden Kohlenhydrate, Glycoside, Nucleoside, Aminoalkohole, Aminosäuren und α -Hydroxycarbonsäuren eingesetzt.

Es gelang, eine Vielzahl neuer Cobalt(III)-Komplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren. Neben Einkernkomplexen konnten mit Liganden, welche über geeignete Bindungsmuster für eine Verbrückung verfügen, auch zahlreiche Zweikernkomplexe dargestellt und kristallisiert werden.

Die Synthese der Cobalt(III)-Komplexe ausgehend von Cobalt(II)-Verbindungen erfolgte durch Luftoxidation. Bei sämtlichen Reaktionen wurde Aktivkohle zugesetzt.

Hinweise auf erfolgreiche Umsetzungen wurden zum einen dadurch erhalten, dass sich die Kohlenstoffsignale der Hilfsliganden im ^{13}C -NMR-Spektrum nach erfolgter Komplexierung aufgrund der Symmetrierniedrigung aufspalten. Zum anderen zeigen charakteristische Tieffeldverschiebungen (CIS-Werte) der zur Koordinationsstelle benachbarten Kohlenstoffatome die an der Komplexierung beteiligten Atome an. Die CIS-Werte im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen in einem für die jeweilige funktionelle Gruppe charakteristischen Bereich und nehmen Werte von maximal 17 ppm an.

Einen thematischen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die erstmals durchgeführte systematische Untersuchung der tridentaten Bindungsmuster von Glycosen unter Verwendung des $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tacn})$ -Fragments. Dabei wurde gezeigt, dass Furanose- gegenüber Pyranose-Chelatoren bevorzugt sind und dass homologe Kohlenhydrate sowohl bei den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Kohlenstoffatome als auch bei den CIS-Werten deutliche Analogien zeigen. Außerdem gelang in diesem Zusammenhang die Anreicherung von Zucker-Isomeren, die in Lösungen der freien Spezies nur zu einem sehr geringen Anteil vorliegen.

Im Gegensatz zur tridentaten Bindung wird die Hauptspezies im Fall der bidentaten Komplexierung von Glycosen an Cobalt von Pyranose-Chelatoren gestellt. Auch hier sind

Analogiebetrachtungen homologer Monosaccharide hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebungen und CIS-Werte möglich.

Mit der Verbindung $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc}1,6\text{An}2,3\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc}1,6\text{An}3,4\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**25**) gelang zum ersten Mal die Strukturaufklärung eines Komplexes, in dem der Ligand Levoglucosan in der Boot-Konformation vorliegt. Ringinversionen wurden außerdem in den Zweikernkomplexen $[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins}1,2,4,6\text{H}_{-4})(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**21**) und $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})] \cdot 2 \text{NaCl} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (**32**) beobachtet, in welchen die Liganden *myo*-Inosit und *scyllo*-Inosit zur Verbrückung der beiden Cobaltzentren jeweils in der energetisch ungünstigeren Form vorliegen.

Eine weitere Besonderheit wurde bei Umsetzungen mit Methylglycosiden beobachtet, welche die Möglichkeit zur Bildung zweier verschiedener Regioisomere bieten. In den Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p2,3\text{H}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p3,4\text{H}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p2,3\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p3,4\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**22**) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp}2,3\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**23**) liegen die O2/O3- sowie die O3/O4-koordinierten Komplexe nebeneinander vor und ordnen sich zueinander in einer Art „Pseudoinversionssymmetrie“ an. Analog verhält es sich in oben genannter Verbindung **25**. Dabei wurde gezeigt, dass die 2,3-koordinierten Komplexe immer eine Δ -Konfiguration und die 3,4-koordinierten Komplexe immer eine Λ -Konfiguration aufweisen, wenn phen als Hilfsligand verwendet wird (die Chelatringe des Δ -konfigurierten $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Fragments zeigen die δ -Konformation, die des Λ -konfigurierten $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Fragments dagegen die λ -Konformation). Mit en als Hilfsliganden wurde in **3** eine gegensätzliche Anordnung gefunden. In Lösung wurden im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** vier Isomere beobachtet (jeweils das Δ - und Λ -konfigurierte Isomer der O2/O3- und O3/O4-Koordination), in **22** treten dagegen nur die beiden in der Kristallstruktur gefundenen Regioisomere auf. Somit spielt die Wahl des Hilfsliganden eine entscheidende Rolle bei der Selektivität der Isomerenbildung.

Die Λ -Konfiguration für O2/O3-koordinierte $\text{Co}(\text{phen})_2$ -Komplexe wurde außerdem mit dem glycosidischen Liganden Salicin im Komplex $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal}2,3\text{H}_{-2})]\text{ClO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**24**) bestätigt, in welchem ausschließlich eines der beiden möglichen Regioisomere gebildet wird. Im Zweikernkomplex $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\alpha\text{-CDH}_{-4})](\text{PF}_6)_2 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ (**26**) dagegen ist ein Cobaltatom Δ - und das zweite Λ -konfiguriert, obwohl die Koordination an beiden Metallzentren über O2/O3 erfolgt. In diesem Fall wäre aus sterischen Gründen eine Anordnung mit gleich konfigurierten Zentralmetallen nicht möglich.

Bei den Umsetzungen von Aminosäuren mit den Fragmenten $\text{Co}(\text{bpy})_2$ und $\text{Co}(\text{phen})_2$ bildeten sich unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie Komplexe mit zwei Äquivalenten komplexierter Aminosäure unter Substitution einer der Stickstoffhilfsliganden. Diese Anordnung wurde bei allen Reaktionen massenspektrometrisch und in vier Fällen zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Bei den kristallin erhaltenen Komplexen handelt es sich um die Verbindungen $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{S-Benz-L-cys})_2]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (**11**),

[Co(phen)(L-val)₂][ClO₄ · phen (27), [Co(phen)(L-leu)₂][ClO₄ · phen · 0.5 H₂O · MeOH (28) sowie [Co(phen)(L-met)₂][ClO₄ · phen · H₂O · MeOH (29).

In der asymmetrischen Einheit von 27, 28 und 29 liegen jeweils zwei Komplexmoleküle vor, wobei eines der Cobaltzentren Δ- und das andere Λ-konfiguriert ist. Analog zu den Verbindungen 3, 22 und 23 und 25 ordnen sich die beiden Komplexe in diesen Kristallstrukturen so zueinander an, als wären sie zueinander inversionssymmetrisch. In 11 dagegen liegt nur eines der beiden möglichen Diastereomere in Λ-Konfiguration vor.

Es wurde gezeigt, dass eine Koordination bevorzugt über Chelatfünfringe erfolgt, auch wenn, wie im Fall von Glycerin, die Bildung eines Chelatsechsrings möglich ist. In der Verbindung [Co(bpy)₂(Glyc1,2H₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (7) konnte dieses aus NMR-spektroskopischen Messungen erhaltene Ergebnis auch strukturanalytisch bestätigt werden. Allerdings werden auch Chelatsechsringe ausgebildet, wenn wie im Fall von Pentaerythrit ausschließlich diese Koordinationsmöglichkeit zur Verfügung steht. In diesem Fall sind die CIS-Werte deutlich kleiner als bei der Bildung von Chelatfünfringen.

Zusätzlich zu den bereits oben erwähnten Verbindungen wurden weitere Molekülstrukturen von Komplexverbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Dabei handelt es sich aus der Gruppe der Diole und Polyole um folgende Verbindungen: [Co(en)₂(EthgH₋₂)]Cl · 2 H₂O (1), [Co(en)₂(CptdH₋₂)]BPh₄ · 4 H₂O (2), [Co(bpy)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 0.5 bpy · 3 H₂O (6), [{Co(bpy)₂}]₂(D-Arab2,3,4,5H₋₄)](PF₆)₂ · 8 H₂O (8), [{Co(bpy)₂}]₂(Dulc2,3,4,5H₋₄)](PF₆)₂ · 5 H₂O (9), [{Co(bpy)₂}]₂(scyllo-Ins1,2,4,5H₋₄)](NO₃)₂ · 8.82 H₂O (10), [Co(phen)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (19) und [Co(phen)₂(CoctdH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (20). Die Verbindungen 2, 6 und 19 gelten als Modellverbindungen für die Bindungsmuster von Glycofuranosen und -pyranosen.

Aus Umsetzungen mit α-Hydroxycarbonsäuren wurden folgende Kristallstrukturen erhalten: [Co(en)₂(rac-LacH₋₂)]Cl · 3 H₂O (4), [Co(bpy)₂(HdcpracH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (12), [Co(bpy)₂(HchxylacH₋₂)]NO₂ · 8 H₂O (13), [Co(bpy)₂(HnoracH₋₂)]NO₃ · 8 H₂O (14), [Co(bpy)₂(HcptacH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (15), [Co(bpy)₂(HchxacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O (16), [Co(bpy)₂(HchptacH₋₂)]PF₆ · 4 H₂O (17), [Co(phen)₂(GlyacH₋₂)]I · 4 H₂O (30), [Co(phen)₂(DmeglyacH₋₂)]I · 10 H₂O (31), [{Co(tacn)}₂(Gal1,6A₂H₋₆)] · 11 H₂O (33) und [{Co(tren)}₂(Gal1,6A₂1,2,5,6H₋₄)](PF₆)₂ · 6 H₂O (34).

Desweiteren wurden die beiden Cobalt(III)-Edukt-Komplexverbindungen *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂][NO₃ · 2 H₂O (5) und *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂][NO₃ · 3 H₂O (18) dargestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Allgemein wird festgestellt, dass die meisten Komplexbildungen mit den aromatischen Systemen Co(bpy)₂ und Co(phen)₂ realisiert wurden, welche zudem von allen verwendeten Cobalt-Fragmenten die größte Kristallisationsneigung besitzen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Alle Versuche wurden an Luftatmosphäre durchgeführt. Als Lösemittel wurde entionisiertes Wasser beziehungsweise Methanol verwendet. Für die Probenherstellung zur Messung von 2D-NMR-Spektren wurde Deuteriumoxid als Reaktionsmedium verwendet. Sämtlichen Reaktionsansätzen wurde gekörnte Aktivkohle zugegeben (0.1 g/mL).

Als Reaktionsgefäße dienten Reagenzgläser verschiedener Größen. Zur Dosierung von Flüssigkeiten wurden Glaspipetten, Einwegspritzen und für kleine Mengen Eppendorf-Pipetten verwendet. Für die Messung der NMR-Spektren wurden die Reaktionslösungen jeweils direkt abgefüllt. ^{13}C -, ^{59}Co - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitband-Entkopplung aufgenommen. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Die Kristallisationsversuche wurden durch Überschichten mit geeigneten Lösemitteln oder durch langsames Eindiffundieren einer 0.1 M Salzlösung durchgeführt (siehe jeweilige Versuchsvorschrift). Für die Diffusion wurden kleine Analysengläser verwendet, welche mit der Reaktionslösung befüllt wurden. Diese wurden anschließend in größere Reaktionsgläser mit der vorgelegten Salzlösung gestellt. Dann wurde langsam solange tropfenweise aufgefüllt, bis die beiden Lösungen verbunden sind und die Gegenionlösung noch etwa 0.5 cm über das kleine Analysenglas mit der Reaktionslösung übersteht. Die Kristallisationsansätze wurden mit Parafilm oder einem Gummistopfen verschlossen und im Kühlschrank (4 °C) aufbewahrt.

5.2 Geräte

- Kristallauswahl: Mikroskop Leica MZ6 mit Polarisationseinheit
- Röntgenbeugungsexperimente: Oxford XCalibur
Nonius KappaCCD
- NMR-Spektroskopie: Jeol Eclipse 270
Jeol ECX 400
Jeol Eclipse 400
- Massenspektrometrie: Jeol JMS-700
- Elementaranalyse: Elementar Vario EL
- Waagen: Sartorius ED 124S
Sartorius LC 620P
- Zentrifuge: Heraeus Instruments Labofuge 400e

5.3 Chemikalien

Aceton	≥ 99.5 % (Fluka)
Adenosin	≥ 99 % (Fluka)
Adenosin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz	≥ 99.0 % (Fluka)
(R)-Adrenalin	≥ 97.0 % (Fluka)
Aktivkohle gekörnt 1.5 mm	reinst (Grüssing)
L-Alanin	≥ 99.5 % (Fluka)
D-Allose	> 98.0 % (TCI Europe)
2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol	≥ 99.8 % (Aldrich)
2-Amino-2-methyl-1-propanol	~ 95 % (Merck)
Anhydroerythrit	97 % (Aldrich)
D-Arabit	≥ 99 % (Fluka)
L-Arginin-Hydrochlorid	98 % (Acros)
S-Benzyl-L-cystein	> 98 % (Fluka)
2,2'-Bipyridin	≥ 98 % (Fluka)
Brenzcatechin	≥ 99 % (Aldrich)
Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat = $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98 % (Aldrich)
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat = $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	> 99 % (Fluka)
α-Cyclodextrin	98 % (Wacker)
<i>trans</i> -1,2-Cycloheptandiol	Laborherstellung ^[76]
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol (= <i>rac-trans</i>)	≥ 98 % (Acros)
2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure	Laborherstellung ^[77]
<i>cis</i> -1,2-Cyclooctandiol	99 % (Aldrich)
<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol	≥ 99 % (Aldrich)
Cytidin	≥ 98 % (Fluka)
Deuteriumoxid = D_2O	99.90 % (Eurisotop)
2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure	Laborherstellung ^[78]
Diethylentriamin	≥ 97 % (Fluka)
Diethylether	≥ 99.8 % (Fluka)
Dimethylglycolsäure	98 % (Acros)
Dulcitol	≥ 99 % (Fluka)
Erythrit	≥ 99 % (Fluka)
D-Erythrose	Laborherstellung ^[79]
Ethylenglycol	≥ 99.5 % (Fluka)
Ethanol	≥ 99.8 % (Fluka)
Ethanolamin	≥ 99 % (Merck)
Ethylendiamin	99 % (Grüssing)
Essigsäure konzentriert	99.8 % (Riedel-de Haën)

Galactarsäure	~ 98 % (Fluka)
L-Glutamin	99 % (Acros)
Glycerin wasserfrei	≥ 99.5 % (Fluka)
Glycolsäure	≥ 99 % (Fluka)
Guanosin	≥ 98 % (Fluka)
L-Gulose	> 99.0 % (TCI Europe)
α-Hydroxy-cyclobutancarbonsäure	Laborherstellung ^[76]
α-Hydroxy-cyclopentancarbonsäure	Laborherstellung ^[76]
α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure	Laborherstellung ^[76]
α-Hydroxy-cycloheptancarbonsäure	Laborherstellung ^[76]
<i>exo</i> -2-Hydroxy-norbornan- <i>endo</i> -2-carbonsäure	Laborherstellung ^[80]
<i>myo</i> -Inosit	≥ 98 % (Fluka)
<i>scyllo</i> -Inosit	Laborherstellung ^[31]
L-Isoleucin	99 % (Acros)
Kaliumhexafluoridophosphat = KPF ₆	≥ 98 % (Fluka)
L-Leucin	≥ 99.5 % (Fluka)
Levoglucosan = 1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose	> 99 % (Glycon)
L-Lysin-Hydrochlorid	99 % (Acros)
D-Lyxose	99 % (ABCR)
D-Mandelsäure	≥ 99 % (Fluka)
D-Mannit	≥ 99.5 % (Fluka)
D-Mannose	≥ 99 % (Fluka)
Methanol	≥ 99.9 % (Biesterfeld Graën)
L-Methionin	98 % (Acros)
Methyl-α-D-galactopyranosid	≥ 98 % (Fluka)
Methyl-α-D-glucopyranosid	≥ 99 % (Fluka)
Methyl-β-D-glucopyranosid	≥ 99 % (Fluka)
Methyl-α-D-mannopyranosid	≥ 98 % (Fluka)
Methyl-α-L-rhamnopyranosid	98 % (Aldrich)
Methyl-β-D-ribofuranosid	Laborherstellung ^[81]
Methyl-β-D-ribofuranosid	> 99 % (Glycon)
5-Methyluridin	97 % (Aldrich)
Methyl-β-D-xylopyranosid	≥ 99 % (Aldrich)
<i>rac</i> -Milchsäure	~ 90 % (Fluka)
2,3-Naphthalindiol	≥ 97 % (VWR)
Natriumhexanitrocobaltat(III) = Na ₃ Co(NO ₂) ₆	> 99 % (Acros)
Natriumhydroxid = NaOH	≥ 98 % (Fluka)
Natriumiodid = NaI	99 % (Riedel-de Haën)
Natriumnitrat = NaNO ₃	≥ 99.5 % (Merck)

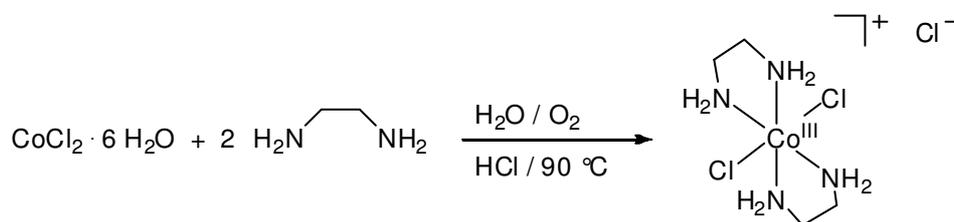
Natriumnitrit = NaNO_2	98 % (VWR)
Natriumtetraphenylborat = NaBPh_4	≥ 99.0 % (Fluka)
Pentaerythrit	≥ 97 % (Fluka)
1,10-Phenanthrolin-Monohydrat	≥ 99.0 % (Fluka)
L-Phenylalanin	98.5 % (Acros)
L-Phenylalaninol	98 % (Aldrich)
L-Prolin	99 % (Acros)
L-Prolinol	95 % (Acros)
1,2-Pentandiol	≥ 95 % (Fluka)
1,2-Propandiol	≥ 99 % (Fluka)
D-Psicose	> 98.0 % (TCI Europe)
D-Ribose	99 % (Acros)
D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz	Laborherstellung ^[82]
D-Saccharose	≥ 99.5 % (Fluka)
D-Salicin	≥ 99.0 % (Fluka)
Salzsäure konzentriert	37 % (Biesterfeld Graën)
L-Serin	99 % (Acros)
D-Sorbit	≥ 99.5 % (Fluka)
D-Tagatose	96 % (ABCR)
D-Talose	≥ 99.0 % (Fluka)
1,4,7,10-Tetraazacyclododecan- Tetrahydrochlorid = cyclen · 4 HCl	≥ 97.0 % (Fluka)
L-Threonin	98 % (Acros)
1,4,7-Triazacyclononan = tacn	> 98 % (TCI Europe)
1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid = tacn · 3 HCl	> 97.0 % (TCI Europe)
Tris-(2-aminoethyl)-amin	~ 95 % (Fluka)
L-Tryptophan	99 % (Acros)
L-Tyrosin	99 % (Acros)
L-Valin	≥ 99.5 % (Fluka)
Wasser entionisiert	Hausleitung
Xylit	≥ 99 % (Fluka)

Anmerkungen

- Im Fall von Wasser als Lösemittel bezieht sich die Angabe von $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$ beziehungsweise $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$ auf die Referenzierung des NMR-Spektrums auf ein bestimmtes Signal. Dabei handelt es sich im Fall von ^1H -NMR-Spektren um das Restprotonensignal (4.79 ppm) und im Fall von ^{13}C -NMR-Spektren um das Methanol-Signal (49.5 ppm) nach dem Zusatz von zwei Tropfen Methanol ins NMR-Röhrchen.^[83, 84]
- Diejenigen NMR-Signale, die nicht eindeutig identifiziert werden können, werden ohne genaue Zuordnung beziehungsweise in Gruppen aufgelistet (zum Beispiel bei komplexen Isomergemischen).
- Obwohl ^{59}Co eine natürliche Häufigkeit von 100 % besitzt, ist die ^{59}Co -NMR-Spektroskopie aufgrund eines Kernspins von $I = 7/2$ und des damit verbundenen großen Quadrupolmoments ($0.404 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) nur eingeschränkt anwendbar. Die Linienbreite der Signale hängt stark von der Symmetrie des Komplexes ab, so dass meist nur sehr breite und oft gar keine Signale zu erkennen sind. Deswegen erfolgte die Messung von ^{59}Co -NMR-Spektren nur in Einzelfällen und hauptsächlich bei den Ausgangsverbindungen.^[85]

5.4 Herstellung der Ausgangsverbindungen

5.4.1 Synthese von *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl^[86]



Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Ethylendiamin, konzentrierte Salzsäure, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung:

Es werden folgende zwei Lösungen angesetzt.

Lösung I: Ethylendiamin (30.0 mL, 399.0 mmol) wird langsam unter Rühren in 270 mL Wasser gegeben.

Lösung II: $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (67.334 g, 283.0 mmol) wird in 200 mL Wasser gelöst.

Anschließend werden 240 g der Lösung I über einen Tropftrichter unter Eiskühlung und Rühren zu der in einem Rundkolben vorgelegten Lösung II gegeben. Mit einem Waschflaschenaufsatz wird 16 h Luft durch die klare braune Lösung gezogen. Am nächsten Tag werden 140 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben und die Lösung in eine große Kristallisierschale überführt. Durch Erhitzen auf 90 °C wird die Lösung soweit eingeeengt, bis sich auf der Oberfläche eine dünne grüne Kristallschicht gebildet hat. Anschließend wird der Ansatz 16 h in den Kühlschrank (4 °C) gestellt. Die Kristalle werden im Vakuum abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Das grüne Pulver wird 1 h an Luft stehen gelassen, um Lösemittelreste zu entfernen und anschließend bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 28.41 g (35.2 %).

(Die im Feststoff beständige grüne *trans*-Chlorido-Verbindung lagert sich in wässriger Lösung in die violette *cis*-Chlorido-Verbindung um).

Analytik:

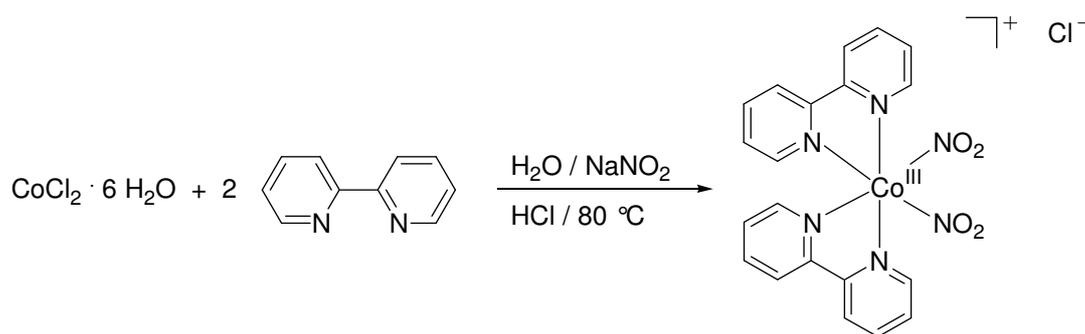
- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 - ¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O^{Ref}): δ = 46.5–44.3
 - ⁵⁹Co-NMR (94.9 MHz, H₂O^{Ref}): δ = 8945

- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	19.62	16.83	5.65
gefunden:	19.08	16.40	5.38

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 249.1$ [M]⁺

5.4.2 Synthese von *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O^[28]



Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 2,2'-Bipyridin, Natriumnitrit, konzentrierte Salzsäure, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (20.000 g, 84.1 mmol) wird in 700 mL Wasser gelöst. Mit einem Waschflaschenaufsatz wird 30 min Stickstoff durch die Lösung geleitet. Anschließend wird 2,2'-Bipyridin (26.350 g, 168.7 mmol) zugegeben und die Lösung 1 h unter Stickstoffatmosphäre kräftig gerührt. Zu dieser Lösung wird Natriumnitrit (30.0 g, 434.8 mmol) gegeben, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Unter Eiskühlung und Rühren werden sehr langsam portionsweise 170 mL konzentrierte Salzsäure zugetropft. Danach wird nochmals 30 min Stickstoff durch die Lösung geleitet. Der Niederschlag wird anschließend im Vakuum abfiltriert und mit 50 mL konzentrierter Salzsäure gewaschen. Nach der Zugabe von 250 mL Wasser wird die Suspension auf 80 °C erhitzt, wobei eine klare, rote Lösung entsteht. Nach Eiskühlung fällt ein gelb-oranger Niederschlag aus. Dieser wird im Vakuum abfiltriert und mit kaltem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Das gelb-orange Pulver wird einige Stunden an Luft stehen gelassen, um Lösemittelreste zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 17.29 g (38.4 %).

(Die Literaturstelle beschreibt, dass eine direkte Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} durch Luftsauerstoff zu einem komplexen Produktgemisch führt. Deshalb wird die Oxidation hier durch Ansäuern und Zugabe eines Überschusses an Natriumnitrit erzielt).

Analytik:

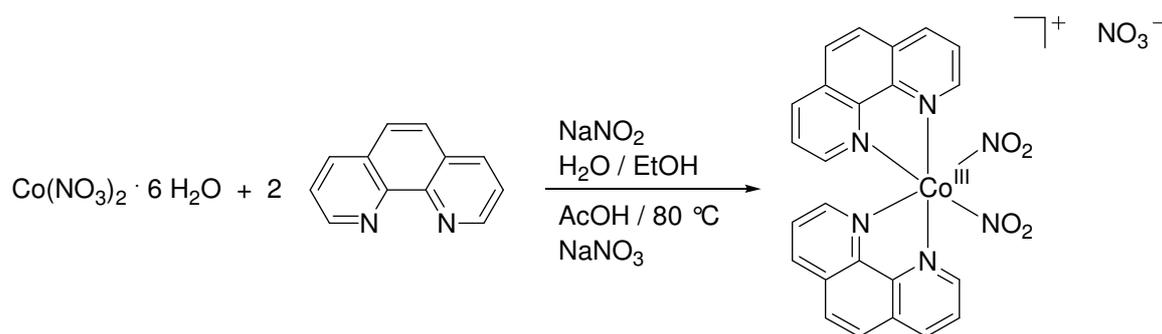
- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 - ¹³C-NMR (100.5 MHz, EtOH): δ = 156.4, 155.1, 154.6, 150.5, 143.7, 142.7, 130.3, 129.7, 125.1, 124.7
 - ⁵⁹Co-NMR (94.9 MHz, DMF): δ = 7669

- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	44.92	3.77	15.71
gefunden:	45.63	3.53	15.42

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 463.2$ [M]⁺

5.4.3 Synthese von *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O^[40]



Reagenzien: Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat, 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, konzentrierte Essigsäure, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung:

Es werden folgende zwei Lösungen angesetzt.

Lösung I: 1,10-Phenanthrolin · H₂O (23.790 g, 120.0 mmol) wird in 120 mL Ethanol gelöst.

Lösung II: Co(NO₃)₂ · 6 H₂O (17.460 g, 60.0 mmol) und Natriumnitrit (18.000 g, 260.0 mmol) werden in 240 mL Wasser gelöst.

Anschließend werden beide Lösungen vereinigt. Zu dieser Lösung werden langsam 10 mL konzentrierte Essigsäure unter Rühren zugetropft. Der gelbe Niederschlag wird im Vakuum abfiltriert und mit 300 mL kaltem Wasser gewaschen. Anschließend wird er zusammen mit 1.5 L Wasser und Natriumnitrit (25 g, 362.3 mmol) in einen großen Rundkolben überführt und so lange erhitzt, bis eine klare, rote Lösung entsteht. Nach der Zugabe von Natriumnitrat (20 g, 235.3 mmol) wird der gelbe Niederschlag im Vakuum abfiltriert und mit kaltem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Das ockergelbe Pulver wird einige Stunden an Luft stehen gelassen, um Lösemittelreste zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 24.85 g (67.9 %).

(Die Literaturstelle beschreibt nicht genau, wie die Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} stattfindet).

Analytik:

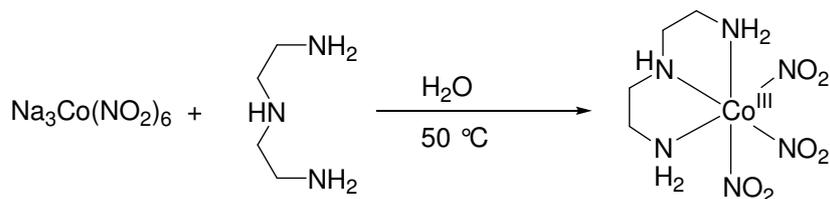
- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 - ¹³C-NMR (100.5 MHz, DMSO): $\delta = 155.8, 152.8, 146.7, 145.4, 142.3, 141.1, 131.4, 130.9, 129.3, 128.9, 128.8, 128.4$
 - ⁵⁹Co-NMR (94.9 MHz, DMSO): $\delta = 7208$

- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	47.30	3.31	16.09
gefunden:	47.95	3.05	16.28

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 511.2$ [M]⁺

5.4.4 Synthese von $[\text{Co}(\text{fac-dien})(\text{NO}_2)_3]^{[56]}$



Reagenzien: Natriumhexanitrocobaltat(III), Diethylentriamin, Wasser, Ethanol.

Durchführung:

$\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (27.90 g, 69.1 mmol) wird in 60 mL Wasser gelöst und auf 50 °C erwärmt. Danach wird langsam Diethylentriamin (10.8 mL, 99.4 mmol) zugegeben, woraufhin ein Niederschlag ausfällt. Nach 1 h Rühren im Eisbad wird der Ansatz 16 h in den Kühlschrank (4 °C) gestellt. Die Kristalle werden im Vakuum abfiltriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das orange Pulver wird 1 h an Luft stehen gelassen, um Lösemittelreste zu entfernen und anschließend bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

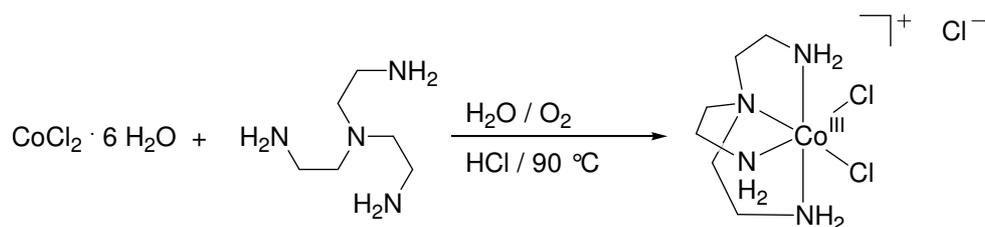
Die Ausbeute beträgt 9.21 g (44.6 %).

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (100.5 MHz, DMSO): $\delta = 49.3, 44.4$
- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	16.06	4.04	28.10
gefunden:	16.10	4.11	28.06
- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 254.1$ $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$

5.4.5 Synthese von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ^[18]



Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Tris-(2-aminoethyl)-amin, konzentrierte Salzsäure, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung:

Tris-(2-aminoethyl)-amin (47.8 mL, 320.0 mmol) wird unter Eiskühlung und Rühren zu 300 mL einer wässrigen Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (101.12 g, 425.0 mmol) gegeben. Mit einem Waschflaschenaufsatz wird 16 h Luft durch die klare braune Lösung gezogen. Am nächsten Tag werden 210 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben und die Lösung in eine große Kristallisierschale überführt. Durch Erhitzen auf 90 °C wird die Lösung soweit eingengt, bis sich auf der Oberfläche eine dünne violette Kristallschicht gebildet hat. Anschließend wird der Ansatz 16 h in den Kühlschrank (4 °C) gestellt. Die Kristalle werden im Vakuum abfiltriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Das blau-violette Pulver wird 1 h an Luft stehen gelassen, um Lösemittelreste zu entfernen und anschließend bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 58.08 g (58.3 %).

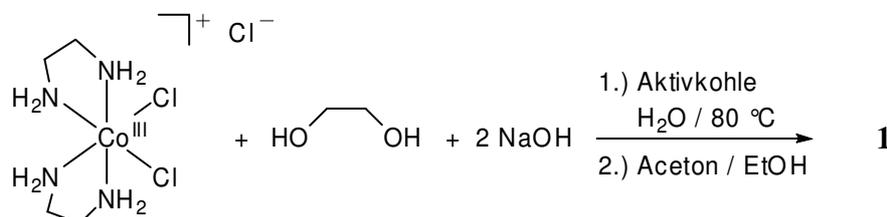
Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 - ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 63.7\text{--}60.2, 45.8\text{--}44.1$
 - ^{59}Co -NMR (94.9 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 8666$
- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N	
berechnet:	18.74	5.24	14.57	(· 2 HCl)
gefunden:	19.06	4.77	14.84	
- Massenspektrometrie:
 - (FAB⁺): $m/z = 240.2 [\text{M}-\text{Cl}]^+$

5.5 Herstellung und Charakterisierung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Synthese von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{EthgH}_2)]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Ethylenglycol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Aceton, Ethanol.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.714 g, 2.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Ethylenglycol (0.155 g, 2.5 mmol, 0.139 mL), NaOH (0.200 g, 5.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch (1:1) und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 10 Tagen viele Kristalle von **1** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 67.6$ (C1/C2), 44.1–43.0 (en-Bereich)

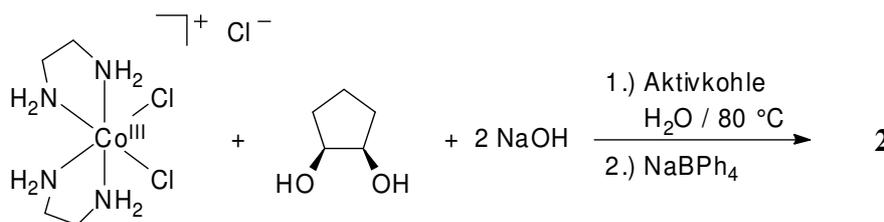
Freies Ethylenglycol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 62.1$ (C1/C2)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 239.2$ $[\text{M}]^+$

5.5.2 Synthese von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CptdH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Natriumtetraphenylborat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.999 g, 3.5 mmol) wird in 7.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *cis*-1,2-Cyclopentandiol (0.357 g, 3.5 mmol), NaOH (0.280 g, 7.0 mmol) und 0.7 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaBPh_4 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 5 Tagen viele Kristalle von **2** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 82.8$ (C1), 82.3 (C2), 44.1–42.4 (en-Bereich), 33.2 (C3/C5), 21.8 (C4)

Freies cis-1,2-Cyclopentandiol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 73.1$ (C1/C2), 28.8 (C3/C5), 18.0 (C4)

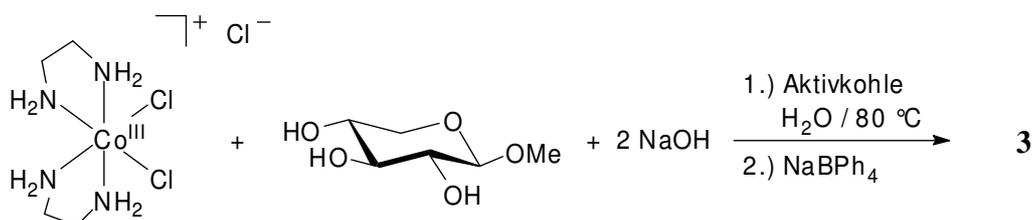
- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	59.11	7.82	8.36
gefunden:	60.16	7.61	8.50

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 279.2$ $[\text{M}]^+$

5.5.3 Synthese von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot$ $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Methyl- β -D-xylopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Natriumtetraphenylborat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.999 g, 3.5 mmol) wird in 7.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- β -D-xylopyranosid (0.574 g, 3.5 mmol), NaOH (0.280 g, 7.0 mmol) und 0.7 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80°C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaBPh_4 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4°C) entstehen nach 3 Monaten wenige Kristalle von **3** in Form von dunkelroten Stäbchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (vier Isomere mit unterschiedlicher Intensität):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 104.7/104.4/104.3/104.2$ ($4 \times \text{C1}$), $84.2/83.9/83.1/82.9/80.5/79.4/77.5/76.5/74.2/73.8/70.7/70.3$ (je $4 \times \text{C2/C3/C4}$), $65.9/65.7/65.5/65.2$ ($4 \times \text{C5}$), $57.0/56.7$ ($4 \times \text{C6}$), $44.3\text{--}42.7$ (en-Bereich)

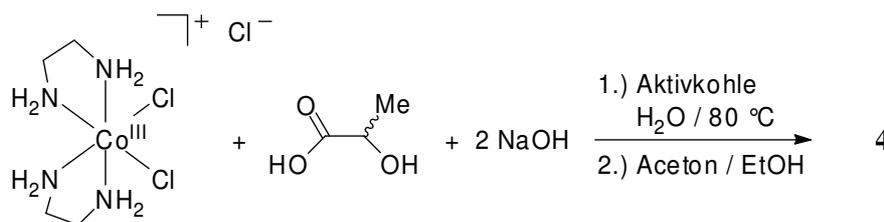
Freies Methyl- β -D-xylopyranosid:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 103.3$ (C1), 75.3 (C3), 72.5 (C2), 68.8 (C4), 64.7 (C5), 56.3 (C6)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 341.4$ $[\text{M}]^+$

5.5.4 Synthese von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-LachH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**4**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *rac*-Milchsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Aceton, Ethanol.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1.142 g, 4.0 mmol) wird in 8.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *rac*-Milchsäure (0.360 g, 4.0 mmol, 0.298 mL), NaOH (0.320 g, 8.0 mmol) und 0.8 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch (1:1) und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 1 Woche wenige Kristalle von **4** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 193.2$ (C1a), 192.8 (C1b), 72.8 (C2b), 72.2 (C2a), 44.9–43.5 (en-Bereich), 22.3 (C3b), 22.0 (C3a)

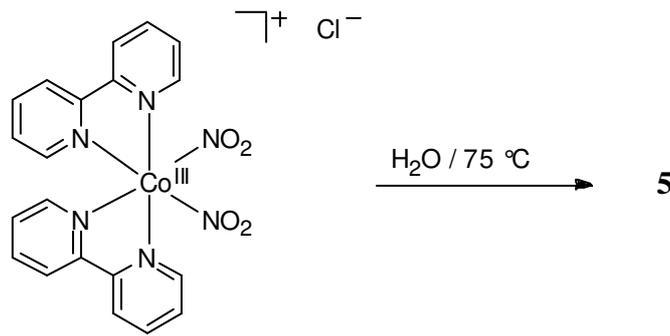
Freie rac-Milchsäure:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 181.8$ (C1), 68.2 (C2), 20.7 (C3)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 267.2$ $[\text{M}]^+$

5.5.5 Synthese von *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (**5**)



Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, Wasser.

Durchführung:

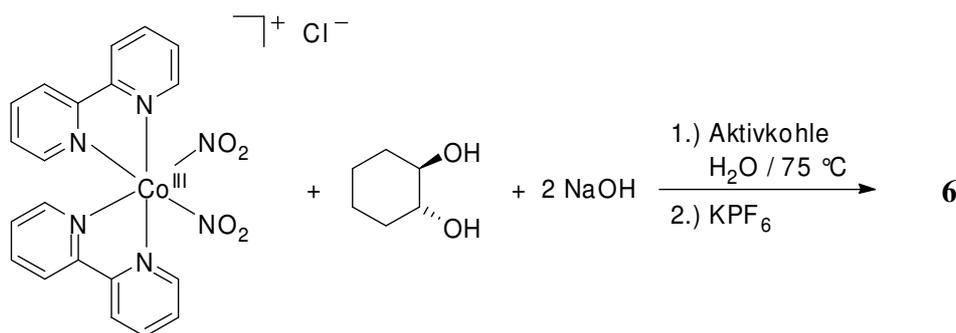
0.030 g der als Pulver vorliegenden Verbindung (Herstellung siehe Kapitel 5.4.2) werden in 2.0 mL Wasser suspendiert. Durch Erhitzen auf 75 °C wird eine orange Lösung erhalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen nach einem Tag viele Kristalle von **5** in Form gelb-oranger Nadeln.

(Das Nitrat-Gegenion wird vermutlich durch Oxidation von freigesetztem Nitrit in der Lösung erhalten).

Analytik:

(vergleiche Kapitel 5.4.2)

5.5.6 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ChxdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ bpy} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, *trans*-1,2-Cyclohexandiol (in der Reaktionsgleichung ist nur das *R/R*-Isomer abgebildet), Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *trans*-1,2-Cyclohexandiol (0.046 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 1 Woche wenige Kristalle von **6** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

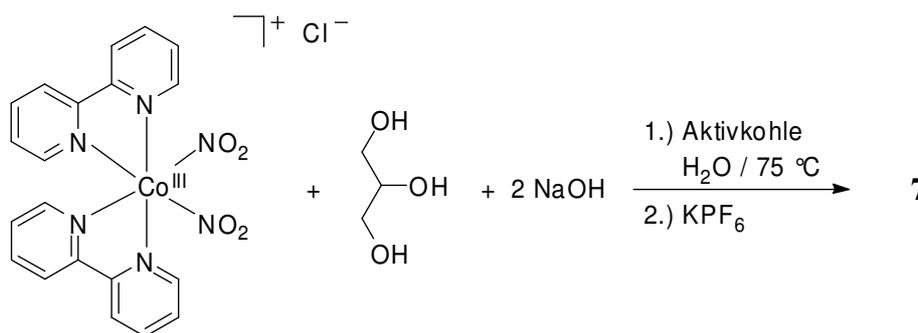
Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.4\text{--}121.6$ (bpy-Bereich), 82.4 (C1/C2), 33.5 (C3/C6), 23.4 (C4/C5)

Freies trans-1,2-Cyclohexandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 74.3$ (C1/C2), 31.9 (C3/C6), 23.0 (C4/C5)

5.5.7 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**7**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Glycerin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycerin (0.046 g, 0.5 mmol, 0.036 mL), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 2 Monaten wenige Kristalle von **7** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 157.3\text{--}123.9$ (bpy-Bereich), 79.9 (C2), 71.3 (C1), 62.7 (C3)

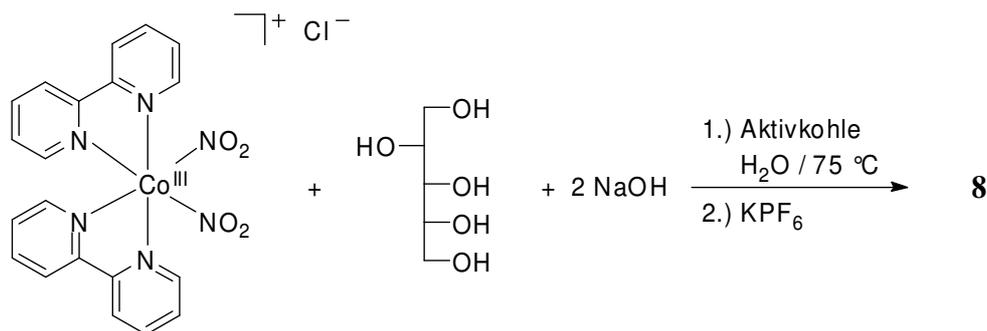
Freies Glycerin:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 72.5$ (C2), 63.0 (C1/C3)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 431.3$ $[\text{M}-\text{H}_2\text{CO}]^+$

5.5.8 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{D-Arab}_{2,3,4,5\text{H}_4})](\text{PF}_6)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**8**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, D-Arabit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

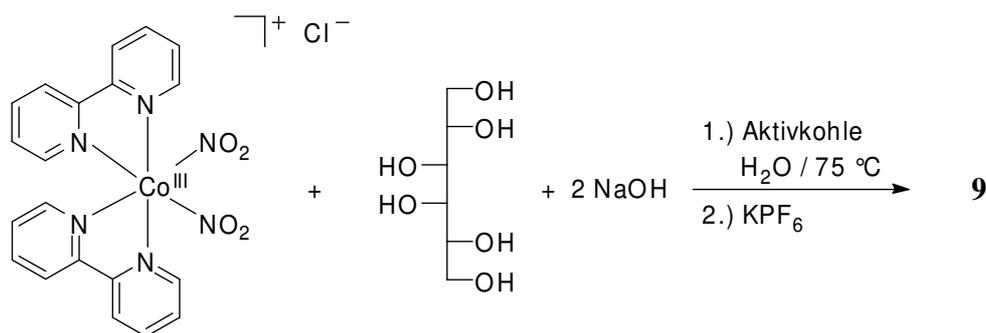
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Arabit (0.038 g, 0.25 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 2 Wochen viele Kristalle von **8** in Form von dunkelroten Stäbchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.9\text{--}123.8$ (bpy-Bereich), 88.3 (C4), 85.7 (C3), 82.9 (C2), 72.9 (C5), 64.0 (C1)
- Massenspektrometrie:
 (FAB⁺): $m/z = 1035.4$ $[\text{M}+\text{PF}_6]^+$

5.5.9 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Dulcit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

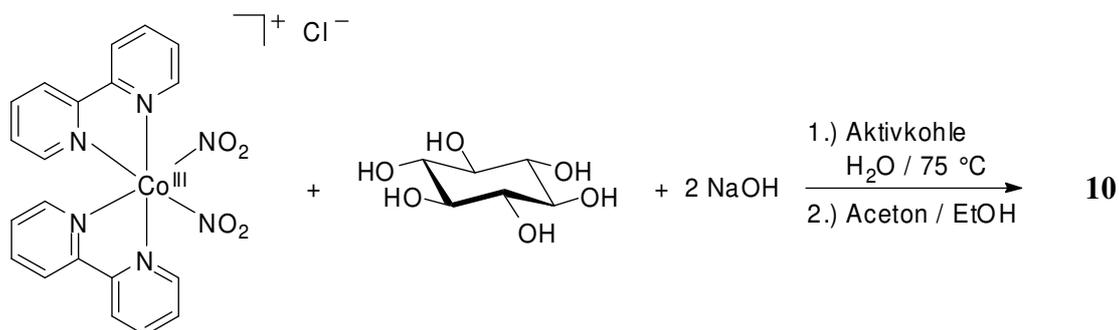
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Dulcit (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 1 Monat viele Kristalle von **9** in Form von dunkelroten Stäbchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.4\text{--}122.7$ (bpy-Bereich), 85.8 (C2/C5), 83.4 (C3/C4), 62.7 (C1/C6)
 ^{59}Co -NMR (94.9 MHz, H_2O): $\delta = 8026$
- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 1065.4$ $[\text{M}+\text{PF}_6]^+$

5.5.10 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 8.82 \text{ H}_2\text{O}$ (10)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, *scyllo*-Inosit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Aceton, Ethanol.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *scyllo*-Inosit (0.045 g, 0.25 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch (2:1) und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 2 Monaten wenige Kristalle von **10** in Form von hellroten Stäbchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

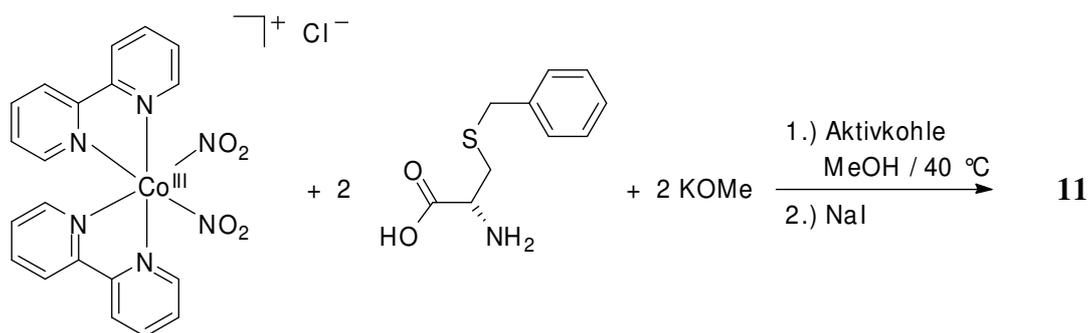
Komplexsignale (Einkernkomplex a und Zweikernkomplex b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.5\text{--}122.8$ (bpy-Bereich), 83.1 (C1b/C2b/C4b/C5b), 80.9 (C1a/C2a), 74.8 (C3a/C6a/C3b/C6b), 73.4 (C4a/C5a)

Freies scyllo-Inosit:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 73.0$ (C1/C2/C3/C4/C5/C6)

5.5.11 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{S-Benz-L-cys})_2]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (**11**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, S-Benzyl-L-cystein, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle, Natriumiodid.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren S-Benzyl-L-cystein (0.177 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaI-Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 3 Wochen viele Kristalle von **11** in Form von hellroten Stäbchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

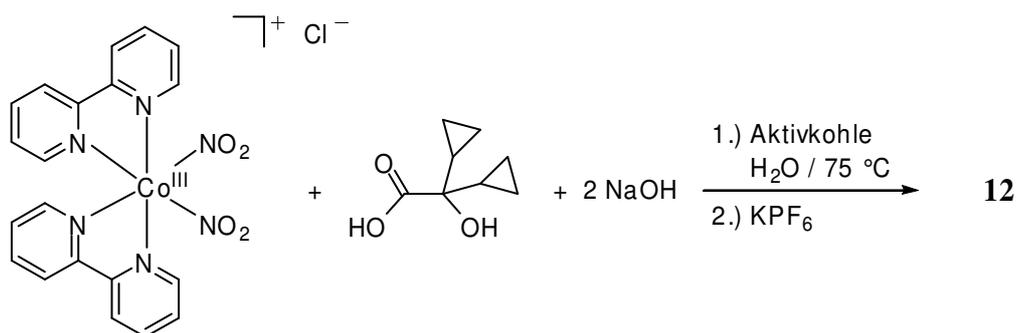
Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 184.1$ (C1a), 181.4 (C1b), 157.8–122.4 (bpy-Bereich und je C5/C6/C7/C8/ C9/C10 a/b), 57.7 (C2a), 57.3 (C2b), 37.0 (C4a), 36.2 (C4b), 35.0 (C3b), 34.8 (C3a)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 635.1$ $[\text{M}]^+$

5.5.12 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HdcprachH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure (0.078 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 1 Woche wenige Kristalle von **12** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 190.3$ (C1), 157.8–142.2 (bpy-Bereich), 81.4 (C2), 20.8/20.3 (C3/C6), 5.1/2.2/0.4/–0.6 (C4/C5/C7/C8)

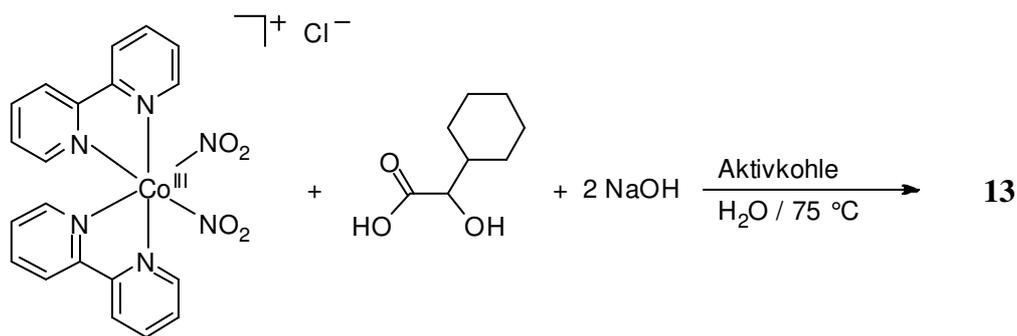
Freie 2,2-Dicyclopropyl-2-hydroxyessigsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 181.2$ (C1), 76.5 (C2), 17.7 (C3/C6), 1.1/–0.2 (C4/C5/C7/C8)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 525.6$ $[\text{M}]^+$

5.5.13 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxylacH}_{-2})]\text{NO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**13**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 2-Cyclohexyl-2-hydroxyessigsäure (0.079 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Stehenlassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur entstehen nach 16 h viele Kristalle von **13** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

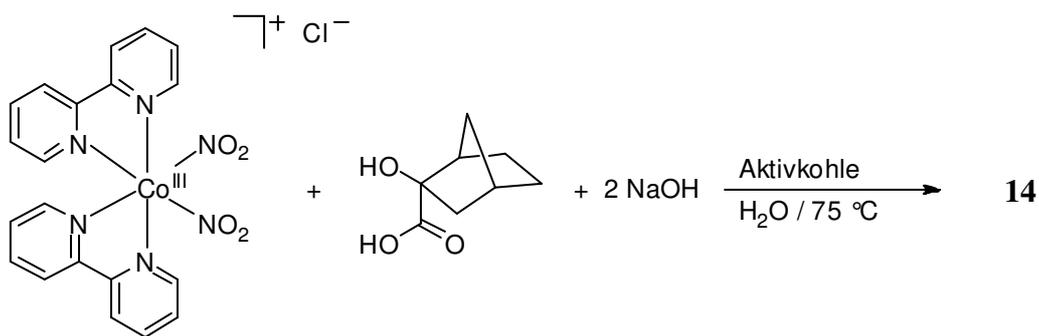
- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 191.9$ (C1a/b), 157.6–124.6 (bpy-Bereich), 81.5 (C2a/b), 44.1 (C3a), 44.0 (C3b), 29.9 (C6a), 29.8 (C6b), 27.7/26.9/26.5/26.3/26.1/26.0 (Bereich von C4/C5/C7/C8)

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 528.4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.5.14 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HnorachH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**14**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *exo*-2-Hydroxy-norbornane-*endo*-2-carbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

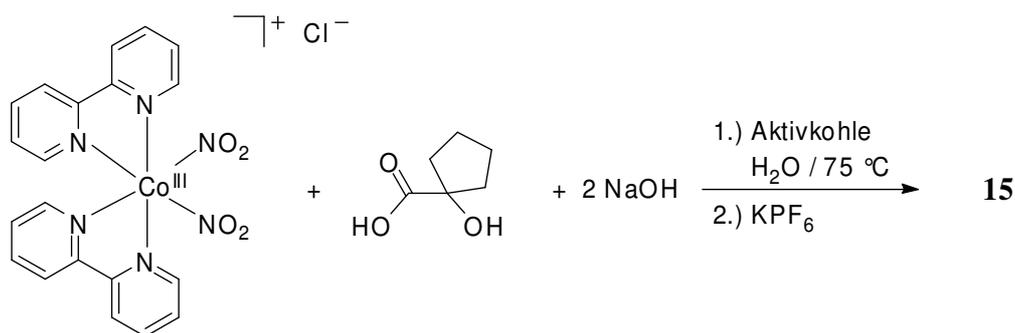
$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *exo*-2-Hydroxy-norbornane-*endo*-2-carbonsäure (0.078 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Stehenlassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur entstehen nach 16 h viele Kristalle von **14** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 189.8$ (C1), 158.1–124.4 (bpy-Bereich), 85.7 (C2), 51.7/49.2/38.8/36.6/31.5/27.0/22.5/22.2/22.0/20.3/13.5/10.8 (Bereich von C3/C4/C5/C6/C7/C8)
- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	45.97	5.79	9.57
gefunden:	45.96	5.78	9.59
- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 525.3$ $[\text{M}]^+$

5.5.15 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HcptacH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**15**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

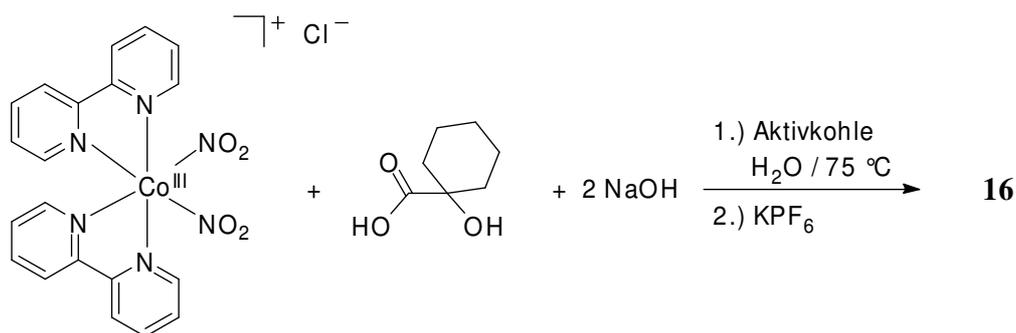
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure (0.065 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 1 Woche viele Kristalle von **15** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 195.6$ (C1), 157.8–124.6 (bpy-Bereich), 87.8 (C2), 44.3/43.2 (C3/C6), 26.4/25.7 (C4/C5)

5.5.16 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxachH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**16**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure (0.072 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 1 Woche viele Kristalle von **16** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

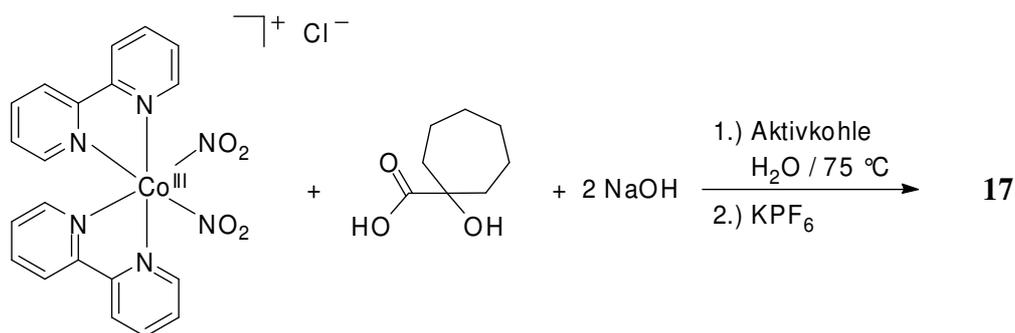
Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 194.6$ (C1), 158.3–124.8 (bpy-Bereich), 80.1 (C2), 38.7/37.0 (C3/C7), 25.5/25.2 (C4/C6), 21.2 (C5)

Freie α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 184.8$ (C1), 76.5 (C2), 35.0 (C3/C7), 21.9 (C4/C6), 21.1 (C5)

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 513.5$ $[\text{M}]^+$

5.5.17 Synthese von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchptachH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α -Hydroxy-cycloheptancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cycloheptancarbonsäure (0.079 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 3 Tagen viele Kristalle von **17** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

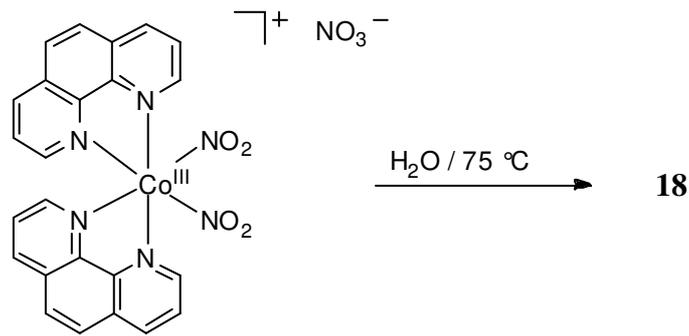
^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 195.9$ (C1), 158.3–124.8 (bpy-Bereich), 83.8 (C2), 43.1/41.3 (C3/C8), 31.1/30.8 (C4/C7), 23.4 (C5/C6)

Freie α -Hydroxy-cycloheptancarbonsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 180.1$ (C1), 79.6 (C2), 39.5 (C3/C8), 29.7 (C4/C7), 23.1 (C5/C6)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 528.6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.5.18 Synthese von *cis*-[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 3 H₂O (18**)**

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, Wasser.

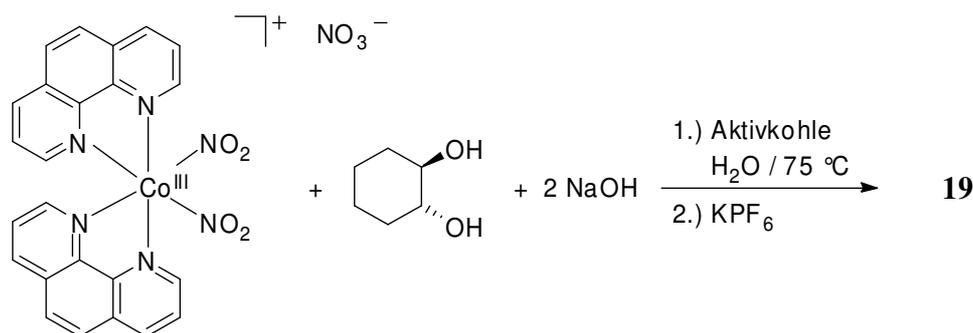
Durchführung:

0.030 g der als Pulver vorliegenden Verbindung (Herstellung siehe Kapitel 5.4.3) werden in 3.0 mL Wasser suspendiert. Durch Erhitzen auf 75 °C wird eine orange Lösung erhalten. Nach langsamem Abkühlen im Ölbad auf Raumtemperatur entstehen nach einem Tag viele Kristalle von **18** in Form gelb-oranger Nadeln.

Analytik:

(vergleiche Kapitel 5.4.3)

5.5.19 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**19**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *trans*-1,2-Cyclohexandiol (in der Reaktionsgleichung ist nur das *R/R*-Isomer abgebildet), Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *trans*-1,2-Cyclohexandiol (0.058 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 2 Tagen wenige Kristalle von **19** in Form von dunkelroten Stäbchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 150.9\text{--}125.0$ (phen-Bereich), 82.4 (C1/C2), 33.3 (C3/C6), 23.3 (C4/C5)

Freies trans-1,2-Cyclohexandiol:

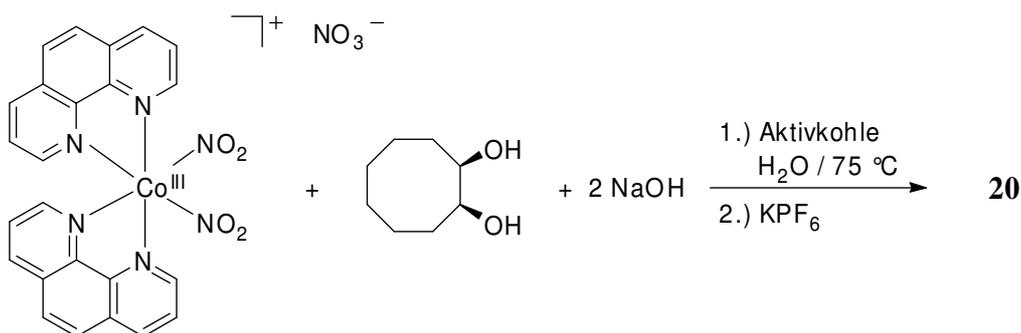
^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 74.1$ (C1/C2), 31.8 (C3/C6), 22.9 (C4/C5)

- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	50.43	4.23	7.84
gefunden:	50.43	4.26	7.86

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 533.3$ $[\text{M}]^+$

5.5.20 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CoctdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**20**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *cis*-1,2-Cyclooctandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *cis*-1,2-Cyclooctandiol (0.058 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 5 Tagen wenige Kristalle von **20** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 155.6\text{--}128.7$ (phen-Bereich), 85.8 (C1), 85.1 (C2), 38.9/33.4 (C3/C8), 28.0/27.9 (C4/C7), 27.5 (C5/C6)

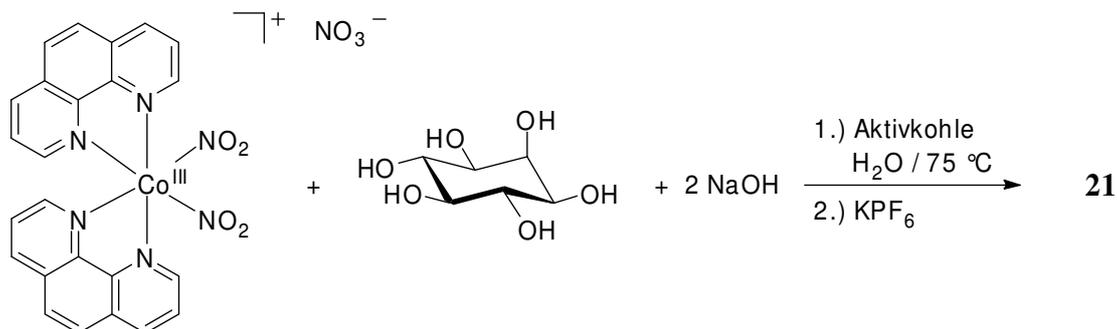
Freies cis-1,2-Cyclooctandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 75.6$ (C1/C2), 32.6 (C3/C8), 29.1 (C4/C7), 26.0 (C5/C6)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 561.6$ $[\text{M}]^+$

5.5.21 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins1,2,4,6H}_4)(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (21)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *myo*-Inosit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

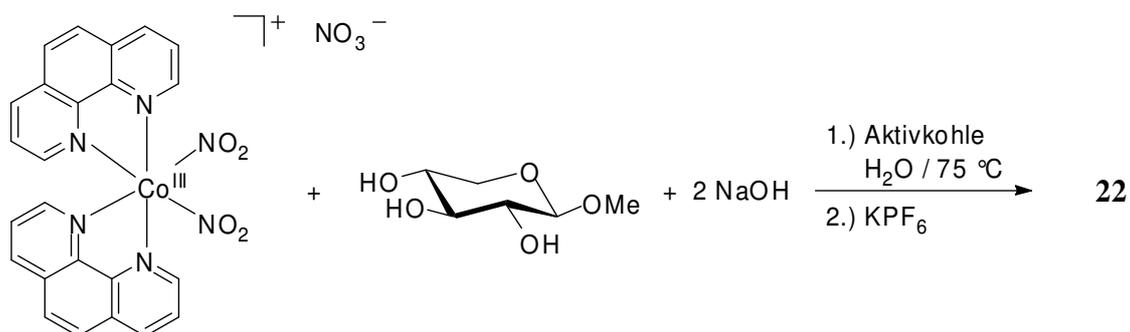
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *myo*-Inosit (0.090 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 2 Monaten wenige Kristalle von **21** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- Massenspektrometrie:
(FAB^+): $m/z = 671.9 [\text{M}+\text{H}]^+$

5.5.22 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]\text{PF}_6 \cdot$ $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, Methyl- β -D-xylopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- β -D-xylopyranosid (0.082 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 2 Wochen viele Kristalle von **22** in Form von hellroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

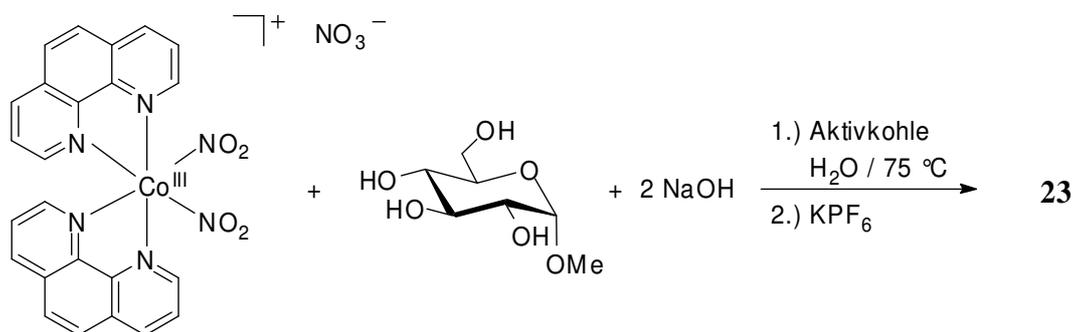
^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 152.5\text{--}126.3$ (phen-Bereich), 105.6 (C1a), 105.5 (C1b), 85.2 (C3b), 84.8 (C3a), 81.4 (C2a), 78.5 (C4b), 75.5 (C2b), 72.0 (C4a), 66.8 (C5a), 66.4 (C5b), 57.9 (C6b), 56.9 (C6a)

Freies Methyl- β -D-xylopyranosid:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 104.5$ (C1), 76.3 (C3), 73.5 (C2), 69.8 (C4), 65.6 (C5), 57.6 (C6)

- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 581.6$ $[\text{M}]^+$

5.5.23 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_2)]\text{PF}_6 \cdot$ $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, Methyl- α -D-glucopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- α -D-glucopyranosid (0.097 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 6 Monaten viele Kristalle von **23** in Form von hellroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 152.8\text{--}126.4$ (phen-Bereich), 100.2 (C1a/b), 81.4/80.5/80.4/78.9/75.3/74.5/73.5/72.7 (je C2/C3/C4/C5 a/b), 61.7 (C6b), 60.8 (C6a), 56.0 (C7a), 55.6 (C7b)

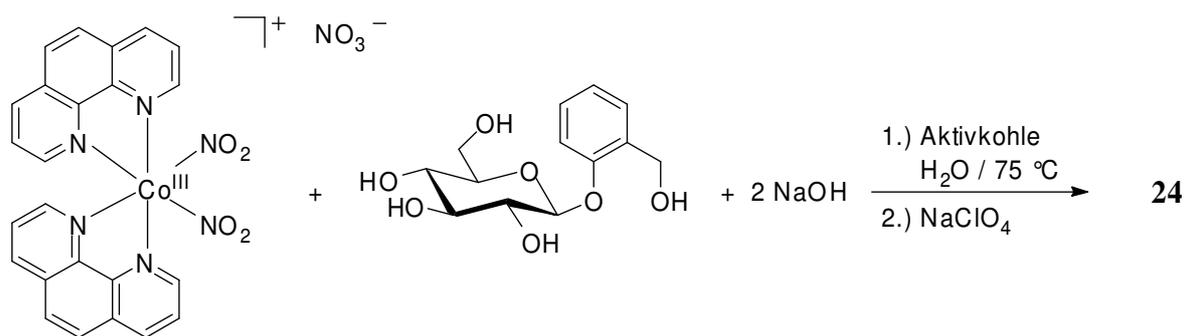
Freies Methyl- α -D-glucopyranosid:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 99.7$ (C1), 73.7 (C3), 72.1 (C5), 71.8 (C2), 70.2 (C4), 61.2 (C6), 55.5 (C7)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 611.3$ $[\text{M}]^+$

5.5.24 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal2,3H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**24**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, D-Salicin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Natriumperchlorat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Salicin (0.115 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75°C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaClO_4 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4°C) entstehen nach 2 Wochen viele Kristalle von **24** in Form von hellroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

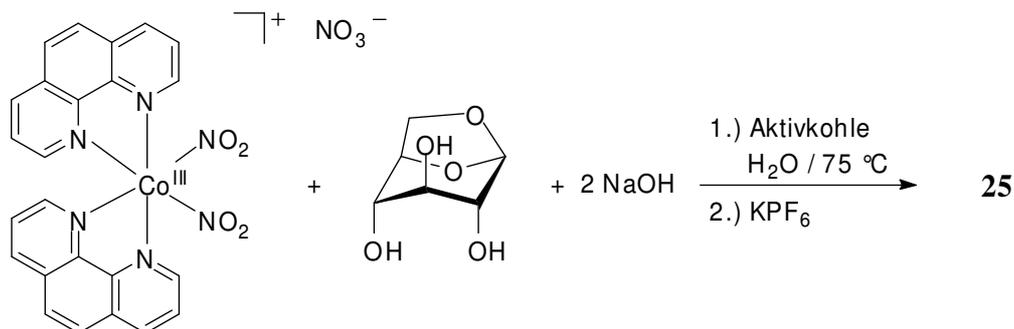
Komplexsignale (Hauptisomer):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 155.0$ (C7), 152.5–126.4 (phen-Bereich und C9/C11/C12), 123.7 (C10), 117.3 (C8), 101.8 (C1), 84.8 (C3), 80.7 (C2), 78.4 (C5), 72.0 (C4), 60.9 (C6), 59.6 (C13)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 703.7$ $[\text{M}]^+$

5.5.25 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc1,6An2,3H}_-)]\text{PF}_6 \cdot$ $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc1,6An3,4H}_-)]\text{PF}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**25**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Levoglucosan, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Levoglucosan (0.065 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 2 Tagen viele Kristalle von **25** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

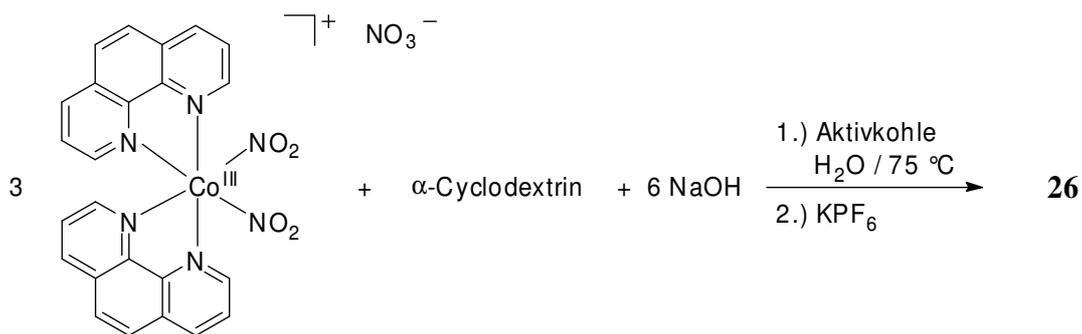
^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.7\text{--}130.5$ (phen-Bereich), 108.2 (C1a), 106.9 (C1b), 88.3 (C3b), 86.6 (C4b), 86.4 (C3a), 86.1 (C2a), 83.9 (C5b), 82.1 (C5a), 80.5 (C2b), 80.2 (C4a), 70.9 (C6b), 69.5 (C6a)

Freies Levoglucosan:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 105.8$ (C1), 80.7 (C5), 77.0 (C3), 75.2 (C4), 74.6 (C2), 69.5 (C6)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 579.3$ $[\text{M}]^+$

5.5.26 Synthese von $\{[\text{Co}(\text{phen})_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 25 \text{H}_2\text{O} \text{ (26)}$ 

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α -Cyclodextrin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Cyclodextrin (0.130 g, 0.13 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 2 Stunden viele Kristalle von **26** in Form von dunkelroten Blöcken.

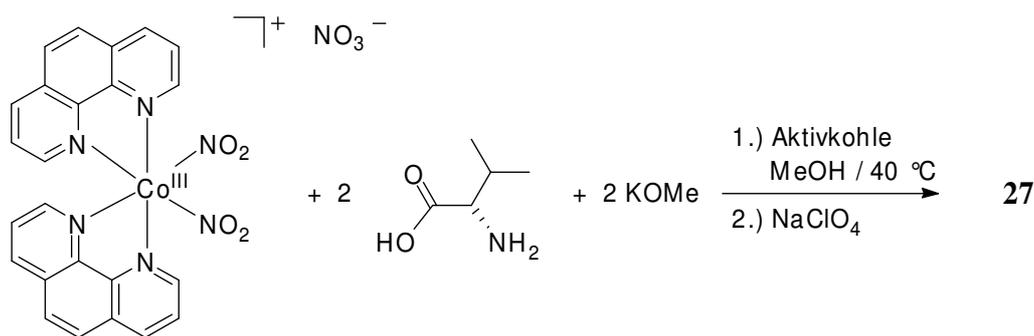
Analytik:

- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	39.60	5.46	4.40
gefunden:	39.92	5.35	4.53

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 1952.1$ $[\text{M}+\text{PF}_6]^+$

5.5.27 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-val})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen}$ (**27**)

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Valin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle, Natriumperchlorat.

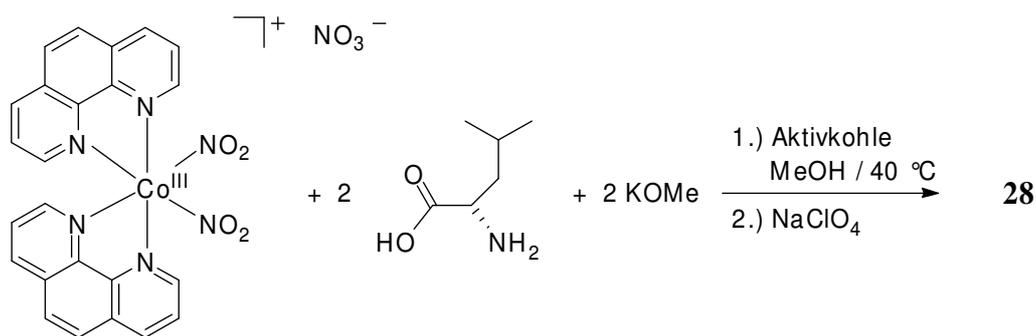
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Valin (0.094 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaClO_4 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 1 Woche viele Kristalle von **27** in Form von roten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (100.5 MHz, MeOH): $\delta = 185.8$ (C1), 152.6–124.2 (phen-Bereich), 63.8 (C2), 31.2 (C3), 18.4 (C4), 16.0 (C5)
- Massenspektrometrie:
 (FAB⁺): $m/z = 471.3$ $[\text{M}]^+$

5.5.28 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-leu})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**28**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Leucin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle, Natriumperchlorat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Leucin (0.110 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaClO₄-Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 2 Tagen viele Kristalle von **28** in Form von roten Blöcken.

Analytik:

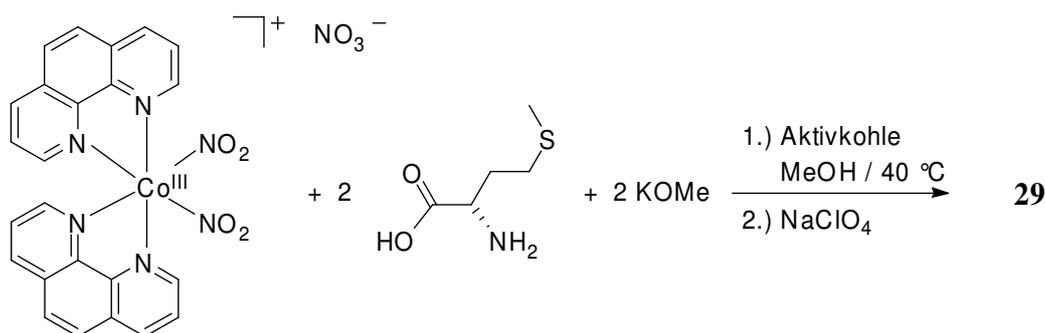
- NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 187.8$ (C1b), 187.0 (C1a), 152.7–124.2 (phen-Bereich), 56.7 (C2a/b), 43.4 (C3a/b), 24.8 (C4b), 24.6 (C4a), 23.2 (C5a/b), 20.7 (C6a/b)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 499.4$ $[\text{M}]^+$

5.5.29 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})(\text{L-met})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**29**)

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L-Methionin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle, Natriumperchlorat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Methionin (0.119 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaClO₄-Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 4 Tagen viele Kristalle von **29** in Form von roten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):

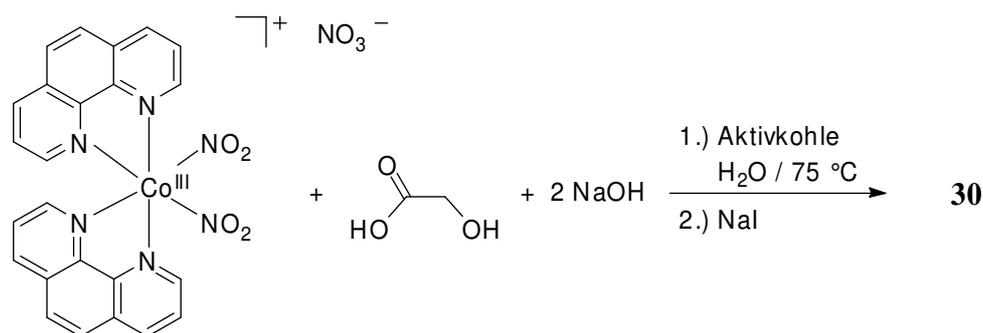
Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.5$ (C1b), 185.9 (C1a), 152.7–124.3 (phen-Bereich), 57.3 (C2a/b), 33.1 (C3b), 32.8 (C3a), 30.5 (C4b), 30.3 (C4a), 14.6 (C5b), 14.4 (C5a)

- Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 535.4$ $[\text{M}]^+$

5.5.30 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{GlyacH}_2)]\text{I} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**30**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Glycolsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Natriumiodid.

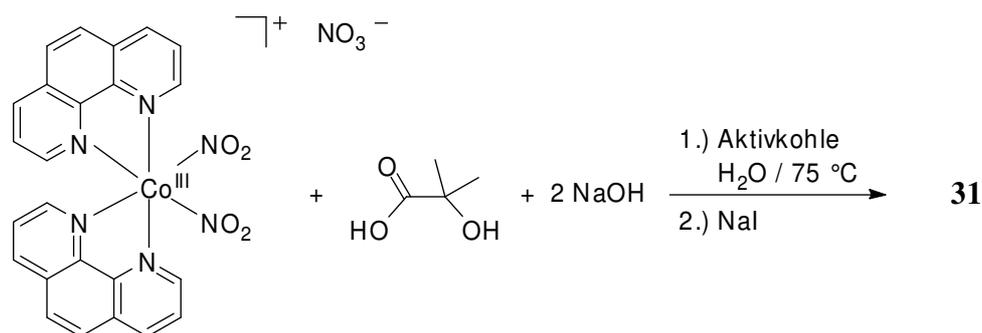
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycolsäure (0.030 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaI-Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 1 Woche viele Kristalle von **30** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 192.3$ (C1), 153.5–127.0 (phen-Bereich), 68.9 (C2)
- Massenspektrometrie:
 (FAB⁺): $m/z = 493.3$ $[\text{M}]^+$

5.5.31 Synthese von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Dmethylglych}_2)]\text{I} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**31**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Dimethylglycolsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Natriumiodid.

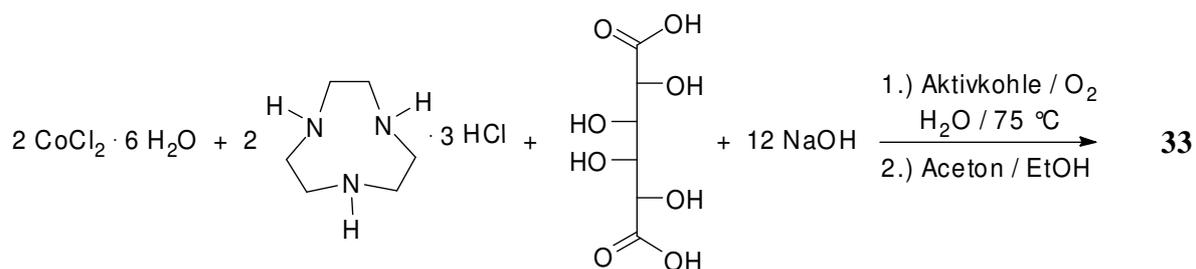
Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Dimethylglycolsäure (0.052 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M NaI-Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 16 h viele Kristalle von **31** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 193.8$ (C1), 152.1–125.4 (phen-Bereich), 77.2 (C2), 29.7/ 28.0 (C3/C4)
- Massenspektrometrie:
 (FAB⁺): $m/z = 522.6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

5.5.33 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{H}_{-6})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**33**)



Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, Galactarsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Aceton, Ethanol.

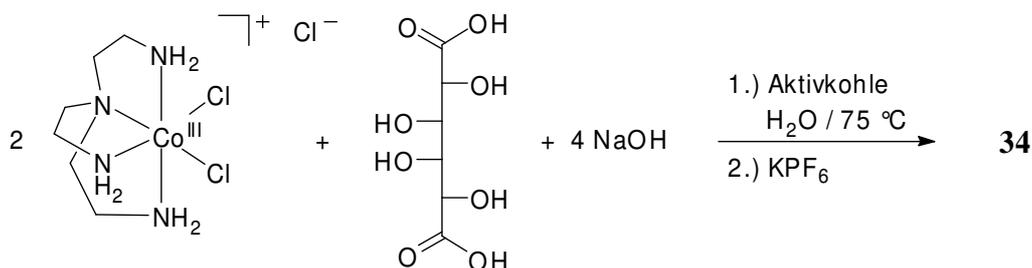
Durchführung:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.095 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$ (0.095 g, 0.4 mmol), Galactarsäure (0.042 g, 0.2 mmol), NaOH (0.096 g, 2.4 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Überschichten mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch (2:1) und Aufbewahrung im Kühlschrank ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) entstehen nach 1 Woche viele Kristalle von **33** in Form von dunkelroten Blöcken.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 190.9$ (C1/C6), 83.4 (C2/C5), 76.4 (C3/C4), 51.1–48.4 (tacn-Bereich)

5.5.34 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal1,6A}_2\text{1,2,5,6H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**34**)



Reagenzien: $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Galactarsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle, Kaliumhexafluoridophosphat.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.779 g, 2.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Galactarsäure (0.263 g, 1.25 mmol), NaOH (0.200 g, 5.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert. Nach Eindiffusion einer 0.1 M KPF_6 -Lösung und Aufbewahrung im Kühlschrank (4 °C) entstehen nach 2 Tagen viele Kristalle von **34** in Form von dunkelroten Plättchen.

Analytik:

- NMR-Spektroskopie (in ppm):
 ^{13}C -NMR (100.5 MHz, DMSO): $\delta = 186.5$ (C1/C6), 77.3 (C2/C5), 72.0 (C3/C4), 60.0–57.5/42.8–41.9 (tren-Bereich)
- Elementaranalyse (in %):

	C	H	N
berechnet:	21.31	5.37	11.05
gefunden:	21.16	5.27	10.68
- Massenspektrometrie:
(FAB⁺): $m/z = 616.3$ $[\text{M}]^+$

5.6 Herstellung und Charakterisierung der Komplexverbindungen in Lösung

5.6.1 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Propandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 1,2-Propandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.428 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,2-Propandiol (0.114 g, 1.5 mmol, 0.110 mL), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 74.5$ (C2a/b), 73.6 (C1b), 73.1 (C1a), 44.4–43.1 (en-Bereich), 17.3 (C3a), 17.1 (C3b)

Freies 1,2-Propandiol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 67.6$ (C2), 66.4 (C1), 17.8 (C3)

5.6.2 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Pentandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 1,2-Pentandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,2-Pentandiol (0.042 g, 0.4 mmol, 0.043 mL), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 78.4$ (C2a), 77.1 (C2b), 72.6 (C1a), 71.8 (C1b), 43.9–42.3 (en-Bereich), 35.3 (C3a/b), 18.9 (C4a/b), 13.1 (C5a/b)

Freies 1,2-Pentandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 70.9$ (C2), 64.8 (C1), 33.7 (C3), 17.3 (C4), 12.5 (C5)

5.6.3 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.999 g, 3.5 mmol) wird in 7.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *trans*-1,2-Cyclohexandiol (0.407 g, 3.5 mmol), NaOH (0.280 g, 7.0 mmol) und 0.7 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 82.3$ (C1), 81.3 (C2), 43.9–42.6 (en-Bereich), 33.2/32.6 (C3/C6), 23.4/23.3 (C4/C5)

Freies trans-1,2-Cyclohexandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 74.1$ (C1/C2), 31.8 (C3/C6), 22.9 (C4/C5)

5.6.4 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit *cis*-1,2-Cyclooctandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *cis*-1,2-Cyclooctandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *cis*-1,2-Cyclooctandiol (0.058 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 80.7$ (C1), 79.2 (C2), 43.9–42.8 (en-Bereich), 32.6/30.4 (C3/C8), 27.1/24.4 (C4/C7), 24.2/23.8 (C5/C6)

Freies cis-1,2-Cyclooctandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 72.1$ (C1/C2), 28.9 (C3/C8), 25.3 (C4/C7), 22.1 (C5/C6)

5.6.5 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Brenzcatechin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Brenzcatechin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.428 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Brenzcatechin (0.165 g, 1.5 mmol), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die braun-schwarze Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 158.2 (C1/C2), 116.7 (C4/C5), 114.9 (C3/C6), 45.5–42.9 (en-Bereich)

5.6.6 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit 2,3-Naphthalindiol

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, 2,3-Naphthalindiol, Natriumhydroxid, Wasser, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL einer Wasser/Methanol-Mischung (1:1) gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 2,3-Naphthalindiol (0.064 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rot-braune Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O/MeOH): δ = 161.9 (C2/C3), 129.5 (C9/C10), 125.1 (C5/C8), 122.1 (C6/C7), 109.4 (C1/C4), 45.8–44.1 (en-Bereich)

5.6.7 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit (*R*)-Adrenalin

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, (*R*)-Adrenalin, Natriumhydroxid, Wasser, verdünnte Salzsäure, Aktivkohle.

Durchführung:

(*R*)-Adrenalin (0.073 g, 0.4 mmol) wird in einer Mischung aus 3.7 mL Wasser und 0.3 mL 2 M Salzsäure gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren NaOH (0.032 g, 0.8 mmol), [Co(en)₂Cl₂]Cl (0.114 g, 0.4 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rotbraune Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 158.8/158.6 (C1/C2), 127.6 (C4), 114.5 (C5), 114.3 (C3), 112.2 (C6), 68.4 (C7), 54.2 (C8), 44.6–42.7 (en-Bereich), 32.6 (C9)

5.6.8 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Glycerin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Glycerin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.428 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycerin (0.138 g, 1.5 mmol, 0.108 mL), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 79.4$ (C2a), 78.2 (C2b), 71.1 (C1a), 70.4 (C1b), 63.4 (C3a/b), 45.0–43.7 (en-Bereich)

Freies Glycerin:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 72.4$ (C2), 63.0 (C1/C3)

5.6.9 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Methyl- β -D-ribofuranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1.142 g, 4.0 mmol) wird in 8.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- β -D-ribofuranosid (0.657 g, 4.0 mmol), NaOH (0.320 g, 8.0 mmol) und 0.8 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 111.0$ (C1b), 109.0 (C1a), 88.5 (C2b), 88.2 (C2a), 86.2 (C3b), 85.9 (C3a), 82.4 (C4b), 81.6 (C4a), 63.9 (C5a), 63.0 (C5b), 54.5 (C6b), 53.9 (C6a), 44.0–42.9 (en-Bereich)

5.6.10 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-glucopyranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Methyl- β -D-glucopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.857 g, 3.0 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl-β-D-glucofuranosid · 0.5 H₂O (0.610 g, 3.0 mmol), NaOH (0.240 g, 6.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (vier Isomere mit unterschiedlicher Intensität):

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 104.6/104.4 (4 × C1), 84.6/83.5/81.5/80.4/79.0/78.0/77.7/77.4/77.2/76.9/74.6/71.8/71.3 (je 4 × C2/C3/C4/C5), 62.1 (4 × C6), 57.8/57.2 (4 × C7), 45.7–43.5 (en-Bereich)

Freies Methyl-β-D-glucofuranosid:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 103.5 (C1), 76.2 (C3/C5), 73.4 (C2), 70.0 (C4), 61.1 (C6), 57.6 (C7)

5.6.11 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit Methyl-α-D-galactopyranosid

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, Methyl-α-D-galactopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.428 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl-α-D-galactopyranosid (0.291 g, 1.5 mmol), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 99.6 (C1b), 99.3 (C1a), 76.3/75.2/74.7/73.6/70.9/70.7 (je C2/C3/C4 a/b), 70.0 (C5a/b), 60.7 (C6a/b), 54.4 (C7a/b), 44.2–42.8 (en-Bereich)

Freies Methyl-α-D-galactopyranosid:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 98.8 (C1), 70.1 (C5), 69.0 (C3), 68.8 (C4), 67.7 (C2), 60.7 (C6), 54.4 (C7)

5.6.12 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit Methyl-α-L-rhamnopyranosid

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, Methyl-α-L-rhamnopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.571 g, 2.0 mmol) wird in 2.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- α -L-rhamnopyranosid (0.356 g, 2.0 mmol), NaOH (0.160 g, 4.0 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (vier Isomere mit unterschiedlicher Intensität):

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 101.0/100.5 (4 \times C1), 79.5/78.7/78.4/77.7/77.6/77.4/75.5/75.4/71.5/71.2/71.0/67.2/66.8 (je 4 \times C2/C3/C4/C5), 54.5 (4 \times C7), 44.5–42.9 (en-Bereich), 17.2/16.6 (4 \times C6)

Freies Methyl- α -L-rhamnopyranosid:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 100.7 (C1), 71.8 (C4), 70.1 (C2), 69.8 (C3), 68.1 (C5), 54.4 (C7), 17.0 (C6)

5.6.13 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit Ethanolamin

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, Ethanolamin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Ethanolamin (0.024 g, 0.4 mmol, 0.024 mL), NaOH (0.016 g, 0.4 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 64.9 (C1), 46.8 (C2), 43.9–42.2 (en-Bereich)

Freies Ethanolamin:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 62.4 (C1), 41.8 (C2)

5.6.14 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren 2-Amino-2-methyl-1-propanol (0.036 g, 0.4 mmol, 0.038 mL), NaOH (0.016 g, 0.4 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 75.7 (C1), 59.5 (C2), 44.1–42.8 (en-Bereich), 24.5 (C3/C4)

Freies 2-Amino-2-methyl-1-propanol:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 70.5 (C1), 49.2 (C2), 24.3 (C3/C4)

5.6.15 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit Glycolsäure

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, Glycolsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (1.142 g, 4.0 mmol) wird in 8.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycolsäure (0.304 g, 4.0 mmol), NaOH (0.320 g, 8.0 mmol) und 0.8 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 191.4 (C1), 66.9 (C2), 44.8–43.1 (en-Bereich)

Freie Glycolsäure:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): δ = 177.6 (C1), 59.7 (C2)

5.6.16 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit D-Mandelsäure

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, D-Mandelsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.428 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Mandelsäure (0.228 g, 1.5 mmol), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (zwei Isomere a und b mit gleicher Intensität):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 190.8/190.3$ (C1a/b), 142.4/142.3 (C3a/b), 129.1–127.3 (je C4/C5/C6/C7/C8 a/b), 80.4/79.6 (C2a/b), 45.2–43.9 (en-Bereich)

Freie D-Mandelsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 179.3$ (C1), 141.2 (C3), 129.1–127.3 (C4/C5/C6/C7/C8), 75.1 (C2)

5.6.17 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit α -Hydroxy-cyclobutancarbonsäure

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, α -Hydroxy-cyclobutancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclobutancarbonsäure (0.046 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 193.2$ (C1), 79.3 (C2), 44.1–42.7 (en-Bereich), 37.5/37.2 (C3/C5), 11.2 (C4)

5.6.18 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure (0.052 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):*Komplexsignale:*

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 195.3$ (C1), 86.1 (C2), 44.0–43.3 (en-Bereich), 42.9/42.5 (C3/C6), 24.9/24.6 (C4/C5)

Freie α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 183.3$ (C1), 83.3 (C2), 38.4 (C3/C6), 23.8 (C4/C5)

5.6.19 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure (0.058 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):*Komplexsignale:*

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 194.7$ (C1), 77.8 (C2), 43.9–42.1 (en-Bereich), 37.8/36.7 (C3/C7), 24.0 (C5), 20.0/19.9 (C4/C6)

Freie α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 183.4$ (C1), 75.0 (C2), 33.4 (C3/C7), 24.0 (C5), 20.3 (C4/C6)

5.6.20 Umsetzung von [Co(en)₂Cl₂]Cl mit Galactarsäure

Reagenzien: [Co(en)₂Cl₂]Cl, Galactarsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(en)₂Cl₂]Cl (0.114 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Galactarsäure (0.042 g, 0.2 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 190.9$ (C1/C6), 77.1 (C2/C5), 71.3 (C3/C4), 44.7–42.5 (en-Bereich)

5.6.21 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Ethylenglycol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Ethylenglycol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Ethylenglycol (0.031 g, 0.5 mmol, 0.028 mL), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.6$ –122.0 (bpy-Bereich), 68.2 (C1/C2)

Freies Ethylenglycol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 62.3$ (C1/C2)

5.6.22 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Propandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 1,2-Propandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,2-Propandiol (0.038 g, 0.5 mmol, 0.037 mL), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.7$ –122.1 (bpy-Bereich), 74.6 (C2), 74.5 (C1), 17.4 (C3)

Freies 1,2-Propandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 67.7$ (C2), 66.4 (C1), 17.8 (C3)

5.6.23 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 1,2-Pentandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 1,2-Pentandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,2-Pentandiol (0.052 g, 0.5 mmol, 0.054 mL), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.6\text{--}121.9$ (bpy-Bereich), 78.9 (C2), 73.1 (C1), 36.7 (C3), 19.5 (C4), 13.4 (C5)

Freies 1,2-Pentandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 71.3$ (C2), 65.2 (C1), 34.1 (C3), 17.7 (C4), 12.9 (C5)

5.6.24 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit *trans*-1,2-Cycloheptandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *trans*-1,2-Cycloheptandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *trans*-1,2-Cycloheptandiol (0.065 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 157.5\text{--}124.1$ (bpy-Bereich), 85.1 (C1/C2), 34.1 (C3/C7), 26.5 (C5), 22.6 (C4/C6)

Freies trans-1,2-Cycloheptandiol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 78.2$ (C1/C2), 32.5 (C3/C7), 27.2 (C5), 22.3 (C4/C6)

5.6.25 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit *cis*-1,2-Cyclooctandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *cis*-1,2-Cyclooctandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren *cis*-1,2-Cyclooctandiol (0.058 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.6\text{--}122.8$ (bpy-Bereich), 82.0 (C1), 81.2 (C2), 34.6/29.9 (C3/C8), 28.9/24.5 (C4/C7), 24.4/24.0 (C5/C6)

Freies cis-1,2-Cyclooctandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 72.3$ (C1/C2), 29.2 (C3/C8), 25.6 (C4/C7), 22.4 (C5/C6)

5.6.26 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Anhydroerythrit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Anhydroerythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Anhydroerythrit (0.052 g, 0.5 mmol, 0.041 mL), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.2\text{--}122.8$ (bpy-Bereich), 83.6 (C2), 82.7 (C3), 73.4/73.3 (C1/C4)

Freies Anhydroerythrit:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 70.7$ (C1/C4), 70.2 (C2/C3)

5.6.27 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Pentaerythrit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Pentaerythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Pentaerythrit (0.068 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.4\text{--}123.1$ (bpy-Bereich), 63.3 (C2/C3), 61.2 (C4/C5), 46.2 (C1)

Freies Pentaerythrit:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 60.5$ (C2/C3/C4/C5), 44.7 (C1)

5.6.28 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Erythrit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Erythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Erythrit (0.061 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 157.0\text{--}122.8$ (bpy-Bereich), 83.9 (CH b), 79.1 (CH a), 78.5 (CH b), 73.2 (CH a), 67.9 (CH₂ a), 64.3 (CH₂ b), 63.4 (CH₂ b), 63.3 (CH₂ a)

Freies Erythrit:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 71.7$ (C2/C3), 62.2 (C1/C4)

5.6.29 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Sorbit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, D-Sorbit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Sorbit (0.091 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 157.2–124.0 (bpy-Bereich), 79.3 (CH), 79.0 (CH), 74.2 (CH), 71.3 (CH), 62.5 (CH₂), 60.4 (CH₂)

Freies D-Sorbit:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 73.5 (C2), 71.8 (C4), 71.7 (C5), 70.3 (C3), 63.5 (C6), 63.1 (C1)

5.6.30 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit scyllo-Inosit

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, scyllo-Inosit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren scyllo-Inosit (0.090 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 156.4–122.9 (bpy-Bereich), 80.9 (C1/C2), 74.8 (C3/C6), 73.3 (C4/C5)

Freies scyllo-Inosit:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 72.9 (C1/C2/C3/C4/C5/C6)

5.6.31 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit D-Lyxose

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, D-Lyxose, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Lyxose (0.060 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer (β -Pyranose):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.8\text{--}122.0$ (bpy-Bereich), 106.0 (C1), 81.7 (C2), 72.1 (C3), 67.1 (C4), 63.5 (C5)

5.6.32 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit D-Mannose

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, D-Mannose, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Mannose (0.072 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer (β -Pyranose):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.7\text{--}123.2$ (bpy-Bereich), 105.2 (C1), 81.7 (C2), 74.9 (C5), 72.1 (C3), 68.1 (C4), 61.2 (C6)

5.6.33 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Methyl- β -D-ribofuranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- β -D-ribofuranosid (0.066 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.2\text{--}121.3$ (bpy-Bereich), 112.4 (C1b), 107.6 (C1a), 88.2 (C2b), 87.8 (C3b), 87.4 (C2a), 86.7 (C3a), 84.2 (C4b), 82.7 (C4a), 64.0 (C5a), 62.0 (C5b), 54.9 (C6b), 53.5 (C6a)

^{59}Co -NMR (94.9 MHz, H_2O): $\delta = 8264$

Freies Methyl- β -D-ribofuranosid:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 107.9$ (C1), 83.3 (C4), 74.1 (C2), 70.5 (C3), 62.5 (C5), 54.2 (C6)

5.6.34 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Methyl- β -D-xylopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- β -D-xylopyranosid (0.066 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.4\text{--}121.3$ (bpy-Bereich), 104.2 (C1a/b), 83.7 (C3b), 83.3 (C3a), 79.8 (C2a), 77.0 (C4b), 74.1 (C2b), 70.7 (C4a), 65.6 (C5a), 65.2 (C5b), 56.7 (C6b), 55.6 (C6a)

^{59}Co -NMR (94.9 MHz, H_2O): $\delta = 8178$

Freies Methyl- β -D-xylopyranosid:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 103.4$ (C1), 75.7 (C3), 72.5 (C2), 68.8 (C4), 62.5 (C5), 56.3 (C6)

5.6.35 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-glucopyranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Methyl- α -D-glucopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- α -D-glucopyranosid (0.078 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 156.3\text{--}121.4$ (bpy-Bereich), 99.0 (C1a), 98.8 (C1b), 79.9/79.0/78.9/77.5/74.0/73.2/72.3/71.4 (je C2/C3/C4/C5 a/b), 60.5 (C6b), 59.5 (C6a), 54.7 (C7a/b)

Freies Methyl- α -D-glucopyranosid:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 98.6$ (C1), 72.7 (C3), 71.0 (C5), 70.7 (C2), 69.1 (C4), 60.0 (C6), 54.2 (C7)

5.6.36 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-mannopyranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Methyl- α -D-mannopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- α -D-mannopyranosid (0.097 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 156.3\text{--}121.4$ (bpy-Bereich), 100.9 (C1a), 99.4 (C1b), 79.2/78.9/78.6/75.9/72.6/70.9/70.2/68.8 (je C2/C3/C4/C5 a/b), 61.0 (C6a/b), 54.0 (C7a), 53.7 (C7b)

Freies Methyl- α -D-mannopyranosid:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 100.1$ (C1), 71.8 (C5), 69.9 (C3), 69.3 (C2), 66.1 (C4), 60.3 (C6), 54.0 (C7)

5.6.37 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Adenosin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Adenosin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.321 g, 0.6 mmol) wird in 3.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Adenosin (0.160 g, 0.6 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O^{Ref}): δ = 157.8–124.2 (bpy-Bereich und je C2/C4/C6/C8 a/b), 119.6 (C5a), 118.5 (C5b), 92.5/89.4/89.3/88.8/88.3/86.6/85.4/82.6 (je C1'/C2'/C3'/C4' a/b), 63.1 (C5'a), 62.3 (C5'b)

5.6.38 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit Guanosin

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, Guanosin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.321 g, 0.6 mmol) wird in 3.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Guanosin (0.170 g, 0.6 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O^{Ref}): δ = 157.8–124.2 (bpy-Bereich und je C2/C4/C5/C6/C8 a/b), 89.1/88.3/88.1/85.8/85.5/82.9 (je C1'/C2'/C3'/C4' a/b), 62.9 (C5'a), 62.7 (C5'b)

5.6.39 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit Cytidin

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, Cytidin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.321 g, 0.6 mmol) wird in 3.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Cytidin (0.146 g, 0.6 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 166.5$ (C4b), 166.2 (C4a), 158.4–124.2 (bpy-Bereich und je C2/C6 a/b), 97.2 (C5a), 96.5 (C5b), 92.8/90.4/89.8/87.5/87.3/86.7/85.1/82.1 (je C1'/C2'/C3'/C4' a/b), 62.9 (C5'a), 62.2 (C5'b)

Freies Cytidin:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 166.6$ (C4), 157.9 (C2), 142.0 (C6), 96.7 (C5), 90.6 (C1'), 84.3 (C4'), 74.4 (C2'), 69.9 (C3'), 61.3 (C5')

5.6.40 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 5-Methyluridin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 5-Methyluridin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.321 g, 0.6 mmol) wird in 3.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren 5-Methyluridin (0.155 g, 0.6 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 167.3$ (C4b), 167.0 (C4a), 158.0–124.2 (bpy-Bereich und je C2/C6 a/b), 112.5 (C5b), 111.7 (C5a), 92.2/89.9/89.5/87.7/87.2/86.4/85.0/82.1 (je C1'/C2'/C3'/C4' a/b), 62.8 (C5'a), 61.9 (C5'b), 12.4 (C7a/b)

Freies 5-Methyluridin:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 167.0$ (C4), 151.7 (C2), 137.9 (C6), 112.1 (C5), 89.9 (C1'), 84.7 (C4'), 73.9 (C2'), 70.0 (C3'), 61.3 (C5'), 12.4 (C7)

5.6.41 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Adenosin-5'-monophosphat

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Adenosin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.321 g, 0.6 mmol) wird in 3.0 mL Wasser suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren Adenosin-5'-monophosphat-Dinatriumsalz (0.235 g, 0.6 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 158.0\text{--}124.0$ (bpy-Bereich und je C2/C4/C6/C8 a/b), 118.7 (C5b), 118.6 (C5a), 89.9/89.4/87.7/87.4/87.3/85.5/82.1 (je C1'/C2'/C3'/C4' a/b), 65.1 (C5'a), 64.1 (C5'b)

5.6.42 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (0.096 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelorange Lösung wird 2 h bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 158.1\text{--}122.5$ (bpy-Bereich), 70.3 (C1), 67.4 (C3), 62.7 (C2), 61.5 (C4)

Freies 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 64.2$ (C1/C3/C4), 57.7 (C2)

5.6.43 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Phenylalaninol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Phenylalaninol, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Phenylalaninol (0.120 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 158.4\text{--}122.3$ (bpy-Bereich und je C4/C5/C6/C7/C8/C9 a/b), 72.0 (C1b), 71.4 (C1a), 62.8 (C2b), 62.0 (C2a), 39.2 (C3b), 38.8 (C3a)

Freies L-Phenylalaninol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 65.6$ (C1), 55.0 (C2), 38.4 (C3)

5.6.44 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Prolinol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Prolinol, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Prolinol (0.081 g, 0.8 mmol, 0.08 mL), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 158.1\text{--}123.7$ (bpy-Bereich), 71.2 (C1b), 70.7 (C1a), 67.8 (C2a), 66.2 (C2b), 46.7 (C3a), 46.3 (C3b), 27.4 (C5b), 26.0 (C5a/C4b), 25.9 (C4a)

5.6.45 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Alanin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Alanin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Alanin (0.071 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 187.5$ (C1b), 186.8 (C1a), 157.8–122.4 (bpy-Bereich), 54.3 (C2b), 54.1 (C2a), 18.9 (C3b), 18.6 (C3a)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 391.1$ [M⁺]

5.6.46 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit L-Arginin

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, L-Arginin-Hydrochlorid, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Arginin · HCl (0.169 g, 0.8 mmol), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 185.9$ (C1), 158.6–122.9 (bpy-Bereich und C6), 57.9 (C2), 41.5 (C5), 30.6 (C3), 25.5 (C4)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 561.3$ [M⁺]

5.6.47 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit L-Glutamin

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, L-Glutamin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Glutamin (0.117 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.1$ (C1b), 185.6 (C1a), 177.9 (C5b), 177.6 (C5a), 158.7–122.4 (bpy-Bereich), 58.1 (C2b), 57.8 (C2a), 32.2 (C3b), 31.8 (C3a), 29.9 (C4b), 29.0 (C4a)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 505.3$ [M⁺]

5.6.48 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Isoleucin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Isoleucin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Isoleucin (0.106 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 185.9$ (C1a/b), 158.7–122.4 (bpy-Bereich), 63.7 (C2b), 63.4 (C2a), 38.4 (C3a/b), 24.4 (C6b), 24.2 (C6a), 15.3 (C4b), 14.9 (C4a), 12.1 (C5b), 11.9 (C5a)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 475.4$ [M^+]

5.6.49 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Leucin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Leucin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Leucin (0.106 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 187.4$ (C1b), 186.8 (C1a), 158.1–122.4 (bpy-Bereich), 56.7 (C2b), 56.5 (C2a), 43.4 (C3a), 43.3 (C3b), 24.8 (C4b), 24.6 (C4a), 23.2 (C5a/b), 20.7 (C6a/b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 475.4$ [M^+]

5.6.50 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Lysin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Lysin-Hydrochlorid, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Lysin \cdot HCl (0.146 g, 0.8 mmol), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.6$ (C1b), 186.1 (C1a), 158.1–122.4 (bpy-Bereich), 58.2 (C2b), 58.1 (C2a), 40.2 (C6b), 40.1 (C6a), 33.0 (C5a), 32.9 (C5b), 27.8 (C3a/b), 22.9 (C4a/b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 505.4$ [M^+]

5.6.51 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Methionin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Methionin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Methionin (0.119 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.2$ (C1b), 185.7 (C1a), 158.2–122.4 (bpy-Bereich), 57.2 (C2b), 57.1 (C2a), 32.9 (C3b), 32.7 (C3a), 30.4 (C4b), 30.2 (C4a), 14.4 (C5a/b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 511.2$ [M^+]

5.6.52 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Phenylalanin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Phenylalanin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Phenylalanin (0.132 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 185.2$ (C1), 157.5–122.4 (bpy-Bereich und C4/C5/C6/C7/C8/C9), 59.4 (C2), 38.6 (C3)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 543.4$ [M^+]

5.6.53 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Prolin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Prolin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Prolin (0.092 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.3$ (C1b), 186.0 (C1a), 158.3–122.4 (bpy-Bereich), 66.0 (C2a), 65.7 (C2b), 48.8 (C3a/b), 30.6 (C4a), 29.8 (C4b), 26.6 (C5a), 26.0 (C5b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 443.3$ [M^+]

5.6.54 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Serin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Serin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Serin (0.084 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): δ = 185.1 (C1), 158.0–122.4 (bpy-Bereich), 62.4 (C3), 60.4 (C2)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): *m/z* = 423.3 [M⁺]

5.6.55 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit L-Threonin

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, L-Threonin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Threonin (0.095 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): δ = 185.6 (C1), 158.2–122.4 (bpy-Bereich), 67.6 (C3), 63.9 (C2), 19.6 (C4)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): *m/z* = 451.2 [M⁺]

5.6.56 Umsetzung von [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl mit L-Tryptophan

Reagenzien: [Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O, L-Tryptophan, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(bpy)₂(NO₂)₂]Cl · 2 H₂O (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Tryptophan (0.163 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 185.9$ (C1), 156.4–122.4 (bpy-Bereich und C5/C6/C10/C11), 119.9 (C9), 118.7 (C8), 112.6 (C7), 108.1 (C4), 58.8 (C2), 28.5 (C3)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 621.2$ [M^+]

5.6.57 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Tyrosin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Tyrosin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Tyrosin (0.145 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die orangerote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 185.4$ (C1), 157.3–122.4 (bpy-Bereich und C4/C5/C7/C9), 116.4 (C6/C8), 59.4 (C2), 37.6 (C3)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 575.2$ [M^+]

5.6.58 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit L-Valin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Valin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Valin (0.094 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.1$ (C1a), 185.8 (C1b), 158.7–122.4 (bpy-Bereich), 63.9 (C2b), 63.7 (C2a), 31.2 (C3a/b), 18.8 (C4b), 18.4 (C4a), 16.3 (C5b), 15.9 (C5a)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 447.3$ [M^+]

5.6.59 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Glycolsäure

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Glycolsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.267 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycolsäure (0.038 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 191.7$ (C1), 157.4–125.0 (bpy-Bereich), 67.6 (C2)

Freie Glycolsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 180.2$ (C1), 59.3 (C2)

5.6.60 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ mit Dimethylglycolsäure

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Dimethylglycolsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.214 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Dimethylglycolsäure (0.042 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 191.1$ (C1), 156.4–121.5 (bpy-Bereich), 76.6 (C2), 29.1/27.4 (C3/C4)

Freie Dimethylglycolsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 183.3$ (C1), 73.1 (C2), 26.1 (C3/C4)

5.6.61 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Ethylenglycol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Ethylenglycol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Ethylenglycol (0.024 g, 0.4 mmol, 0.022 mL), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 152.0$ – 126.2 (phen-Bereich), 68.9 (C1/C2)

Freies Ethylenglycol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 62.7$ (C1/C2)

5.6.62 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit 1,2-Propandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 1,2-Propandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,2-Propandiol (0.030 g, 0.4 mmol, 0.029 mL), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 152.1$ – 125.9 (phen-Bereich), 75.1 (C2), 75.0 (C1), 18.1 (C3)

Freies 1,2-Propandiol:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 68.0$ (C2), 66.7 (C1), 17.7 (C3)

5.6.63 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit 1,2-Pentandiol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 1,2-Pentandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren 1,2-Pentandiol (0.042 g, 0.4 mmol, 0.043 mL), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 151.8\text{--}125.6$ (phen-Bereich), 79.5 (C2), 73.6 (C1), 37.0 (C3), 19.9 (C4), 13.8 (C5)

Freies 1,2-Pentandiol:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 71.6$ (C2), 65.5 (C1), 34.5 (C3), 18.1 (C4), 13.3 (C5)

5.6.64 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Glycerin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Glycerin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycerin (0.037 g, 0.4 mmol, 0.029 mL), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 151.7\text{--}125.7$ (phen-Bereich), 79.6 (C2), 70.9 (C1), 62.1 (C3)

Freies Glycerin:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 72.0$ (C2), 62.5 (C1/C3)

5.6.65 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Pentaerythrit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Pentaerythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Pentaerythrit (0.054 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 151.6\text{--}125.9$ (phen-Bereich), 64.0 (C2/C3), 61.9 (C4/C5), 47.3 (C1)

Freies Pentaerythrit:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 61.2$ (C2/C3/C4/C5), 45.4 (C1)

5.6.66 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Erythrit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Erythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Erythrit (0.049 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 151.8\text{--}125.4$ (phen-Bereich), 79.3 (CH), 73.3 (CH), 68.3 (CH₂), 63.4 (CH₂)

Freies Erythrit:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 71.8$ (C2/C3), 62.3 (C1/C4)

5.6.67 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit D-Sorbit

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, D-Sorbit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Sorbit (0.091 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 152.3\text{--}126.0$ (phen-Bereich), 79.3 (CH), 78.7 (CH), 73.7 (CH), 70.9 (CH), 62.3 (CH_2), 60.4 (CH_2)

Freies D-Sorbit:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 73.5$ (C2), 71.8 (C4), 71.7 (C5), 70.3 (C3), 63.5 (C6), 63.1 (C1)

5.6.68 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit D-Saccharose

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, D-Saccharose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 2.0 mL D_2O suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren D-Saccharose (0.137 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^1H -NMR (399.8 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta =$ phen-Bereich: 10.04–10.02 (m)/9.82–9.81 (m)/8.98–8.94 (m)/8.55–8.50 (m)/8.41–8.37 (m)/8.31–8.23 (m)/8.17–8.15 (m)/8.06–8.02 (m)/7.55–7.46 (m)/7.36–7.35 (m), 5.41 (d, 1H, $^3J_{\text{H}1',\text{H}2'} = 3.30$ Hz, H1'), 4.29–4.27 (m, 1H, H4), 4.19–4.15 (m, 1H, H3), 3.97–3.92 (m, 1H, H4'), 3.90–3.85 (m, 1H, H2), 3.82–3.66 (m, 4H, H1/H6/H6'/H3'), 3.59–3.56 (m, 1H, H5'), 3.25 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}2',\text{H}1'} = 3.57$ Hz, $^3J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 10.17$ Hz, H2')

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 153.7\text{--}126.8$ (phen-Bereich), 104.0 (C5), 92.5 (C1'), 81.8 (C2), 80.2 (C3'), 80.0 (C2'), 79.9 (C4), 75.0 (C3), 74.7 (C5'), 72.1 (C4'), 63.2 (C1), 62.9 (C6), 60.3 (C6')

Freie D-Saccharose:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 104.3$ (C5), 92.8 (C1'), 82.0 (C2), 77.2 (C4), 74.5 (C3), 73.2 (C3'), 73.0 (C5'), 71.7 (C2'), 69.9 (C4'), 62.9 (C1), 62.0 (C6), 60.8 (C6')

5.6.69 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Methyl- β -D-ribofuranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.488 g, 0.8 mmol) wird in 4.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- β -D-ribofuranosid (0.131 g, 0.8 mmol), NaOH (0.064 g, 1.6 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 152.4\text{--}126.7$ (phen-Bereich), 113.9 (C1b), 109.0 (C1a), 89.9 (C2b), 89.1 (C2a/C3b), 88.3 (C3a), 85.8 (C4b), 84.6 (C4a), 65.3 (C5a), 63.2 (C5b), 55.6 (C6b), 54.8 (C6a)

Freies Methyl- β -D-ribofuranosid:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, $\text{H}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 108.4$ (C1), 83.5 (C4), 74.6 (C2), 71.2 (C3), 63.3 (C5), 56.1 (C6)

5.6.70 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit Ethanolamin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Ethanolamin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren Ethanolamin (0.024 g, 0.4 mmol, 0.024 mL), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, MeOH): $\delta = 152.9\text{--}126.0$ (phen-Bereich), 66.9 (C1), 47.8 (C2)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 359.3$ [M^+]

5.6.71 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Phenylalaninol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Phenylalaninol, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Phenylalaninol (0.060 g, 0.4 mmol), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, MeOH): $\delta = 152.9\text{--}125.9$ (phen-Bereich und je C4/C5/C6/C7/C8/C9 a/b), 72.6 (C1b), 71.7 (C1a), 62.4 (C2b), 62.0 (C2a), 38.8 (C3a), 38.4 (C3b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 539.2$ [M^+]

5.6.72 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Prolinol

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Prolinol, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Prolinol (0.041 g, 0.4 mmol, 0.04 mL), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 154.4\text{--}126.1$ (phen-Bereich), 71.4 (C1a/b), 68.2 (C2b), 66.5 (C2a), 46.7 (C3b), 46.6 (C3a), 27.4 (C5a), 26.1 (C5b/C4a), 25.8 (C4b)

5.6.73 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Alanin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Alanin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Alanin (0.072 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, MeOH): $\delta = 187.9$ (C1b), 186.9 (C1a), 152.6–124.3 (phen-Bereich), 54.3 (C2b), 54.2 (C2a), 19.0 (C3b), 18.6 (C3a)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 415.2$ [M^+]

5.6.74 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Arginin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Arginin-Hydrochlorid, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Arginin · HCl (0.169 g, 0.8 mmol), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.2$ (C1), 158.1 (C6), 152.5–124.2 (phen-Bereich), 58.1 (C2), 41.5 (C5), 30.7 (C3), 25.5 (C4)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 586.3$ [$\text{M}^+ + \text{H}$]

5.6.75 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit L-Glutamin

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, L-Glutamin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Glutamin (0.117 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): δ = 186.4 (C1a), 185.8 (C1b), 177.8 (C5a), 177.6 (C5b), 152.5–124.3 (phen-Bereich), 58.1 (C2b), 57.9 (C2a), 32.2 (C3b), 31.8 (C3a), 29.1 (C4a/b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 529.3 [M^+ + H]$

5.6.76 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Isoleucin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Isoleucin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Isoleucin (0.106 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (100.5 MHz, MeOH): δ = 186.3 (C1b), 186.2 (C1a), 152.3–124.3 (phen-Bereich), 63.6 (C2a/b), 38.3 (C3a/b), 24.5 (C6b), 24.2 (C6a), 15.4 (C4b), 14.9 (C4a), 12.1 (C5b), 11.9 (C5a)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 499.3 [M^+]$

5.6.77 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Lysin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Lysin-Hydrochlorid, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert.

Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Lysin · HCl (0.146 g, 0.8 mmol), KOMe (0.084 g, 1.2 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): δ = 186.3 (C1b), 186.2 (C1a), 152.6–124.3 (phen-Bereich), 58.3 (C2a), 58.2 (C2b), 40.2 (C6b), 40.1 (C6a), 33.1 (C5a/b), 28.0 (C3a/b), 23.0 (C4a/b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): m/z = 529.4 [M⁺]

5.6.78 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Phenylalanin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Phenylalanin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Phenylalanin (0.132 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (100.5 MHz, MeOH): δ = 185.4 (C1), 152.4–124.3 (phen-Bereich und C4/C5/C6/C7/C8/C9), 59.8 (C2), 38.8 (C3)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): m/z = 567.1 [M⁺]

5.6.79 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Prolin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Prolin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Prolin (0.092 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (100.5 MHz, MeOH): δ = 186.1 (C1b), 186.0 (C1a), 153.5–124.2 (phen-Bereich), 66.1 (C2a), 65.9 (C2b), 48.9 (C3b), 48.8 (C3a), 30.7 (C4a), 29.8 (C4b), 26.6 (C5a), 26.0 (C5b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): m/z = 467.2 [M⁺]

5.6.80 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Serin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Serin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Serin (0.084 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (100.5 MHz, MeOH): δ = 185.2 (C1), 153.1–124.3 (phen-Bereich), 62.4 (C3), 60.5 (C2)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): m/z = 447.3 [M⁺]

5.6.81 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Threonin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Threonin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Threonin (0.095 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): δ = 185.8 (C1), 153.1–124.3 (phen-Bereich), 67.6 (C3), 64.1 (C2), 19.6 (C4)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 475.3$ [M⁺]

5.6.82 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Tryptophan

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Tryptophan, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Tryptophan (0.163 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die hellrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 186.2$ (C1), 151.3–125.0 (phen-Bereich und C5/C6/C11), 122.3 (C10), 119.8 (C9), 118.4 (C8), 112.7 (C7), 108.1 (C4), 59.0 (C2), 28.5 (C3)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 645.4$ [M⁺]

5.6.83 Umsetzung von [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ mit L-Tyrosin

Reagenzien: [Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O, L-Tyrosin, Kaliummethanolat, Methanol, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(phen)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (0.244 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Methanol suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren L-Tyrosin (0.145 g, 0.8 mmol), KOMe (0.056 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 3 h bei 40 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer a und Nebenisomer b:

¹³C-NMR (67.9 MHz, MeOH): $\delta = 185.9$ (C1b), 185.5 (C1a), 157.0–126.7 (phen-Bereich und je C4/C5/C7/C9 a/b), 116.3 (C6a/C8a), 116.1 (C6b/C8b), 59.8 (C2b), 59.6 (C2a), 37.7 (C3a/b)

Massenspektrometrie:

(FAB⁺): $m/z = 599.4$ [M⁺]

5.6.84 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclopentancarbonsäure (0.065 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 196.6$ (C1), 153.8–127.5 (phen-Bereich), 89.0 (C2), 45.5/44.4 (C3/C6), 27.2/26.5 (C4/C5)

5.6.85 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ mit α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure

Reagenzien: $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.305 g, 0.5 mmol) wird in 5.0 mL Wasser suspendiert. Dazu werden nacheinander unter Rühren α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure (0.072 g, 0.5 mmol), NaOH (0.040 g, 1.0 mmol) und 0.5 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 195.5$ (C1), 154.2–127.8 (phen-Bereich), 81.2 (C2), 40.0/38.2 (C3/C7), 26.2/25.9 (C4/C6), 21.8 (C5)

Freie α -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure:

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 185.4$ (C1), 77.1 (C2), 35.7 (C3/C7), 22.6 (C4/C6), 21.8 (C5)

5.6.86 Umsetzung von [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] mit Pentaerythrit

Reagenzien: [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃], Pentaerythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

Pentaerythrit (0.054 g, 0.4 mmol) und NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) werden in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden unter Rühren [Co(*fac*-dien)(NO₂)₃] (0.120 g, 0.4 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Nach ca. 15 min löst sich die entstandene Suspension auf. Die rotbraune Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): $\delta = 64.8/64.7$ (C2/C3/C4), 62.1 (C5), 52.5 (C1), 51.1–49.8/41.8–40.9 (dien-Bereich)

Freies Pentaerythrit:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): $\delta = 60.5$ (C2/C3/C4/C5), 44.6 (C1)

5.6.87 Umsetzung von Co(*tacn*) mit Glycerin

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, Glycerin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.071 g, 0.3 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *tacn* · 3 HCl (0.072 g, 0.3 mmol), Glycerin (0.028 g, 0.3 mmol, 0.022 mL), NaOH (0.072 g, 1.8 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 80.5$ (C2), 69.3 (C1/C3), 50.7–49.1 (*tacn*-Bereich)

Freies Glycerin:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 72.5$ (C2), 63.0 (C1/C3)

5.6.88 Umsetzung von Co(*tacn*) mit Xylit

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, Xylit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.143 g, 0.6 mmol) wird in 6.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.143 g, 0.6 mmol), Xylit (0.091 g, 0.6 mmol), NaOH (0.144 g, 3.6 mmol) und 0.35 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 81.3 (C3b), 81.2 (C2a), 77.7 (C2b/C4b), 76.9 (C3a), 73.6 (C4a), 68.4 (C1a), 64.6 (C1b/C5b), 63.2 (C5a), 50.3–46.6 (tacn-Bereich)

Freies Xylit:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 71.3 (C2/C4), 70.2 (C3), 62.1 (C1/C5)

5.6.89 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Erythrose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, D-Erythrose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.036 g, 0.15 mmol) wird in 1.2 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn (0.019 g, 0.15 mmol), D-Erythrose (0.018 g, 0.15 mmol, 0.300 mL), NaOH (0.018 g, 0.45 mmol) und 0.1 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer (α-Furanose):

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O): δ = 102.4 (C1), 85.4 (C2), 73.2 (C4), 72.3 (C3), 51.0–48.6 (tacn-Bereich)

Weitere schwache Signale (nicht näher zuzuordnen): 179.3, 171.6, 74.1, 73.9, 64.7, 63.4.

5.6.90 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Ribose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Ribose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), D-Ribose (0.030 g, 0.2 mmol), NaOH

(0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 4.48$ (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2}} = 3.30$ Hz, H1), 3.95–3.92 (m, 1H, H4), 3.75–3.73 (m, 1H, H2), 3.55–3.47 (m, 2H, H5/H5'), 3.17 (d, 1H, $^3J_{\text{H3,H2}} = 4.12$ Hz, H3), tacn-Bereich: 3.32–3.27 (m)/3.14–2.93 (m)/2.81–2.60 (m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 103.1$ (C1), 85.6 (C4), 84.9 (C2), 75.1 (C3), 62.8 (C5), 50.9–48.5 (tacn-Bereich)

5.6.91 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Lyxose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan, D-Lyxose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D_2O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn (0.026 g, 0.2 mmol), D-Lyxose (0.030 g, 0.2 mmol), NaOH (0.024 g, 0.6 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer β -Furanose und Nebenisomer β -Pyranose:

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 4.71$ (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2}} = 3.30$ Hz, H1-*p*), 4.42 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2}} = 3.57$ Hz, H1-*f*), 4.25–4.22 (m, 1H, H5-*p*), 3.90–3.89 (m, 1H, H4-*p*), 3.87–3.86 (m, 2H, H5-*f*/H5'-*f*), 3.77–3.75 (m, 1H, H4-*f*), 3.53–3.50 (m, 1H, H2-*f*), 3.47–3.45 (m, 1H, H3-*f*), 3.44–3.39 (m, 2H, H3-*p*/H2-*p*), 3.26–3.23 (m, 1H, H5'-*p*), tacn-Bereich: 3.19–2.94 (m)/2.83–2.59 (m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 103.7$ (C1-*f*), 99.7 (C1-*p*), 86.0 (C4-*f*), 78.9 (C2-*f*), 77.8 (C2-*p*), 75.3 (C3-*f*), 72.3 (C3-*p*), 70.6 (C4-*p*), 63.6 (C5-*f*), 57.4 (C5-*p*), 50.9–48.7 (tacn-Bereich)

5.6.92 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Allose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Allose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), D-Allose (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹H-NMR (399.8 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 4.48 (d, 1H, ³J_{H1,H2} = 3.30 Hz, H1), 3.83–3.81 (m, 1H, H4), 3.75–3.73 (m, 1H, H2), 3.71–3.69 (m, 1H, H6), 3.59–3.56 (m, 1H, H5), 3.54–3.53 (m, 1H, H6'), 3.28 (d, 1H, ³J_{H3,H2} = 4.12 Hz, H3), tacn-Bereich: 3.35–3.29 (m)/3.17–2.92 (m)/2.82–2.60 (m)

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 102.8 (C1), 85.8 (C4), 84.9 (C2), 74.2 (C3), 72.5 (C5), 63.6 (C6), 50.9–48.4 (tacn-Bereich)

5.6.93 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Mannose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Mannose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), D-Mannose (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹H-NMR (399.8 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 4.48 (d, 1H, ³J_{H1,H2} = 3.30 Hz, H1), 4.06–4.02 (m, 1H, H5), 3.84–3.81 (m, 2H, H4/H6), 3.70–3.66 (m, 1H, H6'), 3.58–3.56 (m, 1H, H3), 3.51–3.49 (m, 1H, H2), tacn-Bereich: 3.37–3.30 (m)/3.24–2.98 (m)/2.89–2.68 (m)

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 103.6 (C1), 86.0 (C4), 78.2 (C2), 74.5 (C3), 73.2 (C5), 63.7 (C6), 51.0–48.6 (tacn-Bereich)

5.6.94 Umsetzung von Co(tacn) mit L-Gulose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, L-Gulose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D_2O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$ (0.048 g, 0.2 mmol), L-Gulose (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer α -Furanose und Nebenisomer α -Pyranose:

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 4.47$ (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2}} = 3.30$ Hz, H1-f), 4.39 (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2}} = 3.57$ Hz, H1-p), 4.34–4.31 (m, 1H, H5-p), 4.13–4.10 (m, 1H, H5-f), 3.92–3.91 (m, 1H, H4-p), 3.79–3.77 (m, 1H, H4-f), 3.72–3.62 (m, 4H, H6-f/H6'-f/H6-p/H6'-p), 3.52–3.49 (m, 2H, H2-f/H3-f), 3.47–3.45 (m, 2H, H2-p/H3-p), tacn -Bereich: 3.35–3.26 (m)/3.21–2.94 (m)/2.86–2.61 (m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 103.8$ (C1-f), 100.0 (C1-p), 85.7 (C4-f), 77.8 (C2-p), 77.2 (C2-f), 75.8 (C3-f), 73.5 (C3-p), 73.0 (C5-f), 70.7 (C4-p), 64.7 (C5-p), 63.5 (C6-f), 62.2 (C6-p), 51.0–48.5 (tacn -Bereich)

5.6.95 Umsetzung von $\text{Co}(\text{tacn})$ mit D-Talose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Talose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D_2O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren $\text{tacn} \cdot 3 \text{HCl}$ (0.048 g, 0.2 mmol), D-Talose (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 4.50$ (d, 1H, $^3J_{\text{H1,H2}} = 3.30$ Hz, H1), 3.89–3.88 (m, 1H, H4), 3.77–3.75 (m, 1H, H2), 3.72–3.60 (m, 2H, H5/H6), 3.55–3.50 (m, 1H, H6'), 3.21 (d, 1H, $^3J_{\text{H3,H2}} = 4.12$ Hz, H3), tacn -Bereich: 3.34–3.26 (m)/3.18–2.93 (m)/2.83–2.61 (m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{D}_2\text{O}^{\text{Ref}}$): $\delta = 103.2$ (C1), 85.6 (C4), 85.0 (C2), 76.1 (C3), 72.4 (C5), 63.8 (C6), 51.0–48.4 (tacn -Bereich)

5.6.96 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Psicose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Psicose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), D-Psicose (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 110.4 (C2), 84.0 (C5), 83.6 (C3), 76.3 (C4), 63.0 (C1/C6), 50.9–48.3 (tacn-Bereich)

5.6.97 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Tagatose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Tagatose, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), D-Tagatose (0.036 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Hauptisomer β-Furanose und Nebenisomer β-Pyranose:

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 110.9 (C2-f), 104.1 (C2-p), 85.0 (C5-f), 77.9 (C3-f), 76.9 (C4-f/C3-p), 73.2 (C4-p), 70.9 (C5-p), 66.2 (C1-p), 63.8 (C1-f), 63.1 (C6-f), 59.0 (C6-p), 51.6–47.6 (tacn-Bereich)

5.6.98 Umsetzung von Co(tacn) mit D-Ribose-5-phosphat

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), D-Ribose-5-phosphat-Dinatriumsalz (0.055 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹H-NMR (399.8 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 4.50 (d, 1H, ³J_{H1,H2} = 3.30 Hz, H1), 4.04 (t, 1H, ³J_{H4,H5} = 5.50 Hz, H4), 3.83–3.81 (m, 1H, H2), 3.69–3.60 (m, 2H, H5/H5'), 3.25 (d, 1H, ³J_{H3,H2} = 4.12 Hz, H3), tacn-Bereich: 3.35–3.30 (m)/3.19–2.95 (m)/2.83–2.63 (m)

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 103.1 (C1), 84.7 (C4/C2)*, 75.0 (C3), 65.1 (C5), 50.9–48.5 (tacn-Bereich); * Differenz in H₂O = 0.1 ppm

³¹P-NMR (109.4 MHz, H₂O): δ = 3.5

⁵⁹Co-NMR (94.9 MHz, H₂O): δ = 9056

5.6.99 Umsetzung von Co(tacn) mit Methyl-β-D-ribopyranosid

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7-Triazacyclononan-Trihydrochlorid, Methyl-β-D-ribopyranosid, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid, Aktivkohle.

Durchführung:

CoCl₂ · 6 H₂O (0.048 g, 0.2 mmol) wird in 2.0 mL D₂O gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren tacn · 3 HCl (0.048 g, 0.2 mmol), Methyl-β-D-ribopyranosid (0.033 g, 0.2 mmol), NaOH (0.048 g, 1.2 mmol) und 0.2 g Aktivkohle gegeben. Die pink-rote Lösung wird 2 h bei 50 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert und abzentrifugiert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

¹H-NMR (399.8 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 4.70 (d, 1H, ³J_{H1,H2} = 4.84 Hz, H1), 3.75 (dd, 1H, ³J_{H5,H4} = 1.76 Hz, H5), 3.67–3.64 (m, 1H, H5'), 3.49–3.48 (m, 1H, H3), 3.47–3.45 (m, 3H, OCH₃), 3.33 (d, 1H, ³J_{H4,H5} = 1.76 Hz, H4), 3.22–3.21 (m, 1H, H2), tacn-Bereich: 3.19–2.98 (m)/2.79–2.64 (m)

¹³C-NMR (100.5 MHz, D₂O^{Ref}): δ = 101.8 (C1), 77.7 (C3), 72.1 (C2), 70.8 (C4), 62.4 (C5), 55.6 (C6), 51.0–49.1 (tacn-Bereich)

⁵⁹Co-NMR (94.9 MHz, D₂O): δ = 9126

5.6.100 Umsetzung von [Co(tren)Cl₂]Cl mit Ethylenglycol

Reagenzien: [Co(tren)Cl₂]Cl, Ethylenglycol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(tren)Cl₂]Cl (0.467 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Ethylenglycol (0.093 g, 1.5 mmol, 0.083 mL), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): $\delta = 70.1$ (C1), 68.6 (C2), 64.5–63.3/48.9–45.4 (tren-Bereich)

Freies Ethylenglycol:

¹³C-NMR (67.9 MHz, H₂O): $\delta = 61.4$ (C1/C2)

5.6.101 Umsetzung von [Co(tren)Cl₂]Cl mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol

Reagenzien: [Co(tren)Cl₂]Cl, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(tren)Cl₂]Cl (1.246 g, 4.0 mmol) wird in 8.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *cis*-1,2-Cyclopentandiol (0.408 g, 4.0 mmol), NaOH (0.320 g, 8.0 mmol) und 0.8 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 86.4$ (C1), 84.9 (C2), 64.3–62.6/50.3–46.6 (tren-Bereich), 38.1/37.0 (C3/C5), 25.6 (C4)

Freies cis-1,2-Cyclopentandiol:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): $\delta = 76.8$ (C1/C2), 32.7 (C3/C5), 21.9 (C4)

5.6.102 Umsetzung von [Co(tren)Cl₂]Cl mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol

Reagenzien: [Co(tren)Cl₂]Cl, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(tren)Cl₂]Cl (0.467 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *trans*-1,2-Cyclohexandiol (0.174 g, 1.5 mmol), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 87.0 (C1), 86.1 (C2), 67.4–62.8/51.6–48.2 (tren-Bereich), 38.3/38.1 (C3/C6), 28.8/28.7 (C4/C5)

Freies trans-1,2-Cyclohexandiol:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 79.2 (C1/C2), 37.3 (C3/C6), 28.3 (C4/C5)

5.6.103 Umsetzung von [Co(tren)Cl₂]Cl mit *exo*-1,2-Norbornandiol

Reagenzien: [Co(tren)Cl₂]Cl, *exo*-1,2-Norbornandiol, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(tren)Cl₂]Cl (0.125 g, 0.4 mmol) wird in 4.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren *exo*-1,2-Norbornandiol (0.051 g, 0.4 mmol), NaOH (0.032 g, 0.8 mmol) und 0.4 g Aktivkohle gegeben. Die rotbraune Lösung wird 1 h bei 75 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 86.0 (C1), 84.6 (C2), 61.5–58.9/44.2–43.0 (tren-Bereich), 42.9/42.7 (C3/C6), 31.6 (C7), 22.5 (C4/C5)

Freies exo-1,2-Norbornandiol:

¹³C-NMR (100.5 MHz, H₂O): δ = 74.3 (C1/C2), 42.0 (C3/C6), 30.7 (C7), 23.5 (C4/C5)

5.6.104 Umsetzung von [Co(tren)Cl₂]Cl mit Glycerin

Reagenzien: [Co(tren)Cl₂]Cl, Glycerin, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

[Co(tren)Cl₂]Cl (0.467 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Glycerin (0.138 g, 1.5 mmol, 0.108 mL), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):*Komplexsignale:* ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 82.0$ (C2), 76.6 (C1), 67.3–65.6/51.3–48.1 (tren-Bereich), 64.3 (C3)*Freies Glycerin:* ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 74.9$ (C2), 64.0 (C1/C3)**5.6.105 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-mannopyranosid****Reagenzien:** $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Methyl- α -D-mannopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.**Durchführung:**

$[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.467 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- α -D-mannopyranosid (0.291 g, 1.5 mmol), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):*Komplexsignale (Hauptisomer a und Nebenisomer b):* ^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 103.3$ (C1b), 103.0 (C1a), 81.0/80.4/79.9/79.0/77.4/77.2/74.6/73.4 (je C2/C3/C4/C5 a/b), 64.0–60.2/48.8–45.4 (tren-Bereich), 62.8 (C6a/b), 56.6 (C7a/b)*Freies Methyl- α -D-mannopyranosid:* ^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 102.6$ (C1), 74.3 (C5), 72.4 (C3), 71.8 (C2), 68.6 (C4), 62.8 (C6), 56.6 (C7)**5.6.106 Umsetzung von $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Methyl- α -D-galactopyranosid****Reagenzien:** $[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Methyl- α -D-galactopyranosid, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.**Durchführung:**

$[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.467 g, 1.5 mmol) wird in 3.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren Methyl- α -D-galactopyranosid (0.291 g, 1.5 mmol), NaOH (0.120 g, 3.0 mmol) und 0.3 g Aktivkohle gegeben. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

Komplexsignale (zwei Isomere a und b mit gleicher Intensität):

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 101.1/100.8$ (C1a/b), 77.3/76.4/75.7/74.8/72.3 (je C2/C3/C4 a/b), 71.6 (C5a/b), 63.0–60.7/48.0–44.4 (tren-Bereich), 62.3 (C6a/b), 56.1 (C7a/b)

Freies Methyl- α -D-galactopyranosid:

^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 100.2$ (C1), 71.6 (C5), 70.4 (C3), 70.2 (C4), 69.1 (C2), 62.3 (C6), 56.0 (C7)

5.6.107 Umsetzung von Co(cyclen) mit Anhydroerythrit

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Tetrahydrochlorid, Anhydroerythrit, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.143 g, 0.6 mmol) wird in 6.0 mL Wasser gelöst. Dazu werden nacheinander unter Rühren cyclen \cdot 4 HCl (0.191 g, 0.6 mmol), Anhydroerythrit (0.062 g, 0.6 mmol, 0.049 mL), NaOH (0.144 g, 3.6 mmol) und 0.6 g Aktivkohle gegeben. Die violette Lösung wird 2 h bei 80 °C im Ölbad erhitzt und dabei kräftig an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):

^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 82.0$ (C2), 81.1 (C3), 77.0 (C1), 76.6 (C4), 56.2–46.2 (cyclen-Bereich)

^{59}Co -NMR (94.9 MHz, H_2O): $\delta = 8838$

5.6.108 Umsetzung von Co(cyclen) mit D-Lyxose

Reagenzien: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Tetrahydrochlorid, D-Lyxose, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.

Durchführung:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.095 g, 0.4 mmol) und cyclen \cdot 4 HCl (0.127 g, 0.4 mmol) werden in 2.0 mL Wasser gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung eine Lösung aus D-Lyxose (0.060 g, 0.4 mmol) und NaOH (0.096 g, 2.4 mmol) in 2.0 mL Wasser gegeben. Zuletzt werden 0.4 g Aktivkohle zugegeben. Nach 1 h Rühren im Eisbad wird die violette Lösung 5 Tage bei Raumtemperatur an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):*Hauptisomer (β -Pyranose):* ^{13}C -NMR (67.9 MHz, H_2O): $\delta = 106.3$ (C1), 80.9 (C2), 72.3 (C3), 66.9 (C4), 63.3 (C5), 55.2–45.7 (cyclen-Bereich)**5.6.109 Umsetzung von Co(cyclen) mit D-Mannose****Reagenzien:** Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Tetrahydrochlorid, D-Mannose, Natriumhydroxid, Wasser, Aktivkohle.**Durchführung:**

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.095 g, 0.4 mmol) und cyclen $\cdot 4 \text{HCl}$ (0.127 g, 0.4 mmol) werden in 2.0 mL Wasser gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung eine Lösung aus D-Mannose (0.072 g, 0.4 mmol) und NaOH (0.096 g, 2.4 mmol) in 2.0 mL Wasser gegeben. Zuletzt werden 0.4 g Aktivkohle zugegeben. Nach 1 h Rühren im Eisbad wird die violette Lösung 5 Tage bei Raumtemperatur an Luft gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert.

NMR-Spektroskopie (in ppm):*Hauptisomer (β -Pyranose):* ^{13}C -NMR (100.5 MHz, H_2O): $\delta = 105.3$ (C1), 81.0 (C2), 73.4 (C5), 71.8 (C3), 66.0 (C4), 59.1 (C6), 56.2–45.6 (cyclen-Bereich) ^{59}Co -NMR (94.9 MHz, H_2O): $\delta = 8566$

5.7 NMR-Spektroskopie

Die Bearbeitung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA.^[87] Zur Strukturaufklärung in Lösung wurden zusätzlich zu den eindimensionalen NMR-Spektren folgende zweidimensionale Methoden angewendet: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY; $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC; $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC.

5.8 Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden in Paraffinöl unter dem Polarisationsmikroskop geprüft und mit Lithelen[®]-Schliff fett an einem Glasfaden befestigt. Die röntgenographischen Messungen wurden an einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit Drehanode beziehungsweise einem Oxford XCalibur-Diffraktometer durchgeführt (jeweils mit MoK_α -Strahlung), wobei die Temperaturregelung durch einen gekühlten Stickstoffstrom realisiert wurde.

Die anschließenden Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden unter Verwendung der Programme SHELXS-97 oder SIR97.^[88, 89] Durch Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97) wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.^[88]

Zur Berechnung der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON.^[90] Für die graphischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden die Programme ORTEP, SCHAKAL und MERCURY verwendet.^[91, 92, 93] Letzteres diente ebenfalls zur Analyse von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind definiert als:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

Der Wichtungsfaktor w ist dabei definiert als:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP}$$

$$\text{mit } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}.$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

6 Anhang

6.1 Angaben zur Strukturbestimmung

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{EthgH}_2)]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**) und $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CptdH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{ClCoN}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{BCoN}_4\text{O}_6$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	310.67	670.53
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C 2/c$	$P \bar{1}$
$a/\text{Å}$	8.4524(2)	11.9836(2)
$b/\text{Å}$	14.0279(3)	12.1755(2)
$c/\text{Å}$	10.8040(2)	13.5570(2)
$\alpha/^\circ$	90	111.6740(9)
$\beta/^\circ$	98.3853(14)	103.5054(9)
$\gamma/^\circ$	90	104.8616(10)
$V/\text{Å}^3$	1267.33(5)	1653.81(5)
Z	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.628	1.347
μ/mm^{-1}	1.572	0.569
Kristallgröße/mm	$0.05 \times 0.05 \times 0.03$	$0.40 \times 0.32 \times 0.24$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.21–27.47	3.15–27.51
Reflexe für Metrik	10709	7341
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.7249–0.8483
Reflexe gemessen	5308	35503
unabh. Reflexe	1450	7534
R_{int}	0.0202	0.0249
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0191	0.0236
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1356	6676
x, y (Wichtung)	0.0206, 1.2508	0.0794, 1.2690
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	81	426
restraints	3	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0206	0.0503
$R_w(F^2)$	0.0516	0.1471
S	1.082	1.066
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.376	0.784
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.356	–0.655

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot$
 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) und $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-LacH}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**4**).

	3	4
Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{98}\text{B}_2\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_{13}$	$\text{C}_7\text{H}_{26}\text{ClCoN}_4\text{O}_6$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1375.02	356.70
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9.2361(12)	11.2406(3)
$b/\text{\AA}$	22.7908(51)	11.7673(4)
$c/\text{\AA}$	16.4905(12)	11.8039(3)
α°	90	90
β°	100.837(9)	101.9671(18)
γ°	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3409.3(9)	1527.39(8)
Z	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.339	1.551
μ/mm^{-1}	0.555	1.325
Kristallgröße/mm	$0.31 \times 0.11 \times 0.06$	$0.11 \times 0.09 \times 0.03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.48	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.77–23.57	3.30–27.51
Reflexe für Metrik	3678	19781
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.8141–0.9587	–
Reflexe gemessen	14036	6800
unabh. Reflexe	8595	3506
R_{int}	0.0546	0.0334
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.2442	0.0406
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4187	2681
x, y (Wichtung)	0.0201, 0	0.0526, 1.0713
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–0.061(16)	–
Parameter	801	183
restraints	1	9
$R(F_{\text{obs}})$	0.0476	0.0407
$R_w(F^2)$	0.0822	0.1100
S	0.897	1.035
shift/error _{max}	0.003	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.441	0.571
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.357	–0.388

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten von *cis*-[Co(bpy)₂(NO₂)₂]NO₃ · 2 H₂O (**5**) und [Co(bpy)₂(ChxdH₂)]PF₆ · 0.5 bpy · 3 H₂O (**6**).

	5	6
Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ CoN ₇ O ₉	C ₃₁ H ₃₆ CoF ₆ N ₅ O ₅ P
M_r /g mol ⁻¹	561.36	762.55
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	7.2973(21)	9.7938(11)
$b/\text{Å}$	12.6143(17)	11.9421(18)
$c/\text{Å}$	12.8497(19)	14.519(3)
$\alpha/^\circ$	93.224(12)	76.846(16)
$\beta/^\circ$	94.076(17)	82.689(13)
$\gamma/^\circ$	99.290(16)	77.997(11)
$V/\text{Å}^3$	1161.6(4)	1611.7(5)
Z	2	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.605	1.571
μ/mm^{-1}	0.806	0.666
Kristallgröße/mm	0.43 × 0.07 × 0.06	0.42 × 0.30 × 0.23
Temperatur/K	200(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.00	2.00
θ -Bereich/ $^\circ$	4.27–24.24	3.79–26.55
Reflexe für Metrik	–	–
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7984–0.9755	0.8388–0.9217
Reflexe gemessen	9809	14892
unabh. Reflexe	3024	6650
R_{int}	0.0558	0.0276
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1150	0.0436
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1750	4964
x, y (Wichtung)	0.0210, 0	0.0620, 0
Verfeinerung	[a]	[a]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	347	467
<i>restraints</i>	6	9
$R(F_{\text{obs}})$	0.0394	0.0361
$R_w(F^2)$	0.0635	0.1043
S	0.839	1.076
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.333	1.615
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.315	-0.346

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten von [Co(bpy)₂(Glyc1,2H₂)]PF₆ · 2 H₂O (**7**) und
 [{Co(bpy)₂}₂(D-Arab2,3,4,5H₄)](PF₆)₂ · 8 H₂O (**8**).

	7	8
Summenformel	C ₂₃ H ₂₆ CoF ₆ N ₄ O ₅ P	C ₄₅ H ₅₆ Co ₂ F ₁₂ N ₈ O ₁₃ P ₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	642.38	1324.78
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	9.341(5)	10.7037(8)
<i>b</i> /Å	9.367(5)	10.8232(8)
<i>c</i> /Å	16.651(7)	12.7491(7)
α /°	76.91(4)	70.149(4)
β /°	78.68(4)	83.585(4)
γ /°	62.69(5)	82.266(3)
<i>V</i> /Å ³	1253.7(10)	1373.10(16)
<i>Z</i>	2	1
ρ /g cm ⁻³	1.702	1.602
μ /mm ⁻¹	0.838	0.771
Kristallgröße/mm	0.15 × 0.10 × 0.03	0.17 × 0.07 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/°	3.71–24.51	3.34–24.20
Reflexe für Metrik	–	13584
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.8786–0.9719	–
Reflexe gemessen	17054	8105
unabh. Reflexe	3574	8105
<i>R</i> _{int}	0.1187	0.0710
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.4655	0.0960
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1216	5446
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0023, 0	0.1412, 2.4682
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–	0.20(3)
Parameter	375	730
<i>restraints</i>	6	3
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0375	0.0857
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0489	0.2560
<i>S</i>	0.711	1.024
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.403	2.215 ^[c]
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.314	–0.460

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an der freien Hydroxygruppe wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an der freien Hydroxygruppe wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

[c] Die Restelektronendichte liegt 1.13 Å von Co1 entfernt.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten von $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) und $[\{\text{Co}(\text{bpy})_2\}_2(\text{scyllo-Ins}1,2,4,5\text{H}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 8.82 \text{H}_2\text{O}$ (**10**).

	9	10
Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{P}_2$	$\text{C}_{46}\text{H}_{57.64}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_{20.82}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1300.75	1201.64
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a/\text{Å}$	10.771(2)	9.5333(7)
$b/\text{Å}$	10.9562(18)	10.7929(6)
$c/\text{Å}$	12.895(4)	12.3262(7)
$\alpha/^\circ$	69.38(2)	86.8313(38)
$\beta/^\circ$	82.06(2)	89.8357(32)
$\gamma/^\circ$	81.487(16)	87.1240(31)
$V/\text{Å}^3$	1402.5(6)	1264.68(14)
Z	1	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.597	1.578
μ/mm^{-1}	0.758	0.748
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.14 \times 0.08$	$0.244 \times 0.033 \times 0.025$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.48	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.73–24.56	3.19–27.60
Reflexe für Metrik	2122	5557
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	0.97501–1.00000	–
Reflexe gemessen	8912	10903
unabh. Reflexe	4372	5799
R_{int}	0.0495	0.0803
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.2559	0.1199
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1803	3468
x, y (Wichtung)	0.0685, 0	0.0533, 0.4490
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	384	388
restraints	0	12
$R(F_{\text{obs}})$	0.0588	0.0566
$R_w(F^2)$	0.1487	0.1367
S	0.866	1.018
shift/error $_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	0.819	0.423
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.369	–0.514

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten von [Co(bpy)(*S*-Benz-L-cys)₂]I · MeOH (**11**) und [Co(bpy)₂(HdcpracH₂)]PF₆ · 3 H₂O (**12**).

	11	12
Summenformel	C ₃₁ H ₃₆ CoIN ₄ O ₅ S ₂	C ₂₈ H ₃₂ CoF ₆ N ₄ O ₆ P
$M_r/g\ mol^{-1}$	794.59	724.48
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P\ 2_12_12$	$P\ \bar{1}$
$a/\text{Å}$	9.571(3)	9.955(3)
$b/\text{Å}$	17.756(3)	12.4028(16)
$c/\text{Å}$	9.659(2)	13.158(3)
$\alpha/^\circ$	90	83.070(15)
$\beta/^\circ$	90	71.96(2)
$\gamma/^\circ$	90	89.441(17)
$V/\text{Å}^3$	1641.6(6)	1532.8(6)
Z	2	2
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.608	1.570
μ/mm^{-1}	1.636	0.697
Kristallgröße/mm	0.27 × 0.15 × 0.10	0.34 × 0.19 × 0.11
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.48	2.48
θ -Bereich/ $^\circ$	3.77–26.28	3.85–26.28
Reflexe für Metrik	2672	3999
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.79370–1.00000	0.7835–0.9056
Reflexe gemessen	7162	11825
unabh. Reflexe	3257	6109
R_{int}	0.0414	0.0448
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0768	0.1132
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2178	3239
x, y (Wichtung)	0.20000, 0	0.1238, 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	0.01(7)	–
Parameter	208	413
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{obs})$	0.0874	0.0711
$R_w(F^2)$	0.2940	0.2162
S	1.069	1.001
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.555	0.716
min. Restdichte/e Å^{-3}	–2.403	–0.641

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an der Hydroxygruppe des Methanols wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.7: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxylacH}_2)]\text{NO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) und $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HnoracH}_2)]\text{NO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**14**).

	13	14
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{CoN}_5\text{O}_{13}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{CoN}_5\text{O}_{14}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	717.61	731.60
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a/\text{Å}$	11.239(3)	11.550(3)
$b/\text{Å}$	12.353(3)	12.288(3)
$c/\text{Å}$	12.955(4)	12.527(2)
$\alpha/^\circ$	94.60(2)	93.346(17)
$\beta/^\circ$	103.62(3)	107.270(18)
$\gamma/^\circ$	106.59(3)	103.78(2)
$V/\text{Å}^3$	1654.1(8)	1632.8(6)
Z	2	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.441	1.488
μ/mm^{-1}	0.590	0.602
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.24 \times 0.06$	$0.28 \times 0.26 \times 0.12$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.00	2.48
θ -Bereich/ $^\circ$	3.77–26.29	3.78–26.27
Reflexe für Metrik	4754	4846
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6457–0.9478	0.8053–0.9297
Reflexe gemessen	14389	12599
unabh. Reflexe	6630	6596
R_{int}	0.0442	0.0334
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1021	0.1062
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3833	3808
x, y (Wichtung)	0.0853, 0	0.0537, 0
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	473	468
restraints	24	18
$R(F_{\text{obs}})$	0.0556	0.0432
$R_w(F^2)$	0.1596	0.1064
S	1.001	0.937
shift/error _{max}	0.002	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	1.266	1.010
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.768	–0.473

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.8: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HcptacH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**15**) und $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchxacH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**16**).

	15	16
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{O}_7\text{P}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	698.44	730.48
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10.095(3)	10.0400(4)
$b/\text{\AA}$	15.1958(16)	12.5999(4)
$c/\text{\AA}$	19.006(4)	13.1375(5)
α°	90	77.597(2)
β°	102.46(2)	85.543(2)
γ°	90	67.097(2)
$V/\text{\AA}^3$	2846.9(10)	1495.15(10)
Z	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.630	1.623
μ/mm^{-1}	0.748	0.718
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.14 \times 0.11$	$0.105 \times 0.078 \times 0.075$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.73–26.27	3.18–27.70
Reflexe für Metrik	4387	19165
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.8384–0.9441	–
Reflexe gemessen	13251	12332
unabh. Reflexe	5738	6930
R_{int}	0.0395	0.0600
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1009	0.0966
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3349	4168
x, y (Wichtung)	0.0573, 0	0.0756, 0.9554
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	416	433
restraints	9	9
$R(F_{\text{obs}})$	0.0430	0.0648
$R_w(F^2)$	0.1112	0.1758
S	0.931	1.046
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.859	0.678
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.441	–0.796

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{HchptacH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $\text{cis-}[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**18**).

	17	18
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{O}_7\text{P}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CoN}_7\text{O}_{10}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	744.51	627.42
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
$a/\text{\AA}$	13.953(3)	12.2173(1)
$b/\text{\AA}$	15.210(3)	28.1850(3)
$c/\text{\AA}$	15.176(3)	15.3155(1)
α°	90	90
β°	92.00(2)	101.0706(7)
γ°	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3218.8(12)	5175.66(8)
Z	4	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.536	1.610
μ/mm^{-1}	0.669	0.736
Kristallgröße/mm	$0.29 \times 0.23 \times 0.14$	$0.481 \times 0.176 \times 0.146$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.79–25.36	3.07–27.47
Reflexe für Metrik	3824	21150
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.7899–0.9282	–
Reflexe gemessen	14550	37174
unabh. Reflexe	5841	11782
R_{int}	0.0594	0.0451
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1402	0.0375
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2788	9005
x, y (Wichtung)	0.1112, 0	0.0549, 5.5258
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	422	782
<i>restraints</i>	0	12
$R(F_{\text{obs}})$	0.0706	0.0458
$R_w(F^2)$	0.2047	0.1278
S	0.957	1.039
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.004
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.968	1.172
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.549	–0.482

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.10: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**19**) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CoctdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**20**).

	19	20
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{P}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	714.48	760.55
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P b c n$
$a/\text{\AA}$	9.6030(12)	20.2947(6)
$b/\text{\AA}$	15.5122(23)	19.1262(5)
$c/\text{\AA}$	19.6714(9)	17.1013(4)
α°	90	90
β°	93.152(7)	90
γ°	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2925.9(6)	6638.0(3)
Z	4	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.622	1.522
μ/mm^{-1}	0.725	0.646
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.12 \times 0.11$	$0.30 \times 0.29 \times 0.09$
Temperatur/K	100(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.90–26.12	3.19–24.42
Reflexe für Metrik	–	94791
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.7848–0.9518	–
Reflexe gemessen	14771	39000
unabh. Reflexe	5731	5457
R_{int}	0.0391	0.0971
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0597	0.0445
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3953	4044
x, y (Wichtung)	0.0770, 0	0.1695, 11.6675
Verfeinerung	[a]	[a]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	428	476
<i>restraints</i>	6	6
$R(F_{\text{obs}})$	0.0469	0.0904
$R_w(F^2)$	0.1386	0.2895
S	1.102	1.078
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.292	1.145
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.692	–0.671

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.11: Kristallographische Daten von $[\{\text{Co}(\text{phen})\}_2(\text{myo-Ins}1,2,4,6\text{H}_4)(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**21**) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p2,3\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot [\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p3,4\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**22**).

	21	22
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Co}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{22}\text{P}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	870.42	1669.09
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P 1$
$a/\text{\AA}$	10.1202(2)	11.070(2)
$b/\text{\AA}$	19.9000(4)	11.572(3)
$c/\text{\AA}$	16.3458(3)	16.126(3)
α°	90	90.026(17)
β°	105.0760(13)	76.530(16)
γ°	90	62.74(2)
$V/\text{\AA}^3$	3178.61(11)	1772.1(6)
Z	4	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.819	1.564
μ/mm^{-1}	1.196	0.625
Kristallgröße/mm	$0.213 \times 0.125 \times 0.053$	$0.28 \times 0.24 \times 0.14$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.48
θ -Bereich/ $^\circ$	3.29–27.49	3.78–26.30
Reflexe für Metrik	13551	4831
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	–	0.8340–0.9387
Reflexe gemessen	25255	13643
unabh. Reflexe	7264	10381
R_{int}	0.0591	0.0341
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0508	0.0934
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5326	5994
x, y (Wichtung)	0.0343, 10.4404	0.0993, 0
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Flack-Parameter	–	0.03(2)
Parameter	501	957
<i>restraints</i>	10	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0527	0.0591
$R_w(F^2)$	0.1229	0.1667
S	1.017	0.955
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.013
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.375	0.914
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.726	–0.386

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.12: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_2)]\text{PF}_6 \cdot$
 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**) und $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{D-Sal2,3H}_2)]\text{ClO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
(24).

	23	24
Summenformel	$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{21}\text{P}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{ClCoN}_4\text{O}_{18}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1675.09	929.16
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P 1$	$C 2$
$a/\text{\AA}$	10.8358(4)	33.0611(4)
$b/\text{\AA}$	11.3427(3)	12.9743(2)
$c/\text{\AA}$	16.1909(6)	29.2429(3)
$\alpha/^\circ$	78.9510(16)	90
$\beta/^\circ$	77.8074(15)	101.3030(7)
$\gamma/^\circ$	63.0354(15)	90
$V/\text{\AA}^3$	1723.10(10)	12300.3(3)
Z	1	12
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.614	1.505
μ/mm^{-1}	0.642	0.566
Kristallgröße/mm	$0.13 \times 0.12 \times 0.02$	$0.18 \times 0.15 \times 0.035$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.46–27.46	3.14–25.35
Reflexe für Metrik	7635	20693
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	14913	40147
unabh. Reflexe	14913	22205
R_{int}	0.0670	0.0513
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0724	0.0763
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	10662	16205
x, y (Wichtung)	0.0618, 2.8019	0.1094, 2.1789
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Flack-Parameter	–0.006(17)	0.003(11)
Parameter	966	1648
<i>restraints</i>	3	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0619	0.0604
$R_w(F^2)$	0.1590	0.1706
S	1.020	1.020
<i>shift/error</i> _{max}	0.003	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.028	0.879
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.514	–0.565

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.13: Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc}1,6\text{An}2,3\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot$
 $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Glc}1,6\text{An}3,4\text{H}_2)]\text{PF}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**25**) und $[\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$
(26).

	25	26
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{21}\text{P}_2$	$\text{C}_{84}\text{H}_{138}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{55}\text{P}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1647.04	2547.82
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$I 4_1$	$P 2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	21.8631(4)	17.3988(3)
$b/\text{\AA}$	21.8631(4)	25.2203(4)
$c/\text{\AA}$	28.4801(5)	25.7563(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	13613.3(4)	11301.8(3)
Z	8	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.607	1.497
μ/mm^{-1}	0.648	0.441
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.10 \times 0.09$	$0.217 \times 0.144 \times 0.131$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.15–27.48	3.23–27.48
Reflexe für Metrik	28150	220928
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	54972	87193
unabh. Reflexe	15604	25751
R_{int}	0.0947	0.1511
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0810	0.1466
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9395	14448
x, y (Wichtung)	0.0764, 30.6621	0.0972, 1.0181
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Flack-Parameter	0.26(3)	0.004(15)
Parameter	948	1467
<i>restraints</i>	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0641	0.0751
$R_w(F^2)$	0.1773	0.1959
S	1.024	1.018
<i>shift/error</i> _{max}	0.006	0.003
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.690	1.113
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.444	–0.471

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.14: Kristallographische Daten von [Co(phen)(L-val)₂]ClO₄ · phen (**27**) und [Co(phen)(L-leu)₂]ClO₄ · phen · 0.5 H₂O · MeOH (**28**).

	27	28
Summenformel	C ₃₄ H ₃₆ ClCoN ₆ O ₈	C ₃₇ H ₄₅ ClCoN ₆ O _{18.5}
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	751.07	820.17
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
$a/\text{Å}$	11.7351(3)	11.7022(5)
$b/\text{Å}$	11.7861(3)	12.8507(6)
$c/\text{Å}$	13.2669(4)	14.1873(7)
α°	77.4625(15)	107.166(3)
β°	70.4436(16)	104.947(3)
γ°	85.6716(18)	97.040(3)
$V/\text{Å}^3$	1687.86(8)	1923.33(15)
<i>Z</i>	2	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.478	1.416
μ/mm^{-1}	0.649	0.579
Kristallgröße/mm	0.223 × 0.219 × 0.063	0.288 × 0.233 × 0.107
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.18–27.48	3.16–27.54
Reflexe für Metrik	32467	8312
Absorptionskorrektur	keine	keine
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	14633	14949
unabh. Reflexe	14633	14949
R_{int}	0.0800	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0686	0.0704
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	10997	10497
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0443, 1.2852	0.0908, 1.8974
Verfeinerung	^[a]	^[b]
Flack-Parameter	–0.003(12)	0.05(2)
Parameter	909	995
<i>restraints</i>	3	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0533	0.0668
$R_w(F^2)$	0.1197	0.1835
<i>S</i>	1.016	1.024
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.004
max. Restdichte/e Å ^{–3}	0.382	0.550
min. Restdichte/e Å ^{–3}	–0.424	–0.439

^[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^[b] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den Hydroxygruppen der Methanol-Moleküle wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.15: Kristallographische Daten von [Co(phen)(L-met)₂]ClO₄ · phen · H₂O · MeOH (**29**) und [Co(phen)₂(GlyacH₂)I] · 4 H₂O (**30**).

	29	30
Summenformel	C ₃₅ H ₄₂ ClCoN ₆ O ₁₀ S ₂	C ₂₆ H ₂₆ CoIN ₄ O ₇
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	865.25	692.34
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\ 1$	$P\ 2_1/n$
$a/\text{Å}$	10.5661(2)	11.8783(3)
$b/\text{Å}$	12.9841(3)	16.7286(4)
$c/\text{Å}$	15.0278(3)	13.1134(2)
α°	77.4178(12)	90
β°	76.8266(12)	90.6590(13)
γ°	88.9932(12)	90
$V/\text{Å}^3$	1958.11(7)	2605.56(10)
Z	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.468	1.765
μ/mm^{-1}	0.677	1.898
Kristallgröße/mm	0.26 × 0.24 × 0.07	0.23 × 0.18 × 0.15
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.20–27.47	3.34–26.40
Reflexe für Metrik	8728	26402
Absorptionskorrektur	keine	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.5900–0.7274
Reflexe gemessen	16950	36216
unabh. Reflexe	16950	5326
R_{int}	0.0470	0.0496
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0509	0.0338
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	13576	4543
x, y (Wichtung)	0.0511, 1.4582	0.0383, 4.8637
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–0.003(12)	–
Parameter	996	386
<i>restraints</i>	3	12
$R(F_{\text{obs}})$	0.0486	0.0362
$R_w(F^2)$	0.1197	0.0921
S	1.019	1.078
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	0.711	2.263 ^[c]
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.491	–0.707

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den Hydroxygruppen der Methanol-Moleküle wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

[c] Die Restelektronendichte liegt 1.32 Å von C2 entfernt.

Tabelle 6.16: Kristallographische Daten von [Co(phen)₂(DmeglyacH₂)]I · 10 H₂O (**31**) und
 [{Co(tacn)}₂(scyllo-InsH₆)] · 2 NaCl · 14 H₂O (**32**).

	31	32
Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ CoIN ₄ O ₁₃	C ₁₈ H ₆₄ Cl ₂ Co ₂ N ₆ Na ₂ O ₂₀
$M_r/g\ mol^{-1}$	828.49	919.48
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\ \bar{1}$	$P\ 2_1/n$
$a/\text{Å}$	9.4212(8)	6.9909(1)
$b/\text{Å}$	11.353(2)	24.9379(4)
$c/\text{Å}$	17.929(6)	10.6232(1)
α°	102.70(2)	90
β°	99.687(15)	102.4410(8)
γ°	102.574(12)	90
$V/\text{Å}^3$	1778.2(7)	1808.54(4)
Z	2	2
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.547	1.688
μ/mm^{-1}	1.416	1.175
Kristallgröße/mm	0.46 × 0.24 × 0.23	0.10 × 0.07 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.78–26.24	3.14–27.50
Reflexe für Metrik	6544	39075
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.6364–0.7671	–
Reflexe gemessen	14675	7631
unabh. Reflexe	7128	4135
R_{int}	0.0277	0.0169
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0711	0.0254
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4422	3638
x, y (Wichtung)	0.0679, 0	0.0278, 1.6466
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	427	275
restraints	0	21
$R(F_{obs})$	0.0408	0.0290
$R_w(F^2)$	0.1183	0.0720
S	0.977	1.044
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.207	0.850
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.500	–0.503

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 6.17: [$\{\text{Co}(\text{tacn})\}_2(\text{Gal}1,6\text{A}_2\text{H}_{-6})\} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**33**) und [$\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\text{Gal}1,6\text{A}_21,2,5,6\text{H}_{-4})\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**34**).

	33	34
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{19}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{P}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	778.53	1014.49
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a/\text{Å}$	14.7016(15)	7.5511(3)
$b/\text{Å}$	14.7939(9)	8.1806(4)
$c/\text{Å}$	17.1503(13)	15.9624(7)
$\alpha/^\circ$	108.426(6)	104.040(3)
$\beta/^\circ$	111.835(8)	101.134(3)
$\gamma/^\circ$	93.540(7)	91.206(3)
$V/\text{Å}^3$	3216.2(5)	936.20(7)
Z	4	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.608	1.799
μ/mm^{-1}	1.119	1.101
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.14 \times 0.10$	$0.17 \times 0.12 \times 0.04$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.80–25.31	3.19–26.41
Reflexe für Metrik	7399	40147
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	0.81078–1.00000	–
Reflexe gemessen	23267	7156
unabh. Reflexe	11535	3813
R_{int}	0.0428	0.0333
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0788	0.0506
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6355	3137
x, y (Wichtung)	0.0734, 0	0.0451, 1.5321
Verfeinerung	[a]	[b]
Flack-Parameter	–	–
Parameter	811	279
restraints	0	9
$R(F_{\text{obs}})$	0.0563	0.0461
$R_w(F^2)$	0.1544	0.1168
S	1.001	1.043
shift/error $_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	1.361	0.865
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.667	–0.543

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sowie an den freien Hydroxygruppen wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden frei verfeinert und ihr Abstand zueinander auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

6.2 Zellplots

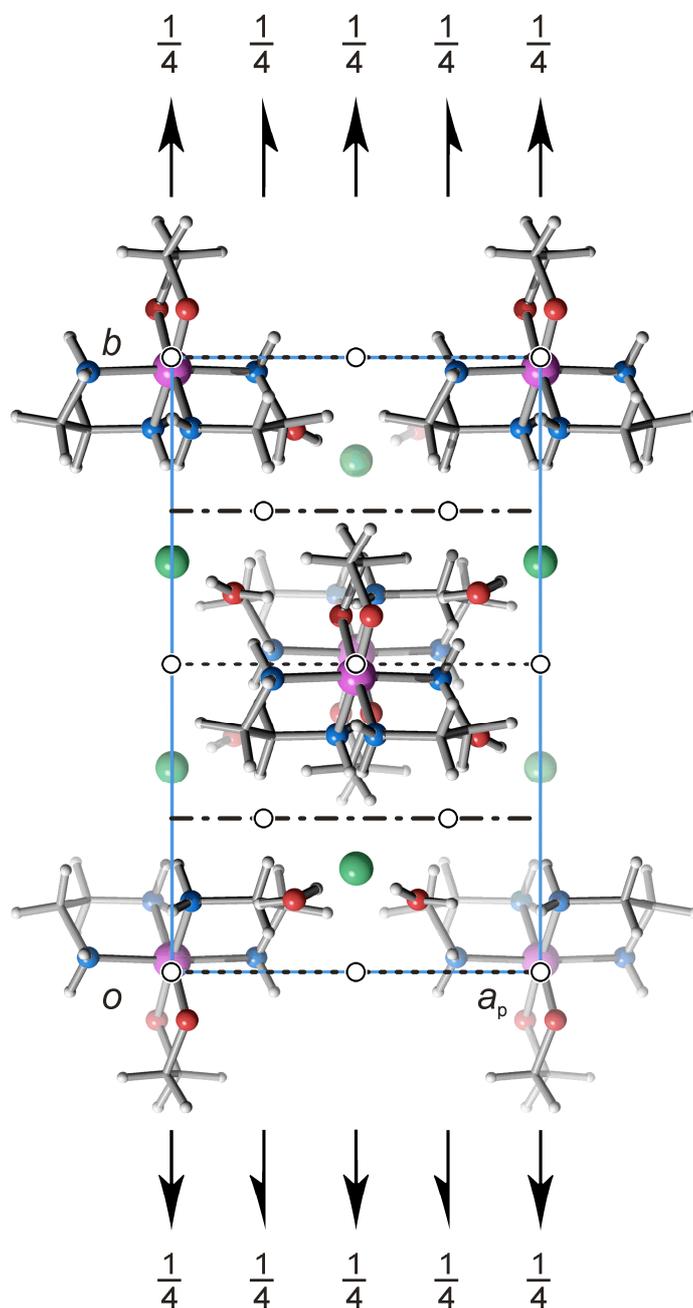


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C\ 2/c$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün).

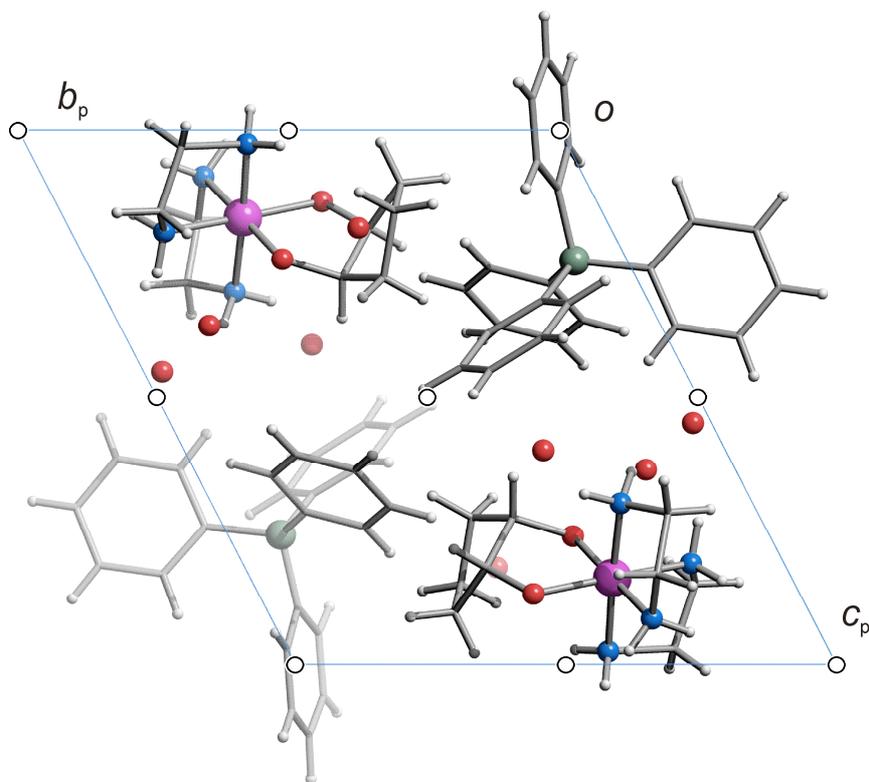


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Bor (dunkelgrün).

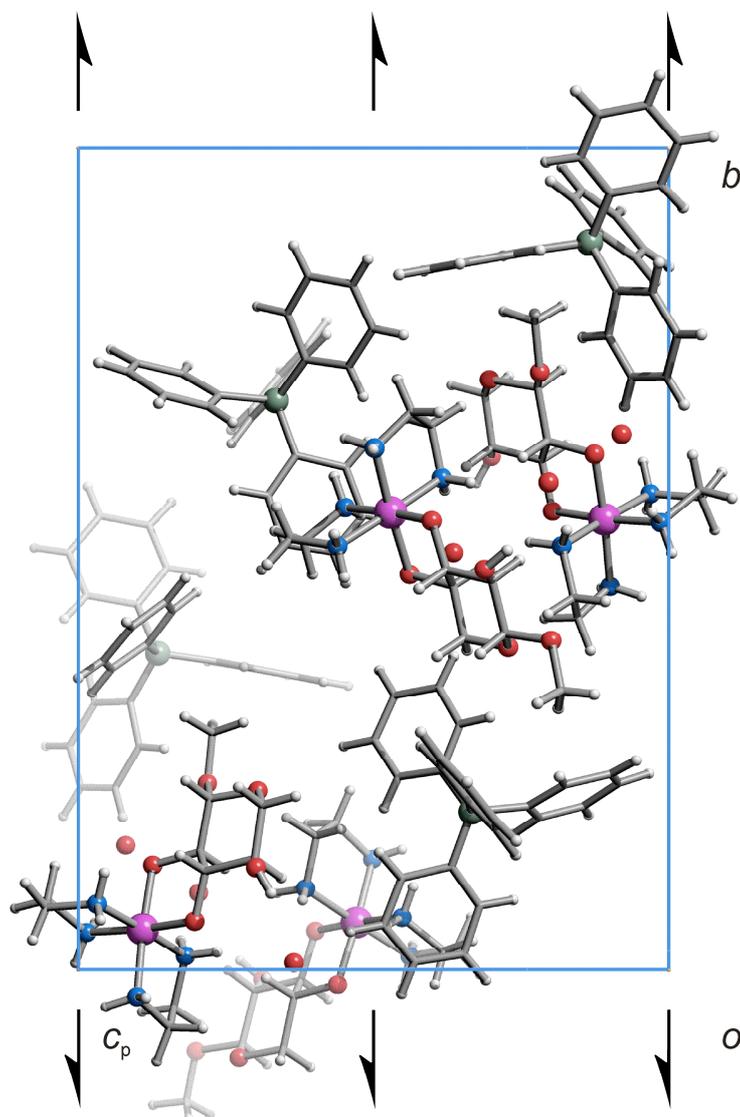


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Bor (dunkelgrün).

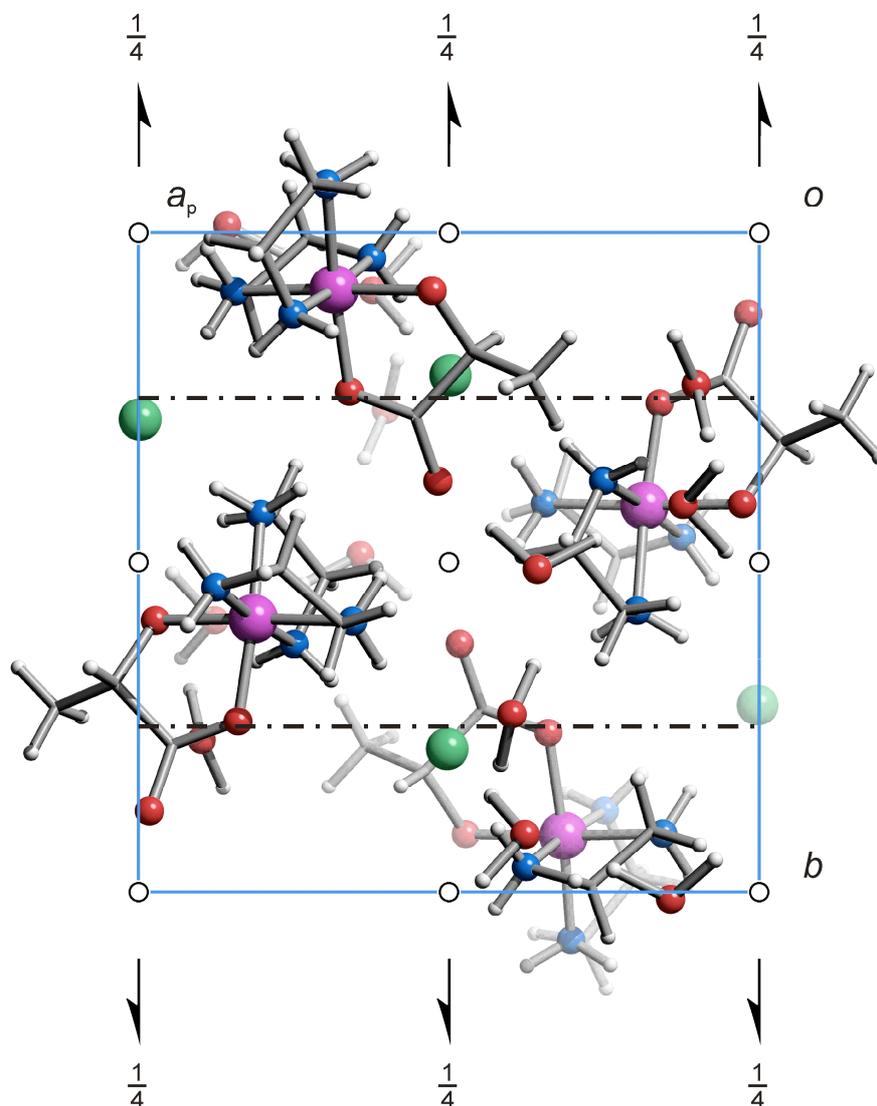


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\ 2_1/n$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün).

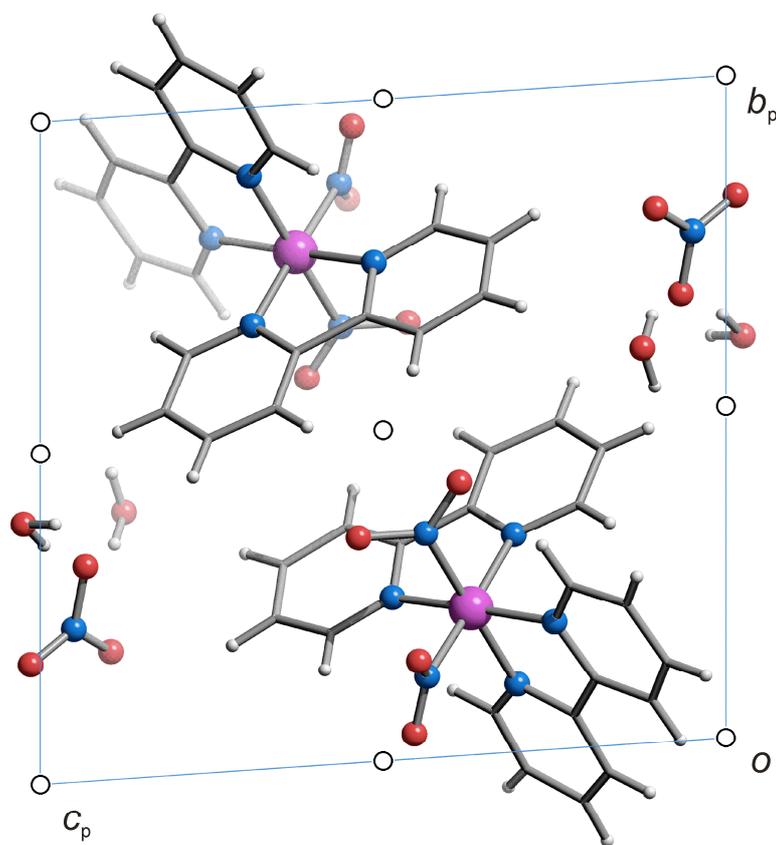


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).

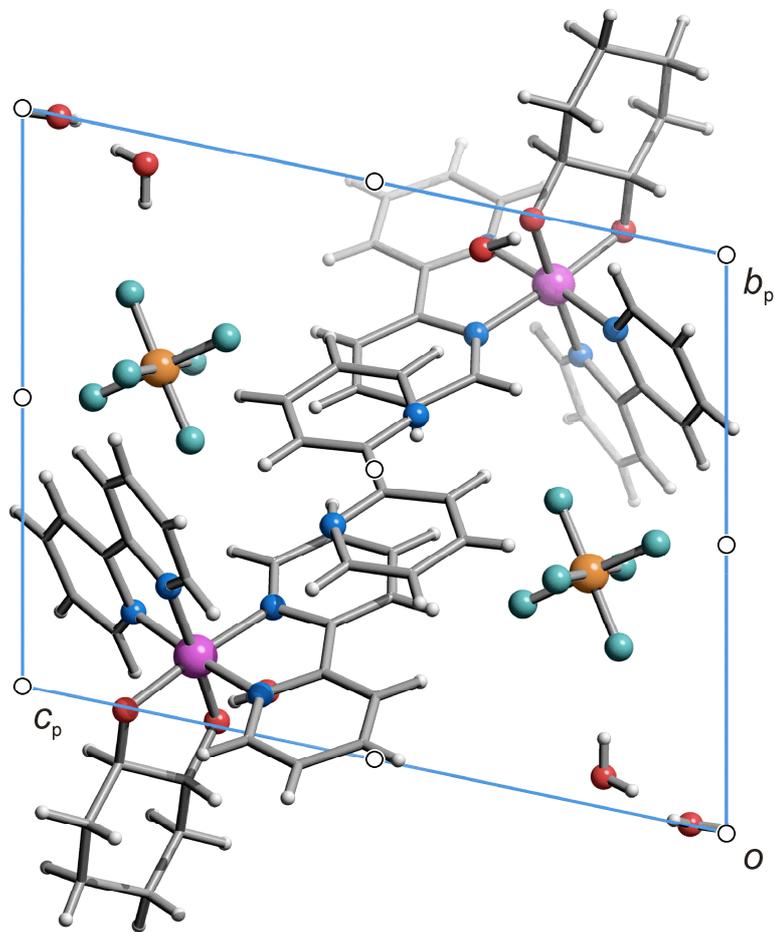


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

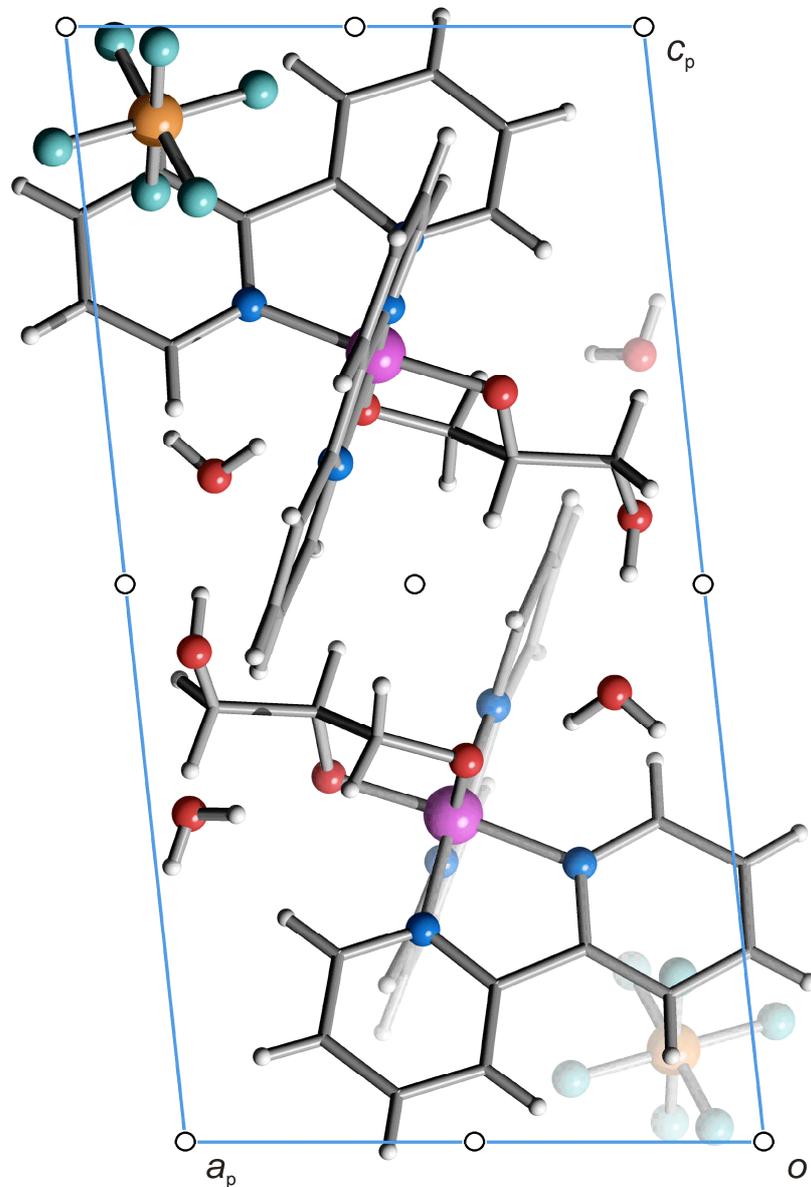


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

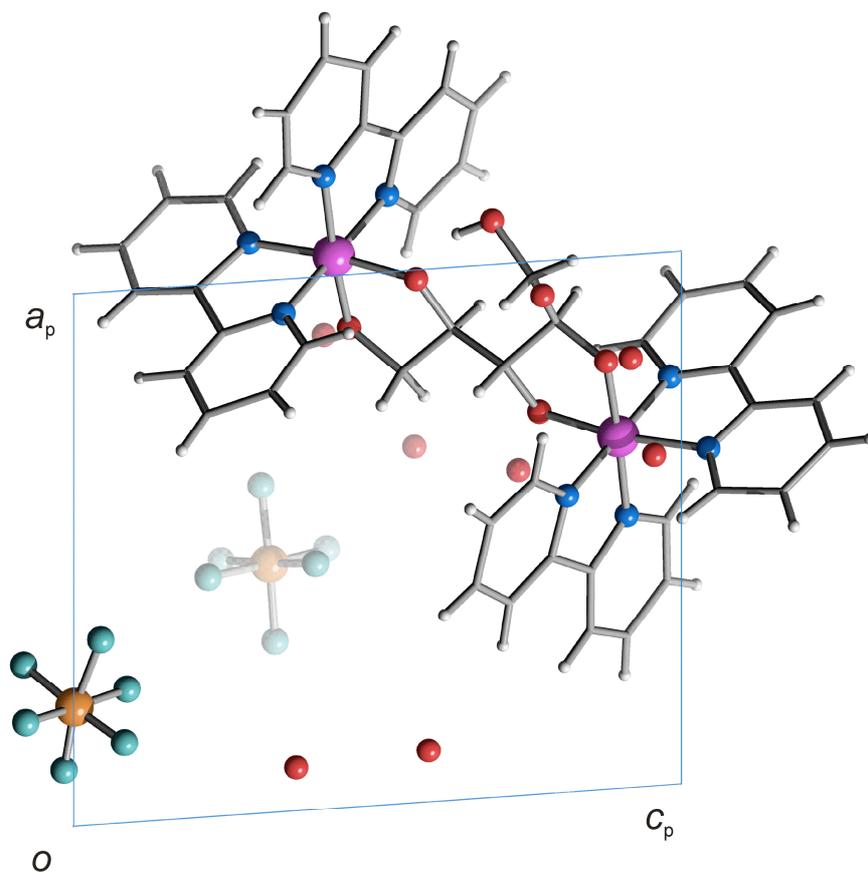


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **8** in der Raumgruppe $P1$ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

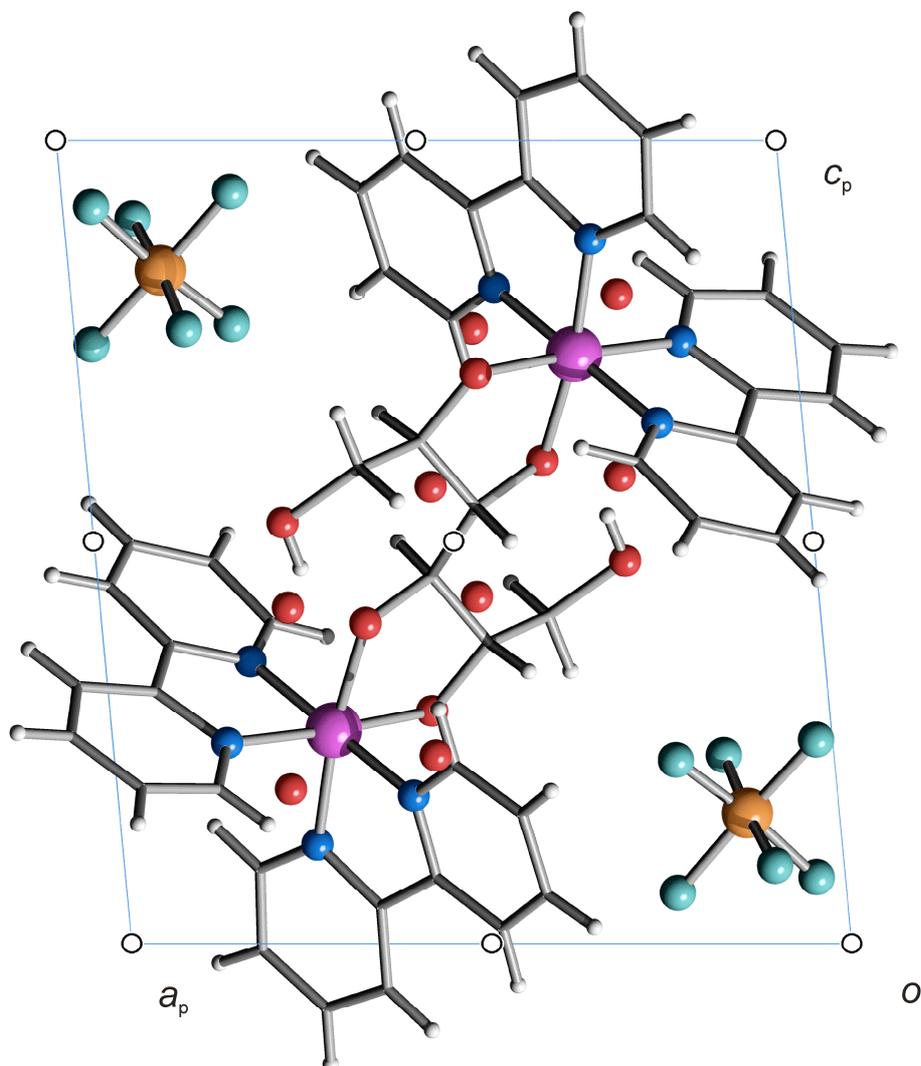


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

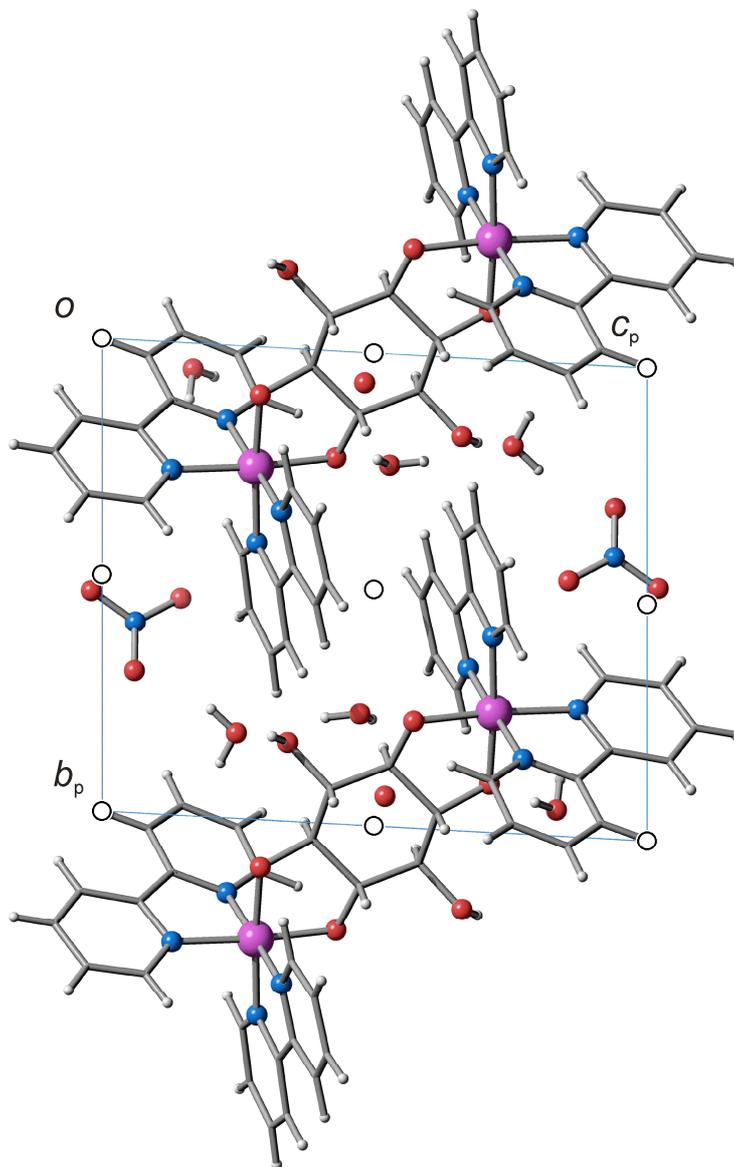


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).

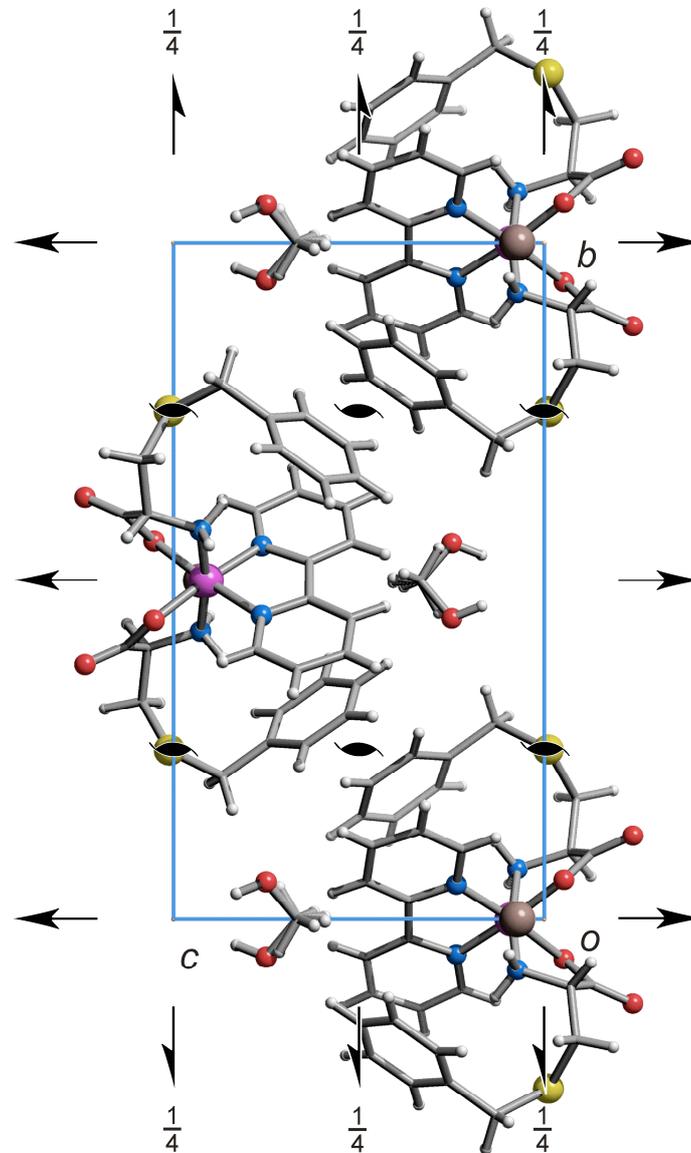


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_12_12$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Schwefel (gelb), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Iod (braun). Aufgrund seiner Position auf der zweizähligen Drehachse liegt das Methanol-Molekül fehlgeordnet vor.

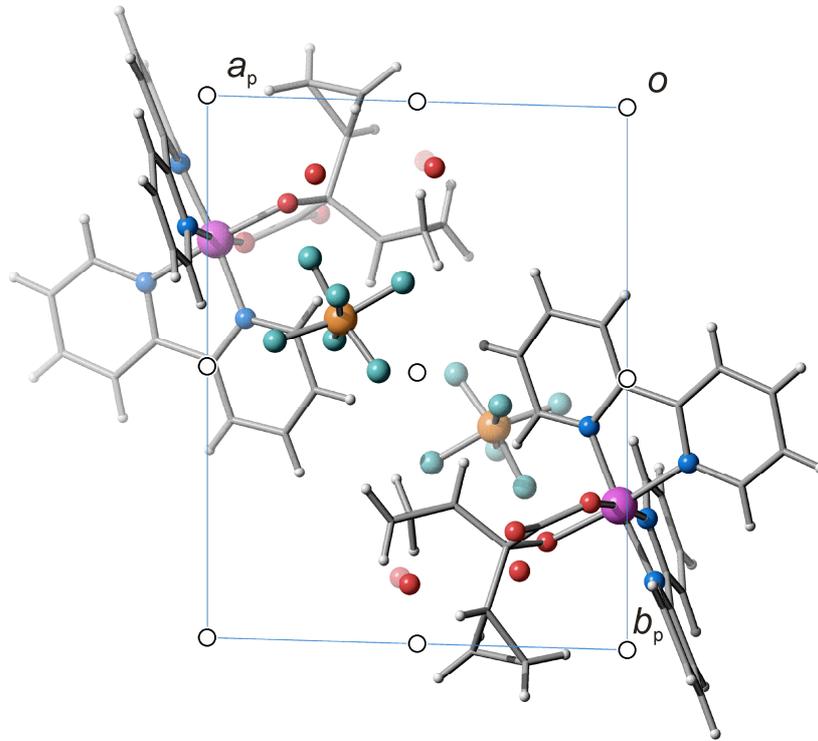


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

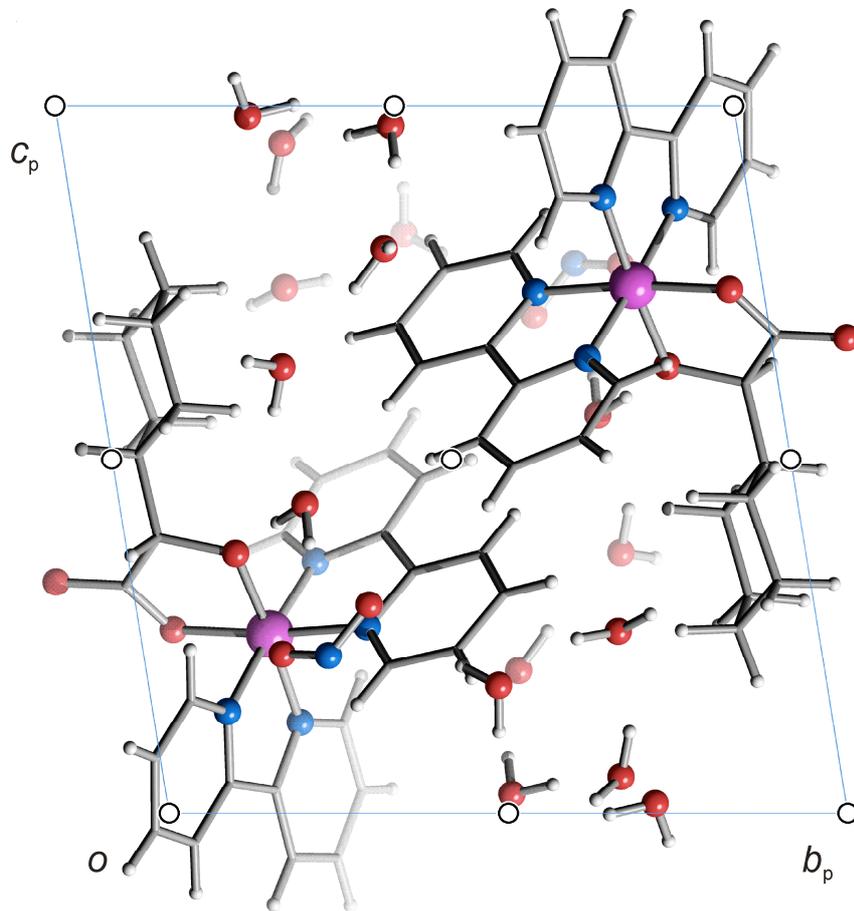


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).

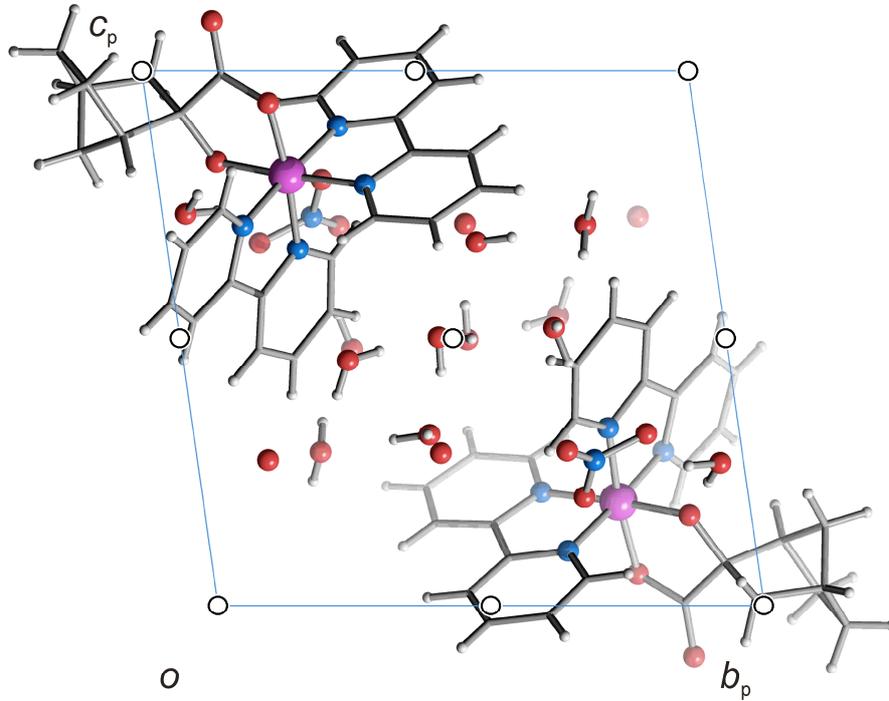


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).

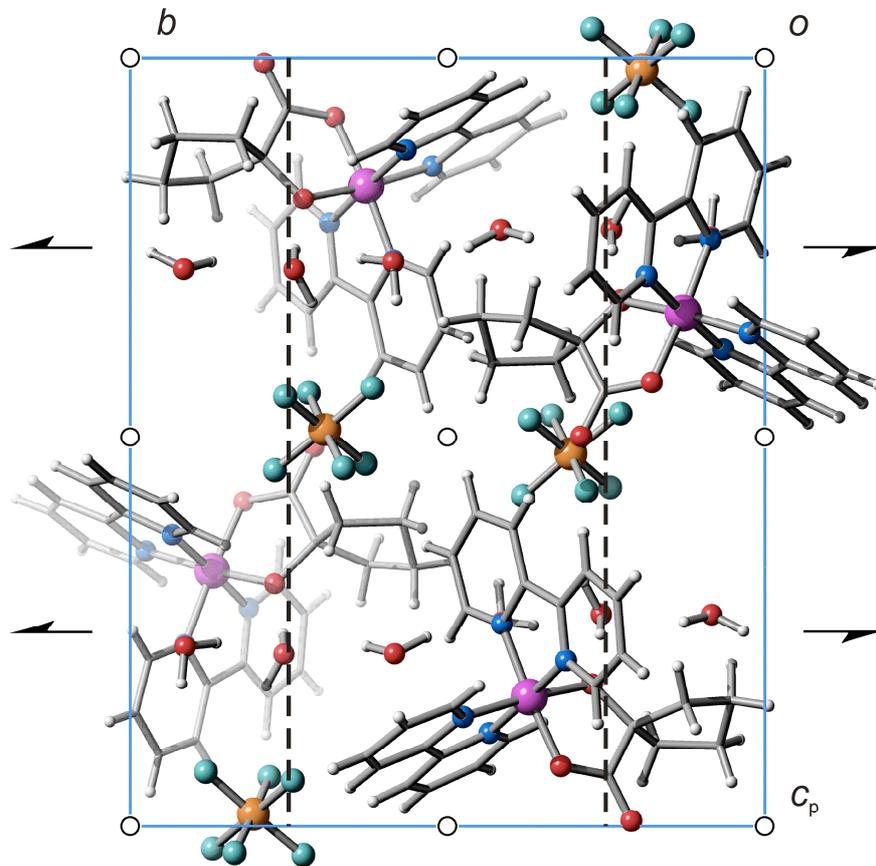


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

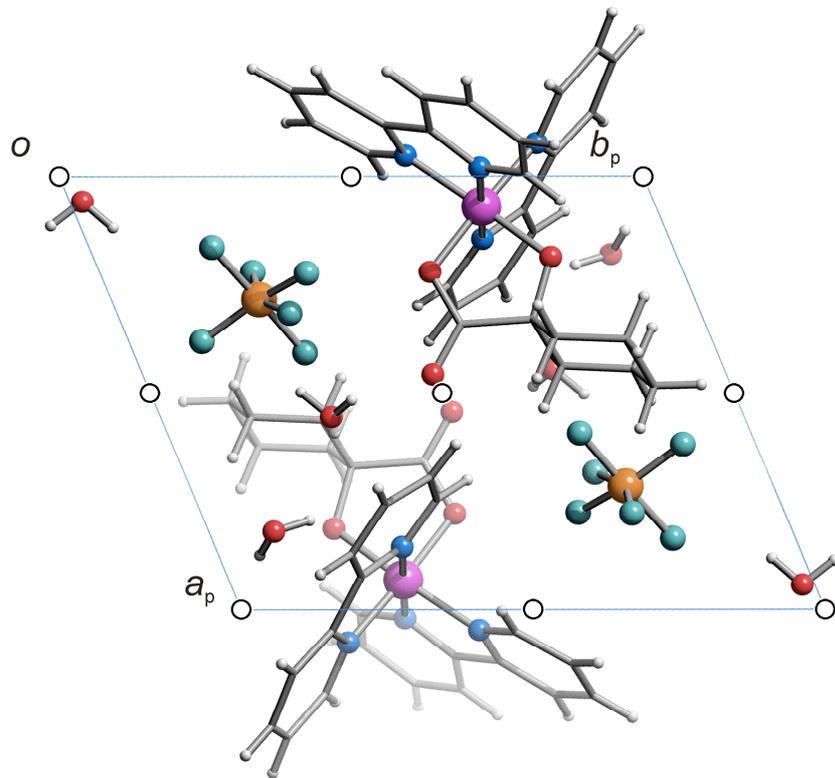


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

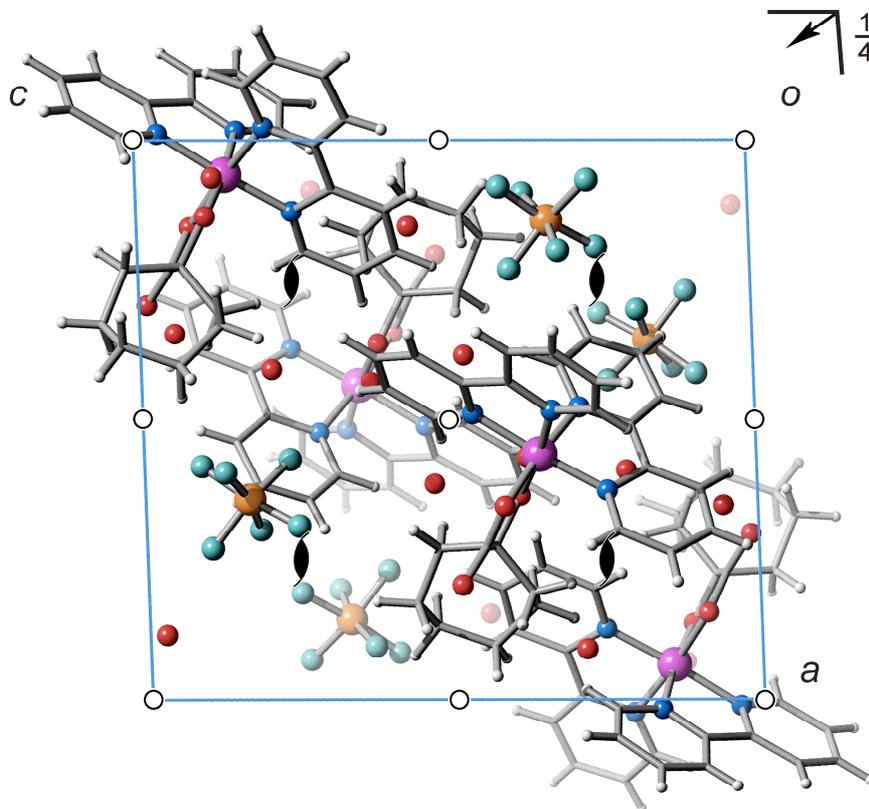


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

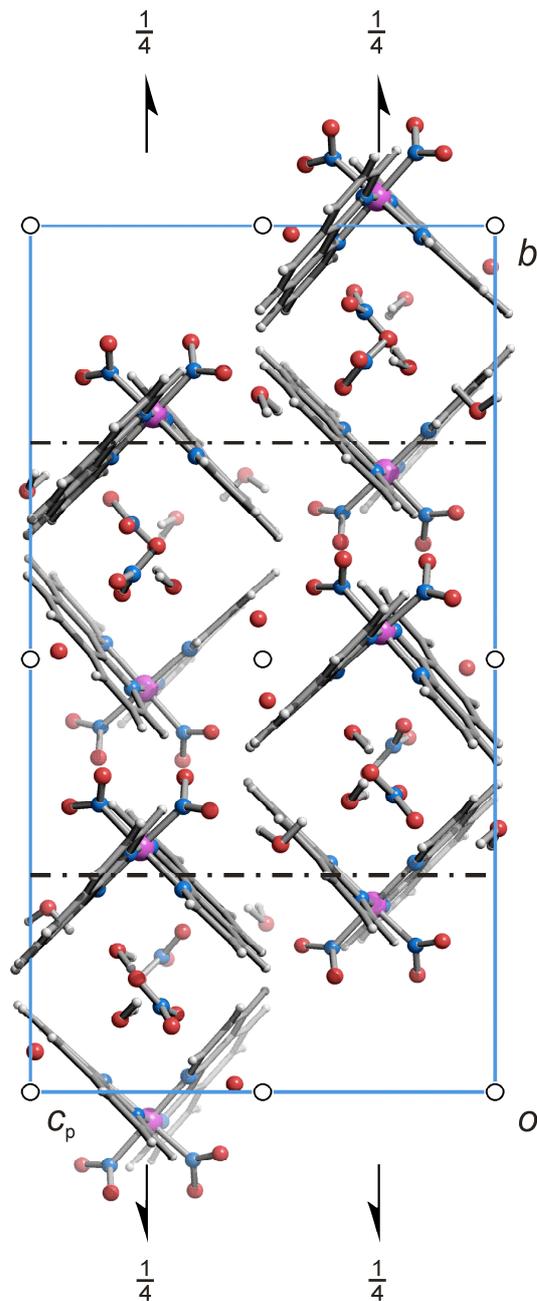


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).

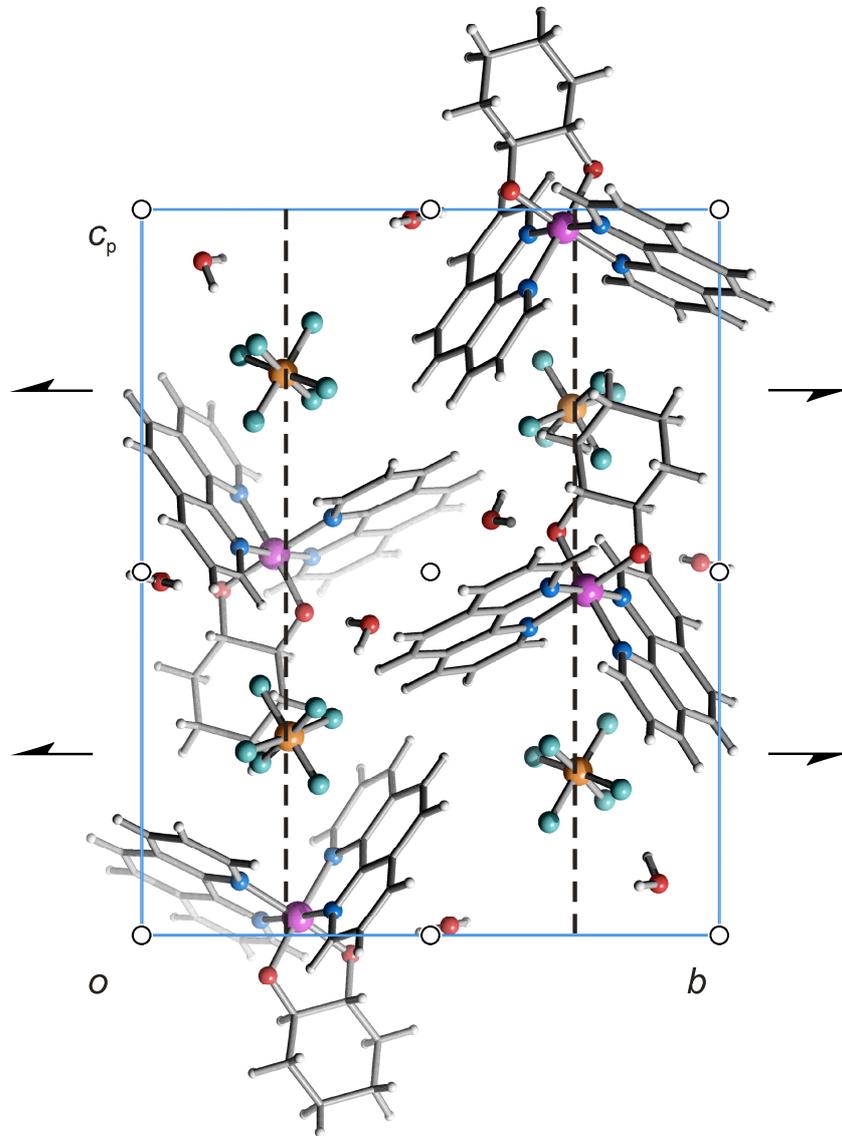


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

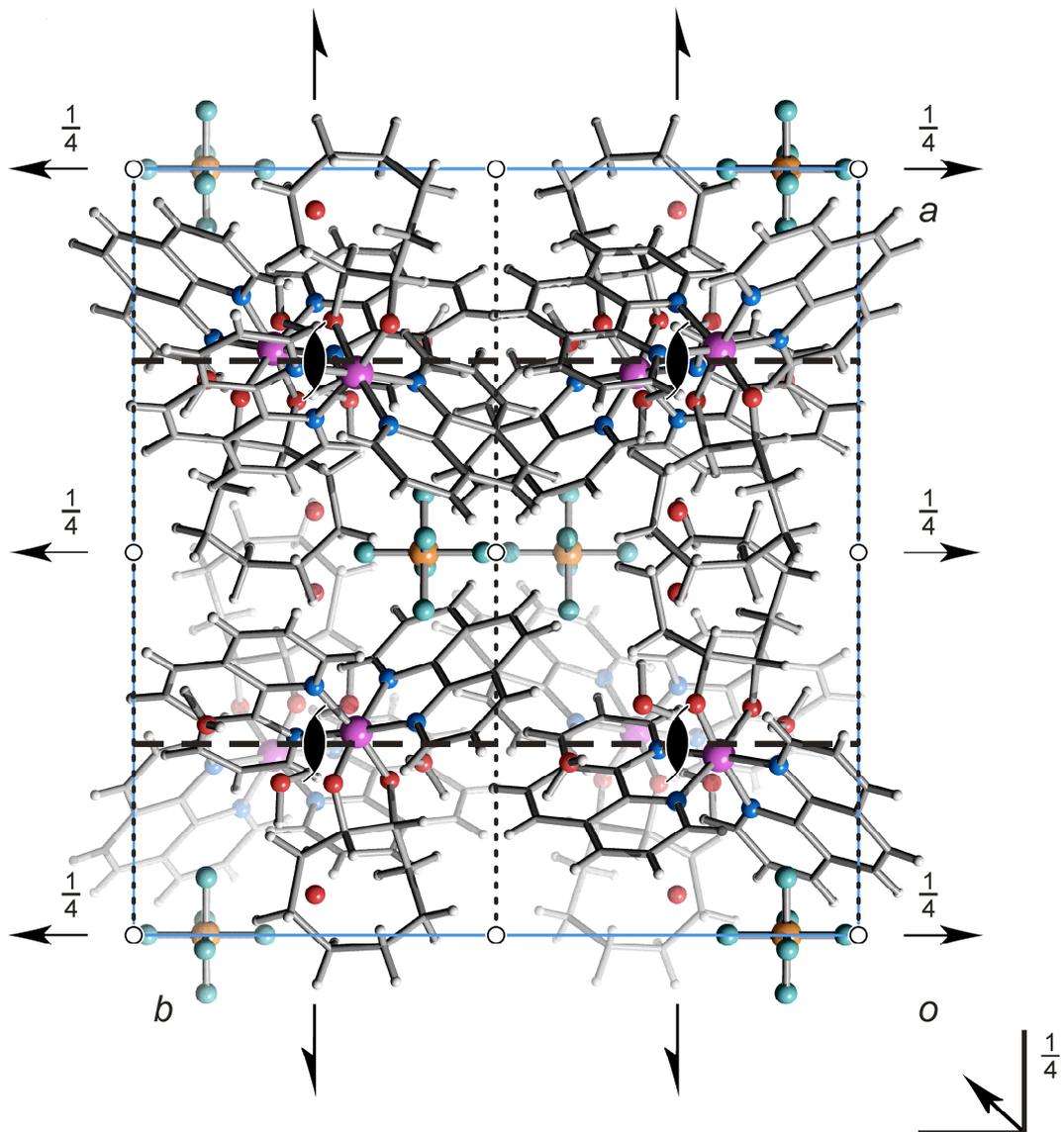


Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pbcn$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

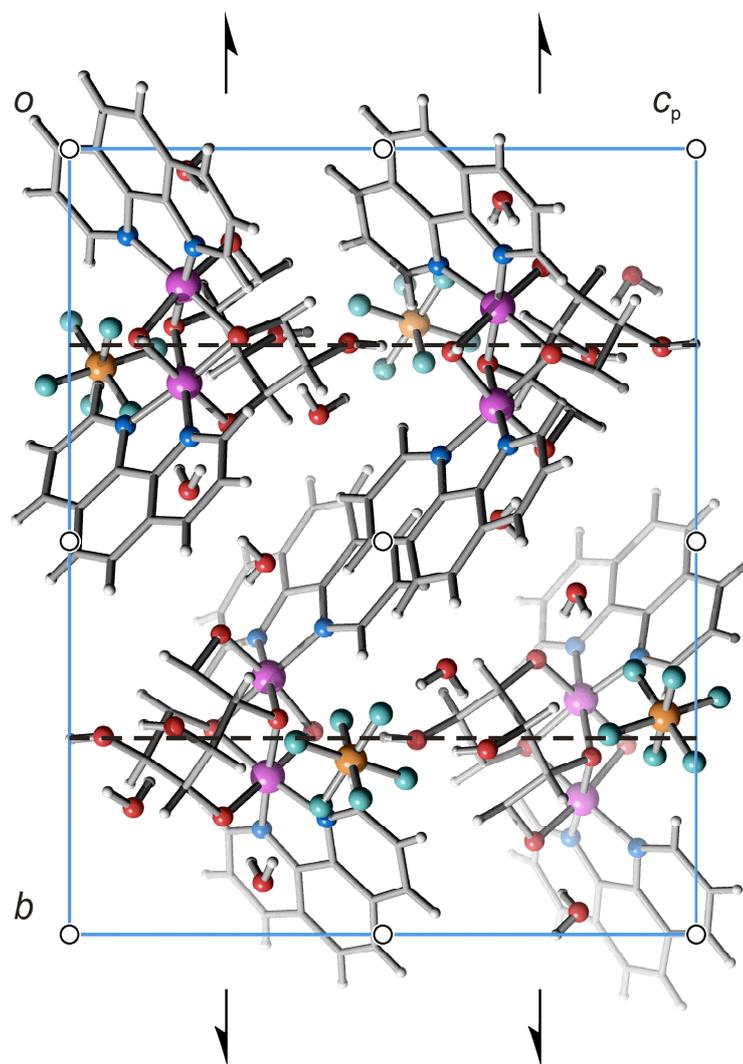


Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

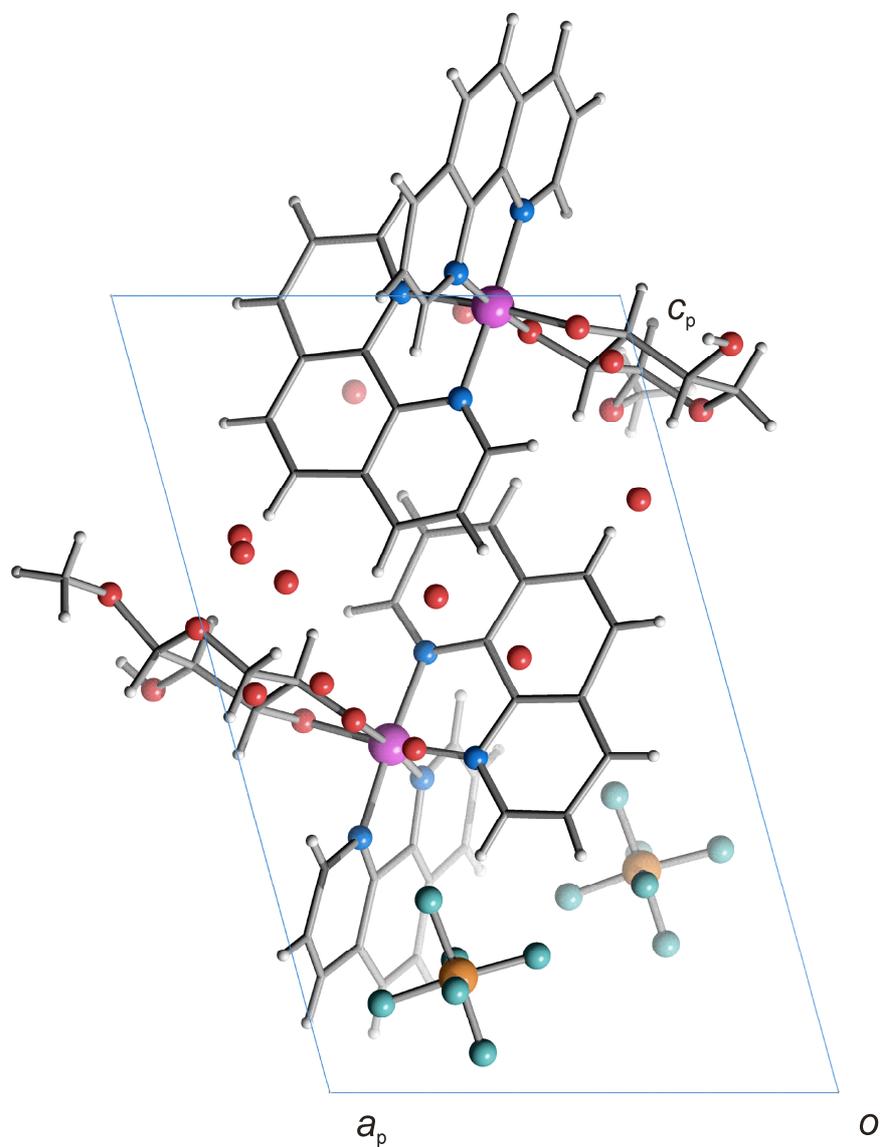


Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von **22** in der Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

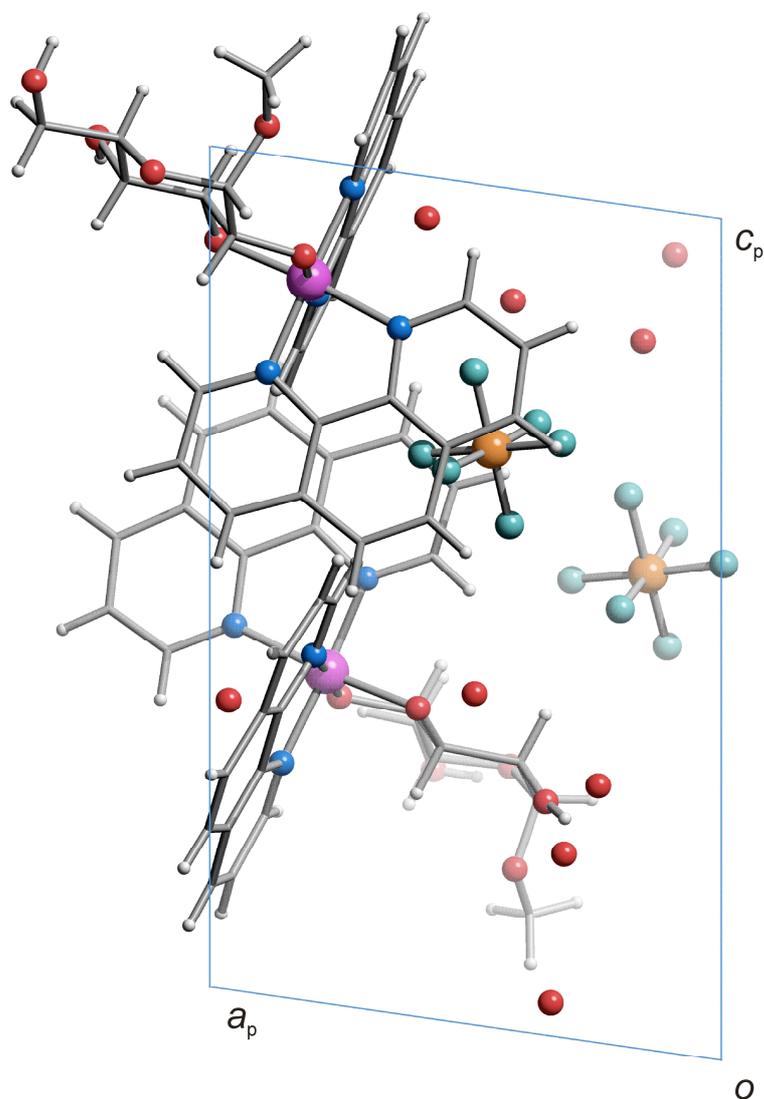


Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von **23** in der Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

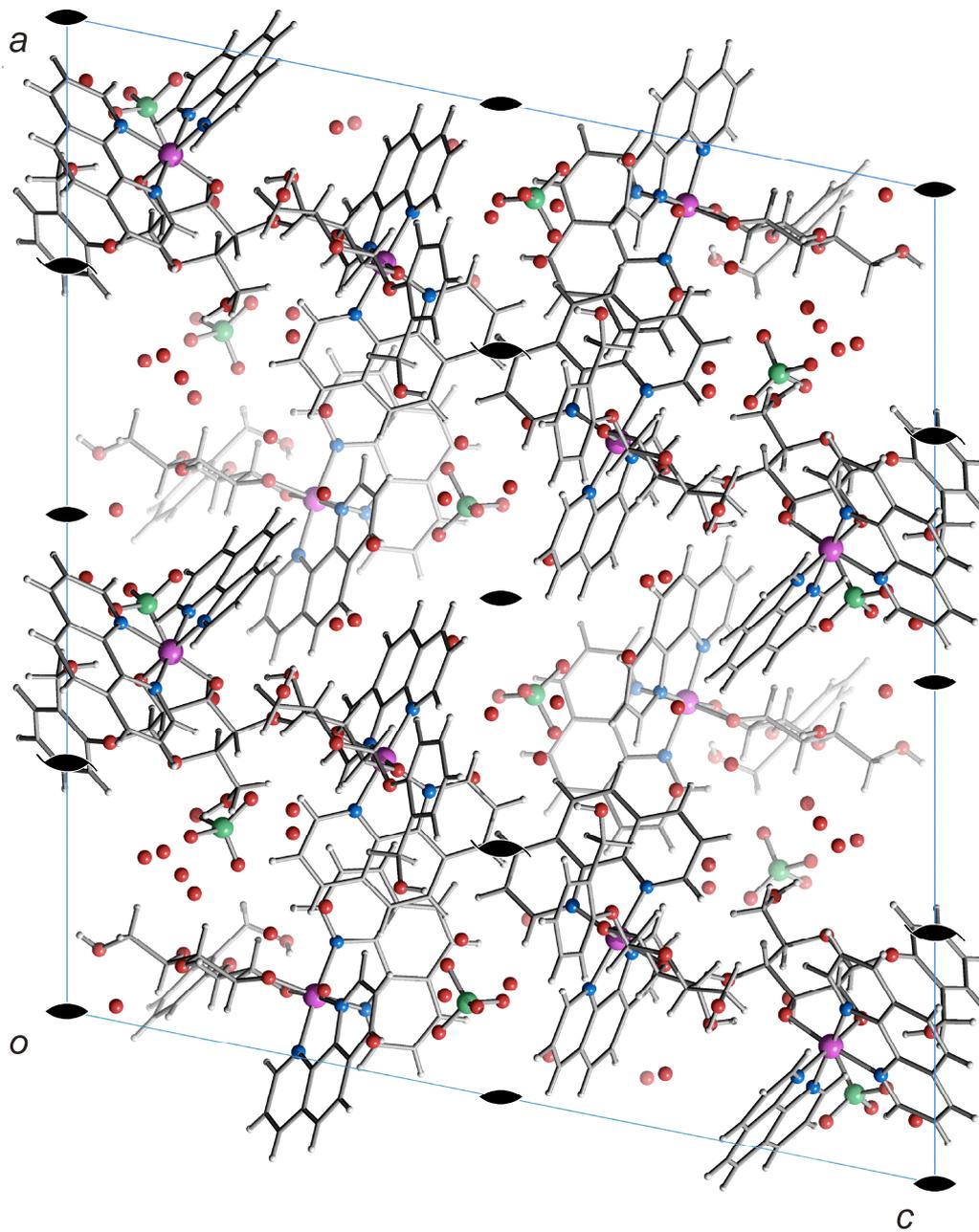


Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von **24** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C 2$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün).

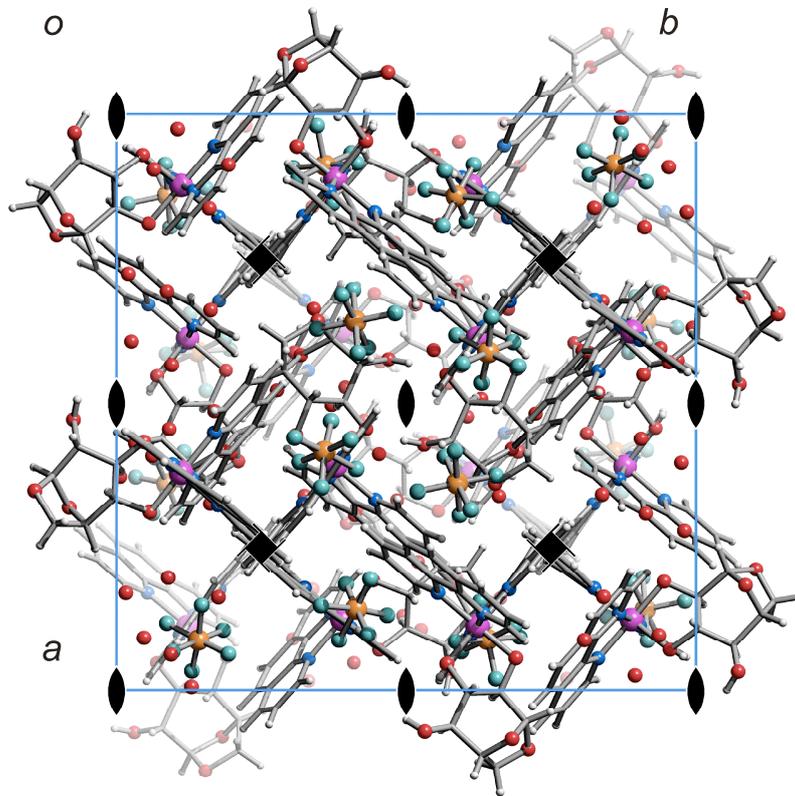


Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von **25** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $I4_1$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

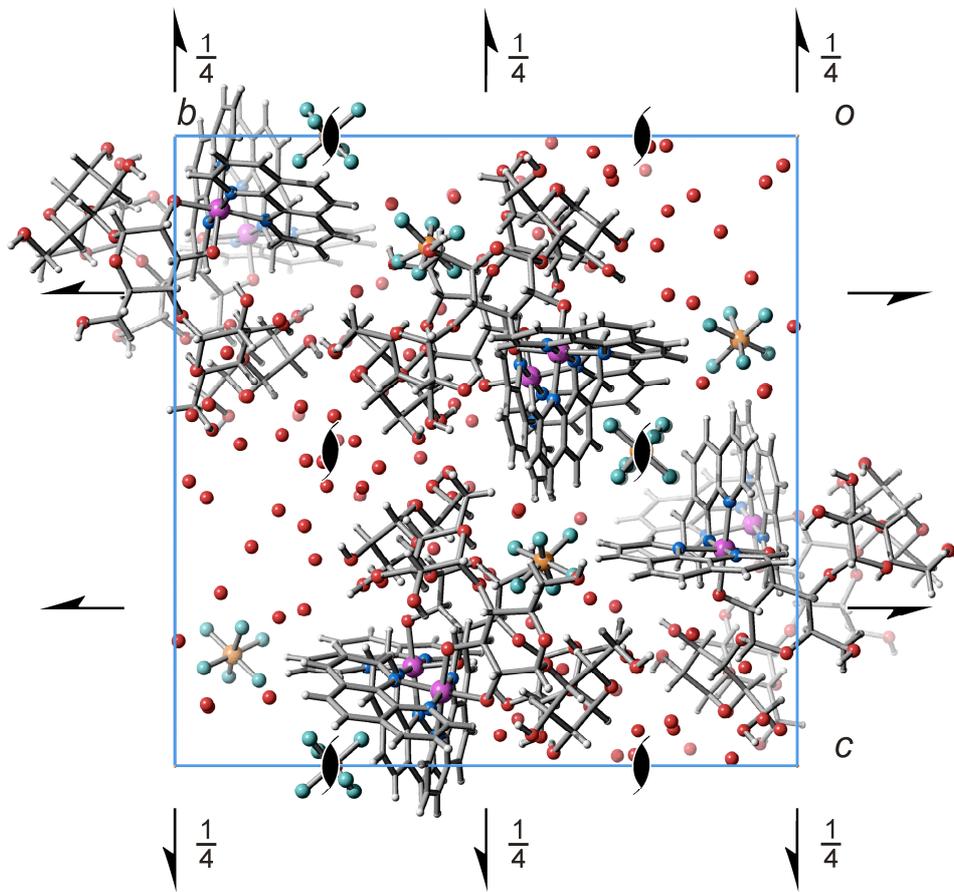


Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von **26** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

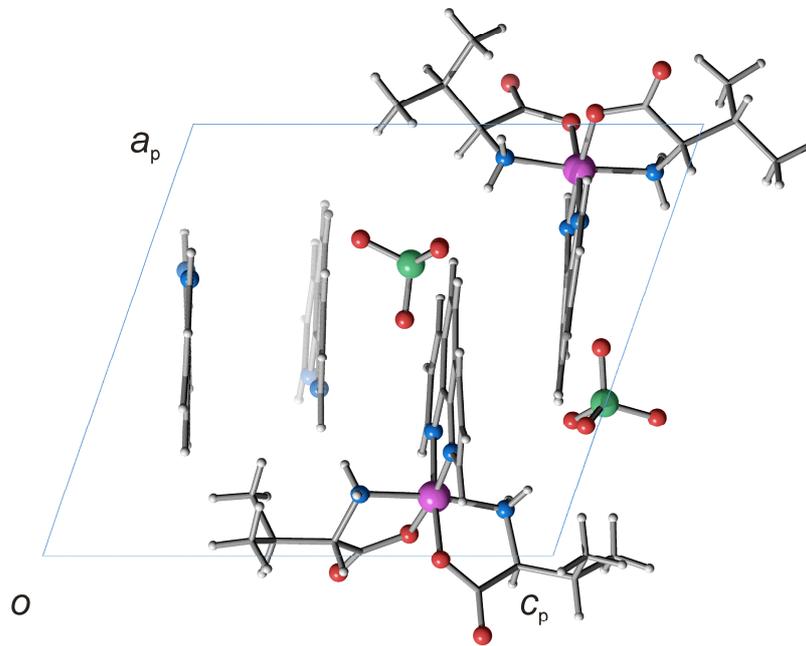


Abbildung 6.27: Die Kristallstruktur von **27** in der Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün).

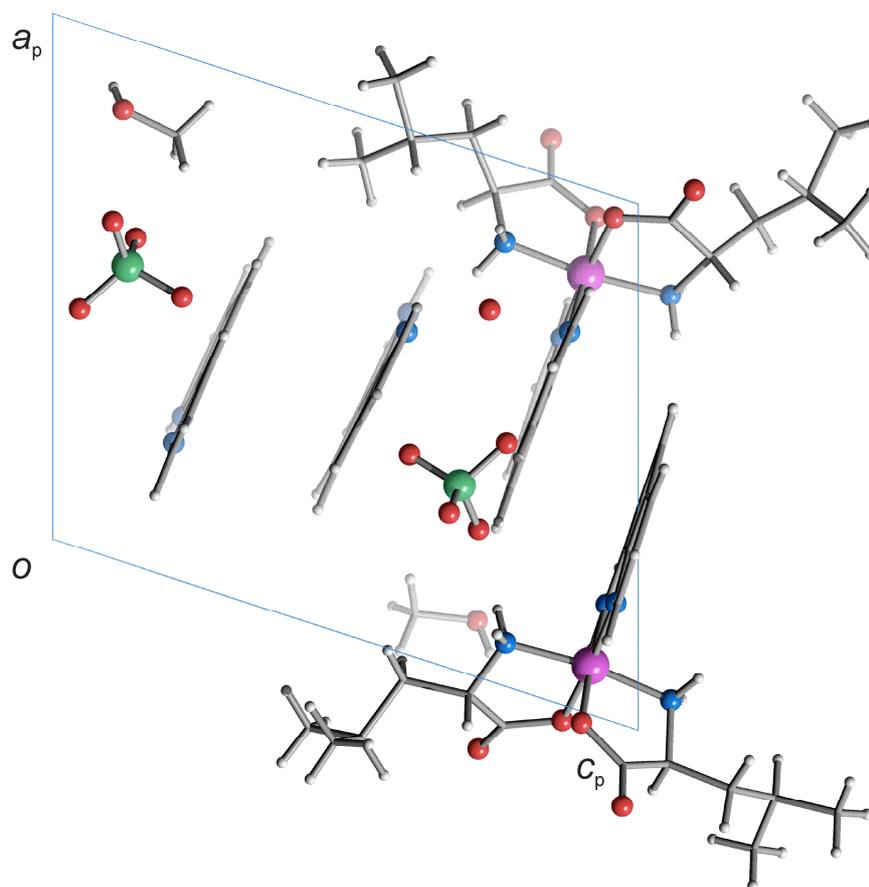


Abbildung 6.28: Die Kristallstruktur von **28** in der Raumgruppe $P 1$ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün).

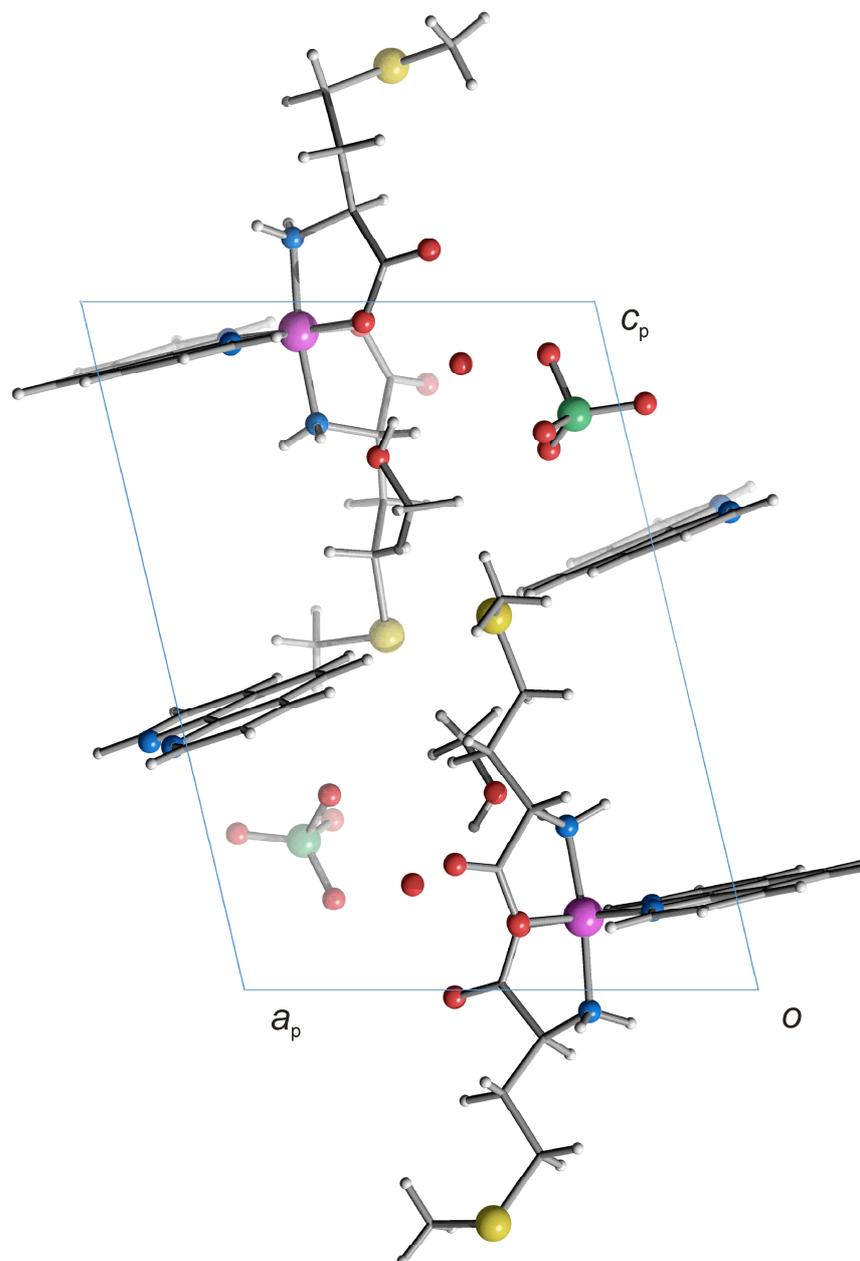


Abbildung 6.29: Die Kristallstruktur von **29** in der Raumgruppe $P1$ mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Schwefel (gelb), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün).

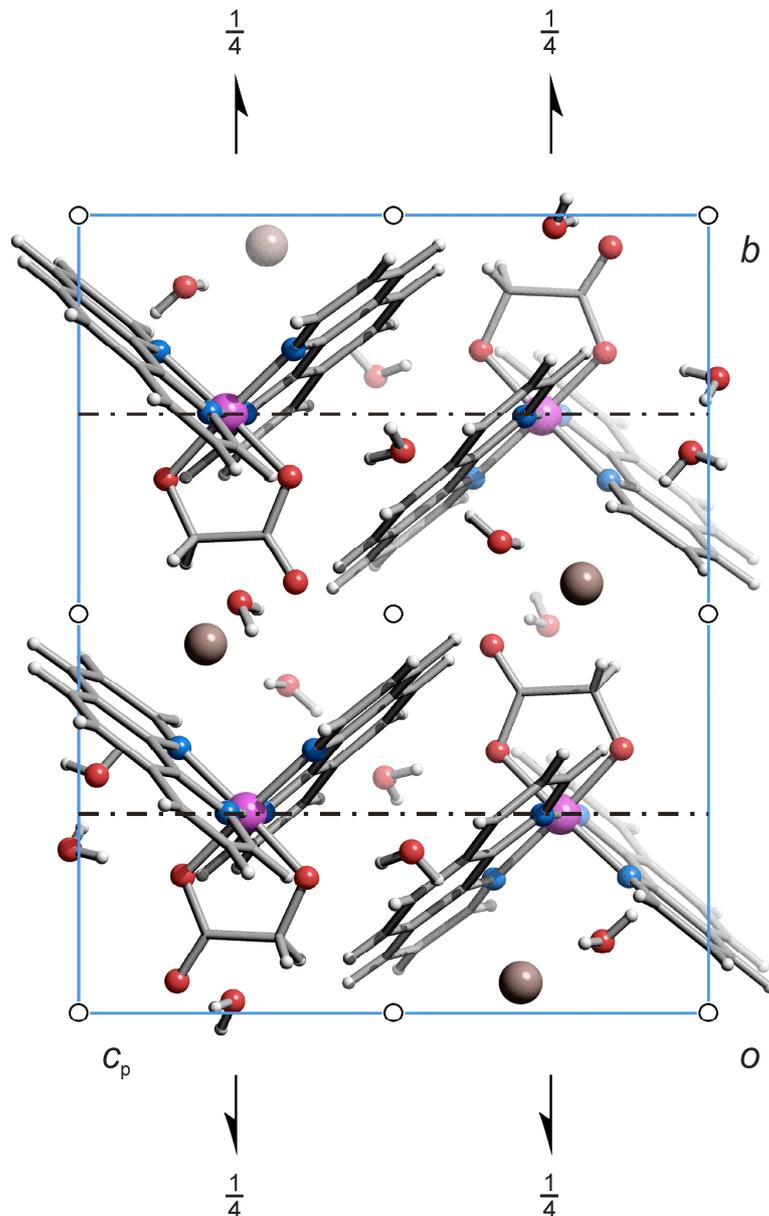


Abbildung 6.30: Die Kristallstruktur von **30** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Iod (braun).

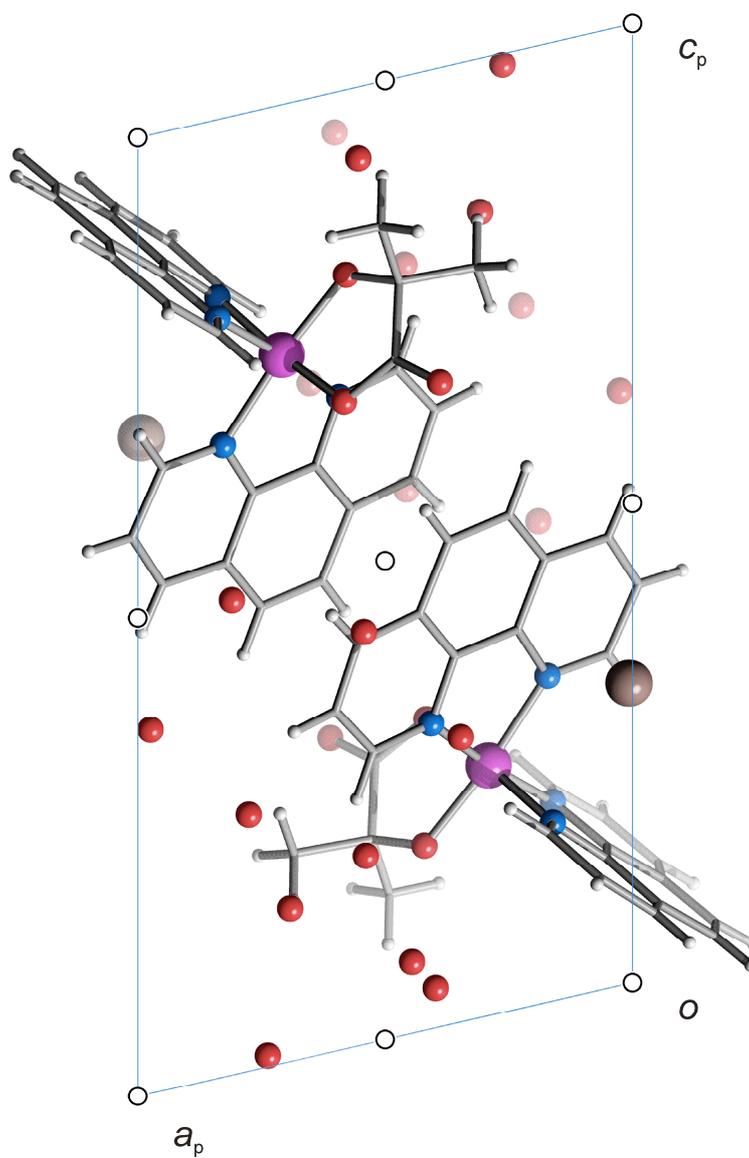


Abbildung 6.31: Die Kristallstruktur von **31** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Iod (braun).

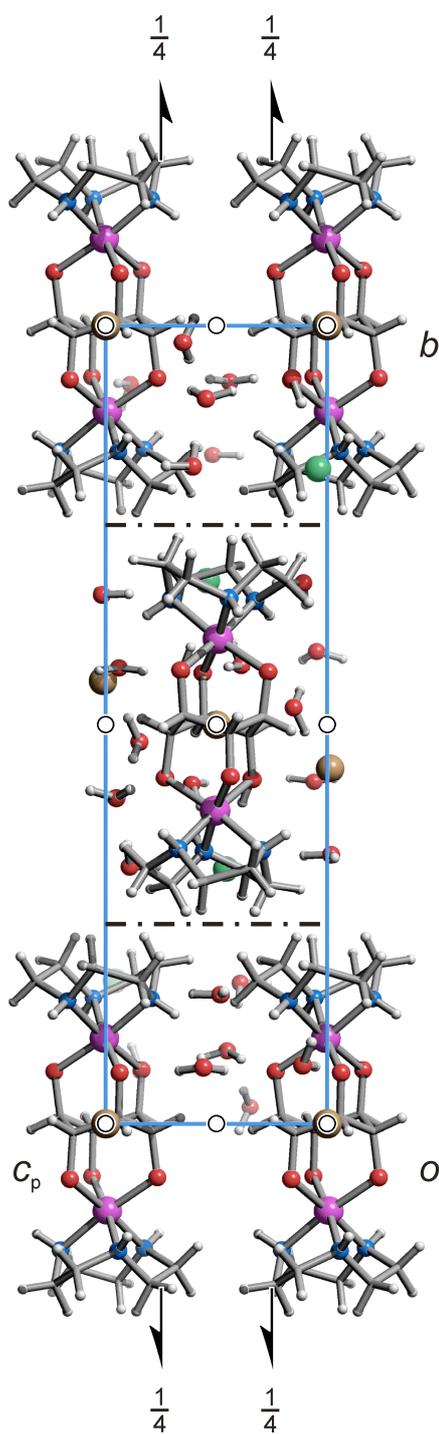


Abbildung 6.32: Die Kristallstruktur von **32** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Chlor (grün), Natrium (ockergelb).

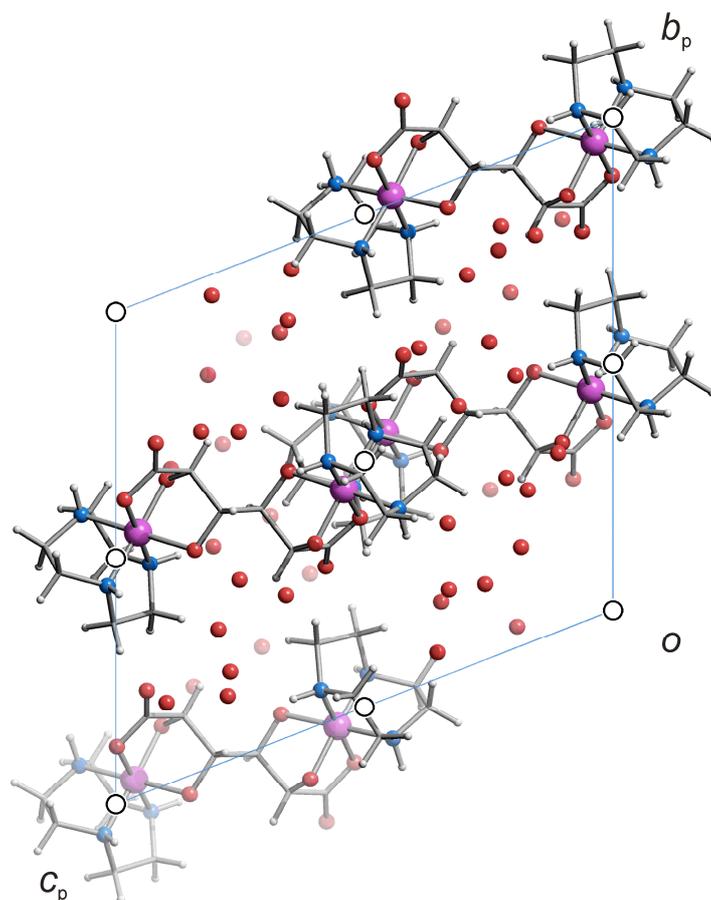


Abbildung 6.33: Die Kristallstruktur von **33** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau).

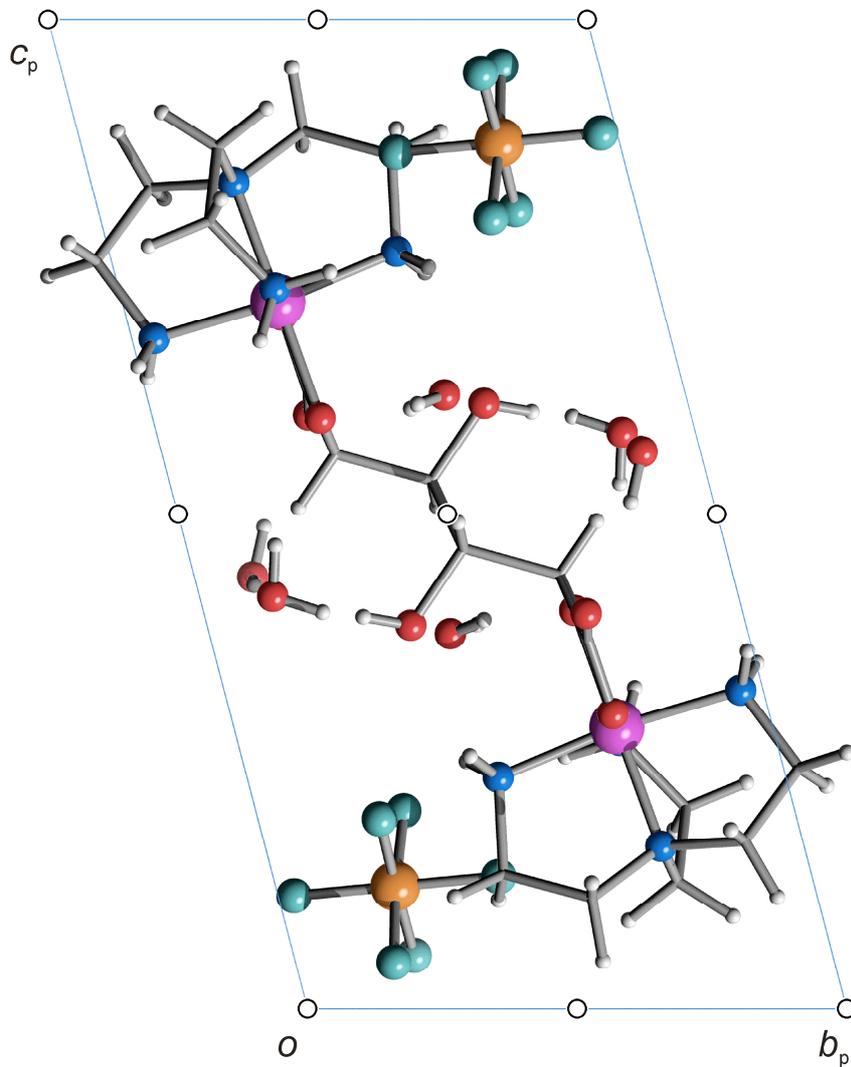


Abbildung 6.34: Die Kristallstruktur von **34** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome: Cobalt (violett), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau, als Verbindungspunkte), Wasserstoff (hellgrau), Phosphor (orange), Fluor (türkis).

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **1995**, 80, 1548–1555.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **1999**, 822–823.
- [3] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York **2003**, 449–453, 637, 1085–1088.
- [4] U. Wannagat, *Ch. unserer Zeit* **1967**, 1, 24–27.
- [5] Lutz H. Gade, *Ch. unserer Zeit* **2002**, 36, 168–175.
- [6] Lutz H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto **2008**, 6–18, 433–435.
- [7] J. Koolman, K.-H. Röhm, *Taschenatlas der Biochemie*, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart · New York **2003**, 108, 368.
- [8] K. L. Brown, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2075–2149.
- [9] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Heidelberg · Berlin · Oxford **1995**, 360–361.
- [10] I. Ott, *Dissertation* **2004**, Freie Universität Berlin.
- [11] D. C. Ware, B. D. Palmer, W. R. Wilson, W. A. Denny, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1839–1846.
- [12] P. R. Craig, P. J. Brothers, G. R. Clark, W. R. Wilson, W. A. Denny, D. C. Ware, *Dalton Trans.* **2004**, 611–618.
- [13] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart · New York **1996**, 155.
- [14] F. W. Lichtenthaler, S. Peters, *C. R. Chim.* **2004**, 7, 65–90.
- [15] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 81–149.
- [16] N. Ghaschghaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5535–5543.

- [17] J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79.
- [18] E. Önem-Siakou, *Dissertation* **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [19] K. Ishida, S. Yano, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3552–3554.
- [20] K. Ishida, M. Hidai, M. Yashiro, S. Yoshikawa, S. Yano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1241–1247.
- [21] K. Ishida, S. Nonoyama, T. Hirano, S. Yano, M. Hidai, S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1599–1604.
- [22] E. Moraga, S. Bunel, C. Ibarra, A. Blaskó, C. A. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1995**, *268*, 1–15.
- [23] A. Blaskó, C. A. Bunton, E. Moraga, S. Bunel, C. Ibarra, *Carbohydr. Res.* **1995**, *278*, 315–328.
- [24] T. Kunte, *Dissertation* **2002**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [25] Y. Arendt, *Dissertation* **2008**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [26] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [27] J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Molec. Struc.* **1978**, *8*, 317–320.
- [28] A. A. Vlček, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1425–1427.
- [29] Peter Nuhn, *Naturstoffchemie – Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe*, 4. Auflage, S. Hirzel, Stuttgart **2006**, 130–132.
- [30] IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry (CNO) and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Eur. J. Biochem.* **1975**, *57*, 1–7.
- [31] M. Freytag, *Dissertation* **2004**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [32] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [33] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1285–1289.
- [34] D. J. Wilbur, C. Williams, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5450–5452.
- [35] K. Gilg, *Dissertation* **2009**, Ludwig-Maximilians-Universität München.

- [36] R. M. Hartshorn, S. G. Telfer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3217–3224.
- [37] C. E. Oh, B. J. Kim, D. C. Yoon, M. K. Doh, N. H. Heo, *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 715–721.
- [38] E. B. Chuklanova, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, A. L. Poznyak, V. I. Pavlovskii, *Russ. J. Coord. Chem.* **1988**, *14*, 64–71.
- [39] A. Tatehata, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2499–2501.
- [40] A. V. Ablov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1961**, *6*, 157–161.
- [41] D. G. Evans, J. C. A. Boeyens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1988**, *44*, 663–671.
- [42] H. P. Diogo, S. S. Pinto, J. J. Moura Ramos, *Int. J. Pharm.* **2008**, *358*, 192–197.
- [43] S. S. Pinto, H. P. Diogo, *J. Pharm. Sci.* **2008**, *97*, 5354–5362.
- [44] L. Smrčok, M. Sládkovičová, V. Langer, C. C. Wilson, M. Koóš, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2006**, *62*, 912–918.
- [45] C. M. Lakshmanan, H. E. Hoelscher, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1970**, *9*, 57–59.
- [46] V. N. Nikitin, I. Y. Levdik, M. A. Ivanov, *J. Struct. Chem.* **1969**, *9*, 901–906.
- [47] T. B. Grindley, A. Cude, J. Kralovic, R. Thangarasa, *Front. Biomed. Biotechnol.* **1994**, *9*, 147–164.
- [48] C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 2972–2975.
- [49] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [50] K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325–1357.
- [51] J. Nishijo, S. Moriyama, S. Shiota, *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 1253–1257.
- [52] M. Handwerk, *Dissertation* **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [53] B.-H. Ye, X.-M. Chen, T.-X. Zeng, L.-N. Ji, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2185–2191.
- [54] T. Yasui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 454–457.
- [55] K. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2889–2899.

- [56] P. H. Crayton, *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 207–213.
- [57] P. V. Bernhardt, P. Comba, A. Mahu-Rickenbach, S. Stebler, S. Steiner, K. Várnagy, M. Zehnder, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4194–4200.
- [58] K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann, H.-J. Küppers, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2953–2956.
- [59] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 329–436.
- [60] T. Storr, Y. Sugai, C. A. Barta, Y. Mikata, M. J. Adam, S. Yano, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2698–2705.
- [61] Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, 344, 1213–1224.
- [62] W. Zhong, D. A. Kuntz, B. Ember, H. Singh, K. W. Moremen, D. R. Rose, G.-J. Boons, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8975–8983.
- [63] K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2009**, 7934–7945.
- [64] K. Bock, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1975**, 29, 258–264.
- [65] V. J. James, J. D. Stevens, *Carbohydr. Res.* **1972**, 21, 334–335.
- [66] R. Delgado, V. Félix, L. M. P. Lima, D. W. Price, *Dalton Trans.* **2007**, 2734–2745.
- [67] Y. Hung, L. Y. Martin, S. C. Jackels, A. M. Tait, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4029–4039.
- [68] IUPAC, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, RSC Publishing **2005**, 191–193.
- [69] M. Barth, *Dissertation* **2005**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [70] P. Grimminger, *Dissertation* **2009**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [71] G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 732–742.
- [72] P. C. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, 39, 535–542.
- [73] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 5–80.
- [74] J. V. Quagliano, L. Schubert, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 201–260.
- [75] F. H. Allen, “The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising”, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, 58, 380–388.

- [76] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2001**, 303–304, 500–501.
- [77] P. Kurtz, H. Disslnkötter, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 764, 69–93.
- [78] H. E. Zaug, N. R. Springer, R. J. Michaels, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 645–646.
- [79] O. Labisch, *Dissertation* **2006**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [80] H. Kwart, G. D. Null, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2348–2351.
- [81] J. R. Barker, H. S. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4605–4609.
- [82] D. R. Walt, M. A. Findeis, V. M. Rios-Mercadillo, J. Auge, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 234–239.
- [83] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.
- [84] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [85] B. Mann, P. S. Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam **1991**, 144.
- [86] J. C. Bailar jr., C. L. Rollinson, *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 222–225.
- [87] Jeol USA Inc., DELTA NMR Processing and Control Software, Version 4.3.4, **1990–2005**.
- [88] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [89] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, “SIR97: A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement”, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119.
- [90] A. L. Spek, “PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool”, Universität Utrecht **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C* **1990**, 46, 34.
- [91] L. J. Farrugia, “ORTEP-3 for Windows – a Version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)”, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [92] E. Keller, “SCHAKAL-99: A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models“, Universität Freiburg **1999**.

- [93] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, "MERCURY: Visualization and Analysis of Crystal Structures", *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457.

DANKSAGUNG

Ich möchte allen danken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Klüfers für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und vor allem für den großen wissenschaftlichen Freiraum.

Herrn Prof. Dr. Karaghiosoff für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Lida Holowatyj-den Toom für die Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten und allen sonstigen Fragen.

Christine Neumann für die Versorgung mit Laborgeräten sowie die Messung von NMR-Spektren.

Xaver Kästele für die gute Zusammenarbeit.

Den Aufsetzern Sandra Albrecht, Helene Giglmeier, Tobias Kerscher, Phillipp Lorenz, Dr. Peter Mayer und Anna Zangl für die Messung der Röntgenstrukturen. Ganz besonders danke ich Dr. Peter Mayer für die allmorgentliche Messung von Kristallen aus meinem *best of*-Reagenzglasständer im Kristallsommer 2008, in dem ich fast jeden Tag noch vorm Mittagessen ein neues ORTEP-Bild hatte.

Den alten und neuen Admins für die Lösung aller möglichen Computerprobleme.

Peter Mayer für die Messung unzähliger NMR-Spektren und die Kooperation beim 2D-Marathon für die Zucker-Ansätze.

Armin Andres und Brigitte Breitenstein für die Messung der Massenspektren.

Meinen Co-Assistenten im Lehramtler-AC1- und im Grundpraktikum für die gute Zusammenarbeit und viel Spaß im Labor.

Meinen Praktikanten Sarah-Jane Meletzky, Christoph Jagdhuber („Kristallkönig“) und Bianca Wöhrle für ihr Interesse und ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeiten beziehungsweise ihres Forschungspraktikums.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute und kollegiale Zusammenarbeit, die schöne Zeit zusammen, die Hilfen und Tipps bei allen möglichen Fragen und für unvergessliche Kaffeeküchengespräche.

Meinen Laborkollegen in D2.040 für die gute Atmosphäre.

Helene Giglmeier und Dr. Martin Handwerk fürs Korrekturlesen.

Helene Giglmeier fürs „Synchron-Promovieren“, wodurch vieles leichter wurde, und die Promotionspausen (PPs).



Danke an alle, die mich immer unterstützt und motiviert haben und immer für mich da waren.

مرسی از همه کسانی که همیشه من را تشویق کردند و با من بودند.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern sowie Leila und Rainer für ihre Unterstützung in jeder Hinsicht und ihre Geduld. Ohne euch hätte ich das alles nie geschafft.

Lara, ich danke dir dafür, dass du mich ab und zu für einige Stunden mit in deine Welt genommen hast, so dass ich alles andere vergessen konnte.

Martin, *danke für alles!*

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Natascha Ghaschghaie
Geburtsdatum	17. Juni 1978
Geburtsort	Soltau
Staatsangehörigkeiten	deutsch / iranisch
Eltern	Dr. med. Freydun Ghaschghaie Marianne Ghaschghaie, geb. Krause
Familienstand	ledig

Schulbildung

08/1984–06/1988	Grundschule der Hermann-Billung-Schule Soltau
08/1988–06/1990	Orientierungsstufe der Hermann-Billung-Schule Soltau
08/1990–11/1990	Gymnasium Soltau
11/1990	Umzug der Familie nach Iran Erlernen der persischen Schrift und Sprache
09/1991–06/1993	Tatbighi International School Teheran
09/1993–06/1996	Hoda-Gymnasium Teheran Abschluss der Oberstufe
10/1996	Umzug nach Deutschland
02/1997–05/2001	Abiturlehrgang an der Fernschule ILS Hamburg Abschluss Allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

10/2001–09/2004	Bachelor-Studium Chemie und Biochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
12/2004	Abschluss Bachelor of Science
10/2004–03/2007	Master-Studium Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
03/2007	Abschluss Master of Science
05/2007–07/2010	Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Klüfers

Berufstätigkeit

11/2006–02/2007

Studentische Hilfskraft an der Ludwig-Maximilians-Universität München

05/2007–09/2010

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Publikationen

- K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2009**, 7934–7945.
- N. Ghaschghaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5535–5543.