

**Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe:
Untersuchungen zur Struktur kristalliner Verbindungen
und zur Sauerstoffabsorption in Lösung**

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

von
Diplom-Chemikerin

Danira Marinov

aus

Karlsruhe

2001

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 09.11.2001

.....

Dissertation eingereicht am: 09.11.2001

1. Gutachter: Prof. Dr. Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. Westerhausen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1998 bis Oktober 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) sowie am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. P. Klüfers angefertigt.

*Leben heißt, sich wandeln,
und vollkommen sein heißt,
sich oft gewandelt haben.*

Newman

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Komplexchemie des Mangans und Stand der aktuellen Forschung	1
1.2	Deprotonierte Polyole als Komplexliganden.....	2
1.3	Cyclodextrine als Komplexliganden	3
1.4	Zur Oxidation von Mangan(II)-Lösungen	4
1.4.1	Katalytische Oxidation von Zuckern und Photosystem II	4
1.4.2	Oxidation mit molekularem Sauerstoff	5
1.4.3	Oxidation mit Wasserstoffperoxid	6
1.5	Zielsetzung dieser Arbeit.....	7
2	Ergebnisse.....	8
2.1	Allgemeines Verhalten der Mn(IV)-Polyol-Lösungen.....	8
2.2	Mangan(IV)-Komplexe mit deprotonierten Zuckersäuren.....	9
2.2.1	Die Kristallstruktur von $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (1).....	10
2.2.2	Die Kristallstruktur von $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{3,75})_2] \cdot 19,23 \text{ H}_2\text{O}$ (2).....	15
2.3	Mangan(IV)-Komplexe mit dreizählig koordinierenden Polyolen	18
2.3.1	Die Kristallstrukturen von $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (3) und $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (4).....	18
2.3.1.1	Gemeinsame Aspekte.....	18
2.3.1.2	Spezielle Merkmale von $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (3).....	18
2.3.1.3	Spezielle Merkmale von $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (4).....	23
2.3.2	Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (5)	26
2.3.3	Die Kristallstrukturen von $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (6) und $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (7).....	29
2.3.3.1	Gemeinsame Aspekte.....	29
2.3.3.2	Spezielle Merkmale von $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (6).....	29
2.3.3.3	Spezielle Merkmale von $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (7).....	34
2.4	Mangan(IV)-Komplexe mit Cyclodextrinen	39
2.4.1	Gemeinsame Aspekte	39
2.4.2	Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$ (8).....	39
2.4.3	Die Kristallstruktur von $\text{K}_3\text{Li}_4[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{3,67})_3] \cdot 33 \text{ H}_2\text{O}$ (9)	42
2.5	Zweikernkomplexe mit Mangan.....	47
2.5.1	Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_8[\text{Mn}_2(\text{Xylt2,4H}_2)_4(\mu\text{-O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (10)	47
2.5.2	Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_4[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre2,4H}_2)_4(\mu\text{-O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$ (11)	52
2.5.3	Die Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Ba}_{11}[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 49,8 \text{ H}_2\text{O}$ (12)	56
2.5.4	Magnetisches Verhalten der Zweikernkomplexe	61
2.5.4.1	Magnetische Suszeptibilität der dimeren Mn(IV)-Polyolato-Komplexe 10 und 11	61
2.5.4.2	Magnetische Suszeptibilität des dimeren Mn(III)-Polyolato-Komplexes 12	63
2.6	Molekularer Aufbau von $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CytH}_2)_3] \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ (13).....	64
2.7	UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an Mn(IV)-Komplexen	65

2.8	Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption von Mangan(II)-Polyol-Systemen in alkalischer Lösung.....	67
2.8.1	Untersuchungen mit molekularem Sauerstoff.....	67
	Messungen bei 20 °C.....	67
	Messungen bei 5 °C.....	71
2.8.2	UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Sauerstoffabsorption in Lösung.....	73
2.8.2.1	Theoretische Grundlagen zur UV/VIS-Spektroskopie von Mn(III).....	73
2.8.2.2	UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Sauerstoffbeprobung alkalischer Mangan(II)-Polyol-Lösungen.....	73
2.8.3	Korrelation des Sauerstoffverbrauchs mit den UV/VIS-Absorptionsspektren.....	77
2.8.4	Untersuchungen mit Wasserstoffperoxid.....	81
	Titration mit Wasserstoffperoxid.....	81
3	Diskussion.....	84
3.1	Grundlegende Erkenntnisse zu Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen.....	84
3.1.1	Zur Herstellung von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen.....	84
3.1.2	Zu berücksichtigende Parameter bei der Herstellung von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen und deren Einfluß auf die Stabilität der Komplexe.....	84
3.1.3	Einfluß der Gegenionen auf die Stabilität der Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe ...	85
3.2	Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe.....	87
3.3	Polyolate als Komplexbildner.....	88
3.3.1	Triolato-Liganden.....	88
3.3.2	Diolato-Liganden.....	90
3.4	Diskussion der Sauerstoffabsorption alkalischer Mangan(II)-Polyol-Systeme.....	92
3.4.1	Einfluß relevanter Parameter auf die Sauerstoffabsorption.....	92
3.4.2	Einfluß des Polyols auf die Sauerstoffabsorption und Ligandoxidation.....	93
3.4.3	Die reaktive Spezies bei der Oxidation alkalischer Mangan(II)-Polyol-Lösungen mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid.....	95
4	Zusammenfassung.....	97
4.1	Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe.....	97
4.2	Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption wäßriger Mangan(II)-Polyol-Systeme....	98
5	Experimenteller Teil.....	100
5.1	Allgemeines zur Arbeitstechnik.....	100
5.2	Handhabung des Lösungsmittels und einiger anderer Reagenzien.....	100
5.3	Geräte.....	100
5.4	Verwendete Edukte, Reagenzien und Lösemittel.....	101
5.5	Herstellung von Reagenzien.....	102
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>meso</i> -D-Glycero-D-gulo-heptitol.....	102
5.6	Übersicht der durchgeführten Kristallisationsversuche von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen.....	103
5.7	Herstellung der kristallinen Verbindungen.....	104
5.7.1	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1).....	104
5.7.2	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{-3,75})_2] \cdot 19,23 \text{H}_2\text{O}$ (2)	104
5.7.3	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (3), $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	104

5.7.4	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (4) , Ba ₄ [Mn(Dulc2,3,5H ₃) ₂][Fe(CN) ₆] · 8 H ₂ O	105
5.7.5	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (5) , Na ₄ [Mn(Me-β-D-Ribp2,3,4H ₃) ₂] · 4 H ₂ O	105
5.7.6	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (6) , KLi ₄ [Mn(C ₅ H ₉ O ₄)(C ₅ H ₈ O ₄)] [Mn(C ₅ H ₉ O ₄) ₂] · 21 H ₂ O	105
5.7.7	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (7) , Na ₆ [Mn(C ₅ H ₈ O ₄) ₂][Mn(C ₅ H ₉ O ₄) ₂] · 20 H ₂ O	106
5.7.8	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Li ₂ [Δ-Mn(α-CDH ₂) ₃] · 3 EtOH · 38 H ₂ O (8)	106
5.7.9	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von K ₃ Li ₄ [Λ-Mn(β-CDH _{3,67}) ₃] · 33 H ₂ O (9) ...	106
5.7.10	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (10) , Ca ₈ [Mn ₂ (Xylt2,4H ₂) ₄ (μ-O) ₂] ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ · 24 H ₂ O	107
5.7.11	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (11) , Ca ₄ [Mn ₂ (rac-Thre2,4H ₂) ₄ (μ-O) ₂] [Fe(CN) ₆] · 22 H ₂ O	107
5.7.12	Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (12) , K ₂ Ba ₁₁ [Mn ₂ (HeptH ₇) ₂][Fe(CN) ₆] ₄ · 49,8 H ₂ O	107
5.8	UV/VIS-Spektroskopische Untersuchungen	108
5.9	Messungen der Sauerstoffabsorption von alkalischen Mangan(II)-Polyol- Lösungen	108
5.9.1	Apparatur zur Messung der Sauerstoffabsorption	108
5.9.2	Sauerstoffabsorptionsmessungen	109
5.10	Spektroskopische Verfolgung der Oxidation von Mn(II) mit Wasserstoffperoxid .	110
5.10.1	Titration mit Wasserstoffperoxid	110
5.10.2	Sequentielle Oxidation von Mn(II) zu Mn(III) zu Mn(IV) mit H ₂ O ₂	110
5.11	Kristallstrukturbestimmungen	110
6	Kristallographischer Anhang	112
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen	112
6.2	Angaben zu den Kristallstrukturen	117
6.3	Abbildungen der Kristallstrukturen	125
7	Literaturverzeichnis	137

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Darstellung der Struktur von α -Cyclodextrin.....	4
Abb. 2.1:	Darstellung des Zusammenhangs zwischen D-Glucose, D-Gluconsäure, D-Glucuronsäure und D-Glucarsäure.....	9
Abb. 2.2:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 1	10
Abb. 2.3:	DIAMOND-Darstellung der Natrium- und Kaliumverknüpfung in 1	13
Abb. 2.4:	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 1	14
Abb. 2.5:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 2	15
Abb. 2.6:	DIAMOND-Darstellung der Natrium- bzw. Kalium-Verknüpfung in 2	17
Abb. 2.7:	Dulcitol in der Fischer-Projektion und schematische Darstellung mit allen Kohlenstoff-Atomen als Zickzack-Kette in einer Ebene.....	18
Abb. 2.8:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 3	19
Abb. 2.9:	DIAMOND-Darstellung der Kalium-Verknüpfung in 3	21
Abb. 2.10:	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 3	22
Abb. 2.11:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 4	23
Abb. 2.12:	DIAMOND-Darstellung der Barium-Verknüpfung in 4	25
Abb. 2.13:	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 4	25
Abb. 2.14:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 5	26
Abb. 2.15:	Haworth-Projektion sowie schematische Darstellung der 1C_4 - und 4C_1 -Konformation von Methyl- β -D-Ribopyranosid.....	27
Abb. 2.16:	DIAMOND-Darstellung der Natrium-Verknüpfung in 5	28
Abb. 2.17:	Pentaerythritol und schematische Darstellung der Triolateinheit.....	29
Abb. 2.18:	ORTEP-Darstellung der zwei Komplexanionen in 6	30
Abb. 2.19:	DIAMOND-Darstellung der Kalium- und Lithium-Verknüpfung in 6	32
Abb. 2.20:	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 6	33
Abb. 2.21:	ORTEP-Darstellung der zwei Komplexanionen in 7	34
Abb. 2.22:	DIAMOND-Darstellung der Natrium-Verknüpfung in 7	36
Abb. 2.23:	Schematische Darstellung des 1. Wasserstoffbrückenbindungssystems in 7	37
Abb. 2.24:	Schematische Darstellung des 2. Wasserstoffbrückenbindungssystems in 7	38
Abb. 2.25:	SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions in 8	40
Abb. 2.26:	Schematische Darstellung der α -Cyclodextrinringe in 8	41
Abb. 2.27:	DIAMOND-Darstellung der Lithium-Verknüpfung in 8	42
Abb. 2.28:	SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions in 9	43
Abb. 2.29:	DIAMOND-Darstellung der Kalium- und Lithium-Verknüpfung in 9	45
Abb. 2.30:	DIAMOND-Darstellung des Komplexanions in 10	46
Abb. 2.31:	Xylitol in Fischer-Projektion und Darstellung mit allen Kohlenstoff-Atomen als Zickzack-Kette in einer Ebene.....	47
Abb. 2.32:	DIAMOND-Darstellung der Calcium-Verknüpfung in 10	48
Abb. 2.33:	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 10	49
Abb. 2.34:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 11	50
Abb. 2.35:	Threitol in Fischer-Projektion. Links: L-Threitol, rechts: D-Threitol.....	51
Abb. 2.36:	DIAMOND-Darstellung der Calcium-Verknüpfung in 11	52
Abb. 2.37:	Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 11	53
Abb. 2.38:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in 12	54
Abb. 2.39:	DIAMOND-Darstellung der Kalium- und Barium-Verknüpfung in 12	57
Abb. 2.40:	Schematische Darstellung der dreidimensionalen Verknüpfung in 13	58
Abb. 2.41:	Magnetische Suszeptibilität χ und χT von 10	59
Abb. 2.42:	Magnetische Suszeptibilität χ und χT von 11	60
Abb. 2.43:	Magnetische Suszeptibilität χ und χT von 12	61

Abb. 2.44: Aufbau und Numerierungsschema des Cytidins.....	62
Abb. 2.45: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions in 13	63
Abb. 2.46: UV/VIS-Lösungsspektren der Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe am Beispiel des Liganden Dulcitol.....	64
Abb. 2.47: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,072 bar am Beispiel des Xylitols.....	69
Abb. 2.48: Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,068 bar O ₂ von 0,06 M Mn(II), 0,21 M D-Gluconsäure und 0,6 M NaOH.....	72
Abb. 2.49: Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,065 bar O ₂ von 0,06 M Mn(II), 0,21 M Xylitol und 0,6 M NaOH.....	73
Abb. 2.50: Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,079 bar O ₂ von 0,04 M Mn(II), 0,12 M α -Cyclodextrin und 0,4 M LiOH.....	74
Abb. 2.51: Auftragung der Wellenlänge gegen den Sauerstoffverbrauch und Auswertung mittels Extrapolation am Beispiel von 0,04 M Mn(II), 0,14 M D-Gluconsäure und 0,4 M NaOH beim Absorptionswert 1.....	75
Abb. 2.52: Darstellung des Verlaufs der Wasserstoffperoxid-Absorption bei 20 °C von 0,06 M Mn(II), 0,21 M D-Gluconsäure und 0,6 M NaOH bei Titration mit 0,545 M H ₂ O ₂	80
Abb. 2.53: Darstellung der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei 20 °C von 0,06 M Mn(II), 0,21 M D-Gluconsäure und 0,6 M NaOH bei sukzessiver Oxidation mit je einem Äquivalent Wasserstoffperoxid (2,2 M H ₂ O ₂).....	81
Abb. 3.1: Fischer-Projektion der Triolato-Liganden D-Glucon-, Lactobionsäure und Dulcitol.....	87
Abb. 3.2: Fischer-Projektion der 1,3-Diolate Xylitol und D-Threitol. Fett gedruckt sind die koordinierenden Alkoholgruppen in 10 und 11	89
Abb. 3.3: Fischer-Projektion der zur Untersuchung der Sauerstoffabsorption verwendeten Polyole.....	91
Abb. 6.1: Die Kristallstruktur von 1	122
Abb. 6.2: Die Kristallstruktur von 2	123
Abb. 6.3: Die Kristallstruktur von 3	124
Abb. 6.4: Die Kristallstruktur von 4	125
Abb. 6.5: Die Kristallstruktur von 5	126
Abb. 6.6: Die Kristallstruktur von 6	127
Abb. 6.7: Die Kristallstruktur von 7	128
Abb. 6.8: Die Kristallstruktur von 8	129
Abb. 6.9: Die Kristallstruktur von 9	130
Abb. 6.10: Die Kristallstruktur von 10	131
Abb. 6.11: Die Kristallstruktur von 11	132
Abb. 6.12: Die Kristallstruktur von 12	133

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 1	11
Tabelle 2.2:	Übersicht der Na-O-Abstände (pm) und der K-O-Abstände (pm) in 1	12
Tabelle 2.3:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 2	16
Tabelle 2.4:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 3	20
Tabelle 2.5:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 4	24
Tabelle 2.6:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 6	30
Tabelle 2.7:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 6	31
Tabelle 2.8:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 7	34
Tabelle 2.9:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 7	35
Tabelle 2.10:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 10	47
Tabelle 2.11:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 11	51
Tabelle 2.12:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 12	55
Tabelle 2.13:	Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 12	55
Tabelle 2.14:	Mn-Mn-Abstand (pm), mittlerer Mn-O-Abstand (pm) der koordinierenden Ligand-O-Atome, Abstand der μ_2 -verbrückenden Oxidionen sowie Winkel (°) zwischen den Mn-Atomen und den μ_2 -verbrückenden Oxidionen.....	61
Tabelle 2.15a:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 20°C mit Mangan(II)-nitrat, Xylitol und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3,5.....	66
Tabelle 2.15b:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 20°C mit Mangan(II)-nitrat, Dulcitol und Kaliumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3,5.....	66
Tabelle 2.15c:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 20°C mit Mangan(II)-nitrat, D-Gluconsäure und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3,5.....	66
Tabelle 2.15d:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 20°C mit Mangan(II)-nitrat, α -Cyclodextrin und Lithiumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3.....	67
Tabelle 2.16:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 20°C mit 0,06 M Mn(II) und 0,18 M α -Cyclodextrin bei Variation der Basenkonzentration im Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand sowie Variation der Base.....	68
Tabelle 2.17a:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 5°C mit Mangan(II)-nitrat, Xylitol und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3,5.....	69
Tabelle 2.17b:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 5°C mit Mangan(II)-nitrat, Dulcitol und Kaliumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3,5.....	70
Tabelle 2.17c:	Messung der Sauerstoffabsorption bei 5°C mit Mangan(II)-nitrat, D-Gluconsäure und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10:1:3,5.....	70
Tabelle 2.18a:	Auswertung der mit Xylitol beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20°C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.....	76
Tabelle 2.18b:	Auswertung der mit Dulcitol beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20°C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.....	76
Tabelle 2.18c:	Auswertung der mit D-Gluconsäure beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20°C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.....	76
Tabelle 2.18d:	Auswertung der mit α -Cyclodextrin beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20°C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.....	76
Tabelle 2.19:	Vergleich des theoretisch zu erwartenden mit dem experimentell ermittelten Gesamtsauerstoffbedarf für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV).....	78
Tabelle 3.1:	Raumgruppe, mittlere Abstände (pm), Standardabweichung des Mittelwertes (pm) und Standardabweichung vom 90°-Winkel (°) in den Verbindungen 1-12	85
Tabelle 3.2:	Über- bzw. Unterschuß des Sauerstoffverbrauchs (ml) nach Vergleich der Ergebnisse in den Tabellen 2.18a–d und Tabelle 2.19, Kapitel 2.8.3.....	92
Tabelle 6.1:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1 und 2	109
Tabelle 6.2:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 3 und 4	110

Tabelle 6.3:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 5 , 7 und 8	111
Tabelle 6.4:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 6 und 9	112
Tabelle 6.5:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 10 , 11 und 12	113
Tabelle 6.6:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 1	114
Tabelle 6.7:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 3	114
Tabelle 6.8:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 4	115
Tabelle 6.9:	Abstände (pm) des Kaliumkations und der Lithiumkationen in 6	115
Tabelle 6.10:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 6	116
Tabelle 6.11:	Abstände (pm) der Natriumkationen in 7	117
Tabelle 6.12:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 7	117
Tabelle 6.13:	Einige ausgewählte O-O-Abstände (pm) in 8	118
Tabelle 6.14:	Einige ausgewählte O-O-Abstände (pm) in 9	119
Tabelle 6.15:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 10 ..	119
Tabelle 6.16:	Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in 11 ..	120
Tabelle 6.17:	Abstände (pm) der Bariumkationen in 12	120
Tabelle 6.18:	Abstände (pm) des Kaliumkations in 12	121

Verzeichnis der Verbindungen

In dieser Arbeit neu vorgestellt:

- 1 $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{-3,75})_2] \cdot 19,23 \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
- 8 $\text{Li}_2[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$
- 9 $\text{K}_3\text{Li}_4[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{-3,67})_3] \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$
- 10 $\text{Ca}_8[\text{Mn}_2(\text{Xylt2,4H}_2)_4(\mu\text{-O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
- 11 $\text{Ca}_4[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre2,4H}_2)_4(\mu\text{-O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$
- 12 $\text{K}_2\text{Ba}_{11}[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 49,8 \text{H}_2\text{O}$
- 13 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CytH}_2)_3] \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$

Abkürzungen^a

CD	Cyclodextrin
CT	Charge-Transfer
Cyt	Cytidin
\bar{d}_{MnO}	mittlerer Mn-O-Abstand in einem Koordinationspolyeder
Dulc	Dulcitol
EtOH	Ethanol
Glc1A	Gluconsäure
Hept	<i>meso</i> -D-Glycero-D-gulo-heptitol
Lac1A	Lactobionsäure
Me- β -D-Ribp	Methyl- β -D-ribopyranosid
SQUID	Superconducting quantum interface device
Thre	Threitol
Xylt	Xylitol
σ_{MnO}	Standardabweichung der Abstände eines zentralen Mn-Atoms zu den Ligand-O-Atomen
σ_{90}	Standardabweichung aller 90°-Winkel in einem Koordinationsoktaeder ^b
σ_{GO}	Standardabweichung der Abstände eines zentralen Gegenatoms G zu den umgebenden -O-Atomen (G = Ba, Ca, K, Li, Na)

^a Die Abkürzungen in der Kohlenhydratchemie erfolgen gemäß den Empfehlungen in *Eur. J. Biochem.* **1982**, 126, 433–437.

^b Die Definition der Standardabweichung über $\sigma = \sum(x_i - 90^\circ)^2 / n$ ist in diesem Fall genaugenommen nicht korrekt, denn nicht alle 12 90°-Winkel sind voneinander unabhängig. Da der Wert aber dennoch ein anschauliches Maß für die Verzerrung der Koordinationsoktaeder darstellt, wird er trotzdem verwendet.

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Zum einen beschäftigt sie sich mit kristallinen Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen. Zum anderen wird die Sauerstoffabsorption ausgewählter Mangan(II)-Polyolato-Systeme in Lösung untersucht.

1.1 Komplexchemie des Mangans und Stand der aktuellen Forschung

Die Komplexchemie des Mangans in den höheren Oxidationsstufen hat erst in den letzten zwanzig Jahren entscheidenden Auftrieb erhalten. Das wachsende Interesse an Mangan(III)- und Mangan(IV)-Komplexen ist eng mit dem Aufschwung neuer interdisziplinärer Forschungsgebiete, insbesondere der Bioanorganischen Chemie und der Magnetochemie, gekoppelt. Eine ausführliche Übersicht röntgenstrukturanalytisch charakterisierter Mangan-Verbindungen findet sich in [1].

Mangan verdankt seinen Ruf als wichtiges „Biometall“ [2, 3] der Entdeckung zahlreicher manganhaltiger Proteine. Die Beteiligung und Funktion des Mangans ist in verschiedenen (Pseudo-)Katalasen [4], Ribonukleotidreduktasen [5], Superoxiddismutasen [6], Phosphatasen [7], Hydrolasen [8], in Xylose-Isomerase [9] und Concanavalin A [10] belegt. Besonders intensive Forschungsbemühungen gelten jedoch der Strukturaufklärung und Funktionsweise des Photosystems II (PS II). Der Natur ist mit dem OEC (oxygen evolving complex) im PS II grüner Pflanzen ein Weg bekannt, um bei physiologischem pH-Wert aus Wasser Sauerstoff freizusetzen. Die Informationen, die bezüglich des OEC vorliegen, weisen auf einen vierkernigen Mangancluster hin, in welchem ein Paar an di- μ -Oxo-verbrückten dinuklearen Manganclustern vorliegt, die untereinander über mono- μ -Oxo-, mono- oder di-Carboxylato-Brücken verbunden sind. Beteiligt sind auch Chlorid- und Calcium-Ionen [11, 2].

Eine gängige Methode der Komplexchemie ist die Suche nach geeigneten Modellsystemen, anhand derer weitere Studien hinsichtlich der Funktionsweise der in der Natur vorkommenden Verbindungen ermöglicht werden. Es sind bisher viele strukturell charakterisierte Modellkomplexe hervorgebracht worden, deren physikalische, insbesondere spektroskopische Eigenschaften, mit den Komplexzentren in den Proteinen verglichen werden können. Mangan zeichnet sich hierbei durch charakteristische ESR- und UV/VIS-Spektren aus. Geeignete Modellsysteme sind (Hydr)Oxo-bis-carboxylato-verbrückte Zweikernkomplexe, wie sie in den (Pseudo-)Katalasen und Ribonukleotidreduktasen vorliegen, sowie Di-oxo-, Di-alkoxo-, Tri-Oxo- oder anderen Verbrückungen [12]. Untersuchungen mit di-, tri- und tetranuklearen Mangan-Verbindungen kommen als Modellsysteme für das PS II in Frage. Inzwischen liegen fundierte Strukturvorstellungen vor, die vor allem aus Vergleich von EXAFS-Daten mit den aus den Modellkomplexen bekannten Abständen resultieren [11]. Jedoch haben sich alle vierkernigen Modellkomplexe [11g] hinsichtlich der Funktionsweise des PS II als ungeeignet erwiesen. Rüttinger und Dismukes [11d] hingegen berichten von dem ersten strukturell charakterisierten und aufgrund seines Redoxpotentials wirksamen katalytischen Komplexes hinsichtlich der Wasseroxidation. Das *o*-Phenyl-verbrückte Dimer eines Mn(III)-Porphyrins vermag die elektrochemische Oxidation des Wassers bei einem Potential $> 1,2$ V (gegen Ag/Ag^+) in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch unter Zusatz von $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ zu katalysieren.

Ein anderes Forschungsgebiet widmet sich der Suche nach neuen Speichermaterialien. Die magnetischen Eigenschaften der Mangan-Oxo-Cluster finden hierbei besonderes Interesse, da Liganden mit Sauerstoff-Donoren eine hohe Tendenz zur Verbrückung aufweisen. Der hohe Spinwert, die Tendenz zur Ausbildung spinfrustrierter Systeme und die große Anisotropie insbesondere des Mangan(III)-Ions sind günstige Voraussetzungen zum Aufbau von Komple-

nen mit hohen Spingrundzuständen und superparamagnetischem Verhalten. Ein Überblick zu höherkernigen Oxo-Clustern, die hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht wurden, findet sich in [13]. Besonders erwähnenswert ist jedoch das sog. „Mn₁₂-Acetat“ [14], welches aus einem Tetraeder aus Mangan(IV)-Ionen und einem zweiten Cluster aus acht Mangan(III)-Ionen besteht mit einem Grundzustand von $S = 10$. Es handelt sich um eine der wenigen molekularen Verbindungen, die superparamagnetisches Verhalten aufweisen, und es gelang erstmals, das Hystereseverhalten eines molekularen Magneten nachzuweisen. Hierbei konnte der quantenmechanische Effekt des „Resonanztunnelns“ der Magnetisierung belegt werden [14]. Die homonukleare Mangan-Verbindung mit dem höchsten Spingrundzustand, $S = 12$, ist ein Mangan(II)-Oktaeder mit radikalischen Nitronyl-Nitroxid-Liganden [15]. Decurtins et al. [16] gelang die Synthese eines Cyano-verbrückten molekularen heteronuklearen Mangan(II)-Clusters mit dem bis heute größten Wert von $S = 51/2!$ Der Mn^{II}₉Mo^V₆-Cluster besteht aus 15 durch Cyanid verbrückte Metallionen, neun Mn(II)- ($S = 5/2$) und sechs Mo(V)-Ionen ($S = 1/2$), mit zusammen 51 ungepaarten Elektronen. Anders als „Mn₁₂-Acetat“ weist dieser bei tiefen Temperaturen nicht die typischen Phänomene wie molekulare Hysterese und langsames Quanten-Tunneln auf. Unterhalb von 44 K spielen Dipol-Dipol-Intercluster-Wechselwirkungen die zentrale Rolle, die bei steigendem S-Wert des Grundzustands immer wichtiger werden.

Im Fall der zwei- bis vierkernigen Modellkomplexe sind meist mehrzählige Stickstoffdonoren als Liganden eingesetzt worden. Im Fall der Oxo-Cluster handelt es sich um einfach funktionalisierte Carboxylato-Liganden. Diese Ligandtypen eignen sich jedoch nicht für Reaktionen in wässriger Lösung, da nur wenige der Komplexe (bei niedrigen pH-Werten) hydrolysestabil sind. Für bioanorganische und anwendungstechnische Fragestellungen ist allerdings ein Arbeiten in wässriger Lösung wünschenswert. Liganden, die diesem Anspruch gerecht werden, sind deprotonierte Polyole.

1.2 Deprotonierte Polyole als Komplexligenanden

Neuere Erkenntnisse in der Bioanorganischen Chemie haben die Allgegenwart von Kohlenhydraten in Organismen sowie deren Wechselwirkung mit Metallionen im Sinne einer Komplexbildung bestätigt [11]. Im Hinblick auf Natur und Umwelt ist die Verwendung von unerschöpflichen (und damit billigen) als auch schadstofffreien Ressourcen relevant.

Systematische Versuche zur Darstellung von Polyol-Metall-Komplexen sind schon früh belegt [17], jedoch bestand lange Zeit Unklarheit über deren strukturellen Aufbau. Die meisten Strukturvorschläge basierten auf spektroskopischen Methoden. Die Acidität der Hydroxyl-Gruppen sowie der Chelat-Effekt der vielzähligen Liganden wurden unterschätzt und lediglich eine Diol-Koordination angenommen [18]. Einige Kristallstrukturen von Metall-Komplexen mit höheren Polyolen konnten in den letzten Jahren analysiert werden [19, 20, 21, 22]. Die Liganden sind meist vollständig deprotoniert und nutzen die resultierenden Alkoxo-Funktionen zur Koordination, wobei häufig Verbrückung mehrerer Metallzentren beobachtet wird. Mit Eisen(III), das dem Mangan(III) sehr ähnlich ist, sind inzwischen einige Strukturen bekannt [23], die sowohl biologisch interessante Komplexe [21] als auch vielkernige Oxo-Cluster [22] beinhalten. In Mn^{II}₂Mn^{III}-Komplexen, die durch Kondensation von tren (Tris(2-aminoethyl)amin) mit D-Mannose bzw. L-Rhamnose hergestellt wurden, befindet sich das Mangan(III)-Atom in einer reinen Kohlenhydrat-Koordinationsosphäre [24]. Zudem existieren Untersuchungen an Mangan-Verbindungen in den Oxidationsstufen II–IV in Lösung [25, 26, 27, 28, 29].

Mit Mangan(IV) sind bisher nur sehr wenige Komplexe kristallisiert worden, insbesondere mit Stickstoffliganden [1]. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Sawyer et al. [29], in denen Synthesewege, elektrochemische, magnetische, sowie UV/VIS und ESR-spektroskopische Untersuchungen mit verschiedenen Zuckeralkohol- und Zuckersäure-Liganden beschrieben werden. Sawyer et al. postulieren die Existenz von zwei verschiedenen Mangan(III)-Komplexformen, $Mn(III_A)$ und $Mn(III_B)$, von denen die erste mit der Mangan(II), und die zweite mit der Mangan(IV)-Form im Gleichgewicht steht (Redoxpotentiale von $-0,35$ bis $-0,18$ V bzw. $-0,05$ bis $+0,27$ V). Hohe Ligand- und Alkali-Konzentrationen begünstigen den $Mn(III_B)$ -Komplex [29d]. Mangan(II)-Komplexe sind nur stabil mit Liganden, die Carboxyl-Gruppen enthalten. Prinzipiell nimmt die Stabilität aller Komplexe mit der Kettenlänge der aliphatischen Polyole zu. Insbesondere begünstigen die Liganden D-Sorbitol und D-Mannitol die höheren Oxidationsstufen. Geißelmann [30] konnte mit verschiedenen Polyolen in wäßrig-alkalischer Lösung sechs Mangan(III)-Komplexe und mehrere gemischtvalente Mangan(II)-Mangan(III)-Komplexe sowie Mangan(III)-Mangan(IV)-Komplexe synthetisieren und charakterisieren.

1.3 Cyclodextrine als Komplexligenanden

Cyclodextrine wurden erstmals 1891 von Villiers [31] erwähnt und bilden sich bei der Einwirkung von *B. macerans* auf Stärke [32]. Es handelt sich bei diesen Liganden um Ringmoleküle (siehe Abb. 1), die aus sechs, sieben oder acht α -1,4-verknüpften Anhydro-D-Glucose-Einheiten bestehen. Je nach Anzahl der Glucose-Einheiten unterscheidet man α -, β - und γ -Cyclodextrin [33]. Heute sind Cyclodextrine mit bis zu dreizehn Anhydroglucose-Einheiten bekannt. Schardinger [34] gelang die Isolation der Cyclodextrine zu Beginn dieses Jahrhunderts. Ein charakteristisches Merkmal ist ihr hydrophober Innenraum, der sie in die Lage versetzt, als Wirtsmoleküle (im Sinne von Taschen) viele verschiedene Gastmoleküle, wie Aromaten, Fettsäuren, Amine, Pharmaka und Polymere, einzulagern. Es ist sogar gelungen, größere Moleküle wie Fullerene in Cyclodextrine einzulagern [35]. Zunehmendes Interesse gewinnen Komplexverbindungen von Cyclodextrinen mit Metallen. Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallen sind bereits bekannt: So bilden sich in wäßrig-alkalischer Lösung mit Kalium und β -Cyclodextrinato-Liganden Kristalle, die röntgenografisch charakterisiert wurden [36]. Mit β -Cyclodextrin gelang auch die Darstellung von Calcium- und Magnesiumchlorid-Verbindungen [37]. Benner [38] gelang die Darstellung von Komplexverbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen sowie mit Germanium(IV). Der hydrophile Charakter der Cyclodextrine an ihrer Außenseite ermöglicht wiederum die gute Wasserlöslichkeit. In der Literatur sind viele Einlagerungsverbindungen beschrieben. Cyclodextrine werden als Modellverbindungen für Enzyme angesehen, an denen die Bildung von Enzym-Substrat-Addukten und die katalytische Enzym-Substrat-Wechselwirkung diskutiert werden können. Sie können ebenso als Modellverbindungen für biologische Makromoleküle angesehen werden. Als Bindeglied zwischen Monosacchariden und Polysacchariden sind sie auch in der Kohlenhydratchemie als Modellsustanzen für das Verständnis von Bindungsprinzipien unentbehrlich.

Anwendungen von Cyclodextrin-Gast-Komplexen sind vielfältig: Zum Beispiel bildet Vitamin A mit β -Cyclodextrin einen Komplex und ist auf diese Weise vor Oxidation geschützt. Andererseits wird die Komplexierung mit Cyclodextrinen für die gezielte Stoffbeseitigung aus Gemischen genutzt (Cholesterin aus Lebensmitteln wie Eiern oder Milch oder Koffein aus Kaffee oder Tee). Auch für technische Anwendungen sind Cyclodextrine interessant: Sie werden eingesetzt, um Isomere, deren ähnliche Siedepunkte eine einfache Destillation zur Trennung unmöglich macht, durch Komplexbildung zu trennen. Beim Wacker-Prozeß werden Alkene in wäßrigem Medium katalytisch zu Ketonen oxidiert. Der Zusatz von Cyclodextrinen

ermöglicht hierbei die Verwendung von höheren Alkenen, die in Wasser unlöslich sind (Komplexbildung und anschließende Oxidation in einem 2-Phasen-System).

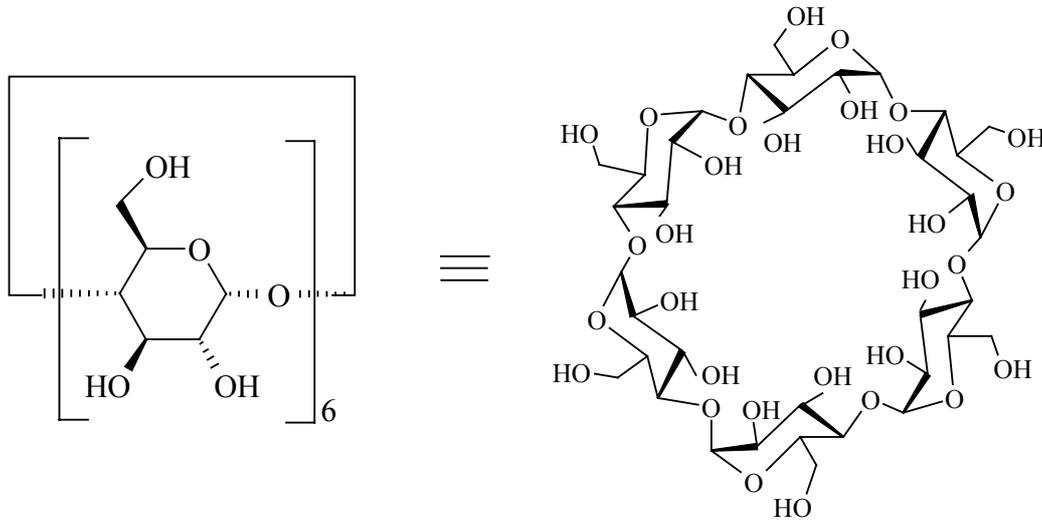


Abb. 1: Darstellung der Struktur von α -Cyclodextrin.

1.4 Zur Oxidation von Mangan(II)-Lösungen

1.4.1 Katalytische Oxidation von Zuckern und Photosystem II

Die in den Zuckern enthaltene Aldehyd-Gruppe wird bei Verwendung von Oxidationsmitteln (z.B. Fehlingscher Lösung) in die entsprechende Carboxyl-Gruppe überführt. Daher werden diese Zucker auch als reduzierende Zucker bezeichnet. Die bekannte katalytische Autoxidation von Zuckern erfolgt in alkalischer Lösung. Dabei werden die reduzierenden Zucker von molekularem Sauerstoff zur nächst niedrigeren Aldonsäure oxidiert, wobei ein Molekül Formaldehyd gebildet wird [39]. In technischen Prozessen werden als Katalysatoren Platin, Palladium und Rhodium sowie heteronukleare Metalloxide, wie z.B. RuBi-Oxid, verwendet. Die Variation der Parameter pH-Wert, Temperatur, Sauerstoff-Partialdruck sowie der Einsatz von Schutzgruppen am anomeren C-Atom erlaubt hier die Einflußnahme auf die Selektivität der Reaktion [39]. Der Natur gelingt mit dem Einsatz von Enzymen wie der Glucose- oder der Galactose-Oxidase unter milden Reaktionsbedingungen (pH 7 und 20 °C) eine effizientere und sehr selektive Oxidation, deren Anwendung auf technische Prozesse begrenzt ist.

Ein bis heute ungelöstes Rätsel ist die Funktionsweise des Photosystems II, welches bereits in Kapitel 1.1 erwähnt wurde. Besonders intensive Forschungsbemühungen gelten seit den 70er Jahren der Suche nach geeigneten Modellsystemen. Die Aufklärung des Mechanismus bei der Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) mit molekularem Sauerstoff als auch mit Wasserstoffperoxid spielt hierbei eine zentrale Rolle. In der Literatur existieren umfangreiche Arbeiten, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Jedoch muß eindringlich darauf hingewiesen werden, daß keine eindeutige Theorie existiert. Es kristallisieren sich lediglich drei Hypothesen heraus: Zum einen wird ein Peroxo-Komplex als Zwischenstufe diskutiert, im anderen Fall wird die Existenz eines Mangan(V)-Übergangszustands nicht ausgeschlossen. Darüber hinaus gibt es Spekulationen hinsichtlich eines radikalischen Reaktionsweges.

1.4.2 Oxidation mit molekularem Sauerstoff

In einer Untersuchung mit Natriumgluconat von Sawyer et al. [29d] deuteten die spektroskopischen als auch die polarographischen Ergebnisse auf die Präsenz einer Mangan(IV)-Spezies und dreier verschiedener Mangan(III)-Komplexe, $Mn(III_A)$, $Mn(III_B)$ und $[Mn(III_A)_2]$, hin. Es konnten jedoch keine Angaben darüber gemacht werden, welcher der Mangan(III)-Komplexe an der Oxidation zu Mangan(IV) beteiligt ist. Die Bildung eines Peroxo-verbrückten dimeren Mangan(IV)-Intermediats wurde postuliert, dessen Existenz die Reduktion des eingeleiteten Sauerstoffs durch Mangan(III) zu Peroxid ermöglichen würde. Darüber hinaus wurde ein alternativer Weg über einen Mangan(IV)-Superoxid-Komplex diskutiert, welcher wiederum mit dem Mangan(III_A)-Komplex zu dem Peroxo-verbrückten Mangan(IV)-Komplex reagieren könnte. Sawyer kam zu dem Schluß, daß Mangan-Polyol-Komplexe einen effizienten Weg für die Bildung von Peroxid-Anionen in alkalischer Lösung aus molekularem Sauerstoff zu bieten scheinen, jedoch deren katalytische Aktivität erst noch nachgewiesen werden muß. Die elektrochemischen und magnetischen Messungen gaben Anlaß zu der Annahme, daß bei hohen pH-Werten der Mangan(II)-Komplex dimerisiert. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Mangan(II)-Komplexen mit Saccharose und Maltitol gemacht, aber es gab keinen Beweis für die Bildung eines dimeren Mangan-Komplexes mit Sorbitol, Mannitol oder Lactobionsäure [25].

Eine gute Zusammenfassung der Studien an verschiedenen Mangan-Komplexen geben Rüttinger und Dismukes [11d]: Kitajima [40] befaßte sich mit Hydroxo-verbrückten Mangan(II)-Komplexen und schlug als Zwischenstufe einen μ -Peroxid-Komplex vor, welcher sich in zwei unterschiedlichen Reaktionswegen zersetzt. Das neue an diesem Peroxid-Eliminierungsweg ist, daß die Rückreaktion das $Mn^{III}_2(\mu-O)_2$ -Strukturelement sowohl als Oxidationsmittel als auch als Protonenakzeptor nutzt. Ein Beweis konnte jedoch nicht erbracht werden. Matsushita und Fujiwara [41] hingegen haben monomere Schiffische Basen von Mangan(IV) untersucht. Sie konnten eine Sauerstoffentwicklung nachweisen, die mit einem gleichzeitigen Freiwerden von vorher am Komplex gebundenen Chloridionen einhergeht. Obwohl es sich bei den Mangan(IV)-Komplexen um mononukleare Verbindungen handelt, kann ein dinuklearer Schritt im Mechanismus erwartet werden, da die Gesamtreaktion einen Vier-Elektronen-Transfer beinhaltet. Die O-O-Bindungsknüpfung kann entweder inter- oder intramolekular erfolgen mit einem intermediär gebundenen Peroxid im letzteren Fall. Die Reaktivität der Komplexe nimmt mit der Alkylkettenlänge am Iminstickstoff ab. Das Chloridion kann dazu dienen, das hohe Oxidationspotential des Mangan(IV)-Ions zu unterstützen, so daß bei Austausch mit Wasserliganden eine intramolekulare Oxidation des Wassers und eine Reduktion des Mangan(IV)-Ions erfolgen kann. Ashmawy et al. [42] beobachteten eine Sauerstoffentwicklung bei Schiffischen Basen von Mangan(III) bei Bestrahlung in der Gegenwart von Chinonen in wäßriger Lösung. Es bildete sich ein Niederschlag während der nichtkatalytischen Reaktion. Leitfähigkeitsmessungen bestätigten das Vorliegen eines Monomeren im Gleichgewicht mit einem aquaverbrückten Dimeren. Die Wellenlängenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt ein Maximum im Bereich von 450–600 nm. Untersuchungen mit anderen dimeren Schiffischen Basen von Mangan haben gezeigt, daß die photolytische Aktivität nicht von der Struktur abhängt. Alle Komplexe, die eine photolytische Aktivität aufweisen, haben ein Absorptionsmaximum bei 590 nm. In jüngster Zeit [43] konnte der erste strukturell charakterisierte und katalytisch wirksame Mangankomplex präsentiert werden. Der dimere *o*-Phenylverbrückte Mangan(III)-Porphyrin-Komplex ist fähig, die elektrochemische Oxidation des Wassers bei einem Potential $>1,2$ V (gegen Ag/Ag^+) in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch zu katalysieren. Die Sauerstoffentwicklung ist erster Ordnung in Bezug auf den Komplex. Die Komplexe zeigen keine Katalaseaktivität und freies Wasserstoffperoxid wurde während der Reaktion nicht produziert. Es wurde ein Vier-Elektronen-Mechanismus sowie die Beteiligung einer $Mn(V)=O$ -Gruppe als Zwischenstufe der Reaktion postuliert. Untersuchungen mit ei-

nem gemischtvalenten dinuklearen Mangan-2,2'-Bipyridin-Komplex und einer μ_2 -Oxid-Gruppe [44a], welcher in einem konzertierten Vier-Elektronen-Prozeß Wasser zu oxidieren vermag, zeigen in einer homogenen Lösung mit Zusatz von Ce(IV) als Oxidationsmittel keine Wasseroxidation. Diese findet aber statt, wenn eine feste Substanz [44b] in einer gesättigten Lösung vorhanden war. Das Zersetzungsprodukt wurde UV/VIS-spektroskopisch als Permanganat identifiziert. Die katalytische Aktivität wird also nicht den Komplexen zugeschrieben, sondern einem oxidierten Hydrolyseprodukt des betreffenden Komplexes. Zusammenfassend kann konstatiert werden, daß terminale Mn(V)-Oxo-Gruppen als Vorstufe der Sauerstoff-Entwicklung fungieren. Ein gemeinsames Merkmal aller geeigneten Modellsysteme ist die Fähigkeit zur Ausbildung terminaler Oxo-Gruppen mit dem Metallion in der höchsten Oxidationsstufe. Deshalb scheint es wahrscheinlich, daß die Bildung der O-O-Bindung mit einem Angriff des Lösungsmittels an dieser terminalen Oxo-Gruppe oder inter-/intramolekulare Elimination von Sauerstoff aus zwei solchen Gruppen erzielt werden kann.

Crabtree et al. [45] untersuchten gemischtvalente Mangan-Komplexe mit 2,2'-Bipyridin bei pH-Werten von 4,5–4,8 beim Lösen in Wasser. Die Bildung einer roten Lösung erfolgte zeitabhängig und erreichte ein Gleichgewicht. Nach ein paar Stunden allerdings zersetzte sich die Lösung und es fiel ein Niederschlag aus, bestehend aus verschiedenen Mangan-Oxiden und Mangan-Hydroxiden. Die Disproportionierung beim Lösungsvorgang und das Vorhandensein einer höhervalenten Spezies indiziert den Einfluß der Wasserumgebung auf die Bindung und die Chemie des höhervalenten Mangans. Bei Verwendung eines Bipyridin-Puffers konnte eine reversible Hin- und Rückreaktion beobachtet werden. Beim Ansäuern verliert der gemischtvalente Mangan-2,2'-Bipyridin-Komplex einen Bipyridin-Liganden und es bildet sich ein trinuklearer Mangan(IV)-Cluster. Es wird eine Zwischenstufe durchlaufen, die jedoch nicht identifiziert werden konnte. Die Oxidation von einem Mangan(II)-DTBC-Komplex (DTBC = Tris(3,5-di-*tert*-butylcatechol)) [46], führt zu dem entsprechenden Mangan(IV)-Komplex, welcher als Sauerstoffträger eine Rolle spielt. Hierbei ist der Elektronentransfer vom Catechol-Liganden zum Sauerstoff notwendig für die Bindung und zeigt eine CT-Bande bei 590 nm. Setzt man diesen Mangan(IV)-Komplex einer Sauerstoffoxidation aus, so wird ein rotbraunes Sauerstoffaddukt gebildet (Bande bei 450 nm, Ligand π - π^* -Übergang bei 300 nm). Diese Reaktion erwies sich als reversibel (Zyklus).

1.4.3 Oxidation mit Wasserstoffperoxid

In der Literatur finden sich des weiteren Untersuchungen zur Oxidation mit Wasserstoffperoxid und dem in Lösung ablaufenden Mechanismus. Palopoli et al. [47] untersuchten die Disproportionierung des Wasserstoffperoxids zu Sauerstoff in DMF und Methanol unter Verwendung verschiedener Mangan(III)-Komplexe bei 0 °C und 25 °C (Ligand: salpent-OH = 1,5-Bis(salicylidenamino)-pentan-3-ol). Die Menge an freigesetztem Sauerstoff entsprach einem halben Äquivalent an zugesetztem Wasserstoffperoxid. Die Ergebnisse sprachen dafür, daß das H₂O₂ an die Komplexe bindet und einen Methanol-Liganden verdrängt. Aus UV/VIS-spektroskopischen Daten konnte auf die Beteiligung einer höhervalenten Mangan-Oxo-Spezies (Redoxzyklus zwischen [Mn(IV)=O]₂ und Mn(III)₂) geschlossen werden. Eine größere Oxidationskraft des Wasserstoffperoxids zeigte sich bei 25 °C. Sakiyama [48] berichtete von dem direkten Beweis der Beteiligung einer [Mn(IV)=O]₂-Zwischenstufe (Absorption bei 530 nm in DMF) in der Disproportionierungsreaktion des Wasserstoffperoxids. Rizkalla et al. [49] haben ebenfalls Untersuchungen an Mangan-Komplexen (Ligand: ENTMP = Ethylendiamintetra(methylphosphonat)) mit Wasserstoffperoxid bei verschiedenen Temperaturen im pH-Bereich von 9–10,3 durchgeführt. Bei hohen pH-Werten nahm die katalytische Empfindlich-

keit deutlich ab und näherte sich 0 bei $\text{pH} > 11$. Das UV/VIS-Spektrum zeigte ein Absorptionsmaximum bei 470 nm und wurde der Bildung einer neuen Mn(III)-Peroxo-Spezies zugeschrieben, die sich langsam zu den Produkten zersetzt. Jones und Hamm [50] haben Oxidationen an einem Mangan(III)-CyDTA-Komplex (CyDTA = 1,2-Diaminocyclohexantetra-acetat) mit Wasserstoffperoxid durchgeführt. Hierbei ersetzte das H_2O_2 in einem schnellen Vorgleichgewicht ein Wassermolekül. Der vorgeschlagene Mechanismus implizierte die Bildung eines Mangan(III)-CyDTA-Peroxo-Komplexes. Einen Beweis mittels UV/VIS-Spektroskopie konnte nicht erbracht werden, da die Gleichgewichtskonstante K so klein war, daß eine geringfügige Änderung in der Absorption nicht registriert werden konnte, oder daß die Extinktionskoeffizienten der beiden Komplexe einander zu ähnlich waren. Studien an Kupferionen zeigten, daß das Superoxidion schneller reduziert als die protonierte Form des Superoxidions, so daß anzunehmen war, daß es sich bei dem Mangan(III)-CyDTA-Komplex ähnlich verhalten könnte. Ein Innersphärenmechanismus schien vernünftig, da zum einen Metallion-Peroxo-Komplexe bekannt sind und zum anderen die Geschwindigkeitskonstante für den Wasseraustausch größer ist, als die Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation. Reaktionen mit gelösten Mangan(III)-Ionen verlaufen im Vergleich zu komplexierten Mangan(III)-Ionen um einige Größenordnungen schneller. Dagegen wurde angenommen, daß die Reaktion mit Wasserstoffperoxid bedeutend langsamer abläuft aufgrund der Bildung einer Zwischenstufe oder mit anderen Worten, einer Konkurrenzreaktion des Mangan(II)-CyDTA-Komplexes mit dem Mangan(III)-CyDTA-Komplex. Baral et al. [51] konnten zeigen, daß an kolloidalen Manganoxiden die freigesetzte Sauerstoffmenge von der zugesetzten Konzentration des Wasserstoffperoxids abhängt, d. h. es macht einen Unterschied aus, ob das Wasserstoffperoxid in mehreren Portionen oder auf einmal zugesetzt wird. Die direkte Zugabe der gesamten Menge bewirkt eine stärkere Sauerstoffentwicklung, so daß folglich eine höhere Sauerstoffkonzentration zur Verfügung stand. Als reaktive Spezies wird das Superoxidradikal erwähnt. Brudenell et al. [52] verwenden dinukleare makrozyklische Triazacyclononane (tacn) in DMF. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid zeigte eine lebhafte Sauerstoffentwicklung gekoppelt mit einer Farbveränderung von farblos nach braun sowie wenig Niederschlag (Braunstein). Innerhalb von drei Stunden erschien die Lösung wieder farblos. Dies war erstaunlich, da die sperrigen Liganden die Koordinationssphäre am Mangan(II) stark absättigen (fünf Koordinationsstellen sind durch einen N_3 -Liganden besetzt). UV/VIS-Daten sprachen für einen Oxo- oder Peroxo-verbrückten Mangan(IV)-Komplex.

1.5 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Bereich der Mangan-Polyol-Komplexe soll geklärt werden, ob röntgenstrukturanalytisch charakterisierbare Verbindungen mit Mangan in der Oxidationsstufe +IV darstellbar sind. Auf dieser Basis sollen Bindungsvorstellungen zu Mangan(IV)-Komplexen untersucht werden. Im zweiten Teil dieser Arbeit soll das Sauerstoffabsorptionsvermögen ausgewählter Mangan(II)-Polyol-Systeme untersucht werden. Hierzu ist eine Apparatur aufzubauen und zu optimieren. Des Weiteren ist ein UV/VIS-Spektralphotometer zu integrieren.

2 Ergebnisse

2.1 Allgemeines Verhalten der Mn(IV)-Polyol-Lösungen

Die Darstellung alkalischer Mangan(IV)-Polyol-Lösungen gelingt mit einem beliebigen Mangan(II)-Salz eines nichtkoordinierenden Anions und einem geeigneten Polyol. Neben Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat können auch Mangan(II)-perchlorat Hexahydrat sowie Mangan(II)-sulfat Pentahydrat als Mangan(II)-Quelle eingesetzt werden. Die Verwendung von aktivem Mangandioxid ist zwar möglich, jedoch erfolgt die Lösungsbildung zum einen erst im Laufe mehrerer Tage [30] oder aber in stark saurer Lösung, was für den weiteren Reaktionsverlauf ungünstig ist, da die in dieser Arbeit hergestellten Mangan(IV)-Polyol-Lösungen nur in stark alkalischer Lösung beständig sind (neutralisieren und anschließend alkalisch machen würde zu große Lösungsvolumina mit sich bringen). Sofern am Polyol mindestens eine (1,2- oder 1,3-)Diolenheit vorhanden ist und die Konzentrationen geeignet gewählt werden, bietet die Wahl der Polyole keine Einschränkungen.

Mangan(II) bildet bei pH-Werten von 11,5–14 nur mit wenigen ausgewählten Polyolen klare Lösungen. In allen anderen untersuchten Systemen (siehe Kapitel 5) kommt es zur spontanen Ausfällung von farblosen, seidigen Niederschlägen oder aber die Lösungen zeigen eine Gelbfärbung (zumeist mit Zuckersäuren), was auf die Zersetzung des im leichten Überschuß eingesetzten Polyols zurückzuführen ist. Sowohl die Suspensionen solcher Niederschläge als auch die gelb gefärbten Lösungen sind leicht oxidierbar und können zur Darstellung von Mangan(IV)-Komplexen (als auch von Mangan(III)-Komplexen) verwendet werden.

Die Oxidation kann mit Oxidationsmitteln wie Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Hexacyanoferrat(III) erfolgen. Cer(IV)-sulfat-Tetrahydrat ist nicht geeignet, da hier unmittelbar nach der Oxidation ein brauner Niederschlag ausfällt; die überstehende Lösung ist nach Absetzen des Niederschlags gelb gefärbt und zeigt dadurch an, daß kein Mangan(IV) in Lösung vorhanden ist. Bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als auch von Hexacyanoferrat(III) sind jeweils zwei Äquivalente des Oxidationsmittels (in Bezug auf Mangan(II)) einzusetzen, um Mangan in der Oxidationsstufe +IV zu erreichen.

Im Laufe der Oxidation tritt bei Suspensionen eine Klärung zur Lösung ein verbunden mit einer Verfärbung. Bei reinen Sauerstoff-Donor-Polyolen (die also keine Stickstoff-Donoren enthalten) mit mehr als zwei benachbarten Alkoholfunktionen sind die Lösungen zunächst braunrot (typisch für Mangan(III)), und färben sich bei Erreichen der vierwertigen Oxidationsstufe tiefrot. Der Farbwechsel von Mangan(II) zu Mangan(IV) ist ein sehr guter Indikator, um das Fortschreiten der Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit, d. h. den Übergang von Mangan(II) über Mangan(III) zu Mangan(IV) hin, zu verfolgen (zur UV/VIS-Spektroskopie der Komplexe siehe Kapitel 2.7 und Kapitel 2.8.2). Von diesem Farbwechsel wird auch in den Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption Gebrauch gemacht (siehe Kapitel 2.8).

Die Mangan(IV)-Polyol-Lösungen sind bei Raumtemperatur nicht stabil; sie zersetzen sich innerhalb eines Tages vollständig. Im Kühlschrank (bei ca. 0 °C) hingegen läßt sich die Reduktion wirksam unterdrücken, so daß die Lösungen über mehrere Monate gehandhabt werden können.

Aus den Komplexlösungen lassen sich durch Zugabe von Fällungsmitteln wie Aceton, Ethanol und Methanol Kristalle isolieren. Auch der Zusatz von Erdalkalisalzen wie Bariumchlorid, Strontiumnitrat, Calciumchlorid oder Calciumnitrat bewirkt Kristallbildung (siehe Kapitel 5).

2.2 Mangan(IV)-Komplexe mit deprotonierten Zuckersäuren

Zuckersäuren (Polyhydroxycarbonsäuren) lassen sich durch Oxidation von Zuckern gewinnen. Bei der Oxidation einer Aldehyd-Gruppe zu einer Carboxy-Gruppe entsteht eine Onsäure, bei der Oxidation der primären Alkohol-Gruppe eines einfachen Zuckers zu einer Carboxy-Gruppe entsteht eine Uronsäure. Die Oxidation sowohl der Aldehyd-Gruppe als auch der primären Alkohol-Gruppe führt zu einer Arsäure (siehe Abb. 2.1).

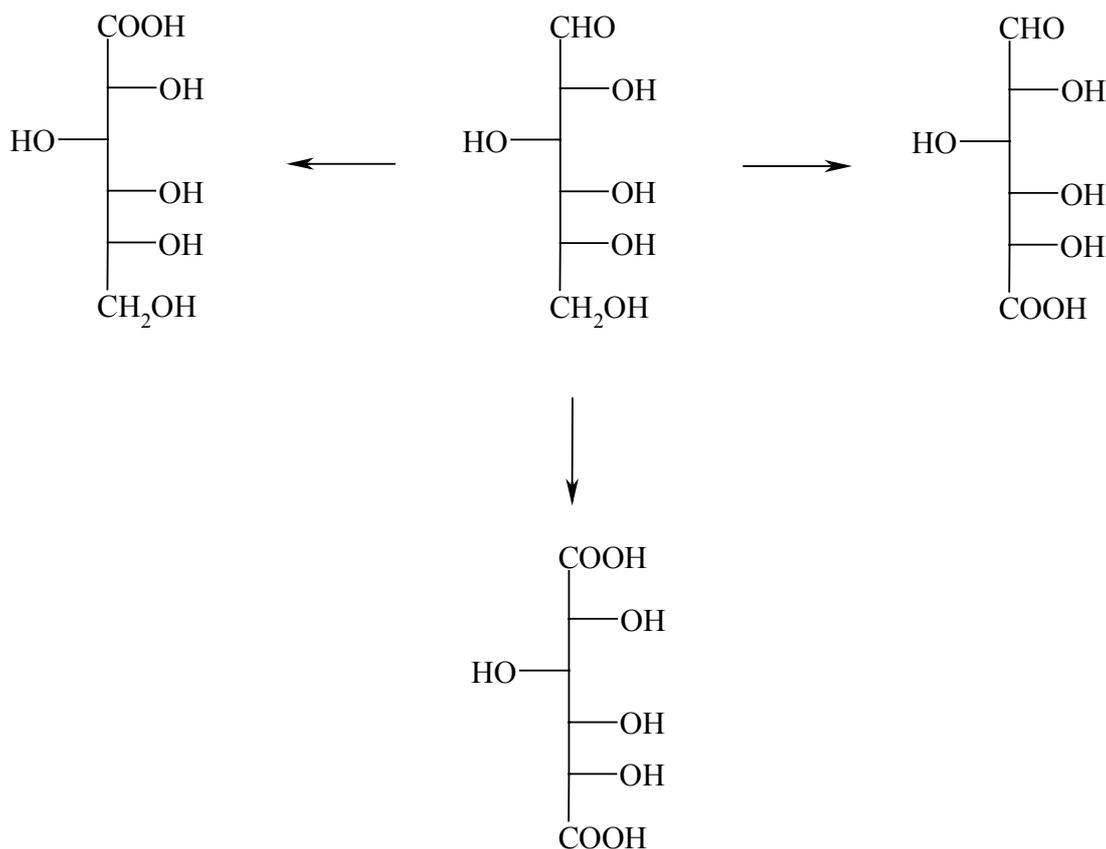


Abb. 2.1: Darstellung des Zusammenhangs zwischen D-Glucose (Mitte, oben), D-Gluconsäure (links, oben), D-Glucuronsäure (rechts, oben) und D-Glucarsäure (Mitte, unten).

Mit den untersuchten On-, Uron- und Arsäuren¹ lassen sich wäßrig-alkalische Lösungen (pH \approx 12,5) von Mangan(IV)-Komplexen herstellen. Bis auf D-Glucarsäure (klare Lösung), D-Erythron- und D-Ribonsäure (weiße Lösungen) zeigen Mangan(II)-Zuckersäure-Lösungen vor der Oxidation zunächst eine Gelbfärbung, was auf die Zersetzung in Lösung aufgrund des hohen pH-Wertes hinweist. Bei einem Verhältnis von Mangan(II) zu Ligand von 1:2,5 und vergleichbarem pH haben die Mangan(IV)-Lösungen eine kräftige rote Farbe. Lediglich die Lösungen, in denen D-Glucuronsäure als Ligand verwendet worden ist, zeigen nach einem Tag bei Stehen in der Kälte zunächst ein Aufhellen der Lösung, dann Entfärbung und damit die Zersetzung des Komplexes an.

¹ Es wurden Versuche mit D-Gluconsäure, D-Galactonsäure, D-Gulonsäure, D(+)-Glucuronsäure, D-Glucarsäure, Schleimsäure (Galactarsäure), Lactobionsäure, D-Mannuronsäure, D-Erythronsäure und D(+)-Ribonsäure gemacht.

2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Bei der Umsetzung von Natriumhydroxid, D-Gluconsäure- δ -lacton und Mangan(II)-nitrat in wässriger Lösung unter anschließender stöchiometrischer Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung wachsen, bei Verwendung von Aceton als Fällungsmittel, Kristalle von **1** in Form von roten Stäbchen.

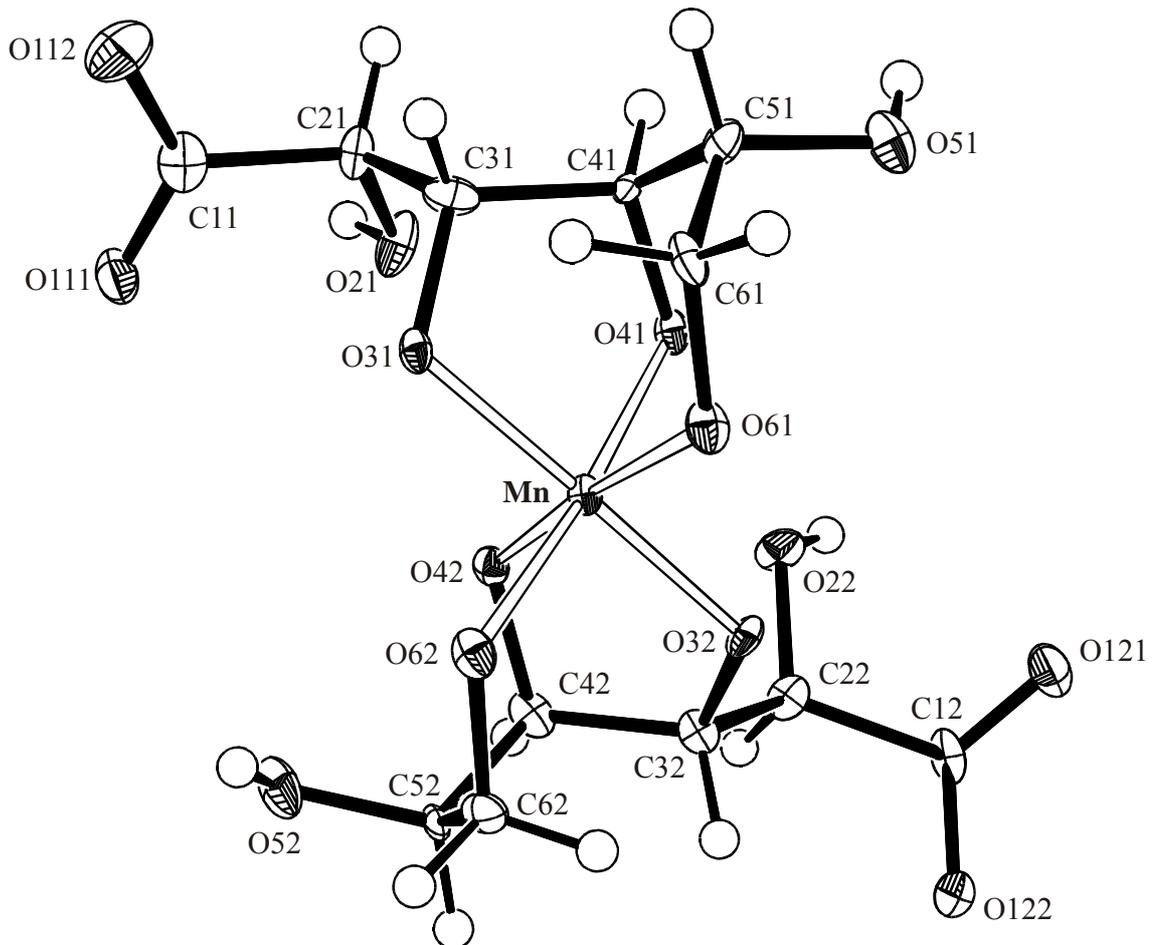


Abb. 2.2: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2]^{4-}$ in **1**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

1 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$. Die Elementarzelle enthält ein mononukleares Komplexanion, ein Kaliumkation, drei Natriumkationen und sieben Wassermoleküle. Die Lagen aller Wasserstoffatome lassen sich in der Elektronendichtekarte eindeutig zuordnen. Der vierfach negativ geladene homoleptische Komplex enthält ein Mangan(IV)-atom, das oktaedrisch von zwei dreizählig wirkenden D-Gluconato(4-)-Liganden koordiniert wird ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 191,0 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 1,3 \text{ pm}$, $\sigma_{90} = 1,6^\circ$). Die Carboxyl-Gruppen der Liganden an $\text{C}1n$ ($n = 1, 2$) sind aufgrund des hohen pH-Wertes deprotoniert und beteiligen sich nicht an der Komplexierung des Zentralatoms. Schaut man entlang der Achse $\text{O}32\text{-Mn-O}31$, so stehen die beiden Carboxyl-Gruppen *anti*-periplanar zueinander, d. h. diese zeigen voneinander weg,

was aufgrund der sterischen und elektrostatischen Abstoßung als günstiger anzusehen ist. Die zwei symmetrisch unabhängigen Ligandmoleküle koordinieren mit O31, O41, O61 bzw. O32, O42, O62 jeweils facial, während je zwei Alkoholfunktionen protoniert bleiben. Es bilden sich jeweils zwei fünf- und sechsgliedrige Chelatringe an Mangan. Die Torsionswinkel $O3n-C3n-C4n-O4n$ betragen $35,0(5)^\circ$ ($n = 1$) und $36,1(6)^\circ$ ($n = 2$), d. h. die Diolateinheiten stehen $+$ -syn-clinal zueinander. Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople [53] ergibt für beide Chelatfünfringe eine nach E_5 verzerrte 4T_5 -Konformation ($Q = 41,0(6)$ pm, $\phi = 313,7(8)^\circ$ bzw. $Q = 40,7(6)$ pm, $\phi = 313,1(8)^\circ$). Damit liegt eine Zwischenform von der *envelope*-(E_{O41} , E_{O42}) und der *twist*-Konformation (${}^{C41}T_{O41}$, ${}^{C42}T_{O42}$) vor. Das Kohlenstoffgerüst $C1n-C2n-C3n-C4n$ ist für $n = 1$ nahezu planar (Torsionswinkel $-179,7(5)^\circ$), im Falle von $n = 2$ zeigt sich eine größere Torsion (Torsionswinkel $-164,4(5)^\circ$). Die Torsionswinkel für das restliche Kohlenstoffgerüst sind nahezu identisch (für $C2n-C3n-C4n-C5n$ $148,9(5)^\circ$ bzw. $150,9(5)^\circ$ ($+$ -anti-periplanar) und für $C3n-C4n-C5n-C6n$ $54,9(6)^\circ$ bzw. $50,4(7)^\circ$ ($+$ -syn-clinal). Die größere Flexibilität des offenkettigen Kohlenstoffgerüsts erlaubt dementsprechend eine Anpassung an die vom Mangan(IV) geforderte Oktaedergeometrie.

Einer Ladungsanhäufung am Zentralatom wirkt eine Absättigung der koordinierenden Sauerstoff-Atome durch die Kationen entgegen. Des weiteren finden sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die von den Liganden-O-Atomen $O2n$ und $O5n$ ($n = 1, 2$) zu den koordinierenden Liganden-O-Atomen $O3n$, $O4n$ und $O6n$ ($n = 1, 2$) ausgebildet werden. Dabei fungiert $O2n$ als Donor für $O3n$ und $O4n$, während $O5n$ nur als Donor für $O6n$ dient.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **1**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn-O31	190,1(4)	O31-Mn-O41	90,9(1)
Mn-O41	189,5(4)	O41-Mn-O61	89,4(2)
Mn-O61	192,5(4)	O61-Mn-O32	94,2(2)
Mn-O32	191,6(4)	O32-Mn-O62	92,6(2)
Mn-O42	189,8(4)	O42-Mn-O62	91,3(2)
Mn-O62	192,7(4)	O62-Mn-O31	89,9(2)

Alle drei Natriumkationen werden von Sauerstoff-Atomen koordiniert, wobei Na1 und Na2 jeweils eine 5+1-Koordination aufweisen, Na3 eine 4+2-Koordination. Der mittlere Na-O-Abstand beträgt 241,4 pm ($\sigma_{NaO} = 12,77$ pm), jedoch zeigt Na3 deutlich größere Abweichungen in den Bindungsabständen (Tabelle 2.2). Na1 ist ausschließlich von Sauerstoff-Atomen der Ligandmoleküle umgeben. Die oktaedrische Umgebung von Na1 wird jeweils von den Alkoxo-O2-, Alkoxo-O4- und Alkoxo-O6-Atomen gebildet. Es zeigt sich eine leichte Verzerrung der Oktaedergeometrie, da O62 mit 250,4(5) pm weiter entfernt liegt als die anderen fünf Alkoxo-O-Atome (232,5(5)–239,3(5) pm). Na1 ist in Bezug auf die Position von Mn entlang [100] um eine halbe Einheit verschoben. Entlang [100] liegen Na1 und Mangan auf unendlich langen Strängen, wodurch eine (pseudo-)hexagonale Stapelung (Stapelung AB, AB, ...) erreicht wird (Abb. 2.3). Na2 und Na3 verknüpfen zwei Komplexmoleküle miteinander, indem diese an die Carboxyl-O-Atome der beiden Ligandmoleküle koordinieren. Na2 wird von O111ⁱⁱ und O121, welches sich 261,8 pm entfernt befindet und das Oktaeder verzerrt, koordiniert, Na3 hingegen von O111 und O121ⁱⁱⁱ. Auf diese Weise entsteht ein unendlich langer Strang entlang [001]. Die vier noch verbleibenden Koordinationsstellen werden bei Na2 von

Kristallwassermolekülen abgesättigt (O91ⁱ, O92ⁱⁱ, O93ⁱⁱ, O97ⁱ). Bei Na₃ ist die Koordinationssphäre durch ein Kristallwassermolekül (O93) und die Ligand-O-Atome O42, O52, O31 und O121ⁱⁱⁱ abgesättigt. Auch hier ist eine starke Verzerrung der Oktaedergeometrie zu sehen, da O31 und O121 weiter entfernt liegen (Tabelle 2.2).

Das Kaliumkation wird von zehn Sauerstoff-Atomen umgeben. Hier kann von einer 8+2-Koordination gesprochen werden. Durch Koordination an die beiden Ligandmoleküle wird eine zusätzliche Verknüpfung geschaffen. Dabei werden drei Donor-O-Atome (Alkoxo-O41, Alkoxo-O61 und Alkoxo-O32), drei Carboxyl-O-Atome (O111ⁱⁱ, O112ⁱⁱ, O121) und zwei Alkoxo-O-Atome (O51, O22) koordiniert. Der mittlere K-O-Abstand beträgt 296,4 pm ($\sigma_{KO} = 23,6$ pm). Etwas weiter entfernt (ca. 343 pm) ergänzen zwei Kristallwassermoleküle (O91, O97ⁱ) die Koordinationsstellen des Kaliumkations.

Entlang [001] liegen die Kalium- und Natrium-Ionen mit den Mangan-Atomen auf unendlich langen Strängen. Die Stränge weisen entlang [001] eine Art (pseudo-)kubischer Packung auf (Stapelung ABC, ABC, ...).

Tabelle 2.2: Übersicht der Na-O-Abstände (pm) und der K-O-Abstände (pm) in **1**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Abstand		Abstand
Na1-O21	232,5(5)	Na2-O111 ⁱⁱ	229,5(5)	Na3-O31	279,4(5)
Na1-O41	239,3(5)	Na2-O121	261,7(5)	Na3-O111	235,8(5)
Na1-O22	233,1(5)	Na2-O91 ⁱ	234,5(6)	Na3-O121 ⁱⁱⁱ	255,2(5)
Na1-O42	236,4(5)	Na2-O92 ⁱⁱ	236,5(5)	Na3-O42	234,8(5)
Na1-O61 ⁱ	238,6(5)	Na2-O93 ⁱⁱ	235,7(6)	Na3-O52	248,1(5)
Na1-O62 ⁱ	250,4(5)	Na2-O97 ⁱ	225,5(6)	Na3-O93	238,8(4)

	Abstand		Abstand
K-O41	272,3(4)	K-O22	306,6(5)
K-O51	280,3(4)	K-O32	280,7(5)
K-O61	337,8(4)	K-O112 ⁱⁱ	323,9(5)
K-O111 ⁱⁱ	268,8(5)	K-O91	342,1(6)
K-O121	301,2(5)	K-O97 ⁱ	344,8(7)

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

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem (Abb. 2.4) weist durch den ganzen Kristall verlaufende, kooperative Sequenzen auf. Das Donor: Akzeptor-Verhältnis beträgt 19:19. Weitere Akzeptorstellen werden von Natrium- und Kaliumkationen abgesättigt. Die Ligand-Sauerstoff-Atome fungieren in erster Linie als H-Akzeptoren. Eine Ausnahme hiervon bilden O2 n und O5 n ($n = 1, 2$), die sowohl als Donor als auch als Akzeptor fungieren. Das Verhältnis Akzeptor:Donor beträgt bei Betrachtung der vom Liganden stammenden Sauerstoff-Atome 10:4. Zum Aufbau des Wasserstoffbrückenbindungssystems werden die nichtkoordinierenden Liganden-O-Atome O2 n , O5 n und die Carboxyl-O1 n -Gruppen ($n = 1, 2$) sowie die koordinierenden Liganden-O-Atome O3 n und O6 n ($n = 1, 2$) betätigt. Es werden stets Bindungen zu benachbarten Kristallwassermolekülen ausgebildet. Eine vollständige Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungsparameter findet sich im Anhang, Tabelle 6.7.

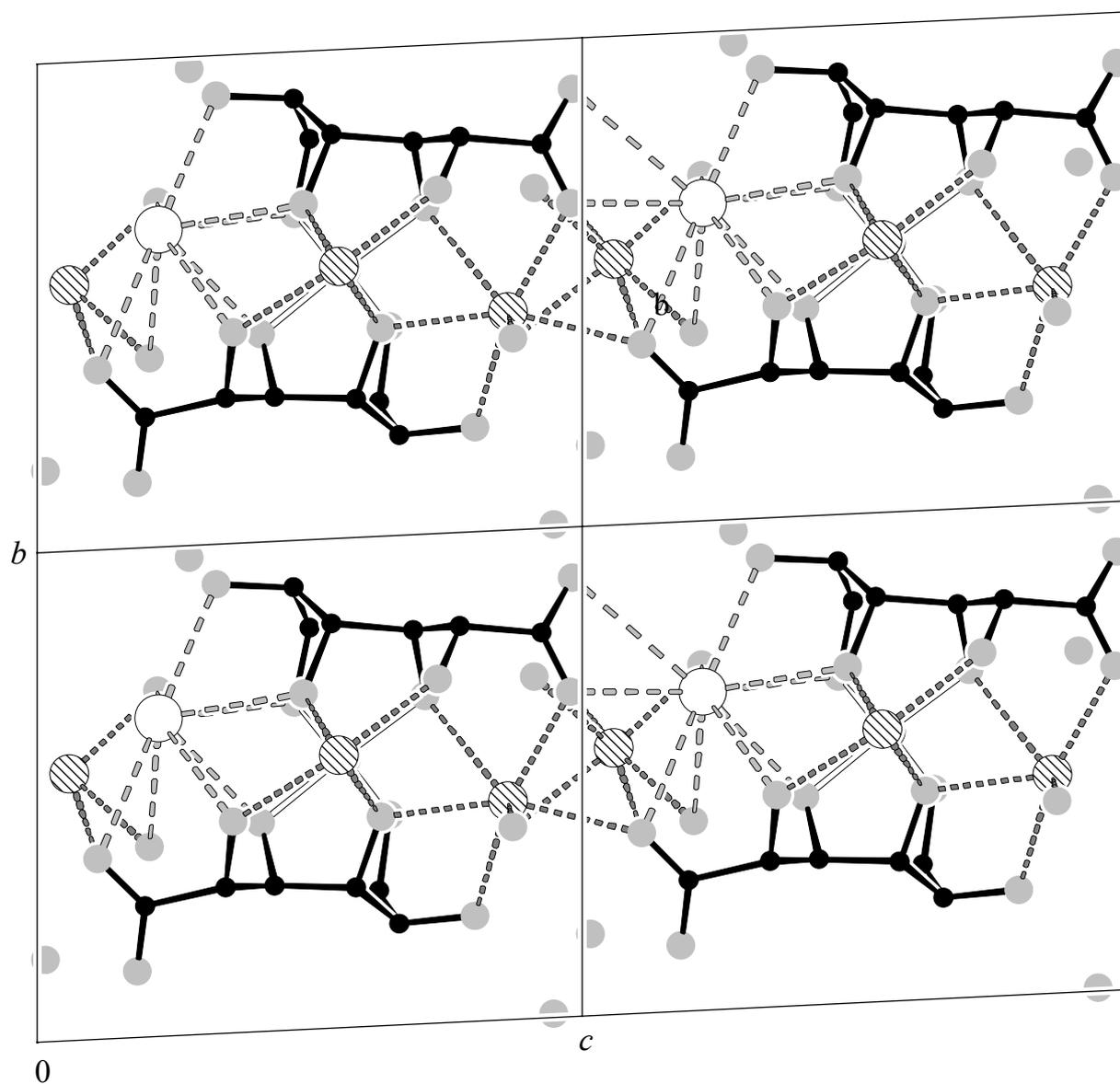


Abb. 2.3: DIAMOND-Darstellung der Natrium- und Kaliumverknüpfung in **1**. Dargestellt sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, verdeckt von Na), K (weiß, groß), Na (gestreift, groß), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[\bar{1}00]$).

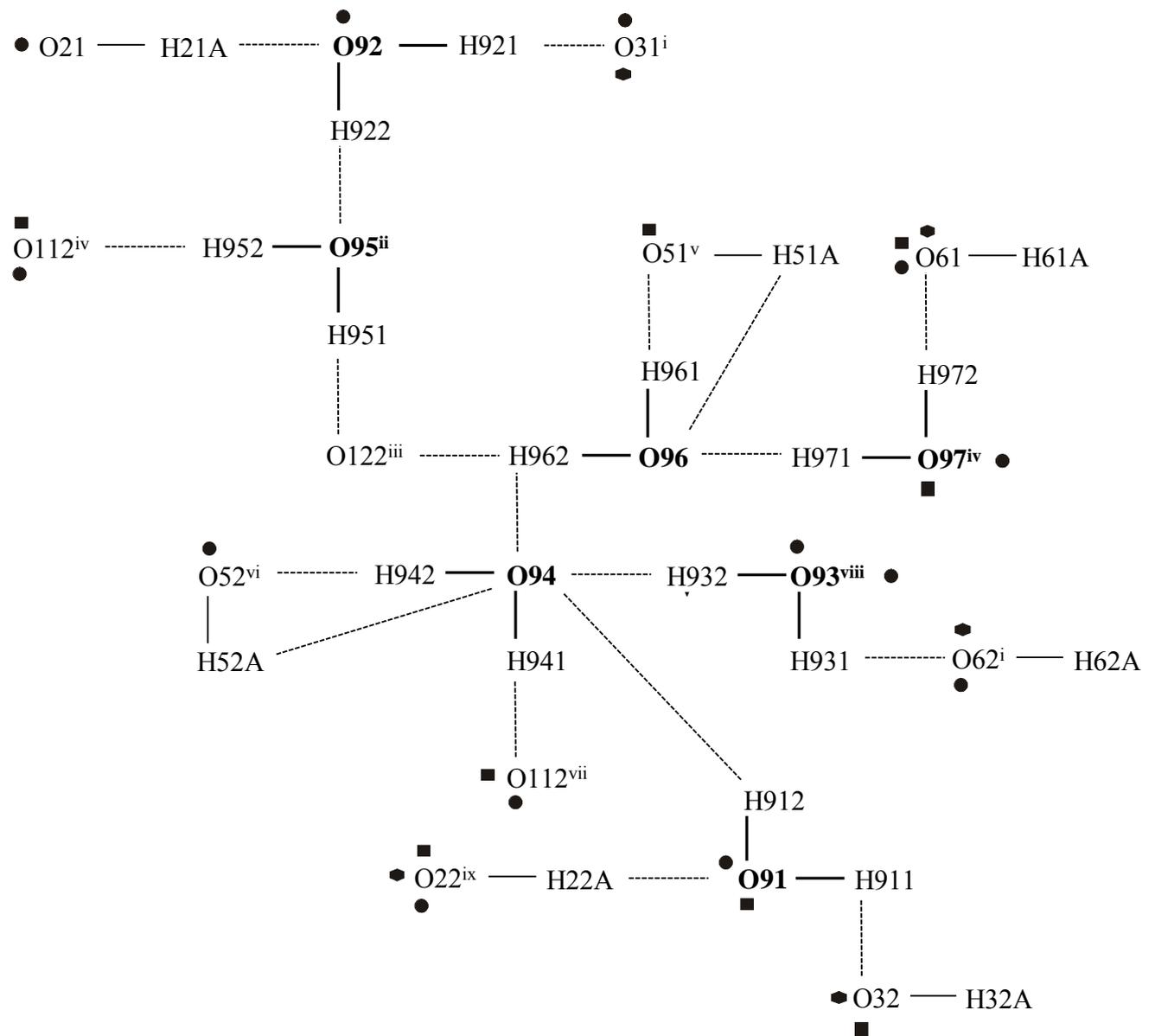


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Kristallen von **1**. Sechsecke deuten Bindung an Manganatome, Quadrate solche an Kaliumkationen und Kreise solche an Natriumkationen an. Sauerstoff-Atome mit vollständiger Umgebung sind fett eingezeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $x - 1, y + 1, z$; ⁱⁱⁱ $x, y, z + 1$; ^{iv} $x, y - 1, z$; ^v $x + 1, y - 1, z$; ^{vi} $x, y, z - 1$; ^{vii} $x + 1, y - 1, z - 1$; ^{viii} $x + 1, y, z - 1$; ^{ix} $x + 1, y, z$.

2.2.2 Die Kristallstruktur von $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{-3,75})_2] \cdot 19,23 \text{ H}_2\text{O}$ (2**)**

Gibt man eine Mangan(II)-nitrat-Lösung zu einer Vorlage von Natriumhydroxid und Lactobionsäure in Wasser, so erhält man nach anschließender stöchiometrischer Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung eine rote Lösung. Aus dieser entstehen bei einem pH-Wert von ca. 12 und einer Temperatur von 0 °C nach Überschichten mit Aceton Kristalle von **2** in Form von roten Stäbchen.

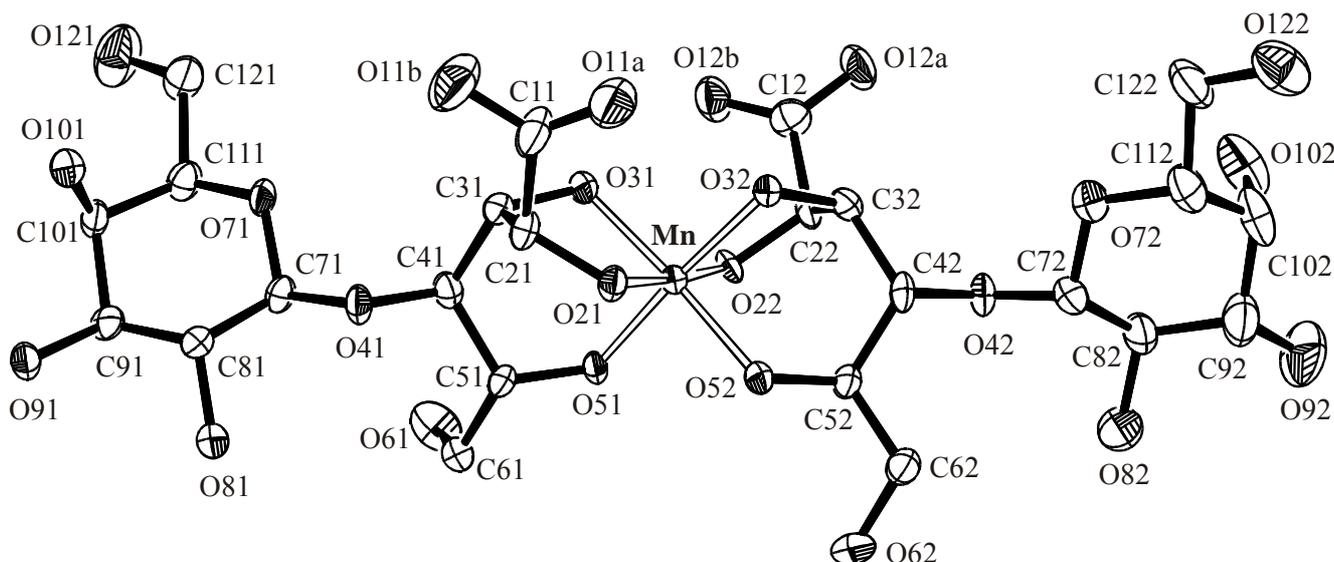


Abb. 2.5: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{-3,75})_2]^{3,5-}$ in **2**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.

Die Verbindung **2** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$. Die asymmetrische Einheit enthält ein mononukleares Komplexanion, ein Kaliumkation, ein halbbesetztes und zwei vollbesetzte Natriumkationen sowie 19,23 Wassermoleküle. 17 der 19,23 Wassermoleküle können vollbesetzt verfeinert werden, ein Wassermolekül befindet sich auf einer Splitlage und die Punktlagenbesetzung der verbleibenden drei Wassermoleküle wurden frei verfeinert. Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden, so daß ein Wasserstoffbrückenbindungssystem ebenfalls nicht aufgestellt werden kann.

Ein Mangan(IV)-atom ist oktaedrisch von zwei dreizähligen Lactobionato-Liganden koordiniert ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 190,3 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 1,9 \text{ pm}$, $\sigma_{90} = 4,3^\circ$). Die Carboxyl-Gruppen der Liganden an C1n ($n = 1, 2$) sind wie in **1** aufgrund des hohen pH-Wertes deprotoniert, beteiligen sich aber nicht an der Komplexierung des Zentralatoms. Dies legt den Schluß nahe, daß pro Lactobionato-Ligand eine vierfach negative Ladung erwartet wird, doch ergibt sich aufgrund der Ladungsbilanz eine 3,5-fach negative Ladung für den homoleptischen Komplex. Das bedeutet wiederum, daß eine Carboxyl-Gruppe ein Proton trägt, welches nicht lokalisiert werden kann.

Die Lactobionsäure enthält D-Gluconsäure-Teilstruktur mit einem an C4 gebundenen β -D-Ga-lactopyranosid. Als Voraussetzung für die Koordination an das Mangan ist das Bereitstellen der Triolatoeinheit zu sehen: Das Kohlenstoffgerüst wird so gebogen, daß das β -D-Ga-lactopyranosid weggeklappt ist. Die Bindungssequenz entspricht derjenigen in **1**. Die Li-

gandmoleküle koordinieren mit O2n, O3n und O5n ($n = 1, 2$) jeweils facial. Die Alkoholfunktion ebenso wie die Hydroxyl-Gruppen des β -D-Galactopyranosids bleiben protoniert. Es bilden sich jeweils zwei fünf- und sechsgliedrige Chelatringe an Mangan. Die Torsionswinkel O2n-C2n-C3n-O3n betragen $-39,8(5)^\circ$ ($n = 1$) bzw. $-42,7(5)^\circ$ ($n = 2$), d. h. die Diolateinheiten stehen *-syn-clinal* zueinander. Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople [53] ergibt für beide Chelatfünfringe eine 5T_4 -Konformation (${}^{C31}T_{O31}$, ${}^{C32}T_{O32}$) mit $2,9^\circ$ bzw. $3,8^\circ$ Abweichung vom Idealwert ($\phi = 126^\circ$; Faltungsparameter: $Q = 43,4(4)$ pm, $\phi = 128,9(5)^\circ$ bzw. $Q = 43,1(5)$ pm, $\phi = 122,2(5)^\circ$). Das Kohlenstoffgerüst C3n-C4n-C5n-C6n ist nahezu planar ($-173,2(3)^\circ$ und $-175,3(3)^\circ$), im verbleibenden Teil machen sich größere Torsionen bemerkbar (C1n-C2n-C3n-C4n $-155,5(4)^\circ$ bzw. $-156,3(4)^\circ$; C2n-C3n-C4n-C5n $-54,2(5)^\circ$ bzw. $-53,7(5)^\circ$). Für die Pyranoseringe ergibt eine Konformationsanalyse nach Boeyens [54] eine 4C_1 -Konformation ($Q = 55,6(5)$ pm, $\theta = 8,4(5)^\circ$, $\phi = 349(4)^\circ$ bzw. $Q = 59,2(7)$ pm, $\theta = 5,7(7)^\circ$, $\phi = 262(6)^\circ$). Wie in Verbindung **1** wirkt einer Ladungsanhäufung am Zentralatom eine Absättigung der koordinierenden Sauerstoff-Atome durch die Kationen entgegen. Zudem sind intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Komplexanionen (O61–O51, O81–O122, O91–O101, O91–O52, O101–O21 und O92–O102) vorhanden, die die Komplexanionen stabilisieren.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **2**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn-O21	190,8(3)	O21-Mn-O31	84,0(1)
Mn-O31	190,6(3)	O21-Mn-O51	95,2(1)
Mn-O51	189,1(3)	O22-Mn-O32	88,6(1)
Mn-O22	186,8(3)	O22-Mn-O52	84,7(1)
Mn-O32	192,0(3)	O31-Mn-O32	94,1(1)
Mn-O52	192,5(3)	O51-Mn-O52	87,6(1)

Alle drei Natriumkationen besitzen die Koordinationszahl sechs. Die Koordinationssphären bestehen aus Alkoxid-O-Atomen und Kristallwassermolekülen. Die Na-O-Abstände liegen zwischen 226,2(4) pm (Na2–O11a) und 253,6(5) pm (Na3–O12b), der mittlere Na-O-Abstand beträgt 242,4 pm ($\sigma_{\text{NaO}} = 7,5$ pm). Die Natrium-Oktaeder sind stark verzerrt ($\sigma_{90} = 9,2^\circ$). Das Kaliumkation hat die Koordinationszahl acht. Die Koordinationssphäre besteht ebenfalls aus Alkoxid-O-Atomen und Kristallwassermolekülen. Die K-O-Abstände liegen zwischen 266,6 pm (K–O62) und 310,8(10) pm (K–O916ⁱ), der mittlere K-O-Abstand beträgt 286,8 pm ($\sigma_{\text{KO}} = 13,7$ pm) (Symmetrieschlüssel: ⁱ $y, x+1, -z$).

Entlang [001] finden sich drei Stränge, die aus jeweils zwei Komplexanionen, fünf Natriumkationen (Na1, zwei Na2 und zwei Na3) und zwei Kaliumkationen bestehen. Aufgrund der 3₁-Achsen entsteht eine Schraube. Wie in **1** ist entlang [100] und [010] das Natriumkation Na1 ausschließlich von Sauerstoff-Atomen der Ligandmoleküle umgeben. Über die koordinierenden Ligand-O-Atome O31 und O22 ist es mit dem MnO₆-Oktaeder kantenverknüpft, zusätzlich wird das Ligand-Atom O12b koordiniert. Das Natriumkation Na2 ist über die koordinierenden Ligand-Atome O21 und O32 ebenfalls mit dem Manganoktaeder kantenverknüpft, zusätzlich wird das Ligand-Atom O11a gebunden. Beim verbleibenden Natriumkation Na3 zeigt sich eine Kantenverknüpfung über O31 und O12b zum Natriumkation Na1. Auch

das Kaliumkation ist über die koordinierenden Ligand-O-Atome O51 und O52 mit dem Manganoktaeder kantenverknüpft. Des weiteren werden Bindungen zu den Ligand-O-Atomen O61, O62 und O101 ausgebildet. Die Verknüpfung der Stränge untereinander entlang [001] wird über die Natriumkationen Na1 und Na3 sowie das Kaliumkation hergestellt. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten aus kantenverknüpften Oktaedern.

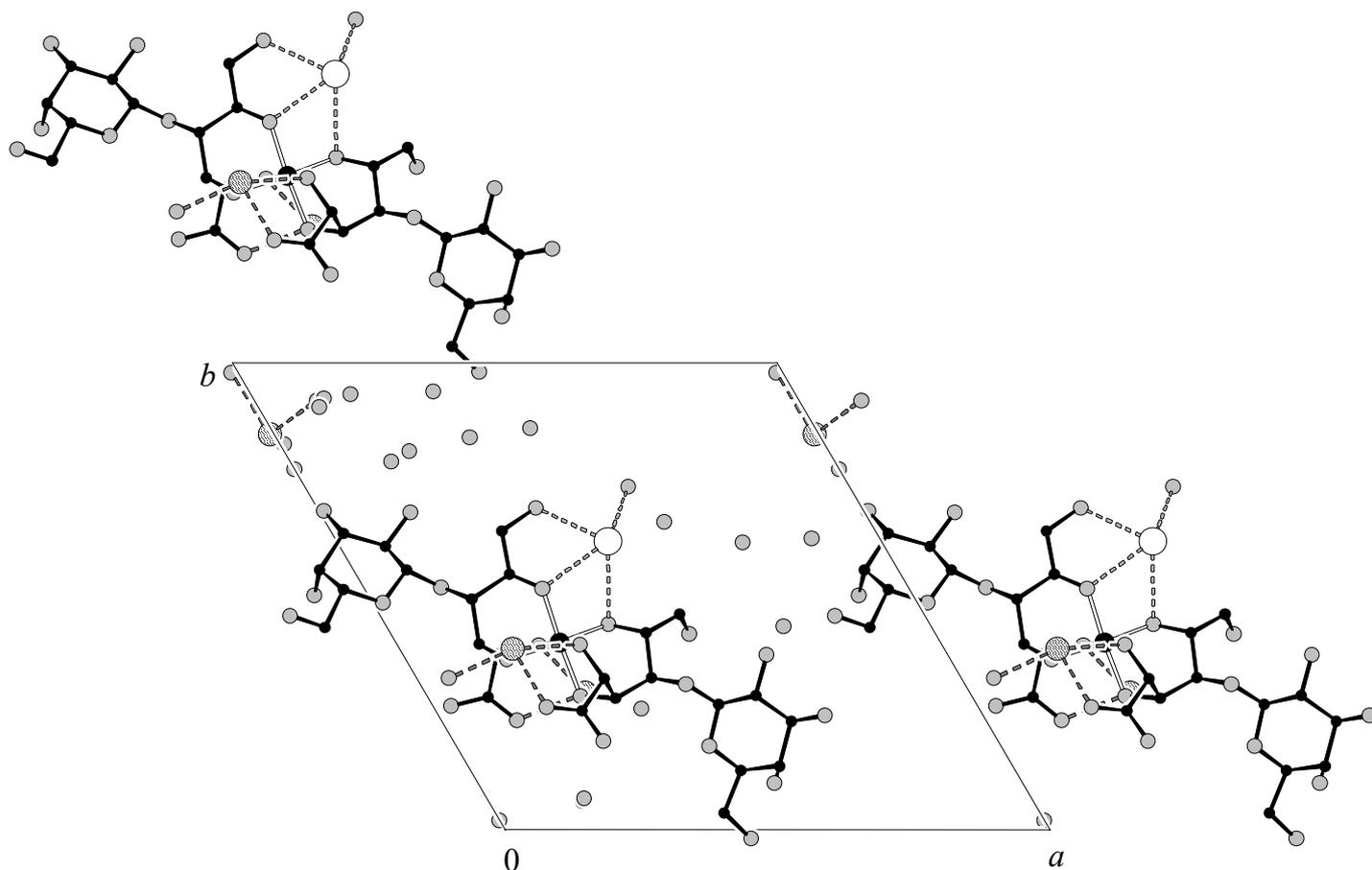


Abb. 2.6: DIAMOND-Darstellung der Natrium- bzw. Kalium-Verknüpfung in **2** (Projektion entlang [001]). Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), K (weiß, groß), Na (gestreift, groß), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet).

2.3 Mangan(IV)-Komplexe mit dreizählig koordinierenden Polyolen

2.3.1 Die Kristallstrukturen von $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc}2,3,5\text{H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (3) und $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc}2,3,5\text{H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (4)

2.3.1.1 Gemeinsame Aspekte

Umsetzungen von Mangan(II)-nitrat bzw. von Mangan(II)-perchlorat mit Dulcitol (Galactitol, entsteht durch Reduktion von D-Galactose) und zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III) in wäßrig-alkalischer Lösung ergeben eine rote Lösung. Aus dieser lassen sich nach Überschichten mit Aceton Kristalle von **3** in Form von roten Stäbchen bzw. nach Zugabe von Bariumchlorid rote unregelmäßig geformte Kristalle von **4** isolieren. Die Strukturlösung erfolgt in beiden Fällen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Zwei dreizählig angreifende Dulcitolato(3-)-Liganden koordinieren oktaedrisch an ein Manganatom der Oxidationsstufe +IV. Es liegen jeweils zwei zweifach negativ geladene homoleptische Komplexanionen in der Elementarzelle vor. Bei Koordination an das Mangan wirken drei der sechs zur Verfügung stehenden Hydroxyl-Gruppen als Triolatoeinheit. Dabei handelt es sich um die Hydroxyl-Gruppen an C2, C3 und C5.

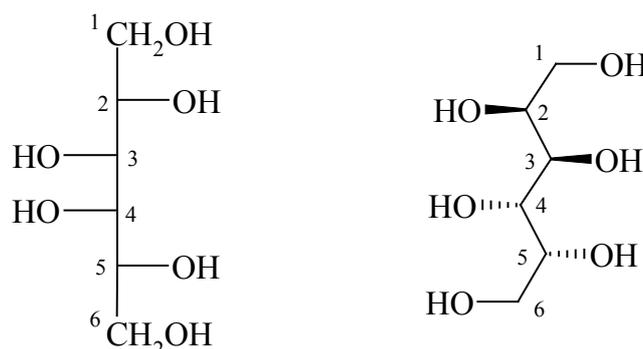


Abb. 2.7: Dulcitol (Galactitol) in der Fischer-Projektion (links) und schematische Darstellung mit allen Kohlenstoff-Atomen als Zickzack-Kette in einer Ebene (rechts). Kohlenstoff-Atome sind nummeriert.

2.3.1.2 Spezielle Merkmale von $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc}2,3,5\text{H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (3)

In der Elementarzelle sind zwei Komplexanionen, sechs Kaliumkationen, ein nichtkoordinierendes, zweifach deprotoniertes Dulcitol sowie 12 Wassermoleküle enthalten. Das von den Kristallwassermolekülen aufgespannte Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich vollständig lokalisieren. Die sechs Ligand-Sauerstoff-Atome um Mangan(IV) bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit $\sigma_0 = 3,2^\circ$ und fast einheitlichen Mn-O-Abständen ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 191,2 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 0,9 \text{ pm}$). Beide Dulcitol-Liganden befinden sich in einer langgestreckten Konformation. Die Hydroxyl-Gruppen der Liganden an $\text{C}4n$ und $\text{C}6n$ ($n = 1, 2$) bleiben protoniert. Die zwei Ligandmoleküle koordinieren mit $\text{O}2n$, $\text{O}3n$ und $\text{O}5n$ ($n = 1, 2$) jeweils facial. Es bilden sich je

zwei fünf- und sechsgliedrige Chelatringe an Mangan. Die Torsionswinkel $O2n-C2n-C3n-O3n$ betragen $-44,5(2)^\circ$ ($n = 1$) und $-40,6(2)^\circ$ ($n = 2$), d. h. die Diolateinheiten stehen *-synclinal* zueinander. Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople [53] ergibt für beide Chelatfünfringe eine 5T_4 -Konformation (${}^{C31}T_{O31}$, ${}^{C32}T_{O32}$). Die Faltungparameter sind: $Q = 43,9(3)$ pm, $\phi = 120,5(3)^\circ$ bzw. $Q = 42,5(3)$ pm, $\phi = 126,0(3)^\circ$. Der zweite Ligand zeigt hierbei in idealer Weise die *twist*-Konformation (idealer Wert: $\phi = 126^\circ$), während Ligand 1 eine Abweichung von 6° aufweist. Analog zu **1** wird auch hier aufgrund der größeren Flexibilität des offenkettigen Kohlenstoffgerüsts eine Anpassung an die vom Mangan(IV) geforderte Oktaedergeometrie realisiert. Das Komplexanion wird einerseits von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen $O1n-H1n-O2n$, $O4n-H4n-O3n$ und $O6n-H6n-O5n$ ($n = 1, 2$) und andererseits durch Koordination der Ligand-Sauerstoff-Atome an die Kaliumkationen stabilisiert.

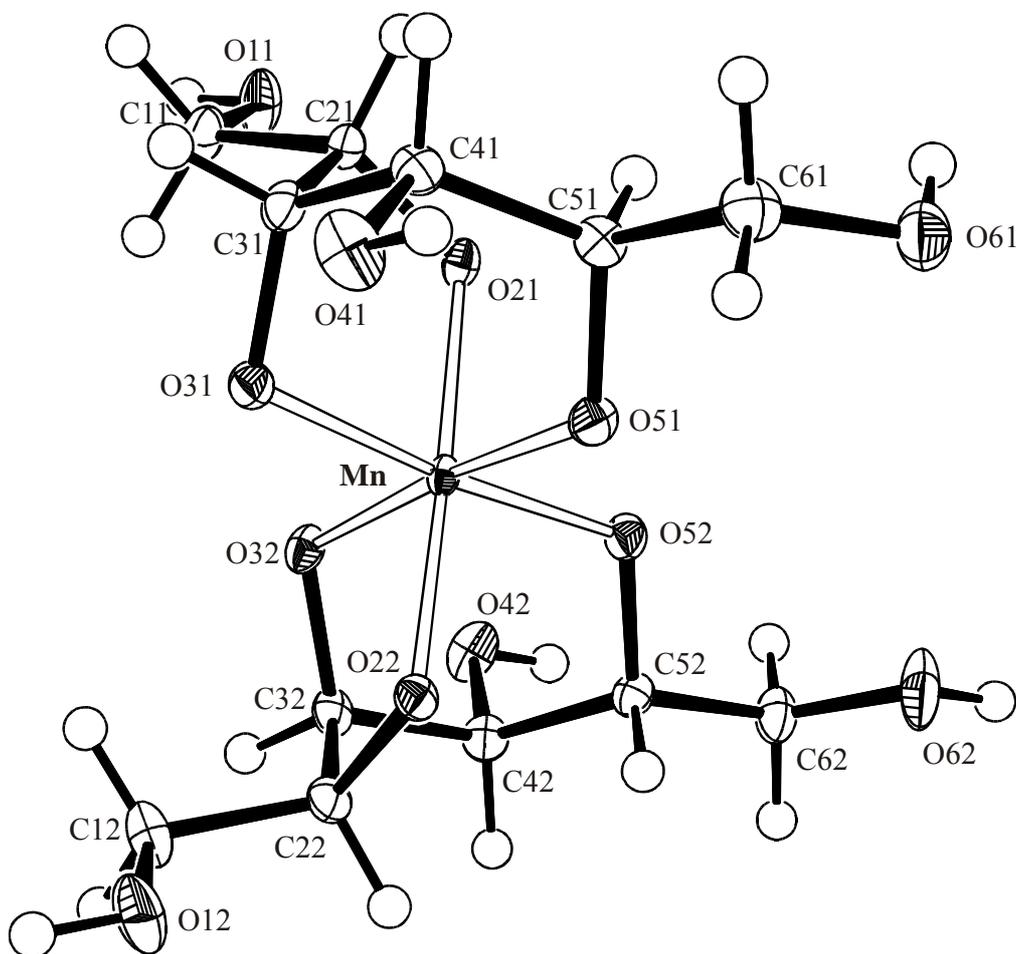


Abb. 2.8: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[Mn(Dulc2,3,5H_3)_2]^{2-}$ in **3**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **3**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn-O21	189,9(2)	O21-Mn-O31	84,7(1)
Mn-O31	192,3(2)	O21-Mn-O51	92,0(1)
Mn-O51	190,9(2)	O31-Mn-O51	89,5(1)
Mn-O22	190,1(2)	O22-Mn-O32	84,3(1)
Mn-O32	191,3(2)	O22-Mn-O52	92,7(1)
Mn-O52	192,5(2)	O32-Mn-O52	89,0(1)

Die zum Ladungsausgleich benötigten Kaliumkationen sind von Alkoxid-O-, Hydroxyl-O-Atomen und Kristallwassermolekülen umgeben. Beide Dulcitol-Liganden beteiligen sich mit ihren sechs Sauerstoff-Atomen an der Koordination der Kaliumkationen. Auf diese Weise ergibt sich für K1 eine Koordinationszahl von 8 und für K2 eine Koordinationszahl von 9, während K3 nur sechsfach koordiniert vorliegt. Der mittlere K-O-Abstand beträgt 288,1 pm ($\sigma_{\text{KO}} = 19,6$ pm). Nur O51 in der Koordinationssphäre von K2 ist mit 341,4(2) pm etwas weiter entfernt. K1 ist, bis auf ein Wassermolekül (O92), ausschließlich von Alkoxid-O-Atomen umgeben, ebenso K3. K2 hingegen weist sowohl Alkoxid- als auch Wasser-O-Atome in der Koordinationssphäre auf (Abb. 2.9).

Das zweifach deprotonierte, nichtkoordinierende Dulcitol befindet sich in der Mitte der Elementarzelle. Die Inversionszentren sind exakt erfüllt. **3** ist ausgeprägt blockartig aufgebaut (Abb. 2.9), die Blöcke wiederum sind in Strängen angeordnet. Dabei wechseln sich entlang [010] drei Stränge miteinander ab: Der erste Strang enthält das zweifach deprotonierte Dulcitol, der zweite Strang besteht aus dem Komplexanion, den Kaliumkationen K1 und K2 sowie einigen Kristallwassermolekülen und der dritte aus dem Kaliumkation K3 und den restlichen Kristallwassermolekülen. K3 ist für die direkte Verknüpfung zweier Komplexanionen aus benachbarten Strängen zuständig. Auf diese Weise erfolgt die Stapelung des Strangs 2 entlang [010] versetzt zueinander. Über zwei Sauerstoff-Atome besteht eine Kantenverbrückung zu einem benachbarten durch Inversionssymmetrie verbundenen K2-Koordinationspolyeder entlang [001]. Des weiteren verknüpfen K1 und K2 entlang [001] das zweifach deprotonierte Dulcitol mit dem Komplexanion. Entlang [100] sind parallel zueinander angeordnete Stränge vorhanden, die zum einen aus den Komplexanionen, dem zweifach deprotoniertem Dulcitol sowie den Kaliumkationen bestehen und zum andern aus den Kristallwassermolekülen (Abb. 2.9). Zusätzlich hierzu dient ein Wasserstoffbrückenbindungssystem entlang [010] für eine weitere Vernetzung der Stränge (Abb. 2.10). Das zweifach deprotonierte Dulcitol fungiert als Donor und Akzeptor. Es bildet H-Brücken zu einem Kristallwassermolekül (O92) sowie untereinander aus. Die Hydroxyl-Gruppe O11 des Liganden bindet zu einem benachbarten Donor-O-Atom (O32¹), während O12 eine H-Brückenbindung zum Dulcitol tätigt. An die Akzeptorfunktionen deprotonierter Dulcitol sind H-Donoren angelagert. Ein Wasser-H-Atom (H922) bleibt ohne H-Akzeptorpartner (Wasserstoffbrückenbindungsparameter in Tabelle 6.8, Anhang).

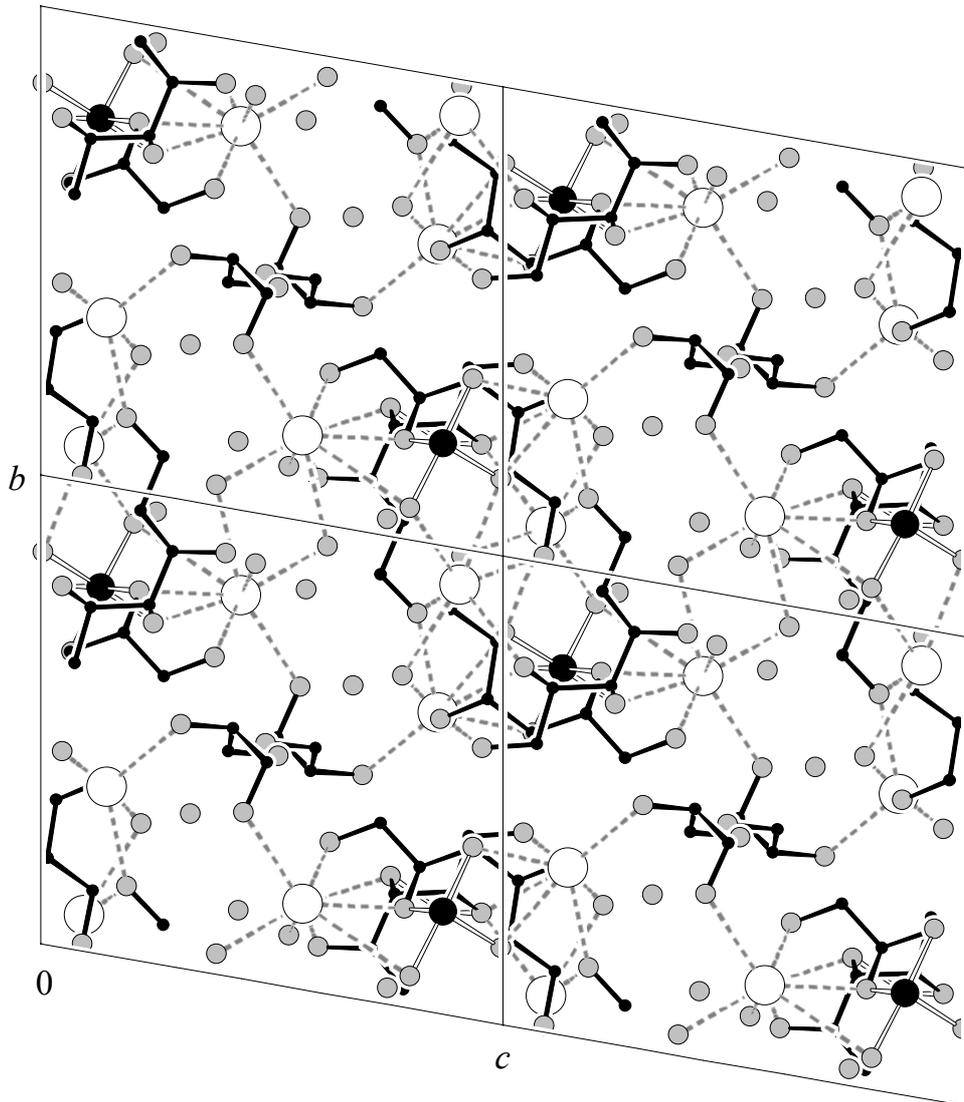


Abb. 2.9: DIAMOND-Darstellung der Kalium-Verknüpfung in **3**. Dargestellt sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), K (weiß, groß), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[\bar{1}00]$).

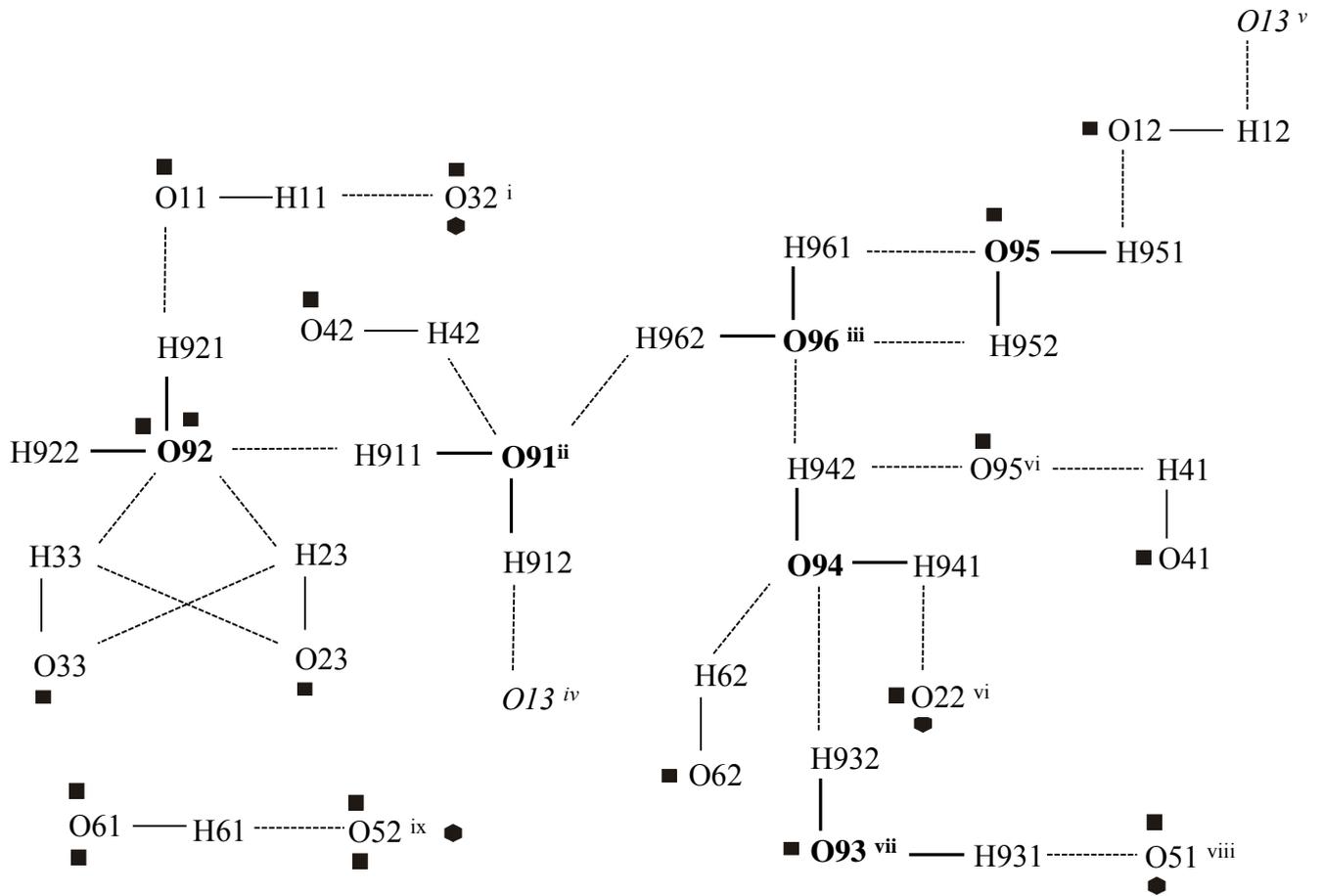


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Kristallen von **3**. Sechsecke deuten Bindung an Manganatome und Quadrate solche an Kaliumkationen an. Sauerstoff-Atome mit vollständiger Umgebung sind fett eingezeichnet, die zusätzlich im Ligand deprotonierte Hydroxyl-Gruppe ist kursiv eingezeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y + 1, -z + 2$; ⁱⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; ^{iv} $-x + 1, -y + 1, -z + 3$; ^v $x, y, z - 1$; ^{vi} $-x + 1, -y, -z + 2$; ^{vii} $x + 1, y, z + 1$; ^{viii} $-x, -y, -z + 1$; ^{ix} $-x, -y, -z + 2$.

2.3.1.3 Spezielle Merkmale von $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc}2,3,5\text{H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Die Elementarzelle enthält zwei Komplexanionen, vier Bariumkationen, ein Hexacyanoferrat(II)-Ion sowie acht Wassermoleküle. Das von den Kristallwassermolekülen aufgespannte Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich vollständig lokalisieren. Die sechs Ligand-Sauerstoff-Atome bilden um das Mangan(IV) ein Oktaeder mit $\sigma_{90} = 2,2^\circ$ und fast einheitlichen Mn-O-Abständen ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 189,7 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 0,9 \text{ pm}$). Das Oktaeder ist etwas verzerrt, die von O21, O31, O32 und O52 aufgespannte Fläche ist nicht planar. Betrachtet man die Vektoren O22-Mn-O51, O21-Mn-O52 und O31-Mn-O32, so betragen die Winkel jeweils $167,5(1)^\circ$ bzw. $169,7(1)^\circ$, d. h. es handelt sich um eine Abweichung von $12,5^\circ$ bzw. $10,3^\circ$ (idealer Wert: 180°).

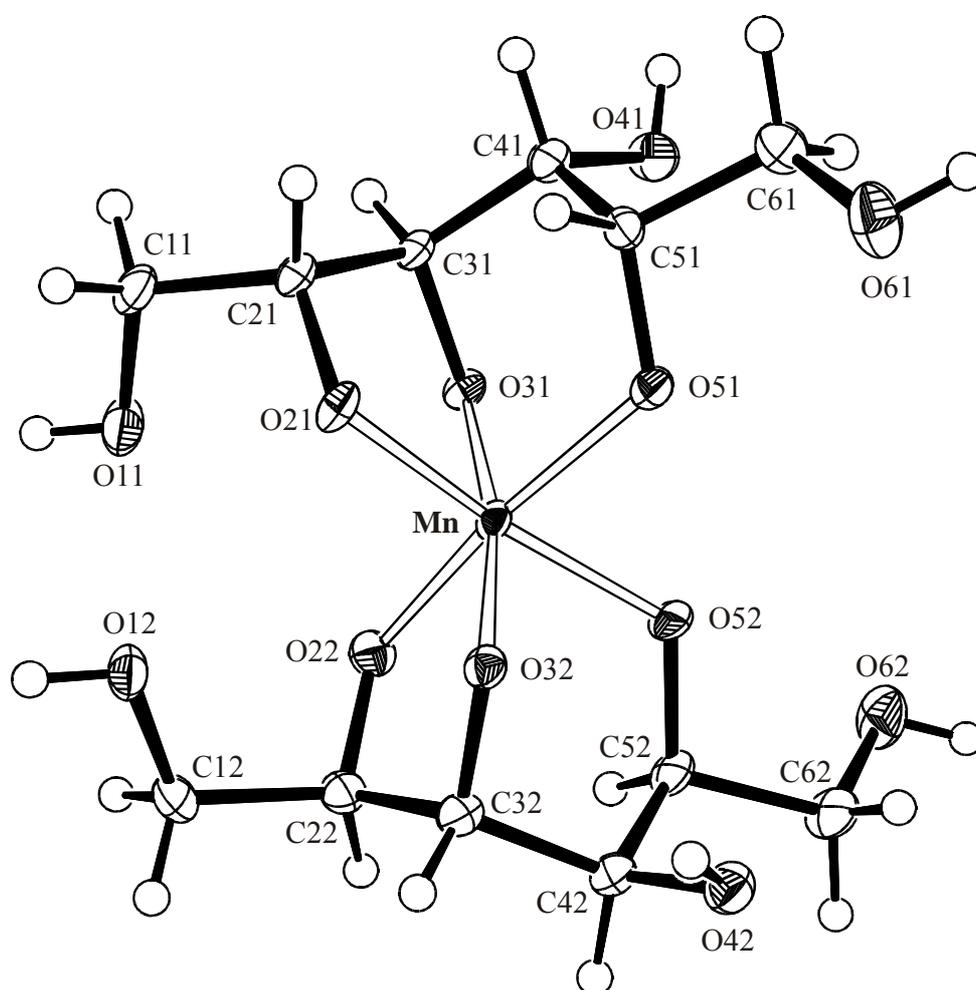


Abb. 2.11: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{Dulc}2,3,5\text{H}_3)_2]^{2-}$ in **4**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Dulcitol-Liganden befinden sich in einer langgestreckten Konformation. Die Hydroxyl-Gruppen der Liganden an C4n und C6n ($n = 1, 2$) sind nicht deprotoniert. Die zwei Ligandmoleküle koordinieren mit O2n, O3n und O5n ($n = 1, 2$) jeweils facial. Es bilden sich je zwei fünf- und sechsgliedrige Chelatringe an Mangan. Die Torsionswinkel O2n-C2n-C3n-O3n

betragen $35,9(4)^\circ$ ($n = 1$) und $38,8(3)^\circ$ ($n = 2$), d. h. die Diolateinheiten stehen *+-syn-clinal* zueinander. Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople [53] ergibt für beide Chelatfünfringe eine leicht verzerrte 4T_5 -Konformation (${}^{C31}T_{O31}$, ${}^{C32}T_{O32}$). Die Faltungsparameter sind: $Q = 38,7(3)$ pm, $\phi = 308,8(5)^\circ$ bzw. $Q = 38,7(4)$ pm, $\phi = 302,5(4)^\circ$. Es zeigt sich eine Abweichung von $2,8^\circ$ bzw. $4,5^\circ$ (idealer Wert: $\phi = 306^\circ$). Analog zu **1** und **3** wird auch hier aufgrund der größeren Flexibilität des offenkettigen Kohlenstoffgerüsts eine Anpassung an die vom Mangan(IV) geforderte Oktaedergeometrie realisiert. Das Komplexanion wird einerseits von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen $O1n-H1n-O2n$, $O4n-H4n-O5n$ und $O6n-H6n-O5n$ ($n = 1, 2$) und andererseits durch Koordination der Ligand-O-Atome an die Bariumkationen stabilisiert.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **4**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn-O21	189,1(2)	O21-Mn-O31	86,1(1)
Mn-O31	189,6(2)	O21-Mn-O51	91,6(1)
Mn-O51	190,1(2)	O31-Mn-O51	88,3(1)
Mn-O22	188,4(2)	O22-Mn-O32	86,3(1)
Mn-O32	189,9(2)	O22-Mn-O52	91,2(1)
Mn-O52	191,2(2)	O32-Mn-O52	87,3(1)

Die zum Ladungsausgleich benötigten Bariumkationen werden vorwiegend von Alkoxid-O- und Hydroxyl-O-Atomen umgeben, des weiteren findet je eine Koordination an ein Stickstoff-Atom und ein Kristallwassermolekül statt. Auf diese Weise ergibt sich für beide Bariumkationen eine Koordinationszahl von 10. Der mittlere Ba-O-Abstand beträgt 288,4 pm ($\sigma_{BaO} = 15,9$ pm). Beide Dulcitol-Liganden beteiligen sich mit ihren sechs Sauerstoff-Atomen an der Koordination der Bariumkationen. Die Inversionszentren sind exakt erfüllt. **4** ist wie **3** ausgeprägt blockartig aufgebaut (Abb. 2.12). Dabei wechseln sich entlang [001] Stränge der Hexacyanoferrat(II)-Ionen und der Kristallwassermoleküle mit solchen, welche die Bariumkationen, das Komplexanion und die restlichen Kristallwassermoleküle enthalten, miteinander ab. Entlang [010] verknüpfen Ba1 und Ba2 die Komplexanionen innerhalb des Strangs. Über jeweils zwei Sauerstoff-Atome besteht eine Kantenverbrückung zu einem benachbarten durch Inversionssymmetrie verbundenen Barium-Koordinationspolyeder. Über das Stickstoff-Atom N3 des Hexacyanoferrat(II)-Ions wird entlang [001] und [100] die Verknüpfung der Stränge hergestellt. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten von kantenverknüpften Polyedern. Abb. 2.12 zeigt einen Ausschnitt aus dem Kristall. Zusätzlich hierzu führt ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem zu einer weiteren Vernetzung der Stränge (Abb. 2.13). Man findet eine kurze, kooperative Sequenz. Es sind insgesamt nur drei Alkoxid-Gruppen der Liganden beteiligt. Die Hydroxyl-Gruppe O11 des Liganden bindet zum Stickstoff-Atom N1, während O12 und O41 eine H-Brücke zu einem Wassermolekül (O92) tätigen. Das Hexacyanoferrat(II) fungiert als Akzeptor. Ein Wasser-H-Atom (H941) bleibt ohne H-Akzeptorpartner (Wasserstoffbrückenbindungsparameter in Tabelle 6.9, Anhang).

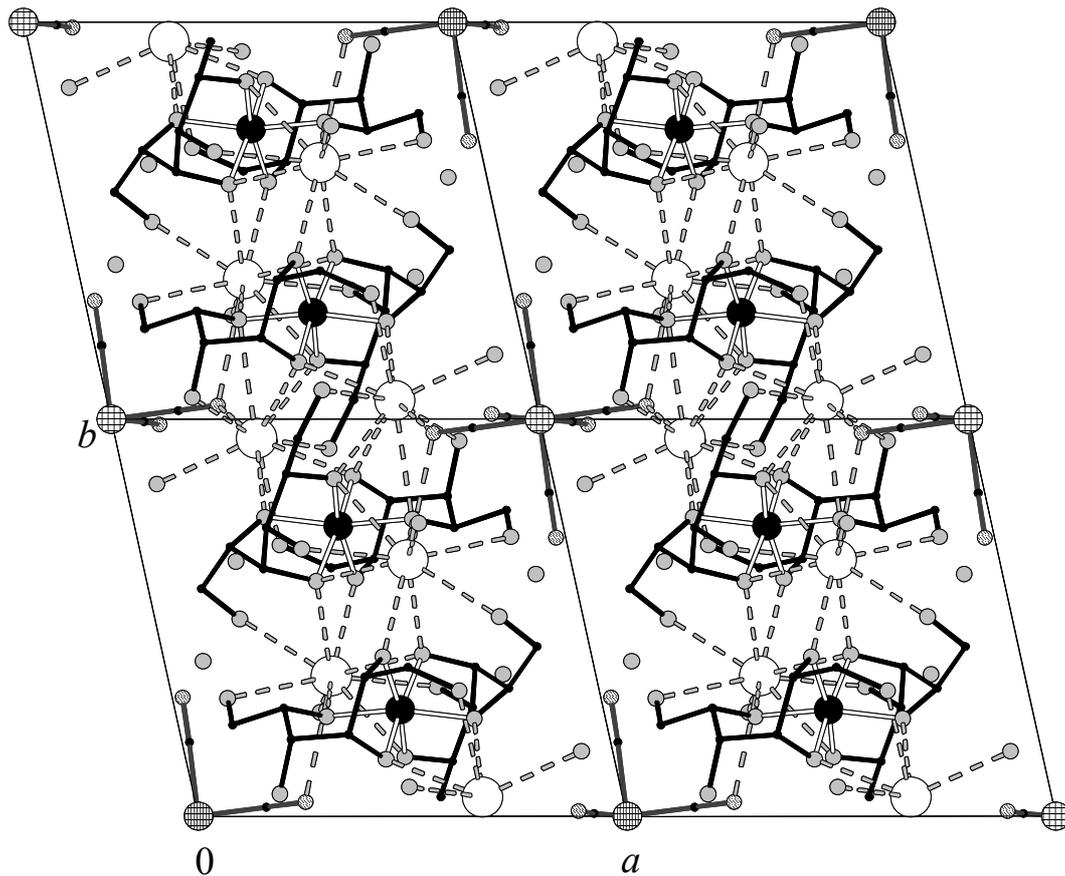


Abb. 2.12: DIAMOND-Darstellung der Barium-Verknüpfung in **4**. Dargestellt sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), Ba (groß, weiß), Fe (kariert), N (klein, gestreift), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[\bar{1}00]$).

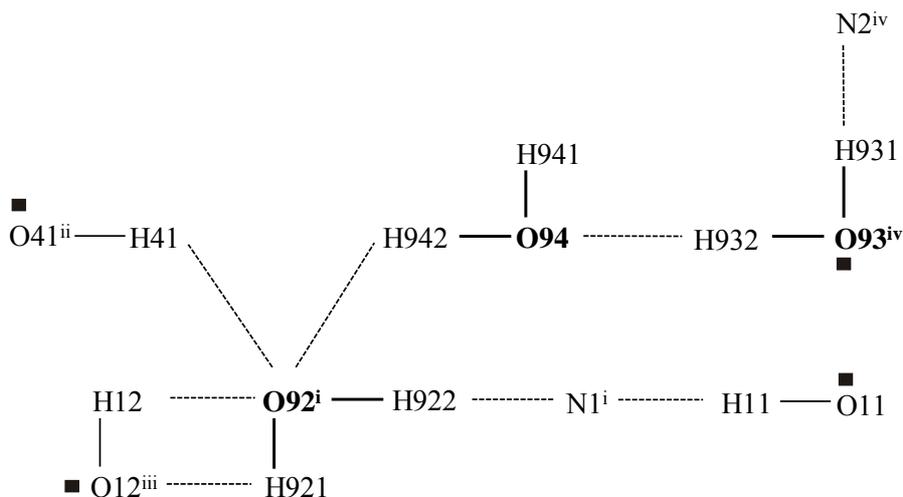


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Kristallen von **4**. Quadrate deuten Bindung an Bariumkationen an. Sauerstoff-Atome mit vollständiger Umgebung sind fett eingezeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 2, -y + 1, -z + 2$; ^{iv} $-x + 1, -y, -z + 1$.

2.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)_2]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Die Umsetzung von Natriumhydroxid, Methyl- β -D-ribosepyranosid und Mangan(II)-nitrat in wässriger Lösung unter anschließender stöchiometrischer Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung resultiert in einer roten Lösung. Nach Stehen in der Kälte über Kaliumhydroxid wachsen Kristalle von **5** in Form von roten Nadeln.

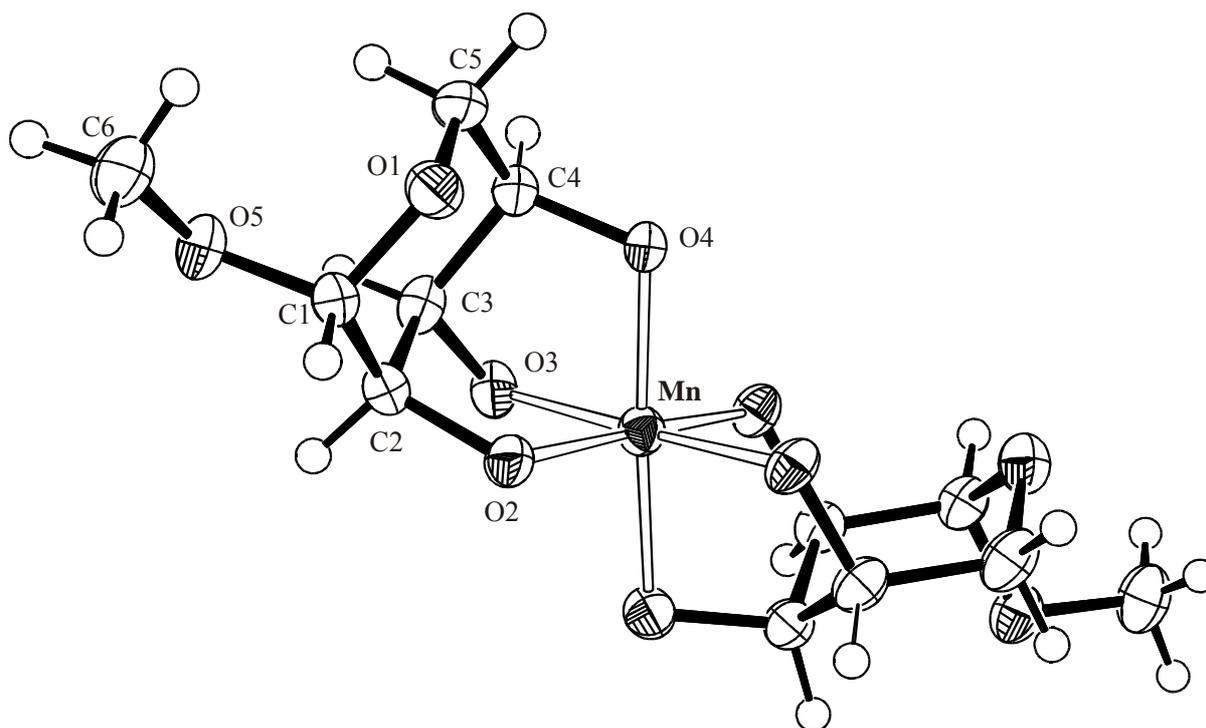


Abb. 2.14: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)_2]^{2-}$ in **5**. Der Komplex hat kristallographische C_2 -Symmetrie. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (pm) von Mn zu: O2 190,6(1), O3 190,3(2), O4 188,6(2), O2ⁱ 190,6(1), O3ⁱ 190,3(2), O4ⁱ 188,6(2); Winkel (°): O2-Mn-O3 84,9(0), O2-Mn-O4 90,0(0), O3-Mn-O4 85,6(0). (In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, y, -z + 2$.

5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbbesetztes Manganatom, welches von einem Methyl- β -D-ribosepyranosid-2,3,4-ato(3-)-Liganden koordiniert wird. Des Weiteren finden sich ein Natriumkation sowie zwei Wasser-O-Atome, die zusammen ein Wassermolekül ergeben. Die Elementarzelle enthält damit zwei symmetrisch unabhängige Komplexanionen, vier Natriumkationen und vier Wassermoleküle. Es läßt sich kein Wasserstoffbrückenbindungssystem lokalisieren.

Methyl- β -D-ribosepyranosid ist ein Glycosid und besitzt an den Atomen C2, C3 und C4 drei zueinander *cis*-ständige Hydroxylgruppen, die als Triolatoeinheit an Mangan angreifen (Abb. 2.15). Die sechs Sauerstoff-Atome der Methyl- β -D-ribosepyranosid-2,3,4-ato(3-)-Liganden bilden um Mangan(IV) ein nahezu ideales Oktaeder mit $\sigma_{90} = 2,2^\circ$ und fast einheitlichen Mn-

O-Abständen ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 189,8 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 0,9 \text{ pm}$). Der homoleptische Komplex ist zweifach negativ geladen. Die Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 und O3-C3-C4-O4 betragen $45,3(3)^\circ$ bzw. $-42,6(2)^\circ$, d. h. die Diolateinheiten stehen $+\text{-syn-clinal}$ bzw. $-\text{-syn-clinal}$ zueinander. Eine Konformationsanalyse nach Cremer und Pople [53] ergibt für beide Chelatfünfringe eine leicht verzerrte *envelope*-Konformation (E_5 - bzw. E_2 -Konformation). Die Faltungparameter sind: $Q = 59,1(2) \text{ pm}$, $\phi = 320,2(2)^\circ$ bzw. $Q = 57,4(2) \text{ pm}$, $\phi = 38,0(3)^\circ$. Für den Pyranose-ring ergibt eine Konformationsanalyse nach Boeyens [54] eine 1C_4 -Konformation ($Q = 54,5(3) \text{ pm}$, $\theta = 176,8(3)^\circ$, $\phi = 134,0(6)^\circ$, siehe Abb. 2.15).

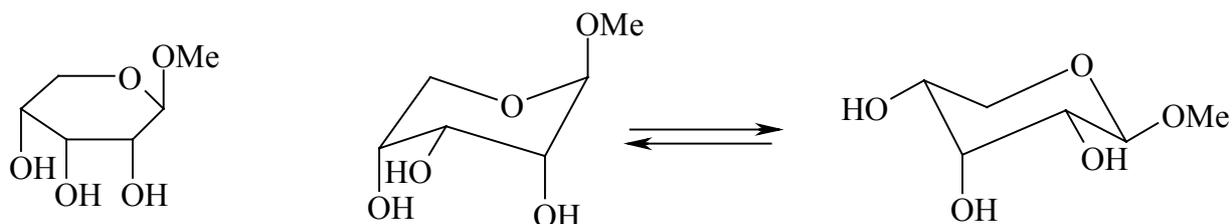


Abb. 2.15: Haworth-Projektion (links), sowie schematische Darstellung der 1C_4 - (Mitte) und 4C_1 -Konformation (rechts) von Methyl- β -D-ribofuranosid.

Entlang [010] befindet sich Mangan(IV) auf den Lagen der zweizähligen Achsen (Abb. 2.16). Die Natriumkationen sind in der Nähe von 2₁-Achsen angeordnet, welche sich zwischen den zweizähligen Achsen befinden. Die Natriumkationen sind von sechs Sauerstoff-Atomen stark verzerrt oktaedrisch koordiniert ($\bar{d}_{\text{NaO}} = 253,3 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{NaO}} = 10,0 \text{ pm}$, $\sigma_{90} = 24,9^\circ$).

Fünf Koordinationsstellen werden von Ligand-O-Atomen benachbarter Komplexe abgesättigt, die verbleibende Position vom Kristallwasser-O-Atom. **5** ist wie **3** und **4** ausgeprägt blockartig aufgebaut (Abb. 2.16), die Blöcke wiederum sind in Strängen angeordnet. Dabei wechseln entlang [001] Stränge der Komplexanionen und der Natriumkationen mit solchen, die die Atome O5 und C6 des Liganden enthalten, ab. Entlang [100] und [010] sind Na-O-Polyeder über drei Sauerstoff-Atome flächenverknüpft, so daß Stränge mit dimeren Untereinheiten entstehen. Das Ligand-O-Atom O3 dient stets als eine Art „Abstandshalter“. Die Stränge liegen parallel und etwas versetzt zueinander. Die Packungsdichte wird auf diese Weise erhöht. Es bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten von flächenverknüpften Oktaedern aus, jedoch fehlt entlang [001] eine Verknüpfung der Stränge wie in **4**. Die Pyranoseringe liegen im Inneren der Elementarzelle. Die CH₃-Gruppen weisen aufeinander, ebenso ragen die Wasserstoff-Atome des Ligand-C5-Atoms in die Mitte der Elementarzelle. Dadurch entsteht eine Lücke. Entlang [010] erinnert diese Anordnung an ein Porphyrinsystem. Es handelt sich um eine Art Röhrensystem, in welchem sich polare und unpolare Abschnitte abwechseln.

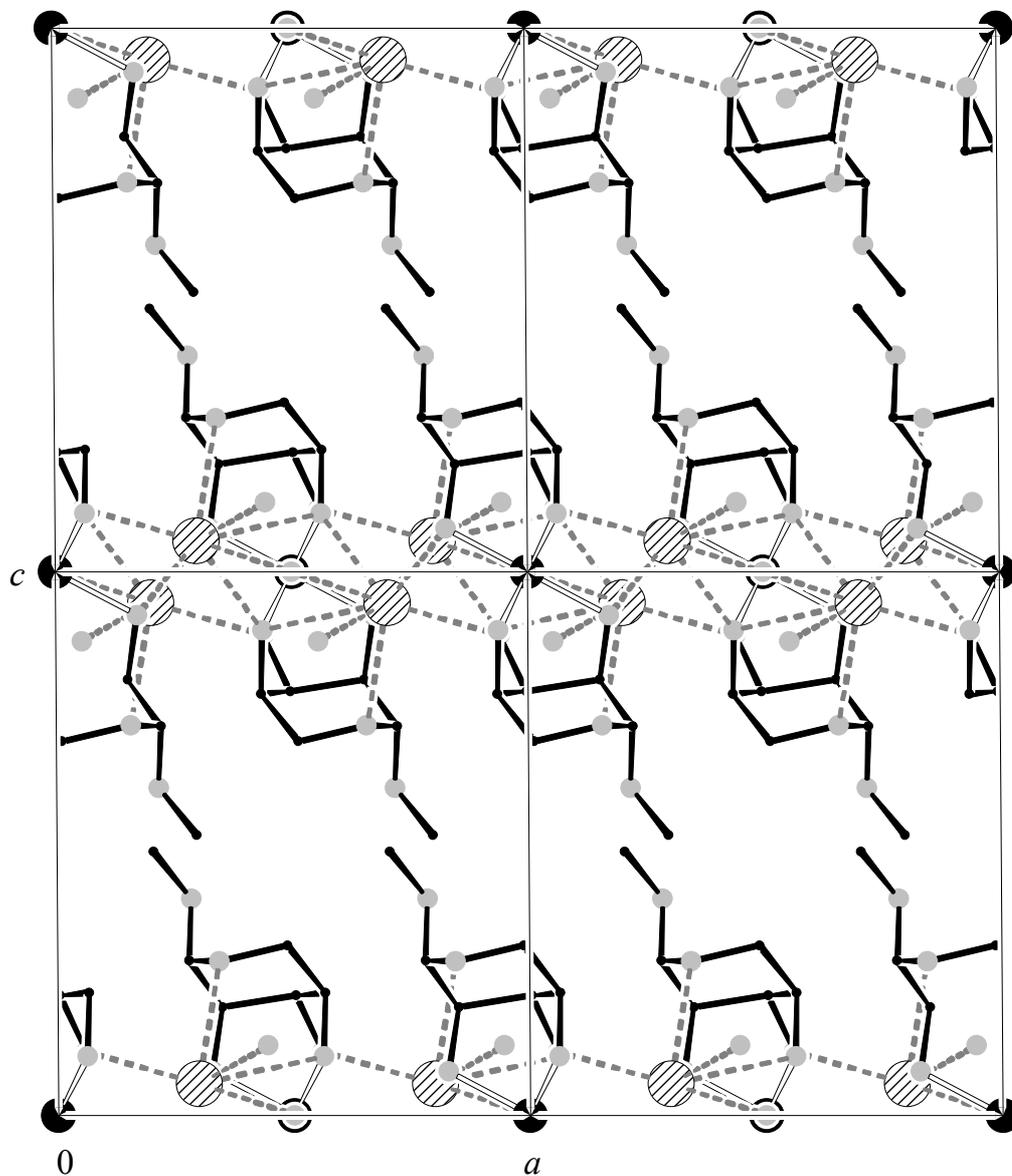


Abb. 2.16: DIAMOND-Darstellung der Natrium-Verknüpfung in **5**. Abgebildet sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), Na (gestreift, groß), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[0\bar{1}0]$).

2.3.3 Die Kristallstrukturen von $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (6) und $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (7)

2.3.3.1 Gemeinsame Aspekte

In wäßrig-alkalischen Lösungen führt die Umsetzung von Mangan(II)-nitrat, Pentaerythritol und Kaliumhexacyanoferrat(III) zu einer roten Lösung, aus der sich zum einen nach Überschichten mit Aceton Kristalle von **6** in Form von roten Nadeln und zum anderen mittels Einengen über Kaliumhydroxid rote prismatisch geformte Kristalle von **7** isolieren lassen. Beide Komplexe kristallisieren als Inversionszwillinge in der Raumgruppe $P2_1$ bzw. $P1$.

Zwei dreizählig angreifende Pentaerythritol-Liganden koordinieren oktaedrisch an ein Mangan der Oxidationsstufe +IV. Es liegen jeweils zwei homoleptische Komplexanionen unterschiedlicher Ladung in der asymmetrischen Einheit vor. Pentaerythritol ist gewinkelt gebaut und besitzt vier Hydroxyl-Gruppen. Bei Koordination an Mangan werden drei Hydroxyl-Gruppen auf eine Seite geklappt, so daß sie *cis* zueinander stehen und als Triolatoeinheit wirken. In **6** und **7** erinnern die Pentaerythritol-Liganden entfernt an die Klavierstuhl-Komplexe [71]. Es handelt sich dabei um koordinativ ungesättigte Halbsandwichkomplexe vom Typ $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}^1\text{L}^2]$ ($n = 5-7$, $\text{M} = \text{d}^6$), deren Chiralität metall- und nicht ligandzentriert ist [71].

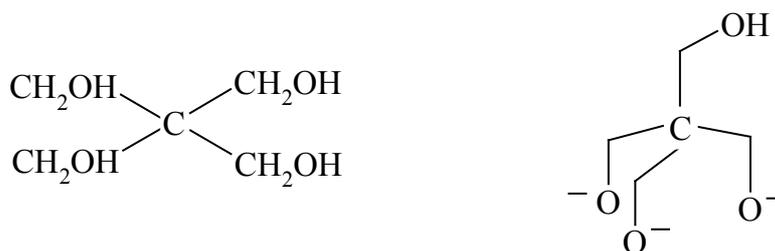


Abb. 2.17: Pentaerythritol (links) und schematische Darstellung der Triolatoeinheit (rechts).

2.3.3.2 Spezielle Merkmale von $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ (6)

Die Strukturlösung von **6** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Bei dem Kristall handelt es sich um einen Inversionszwilling mit einem Volumenverhältnis von 0,12. Die asymmetrische Einheit enthält zwei mononukleare Komplexanionen, ein Kaliumkation, vier Lithiumkationen und 21 Wassermoleküle. Die Lagen aller Wasserstoff-Atome lassen sich in der Elektronendichtekarte eindeutig zuordnen. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich vollständig lokalisieren. Die sechs Sauerstoff-Atome um das Mangan(IV) bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit $\sigma_{90} = 1,5^\circ$ bzw. $\sigma_{90} = 1,6^\circ$ und fast einheitlichen Mn-O-Abständen ($\bar{d}_{\text{Mn}_1\text{O}} = 190,1 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Mn}_1\text{O}} = 2,4 \text{ pm}$; $\bar{d}_{\text{Mn}_2\text{O}} = 189,8 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Mn}_2\text{O}} = 1,6 \text{ pm}$). Das erste Komplexanion ist dreifach negativ geladen. Die Alkoxid-Gruppen an Ligand 1 sind vollständig deprotoniert, während die Hydroxyl-Gruppe an C52 nicht deprotoniert ist. Die zwei symmetrisch abhängigen Ligandmoleküle koordinieren jeweils facial. Es bilden sich jeweils zwei

Chelatsechsringe an Mangan. Die Torsionswinkel $C1m-C4m-C5m-O5m$ betragen $-177,2(2)^\circ$ bzw. $-65,7(3)^\circ$, d. h. $C1m-O5m$ stehen $-anti$ -periplanar bzw. $-syn$ -clinal zueinander.

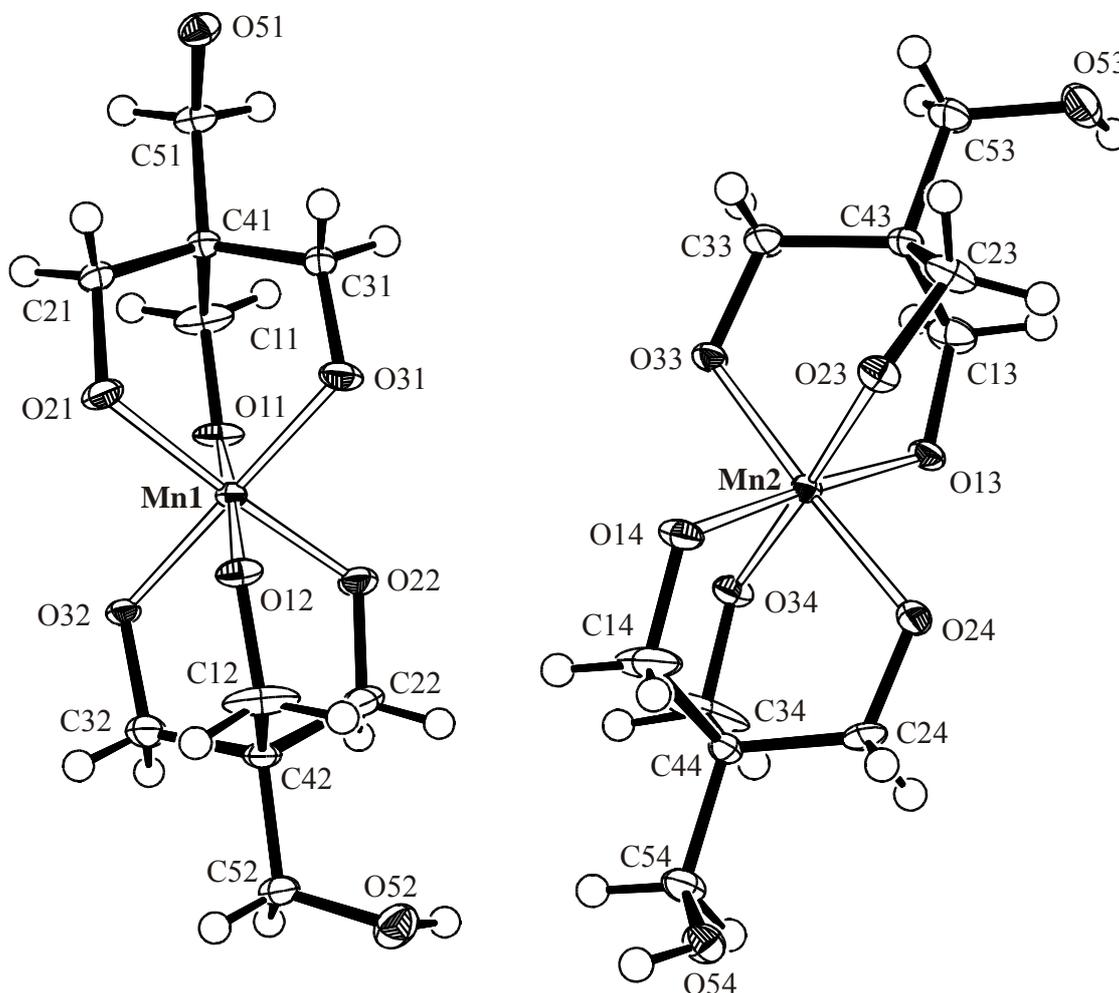


Abb. 2.18: ORTEP-Darstellung der zwei Komplexanionen $[Mn(C_5H_9O_4)(C_5H_8O_4)]^{3-}$ und $[Mn(C_5H_9O_4)_2]^{2-}$ in **6**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **6**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Abstand		Winkel	
Mn1-O11	188,5(2)	O11-Mn1-O21	92,4(1)
Mn1-O21	193,3(2)	O11-Mn1-O31	92,5(0)
Mn1-O31	189,0(2)	O21-Mn1-O31	88,0(0)
Mn1-O12	191,8(2)	O12-Mn1-O22	91,4(0)
Mn1-O22	186,2(2)	O12-Mn1-O32	90,6(0)
Mn1-O32	191,9(1)	O22-Mn1-O32	90,7(0)

Das zweite Komplexanion ist zweifach negativ geladen. Die Hydroxyl-Gruppen an C5n ($n = 3, 4$) sind nicht deprotoniert. Die zwei symmetrisch abhängigen Ligandmoleküle koordinieren ebenfalls jeweils facial. Es bilden sich ebenfalls je zwei Chelatsechsringe an Mangan. Der Torsionswinkel C23-C43-C53-O53 beträgt $58,9(3)^\circ$, d. h. C23-O53 stehen *+syn-clinal*, während der Torsionswinkel C34-C44-C54-O54 $177,0(2)^\circ$ beträgt und C34-O54 *+anti-periplanar* zueinander stehen.

Tabelle 2.7: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **6**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn2-O13	191,5(2)	O13-Mn2-O23	93,7(0)
Mn2-O23	188,9(2)	O13-Mn2-O33	88,8(0)
Mn2-O33	191,6(2)	O23-Mn2-O33	89,0(0)
Mn2-O14	189,5(2)	O14-Mn2-O24	91,2(0)
Mn2-O24	187,0(2)	O14-Mn2-O34	90,8(0)
Mn2-O34	190,1(2)	O24-Mn2-O34	91,1(0)

Die zum Ladungsausgleich benötigten vier Lithiumkationen sind von Alkoxid-O-Atomen und Kristallwassermolekülen umgeben. Li1 und Li2 weisen eine tetraedische Umgebung auf (Anhang, Tabelle 6.11), während Li3 und Li4 jeweils quadratisch-pyramidal koordiniert sind (Anhang, Tabelle 6.12). Bei Li3 besetzt O917 die apicale Position, bei Li4 ist es O14. Der mittlere Li-O-Abstand beträgt für die beiden vierfach koordinierten Lithiumkationen 195,3 pm ($\sigma_{\text{LiO}} = 2,4$ pm), für die beiden fünffach koordinierten 209,7 pm ($\sigma_{\text{LiO}} = 8,7$ pm). Das Kaliumkation hat acht Sauerstoff-Atome in der Koordinationssphäre (Anhang, Tabelle 6.10), die ebenfalls von Alkoxid-O-Atomen und Kristallwassermolekülen stammen. Der mittlere K-O-Abstand beträgt 285,5 pm ($\sigma_{\text{KO}} = 8,5$ pm).

Auch in **6** zeigt sich, wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen **3** und **5**, ein ausgeprägt blockartiger Aufbau (Abb. 2.19). Die Blöcke sind wiederum in Strängen angeordnet. Entlang [100] und [010] finden sich parallele Stränge aus Komplexanionen und Kationen sowie aus Kristallwassermolekülen und den Alkoxid-O5 m,n -Gruppen ($m, n = 1$ bis 4). Innerhalb der Stränge liegen entlang [100] die Manganatome und die Lithiumkationen angenähert auf einer Geraden, das Kaliumkation ist minimal versetzt dazu. Sowohl die Lithiumkationen als auch das Kaliumkation verknüpfen benachbarte Komplexanionen eines Stranges miteinander. Aufgrund der durch die 2₁-Achsen erzeugten Symmetrie weisen je zwei Komplexanionen eines Stranges aufeinander zu, so daß sich entlang [001] alternierend ein „V“ ergibt, welches einmal nach oben und einmal nach unten geöffnet ist. Die 2₁-Achsen erzeugen entlang [010] Hohlräume, da die beiden „V“-Muster paralleler Stränge als Spiegelbild erscheinen. Entlang [001] verknüpft das Kaliumkation zwei Komplexanionen miteinander. Zudem wird das Kaliumkation auf dreifache Weise kantenverknüpft: Über O22 und O31 mit Mn1, über O33 und O34 mit Mn2 sowie über O901 und O904 mit Li2. Des Weiteren findet sich eine zweifache Kantenverknüpfung von Li3 über O32 und O11 zu Mn1 sowie über O908 und O915 zu Li4. Auch Li1 zeigt eine Kantenverknüpfung über O13 und O34 zu Mn2 sowie eine Eckenverknüpfung über O907 mit Li4. Demzufolge entstehen mehrere kantenverknüpfte Polyeder, die wiederum einen unendlich langen Strang entlang [001] bilden. Zusätzlich hierzu zeigen die Alkoxid-O5 m,n -Gruppen ($m, n = 1$ bis 4) der Pentaerythritol-Liganden eines Stranges allesamt in die gleiche Richtung. Entlang [100] und [001] bilden sich zwei unendlich lange Stränge aus, die

folgende Sequenz aufweisen: Komplexanion1 — Li4 — Li2 — Komplexanion2 — K — Li1 sowie ein Strang, der nur aus Li3, O909 und O912 besteht. Eine weitere Vernetzung der Stränge wird durch das zweidimensionale Wasserstoffbrückenbindungssystem entlang [100] und [001] erreicht (Abb. 2.20). Eine detaillierte Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungsparameter findet sich im Anhang, Tabelle 6.13.

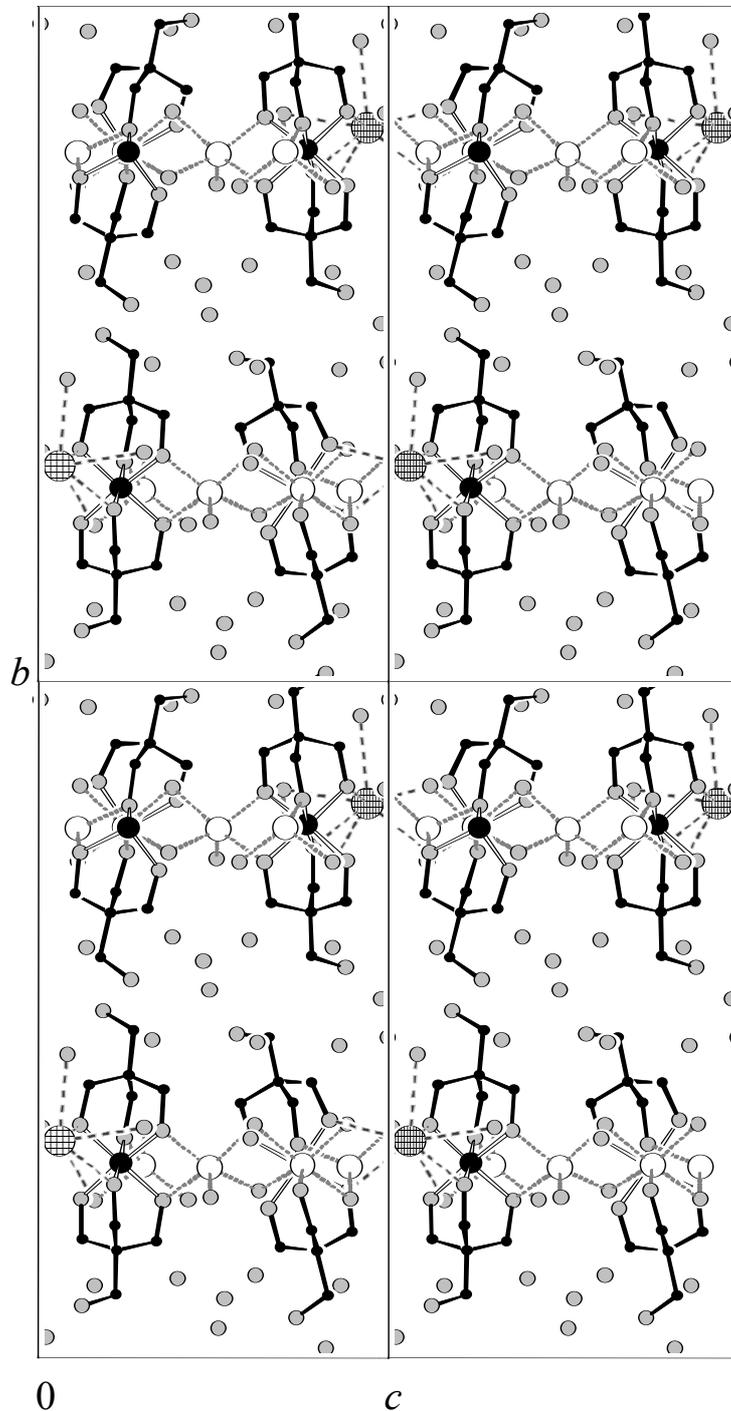


Abb. 2.19: DIAMOND-Darstellung der Kalium- und Lithium-Verknüpfung in **6**. Abgebildet sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), K (Gitter, groß), Li (weiß, mittel), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[\bar{1}00]$).

2.3.3.3 Spezielle Merkmale von $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (7)

7 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$. Bei dem Kristall handelt es sich um einen Inversionszwilling mit einem Volumenverhältnis von 0,49. Die asymmetrische Einheit enthält zwei mononukleare Komplexanionen und 20 Kristallwassermoleküle. Zwei der sieben Natriumkationen, Na6 und Na7, sind halbbesetzt und weisen zudem zu je einem Kristallwassermolekül einen sehr kurzen Abstand von ca. 206 pm auf. Die Lagen zweier Kristallwasser-H-Atome lassen sich in der Elektronendichtekarte nicht zuordnen. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich jedoch vollständig lokalisieren. Die sechs Sauerstoff-Atome um das Mangan(IV) bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit $\sigma_{90} = 0,9^\circ$ bzw. $\sigma_{90} = 0,8^\circ$ und fast einheitlichen Mn-O-Abständen ($\bar{d}_{\text{Mn}_1\text{O}} = 190,3 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Mn}_1\text{O}} = 1,1 \text{ pm}$; $\bar{d}_{\text{Mn}_2\text{O}} = 191,8 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Mn}_2\text{O}} = 1,7 \text{ pm}$).

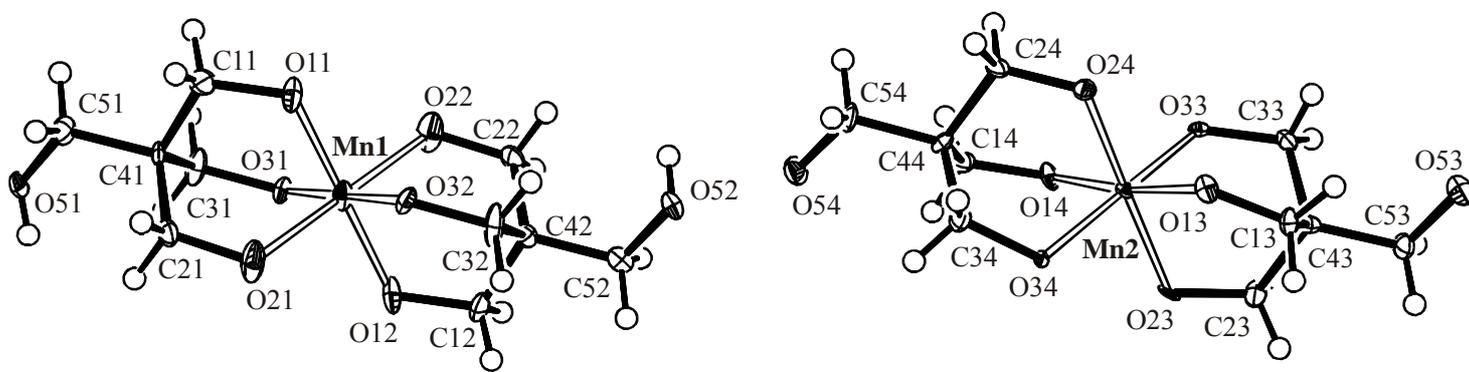


Abb. 2.21: ORTEP-Darstellung der zwei Komplexanionen $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2]^{4-}$ und $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2]^{2-}$ in 7. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Komplexanion 1 ist zweifach negativ geladen. Die Hydroxyl-Gruppen an $\text{C}5m$ ($m = 1, 2$) sind nicht deprotoniert. Die zwei symmetrisch abhängigen Ligandmoleküle koordinieren jeweils facial. Es bilden sich je zwei Chelatsechsringe an Mangan. Die Torsionswinkel $\text{C}3m\text{-C}4m\text{-C}5m\text{-O}5m$ betragen $49,0(6)^\circ$ bzw. $-50,6(6)^\circ$, d. h. $\text{C}3m\text{-O}5m$ stehen $+\text{-syn-clinal}$ bzw. $-\text{syn-clinal}$ zueinander.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in 7. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Abstand		Winkel	
Mn1-O11	190,1(4)	O11-Mn1-O21	90,2(2)
Mn1-O21	192,2(4)	O11-Mn1-O31	92,3(1)
Mn1-O31	189,2(4)	O21-Mn1-O31	90,6(1)
Mn1-O12	189,7(4)	O12-Mn1-O22	90,5(2)
Mn1-O22	191,4(4)	O12-Mn1-O32	92,5(1)
Mn1-O32	189,5(4)	O22-Mn1-O32	90,7(1)

Das Komplexanion 2 ist vierfach negativ geladen. Die Hydroxyl-Gruppen an C5n (n = 3, 4) sind deprotoniert. Die zwei symmetrisch abhängigen Ligandmoleküle koordinieren jeweils facial. Es bilden sich je zwei Chelatsechsringe an Mangan. Die Torsionswinkel C1n-C4n-C5n-O5n betragen $-55,4(6)^\circ$ bzw. $45,0(6)^\circ$, d. h. C1n-O5n stehen *-syn-clinal* bzw. *+syn-clinal* zueinander.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **7**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn2-O13	190,5(3)	O13-Mn2-O23	92,3(1)
Mn2-O23	192,9(4)	O13-Mn2-O33	91,5(1)
Mn2-O33	189,7(3)	O23-Mn2-O33	90,6(1)
Mn2-O14	190,5(3)	O14-Mn2-O24	92,2(1)
Mn2-O24	192,3(3)	O14-Mn2-O34	90,1(1)
Mn2-O34	194,8(3)	O24-Mn2-O34	91,2(1)

Alle sieben Natriumkationen sind sechsfach koordiniert. Die Koordinationssphären bestehen aus Alkoxid-O-Atomen und Kristallwassermolekülen. Die Abstände liegen zwischen 205,2(1,0) pm (Na6 – O919) und 261,0(4) pm (Na3 – O916). Der mittlere Na-O-Abstand beträgt 239,7 pm ($\sigma_{\text{NaO}} = 9,6$ pm). Die Oktaeder sind allesamt stark verzerrt ($\sigma_{90} = 9,8^\circ$).

7 zeigt einen ähnlichen blockartigen Aufbau wie **6**. Sowohl die Manganatome als auch die Natriumkationen befinden sich auf einer Geraden entlang [010]. Das auffälligste Strukturmerkmal sind demnach Stränge aus kantenverknüpften Mn-O- und Na-O-Oktaedern, die sich entlang [010] unendlich fortsetzen. Der erste Strang enthält die Sequenz Komplexanion1 — Na2 — Na6 — Na7 — Na5 — Komplexanion1, der zweite Strang beinhaltet die Sequenz Komplexanion2 — Na4 — Na3 — Na1 — Komplexanion2. Des weiteren sind diese Stränge entlang [001] so gestapelt, daß zwischen den Strängen Kristallwassermoleküle und die Alkoxid-O5m,n-Gruppen (m, n = 1 bis 4) angeordnet sind. Die Kantenverknüpfung entlang [010] wird über Ligand-O-Atome und Kristallwassermoleküle hergestellt. Im ersten Strang finden sich sechs zwei- und sechs dreifach kantenverknüpfte Oktaeder. Darunter sind das Mn1-Oktaeder sowie das Na5-Oktaeder dreifach kantenverknüpft. Im zweiten Strang finden sich insgesamt nur vier zwei- und zwei einfach kantenverknüpfte Oktaeder. Hier ist der Mn2-Oktaeder nur einmal kantenverknüpft. Dies steht mit der Anzahl der Natriumkationen im jeweiligen Strang im Einklang, denn im ersten Strang finden sich vier und im zweiten Strang nur drei Natriumkationen. Aufgrund dessen fehlt dem zweiten Strang ein Natriumkation, um eine Vernetzung wie im ersten Strang aufzubauen. Entlang [001] ergibt sich daher eine Lücke. Des weiteren sind die Stränge so angeordnet, daß entlang [010] die Atome folgendermaßen untereinander zu liegen kommen: Mn1 — Na3, Na2 — Lücke, Na6 — Na1, Na7 — Mn2, Na5 — Na4, Mn1 — Na3 usw. Läßt man die Wassermoleküle zwischen den Strängen außer Acht und betrachtet ausschließlich die Manganatome Mn1 und Mn2, kann man von einer hexagonalen Stapelung der Manganatome entlang [001] sprechen. Entlang [100] sind im ersten Strang alle vier Natriumkationen an der Verknüpfung benachbarter Komplexanionen beteiligt, wobei sich zwei ein- und vier zweifach kantenverknüpfte Na-Oktaeder und fünf fünffach kantenverknüpfte Mn1-Oktaeder finden. Im zweiten Strang erfolgt ebenfalls entlang [100] eine Verknüpfung benachbarter Komplexanionen. Hier liegen zwei ein- und zwei zweifach kantenverknüpfte Na-Oktaeder und ein vierfach kantenverknüpfter Mn2-Oktaeder vor. Zusätzlich

hierzu wird durch zwei zweidimensionale Wasserstoffbrückenbindungssysteme entlang $[100]$ und $[010]$ eine weitere Verknüpfung der Stränge erreicht (Abb. 2.23 und Abb. 2.24). Eine detaillierte Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungsparameter findet sich im Anhang, Tabelle 6.18.

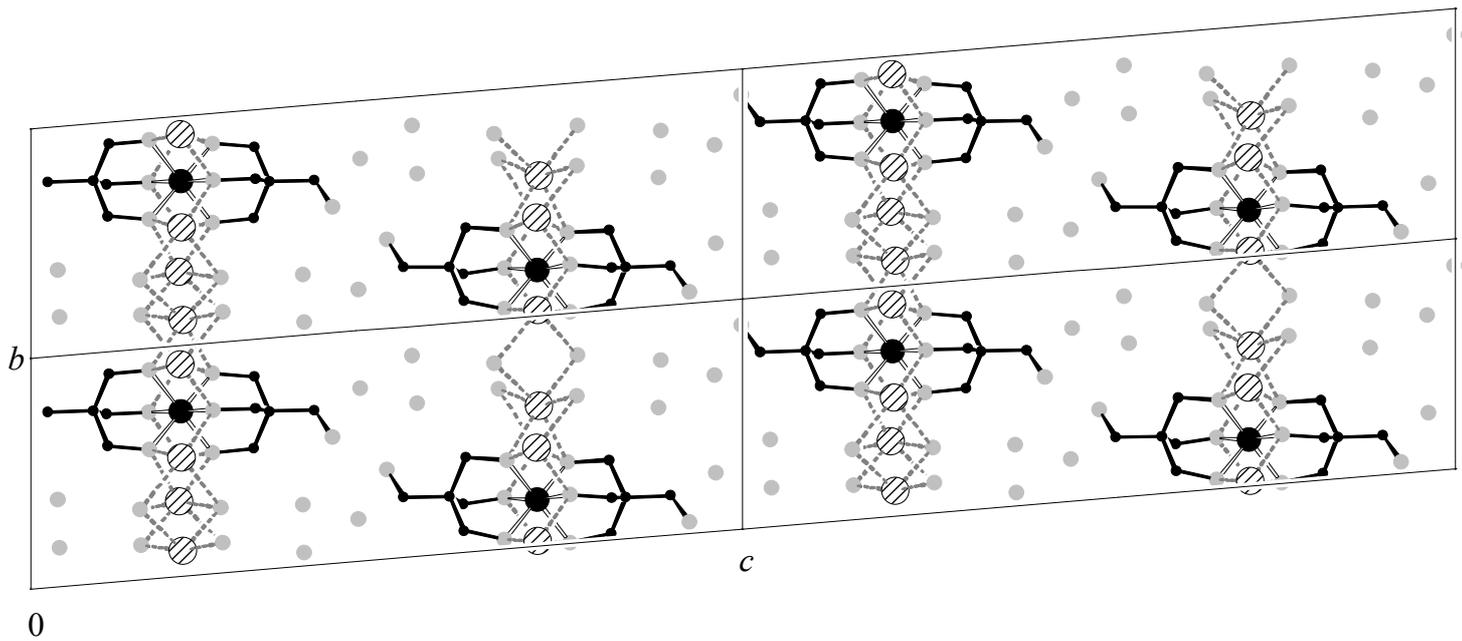


Abb. 2.22: DIAMOND-Darstellung der Natrium-Verknüpfung in 7. Abgebildet sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), Na (gestreift, groß), O (hellgrau, mittel), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[\bar{1}00]$).

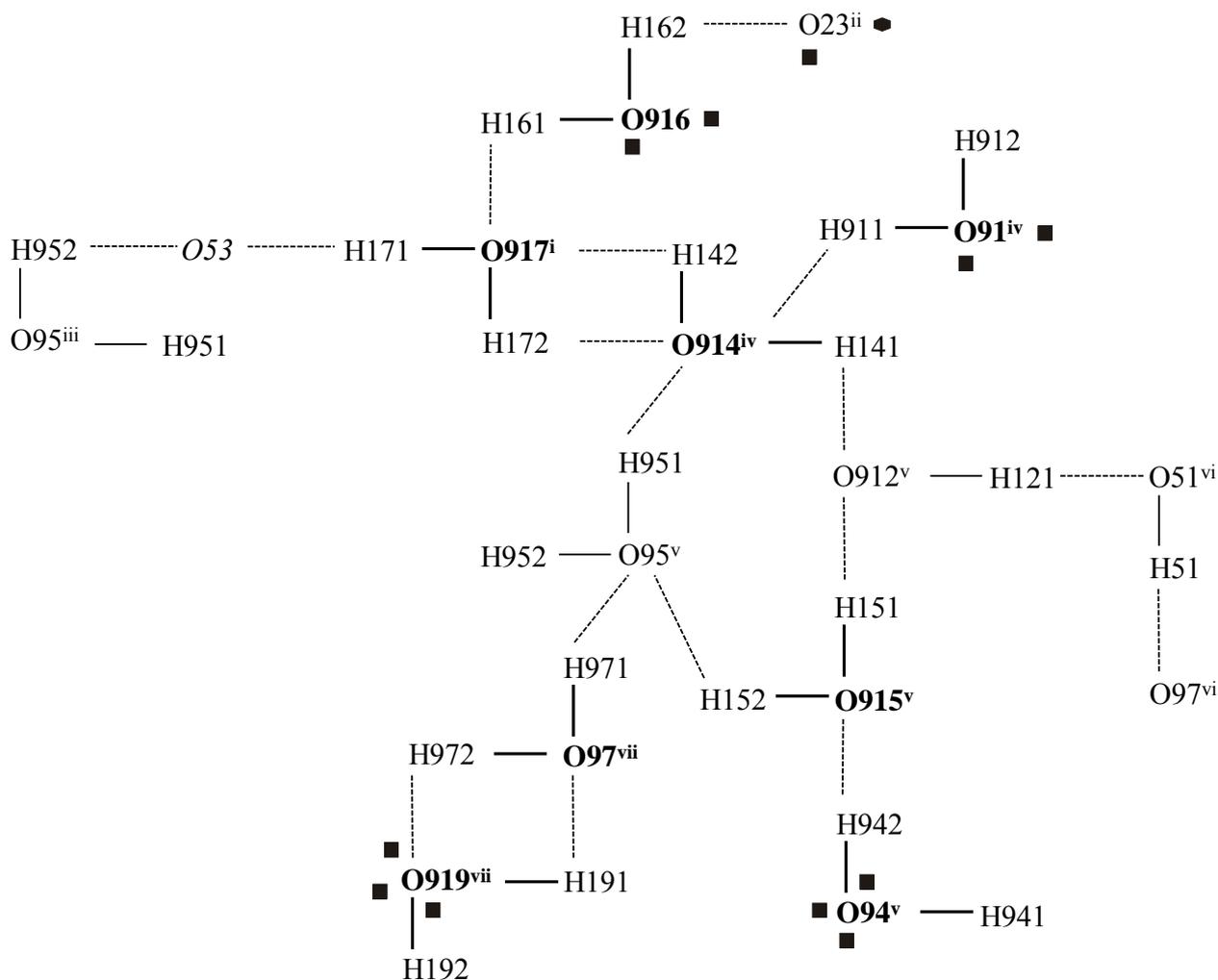


Abb. 2.23: Schematische Darstellung des ersten Wasserstoffbrückenbindungssystems in Kristallen von **7**. Sechsecke deuten Bindung an Manganatome und Quadrate solche an Natriumkationen an. Sauerstoff-Atome mit vollständiger Umgebung sind fett eingezeichnet, die zusätzlich im Ligand deprotonierte Hydroxyl-Gruppe ist kursiv eingezeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $x + 1, y + 1, z$; ⁱⁱⁱ $x + 1, y, z - 1$; ^{iv} $x, y + 1, z$; ^v $x, y + 1, z - 1$; ^{vi} $x + 1, y + 1, z - 1$; ^{vii} $x + 1, y + 2, z - 1$.

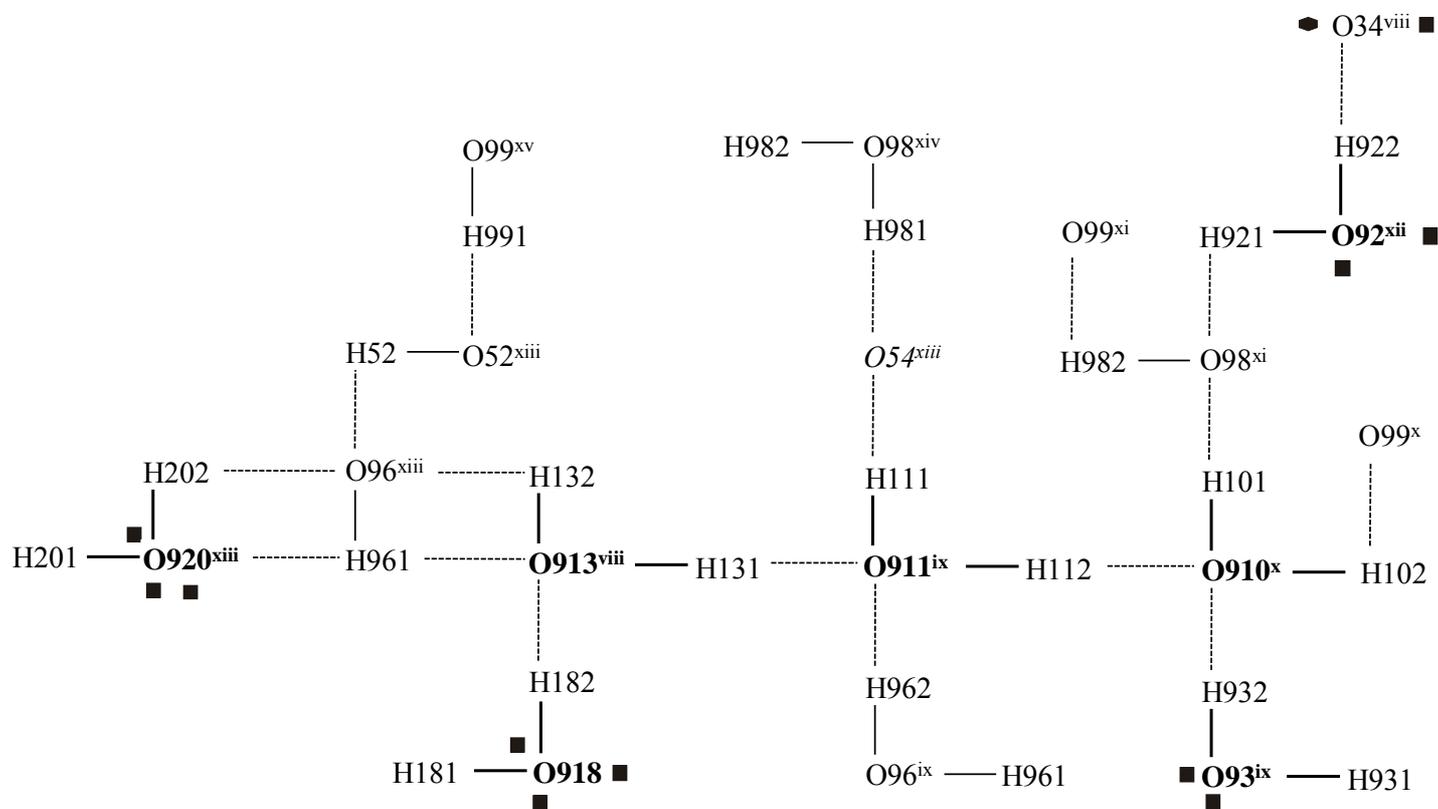


Abb. 2.24: Schematische Darstellung des zweiten Wasserstoffbrückenbindungssystems in Kristallen von **7**. Sechsecke deuten Bindung an Manganatome und Quadrate solche an Natriumkationen an. Sauerstoff-Atome mit vollständiger Umgebung sind fett eingezeichnet, die zusätzlich im Ligand deprotonierte Hydroxyl-Gruppe ist kursiv eingezeichnet. Symmetrieschlüssel: ^{viii} $x - 1, y, z$; ^{ix} $x - 1, y - 1, z$; ^x $x - 1, y - 1, z - 1$; ^{xi} $x - 2, y - 1, z - 1$; ^{xii} $x - 2, y, z$; ^{xiii} $x, y - 1, z$; ^{xiv} $x - 1, y - 2, z - 1$; ^{xv} $x, y - 2, z - 1$.

2.4 Mangan(IV)-Komplexe mit Cyclodextrinen

2.4.1 Gemeinsame Aspekte

Oxidiert man eine wäßrige, weiße Suspension von Mangan(II)-nitrat in wäßriger Lösung von Lithiumhydroxid und α -Cyclodextrin oder β -Cyclodextrin mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, so erhält man eine rote Lösung. Aus dieser lassen sich nach Übersichten mit Ethanol als Fällungsmittel Kristalle von **8** in Form roter Prismen bzw. nach Übersichten mit Methanol als Fällungsmittel Kristalle von **9** in Form roter Stäbchen isolieren. Das Mangan(IV) ist in den negativ geladenen Komplexen von drei lediglich als Diolat wirkenden Cyclodextrinmolekülen oktaedrisch koordiniert. Dabei bildet sich im Falle des α -Cyclodextrins das Δ -Isomer bzw. im Falle des β -Cyclodextrins das Λ -Isomer. Die Komplexanionen besitzen kristallographische C_3 -Symmetrie. Von den drei Cyclodextrin-Liganden ist immer nur eine Anhydroglucose-Einheit deprotoniert. Sie bilden in den homoleptischen Komplexen eine nahezu ideal oktaedrische Umgebung um die Manganatome. Mangan baut mit Cyclodextrinen ein Verknüpfungsmuster auf wie Germanium [38].

2.4.2 Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**)

Die Strukturlösung von **8** gelingt in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die asymmetrische Einheit enthält $\frac{1}{3}$ Manganatom in spezieller Lage, welches von einem α -Cyclodextrinato(2-)-Liganden koordiniert ist. Das Mangan liegt auf einer dreizähligen Achse. Daneben finden sich je zwei $\frac{1}{3}$ Lithiumatome in spezieller Lage, ein Ethanolmolekül, welches vom Fällungsmittel stammt, und 12,67 Wassermoleküle. Von den 12,67 Wassermolekülen werden 10 vollbesetzt verfeinert, zwei liegen speziell und zwei weitere befinden sich auf Splitlagen. Die Elementarzelle enthält damit ein Komplexanion, zwei Lithiumkationen, drei Ethanolmoleküle und 38 Wassermoleküle. In dem zweifach negativ geladenen Komplex koordinieren die drei α -Cyclodextrinato(2-)-Liganden in nahezu idealer Weise an Mangan ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 190,8 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 0,1 \text{ pm}$; $\sigma_{90} = 2,9^\circ$). Es bilden sich drei Chelatfünfringe an Mangan. Der Torsionswinkel O21-C21-C31-O31 beträgt $47,5(4)^\circ$, d. h. die Diolatfragmente der Anhydroglucose-Einheiten stehen $+$ -*syn*-clinal zueinander. Eine Konformationsanalyse ergibt für die Chelatfünfringe eine 4T_3 -Konformation (${}^{C_{21}}T_{C_{31}}$; $Q = 39,0(4) \text{ pm}$, $\phi = 268,0(4)^\circ$) und für die Pyranoseringe eine leicht verzerrte 4C_1 -Konformation ($Q = 61,4(5) \text{ pm}$, $\theta = 6,2(5)^\circ$, $\phi = 119(4)^\circ$).

Es existieren intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O32 – O21, O25 – O35 und O62 – O52. Zwischen O36 und O26ⁱⁱⁱ eines benachbarten α -Cyclodextrinringes besteht eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, ebenso zwischen O64 – O34ⁱ und O65 – O61ⁱⁱ. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O36 und O26ⁱⁱⁱ bilden ein Dreieck um das Manganatom. Die Anordnung der drei α -Cyclodextrinmoleküle um das Mangan ergibt eine Art Röhre, in deren Mitte das Mangan von Anhydroglucose-Einheiten umschlossen liegt und deren Außenseiten durch je sechs Wasserstoffbrückenbindungen fixiert wird. Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O25 – O35 und O62 – O52 geht mit einer auffälligen Aufweitung der O-O-Abstände (292,1 pm und 293,4 pm) innerhalb der α -Cyclodextrinringe einher (Abb. 2.24).

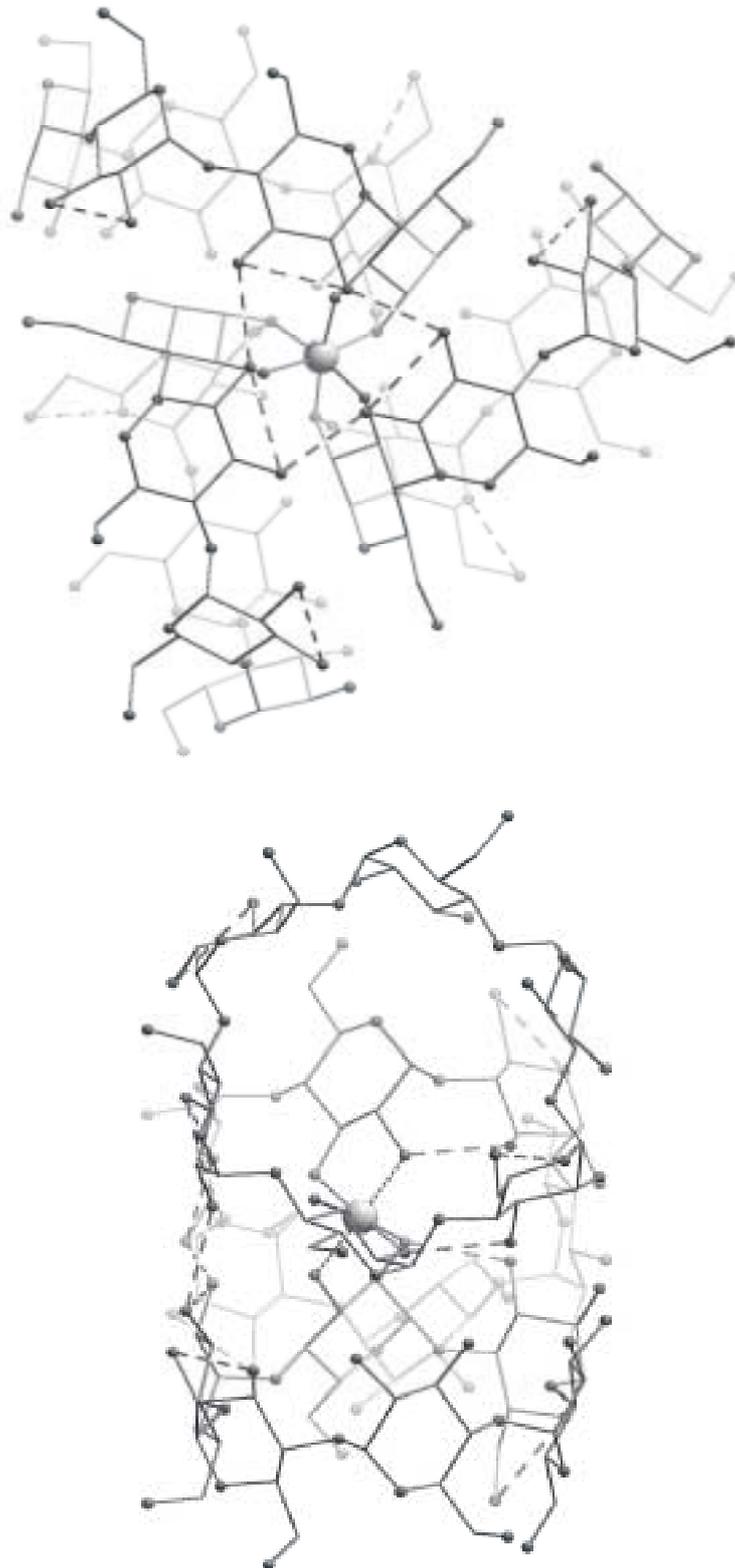


Abb. 2.25: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3]^{2-}$ in **8** entlang $[00\bar{1}]$ (oben) und $[\bar{1}00]$ (unten). Atome (in Kugeldarstellung): Mangan (grau, groß), Sauerstoff (dunkelgrau, klein), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (nicht abgebildet). Abstände (pm) von Mn zu: O21 190,7(2), O31 190,9(3). Gestrichelt eingezeichnet sind die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O32 – O21, O25 – O35 und O62 – O52 ebenso zwischen O36 – O26ⁱⁱⁱ.

Das Lithiumkation Li1 wird oktaedrisch von Ligand-O-Atomen koordiniert, während das Lithiumkation Li2 nur ein Wassermolekül (O911) in seiner Umgebung aufweist. Beide Lithiumkationen liegen auf speziellen Lagen (Li1: $x, y = 0$; Li2: $x = 1/3, y = 2/3$). Des weiteren befindet sich das Wassermolekül O911 auf der gleichen Lage wie Li2. Eine weitere spezielle Lage wird von O97 belegt ($x = 2/3, y = 1/3$).

Entlang [100] und [010] bilden sich Stränge von Mangan-Komplexionen, zwischen denen sich Kristallwassermoleküle befinden. Die Ethanolmoleküle liegen mit den Manganatomen auf einer Achse. Das Lithiumkation Li1 verbindet nur die drei α -Cyclodextrinringe eines Komplexes miteinander. Es findet sich keine Verknüpfung zwischen den α -Cyclodextrinringen aus benachbarten Strängen. Entlang [001] werden die Stränge versetzt gestapelt, so daß die Manganatome „auf Lücke“ sitzen. Die „Lücke“ entspricht genau der Position in Abb. 2.26, unten, in welcher sich die nach außen weisende Hydroxyl-Gruppe des ersten Anhydroglucoseringes befindet und die nicht von Wasserstoffbrückenbindungen abgeschildert ist (siehe auch Darstellung der Elementarzelle im Anhang). Das durch die Anhydroglucose-Einheiten aufgespannte Gerüst der α -Cyclodextrinringe ist starr (Abb. 2.26). Es zeigt sich lediglich zwischen den Anhydroglucose-Einheiten fünf und sechs eine Verringerung des C-C-Abstandes (283,6 pm), welche mit der starken Aufweitung der O-O-Abstände zwischen O25 – O35 (292,1 pm) als auch mit der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen einhergeht. Aussagen über das Wasserstoffbrückenbindungssystem lassen sich nur anhand von O-O-Abständen treffen, da Wasserstoff-Atome nicht lokalisiert werden konnten. Ausgewählte Abstände sind im Anhang, Tabelle 6.17 zusammengestellt.

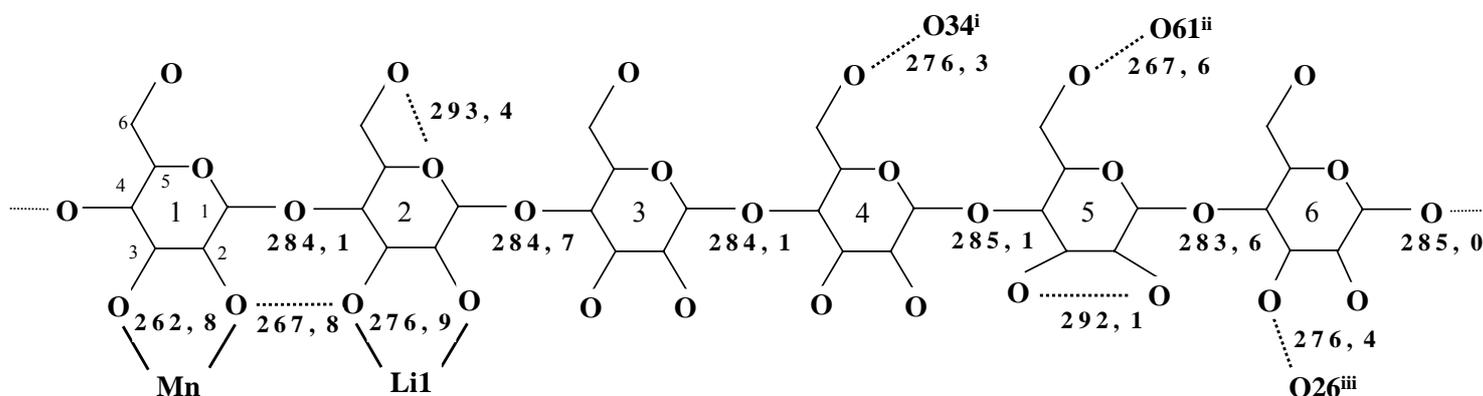


Abb. 2.26: Schematische Darstellung der α -Cyclodextrinringe in **8**. Eingezeichnet sind jeweils die C-C-Abstände (pm) benachbarter Anhydroglucose-Einheiten, die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) sowie die Koordinationsstellen an das Mangan und das Lithiumkation Li1. Wasserstoff-Atome sind der Übersicht halber weggelassen. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + y + 2, -x + 2, z$; ⁱⁱ $-y + 3, x - y + 1, z$, ⁱⁱⁱ $1 - x + y, 2 - x, z$.

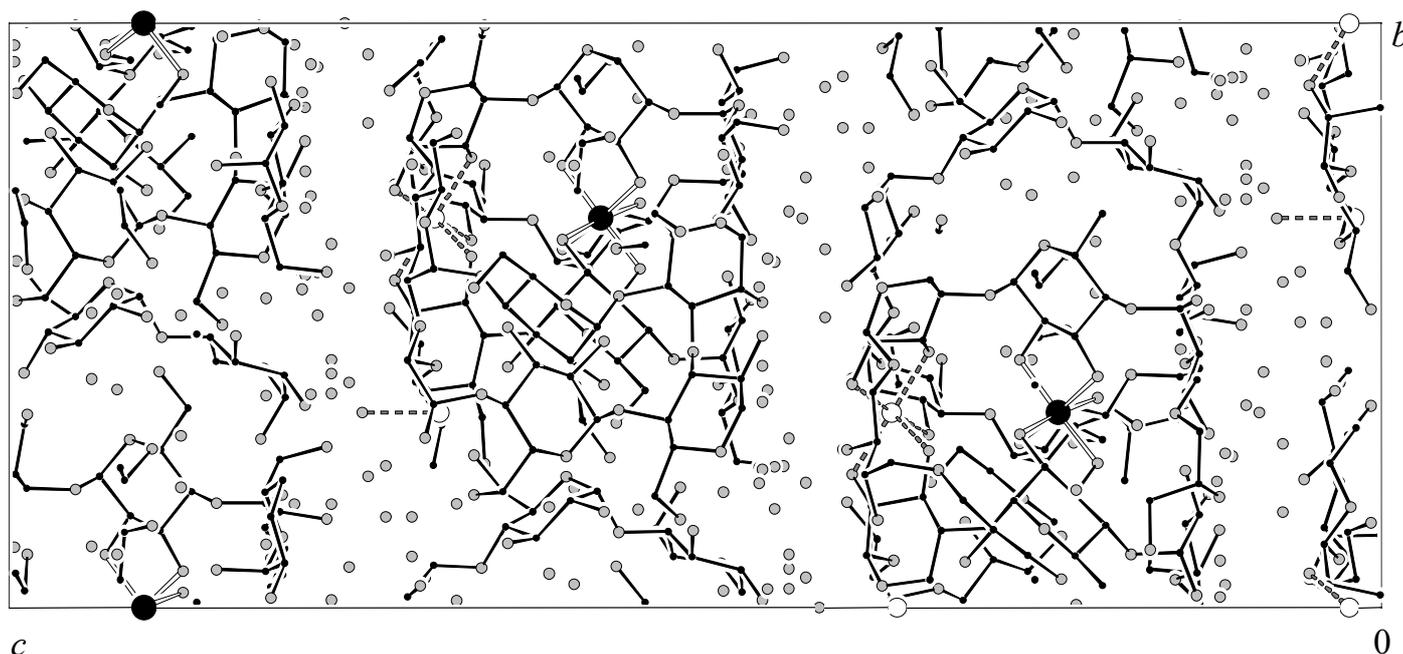


Abb. 2.27: DIAMOND-Darstellung der Lithium-Verknüpfung in **8**. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), Li (weiß, mittel), O (hellgrau, klein), C (schwarz, nur als Verbindungspunkte), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang [010]).

2.4.3 Die Kristallstruktur von $\text{K}_3\text{Li}_4[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{-3,67})_3] \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$ (**9**)

9 kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$. In der asymmetrischen Einheit liegt $\frac{1}{3}$ Manganatom in spezieller Lage vor, welches von einem mindestens zweifach deprotonierten β -Cyclodextrin-Liganden koordiniert wird. Bedingt durch die Symmetrieabhängigkeit der β -Cyclodextrin-Liganden ist es nicht möglich, weitere $\frac{5}{3}$ deprotonierte Sauerstoff-Atome zu lokalisieren. Daneben finden sich ein Kaliumkation, vier $\frac{1}{3}$ Lithiumkationen in spezieller Lage und 11 Wassermoleküle. Acht der 11 Wassermoleküle können vollbesetzt verfeinert werden, je drei $\frac{1}{3}$ Wassermoleküle sind in spezieller Lage. Die verbleibenden zwei Wassermoleküle befinden sich auf Splitlagen. Das Manganatom und die Lithiumkationen liegen auf dreizähligen Achsen. In dem siebenfach negativ geladenen oktaedrischen Komplex koordinieren die drei zweizählig angreifenden β -Cyclodextrinmoleküle über die Hydroxyl-Gruppen des zweiten Anhydroglucoseringes mit etwas stärkeren Verzerrungen als in **9** ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 192,8 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 3,2 \text{ pm}$; $\sigma_{90} = 3,2^\circ$). Dies steht im Einklang mit dem größeren Raumbedarf der β -Cyclodextrinmoleküle, die sieben statt sechs Anhydroglucose-Einheiten enthalten. Es bilden sich drei Chelatfünfringe an Mangan. Der Torsionswinkel O22-C22-C32-O32 beträgt $48,6(9)^\circ$, d. h. die Diolatfragmente der Anhydroglucose-Einheiten in **9** stehen ebenfalls $+$ -synclinal zueinander. Eine Konformationsanalyse ergibt für die Chelatfünfringe eine etwas verzerrte 4T_3 -Konformation (${}^{C22}T_{C32}$; $Q = 39,6(8) \text{ pm}$, $\phi = 263,4(8)^\circ$; Abweichung $6,6^\circ$ vom Idealwert $\phi = 270^\circ$) und für den ersten Pyranosering eine leicht verzerrte 4C_1 -Konformation ($Q = 54,6(9) \text{ pm}$, $\theta = 4,7(9)^\circ$, $\phi = 13(12)^\circ$; Abweichung 13° vom Idealwert $\theta = 0^\circ$).

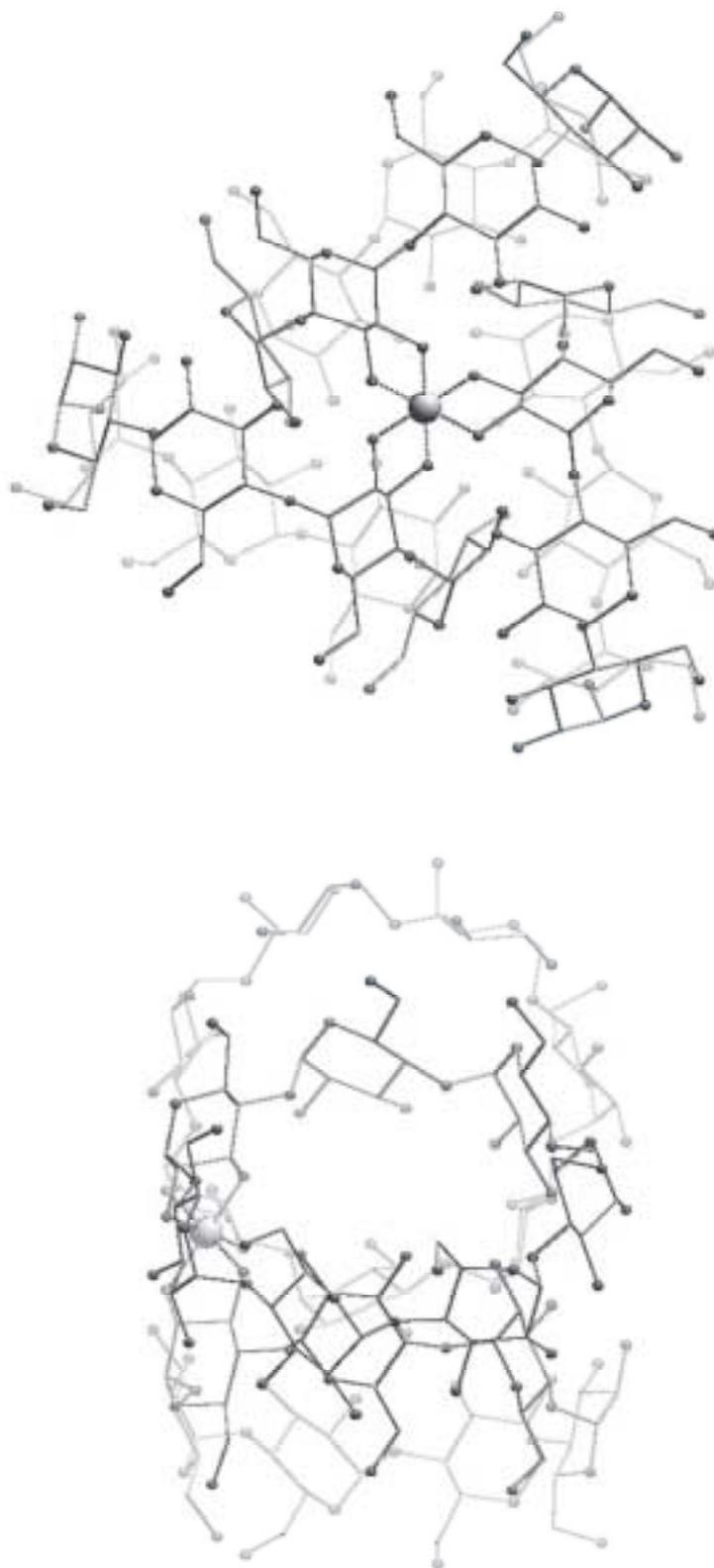


Abb. 2.28: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{3,67})_3]^{7-}$ in **9** entlang $[00\bar{1}]$ (oben) und $[0\bar{1}0]$ (unten). Atome (in Kugeldarstellung): Mangan (grau, groß), Sauerstoff (dunkelgrau, klein), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (nicht abgebildet). Abstände (pm) von Mn zu: O22 196,1(5), O32 189,6(5).

Alle vier Lithiumkationen haben die Koordinationszahl vier. Drei der vier Lithiumkationen sind ausschließlich von Kristallwassermolekülen umgeben. Das Lithiumkation Li4 koordiniert auch an drei Ligand-Sauerstoff-Atome (zwei sind durch Symmetrie erzeugt). Es zeigen sich erhebliche Abweichungen in den Li-O-Abständen, die sich zwischen 161,0(37) pm und 264,5(12) pm bewegen! Der mittlere Li-O-Abstand beträgt 205,4 pm mit einer Abweichung von $\sigma_{\text{LiO}} = 33,0$ pm. Das Kaliumkation ist von sieben Sauerstoff-Atomen umgeben, wobei nur eines von einem Kristallwassermolekül stammt. Der mittlere K-O-Abstand beträgt 292,9 pm ($\sigma_{\text{KO}} = 23,0$ pm).

Entlang [100] und [010] befinden sich das Manganatom und das Lithiumkation Li3 auf einer Geraden (Abb. 2.29). Des weiteren zeigt sich, daß sowohl die Kaliumkationen als auch die Lithiumkationen Li2 und Li4 auf einer Geraden angeordnet sind. Betrachtet man diese Geraden als Stränge innerhalb der β -Cyclodextrinringe, so liegen entlang [001] die Lithiumkationen versetzt zueinander und dazwischen befinden sich die Kaliumkationen. Die Anordnung der Manganatome weist ein spiralförmiges Muster auf, das sich aufgrund der Symmetrie ergibt. Zudem besteht eine Eckenverknüpfung der Lithiumkationen Li1 und Li4 über das Kristallwassermolekül O911. Es finden sich aber keinerlei Verknüpfungen zwischen den Komplexanionen, sondern enge Kanäle aus Sauerstoff-Atomen (Liganden-O-Atome und vereinzelte Kristallwassermoleküle). Ein Vergleich mit Abb. 2.28 unten ergibt, daß Li2 und Li4 entlang [010] so in die Struktur eingebaut sind, daß sie sich exakt in der Mitte des β -Cyclodextrinringes befinden, in welcher sich eine Art „Hohlraum“ gebildet hat. Das Kaliumkation ist hierbei mit der Koordination an die nach außen weisende Hydroxyl-Gruppe der Anhydroglucose-Einheit beteiligt. Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn man entlang [00 $\bar{1}$] schaut: Die Manganatome als auch alle vier Lithiumkationen liegen übereinander, während die Kaliumkationen ein Dreieck um diese bilden. Die Kaliumkationen erscheinen über die Sauerstoff-Atome O24 und O903 mit den Lithiumkationen kantenverknüpft. Wasserstoffatomlagen konnten nicht lokalisiert werden. Ausgewählte O-O-Abstände sind in Tabelle 6.14, Anhang, zusammengestellt.

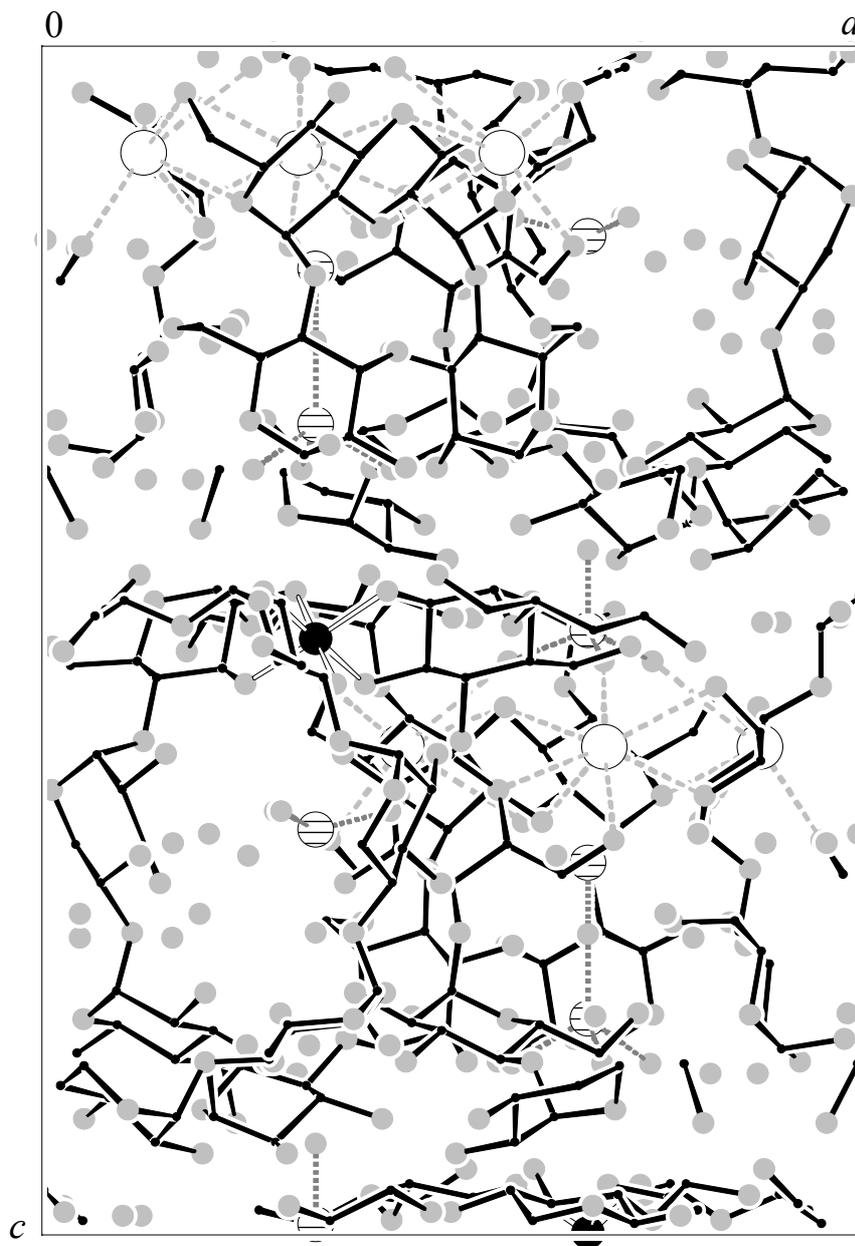


Abb. 2.29: DIAMOND-Darstellung der Kalium- und Lithium-Verknüpfung in **9**. Abgebildet ist eine Elementarzelle. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), K (weiß, groß), Li (gestreift, mittel), O (hellgrau, klein), C (schwarz, nur als Verbindungspunkte), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang [010]).

2.5 Zweikernkomplexe mit Mangan

2.5.1 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_8[\text{Mn}_2(\text{Xylt}2,4\text{H}_2)_4(\mu\text{-O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Zu einer Vorlage von Natriumhydroxid und Xylitol wird Mangan(II)-nitrat zugegeben. Die nachfolgende Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III) resultiert in einer roten Lösung, aus der sich nach Zugabe von Calciumchlorid-Lösung Kristalle von **10** in Form von roten Stäbchen abscheiden.

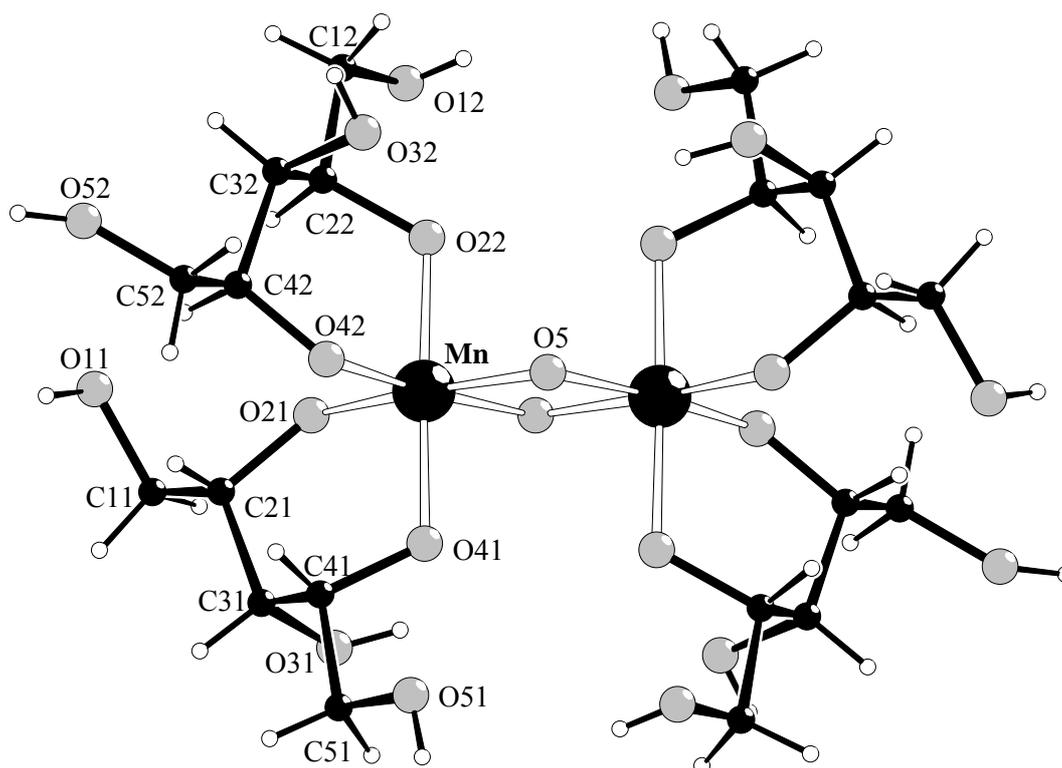


Abb.2.30: DIAMOND-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}_2(\text{Xylt}2,4\text{H}_2)_4(\mu\text{-O})_2]^{4-}$ in **10**.

Die Strukturlösung von **10** erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Obwohl der interne R -Wert mit 0,17 bedenklich ist, gelingt eine Strukturlösung. Versuche, einen besseren Datensatz zu erzeugen, schlugen fehl. Die Elementarzelle enthält zwei zweikernige Komplexanionen, acht Calciumkationen, zwei Hexacyanoferrat(II)-Ionen und 24 Wassermoleküle. Je zwei Mangan(IV)-Zentralatome bilden mit zwei Oxidionen und vier zweifach deprotonierten Xylitolato(2-)-Liganden ein Dianion (Abb. 2.30). Ein Wasser-H-Atom (insgesamt also vier) konnte in der Elektronendichtekarte nicht zugeordnet werden. Das von den Kristallwassermolekülen aufgespannte Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich jedoch vollständig lokalisieren. Bei dem vierfach negativ geladenen homoleptischen Komplex zeigt sich die für Mangan(IV) typische oktaedrische Koordination. Die sechs Sauerstoff-Atome um Mangan(IV) bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit $\sigma_{90} = 2,3^\circ$ und fast einheitlichen Mn-O-Abständen ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 190,6 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 2,9 \text{ pm}$). Etwas weiter entfernt (194 pm) koordinieren die nicht-verbrückenden Sauerstoff-Atome O22 und O41, während die μ_2 -verbrückenden Oxidionen

näher gebunden sind (188 pm). Die Oktaeder sind über die Oxidionen kantenverknüpft. Zusätzlich bewirkt der relativ spitze Mn-O-Mn-Winkel von $99,5(2)^\circ$ am μ_2 -verbrückenden Sauerstoff-Atom, daß sich die beiden Mangan(IV)-Atome auf 287,4(2) pm annähern. Die beiden Manganatome sowie die μ_2 -verbrückenden Oxidionen und die Alkoholat-Gruppen an C21 und C42 befinden sich in einer Ebene. Es bilden sich jeweils zwei Chelatsechsringe an Mangan ($Q = 58,6(8)$ pm, $\theta = 166,1(8)^\circ$, $\phi = 42(3)^\circ$ bzw. $Q = 57,4(9)$ pm, $\theta = 16,4(8)^\circ$, $\phi = 144(3)^\circ$). Die Hydroxyl-Gruppen der Ligandmoleküle an C1 n , C3 n und C5 n ($n = 1, 2$) bleiben protoniert. Der Xylitolato-Ligand koordiniert demnach nur mit zwei Alkoholat-Gruppen, obwohl prinzipiell auch eine Koordination mit drei Alkoholat-Gruppen möglich wäre (Abb. 2.31, siehe Diskussion). Der Ladungsanhäufung am Mangan wirkt die Absättigung der koordinierenden Sauerstoff-Atome durch Calciumkationen entgegen. Auch einige Sauerstoff-Atome der übrigen Alkohol-Gruppen der Liganden binden an Calciumkationen.

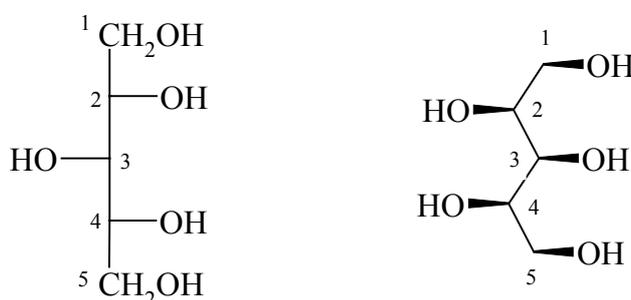


Abb. 2.31: Xylitol in Fischer-Projektion (links) und Darstellung mit allen Kohlenstoff-Atomen als Zickzack-Kette in einer Ebene (rechts). Kohlenstoff-Atome sind nummeriert.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **10**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn-O5	188,5(6)	O5-Mn-O41	90,9(2)
Mn-O5 ⁱ	187,9(6)	O5-Mn-O22	87,5(2)
Mn-O21	189,0(5)	O21-Mn-O41	90,4(2)
Mn-O41	194,2(5)	O21-Mn-O42	94,7(2)
Mn-O22	194,0(5)	O22-Mn-O42	91,6(2)
Mn-O42	187,4(6)	O5-Mn-O5 ⁱ	80,5(2)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 2, -y, -z + 2$.

Die Calciumkationen sind sowohl von Alkoxid-O-Atomen als auch von Wasser-O-Atomen umgeben. Ca2 bindet auch an ein Stickstoff-Atom des Hexacyanoferrat(II)-Ions. Auf diese Weise ergibt sich für Ca1 eine Koordinationszahl von acht und für Ca2 eine Koordinationszahl von sieben. Beide Calciumkationen koordinieren an die μ_2 -verbrückenden Oxidionen und tragen dadurch zur Stabilisierung derselbigen bei. Ca1 zeigt im Vergleich zu Ca2 nicht nur einen größeren Bindungsabstand zu den Oxidionen (Ca1-O1 = 250,6(5) pm, Ca2-O1 = 237,1(5) pm), sondern auch zu den weiteren sieben koordinierenden Sauerstoff-Atomen

($\bar{d}_{\text{Ca}_1\text{O}} = 245,3 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Ca}_1\text{O}} = 3,6 \text{ pm}$, $\bar{d}_{\text{Ca}_2\text{O}} = 242,6(1) \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Ca}_2\text{O}} = 3,7 \text{ pm}$). Der mittlere Ca-O-Abstand beträgt $244,0 \text{ pm}$ ($\sigma_{\text{CaO}} = 3,9 \text{ pm}$). **10** ist ausgeprägt blockartig aufgebaut wie in Abb. 2.32 zu erkennen ist. Entlang [100] liegen Stränge, die zum einen aus dem Complexanion, dem Hexacyanoferrat(II)-Ion und den Calciumkationen bestehen, zum anderen aus den Kristallwassermolekülen. Diese Stränge wiederum sind parallel zueinander angeordnet und setzen sich entlang [100] unendlich fort. Entlang [010] sind die Stränge versetzt zueinander angeordnet, so daß eine höhere Packungsdichte entsteht. Entlang [101] verknüpfen die beiden Calciumkationen über N1 und das μ_2 -verbrückende Sauerstoff-Atom O5 benachbarte Complexanionen eines Stranges miteinander. Dieses Strukturmerkmal setzt sich entlang [010] unendlich fort. Das mit in **10** eingelagerte Hexacyanoferrat(II)-Ion erfüllt zwei Funktionen: Erstens dient es zur Ladungsneutralität, zweitens wird es über das Stickstoff-Atom N1 für die bereits erwähnte Verknüpfung entlang [010] benötigt. Das Eisen-Atom sitzt in der Elementarzelle auf einer speziellen Lage (0,5; 0; 0,5). Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten von kantenverknüpften Polyedern entlang [100], [010] und [001].

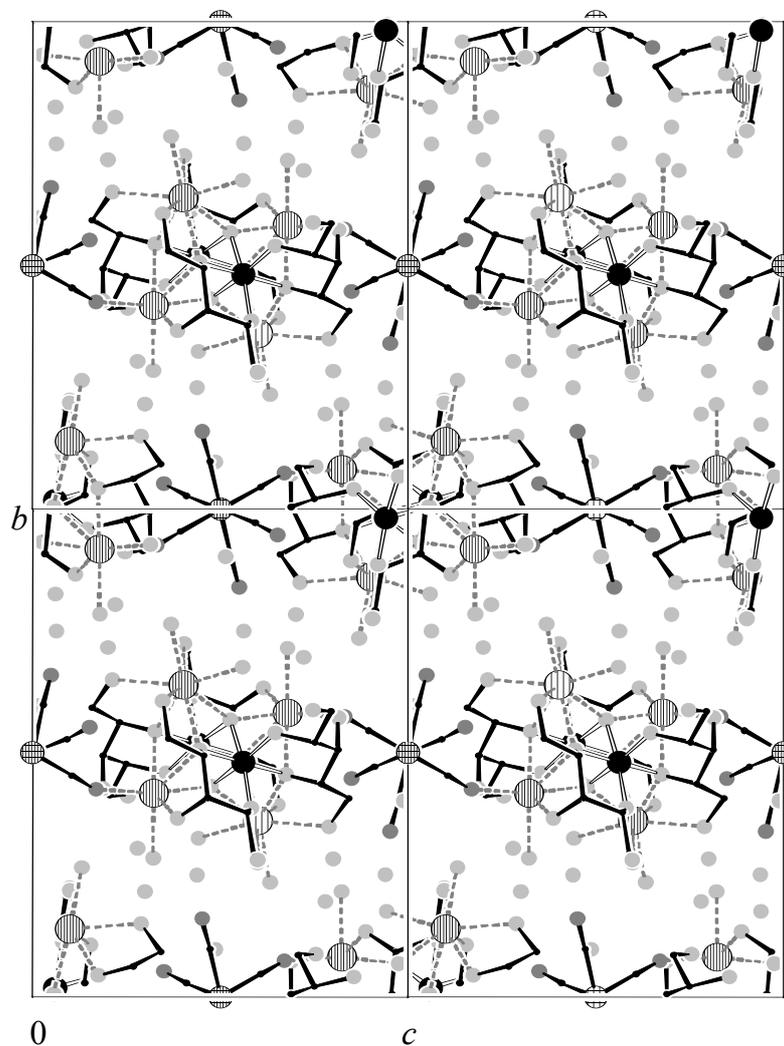


Abb. 2.32: DIAMOND-Darstellung der Calcium-Verknüpfung in **10**. Abgebildet sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), Ca (längsgestreift, groß), Fe (quergestreift, mittel), O (hellgrau, klein), N (mittelgrau, klein), C (schwarz, klein), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[\bar{1}00]$).

Zusätzlich hierzu dient ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem für eine weitere Vernetzung der Schichten (Abb. 2.33). Das Hexacyanoferrat(II)-Ion fungiert als Akzeptor. Die Hydroxyl-Gruppe O11 des Liganden bindet zu einem Wassermolekül (O97), während die Hydroxyl-Gruppe O12 eine H-Brücke zum Stickstoff-Atom N2 tätigt. Die zwei Ligand-O-Atome O51 und O32 bleiben ohne H-Akzeptorpartner, während O31 als Donor für ein Wassermolekül (O95) und O52 als Donor für das Stickstoff-Atom N3 dient (Wasserstoffbrückenbindungsparameter in Tabelle 6.17, Anhang).

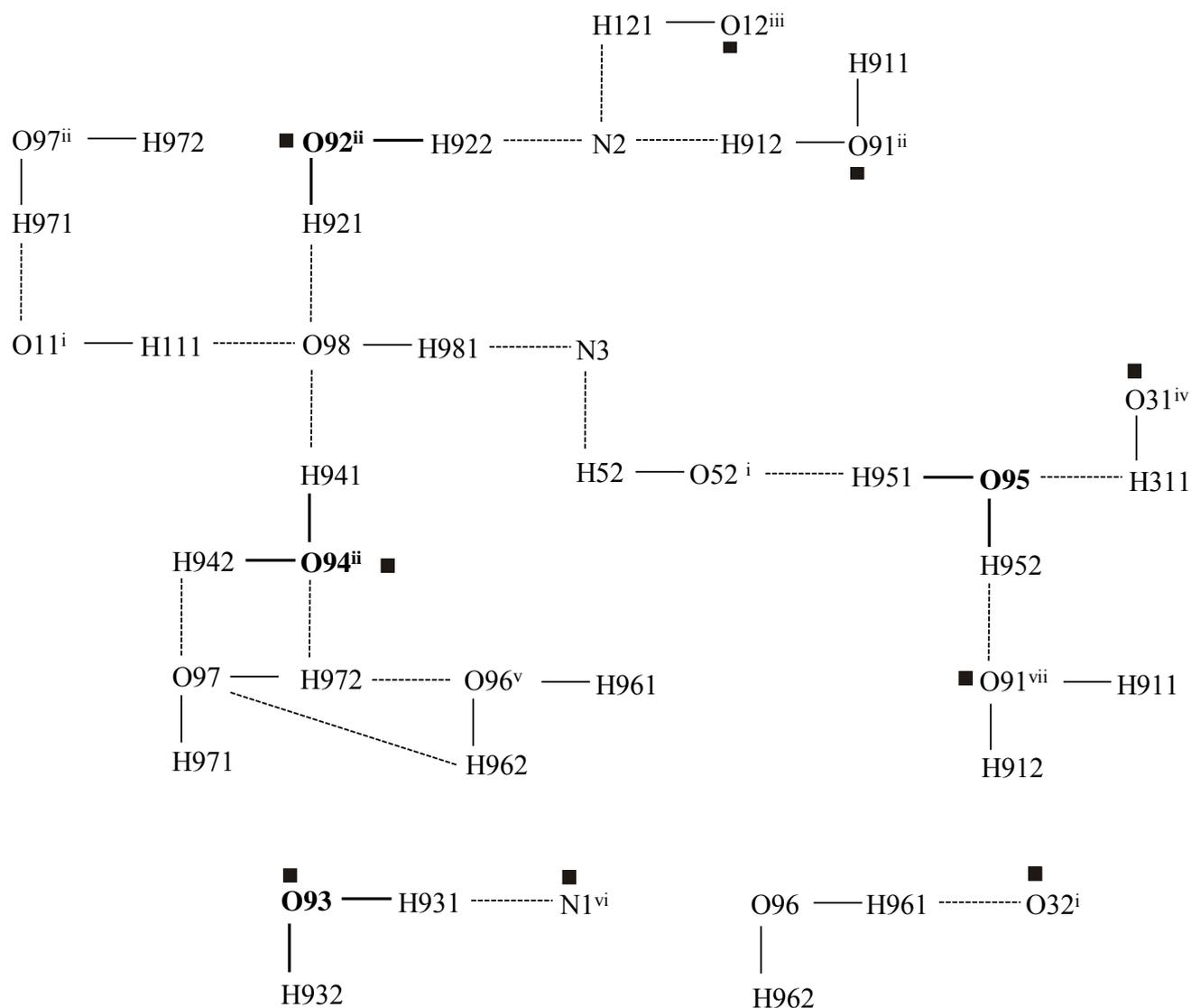


Abb. 2.33: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Kristallen von **10**. Sechsecke deuten Bindung an Manganatome und Quadrate solche an Calciumkationen an. Sauerstoff-Atome mit vollständiger Umgebung sind fett eingezeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, z - 1$; ⁱⁱ $x - 1,5, -y - 0,5, z - 1,5$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z - 1$; ^{iv} $-x + 1, -y, -z + 2$; ^v $-x + 2, -y, -z + 2$; ^{vi} $x - 0,5, -y - 0,5, z - 0,5$; ^{vii} $-x + 1,5, y - 0,5, -z + 2,5$.

2.5.2 Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_4[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre2,4H}_2)_4(\mu\text{-O})_2] [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Ein Gemisch aus D- und L-Threitol bildet mit Mangan(II)-nitrat und Lithiumhydroxid in Wasser eine weiße Suspension. Nach Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung resultiert eine rote Lösung, aus der nach Zugabe von Calciumnitrat-Lösung Kristalle von **11** in Form von roten Nadeln entstehen.

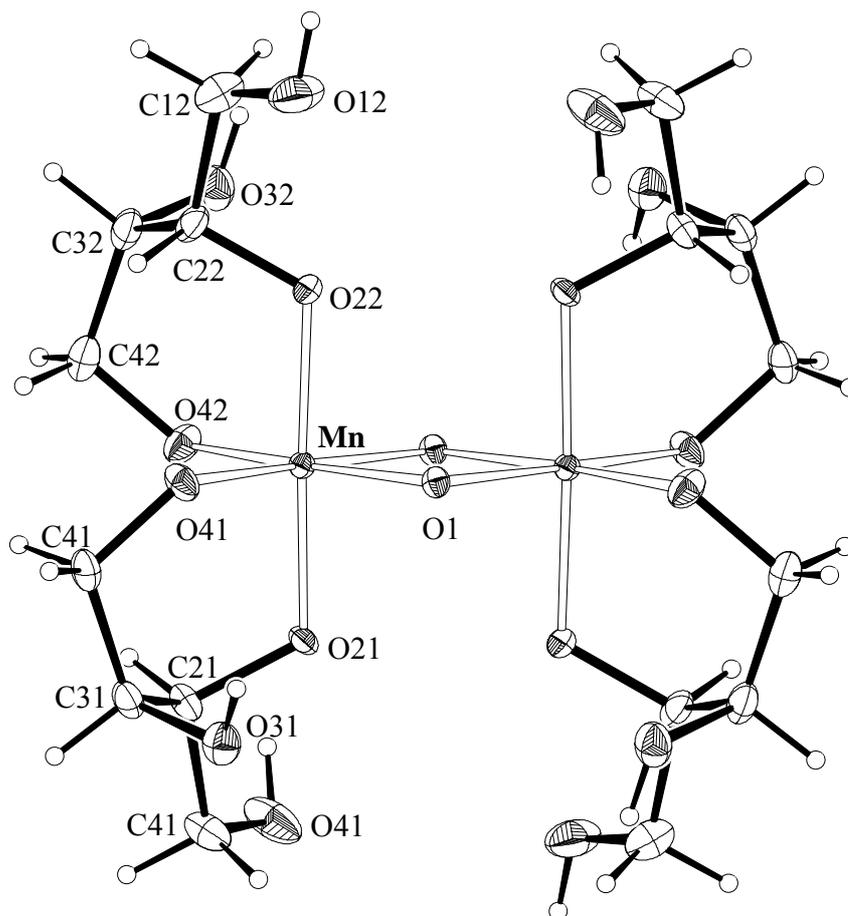


Abb. 2.34: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre2,4H}_2)_4(\mu\text{-O})_2]^{4-}$ in **11**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

11 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem zweikernigen Komplexanion, vier Calciumkationen, einem Hexacyanoferrat(II)-Ion und 22 Wassermolekülen in der Elementarzelle. Je zwei Mangan(IV)-Zentralatome bilden mit zwei Oxidionen und vier zweizähligen Threitolato(2-)-Liganden ein Dianion (Abb. 2.34). Die Lagen aller Wasserstoff-Atome lassen sich in der Elektronendichtekarte eindeutig zuordnen. Das von den Kristallwassermolekülen aufgespannte Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich vollständig lokalisieren. Die Tatsache, daß Threitol eine Xylitol-Teilstruktur besitzt, zeigt sich auch im Koordinationsverhalten von Threitol. Der vierfach negativ geladene homoleptische Komplex zeigt ebenfalls

die für Mn(IV) typische oktaedrische Koordination. Der Threitolato-Ligand (Abb. 2.35) bindet mit zwei zueinander *cis*-stehenden Hydroxyl-Gruppen und wirkt als 1,3-Diolatoeinheit.

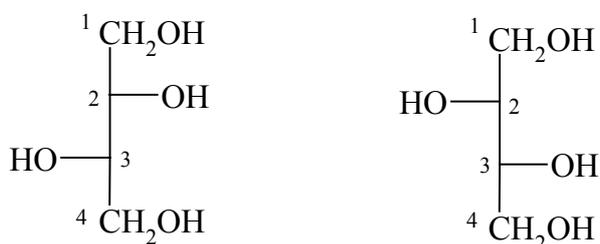


Abb. 2.35: Threitol in Fischer-Projektion. Links: L-Threitol, rechts: D-Threitol. Kohlenstoff-Atome sind numeriert.

Die sechs Sauerstoff-Atome um Mangan(IV) bilden ein nahezu ideales Oktaeder mit $\sigma_0 = 1,7^\circ$ und fast einheitlichen Mn-O-Abständen ($\bar{d}_{\text{MnO}} = 190,3 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{MnO}} = 2,3 \text{ pm}$, Tabelle 2.11). Die Oktaeder sind wie in **10** über die Oxidionen kantenverknüpft. Zusätzlich bewirkt der relativ spitze Mn-O-Mn-Winkel von $97,7(0)^\circ$ am μ_2 -verbrückenden Sauerstoff-Atom, daß sich die beiden Mn(IV)-Atome auf $284,4(6) \text{ pm}$ annähern. Etwas weiter entfernt (193 pm) koordinieren die nichtverbrückenden Ligand-O-Atome O2n ($n = 1, 2$), während die μ_2 -verbrückenden Oxidionen und die Sauerstoff-Atome O4n ($n = 1, 2$) näher gebunden sind (188 pm) und nahezu gleiche Abstände aufweisen. Die Hydroxyl-Gruppen an C1n und C3n ($n = 1, 2$) bleiben protoniert. Die beiden Manganatome sowie die Oxidionen und die Alkoholat-Gruppen an C4n befinden sich in einer Ebene. Es bilden sich jeweils zwei Chelatsechsringe an Mangan ($Q = 56,3(2) \text{ pm}$, $\theta = 19,2(2)^\circ$, $\phi = 131,6(6)^\circ$ bzw. $Q = 56,5(2) \text{ pm}$, $\theta = 12,4(2)^\circ$, $\phi = 136,8(9)^\circ$). Der Ladungsanhäufung am Mangan wirkt die Absättigung der koordinierenden Sauerstoff-Atome durch Calciumkationen entgegen. Auch einige Sauerstoff-Atome der übrigen Alkohol-Gruppen der Liganden binden an Calciumkationen.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **11**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Winkel
Mn-O1	188,9(1)	O1-Mn-O22	87,8(0)
Mn-O1 ⁱ	188,6(1)	O1 ⁱ -Mn-O21	88,2(0)
Mn-O21	192,7(1)	O1-Mn-O41	92,4(0)
Mn-O41	188,9(1)	O21-Mn-O41	91,6(0)
Mn-O22	193,4(1)	O22-Mn-O42	91,4(0)
Mn-O42	187,7(1)	O21-Mn-O42	90,4(0)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y + 2, -z + 1$.

Die Calciumkationen sind sowohl von Alkoxid-O-Atomen als auch von Wasser-O-Atomen koordiniert, wobei ein Calciumkation sieben- und das andere achtfach koordiniert vorliegen.

Beide Calciumkationen koordinieren an die μ_2 -verbrückenden Oxidionen und tragen dadurch zur Stabilisierung derselbigen bei. Ca1 zeigt im Vergleich zu Ca2 nicht nur einen kürzeren Bindungsabstand zu den μ_2 -verbrückenden Sauerstoff-Atomen (Ca1-O1 = 236,2(1) pm, Ca2-O1 = 254,9(1) pm), sondern auch zu den weiteren sechs koordinierenden Sauerstoff-Atomen ($\bar{d}_{\text{Ca}_1\text{O}} = 240,8(1)\text{pm}$, $\sigma_{\text{Ca}_1\text{O}} = 5,3\text{ pm}$, $\bar{d}_{\text{Ca}_2\text{O}} = 244,7(1)\text{pm}$, $\sigma_{\text{Ca}_2\text{O}} = 4,3\text{ pm}$). Der mittlere Ca-O-Abstand beträgt 242,8 pm ($\sigma_{\text{CaO}} = 5,2\text{ pm}$).

Die Inversionszentren sind exakt erfüllt. **11** ist wie **10** ausgeprägt blockartig aufgebaut (Abb. 2.36). Entlang [100] liegen Stränge, die zum einen aus dem Komplexanion, den Calciumkationen und 10 Wassermolekülen bestehen, zum anderen aus dem Hexacyanoferrat(II)-Ion und den restlichen Kristallwassermolekülen. Diese Stränge setzen sich entlang [010] unendlich fort. Entlang [001] verknüpfen die μ_2 -verbrückenden Sauerstoff-Atome die beiden Calciumkationen miteinander, so daß zwei parallele kurze Stränge entstehen. Dieses Strukturmerkmal setzt sich entlang [100] fort und stellt im Vergleich zu **10** nur einen Ausschnitt aus der Verknüpfung entlang [101] in **10** dar. Das Hexacyanoferrat(II)-Ion ist zur Ladungsneutralität miteingelagert. Es „trennt“ zwei benachbarte Komplexanionen eines Stranges voneinander. Dabei belegt das Eisen-Atom in der Elementarzelle eine spezielle Lage (0; 0,5; 0). Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten von kantenverknüpften Polyedern entlang [100], [010] und [001].

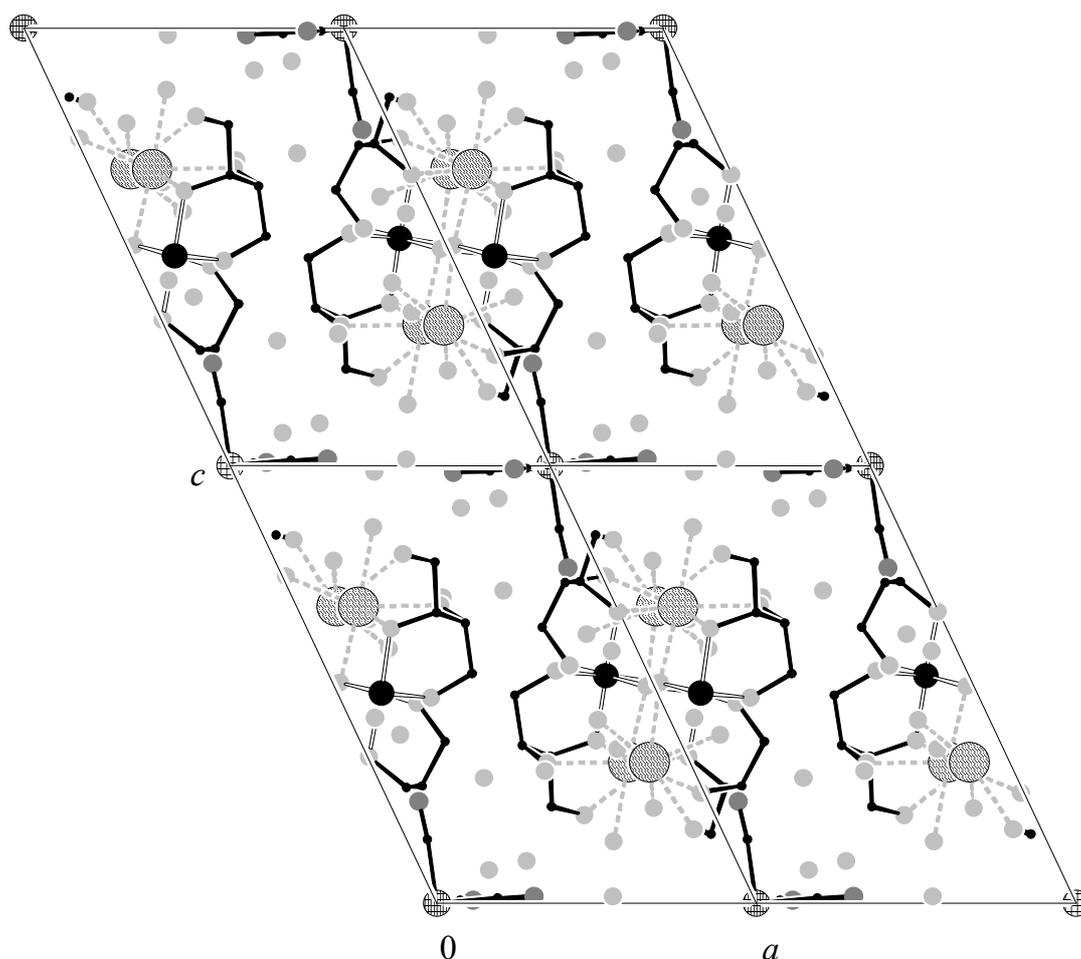


Abb. 2.36: DIAMOND-Darstellung der Calcium-Verknüpfung in **11**. Abgebildet sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), Ca (quergestreift, groß), Fe (kariert, mittel), O (hellgrau, klein), N (mittelgrau, mittel), C (schwarz, nur als Verbindungspunkte), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang $[0\bar{1}0]$).

2.5.3 Die Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Ba}_{11}[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 49,8 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Zu einer wässrigen Vorlage von Natriumhydroxid und *meso*-D-Glycero-D-gulo-heptitol wird Mangan(II)-nitrat-Lösung zugegeben. Die Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung führt zu einer braunroten Lösung. Nach Zugabe einer Bariumchlorid-Lösung wachsen innerhalb einer Woche Kristalle von **12** in Form von braunroten Stäbchen.

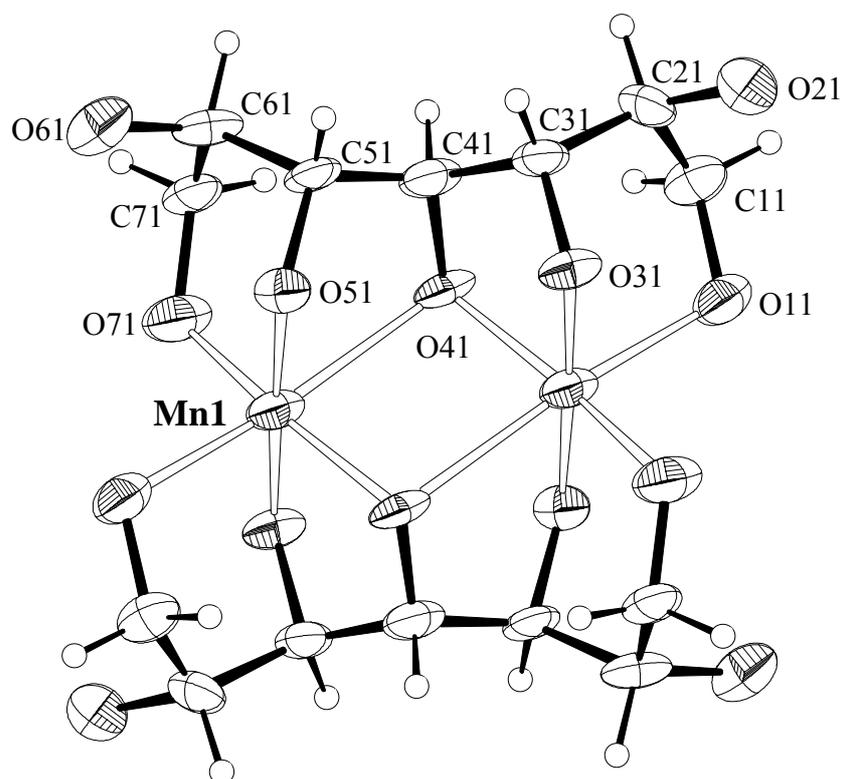


Abb. 2.38: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2]^{8-}$ in **12**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

12 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei symmetrisch unabhängige, inversionssymmetrische Komplexanionen vor, die in ihrem Aufbau identisch sind. Daneben finden sich zwei Hexacyanoferrat(II)-Ionen, 5,5 Bariumkationen, ein Kaliumkation und 24,9 Wassermoleküle. 23 der 24,9 Wassermoleküle können vollbesetzt verfeinert werden, ein Wassermolekül befindet sich auf einer Splitlage und eines wird frei verfeinert. Die Wasser-H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Aus diesem Grunde läßt sich kein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufstellen.

Die stöchiometrische Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III) führt hier nicht zu Mangan +IV, sondern zu Mangan der Oxidationsstufe +III. Die achtfach negativ geladenen homoleptischen Komplexanionen enthalten *meso*-D-Glycero-D-gulo-heptitol in siebenfach deprotonierter Form, d. h. die Liganden sind vollständig deprotoniert. Der Heptitolato-Ligand nimmt die Konformation ein, in der sich fünf der sieben Hydroxyl-O-Atome auf der gleichen Seite einer geradlinigen Zickzack-Kette der Kohlenstoff-Atome befinden (Abb.

2.38). Während die Sauerstoff-Atome O3*n* und O5*n* (*n* = 1, 2) die kürzesten Abstände haben, zeigen O11 im ersten und O72 im zweiten Koordinationsoktaeder verlängerte Abstände. Die Sauerstoff-Atome O4*n* (*n* = 1, 2) wirken μ_2 -verbrückend und weisen die für Mn(III) typischen Jahn-Teller-Verzerrungen auf. Die Koordinationsoktaeder sind kantenverknüpft mit $\sigma_{90} = 7,2^\circ$ und einem mittleren Mn-O-Abstand von 202,6 pm ($\sigma_{\text{MnO}} = 17,2$ pm). Zusätzlich bewirken die relativ spitzen Mn-O-Mn-Winkel von $96,0(2)^\circ$ bzw. $97,8(3)^\circ$ am μ_2 -verbrückenden Sauerstoff-Atom, daß sich die beiden Mn(III)-Atome auf 326,3(2) pm bzw. 328,7(3) pm annähern. Es bilden sich jeweils ein Chelatsechsring und zwei Chelatfünfringe an Mangan. Der Biß der beiden Fünfringchelate an Mn1 beträgt $325,5(11)^\circ$ bzw. $234,1(11)^\circ$. Damit liegt der erste Chelatfünfring in einer E_5 -Konformation (E_{O51}) und der zweite in einer 2T_3 -Konformation (${}^{O31i}T_{C31i}$) vor. Die darin enthaltenen C-O-Bindungen sind *+syn-clinal* angeordnet. Der Biß der beiden Fünfringchelate an Mn2 beträgt $127,8(14)^\circ$ bzw. $35,4(15)^\circ$. Der erste Chelatfünfring liegt demnach in einer 5T_4 -Konformation (${}^{C52}T_{O52}$) und der zweite in einer E_2 -Konformation (E_{O32ii}) vor. Die darin enthaltenen C-O-Bindungen sind *-syn-clinal* angeordnet. Der Ladunganhäufung am Zentralatom wirkt eine Absättigung der koordinierenden Sauerstoff-Atome durch die Kationen entgegen.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **12**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Abstand		Winkel	
Mn1-O71	189,2(6)	O51-Mn1-O71	94,5(3)
Mn1-O51	190,7(7)	O51-Mn1-O41 / O41 ⁱ	77,0(3) / 93,9(3)
Mn1-O41	241,3(7)	O31 ⁱ -Mn1-O41 / O41 ⁱ	101,0(3) / 85,2(3)
Mn1-O41 ⁱ	195,5(7)	O11 ⁱ -Mn1-O31 ⁱ	86,3(3)
Mn1-O31 ⁱ	191,8(7)	O11 ⁱ -Mn1-O71	91,1(3)
Mn1-O11 ⁱ	211,7(7)	O41-Mn1-O41 ⁱ	83,9(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, -z + 1$.

Tabelle 2.13: Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **12**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Abstand		Winkel	
Mn2-O72	206,3(11)	O52-Mn2-O72	87,9(4)
Mn2-O52	188,1(8)	O52-Mn2-O42 / O42 ⁱⁱ	84,3(3) / 101,2 (3)
Mn2-O42	200,7(8)	O32 ⁱⁱ -Mn2-O42 / O42 ⁱⁱ	93,6(3) / 77,8(3)
Mn2-O42 ⁱⁱ	234,1(9)	O12 ⁱⁱ -Mn2-O32 ⁱⁱ	95,0(4)
Mn2-O32 ⁱⁱ	190,7(10)	O12 ⁱⁱ -Mn2-O72	94,3(4)
Mn2-O12 ⁱⁱ	191,3(10)	O42-Mn2-O42 ⁱⁱ	82,1(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱⁱ $-x + 1, -y, -z$.

In der asymmetrischen Einheit finden sich sechs Bariumkationen, von denen eines (Ba6) halb-besetzt ist. Ba2 und Ba5 haben die Koordinationszahl 9. Die verbleibenden Bariumkationen haben unterschiedliche Koordinationszahlen: Ba1 und Ba4 haben 8+1, Ba3 hat 10 und

Ba6 hat sogar 12 Atome in der Umgebung. Die Koordinationssphären bestehen aus Alkoxid-O-Atomen, Stickstoff-Atomen und Kristallwassermolekülen. Nur Ba6, das in spezieller Lage (0,0,0), dem Ursprung der Elementarzelle sitzt, zeigt eine reine Sauerstoff-Koordinations-sphäre. Die Abstände bewegen sich zwischen 265,1(9) pm (Ba5-O72) und 329,0(10) pm (Ba4-O12). Der mittlere Ba-O-Abstand beträgt 287,1 pm ($\sigma_{\text{BaO}} = 12,6$ pm). Das Kaliumkation hat sieben Atome in der Umgebung. Die Koordinationssphäre besteht aus einem Stickstoff-Atom und Kristallwassermolekülen. Der mittlere K-O-Abstand beträgt 297,5 pm ($\sigma_{\text{KO}} = 15,9$ pm). Des weiteren sind zur Ladungsneutralität des Kristalls drei Hexacyanoferrat(II)-Ionen miteingelagert, wovon zwei nur halbbesetzt sind.

Wie in den zuvor besprochenen Verbindungen **10** und **11**, ist auch **12** ausgeprägt blockartig aufgebaut (Abb. 2.39 und Abb. 2.40). Entlang [001] liegen die Komplexanionen wie auf einer Perlenkette aufgereiht in der Mitte der Elementarzelle vor. Entlang [100] finden sich zwei Stränge, die sich unendlich fortsetzen. Jeder Strang enthält eines der beiden Komplexanionen, die jeweils von vier Bariumkationen (jeweils zwei sind durch Inversion entstanden) umgeben sind. Die Bariumkationen bilden eine Art quadratisch-planare Umgebung um die Komplexanionen aus. Strang1 liegt exakt entlang [100] und enthält das Komplexanion2, welches von den Bariumkationen Ba4 und Ba5 umgeben ist. Innerhalb des Komplexanions2 wiederum befindet sich Fe3, welches in spezieller Lage liegt ($1/2; 1/2; 0$). Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Komplexanionen2 ist Ba6 positioniert. Strang2 enthält das Komplexanion1 in der Mitte der Elementarzelle, das von den Bariumkationen Ba1 und Ba2 koordiniert ist. Innerhalb des Komplexanions1 findet sich das Fe2, das ebenfalls auf einer speziellen Lage sitzt ($1/2; 0; 1/2$). Zwischen den Komplexanionen1 ist das Kaliumkation lokalisiert. Die Verknüpfung innerhalb dieser Stränge wird über Stickstoff- und Sauerstoff-Atome hergestellt. In Strang1 ist Ba4 über die Ligand-O-Atome O12, O32 und O52 sowie Ba5 über die Ligand-O-Atome O22, O32 und O72 mit Komplexanion2 flächenverknüpft. Ba4 und Ba5 sind über das Ligand-O-Atom O32 und das Stickstoff-Atom N301 miteinander kantenverknüpft. Zudem ist Ba4 über das Kristallwassermolekül O912 und Ba5 über das Kristallwassermolekül O911 mit Ba6 verbunden. In Strang2 ist Ba1 über die Ligand-O-Atome O31, O41 und O51 mit Komplexanion1 flächenverknüpft, ebenso ist Ba2 über die Ligand-O-Atome O11, O51 und O61 mit Komplexanion1 flächenverknüpft. Des weiteren stellt das Stickstoff-Atom N201 eine Verknüpfung von Ba1 und Ba2 zum Kaliumkation her. Darüber hinaus findet sich für Ba1 über das Kristallwassermolekül O904 eine weitere Verknüpfung zum Kaliumkation und für Ba2 sogar eine zweifache Verknüpfung über die Kristallwassermoleküle O902, O906 und O907 zum Kaliumkation. Zudem sind die Bariumkationen Ba1 und Ba2 über das Ligand-O-Atom O51 und das Stickstoff-Atom N201 miteinander kantenverknüpft. Entlang [001] werden die beiden Stränge vernetzt. Dies erfolgt unter Beteiligung vom Bariumkation Ba3 und dem Hexacyanoferrat(II)-Ion Fe1. Dabei zeigt sich für Ba3 eine vierfache Verknüpfung mit Komplexanion1 (über O11ⁱ, O21ⁱ, O31ⁱ und O71, siehe Tabelle 6.17–6.18 im Anhang), eine dreifache Verknüpfung mit Ba5 und eine zweifache Verknüpfung mit Ba2. Unterstützend wirkt die Beteiligung des Fe1 über das Stickstoff-Atom N104. Entlang [010] zeigt sich das analoge Verknüpfungsmuster (siehe Abb. 2.39 und Abb. 2.40).

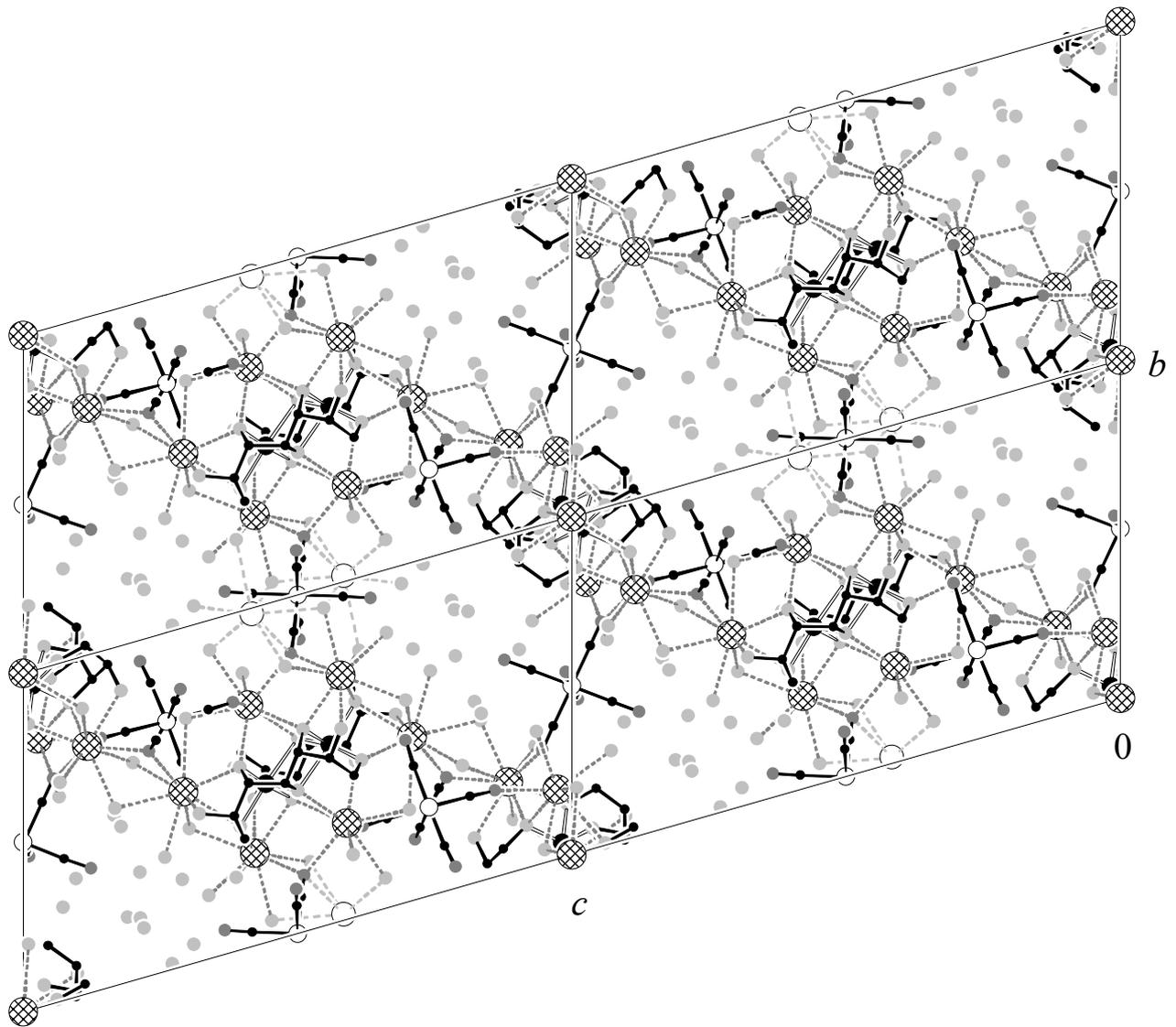


Abb. 2.39: DIAMOND-Darstellung der Kalium- und Barium-Verknüpfung in **12**. Abgebildet sind vier Elementarzellen. Atome (in Kugeldarstellung): Mn (schwarz, groß), K (weiß, groß), Ba (Gitter, groß), Fe (weiß, klein), O (hellgrau, klein), N (mittelgrau, klein), C (schwarz, nur als Verbindungspunkte), H (nicht abgebildet) (Projektion entlang [100]).

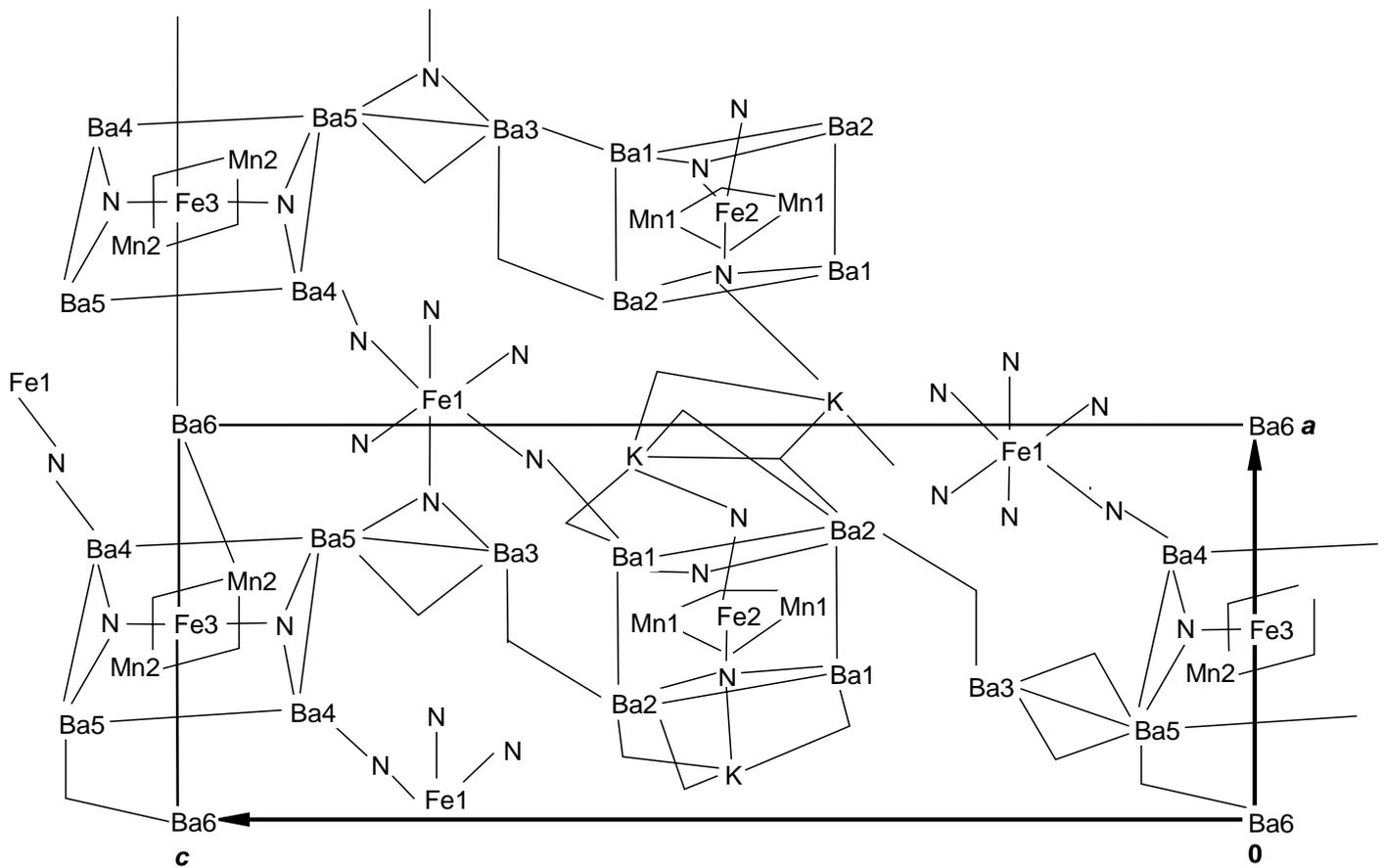


Abb. 2.40: Schematische Darstellung der dreidimensionalen Verknüpfung in **13**. Die Linien bzw. Verbindungspunkte zwischen den Kationen stellen Sauerstoff-Atome dar. Kohlenstoff-Atome und Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet.

2.5.4. Magnetisches Verhalten der Zweikernkomplexe

Um eine Spinkopplung in Mn-O-Mn-Einheiten zu charakterisieren, wurden magnetische Untersuchungen durchgeführt². Mit den kristallographisch charakterisierten Verbindungen **10**, **11** und **12** stehen drei einfache, dimere Polyolato-Manganate zur Verfügung, deren magnetisches Verhalten als Grundlage zum Verständnis komplexerer Manganverbindungen dienen kann. Mit Hilfe einer temperaturabhängigen Messung der magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich von 2–300 K kann man die Kopplungskonstante J bestimmen. Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten wurde ein SQUID-Magnetometer verwendet. Die Proben wurden bei einer magnetischen Feldstärke von 1000 bzw. 10000 Oe gemessen.

2.5.4.1 Magnetische Suszeptibilität der dimeren Mn(IV)-Polyolato-Komplexe **10** und **11**

10 und **11** ist die zentrale, dimere Einheit $[\text{Mn}_2\text{O}_2]^{4+}$ gemeinsam, die in Inversionssymmetrie vorliegt. In Abb. 2.41 und Abb. 2.42 ist der temperaturabhängige Verlauf von χ und von χT dargestellt. Bei beiden Verbindungen erreicht χ ein Maximum bei tiefen Temperaturen, was typisch für ein antiferromagnetisches Kopplungsverhalten ist. Sowohl in **10** als auch in **11** gehorcht χ dem Curie-Weiss-Gesetz ($\chi \propto (T - \theta)^{-1}$) für $T \gg J$. Die $\chi T/T$ -Kurve von **10** zeigt im Bereich von 0–25 K einen linearen Anstieg und steigt von tiefen zu hohen Temperaturen bis zu einem Grenzwert an. Die $\chi T/T$ -Kurve von **11** zeigt einen ähnlichen Verlauf, jedoch ist ein Abfall oberhalb von ca. 110 K zu sehen.

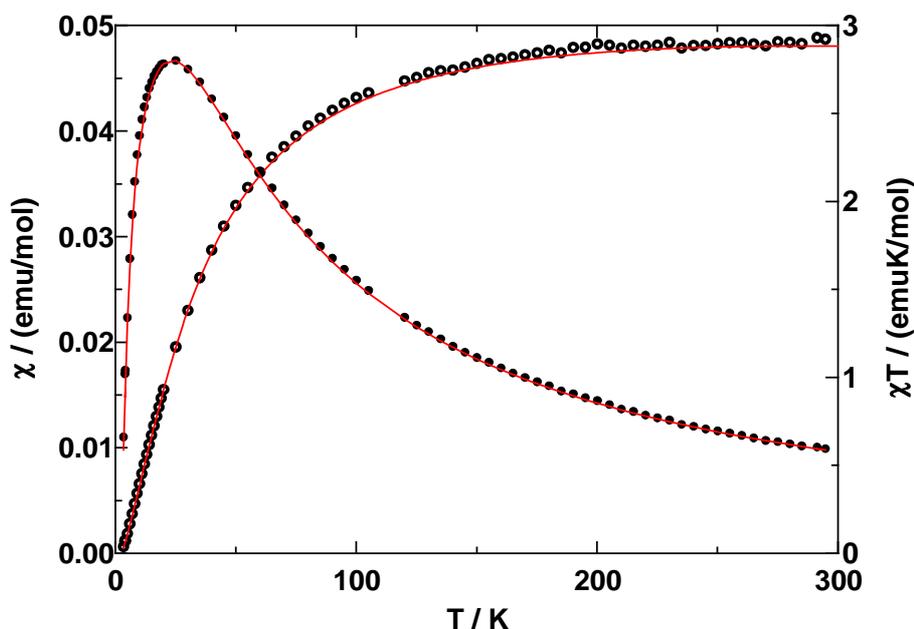


Abb. 2.41: Magnetische Suszeptibilität χ (gefüllte Punkte) und χT (offene Punkte) von **10**. Verwendete Probenmenge: 9,659 mg; $\chi_{\text{Dia}} = -1,0 \times 10^{-3}$ emu/mol, Landé-Faktor $g = 1,93$.

² B. Pilawa, Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe

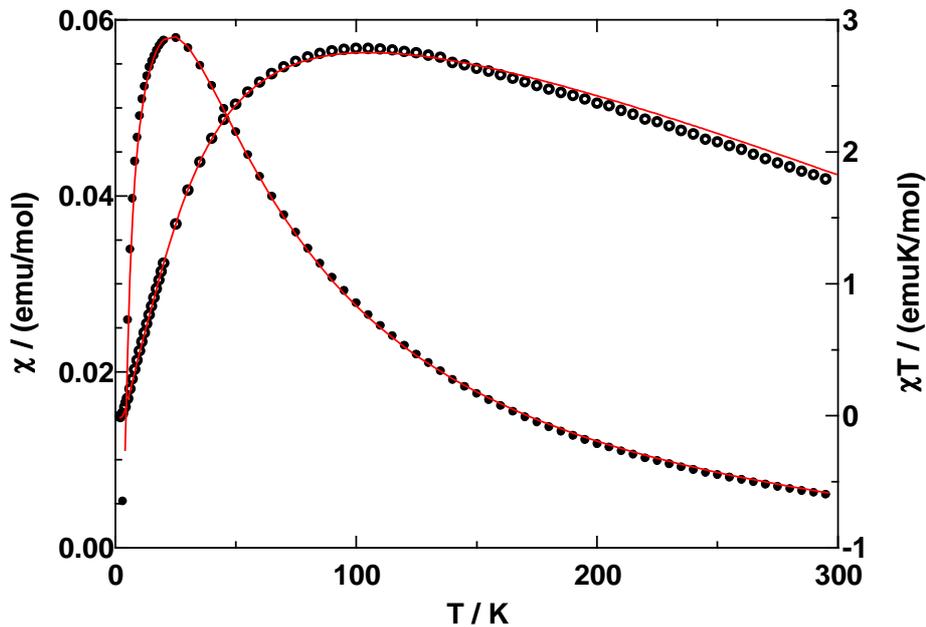


Abb. 2.42: Magnetische Suszeptibilität χ (gefüllte Punkte) und χT (offene Punkte) von **11**. Vor der Messung wurden 4,533 mg eingewogen, nach der Messung wurden noch 3,779 mg gefunden. Die dargestellten Kurven wurden mit 3,779 mg gerechnet. $\chi_{\text{Dia}} = -0,0074$ emu/mol, Landé-Faktor $g = 1,963$ bei Verwendung der ursprünglichen Probenmenge.

Eine quantitative Analyse [55] der magnetischen Suszeptibilität dinuklearer Komplexe beginnt nach Heisenberg mit dem Hamilton-Operator für die isotrope magnetische Austauschwechselwirkung: $H = -2 J \cdot S_1 \cdot S_2$.

Für zentrosymmetrische Komplexe vereinfacht sich die Betrachtung, da $S_1 = S_2$ und $g_1 = g_2 = g$ ist. Für H gilt: $H = -J \cdot S_1 \cdot S_2$. Über einen Ansatz mit Boltzmann-Statistik (Van Vleck-Gleichung) und einer Gesamtspinquantenzahl $S = 3/2$ für Mn(IV), ergibt sich folgende Gleichung:

$$\chi = C \frac{2e^{-J/kT} + 10e^{3J/kT} + 28e^{6J/kT}}{1 + 3e^{J/kT} + 5e^{3J/kT} + 7e^{6J/kT}} \quad \text{und} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT}$$

mit C der Curie-Konstanten, N_A der Avogadrozahl, μ_B dem Bohrschen Magneton, k der Boltzmann-Konstanten und g dem Landé-Faktor.

Der Grundzustand eines antiferromagnetisch gekoppelten Systems ist $S = 0$ und ist nichtmagnetisch. Es existiert aber eine große Anzahl angeregter Zustände. Der niedrigste angeregte Zustand wird mit dem Wert $|J/k|$ angegeben, die nächsthöheren mit $|2J/k|$ und $|3J/k|$. Für **10** ergibt sich für J_{Mn1Mn2}/k $-12,2$ K und für **11** $-15,2$ K. Daraus errechnet sich für die Austauschkopplungskonstanten J ein Wert von $-8,48$ cm $^{-1}$ bzw. von $-10,57$ cm $^{-1}$. Die Größe der Austauschparameter ist abhängig vom Brückenbindungswinkel, der Bindungslänge und dem Öffnungswinkel zwischen den Ebenen [55]. Wie aus Tabelle 2.14 hervorgeht, unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel in der dimeren Einheit $[\text{Mn}_2\text{O}_2]^{4+}$ nur geringfügig voneinander. Ähnliche Bindungswinkel und -längen wurden von Pecoraro et al. [56] für fünf

Mn(IV)-Verbindungen mit μ_2 -Oxo-Brücken gefunden. In diesen umfaßt die Mn-Mn-Separierung 91,4 pm (229,6–321,0 pm) und die Mn-O-Mn-Winkel $49,3^\circ$ (78 – $127,3^\circ$). Es wurde ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Mn-Mn-Abstand und Mn-O-Mn-Winkel festgestellt, d. h. bei größer werdendem Abstand wird auch der Bindungswinkel größer.

Tabelle 2.14: Mn-Mn-Abstand (pm), mittlerer Mn-O-Abstand (pm) der koordinierenden Ligand-O-Atome, Abstand der μ_2 -verbrückenden Oxidionen sowie Winkel ($^\circ$) zwischen den Mn-Atomen und den μ_2 -verbrückenden Oxidionen. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Verbindung	$d_{\text{Mn-Mn}}$	\bar{d}_{MnO}	$d_{\text{Mn-}\mu\text{O}}$	Mn- μ_2 -O-Mn
10	287,4(2)	191,2 ($\sigma = 3,0$)	188,5(6) / 187,9(5)	99,5(2)
11	284,4(6)	190,7 ($\sigma = 2,4$)	188,9(1) / 188,6(1)	97,7(0)

2.5.4.2 Magnetische Suszeptibilität des dimeren Mn(III)-Polyolato-Komplexes 12

Mn(III) besitzt eine Gesamtspinzahl von $S = 2$. Die dimere Einheit in Verbindung **12** unterscheidet sich von der in **10** und **11** darin, daß die verbrückenden Sauerstoff-Atome Ligandatome sind. In Abb. 2.43 ist der temperaturabhängige Verlauf von χ und von χT dargestellt. Für Verbindung **12** ergibt sich für $J_{\text{Mn1Mn2}}/k + 1,1$ K. Die Austauschkopplungs-konstante J errechnet sich zu $0,76 \text{ cm}^{-1}$. Die beiden Manganzentren sind also schwach ferromagnetisch gekoppelt.

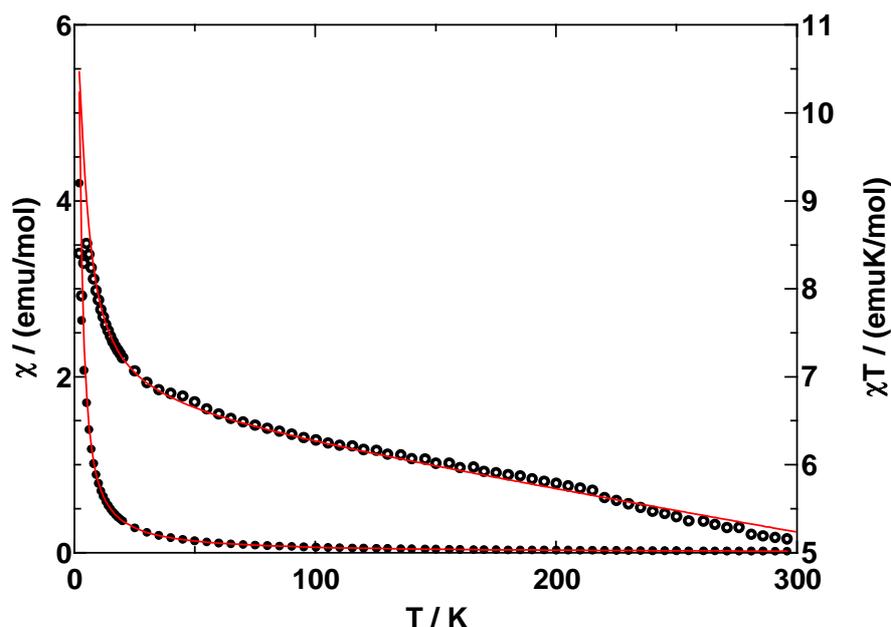


Abb. 2.43: Magnetische Suszeptibilität χ (gefüllte Punkte) und χT (offene Punkte) von **12**. Verwendete Probenmenge: 14,527 mg; $\chi_{\text{Dia}} = -4,7 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$, Landé-Faktor $g_{\text{mittel}} = 2,1$.

2.6 Molekularer Aufbau von $K_2[Mn(CytH_2)_3] \cdot 17 H_2O$ (13)

Nukleoside sind Naturstoffe, die aus einem Kohlenhydrat (D-Ribose) und einer purin- (Guanin bzw. Adenin) oder pyrimidinähnlichen Nucleobase (Cytosin, Thymin, Uracil) aufgebaut sind. Die Verknüpfung beider Bausteine erfolgt dabei über eine N-glycosidische Bindung zwischen C1' und N3 (Abb. 2.44). Von Mayer [57] konnten Verbindungen von Antimon(III) und Bismut(III) mit Adenosin und Guanosin hergestellt werden.

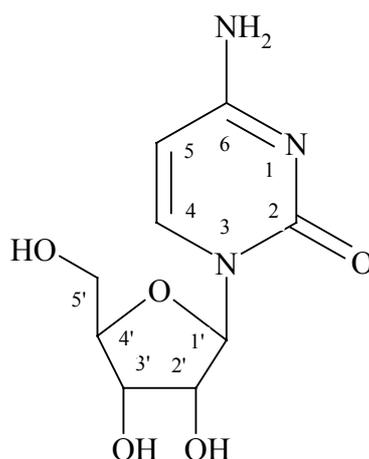


Abb. 2.44: Aufbau und Numerierungsschema des Cytidins (H-Atome nicht eingezeichnet).

Die Umsetzungen von Kaliumhydroxid, Cytidin (Cytosin-1- β -D-ribofuranosid) und Mangan(II)-nitrat in einem Molverhältnis von 10:2,5:1 bzw. 10:3:1 in wässriger Lösung unter anschließender stöchiometrischer Oxidation mit zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung ergeben klare, rote Lösungen. Aus diesen lassen sich mit Aceton oder Methanol als Fällungsmittel Kristalle in Form von weichen, roten Tafeln fällen.

Strukturuntersuchungen an mehreren Kristallen führten nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Unter Annahme der Raumgruppe $P2_12_12_1$ läßt sich der molekulare Aufbau von **13** bestimmen. Die Strukturverfeinerung führt zu einem $R_w(F^2)$ -Wert von 0,33. In der asymmetrischen Einheit ist eine Formeleinheit enthalten. Es liegt ein einkerniger, homoleptischer Nukleosid-Mangan(IV)-Komplex vor, in welchem Mangan(IV) von drei Cytidin-Molekülen koordiniert wird. Das Cytidin bindet mit der vollständig deprotonierten 1,2-Diol-Gruppe des Ribofuranosylrestes unter Ausbildung dreier Chelatfünfringe an Mangan. Es entsteht ein Trisdiolato-manganat(IV). Der Komplex ist zweifach negativ geladen (siehe Abb. 2.45).

Die gleiche Bindungsform findet sich bei den von Mayer [57] mit Antimon(III) und Bismut(III) dargestellten Guanosinverbindungen, in welchen die Metallionen von zwei Guanosin-Liganden koordiniert werden.

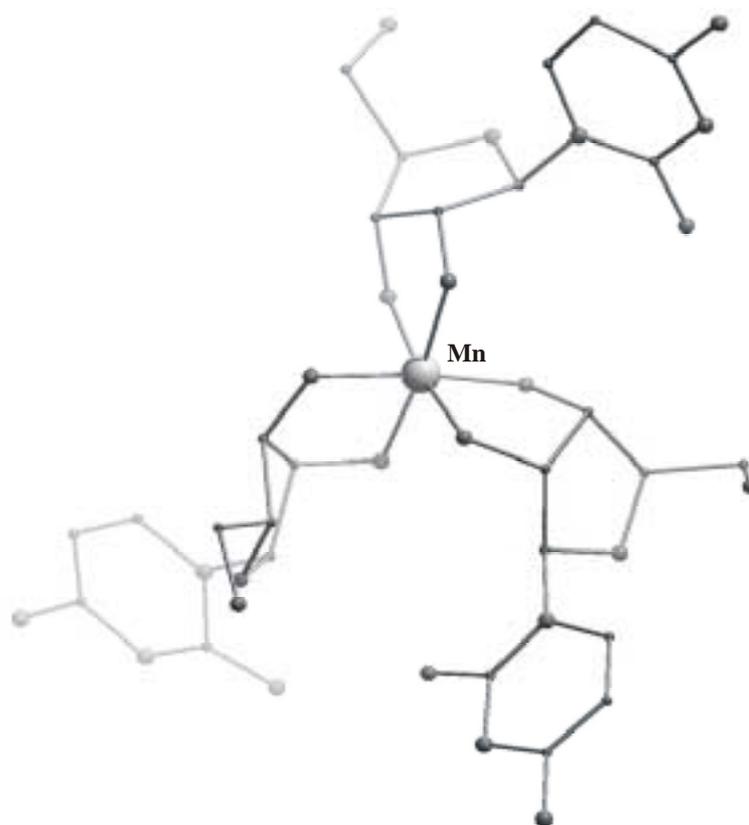


Abb. 2.45: SCHAKAL-Darstellung des Komplexanions $[\text{Mn}(\text{CytH}_2)_3]^{2-}$ in **13**. H-Atome sind nicht abgebildet.

2.7 UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an Mn(IV)-Komplexen

Mangan(IV) besitzt d^3 -Konfiguration (Grundterm 4F) und liegt in den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ausschließlich in oktaedrischer Koordination vor, in welcher die drei ungepaarten Elektronen $-12D_q$ Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) liefern. Im Oktaederfeld werden die d-Orbitale in t_{2g} - und e_g -Niveaus aufgespalten. Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm [58] ergibt sich, daß ein ${}^4A_{2g}$ -Grundzustand vorliegt. Die nächst höheren Energieniveaus gleicher Multiplizität sind ${}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F)$ und ${}^4T_{1g}(P)$. Spinerlaubte Übergänge sind ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ und ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$.

Nach Sawyer [29] sind die Spektren von Mangan(IV) in Sauerstoff-Umgebung durch einen bei 16000 cm^{-1} (625 nm) einsetzenden steilen Anstieg und einer Schulter bei etwa 19230 cm^{-1} (520 nm) gekennzeichnet. Sawyer et al. schlagen vor, die Schulterbande dem Übergang ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ zuzuordnen, und stützen ihre Argumentation auf CD-Spektren [29]. Allerdings ist der Wert für $10 D_q$ von 19230 cm^{-1} (520 nm) auffallend niedrig wie der Vergleichswert von 21800 cm^{-1} für das gut untersuchte Hexafluoromanganat(IV)-Ion [59] zeigt. Bei Verwendung der auf Jørgensen beruhenden g -Faktoren [60] ergibt sich daraus ein Sollwert von 24200 cm^{-1} für O_6 -Koordination. Yoshino et al. [61] schlagen deshalb eine andere Zuordnung vor: Die Schulterbande wird als spinverbotener Übergang ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ beschrieben. Sie geben für den von ihnen untersuchten Oxalat-Komplex eine $d-d$ -Bande bei 26000 cm^{-1} mit einem Extinktionskoeffizienten von etwa $3000\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (!) an. Auch die Extinktionswerte für die von ihnen zugeordneten spinverbotenen Übergänge sind ungewöhnlich hoch. Armstrong, Penner-

Hahn und Solomon et al. [62] sowie Goodson et al. [63] hingegen haben gemischtvalente $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Dimere mit Liganden, die sowohl N- als auch O-Donoren enthalten (z.B. ein Tetraazacyclotetradecan (cyclam), 2,2'-Bipyridin (bipy), Tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethan-diamin (tpen), 1,10-Phenanthrolin (phen), Bis(2-pyridylmethyl)-ethylamin (bpea)), miteinander verglichen. Auf diesen Untersuchungen basieren die folgenden Zuordnungen: Intervalence-CT-Übergänge bei $11500\text{--}13000\text{ cm}^{-1}$ (d_{yz}) und bei $13500\text{--}15500\text{ cm}^{-1}$ (d_{xz}) sowie CT-Übergänge bei $20000\text{--}20500\text{ cm}^{-1}$ ($d_{x^2-y^2}$) und $d-d$ -Übergänge bei 18000 cm^{-1} sowie bei 22800 cm^{-1} . Des Weiteren findet sich ein Spin-flip- $d-d$ -Übergang bei 11600 cm^{-1} . Im folgenden werden die Zuordnung von Sawyer und Armstrong verwendet.

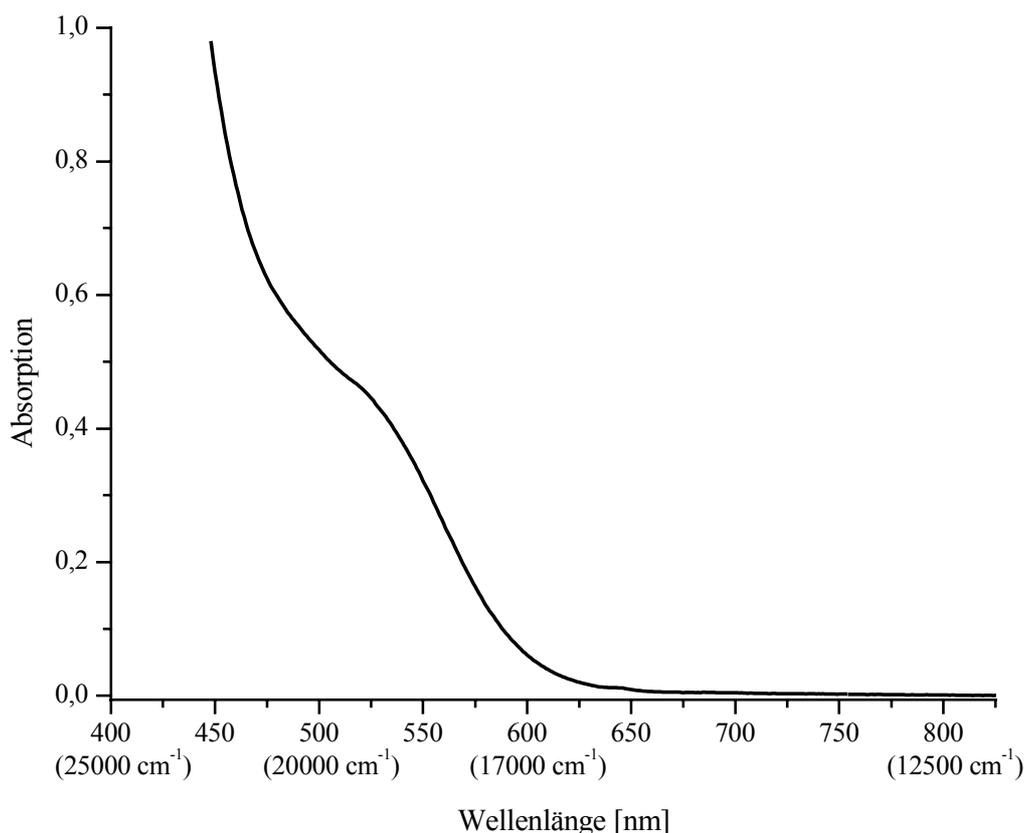


Abb. 2.46: UV/VIS-Lösungsspektren der Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe am Beispiel des Liganden Dulcitol. Konzentration: Mn $0,003\text{ M}$, KOH $0,03\text{ M}$, Dulcitol $0,01\text{ M}$. Daraus ergibt sich für ϵ ein Wert von $150\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Aufgetragen ist die Absorption gegen die Wellenlänge (nm), darunter sind einige Werte der Energie in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Die Spektren der intensiv rot gefärbten Mangan(IV)-Polyolato-Lösungen zeigen die oben abgebildete Spektrenform. Es findet sich keine Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden in Bezug auf Energie- oder Intensitätsverschiebungen. Dieses Ergebnis konnte auch Geißelmann [30] für Mangan(IV)-Polyolato-Lösungen festhalten. Als Vergleich sind die folgenden Werte seiner Arbeit [30] entnommen: Xylitol 19400 cm^{-1} ($\epsilon = 323\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), D-Sorbitol 19240 cm^{-1} ($\epsilon = 214\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und *rac*-Gulonat 19330 cm^{-1} ($\epsilon = 266\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Remissionspektren der Kristalle sind nicht darstellbar, da eine zu hohe optische Dichte festgestellt wurde und eine Wiederholung der Messung (Substanzmangel) nicht möglich war.

2.8 Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption von Mangan(II)-Polyol-Systemen in alkalischer Lösung

2.8.1 Untersuchungen mit molekularem Sauerstoff

Die in dieser Arbeit vorgestellte, erfolgreiche stöchiometrische Oxidation von Mangan(II) mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in wäßrig-alkalischen Lösungen von Polyolen zu Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen belebte das Interesse an der Sauerstoffabsorption von Mangan(II)-Polyol-Lösungen neu. Wie in der Einleitung schon ausgeführt wurde, ist der Natur mit dem OEC (oxygen evolving complex) im Photosystem II (PS II) grüner Pflanzen ein Weg bekannt, um bei physiologischem pH-Wert aus Wasser Sauerstoff freizusetzen. Auch die katalytische Oxidation von Zuckern unter Einsatz von Enzymen basiert auf der Verwendung von molekularem Sauerstoff, welcher zu Wasserstoffperoxid reduziert wird (siehe Kapitel 1.4). Das Wasserstoffperoxid wiederum wird zu Wasser und Sauerstoff zersetzt [39]. Untersuchungen mit di-, tri- und tetranuklearen Mangan-Polyol-Verbindungen kommen als Modellsysteme in Frage. Im zweiten Teil dieser Arbeit stehen daher Untersuchungen zur Oxidation von Mangan(II)-Polyol-Lösungen im Vordergrund. Die Oxidationskraft des Sauerstoffs hängt vom pH-Wert ab, welche im alkalischen Bereich am geringsten ist ($E^0 = 0,4 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 14$) [64]. Weiterhin ist bekannt, daß die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser mit abnehmender Temperatur zunimmt [65].

Um sinnvolle Messungen durchzuführen, bedarf es der Wahl geeigneter Polyole. Da nicht alle Polyole in die Meßreihen mitaufgenommen werden können, ist die Auswahl zunächst auf die in dieser Arbeit zur Kristallisation verwendeten Polyole eingeschränkt worden. Ein weiteres Kriterium bzgl. der Polyolwahl sind Vertreter verschiedener Polyolgruppen. Daher wurden Xylitol, ein Pentitol, sowie Dulcitol, ein Hexitol, D-Gluconsäure- δ -lacton, eine Zuckersäure, und α -Cyclodextrin, ein Ring aus sechs Anhydroglucose-Einheiten (siehe 1.3) ausgesucht. Als Base wird diejenige verwendet, mit der auch mit den gewählten Polyolen Kristalle hergestellt werden konnten. Die Konzentration von Mangan(II) wurde variiert. Mit dem Ziel, die von Sawyer [29] aufgestellte Behauptung einer Ligandoxidation zu überprüfen, wurde das zur Darstellung von Kristallen verwendete Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand von 10:1:2,5 auf 10:1:3,5 bzw. 10:1:3 im Falle des α -Cyclodextrins erhöht und konstant gehalten. Die Druckeinstellung (um einen konstanten Druck während der Messung zu gewährleisten) erfolgte für jede Messung individuell. Um einen Temperatureinfluß zu erkennen, sind je zwei Meßreihen bei 20 °C und 5 °C durchgeführt worden. Die Beprobungen mit Sauerstoff bei 20 °C wurden zudem UV/VIS-spektroskopisch verfolgt. Einzelheiten zur Apparatur, zur experimentellen Vorgehensweise und zur Berechnung des theoretisch zu erwartenden Sauerstoffverbrauchs finden sich in Kapitel 5.9. Die Ergebnisse werden in tabellarischer Form zusammengefaßt, der Übersicht wegen nach den verwendeten Polyolen unterteilt und anschließend erläutert.

Messungen bei 20 °C

Die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) gelingt auch mit molekularem Sauerstoff in wäßrig-alkalischen Polyol-Lösungen. Der theoretisch zu erwartende Sauerstoffverbrauch ergibt sich nach Sawyer [29c] und Geißelmann [30]: Für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) ist ein halbes Äquivalent Sauerstoff in Bezug auf die eingesetzte Menge an Mangan(II) erforderlich (vergleiche Reaktionsgleichungen S.67). Wie Tabelle 2.15a–2.15d zeigt,

stimmt der experimentell bestimmte mit dem theoretisch zu erwartenden Sauerstoffverbrauch bei Verwendung von Xylitol, Dulcitol und D-Gluconsäure- δ -lacton bei niedrigen Mangan(II)-Konzentrationen (0,02 M) recht gut überein. Eine Erhöhung der Mangan(II)-Konzentration bewirkt auch einen zunehmenden Sauerstoffverbrauch, der jedoch den theoretisch zu erwartenden stets übersteigt. Die Abweichungen wirken sich am gravierendsten bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 M aus. Bei Verwendung von α -Cyclodextrin hingegen liegt der Sauerstoffverbrauch stets unter dem berechneten Verbrauch.

Tabelle 2.15a: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C mit Mangan(II)-nitrat, Xylitol und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10 : 1 : 3,5 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	12,80	12,86	44,8	41,6	23,4
6	0,03	13,15	12,96	67,2	75,4	19,4
8	0,04	13,24	13,11	89,6	113,0	20,9
12	0,06	13,46	13,15	134,4	513,3	167,5

Tabelle 2.15b: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C mit Mangan(II)-nitrat, Dulcitol und Kaliumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10 : 1 : 3,5 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	13,14	12,86	44,8	44,2	17,0
6	0,03	13,27	13,05	67,2	71,3	19,4
8	0,04	13,35	13,26	89,6	106,2	23,1
12	0,06	13,52	13,03	134,4	641,4	138,9

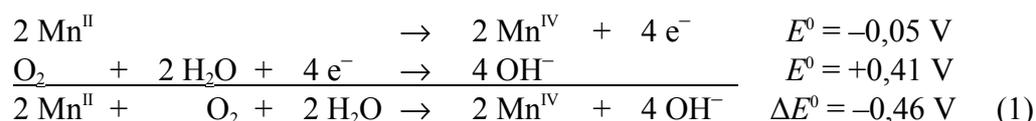
Tabelle 2.15c: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C mit Mangan(II)-nitrat, D-Gluconsäure- δ -lacton und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10 : 1 : 3,5 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	12,80	11,79	44,8	42,5	23,2
6	0,03	12,91	12,50	67,2	72,4	19,4
8	0,04	13,02	12,35	89,6	90,7	20,7
12	0,06	13,46	12,79	134,4	253,8	22,7

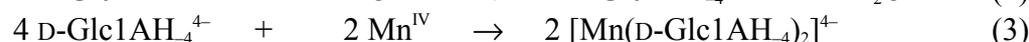
Tabelle 2.15d: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C mit Mangan(II)-nitrat, α -Cyclodextrin und Lithiumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10 : 1 : 3 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	12,72	12,55	44,8	35,3	19,4
6	0,03	12,80	12,77	67,2	50,7	22,0
8	0,04	12,85	12,83	89,6	69,1	21,9
12	0,06	13,08	13,07	134,4	111,4	21,9

Nicht nur das Überschreiten des theoretisch zu erwartenden Sauerstoffverbrauchs, sondern auch die Änderung des pH-Wertes ist ein weiteres wichtiges Indiz. Für die Interpretation der Ergebnisse ist es zunächst erforderlich, sich über die in den Lösungen ablaufenden Reaktionen Klarheit zu verschaffen. Das eingesetzte Mangan in der Oxidationsstufe +2 wird mittels Oxidation durch Sauerstoff zu Mangan der Oxidationsstufe +4 überführt, während der Sauerstoff zu Hydroxid (postuliert, nicht bewiesen) reduziert wird:



Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß der in Lösung befindliche Ligand eine Deprotonierung durch die Base erleidet. Hier sind zwei Fälle nach Zugabe einer Mn(II)-Lösung zu einer alkalischen Ligand-Lösung (siehe Kapitel 5) zu unterscheiden: Handelt es sich bei den verwendeten Liganden um D-Gluconsäure³ und α -Cyclodextrin, so stellen sich klare Lösungen ein, während mit Xylitol und Dulcitol Suspensionen entstehen, die auf die Bildung von Mn(OH)₂ zurückzuführen sind. Die freiwerdenden Protonen werden von den Hydroxid-Ionen abgefangen (Neutralisationsreaktion) und es entsteht Wasser. Im Sinne der Komplexbildung koordiniert der deprotonierte Ligand an Mangan(IV), wodurch das Mangan in der Oxidationsstufe + 4 stabil gehalten wird, hier am Beispiel der D-Gluconsäure demonstriert:



Gesamtreaktion:



Gemäß der Definition des pH-Wertes läßt sich die Konzentration der Protonen vor und nach der Oxidation berechnen. Die Differenz aus beiden Konzentrationen ist ein Maß dafür, wie viele Protonen umgesetzt wurden. Daraus läßt sich, unter der Voraussetzung, daß Verhältnisse entsprechend der Zusammensetzung im Komplex gewählt wurden, berechnen, wieviel Ligand deprotoniert worden ist.

Ein Vergleich der pH-Werte, die jeweils vor und nach der Oxidation gemessen wurden, Tabelle 2.15a–2.15d, zeigt, daß entgegen der nach der obigen Reaktionsgleichung (1) vermute-

³ D-Gluconsäure- δ -lacton wird von der Base aufgespalten, so daß eine einfach deprotonierte, offenkettige D-Gluconsäure, D-Glc1A⁻, vorliegt.

ten Zunahme des pH-Wertes ein Absinken des pH-Wertes erfolgt. Dieser Umstand kann mit der Gesamtreaktion erklärt werden (Verbrauch von Hydroxid-Ionen und Bildung von Wasser). Eine Ausnahme bildet die Messung mit Xylitol bei einer Mn-Konzentration von 0,02 mol/l: Nach erfolgter Oxidation steigt der pH-Wert an. Eine detailliertere Betrachtung der pH-Werte zeigt, daß schon der vor der Oxidation gemessene pH-Wert nicht mit dem aufgrund der verwendeten Basenkonzentration zu erwartenden pH-Wert übereinstimmt. Es müssen daher komplexere Zusammenhänge vorliegen. Eine quantitative Aussage über die Konzentration an deprotoniertem Ligand ist nicht möglich, da der Ansatz nicht entsprechend der Zusammensetzung im Komplex gewählt wurde. Im Interesse der hier getätigten Untersuchungen stand die Überprüfung der von Sawyer [29] aufgestellten Hypothese einer Ligandoxidation, auf die in der anschließenden Diskussion (Kapitel 3) näher eingegangen wird.

Festzuhalten sind folgende Ergebnisse: Merkbliche pH-Wert-Änderungen zeigen sich bei Verwendung von D-Gluconsäure- δ -lacton ($\bar{\Delta}$ pH = 0,7) und geringfügige Änderungen bei Verwendung von α -Cyclodextrin ($\bar{\Delta}$ pH = 0,1). Bemerkenswerterweise ergeben sich große pH-Wert-Änderungen (Änderungen um eine pH-Einheit) mit D-Gluconsäure- δ -lacton-Lösungen bei kleinen Mn- (0,02 M) und kleinen D-Gluconsäure-Konzentrationen (0,07 M), während höhere Mn- und höhere D-Gluconsäure-Konzentrationen kleinere pH-Wert-Änderungen mit sich bringen. Ein anderes Bild zeigt sich bei den Polyolen Xylitol und Dulcitol: Die pH-Wert-Änderungen verlaufen ähnlich ($\bar{\Delta}$ pH = 0,2 bzw. $\bar{\Delta}$ pH = 0,3). Bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 M ändert sich der pH-Wert fast um eine halbe Einheit, der Sauerstoffverbrauch liegt im Falle des Xylitols fast viermal höher, im Falle des Dulcitol sogar fünfmal höher als berechnet, und es macht sich eine deutlich höhere Reaktionszeit bemerkbar.

Basierend auf den Untersuchungen von Geißelmann [30] mit α -Cyclodextrinen bei hohen Überschüssen an Base ist in einer separaten Meßreihe der Einfluß der verwendeten Base auf die Sauerstoffabsorption untersucht worden, die in Tabelle 2.16 zusammengefaßt sind. Die Lösungen, die Geißelmann bei einem Ansatz von Base : Mangan(II) : Ligand von 42:1:1,05 bzw. 31,6:1:1,05 erhalten hat, sind farblos bzw. blau gefärbt und typisch für Mn(II)- bzw. Mn(III)-Cyclodextrin-Lösungen. Ein Ansatz von 42:1:3 nach Geißelmann [30] bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 M entspricht einer Lithiumhydroxid-Konzentration von 2,52 M und resultiert in einem leicht ansteigenden pH-Wert. Bei den hier vorliegenden roten Mangan(IV)-Cyclodextrin-Lösungen dagegen, die bei einem Ansatz von Base : Mangan(II) : Ligand von 10:1:3 erhalten werden, sinkt der pH-Wert bei Verwendung von Lithiumhydroxid. Die Ergebnisse (Tabelle 2.16) bestätigen also den Einfluß der Basenkonzentration auf den Sauerstoffverbrauch (siehe auch Kapitel 3). Eine signifikante Änderung in der Sauerstoffabsorption zeigt sich bei Verwendung von Calciumhydroxid als Base: Der Sauerstoffverbrauch erreicht nahezu den berechneten Wert und geht mit einem ansteigenden pH-Wert einher. (Ca(OH)₂ ist in die laufenden Meßreihen nicht aufgenommen worden, da mit dieser Base keine UV/VIS-Spektren aufgrund starker Niederschlagsbildung aufgezeichnet werden können.)

Tabelle 2.16: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C mit 12 mmol Mn(II) (0,06 M) und 36 mmol (0,18 M) α -Cyclodextrin bei Variation der Basenkonzentration im Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand sowie Variation der Base.

Base	Ansatz	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]
LiOH	42:1:3 ^a	13,07	13,09	134,4	68,9
LiOH	10:1:3	13,08	13,07	134,4	111,4
Ca(OH) ₂	10:1:3	12,38	12,43	134,4	132,5

^a Untersuchungen von Geißelmann [30] mit α -Cyclodextrinen

Abb. 2.47 zeigt einen typischen Kurvenverlauf der Sauerstoffabsorption am Beispiel des Xylitols. Zu Beginn der Sauerstoffbeprobung tritt die Reaktion unmittelbar in Gang und läuft sehr zügig weiter. Nach einer bestimmten (konzentrationsabhängigen) Reaktionszeit kommt die Oxidation nahezu zum Erliegen, die Kurve geht in eine Sättigungsgerade über. Über einen relativ langen Zeitraum von ca. 11 Stunden sind hier nur minimale Änderungen in der Sauerstoffabsorption ($< 0,2$ ml) festzustellen.

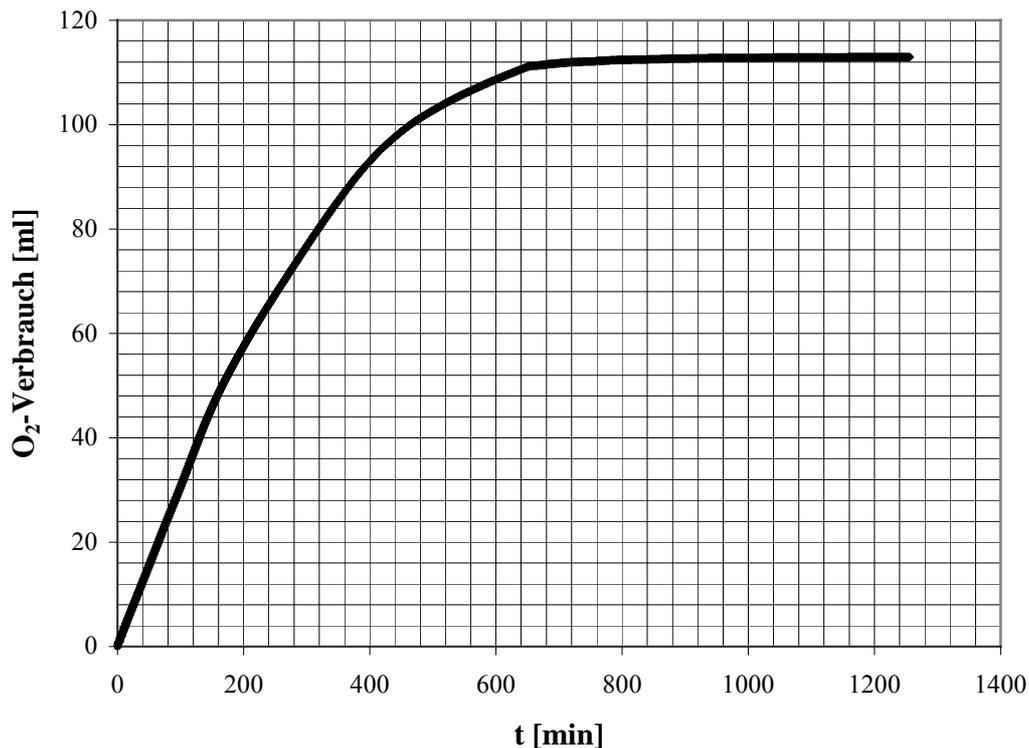


Abb. 2.47: Messung der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,072 bar am Beispiel des Xylitols. Verwendete Konzentrationen: Mn(II) 0,04 M, Xylitol 0,14 M, NaOH 0,4 M.

Messungen bei 5 °C

In Tabelle 2.17a–2.17c sind die Ergebnisse der Messungen bei 5 °C zusammengefaßt. Der Übersicht wegen wird die Tabelle ebenfalls nach den verwendeten Polyolen unterteilt. α -Cyclodextrin wurde nicht in die Meßreihe mitaufgenommen.

Die sukzessive Erhöhung der Mangan(II)-Konzentration resultiert ebenfalls in einem stetigen Anwachsen des Sauerstoffverbrauchs, welcher über dem theoretischen Wert liegt. Dies steht im Einklang mit der Meßreihe bei 20 °C. Mit D-Gluconsäure- δ -lacton- und Dulcitol-Lösungen liegt der Sauerstoffverbrauch bis zu einer Mangan(II)-Konzentration von 0,04 M stets über dem bei 20 °C gemessenen Verbrauch. Überraschenderweise zeigt ein Vergleich der beiden Meßreihen bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 M eine geringere Absorption bei 5 °C an. Hierbei ergeben sich mit Dulcitol die stärksten Abweichungen: Der Verbrauch bei 5 °C ist fast nahezu halbiert! Mit Xylitol wird diese Abweichung bereits ab einer Mangan(II)-Konzentration von 0,04 M festgestellt. Der Temperatureinfluß äußert sich

demnach in einer leicht überhöhten Sauerstoffabsorption, die schon bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,02 M erreicht wird und mit der besseren Löslichkeit des Sauerstoffs bei abnehmender Temperatur zusammenhängt [65].

Bezüglich der pH-Werte, die vor und nach der Oxidation gemessen wurden, kann festgehalten werden, daß der pH-Wert stets sinkt. Erneut zeigen D-Gluconsäure-Lösungen die größten pH-Wert-Änderungen, jedoch sinkt der pH-Wert nur um durchschnittlich 0,3 Einheiten im Vergleich zu 0,7 Einheiten bei einer Meßtemperatur von 20 °C. Auch bei den Dulcitol-Lösungen sinkt der pH-Wert weniger stark, nämlich nur um 0,1 Einheiten statt um 0,3 Einheiten. Xylitol-Lösungen dagegen zeigen ähnliche pH-Wert-Änderungen im Vergleich zur Meßreihe bei 20 °C.

Tabelle 2.17a: Messung der Sauerstoffabsorption bei 5 °C mit Mangan(II)-nitrat, Xylitol und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II) : Ligand = 10 : 1 : 3,5 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	13,63	13,55	44,8	48,3	21,4
6	0,03	13,75	13,69	67,2	66,8	20,5
8	0,04	13,84	13,71	89,6	102,8	25,6
12	0,06	13,86	13,77	134,4	175,6	74,9 ^a

^a Die Reaktion wurde aufgrund technischer Schwierigkeiten frühzeitig unterbrochen.

Tabelle 2.17b: Messung der Sauerstoffabsorption bei 5 °C mit Mangan(II)-nitrat, Dulcitol und Kaliumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II): Ligand = 10 : 1 : 3,5 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	13,65	13,56	44,8	49,4	17,2
6	0,03	13,80	13,74	67,2	69,3	21,1
8	0,04	13,88	13,80	89,6	110,7	23,1
12	0,06	13,94	13,78	134,4	385,5	165,0

Tabelle 2.17c: Messung der Sauerstoffabsorption bei 5 °C mit Mangan(II)-nitrat, D-Gluconsäure- δ -lacton und Natriumhydroxid, Ansatz Base : Mangan(II): Ligand = 10 : 1 : 3,5 (c = Konzentration, Ox. = Oxidation, Reaktionsdauer = Gesamtreaktionszeit).

Mn(II) [mmol]	c(Mn(II)) [mol/l]	pH _{vor Ox.}	pH _{nach Ox.}	theoretischer Verbrauch [ml]	ermittelter Verbrauch [ml]	Reaktions- dauer [h]
4	0,02	13,50	13,18	44,8	62,4	21,6
6	0,03	13,56	13,40	67,2	93,3	23,4
8	0,04	13,65	13,41	89,6	128,7	45,6
12	0,06	13,67	13,34	134,4	264,7	118,0

2.8.2 UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Sauerstoffabsorption in Lösung

2.8.2.1 Theoretische Grundlagen zur UV/VIS-Spektroskopie von Mn(III)

Um eine Zuordnung der Banden und damit eine Interpretation der Absorptionsspektren zu ermöglichen, muß zunächst auf die UV/VIS-Spektroskopie von Mangan(III) eingegangen werden. Mangan(III) besitzt bei Sauerstoffkoordination eine d^4 -*high-spin*-Konfiguration. Bei der häufig auftretenden oktaedrischen Koordinationssphäre kommt es zu einer unsymmetrischen Besetzung des e_g^* -Niveaus. Die damit gekoppelte starke Jahn-Teller-Verzerrung äußert sich meist in einer tetragonalen Streckung des Koordinationsoktaeders. Die Symmetrie wird von O_h nach D_{4h} erniedrigt. Im Falle der π -basischen Sauerstoff-Donoren ergibt sich die aufsteigende Termabfolge e_g , b_{2g} , a_{1g} , b_{1g} [66]. Im Sinne des d^5 -Lochformalismus kann eine d^4 -*high-spin*-Konfiguration als Einelektronen-System behandelt werden, so daß die Zuordnung der Banden erleichtert wird. Das bedeutet: Bei spinerlaubten Übergängen spielen die interelektronischen Abstoßungseffekte keine Rolle und die spektroskopischen Übergänge entsprechen der umgekehrten Reihenfolge der Orbital-Terme. Falls das Koordinationsoktaeder durch die Sauerstoff-Atome nicht zu stark verzerrt ist, lassen sich im Spektrum drei Übergänge erkennen: Eine langwellige Bande bei 625–1000 nm (10000 – 16000 cm^{-1}) und eine Doppelbande bei 500 nm (20000 cm^{-1}) [29, 66, 67, 68]. Davis et al. [69] konnten zeigen, daß es sich bei der langwelligen Bande um den ${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ -Übergang handelt. Die Lage dieses Übergangs ist unmittelbar mit der Aufspaltung des e_g^* -Niveaus gekoppelt und stellt damit ein Maß für den Grad der tetragonalen Verzerrung dar. Die beiden kurzwelligen Banden entsprechen den Übergängen ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ und ${}^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$, in deren Abstand sich die Aufspaltung des t_{2g} -Niveaus äußert. Geißelmann [30] hat in seiner Arbeit verschiedene Mangan(III)-Polyol-Lösungen untersucht. Die Absorptionsmaxima der Doppelbande erscheinen, abhängig vom Liganden, bei ca. 413–455 nm sowie bei ca. 480–520 nm. Eine Zuordnung der Mangan(IV)-Banden erfolgt gemäß Kapitel 2.7.

2.8.2.2 UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Sauerstoffbeprobung alkalischer Mangan(II)-Polyol-Lösungen

Die in Kapitel 2.8.1 erläuterten Beobachtungen stehen im Einklang mit den UV/VIS-spektroskopischen Ergebnissen, die während der Beprobung mit Sauerstoff bei 20 °C im Abstand von fünf Minuten aufgenommen wurden. Abb. 2.48–Abb. 2.50 zeigen repräsentative Absorptionsspektren mit den Polyolen Xylitol, D-Gluconsäure- δ -lacton und α -Cyclodextrin. Das erste Spektrum zeigt die Lösung vor der Oxidation mit Sauerstoff. Es liegt meist eine farblose, manchmal weiße (aufgrund der Bildung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$) bis gelbe (Zersetzung des Polyols; vor allem bei Zuckersäuren und Cyclodextrinen zu beobachten) Suspension bzw. Lösung vor, die keine Absorption im Bereich von 400–600 nm aufweist.

Allen Messungen gemeinsam ist die zu Beginn der Beprobung mit Sauerstoff unmittelbar einsetzende Oxidation der alkalischen Mangan(II)-Polyol-Lösungen. Die Reaktion schreitet sehr rasch fort und äußert sich in signifikanten Änderungen in den Absorptionsspektren. Diese Änderungen gehen mit einer Rotverschiebung (bathochromer Effekt) und einer rapiden Intensitätszunahme einher. Die Rotverschiebung zeigt zugleich auch die Komplexierung des Mangans an. Im weiteren Verlauf, d. h. nachdem schon ein Großteil des eingesetzten Mangan(II) aufoxidiert ist, wird der Abstand der einzelnen Spektren immer enger, während die Intensität weiter zunimmt. Diese sequentielle Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) zu Mangan(IV) kann auch mit bloßem Auge sehr gut mitverfolgt werden. Vor Beginn der Oxidation liegen meist Suspensionen (Bildung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$) vor, erkennbar an den Absorptions-

spektren (Untergrundrauschen). Im Laufe der Beprobung mit Sauerstoff stellt sich innerhalb von ca. 10 Minuten schon eine merkliche Verfärbung ein, die meist rotbraun erscheint und Mangan(III) zuzuordnen ist, verbunden mit einer Aufklärung (Übergang von einer Suspension zu einer Lösung). Nach beendeter Reaktion (letztes Spektrum) sind alle Lösungen (bei α -Cyclodextrin nach Zentrifugation) intensiv rot gefärbt und zeigen Mangan(IV) an. Diese Beobachtungen korrelieren mit der im Spektrum anwachsenden Absorption im Bereich zwischen 400–600 nm. Es werden nachfolgend die jeweiligen Absorptionsspektren dargestellt und erläutert.

Abb. 2.48 zeigt den Verlauf der Absorptionsspektren, die mit einer natronalkalischen D-Gluconsäure-Lösung erhalten wurden. Die Oxidation setzt sofort ein und schreitet sehr rasch voran. Nach ca. 20 Min. ist eine Doppelbande zu sehen, deren Maxima bei ca. 450 nm bzw. 520 nm liegen, und, wie in Kapitel 2.8.2.1 erläutert wurde, Mangan(III) zuzuordnen ist. Mit dem Anwachsen der Bande bei 460 nm wird das bei 380 nm beobachtete Minimum zu höheren Absorptionswerten hin verschoben. Bei weiterer Sauerstoffbeprobung erkennt man ein stetiges Anwachsen und eine Rotverschiebung nach 520 nm. Die Doppelbande ist verschwunden, es ist nur noch die von Mangan(IV) stammende charakteristische Schulter bei ca. 520 nm zu sehen, die bereits in Kapitel 2.7 erläutert wurde. Des weiteren ist bei ca. 600 nm ein isosbestischer Punkt zu sehen, der das Vorliegen mindestens zweier Spezies im Gleichgewicht anzeigt. Die Definition des isosbestischen Punktes besagt, daß bei einer Wellenlänge λ_i zwei verschiedene molekulare Spezies denselben Extinktionskoeffizienten ε_i haben [70]. Um welche Spezies es sich dabei handelt, kann auf der Grundlage der UV/VIS-Spektroskopie nicht beurteilt werden.

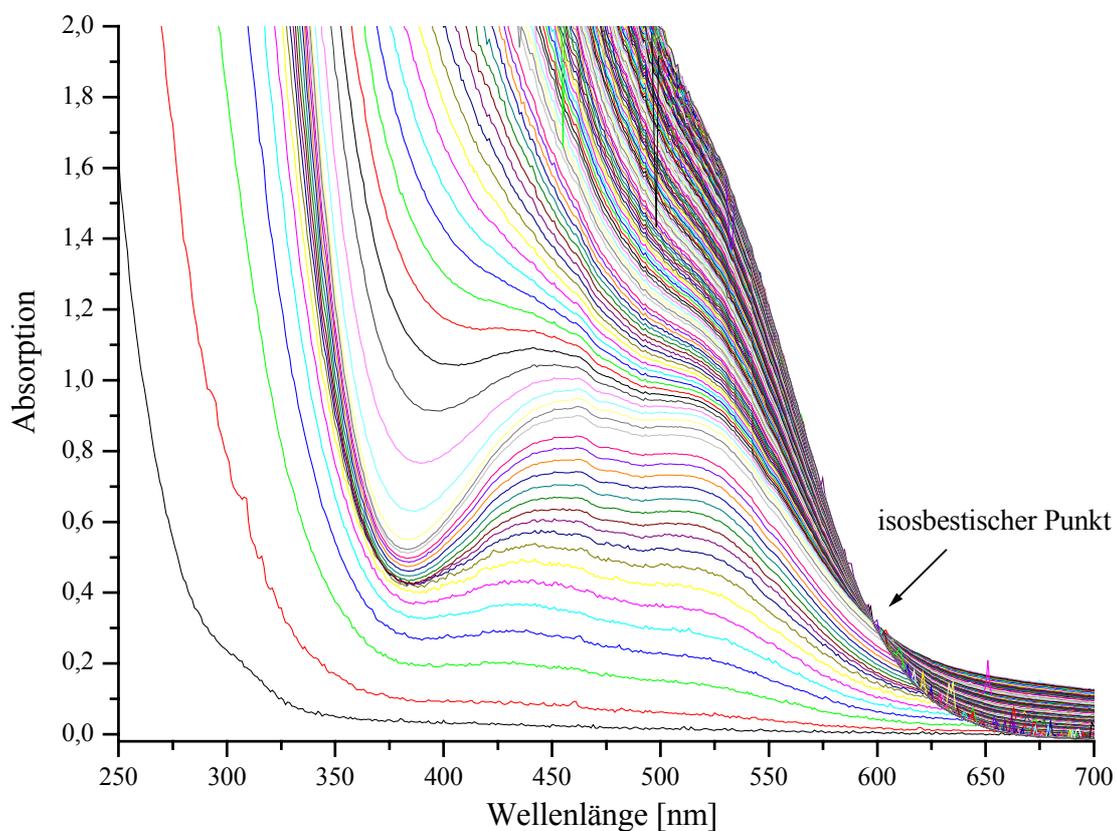


Abb. 2.48: Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,068 bar O₂ von 12 mmol (0,06 M) Mn(II), 42 mmol (0,21 M) D-Gluconsäure und 120 mmol (0,6 M) NaOH. Aufnahme der Spektren im Abstand von 5 Minuten.

Abb. 2.49 stellt den Verlauf der Absorptionsspektren dar, die mit einer natronalkalischen Xylitol-Lösung erhalten wurden. Vor Beginn der Oxidation liegt eine Suspension vor, erkennbar an den unscharfen Absorptionsspektren. Die Oxidation setzt ebenfalls sofort ein und schreitet sehr rasch voran. Nach ca. 20 Min. ist eine Doppelbande zu sehen, deren Maxima bei ca. 450 nm und 490 nm liegen, und Mangan(III) zuzuordnen ist. Bei weiterer Sauerstoffbeprobung erfolgt ein weiteres Anwachsen und eine Rotverschiebung nach 520 nm. Zum Schluß liegt erneut die von Mangan(IV) stammende charakteristische Schulter bei ca. 520 nm vor. Die Intensitätsabnahme im kurzwelligen Bereich geht mit einer gleichzeitigen Intensitätszunahme im längerwelligen Bereich einher. Mit Dulcitol erhält man ein analoges Absorptionsspektrum.

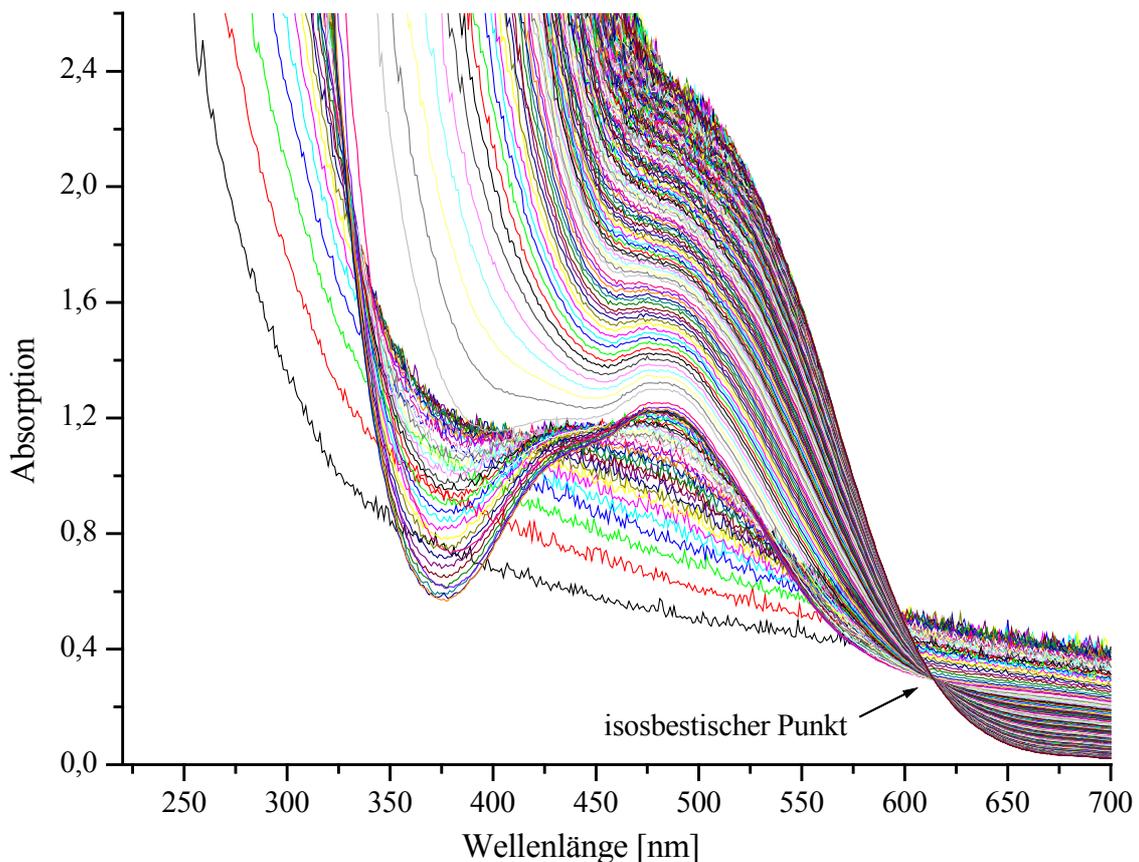


Abb. 2.49: Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,065 bar O₂ von 12 mmol (0,06 M) Mn(II), 42 mmol (0,21 M) Xylitol und 120 mmol (0,6 M) NaOH. Aufnahme der Spektren im Abstand von 5 Minuten.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich bei den α -Cyclodextrin-Absorptionsspektren, die größtenteils den in Abb. 2.48 dargestellten gleichen. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, daß kein isosbestischer Punkt vorhanden und keine Doppelbande zu erkennen ist. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 475 nm. Gegen Ende der Reaktion erfolgt eine sehr starke Rotverschiebung (siehe Abb. 2.50), die Signale zeigen eine starke Intensitätszunahme sowie ein starkes Untergrundrauschen. Dieses Phänomen konnte bei allen mit α -Cyclodextrin durchgeführten Messungen beobachtet werden: In der Lösung war eine gewisse Menge Nie-

derschlag (MnO_2 oder andere Manganoxide) vorhanden, welche das Aufzeichnen eines sauberen Absorptionsspektrums nicht mehr ermöglicht. Untersuchungen von Nagy et al. [25] mit Saccharose verlaufen ähnlich und zeigen ein Absorptionsmaximum bei 490 nm.

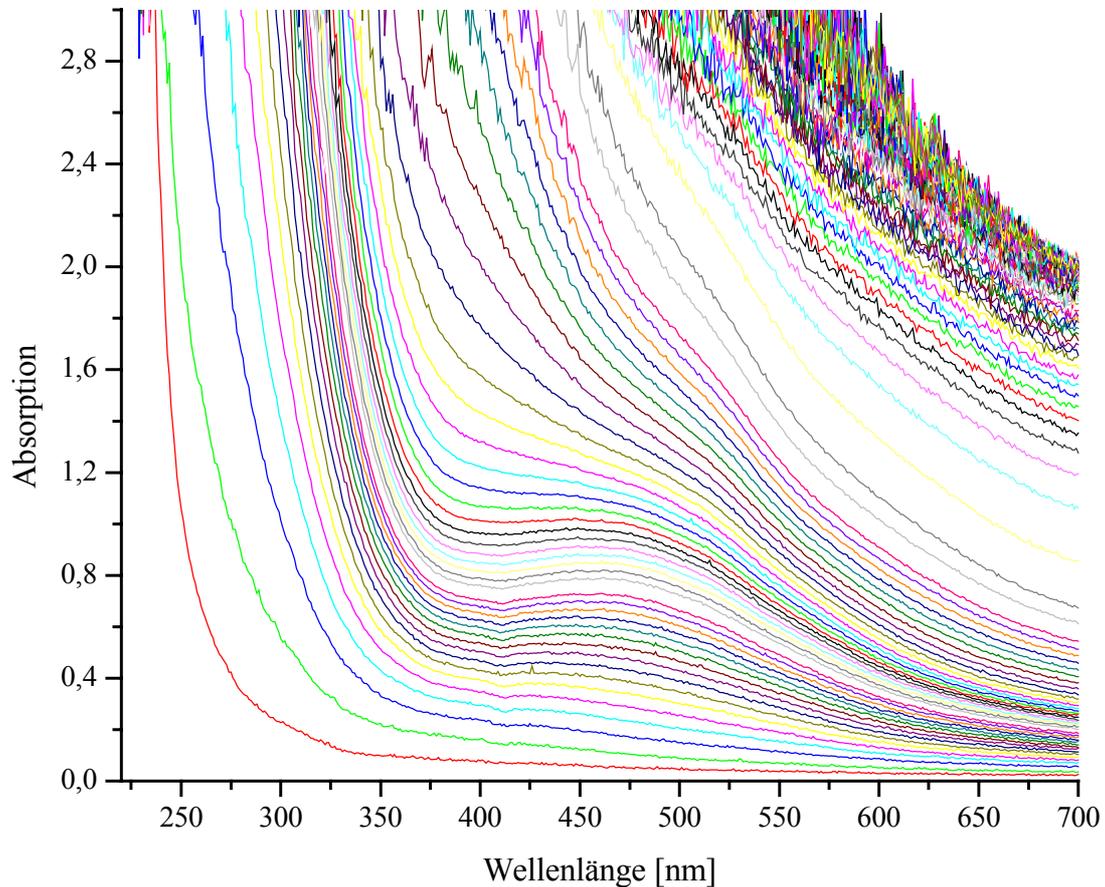


Abb. 2.50: Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffabsorption bei 20 °C und 1,079 bar O_2 von 8 mmol (0,04 M) Mn(II) , 24 mmol (0,12 M) α -Cyclodextrin und 80 mmol (0,4 M) LiOH . Aufnahme der Spektren im Abstand von 5 Minuten.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren Abb.2.48–Abb.2.50 zeigt, daß die Oxidation mit Sauerstoff nach Erreichen von Mangan(IV) bei ca. 520 nm nicht zum Stehen kommt, sondern weiter voranschreitet. Diese Beobachtungen stehen mit dem in Kapitel 2.8.1 erläuterten überhöhten Sauerstoffverbrauch in Zusammenhang. Diesem Gesichtspunkt wird im nächsten Abschnitt Rechnung getragen.

2.8.3 Korrelation des Sauerstoffverbrauchs mit den UV/VIS-Absorptionsspektren

Für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) ist gemäß der auf S. 67 aufgeführten Reaktionsgleichung (1) ein halbes Äquivalent Sauerstoff erforderlich. Der in Tabelle 2.15a–2.15d, Kapitel 2.8.1, angegebene, theoretisch zu erwartende Sauerstoffverbrauch basiert auf dieser Grundlage und wird mit den in der folgenden Tabelle 2.18a–2.18d experimentell ermittelten Werten für den Sauerstoffverbrauch verglichen und diskutiert. Die Tabelle 2.18a–2.18d ist der Übersicht wegen nach den verwendeten Polyolen unterteilt.

Für die Korrelation des Sauerstoffverbrauchs mit der Rotverschiebung im UV/VIS-Spektrum wurde ein Programm geschrieben, welches die mit der absorbierten Sauerstoffmenge einhergehende Rotverschiebung der Absorptionsspektren bei einem bestimmten Absorptionswert verknüpft. Als herauszulesender Absorptionswert wurde derjenige gewählt, welcher für die von Mangan(IV) stammende Schulter bei ca. 520 nm ein Maximum aufweist. Aus der grafischen Auftragung der Wellenlänge gegen den experimentell ermittelten Sauerstoffverbrauch und Auswertung mittels Extrapolation können die Werte für die sukzessive Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) zu Mangan(IV) ermittelt werden. Abb. 2.51 zeigt ein Beispiel für diese Vorgehensweise.

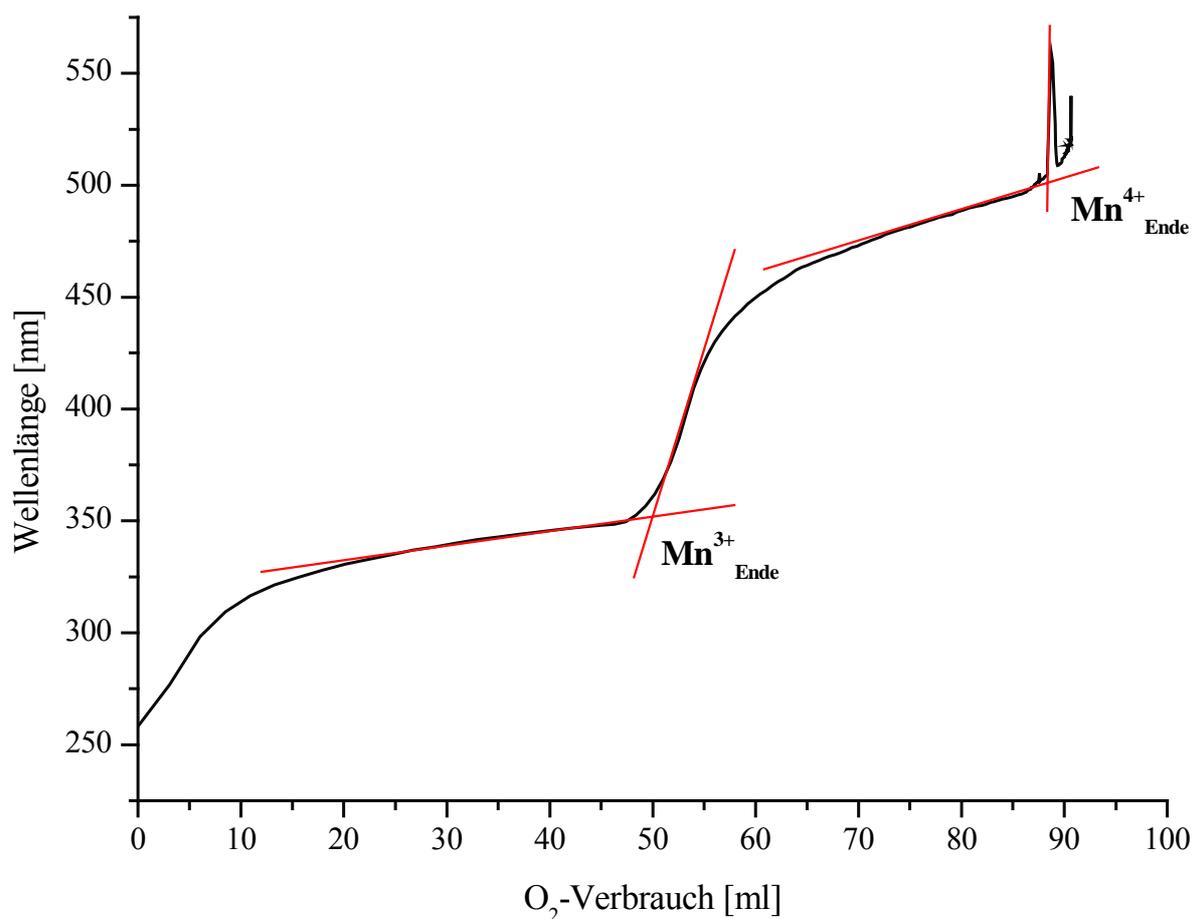


Abb. 2.51: Auftragung der Wellenlänge gegen den Sauerstoffverbrauch und Auswertung mittels Extrapolation am Beispiel von 8 mmol (0,04 M) Mn(II), 28 mmol (0,14 M) D-Gluconsäure und 80 mmol (0,4 M) NaOH beim Absorptionswert 1.

Tabelle 2.18a: Auswertung der mit Xylitol beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20 °C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Mn(II) [mmol]	O ₂ -Verbrauch, gesamt [ml]	Oxidation Mn(II)→Mn(III) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]	Oxidation Mn(III)→Mn(IV) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]
4	41,6	16,6	339,0	24,7	475,7
6	75,4	28,8	338,4	32,3	551,7
8	113,0	41,8	333,2	46,9	516,5
12	513,3	32,2	326,3	132,8	505,0

Tabelle 2.18b: Auswertung der mit Dulcitol beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20 °C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Mn(II) [mmol]	O ₂ -Verbrauch, gesamt [ml]	Oxidation Mn(II)→Mn(III) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]	Oxidation Mn(III)→Mn(IV) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]
4	44,2	20,9	351,8	17,6	465,7
6	71,3	24,3	336,7	41,5	533,4
8	106,2	36,7	329,2	58,7	522,7
12	641,4	–*	–*	–*	–*

* Datensatz beschädigt.

Tabelle 2.18c: Auswertung der mit D-Gluconsäure beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20 °C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Mn(II) [mmol]	O ₂ -Verbrauch, gesamt [ml]	Oxidation Mn(II)→Mn(III) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]	Oxidation Mn(III)→Mn(IV) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]
4	42,5	18,8	329,3	21,8	441,2
6	72,4	34,3	356,3	38,0	521,9
8	90,7	50,1	351,9	38,2	500,8
12	253,8	85,8	348,4	116,9	535,9

Tabelle 2.18d: Auswertung der mit α-Cyclodextrin beobachteten Sauerstoffabsorption bei 20 °C und der damit einhergehenden Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Mn(II) [mmol]	O ₂ -Verbrauch, gesamt [ml]	Oxidation Mn(II)→Mn(III) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]	Oxidation Mn(III)→Mn(IV) _{Ende} Verbrauch [ml]	λ [nm]
4	35,3	15,8	355,5	6,7	553,6
6	50,7	28,0	360,2	7,5	534,0
8	69,1	36,1	362,7	12,1	573,3
12	111,4	–*	–*	–*	–*

* Aufnahme von Spektren nicht möglich, da sehr viel Niederschlag (MnO₂?) gebildet wurde.

Die Auftragung der Wellenlänge gegen den experimentell ermittelten Sauerstoffverbrauch resultiert in einer S-Kurve, aus der die Endpunkte der Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) und von Mangan(III) zu Mangan(IV) entnommen werden können (siehe Abb. 2.51).

In Bezug auf die Rotverschiebung der Absorptionsspektren bei Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) zeigt sich eine Abhängigkeit vom verwendeten Polyol und der Mangan(II)-Konzentration (Ansatz Base : Mangan(II) : Polyol = 10 : 1 : 3,5 bzw. 10 : 1 : 3 im Falle von α -Cyclodextrin). Der experimentell ermittelte Sauerstoffbedarf für die jeweiligen Ein-Elektronen-Schritte weicht vom theoretisch zu erwartenden Verbrauch ab, wie im folgenden noch näher erläutert wird. Ursachen hierfür sind auch im apparativen Aufbau zu suchen.

Bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,02 M (4 mmol Mn(II)), Tabelle 2.18a–2.18d, zeigen die vier ausgewählten Mangan(II)-Polyol-Lösungen einen unterschiedlichen Sauerstoffverbrauch. Der theoretische zu erwartende Gesamtsauerstoffbedarf von 44,8 ml bzw. 2 mmol Sauerstoff oder, bezogen auf die jeweiligen Ein-Elektronen-Schritte (Mn(II) zu Mn(III) und Mn(III) zu Mn(IV)), ein Verbrauch von je 22,4 ml bzw. 1 mmol Sauerstoff, wird nicht erreicht. Messungen mit Xylitol- und D-Gluconsäure-Lösungen zeigen einen geringeren Verbrauch für den ersten Oxidationsschritt und einen höheren Verbrauch für den zweiten Oxidationsschritt. Die Abweichungen vom theoretischen Wert heben sich für Xylitol-Lösungen im Mittel auf, dagegen erreichen D-Gluconsäure-Lösungen für die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) nahezu den theoretischen Wert von 22,4 ml. Messungen mit Dulcitol- und α -Cyclodextrin-Lösungen weisen für beide Ein-Elektronen-Schritte einen geringeren Verbrauch auf, wobei die Überführung von Mangan(II) zu Mangan(III) jeweils mehr Sauerstoff benötigt. Deutliche Abweichungen sind bei den α -Cyclodextrin-Lösungen festzustellen, die für die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) weniger als ein Drittel des zu erwartenden Verbrauchs zeigen. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, daß ein Niederschlag ausgefallen ist, höchstwahrscheinlich Braunstein, der einerseits die Aufnahme von UV/VIS-Spektren erschwert und andererseits Einfluß auf die Reaktion nimmt. Eine zu Abb. 2.51 analoge Auswertung zeigt einen rasanten Anstieg der Kurve jenseits des Endpunktes der Oxidation zu Mangan(IV). Dies ist eine Erklärung für das Fehlen eines isosbestischen Punktes und die sehr starke Rotverschiebung der Absorptionsspektren in Abb. 2.50.

Geht man über zu der bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,03 M (6 mmol Mn(II)), Tabelle 2.18a–2.18d, durchgeführten Meßreihe, so sollte der theoretisch zu erwartende Sauerstoffbedarf für die beiden Ein-Elektronen-Prozesse je 33,6 ml bzw. 1,5 mmol Sauerstoff betragen. Natronalkalische Xylitol-Lösungen und D-Gluconsäure-Lösungen zeigen erneut einen geringeren Verbrauch für den ersten Oxidationsschritt und einen höheren Verbrauch für den zweiten Elektronentransfer. Die D-Gluconsäure-Lösungen erreichen nun für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) nahezu den theoretischen Wert von 33,6 ml. Hingegen verhält es sich bei Xylitol-Lösungen umgekehrt: Hier erfolgt die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) nahezu stöchiometrisch. Die kaliumalkalischen Dulcitol-Lösungen absorbieren weniger Sauerstoff für den Oxidationsschritt Mangan(II) zu Mangan(III), während für die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) deutlich (17,2 ml) mehr Sauerstoff benötigt wird. Die lithiumalkalischen α -Cyclodextrin-Lösungen verbrauchen für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) deutlich mehr Sauerstoff als bei der Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV). Für die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) weicht der Verbrauch um mehr als ein Viertel vom zu erwartenden Bedarf ab. Auch in dieser Messung ist ein Niederschlag ausgefallen (siehe oben).

Bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,04 M (8 mmol Mn(II)), Tabelle 2.18a–2.18d, sollte sich jeweils eine Verdoppelung des Sauerstoffverbrauchs in Bezug auf die Mangan(II)-Konzentration von 0,02 M (4 mmol Mn(II)) bemerkbar machen. Der theoretisch zu erwartende Sauerstoffbedarf für den jeweiligen Ein-Elektronen-Transfer sollte demnach 44,8 ml bzw. 2 mmol Sauerstoff erreichen. Dulcitol-Lösungen absorbieren wiederum weniger (8 ml) Sauerstoff für den Oxidationsschritt Mangan(II) zu Mangan(III), während für die Oxidation von

Mangan(III) zu Mangan(IV) fast 14 ml mehr Sauerstoff benötigt wird. D-Gluconsäure-Lösungen absorbieren mehr als 5 ml mehr Sauerstoff im ersten Oxidationsschritt, wobei der Sauerstoffbedarf für den zweiten Oxidationsschritt mit fast 7 ml unter dem theoretischen Wert liegt. Die lithiumalkalischen α -Cyclodextrin-Lösungen verbrauchen für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(III) deutlich (24 ml) mehr Sauerstoff als bei der Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV). Für die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) weicht der Verbrauch um ca. ein Viertel vom zu erwartenden Bedarf ab. Auch in dieser Messung ist ein Niederschlag ausgefallen (s.o.). Die α -Cyclodextrin-Lösungen sind nach Abtrennung des Niederschlags rot gefärbt. Die natronalkalischen Xylitol-Lösungen verbrauchen im ersten Oxidationsschritt weniger Sauerstoff als im zweiten, die Abweichungen heben sich im Mittel mehr oder weniger auf.

Aufgrund technischer Schwierigkeiten liegen keine Spektren für α -Cyclodextrin- und Dulcitol-Lösungen vor. Deshalb kann nur für die Xylitol- und D-Gluconsäure-Lösungen eine Aussage getroffen werden. Der theoretisch zu erwartende Sauerstoffverbrauch bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 M (12 mmol Mn(II)), Tabelle 2.18a–2.18d, beträgt 67,2 ml bzw. 3 mmol Sauerstoff pro Ein-Elektronen-Transfer. Sowohl D-Gluconsäure- als auch Xylitol-Lösungen zeigen einen deutlich überhöhten Sauerstoffverbrauch im zweiten Oxidationsschritt. Die Abweichungen vom theoretischen Wert betragen im Falle der D-Gluconsäure-Lösungen 49,7 ml, im Falle der Xylitol-Lösungen 65,6 ml! Dagegen verbrauchen Xylitol-Lösungen im ersten Oxidationsschritt nur die Hälfte des theoretisch zu erwartenden Sauerstoffbedarfs (Abweichung 35 ml), während D-Gluconsäure-Lösungen 18,6 ml mehr Sauerstoff verbrauchen.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Alle vier Polyol-Lösungen zeigen bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,02 M (4 mmol Mn(II)) einen geringeren Sauerstoffbedarf als erwartet. Erhöht man die Mangan(II)-Konzentration auf 0,03 M (6 mmol Mn(II)), so stellt man bei Xylitol- und α -Cyclodextrin-Lösungen ebenfalls einen geringeren Sauerstoffverbrauch fest, während D-Gluconsäure-Lösungen den theoretisch zu erwartenden Sauerstoffverbrauch überschreiten. Dulcitol-Lösungen hingegen erreichen nahezu den theoretisch zu erwartenden Sauerstoffbedarf. Bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,04 M (8 mmol Mn(II)) zeigen Xylitol- und D-Gluconsäure-Lösungen nahezu den theoretisch zu erwartenden Sauerstoffverbrauch. Dulcitol- und α -Cyclodextrin-Lösungen verhalten sich anders: Im ersten Fall wird der Sauerstoffbedarf überschritten, im zweiten Fall deutlich unterschritten. Erhöht man die Mangan(II)-Konzentration schließlich auf 0,06 M (12 mmol Mn(II)), so stellt man bei Xylitol- und D-Gluconsäure-Lösungen fest, daß der theoretisch zu erwartende Sauerstoffverbrauch deutlich überschritten wird (Abweichungen: 30,6 ml bzw. 68,3 ml). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.19 zusammengefaßt. Es ist lediglich der Sauerstoffverbrauch für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) berücksichtigt, der nach dem beschriebenen Verfahren (s.o.) ermittelt wurde. Ein Vergleich mit Tabelle 2.18a–2.18d zeigt, daß ein Teil des verbrauchten Gesamtsauerstoffbedarfs demnach nicht für die Mangan-Oxidation genutzt wird. Eine Diskussion hierzu findet sich in Kapitel 3.

Tabelle 2.19: Vergleich des theoretisch zu erwartenden mit dem experimentell ermittelten Gesamtsauerstoffbedarf für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) bei 20 °C.

Mn(II) [mmol]	theoretischer Sauerstoff- Gesamtverbrauch [ml]	Xylitol O ₂ [ml]	D-Gluconsäure O ₂ [ml]	Dulcitol O ₂ [ml]	α -Cyclodextrin O ₂ [ml]
4	44,8	41,3	40,6	38,5	22,5
6	67,2	61,1	72,3	65,8	35,5
8	89,6	88,7	88,3	95,4	48,2
12	134,4	165,0	202,7	-	-

2.8.4 Untersuchungen mit Wasserstoffperoxid

Es ist aus Literaturdaten [11d, 29] bekannt, daß eine stöchiometrische Oxidation auch mit Wasserstoffperoxid möglich ist. Die Untersuchungen mit molekularem Sauerstoff haben gezeigt, daß ein deutlich überhöhter Sauerstoffbedarf bei einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 M (12 mmol Mangan(II)) festgestellt wurde (siehe Kapitel 2.8.1). Die nachfolgenden Untersuchungen dienen der Klärung der Frage, ob bei Verwendung mit Wasserstoffperoxid ebenfalls ein Überschreiten des theoretischen Verbrauchs festzustellen ist.

Titration mit Wasserstoffperoxid

Zunächst wurde eine Titration mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung von D-Gluconsäure- δ -lacton als Ligand, Natriumhydroxid als Base und einer Mangan(II)-Konzentration von 0,06 mmol/l bei einem Ansatz von Base : Mangan(II) : Polyol = 10 : 1 : 3,5 durchgeführt. Zur experimentellen Vorgehensweise siehe Kapitel 5.10. Abb. 2.52 zeigt die UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Titration mit 0,545 M H_2O_2 .

Der theoretisch zu erwartende Wasserstoffperoxid-Verbrauch errechnet sich wie folgt: Unter der Annahme, daß 12 mmol Mangan(II) vollständig zu Mangan(IV) oxidiert werden (und eine 1:1-Stöchiometrie vorliegt), ergibt sich mit der verwendeten Konzentration von 0,545 M H_2O_2 ein Verbrauch von insgesamt 22 ml H_2O_2 . Für das Erreichen der Oxidationsstufe Mangan(III) ist demnach ein Verbrauch von 11 ml H_2O_2 zu erwarten. Wie ein Vergleich mit Abb. 2.52 zeigt (die Spektren wurden nacheinander nach Zugabe von je 0,1–0,2 ml H_2O_2 aufgenommen), wird nach Zugabe von 11 ml H_2O_2 tatsächlich die Oxidationsstufe Mangan(III) erreicht, allerdings liegt nach der doppelten Menge (22 ml) nicht Mangan(IV) vor, sondern nach wie vor Mangan(III). Erst bei einem Verbrauch von 29,4 ml H_2O_2 wird die Oxidationsstufe Mangan(IV) erreicht. Insgesamt wurden 42,1 ml H_2O_2 zugegeben. Damit liegt auch bei Verwendung von Wasserstoffperoxid ein erhöhter Verbrauch vor. Ein Vergleich der Absorptionsspektren, Abb. 2.48 und Abb. 2.52, zeigt die gleichen signifikanten Änderungen, die mit einer Rotverschiebung (bathochromer Effekt) und einer rapiden Intensitätszunahme in der Absorption einhergehen. Innerhalb einer halben Stunde ist eine Doppelbande zu erkennen, deren Maxima bei ca. 460 nm bzw. 520 nm liegen und Übergängen von Mangan(III) zuzuordnen sind, die in Kapitel 2.8.2 erläutert wurden. Mit dem Anwachsen der Bande bei 460 nm wird das bei 380 nm beobachtete Minimum zu höheren Absorptionswerten hin verschoben. Bei weiterer Zugabe von Wasserstoffperoxid erkennt man ein stetiges Anwachsen und eine Rotverschiebung nach 520 nm. Die Doppelbande ist verschwunden, es ist nur noch die von Mangan(IV) stammende charakteristische Schulter bei ca. 520 nm zu sehen (Kapitel 2.7). Des Weiteren liegt bei ca. 600 nm wiederum ein isosbestischer Punkt vor. Die sequentielle Oxidation läßt sich auch mit bloßem Auge verfolgen. Eine merkliche Verfärbung der Lösung tritt bereits bei Zugabe von wenigen Tropfen Wasserstoffperoxid auf.

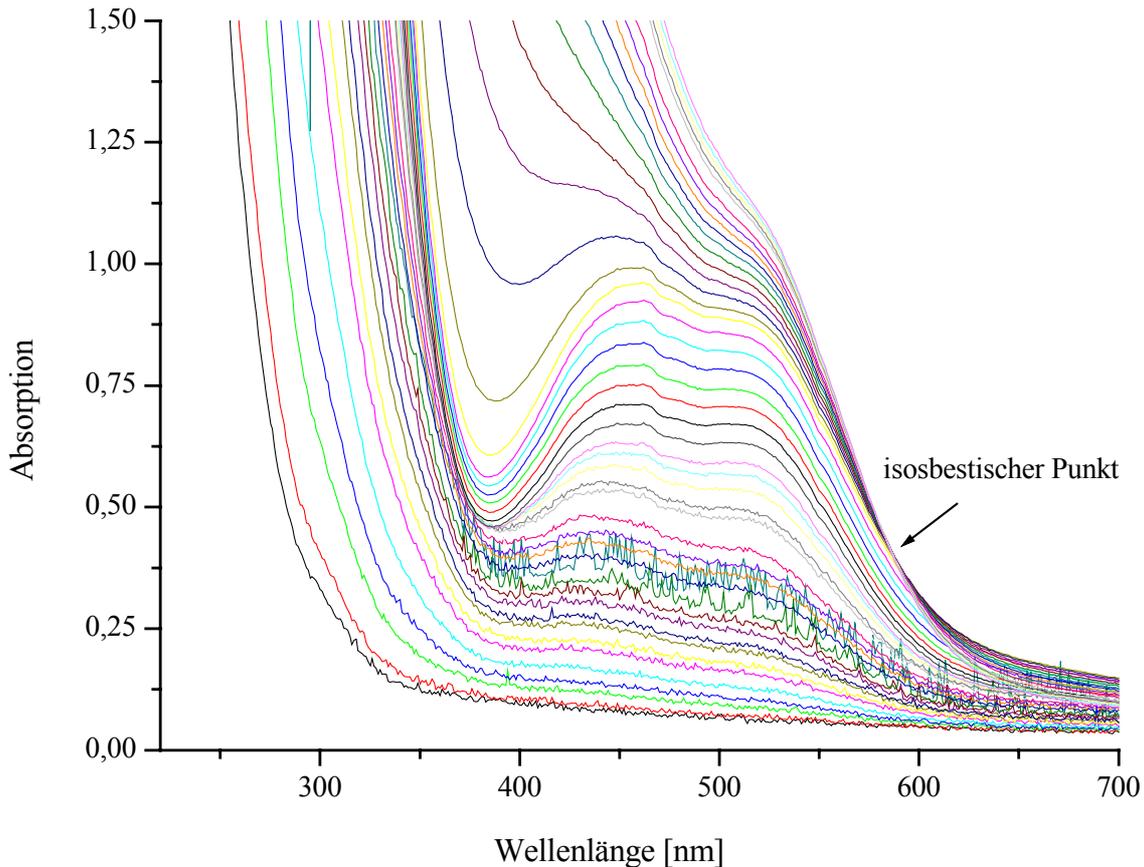


Abb. 2.52: Darstellung des Verlaufs der Wasserstoffperoxid-Absorption bei 20 °C von 12 mmol (0,06 M) Mn(II), 42 mmol (0,21 M) D-Gluconsäure- δ -lacton und 120 mmol (0,6 M) NaOH bei Titration mit 0,545 M H₂O₂. Der Übersicht wegen ist das erste Spektrum vor der Titration sowie jedes fünfte Spektrum nach Zugabe von Wasserstoffperoxid dargestellt.

Sequentielle Oxidation von Mn(II) zu Mn(III) zu Mn(IV) mit H₂O₂

In der nachfolgenden Untersuchung ist sukzessive je ein Äquivalent Wasserstoffperoxid zu einer natronalkalischen Mangan(II)-D-Gluconsäure-Lösung (0,06 M Mn(II), Ansatz 10:1:3,5) zugegeben worden. Zur experimentellen Vorgehensweise siehe Kapitel 5.10. Abb. 2.53 zeigt die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei sukzessiver Zugabe von je einem Äquivalent Wasserstoffperoxid (2,2 M H₂O₂): Wie erwartet, erzielt die Zugabe von einem Äquivalent Wasserstoffperoxid die Oxidationsstufe Mangan(III), zu erkennen an der Doppelbande, deren Maxima bei ca. 440 nm sowie ca. 515 nm liegen und den Übergängen ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ und ${}^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$ entsprechen (siehe Kapitel 2.8.2). Die Zugabe eines zweiten Äquivalents Wasserstoffperoxid bewirkt das Verschwinden der Doppelbande und ein gleichzeitiges Auftreten einer angedeuteten Schulter bei ca. 525 nm, die Mangan(IV) zuzuordnen ist. Die erkennbare Asymmetrie der Bande hängt wahrscheinlich mit Resten von Mangan(III) zusammen und zeigt an, daß zwei Äquivalente Wasserstoffperoxid noch nicht für die vollständige Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) genügen. Erst die Zugabe eines dritten Äquivalents Wasserstoffperoxid führt zu Mangan(IV) mit der charakteristischen Schulter bei ca. 525 nm, die

dem Übergang ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ entspricht (siehe Kapitel 2.7). Schließlich bewirkt das letzte Äquivalent Wasserstoffperoxid eine zusätzliche Intensitätszunahme. Des weiteren ist bei ca. 595 nm ein isosbestischer Punkt vorhanden, der das Vorliegen zweier Spezies im Verlauf der Reaktion indiziert. Nach Zugabe je eines Äquivalents (je 2,73 ml) Wasserstoffperoxid zeigt sich eine geringfügige Intensitätsabnahme in den Absorptionsmaxima. Die lokal vorhandene, hohe Wasserstoffperoxid-Konzentration wird nur langsam abgebaut. Durch Rühren wird Wasserstoffperoxid gleichmäßig in der Lösung verteilt und die Oxidation erfolgt langsam, so daß erst nach 20 Minuten kaum Änderungen in den Absorptionsmaxima auftreten (siehe Abb. 2.53).

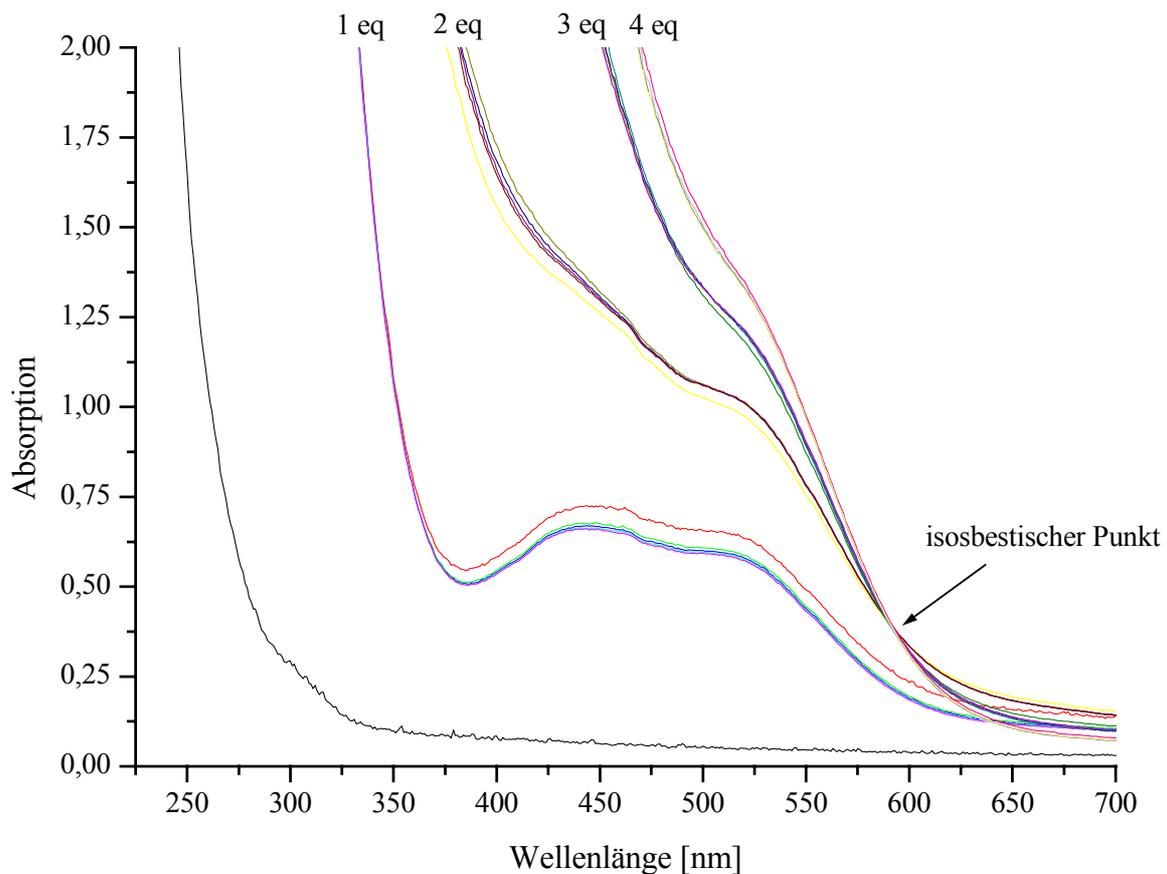


Abb. 2.53: Darstellung der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei 20 °C von 12 mmol (0,06 M) Mn(II), 42 mmol (0,21 M) D-Gluconsäure und 120 mmol (0,6 M) NaOH bei sukzessiver Oxidation mit je einem Äquivalent Wasserstoffperoxid (2,2 M H₂O₂).

Sawyer et al. [29d] weisen darauf hin, daß der Mangan(IV)-Gluconat-Komplex mit Wasserstoffperoxid reagiert und molekularer Sauerstoff freigesetzt wird. Daher wurde im Anschluß an die Oxidation von 12 mmol (0,06 M) Mn(II) mit 2,45 ml bzw. 24 mmol 30 % H₂O₂ in einer natronalkalischen Gluconat-Lösung 36,4 ml 25 % Schwefelsäure zugegeben. Tatsächlich konnte eine Sauerstoff-Entwicklung und eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden, die mit der Zerstörung des Mangan(IV)-Gluconat-Komplexes einhergehen. Allerdings wurden insgesamt nur 30 ml (1,34 mmol) Sauerstoff freigesetzt. Dies steht im Widerspruch zu Sawyer, der behauptete, daß das gesamte zur Oxidation von Mangan(II) verwendete Wasserstoffperoxid in Form von Sauerstoff freigesetzt wird [29d].

3 Diskussion

Die in dieser Arbeit vorgestellten Mangan-Verbindungen (**1–11, 13**) enthalten Mangan in der Oxidationsstufe +IV. Einzige Ausnahme ist Verbindung **12**, in welcher dreiwertiges Mangan vorliegt.

Die Untersuchungen zur Aufnahme von Sauerstoff in wäßrig-alkalischen Lösungen ausgewählter Mangan(II)-Polyol-Systeme bilden den zweiten Teil dieser Arbeit.

3.1 Grundlegende Erkenntnisse zu Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen

3.1.1 Zur Herstellung von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen

Mit der Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(III) als Oxidationsmittel in wäßrig-alkalischen Polyol-Lösungen und anschließender Fällung mit organischen Lösemitteln oder anorganischen Salzen steht ein Syntheseweg offen, der es ermöglicht, Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe zu isolieren und grundlegende Erkenntnisse über Bindungsverhältnisse zu erhalten. Bei hohen pH-Werten ($\text{pH} > 13$) ist unter Inertgasatmosphäre ein stöchiometrisches Arbeiten mit Kaliumhexacyanoferrat(III) möglich. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Sawyer et al. [29]. Da es sich bei Hexacyanoferrat(III) um einen Ein-Elektronen-Donor handelt, sind zur Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) zwei Äquivalente des Oxidationsmittels erforderlich. Im Laufe der Redoxreaktion wird es selbst zum stabilen Hexacyanoferrat(II) reduziert. Zur Wahrung der Ladungsneutralität liegt in drei Kristallstrukturen das Hexacyanoferrat(II)-Ion miteingelagert vor (Kristalle von **4, 10** und **11**), das Kaliumkation findet sich in vier Verbindungen (Kristalle von **1, 2, 6** und **9**). Verbindung **12**, welche dreiwertige Manganzentren enthält, benötigt zur Ladungsneutralität sowohl die Kaliumkationen als auch das Hexacyanoferrat(II)-Ion.

Mangan(IV)-Komplexe sind gegen Hydrolyse stabiler als Mangan(III)-Komplexe, jedoch zersetzen sie sich bei Raumtemperatur durch Reduktion. Die Reduktion von Mangan(IV) ist in den stark alkalischen Polyol-Lösungen meist nach einem Tag vollständig abgeschlossen. Der Valenzzustand des Mangans in diesen Lösungen läßt sich mit UV/VIS-Spektroskopie leicht klären. Wie in Kapitel 2.7 und Kapitel 2.8 gezeigt wurde, weisen Mangan(III)-Lösungen eine Doppelbande um 500 nm auf, während Mangan(IV)-Lösungen eine charakteristische Schulter um 520 nm zu eigen ist. Auch optisch ist eine Differenzierung möglich, da die Zersetzung des Mangan(IV) mit der Aufhellung oder Verfärbung der Lösung (Mangan(IV)-Polyol-Lösungen sind intensiv rot gefärbt) und einer Niederschlagsbildung einhergeht.

3.1.2 Zu berücksichtigende Parameter bei der Herstellung von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen und deren Einfluß auf die Stabilität der Komplexe

Als bestimmende Parameter in der Kristallisation von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen fungieren der eingestellte pH-Wert und das Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand. Die Stabilität wird von der gewählten Base sowie vom Fällungsmittel mitbeeinflusst.

Wie eingangs schon erwähnt wurde, erfordert die Herstellung von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen bei einem pH-Wert $> 12,5$. Es ist jedoch darauf zu achten, die Basenkonzentration

on nicht zu hoch zu wählen, da sonst die Bildung von Mangan(III) begünstigt wird [30]. Ein Verhältnis von Base : Mangan(II) = 10 : 1 hat sich als günstig erwiesen. Bei pH-Werten von $\text{pH} > 13$ unter Inertgasatmosphäre ist stöchiometrische Oxidation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) möglich: Die Bildung eines einkernigen Mangan(IV)-Komplexes mit zwei bzw. drei Molekülen Ligand pro Komplex (abhängig von der Anzahl der komplexierfähigen Hydroxyl-Gruppen bzw. der Diol-Einheiten am Ligand) kann mit einem Verhältnis von Mangan(II) : Ligand von 1:2 bzw. 1:3 erreicht werden (siehe hierzu Kapitel 3.3). Größere Konzentrationen an Mangan oder/und Überschüsse an Ligand sollten vermieden werden, da aus diesen Lösungen stets Niederschläge oder/und farblose Kristalle (Ligandrückstände oder Nitratsalze) anfallen. Untersuchungen von Sawyer et al. [72] ergaben ebenfalls, daß höhere Ligand-Konzentrationen dazu führen, daß weniger Mangan oxidiert wird. In Mangan(IV)-Polyolato-Komplexlösungen ist mit der Zeit eine Zersetzung infolge der Reduktion von Mangan(IV) zu Mangan(III) zu beobachten. Eine evtl. Ligandoxidation, wie in der Literatur [29, 73] vermutet, kann nicht ausgeschlossen werden, bedarf aber einer eingehenderen Untersuchung mit aussagekräftigeren Analysemethoden. Hier bietet sich z.B. die HPLC an, welche entstehende Oxidationsprodukte des Liganden identifizieren kann [74].

Die Wahl der Base spielt bei der Kristallisation der Komplexe ebenfalls eine große Rolle. Die Alkali-Ionen der Basen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid finden sich in den röntgenografisch charakterisierten Verbindungen wieder und manifestieren deren Einfluß auf die Bildung der Komplexe und die Stabilität der Kristalle. Durch Anlagerung an die deprotonierten Alkoholfunktionen der Liganden sind sie in der Lage, die Komplexe zu stabilisieren und Neutralteilchen zu bilden (Kristalle von **1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11** und **12**). Die Eignung einer Base kann jedoch nicht von vornherein bestimmt werden.

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist die Wahl des Fällungsmittels. Die Aufgabe des Fällungsmittels besteht darin, die Polarität des Lösemittels zu verändern, so daß aufgrund einer veränderten Löslichkeit Komplexe auskristallisieren können. Eine Regel kann nicht abgeleitet werden, jedoch konnte folgendes festgestellt werden: Bei Zucker- und Zuckerderivat-Lösungen führt meist die Zugabe von organischen Lösemitteln wie Aceton, Ethanol und Methanol zu Kristallen. Dagegen ist bei Polyol-Lösungen die Verwendung von anorganischen Salzlösungen eindeutig vorzuziehen.

Abschließend kann konstatiert werden, daß ein langsames Kristallwachstum (Kälte ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$)) sowie niedrige Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer die Bildung von Einkristallen fördern. Die Stabilität der kristallinen Mangan(IV)-Komplexe bei Raumtemperatur ist relativ hoch (ca. zwei Tage), während in der Kälte die Haltbarkeit der Kristalle in der Mutterlauge unbegrenzt ist.

3.1.3 Einfluß der Gegenionen auf die Stabilität der Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe

Die hier vorgestellten Polyolato-Verbindungen tragen aufgrund des polyanionischen Charakters der Liganden besonders hohe negative Ladungen. Zum Ladungsausgleich werden Kationen benötigt, da den kationischen Übergangsmetallzentren allein die Ladungskompensation nicht gelingt. Dies führt zu starken Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Komplexanionen und Gegenkationen, die zusätzlich zu den Aspekten der Packungsdichte (die Gegenkationen in der Rolle des „Lückenfüllers“) zu berücksichtigen sind. Im folgenden werden einige Beispiele dieser Arbeit aufgeführt, in denen sich Wechselwirkungen bemerkbar machen.

1) Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt wurde, zeigt sich in vier Mangan(IV)-Verbindungen der Einbau der vom Kaliumhexacyanoferrat(III) stammenden Kaliumkationen in die Kristallstruktur. Da Lithium-, Natrium- und Kaliumkationen die gleiche Ladung tragen,

müssen geometrische Parameter, insbesondere die Ionenradien, von Bedeutung sein. Abhängig von der Koordinationszahl haben die Alkalikationen unterschiedlich große Radien⁴. In den Verbindungen **1**, **2**, **6** und **9** werden je nach Bedarf (im Sinne der „Lückenfüller“) zu den von der Base stammenden Gegenkationen zusätzlich ein oder mehrere Kaliumkationen pro Manganatom in die Kristallstruktur miteingebaut.

2) Entsprechend den Untersuchungen, die Geißelmann [30] mit Mangan(II)- und Mangan(III)-Cyclodextrin-Komplexen durchgeführt hat, zeigt sich bei der Synthese der Mangan(IV)-Cyclodextrin-Komplexe ebenfalls eine sehr selektive Wechselwirkung mit den Lithiumkationen in Lösung. Sowohl mit α -Cyclodextrin als auch mit β -Cyclodextrin läßt sich mit Lithiumhydroxid eine rote Mangan(IV)-Lösung herstellen. Mit α -Cyclodextrin muß darauf geachtet werden, daß das Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand nicht höher als 10:1:2 beträgt (leichter Ligandunterschuß) und daß die Mangankonzentration von 0,04 M nicht überschritten wird. Mit β -Cyclodextrin muß lediglich das Verhältnis Base : Mangan(II) : Ligand bei 10:1:2 konstant gehalten werden. Die Mangan(II)-Konzentration kann jedoch etwas höher gewählt werden (0,06 M). Die Verwendung von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid führt zunächst zu intensiv roten Mangan(IV)-Lösungen, jedoch zersetzen sich diese relativ schnell, wobei mit Natriumhydroxid die Zersetzung unmittelbar nach Abtrennung des anfallenden Niederschlags (Braunstein oder andere (Hydr-)Oxide) erfolgt.

3) Der Einfluß der Erdalkali-Ionen auf die Struktur der Komplexe zeigt sich in auffälligen Verfärbungen der Mangan(IV)-Polyol-Lösungen. Dies stellt eine weitere Parallelität zu den untersuchten Mangan(III)-Verbindungen von Geißelmann [30] dar. Bei Zugabe von Bariumchlorid und Strontiumnitrat verlieren die Mangan(IV)-Lösungen ihre rote Farbe und werden in den meisten Fällen orangerot, insbesondere bei den Zuckersäure-Lösungen. Allerdings zeigen die roten Kristalle von Verbindung **4**, daß dies nicht zwingend der Fall ist. Hier läßt sich darüber spekulieren, inwieweit nun die Einlagerung des Hexacyanoferrat(II)-Ions für den Erhalt der roten Farbe verantwortlich ist. Interessant in dieser Hinsicht wäre also eine Mangan(IV)-Verbindung, die ausschließlich Bariumkationen als Gegenkationen enthält. Jedoch bleibt zu bezweifeln, ob eine solche Verbindung realisierbar ist, da die Erdalkali-Ionen enthaltenden Verbindungen dieser Arbeit (Kristalle von **4**, **10**, **11** sowie **12**) stets Hexacyanoferrat(II)-Ionen im Kristallverband miteingelagert haben.

4) Eine gesonderte Stellung kommt Ca^{2+} zu. Die Komplexe **10** und **11** entstehen aus Mangan(IV)-Lösungen durch Zusatz von Calciumchlorid bzw. -nitrat. Auch bei anderen Mangan(IV)-Polyol-Lösungen konnte beobachtet werden, daß Lösungen mit Ca^{2+} -Zusatz besonders stabil und haltbar sind. Andererseits ist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser schlecht löslich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß vor allem Erdalkali-Ionen die Strukturen von kristallinen Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen als auch von solchen in Lösung beeinflussen können.

⁴ Li^+ : 59 pm (KZ 4), 76 pm (KZ 6); Na^+ : 99 pm (KZ 4), 100 pm (KZ 5), 102 pm (KZ 6), 113 pm (KZ 7), 116 pm (KZ 8), 132 pm (KZ 9); K^+ : 138 pm (KZ 6), 151 pm (KZ 8), 159 pm (KZ 10), 160 pm (KZ 12) in [64].

3.2 Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe

Mangan(IV) bildet mit fast allen untersuchten Polyolen Komplexe. Aufgrund der hohen O-xophilie des Mangans entstehen sechsfach koordinierte Einkernkomplexe, Ausnahmen sind die Zweikernkomplexe **10** und **11**. Die oktaedrische Koordination stellt dabei ein stabiles Strukturelement dar. Die Verbindungen sind das Resultat der erwarteten starken Wechselwirkung zwischen der harten Säure Mangan(IV) und einer harten Base (Oxoanionen der Liganden) im Sinne des HSAB-Konzepts nach Pearson. Eine zusätzliche Stabilisierung erfahren die Komplexe aufgrund des Chelateffekts (Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Chelatringen). Die Komplexe können auf verschiedene Weise realisiert werden: 1) mit Hexitolen, Glycosiden und Zuckersäuren, die als dreizählige Chelatbildner fungieren, 2) mit als 1,2-Diolen wirkenden Cyclodextrinen und Nukleosiden oder 3) mit Tetritolen und Pentitolen wie Threitol und Xylitol über Zweikernbildung mit verbrückenden Oxidionen. Voraussetzung ist ein flexibles, offenkettiges Kohlenstoffgerüst, das der geforderten Oktaedergeometrie angepaßt werden kann, oder *cis*-ständige Diol-Einheiten im Falle von Ringsystemen. Im Gegensatz zu der von Geißelmann [30] aufgestellten Hypothese, können also selbst mit starren Liganden wie Cyclodextrinen einkernige, oktaedrische Komplexe hergestellt werden.

Eine Aussage über die Oxidationsstufen der Mangan-Ionen kann über die Mn-O-Abstände getroffen werden. Mangan(IV) bevorzugt oktaedrische Koordination, die sechs koordinierenden Sauerstoff-Atome zeigen einheitliche Mn-O-Abstände in der Größenordnung von 190 pm (siehe Tabelle 3.1). Mangan(III) in Verbindung **12** hingegen unterliegt in einem oktaedrischen Ligandenfeld der Jahn-Teller-Verzerrung. Zwei der sechs Bindungen pro Manganatom zeigen deutlich verlängerte Mn-O-Abstände (O41 241,3(7) pm, O41ⁱ 195,6(5) pm und O11ⁱ 211,7(7) pm) und weichen vom mittleren Abstand (Mittelwert der vier einheitlichsten Mn-O-Abstände) von 191,8 pm ab. Berücksichtigt man den größeren Ionenradius eines Mangan(III)-Ions gegenüber eines Mangan(IV)-Ions bei sonst gleichartiger Koordination⁵, so kann die Oxidationsstufe des Metalls aufgrund des signifikanten Unterschieds in den Mn-O-Abständen zugeordnet werden.

Tabelle 3.1: Raumgruppe, mittlere Abstände (pm), Standardabweichung des Mittelwertes (pm) und Standardabweichung vom 90°-Winkel (°) in den Komplexen **1–12**.

Komplex	Raumgruppe	\bar{d}_{MnO} [pm]	σ_{MnO} [pm]	σ_{90} [°]
1	<i>P</i> 1	191,0	1,3	1,6
2	<i>P</i> 3 ₁ 21	190,3	1,9	4,3
3	\bar{P} 1	191,2	0,9	3,2
4	\bar{P} 1	189,7	0,9	2,2
5	<i>C</i> 2	189,8	0,9	2,2
6	<i>P</i> 2 ₁	190,1 / 189,8	2,4 / 1,6	1,5 / 1,6
7	<i>P</i> 1	190,3 / 191,8	1,1 / 1,7	0,9 / 0,8
8	<i>R</i> 3	190,8	0,1	2,9
9	<i>P</i> 6 ₃	192,8	3,2	3,2
10	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	190,6	2,9	2,3
11	\bar{P} 1	190,3	2,3	1,7
12	\bar{P} 1	203,3 / 201,8	18,5 / 15,7	6,5 / 5,8

⁵ Mn(IV): 53 pm, Mn(III): 65 pm in [64].

3.3 Polyolate als Komplexbildner

Polyole sind in wäßrig-alkalischen Lösungen mehrfach deprotonierbar und vermögen durch Komplexierung des Metallions die Bildung von Metallhydroxiden zu vermeiden. Mit Mangan(II) entstehen meist Suspensionen. Im Falle von Mangan(IV) entstehen rote Lösungen. Die Mehrzähnigkeit der flexiblen Polyolato-Liganden macht eine Vorhersage der zu erwartenden Struktur unmöglich, da die Donorfunktionen in verschiedenen Bindungsmodi auftreten können. Es ist davon auszugehen, daß in vielen Mangan(IV)-Polyol-Lösungen mehrere unterschiedliche, wenig definierte Strukturen von ähnlicher Energie vorliegen, so daß diese untereinander konkurrieren und das Erreichen eines Energieminimums sowie die damit einhergehende Kristallisation einer bevorzugten Spezies ausbleibt. Polarographische Untersuchungen von Sawyer et al. [29a, 29b] gehen mit dieser Annahme konform.

Mit der Synthese mehrerer einkerniger als auch zweikerniger Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe ist jedoch ein Durchbruch gelungen. Die röntgenographische Strukturaufklärung der Komplexe **1–11** und **13** demonstriert auf sehr eindrucksvolle Weise, daß Mangan(IV) eine starke Präferenz für die Ausbildung von Koordinationsoktaedern aufweist. Damit ist nicht nur ein besonders stabiles Strukturelement bekannt, welches für die gezielte Synthese von Polyolato-Komplexen von Nutzen sein kann, sondern auch eine elementspezifische Eigenschaft des Mangan(IV) bewiesen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die Ladungskompensation am Zentralmetall-Ion durch Anbindung der koordinierenden Alkohol-Gruppen an Kationen wie Kalium, Natrium, Lithium und Calcium sowie die Vernetzung und Stapelung im Kristallverband sind als weitere signifikante Stabilisierungsmerkmale anzusehen (siehe Kapitel 2).

Es liegen erstmals präzise Daten zu Bindungsabständen und Bindungswinkeln von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen vor. Nach ihrer Funktionalität können die untersuchten Liganden in drei Gruppen von Bindungsmodi unterteilt werden: Dreizähnig und zweizähnig angreifende Liganden sowie solche, die zur Zweikernbildung neigen. Die Bildung eines Einkern- oder Zweikernkomplexes kann zwar nicht vorhergesagt werden, jedoch scheint bei Verwendung von kurzkettigen Polyolen (C_4 -, C_5 -Kette) die Bildung eines Zweikernkomplexes (**10** und **11**) bevorzugt zu werden. Die Tendenz zur Dimerisierung des Mangan(IV), so daß di- μ -Oxo-Brücken ausgebildet werden, sowie die besonders starke Affinität zu Sauerstoffenthaltenden Liganden wird in [72] erwähnt. Ein anderer Gesichtspunkt ergibt sich bei Betrachtung von **12**: Der Heptitol-Ligand weist sieben Hydroxyl-Gruppen auf, von denen fünf für die Komplexierung des Mangan(III) betätigt werden, wobei eine Hydroxyl-Gruppe μ_2 -verbrückend wirkt. Hier scheint der Biß des Liganden (günstige Bindungswinkel) ausschlaggebend zu sein, d. h. die Fähigkeit des Liganden, sich dem Platzbedarf der Metallionen anzupassen. Die Annäherung der Mangan(III)-Zentren beträgt 326,3(2) pm bzw. 328,7(3) pm. In [77] findet sich ein Xylitolato(5-)-Ligand, der zwei V(III) nach dem gleichen Bauprinzip miteinander verbindet (s.u.). Weitere Untersuchungen in dieser Arbeit sprechen für die Existenz eines Mangan(IV)-Heptitolato-Komplexes, welcher bisher noch nicht kristallisiert werden konnte.

3.3.1 Triolato-Liganden

In die Gruppe der dreizähnig angreifenden Liganden sind im Rahmen dieser Arbeit die Zuckersäuren D-Glucon- und Lactobionsäure, das Glycosid Methyl- β -D-ribopyranosid sowie die Polyole Dulcitol und Pentaerythritol einzuordnen. Ein gemeinsames Merkmal der mit diesen Liganden kristallisierten und charakterisierten Komplexe (**1–7**, außer **5**) ist die Flexibilität des offenkettigen Kohlenstoffgerüsts, so daß drei Alkohol-Gruppen auf einer Seite zu liegen

kommen. Angyal et al. [75] berichten in diesem Zusammenhang von einer bevorzugten Anordnung dreier vicinaler Sauerstoffatome für die Komplexierung eines Metallions, die der Sequenz axial–equatorial–axial im Sechsring oder einer *threo–threo*-Anordnung entlang der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette entspricht. Die 1,3-Wechselwirkung zwischen Sauerstoffatomen wird durch eine (oder mehrere) Drehungen um die C-C-Achse kompensiert und bestimmt damit die Konformation. Für Polyole sind folgende Hydroxylgruppen-Anordnungen zu unterscheiden (Stabilisierungs- und Komplexierungsfähigkeit in abnehmender Reihenfolge) [75]:

axial–equatorial–axial-Triol (Sechsring) > *cis–cis*-Triol (Fünfring) > *threo–threo*-Triol > *threo*-Sequenz neben primärer OH-Gruppe > *threo–erythro*-Triol > *erythro*-Sequenz neben primärer OH-Gruppe > *erythro–erythro*-Triol > *cis*-Diol (Fünfring) > *cis*-Diol (Sechsring) > *trans*-Diol (Sechsring).

D-Gluconato(4[−])-Liganden in **1** komplexieren über die Sauerstoff-Donoren der Alkohol-Gruppen an C3, C4 und C6 (Abb. 3.2). Nach Angyal [75] tritt als Koordinationsmuster eine *threo*-Sequenz auf (Sauerstoff-Donoren an C3, C4), jedoch koordiniert als dritter Sauerstoff-Donor nicht die Alkohol-Gruppe am nächsten C-Atom (hier: C5), sondern die am übernächsten C-Atom der Kohlenstoff-Kette (hier: C6). Geißelmann [30] konnte mit Gluconato-Liganden nur gemischtvalente Mangan-Komplexe, bestehend aus Mangan(II) und Mangan(III), herstellen, in welchen die Gluconato-Liganden vierfach deprotoniert vorliegen und die beiden Manganatome miteinander verbinden. Die Lactobionato(3,5[−])-Liganden in **2** sowie die Dulcitolato(3[−])-Liganden in **3** und **4** komplexieren in ähnlicher Weise wie in **1** (Abb. 3.2): Es werden jeweils die Alkohol-Gruppen an C2, C3 und C5 zur Komplexierung des Mangan(IV) herangezogen. Lactobionsäure-Liganden besitzen zudem D-Gluconsäure-Teilstruktur und ein Vergleich von **1** und **2** zeigt, daß das Verknüpfungsmuster an Mangan(IV) übereinstimmt. Dulcitolato-Komplexe mit Palladium(II) [76] und Vanadium(IV) [77] weisen ein anderes Bauprinzip auf. In [76] nimmt ein vierfach deprotonierter Dulcitolato-Ligand eine S-förmige Konformation ein, so daß ein Dulcitolato-Ligand an je zwei Pd(en)-Einheiten zweifach koordiniert. In [77] liegt ein fünffach deprotonierter Dulcitolato-Ligand vor, welcher mit O2n an ein Vanadiumatom bindet, wohingegen O1n, O4n und O5n μ_2 -verbrückend wirken, O3n sogar μ_3 -verbrückend koordiniert. Zudem ist ein Zweikernkomplex mit Kalium [38] bekannt, in welchem ein Dulcitolato(2[−])-Ligand neben einem nicht deprotonierten Dulcitol-Liganden vorliegt.

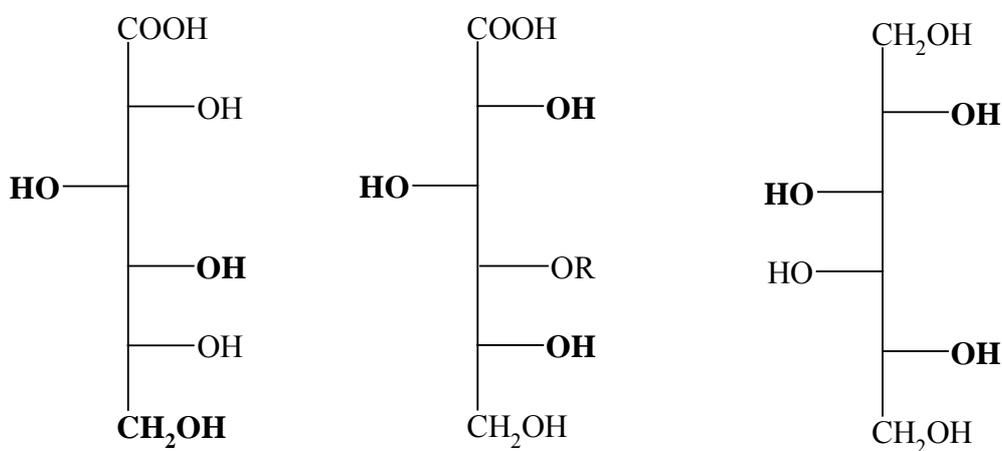


Abb. 3.1: Fischer-Projektion der Triolato-Liganden D-Gluconsäure (links), Lactobionsäure (Mitte, mit R = β -D-Galactopyranosyl) und Dulcitol (rechts). Fett gedruckt sind die koordinierenden Alkoholgruppen in **1** und **2** sowie in **3** und **4**.

Ein anderes Bild zeigen Methyl- β -D-ribosepyranosid-2,3,4-ato(3-)-Liganden in **5**: Eine Komplexierung des Mangan(IV) erfolgt über die Sauerstoff-Donoren der Alkohol-Gruppen an C2, C3 und C4 in der 1C_4 -Konformation. Nach Angyal [75] entspricht dies einer Anordnung axial-equatorial-axial im Sechsring, welche als besonders stabil anzusehen ist. Bisher sind lediglich Komplexe bekannt, in welchen Methyl- β -D-ribofuranosid als 1,2-Diolat [38, 57, 76] koordiniert. Untersuchungen in dieser Arbeit mit Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- α -D-galactopyranosid zeigen, daß ebenfalls Komplexe entstehen (mikrokristalline Bestandteile), jedoch konnten keine röntgenografisch charakterisierbaren Kristalle hergestellt werden. Die Triolatoeinheiten der Pentaerythritol-Liganden in **6** und **7** weisen nach Angyal [75] eine *erythro-erythro*-Sequenz auf. Der außerordentlichen konformativen Flexibilität der Pentaerythritolato-Liganden ist es zu verdanken, daß Komplexe mit Mangan(IV) charakterisiert werden konnten.

Aus der Gruppe der Triolato-Liganden lassen sich demnach nur Methyl- β -D-ribosepyranosid und Pentaerythritol nach Angyal klassifizieren. Für D-Glucon- und Lactobionsäure sowie Dulcitol gilt folgende Regel: Es werden nicht drei vicinale Alkohol-Gruppen zur Komplexierung des Mangan(IV) verwendet, sondern eine *threo*-Sequenz und eine Alkohol-Gruppe, die von der *threo*-Sequenz um ein Kohlenstoffatom weiter entfernt liegt (Abb. 3.2).

Auffällig ist die Beteiligung der Kaliumkationen an der Ladungskompensation: In **1**, **2**, **3** und **6** findet sich Kalium alleine, mit Natrium oder Lithium durch Anbindung an koordinierende Alkohol-Gruppen im Kristallverband. Außer in **2** und **5** liegen in **1**, **3**, **4**, **6** und **7** Wasserstoffbrückenbindungen vor, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung beitragen. Allen Kristallen gemein ist der ausgeprägt blockartige Aufbau (siehe Kapitel 2).

3.3.2 Diolato-Liganden

Als 1,2-Diolato-Liganden wirken α - und β -Cyclodextrin in **8** und **9** sowie das Nukleosid Cytidin in **13**. Dagegen koordinieren die Polyole Xylitol und D-Threitol in den Zweikernkomplexen **10** und **11** über die Sauerstoff-Donoren der Alkohol-Gruppen an C2 und C4 als 1,3-Diolate. Nach Angyal [75] können α - und β -Cyclodextrin als Sechsring-*trans*-Diol und Cytidin als Fünfring-*cis*-Diol behandelt werden.

α - und β -Cyclodextrin koordinieren über die Sauerstoff-Donoren der Alkohol-Gruppen an C2 und C3 eines Anhydroglucoseringes. Daß sowohl α - als auch β -Cyclodextrin dasselbe Verknüpfungsmuster ausbilden, spricht erneut für die starke Präferenz des Mangan(IV) für Koordinationsoktaeder. Im Falle des α -Cyclodextrins ist ein Lithiumkation in den Komplex eingebaut, im Falle des β -Cyclodextrins beteiligen sich drei Kaliumkationen am Komplex. Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wird auf diese Weise erleichtert, wodurch es zu einer Reduktion negativer Ladung um das Zentralmetall kommt. Die Koordinationsstelle wird durch die sperrigen Liganden nach außen abgeschirmt. Eine Anbindung von Lithium- bzw. Kalium-Ionen an die koordinierenden Alkohol-Gruppen ist deshalb nicht möglich. Die Ladungskompensation um das Zentralion geschieht allein durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Nichtsdestotrotz sind die höhere Ladungsdichte des Lithium-Ions bzw. des Kalium-Ions und die passende Größe für die Stabilität des Komplexes entscheidend. Arbeiten mit Mangan(III) und α -Cyclodextrin [30] zeigen ein ganz anderes Bild: Es entsteht ein blauer Komplex, in welchem zwei Cyclodextrinmoleküle einen Doppeltorus bilden, die drei Manganzentren koordinieren. Die beiden deprotonierten Diol-Gruppierungen werden durch einen Hydroxo-Liganden zu einer verzerrten trigonalen Bipyramide ergänzt. Doppeltori von α -Cyclodextrin sind auch mit Vanadium(IV) [77] und Eisen(II) [78]

bekannt. Arbeiten mit Germanium(IV) als Zentralmetall und α - und β -Cyclodextrin als Liganden [38] hingegen zeigen eine Analogie zu Mangan(IV), da das gleiche Bauprinzip verwendet wird; es entstehen ebenfalls Koordinationsoktaeder.

In **13** erweist sich Cytidin als 1,2-Diolato-Ligand, das entstehende Komplexanion ist zweifach negativ geladen. Das analoge Bindungsstellenmuster findet sich bei Komplexen von Guanosin-Liganden mit Antimon(III) und Bismut(III) [57]. Guanosin bindet ebenfalls mit der 1,2-Diolato-Gruppe des Ribofuranosylrestes unter Ausbildung zweier Chelatfünfringe an das M^{3+} -Ion. Die Koordination des M^{3+} -Ions erfolgt in pseudo-trigonal-bipyramidaler Weise. Allerdings enthält Guanosin im Gegensatz zu Cytidin eine zusätzliche Hydroxyl-Gruppe am Purinring, die in stark alkalischer Lösung deprotoniert werden kann, so daß dreifach negativ geladene Komplexionen entstehen. Da Methyl- β -D-ribofuranosid Anhydroerythritol-Teilstruktur besitzt, bestand Grund zu der Annahme, daß mit Anhydroerythritol Mangan(IV)-Komplexe hergestellt werden könnten. Die Untersuchungen zeigen jedoch, daß keine günstige Bindungsstellenmuster mit furanoiden *trans*-Diolen vorhanden sind.

Im Gegensatz zu den besprochenen 1,2-Diolato-Liganden fungieren Xylitol und D-Threitol in **10** und **11** als 1,3-Diolate (Abb. 3.2). Jeweils zwei Liganden koordinieren an Mangan(IV). Die Koordinationssphäre wird durch eine di- μ -Oxo-Brücke vervollständigt und das Komplexanion wird durch Symmetrie komplettiert. Die Koordinationspolyeder sind untereinander kantenverknüpft. Xylitol enthält D-Threitol-Teilstruktur, welche sich auch in dem Bauprinzip von **10** wiederfindet. Die Annäherung der Mangan(IV)-Zentren liegt in derselben Größenordnung (in **10** 287,4 pm, in **11** 284,4 pm). Der etwas größere Abstand der Manganatome in **10** hängt mit der Kettenlänge des Xylitols zusammen, die um ein C-Atom im Vergleich zu D-Threitol erweitert ist. Sowohl in **10** als auch in **11** finden sich Calcium- und Hexacyanoferrat(II)-Ionen, welche aufgrund der Ladungsbilanz miteingelagert und für die Stabilisierung des Komplexes erforderlich sind. Xylitolato-Komplexe sind auch mit Vanadium(III) [77], Cobalt(III) [23] und Chrom(III) [23] bekannt, in welchen je zwei Xylitolato(5-)-Liganden einen Zweikernkomplex mit den Metallzentren aufbauen und mit dem Bauprinzip von **12** identisch ist. Germanium(IV) [79] weicht von diesem Koordinationsmuster ab: Je zwei Xylitolato(4-)-Liganden koordinieren mit je zwei Sauerstoff-Donoren an jeweils ein Germanium(IV). Die Koordinationssphären der Germanium-Zentren werden von zwei Hydroxid Ionen zu einer quadratischen Pyramide vervollständigt. Dieses Bauprinzip wiederum findet sich auch bei Threitolato-Komplexen mit Vanadium(IV) [77].

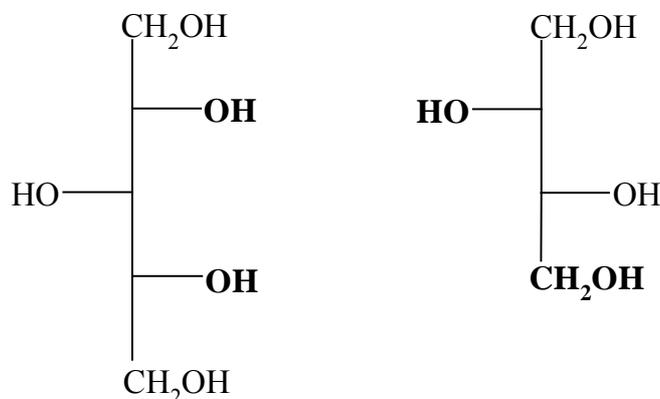


Abb. 3.2: Fischer-Projektion der 1,3-Diolate Xylitol (links) und D-Threitol (rechts). Fett gedruckt sind die koordinierenden Alkoholgruppen in **10** und **11**.

3.4 Diskussion der Sauerstoffabsorption alkalischer Mangan(II)-Polyol-Systeme

Die in Kapitel 1.4 dargelegten Erläuterungen zur Problematik der Sauerstoff- als auch der Wasserstoffperoxid-Oxidation verschiedener Mangan-Lösungen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen demonstrieren zweierlei: In den letzten Jahren sind unzählige Bemühungen unternommen worden, um die lichtinduzierte Wasserspaltung in Pflanzen zu verstehen, da die Suche nach neuen Energiequellen zur dringendsten Aufgabe geworden ist⁶. Des Weiteren zeigt sich, daß bzgl. des im Photosystem II ablaufenden Reaktionsmechanismus nach wie vor Unkenntnis besteht. Es sind bisher mehrere Hypothesen aufgestellt worden, jedoch kristallisieren sich drei mögliche Reaktionswege heraus: Zum einen wird ein Peroxo-Komplex als Zwischenstufe diskutiert, im anderen Fall wird die Existenz eines Mangan(V)-Übergangszustands nicht ausgeschlossen. Darüber hinaus gibt es Spekulationen hinsichtlich eines radikalischen Reaktionsweges [11d, 29d, 39–52].

Die nun vorliegenden, in Kapitel 2 röntgenografisch charakterisierten Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe könnten als Modellsysteme dienen. Besonders interessant sind die dinuklearen Mangan(IV)-Komplexe **10** und **11** (siehe Kapitel 2.5), deren Mn-Mn-Abstand mit 287,4(2) pm bzw. 284,4(6) pm dem Abstand der Mn-Atome von 273 pm bzw. 285 pm im S₁-Zustand des Photosystem II sehr ähnelt [11].

3.4.1 Einfluß relevanter Parameter auf die Sauerstoffabsorption

Aufgrund der Potentialdifferenz von $-0,46$ V gelingt die Oxidation von Mn(II) zu Mn(IV) mittels Sauerstoff (siehe S. 67). Die nun im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption (siehe Kapitel 2.8.1) zeigen, daß die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, das gewählte Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand, der pH-Wert und die Temperatur einen entscheidenden Einfluß ausüben. Nicht zu vergessen ist der Einfluß des gewählten Liganden, welcher im nächsten Kapitel separat behandelt wird. Auch die Wahl der Base spielt eine wichtige Rolle, da verschiedene Basen unterschiedlich stark sind (unterschiedlich hohe pK_B -Werte) und sich auf den pH-Wert vor Beginn der Oxidation auswirken. Die Auswirkungen von Calciumhydroxid als Base demonstrieren den besonderen Einfluß des Calciumions auf den Sauerstoffbedarf (Erreichen des theoretischen Verbrauchs), welcher noch eingehender untersucht werden muß. Im Zusammenhang mit der vom pH-Wert abhängigen Oxidationskraft des Sauerstoffs, welche im alkalischen Bereich am geringsten ist [64], könnte dies bedeuten, daß die hohe Basizität der Lösung zur Folge hat, daß um so mehr Sauerstoff bereitgestellt werden muß und auf diese Weise zu einem (wenn auch nur kleinen) Teil des überhöhten Sauerstoffbedarfs beiträgt. Vorstellbar ist zudem eine Katalyse der vorliegenden Mangan-Polyol-Komplexe, so daß der zur Oxidation verbrauchte Sauerstoff in einem Zyklus zurückgebildet wird und nicht von dem frisch eingeleiteten Sauerstoff unterschieden werden kann (additive Zusammensetzung). Des Weiteren ist aus Literaturdaten [65] bekannt, daß die Löslichkeit des Sauerstoffs bei abnehmender Temperatur steigt. Dies konnte mit den Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption bei 5 °C bestätigt werden, da hier der Gesamtsauerstoffbedarf bei hohen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer niedriger lag als bei den Messungen bei 20 °C. Aus den spektroskopischen Daten wird ersichtlich, daß die Oxidation zunächst sehr schnell voranschreitet und schließlich immer langsamer wird. Es ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Oxidationszahl des Zentralatoms abhängig ist [64].

⁶ Die Bundesrepublik Deutschland plant für 2021 den Ausstieg aus der Kernenergie.

Diese ist um so schneller, je niedriger die Oxidationszahl des Zentralatoms und je größer das Zentralatom ist [64]. Im Zusammenhang mit der Rotverschiebung der Absorptionsbanden (bathochromer Effekt), die anzeigt, daß Mangan(II) oxidiert und zugleich komplexiert wird, liegt der Schluß nahe, daß die Bildung von Mangan(IV) (kleines Metallion, hohe Oxidationszahl) langsam erfolgt. Andererseits muß bei der mit einer Temperaturenniedrigung einhergehenden geringeren thermischen Bewegung der Reaktanden auch von einer verringerten Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Zur Klärung der Kinetik sind daher weitere Untersuchungen unabdingbar.

Diese Erkenntnisse stehen im Zusammenhang mit den in Kapitel 3.1.2 diskutierten Ergebnissen. Für die Synthese und Kristallisation der Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe wurden die oben erwähnten Parameter ebenfalls als relevant diskutiert.

3.4.2 Einfluß des Polyols auf die Sauerstoffabsorption und Ligandoxidation

Eine Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens bzgl. des ermittelten Sauerstoffbedarfs (bei gleicher Meßtemperatur, siehe Kapitel 2.8.1 und Kapitel 2.8.3) liefern möglicherweise Strukturvergleiche der verwendeten Liganden. Abb. 3.3 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Polyole in Fischer-Projektion. α -Cyclodextrin besteht aus sechs Anhydroglucose-Einheiten und wirkt in **8** lediglich als 1,2-Diolat. D-Gluconsäure und Dulcitol enthalten ein offenkettiges, flexibles C₆-Kettengerüst, zudem trägt die Zuckersäure eine Carboxyl-Gruppe, die für den sauren Charakter des Liganden verantwortlich ist. Beide Liganden weisen in den vorgestellten Mangan(IV)-Komplexen (**1**, **3** und **4**) das gleiche Bindungsstellenmuster auf: Jeweils drei Alkoxygruppen komplexieren an Mangan(IV). Xylitol und Dulcitol unterscheiden sich in ihrer Kettenlänge nur um eine Alkoxygruppe, ihre Mangan(IV)-Komplexe (**3**, **4** und **10**) weisen aber zwei Bautypen auf, einen Zweikern- bzw. einen Einkernkomplex. Allerdings muß die Struktur im Festkörper mit der Struktur in Lösung nicht zwingend identisch sein [80]. UV/VIS-spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen von Sawyer et al. [29c] mit Sorbitol und Zuckersäuren deuten ebenfalls darauf hin.

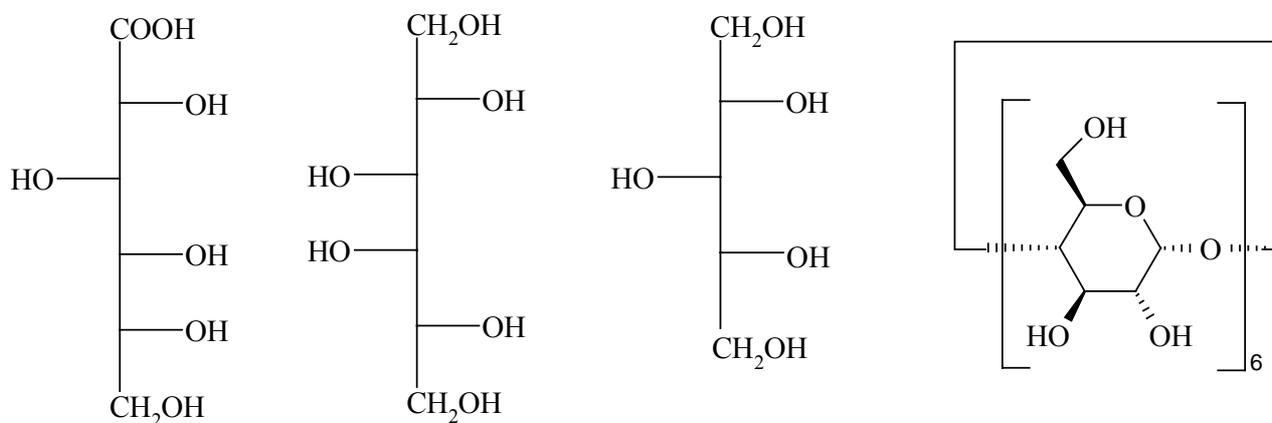


Abb. 3.3: Fischer-Projektion der zur Untersuchung der Sauerstoffabsorption verwendeten Polyole. Von links: D-Gluconsäure, Dulcitol, Xylitol. Rechts: Schematische Darstellung von α -Cyclodextrin.

Wie die Absorptionsspektren Abb. 2.48–Abb. 2.50, Kapitel 2.8, zeigen, wird bei Oxidation mit Sauerstoff Mangan(II) über Mangan(III) zu Mangan(IV) überführt. Das Vorhandensein eines isosbestischen Punktes in Abb. 2.48 und Abb. 2.49 ist ein Hinweis darauf, daß zwei Spezies mit dem gleichen Extinktionskoeffizienten (bei dieser spezifischen Wellenlänge) in Lösung vorliegen. In Abb. 2.50 unter Verwendung von α -Cyclodextrin fehlt jedoch dieser isosbestische Punkt, so daß die Vermutung nahe liegt, daß eine Spezies dominiert. Daher sind wohl thermodynamische Aspekte zu berücksichtigen, die einerseits die Stabilisierung von Mangan(III) begünstigen und andererseits die Stabilisierung von Mangan(IV). Es ist bekannt, daß Mangan(III) aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung nicht nur oktaedrische Komplexe zu bilden vermag, sondern darüber hinaus auch die Koordinationszahl fünf aufweisen kann [74]. Bei einer sequentiellen Oxidation von Mangan(II) über Mangan(III) zu Mangan(IV) sind daher grundlegende Änderungen in der Struktur nicht nur möglich, sondern zu erwarten. Des weiteren liegt eine Konzentrationsabhängigkeit nahe. Für die Klärung des in Lösung ablaufenden Reaktionsmechanismus ist die Kenntnis des entsprechenden Mangan(III)-Polyolato-Komplexes essentiell. Daher wird es künftigen Arbeiten vorbehalten sein, Mangan(III)-Polyolato-Komplexe (Einkern- oder/und Zweikernkomplexe) zu synthetisieren und zu charakterisieren, um diese Wissenslücke zu schließen.

Das primäre Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand in der Überprüfung der in der Literatur [29, 73] aufgestellten Hypothese einer Ligandoxidation. Aus diesem Grund wurde das zur Kristallisation gewählte Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand von 10:1:2,5 auf 10:1:3,5 (im Falle des α -Cyclodextrins von 10:1:2 auf 10:1:3) erhöht. Wie die Auswertung in Kapitel 2.8.3 zeigt (siehe hierzu Tabelle 2.18a–d und Tabelle 2.19), führt ein Vergleich des Gesamtsauerstoffverbrauchs zu einer Diskrepanz: Es ist ein Überschuß an Sauerstoff vorhanden, welcher nicht für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) genutzt wird. Eine Ausnahme bilden Mangan(II)- α -Cyclodextrin-Systeme: Hier ist ein Unterschluß vorhanden, d. h. der theoretisch zu erwartende Sauerstoffverbrauch wird unterschritten. Dies ist in Tabelle 3.2 festgehalten. Die vermuteten Ligandoxidationsprozesse [29, 73] scheinen tatsächlich nach vollständiger Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) abzulaufen.

Tabelle 3.2: Über- bzw. Unterschluß des Sauerstoffverbrauchs (ml) bei 20 °C nach Vergleich der Ergebnisse in den Tabellen 2.18a–2.18d und Tabelle 2.19, Kapitel 2.8.3.

Mn(II) / mmol	Xylitol	D-Gluconsäure	Dulcitol	α -Cyclodextrin
4	+0,3	+1,9	+5,7	-12,8
6	+14,3	+0,1	+5,5	-15,2
8	+24,3	+2,4	+10,8	-20,9
12	+348,3	+51,1	-	-

Aus der Literatur [39] sind Untersuchungen an Kohlenhydraten mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid bereits bekannt. Die Ergebnisse zeigen, daß reduzierende Zucker zur nächstniedrigeren Aldonsäure oxidiert werden, wobei stets ein Molekül Ameisensäure als Nebenprodukt entsteht. Auch die Untersuchungen mit D-Glucose als Modell für Cellulose im Zusammenhang mit Oxidationsprozessen bestätigen, daß als Oxidationsprodukte des Liganden stets Ameisensäure, Oxalsäure u. a. noch nicht identifizierte Carbonsäuren entstehen [74]. Des weiteren ist bekannt, daß die Oxidation von Uronsäuren wie D-Mannuron-, D-Galacturon- und D-Glucuronsäure mit Sauerstoff in alkalischer Lösung zu D-Arabortrioxylglutarsäure führt

[81]. Aus den UV/VIS-spektroskopischen Daten (Abb. 2.48–Abb. 2.50, Kapitel 2.8.2) könnte die nach vollständiger Oxidation des Mangans weiter voranschreitende Rotverschiebung der Absorptionsbanden als Hinweis hierauf gedeutet werden. Für einen handfesten Beweis wäre als ergänzendes Analyseverfahren die HPLC oder/und die Cyclovoltammetrie hinzuziehen, um entstehende Nebenprodukte, die auf Ligandoxidation zurückzuführen sind, zu identifizieren. Des weiteren wäre zu prüfen, inwieweit die Basenkonzentration in Ligandoxidationsprozesse greift. Vielleicht ließe sich bei Wahl eines optimalen Verhältnisses von Base : Mangan(II) : Ligand die ausschließliche Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) gewährleisten.

3.4.3 Die reaktive Spezies bei der Oxidation alkalischer Mangan(II)-Polyol-Lösungen mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid

Die von Sawyer et al. [82] aufgestellte Hypothese, daß Wasserstoffperoxid als Reduktionsprodukt bei den mit Sauerstoff durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 2.8.1) entsteht, konnte mittels Raman-Spektroskopie nicht bestätigt werden. Ein Vergleich der UV/VIS-spektroskopischen Ergebnisse der Wasserstoffperoxid-Oxidation (Kapitel 2.8.4, Abb. 2.52) mit der Sauerstoff-Oxidation (Kapitel 2.8.2, Abb. 2.48) natronalkalischer Gluconat-Lösungen zeigt die gleiche Rotverschiebung der Absorptionsbanden. Des weiteren führt ein Vergleich der beiden Oxidationsmethoden zu dem Ergebnis, daß der theoretisch zu erwartende Verbrauch bei hohen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und bei gleicher Meßtemperatur deutlich überschritten wird. Die Annahme, daß es sich bei der reaktiven Spezies in Lösung um die gleiche handeln könnte, scheint nicht abwegig. In der Literatur [39, 44–52, 82, 83] existieren hinsichtlich der Natur dieser reaktiven Spezies mehrere Untersuchungen (siehe Einleitung). Neuere Ergebnisse sprechen für das Superoxid-Ion als reaktive Spezies [83].

Es ist schon lange bekannt [84], daß in Wasser gelöster Sauerstoff z. B. Eisen(II) zu Eisen(III) zu oxidieren vermag. Sauerstoff selbst wird dabei zu Wasser reduziert, wobei die Reduktion oft stufenweise in Ein-Elektronen-Schritten erfolgt. Der Sauerstoff wird über das Superoxid-Ion O_2^- (oder dessen Protonenaddukt) zum Peroxid-Ion O_2^{2-} reduziert, welches seinerseits in Wasser übergeht. Auch Wasserstoffperoxid vermag Eisen(II) zu oxidieren (Fenton Reaktion), wobei Hydroxylradikale generiert werden. In alkalischen Lösungen nimmt die Stabilität des Wasserstoffperoxids ab; es wird das Perhydroxyl-Anion (HOO^-) gebildet, wobei wiederum Hydroxyl- und Peroxylradikale als reaktive Spezies in Erscheinung treten und sowohl Aldosen und Ketosen als auch Alditole und Aldonsäuren zu Ameisensäure und Wasser abzubauen vermögen [39, 83d]. Untersuchungen mit Wasserstoffperoxid an Mangan(II)-Gluconat-Lösungen unter Verwendung eines Bicarbonat-Puffers zeigten die Bildung von Hydroxylradikalen, die mittels EPR nachgewiesen werden konnten [83b]. Die Disproportionierung des Wasserstoffperoxids zu Sauerstoff und Wasser ist ebenfalls möglich. Im Zusammenhang mit Metallzentren konnten schon Metall-Oxo und Metall-Peroxo-Komplexe nachgewiesen werden [83a].

Die stufenweisen Ein-Elektronen-Oxidationen konnten auch mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Mangan(II)-Polyol-Lösungen beobachtet werden (Kapitel 2.8.2). Die Spektren der intensiv rot gefärbten Mangan(IV)-Polyol-Lösungen zeigen keine Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden in Bezug auf Energie- oder Intensitätsverschiebungen. Außer in α -Cyclodextrin-Systemen ist ein isosbestischer Punkt vorhanden. Hier scheint die Sperrigkeit des α -Cyclodextrin-Liganden für die Dominanz einer Spezies verantwortlich zu sein. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus können cyclovoltammetrische Untersuchungen dienen. Dies wird künftigen Arbeiten vorbehalten sein.

4 Zusammenfassung

4.1 Mangan(IV)-Polyolato-Komplexe

In dieser Arbeit werden die ersten röntgenographisch charakterisierten Kristallstrukturen von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen vorgestellt (**1–11, 13**). Ausgehend von Mangan(II) wird mittels zwei Äquivalenten Kaliumhexacyanoferrat(III) die Oxidationsstufe +IV erreicht. Alle Komplexe entstehen aus wässriger, stark alkalischer Lösung. Die Kristallisation erfolgt in der Kälte, da Mangan(IV)-Komplexe bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages zu Mangan(III) reduziert werden.

Mangan(IV) zeigt eine starke Präferenz für Koordinationsoktaeder, welches ein stabiles Strukturelement darstellt. Das Metallion wird von mindestens zwei 1,2-Diolato- oder 1,3-Diolato-Gruppen chelatartig koordiniert.

Mangan(IV) bildet mit D-Glucon- und Lactobionsäure jeweils einen mononuklearen Komplex, $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) und $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{3,75})_2] \cdot 19,23 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**). D-Gluconato(4-)-Liganden koordinieren über die Sauerstoff-Donoren der Alkohol-Gruppen an C3, C4 und C6, während Lactobionato(3,5-)-Liganden über die Sauerstoff-Donoren der Alkohol-Gruppen an C2, C3 und C5 an Mangan(IV) binden. Dieses Koordinationsmuster entspricht einer *threo*-Sequenz, von der die dritte Koordinationsstelle um ein C-Atom weiter entfernt liegt. Lactobionsäure besitzt D-Gluconsäure-Teilstruktur, was sich auch im Bauprinzip wiederfindet. In **1** liegen die Kalium- und Natrium-Ionen mit den Mangan-Atomen auf unendlich langen Strängen entlang [001]. In **2** entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten aus kantenverknüpften Oktaedern.

Auch mit Dulcitol gelingt es, zwei Komplexe zu kristallisieren, die das Bindungsstellenmuster der Lactobionato(3,5-)-Liganden aufweisen: $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{DulcH}_2] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) und $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc2,3,5H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**). Die beiden Dulcitolato-Komplexe unterscheiden sich nicht vom Bindungsmodus her, sondern nur in der Art der eingelagerten Gegenionen. In **3** verknüpfen die Kaliumkationen zwei Komplexanionen aus benachbarten Strängen miteinander, des weiteren koordinieren diese an die bindenden Alkohol-Gruppen der Dulcitolato-Liganden, als auch an die Sauerstoff-Atome des zweifach deprotonierten, nicht-koordinierenden Dulcitol. In **4** beteiligen sich die Bariumkationen sowohl an der Reduktion der effektiven Ladung an Mangan als auch am Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks über die Anbindung an Stickstoffatome des Hexacyanoferrat(II)-Ions.

Mangan(IV) und Methyl- β -D-ribopyranosid-2,3,4-ato(3-)-Liganden bilden ebenfalls ein Koordinationsoktaeder, $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**). Methyl- β -D-ribopyranosid koordiniert in ${}^1\text{C}_4$ -Konformation, in welcher die drei *cis*-ständigen Hydroxyl-Gruppen als Triolatoeinheit auf einer Seite zu liegen kommen. Die Natriumkationen binden an Ligand-O-Atome und ein Wassermolekül. Es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten von flächenverknüpften Oktaedern, jedoch fehlt eine Verknüpfung der Stränge entlang [001] wie in **4**. Es ist kein Wasserstoffbrückenbindungssystem vorhanden.

Pentaerythritol-Liganden bilden mit Mangan(IV) zwei Komplexe, die sich nicht in ihren Bindungsmodi, sondern in der Art der eingebauten Gegenionen als auch in der Ladung ihrer Komplexanionen unterscheiden, $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**) und $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**). Sowohl in **6** als auch in **7** entstehen mehrere kantenverknüpfte Polyeder, die wiederum einen unendlich langen Strang bilden.

Mit α - und β -Cyclodextrin sind bei Verwendung von Lithiumhydroxid als Base zwei Komplexe durch Kristallisation zugänglich, $\text{Li}_2[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 3 \text{ EtOH} \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**) und $\text{K}_3\text{Li}_4[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{3,67})_3] \cdot 33 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**). Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wird durch die eingebauten Gegenkationen erleichtert, wodurch es zu einer

Reduktion negativer Ladung um das Zentralmetall kommt. Die Koordinationsstelle wird durch die sperrigen Liganden nach außen abgeschirmt. Eine Anbindung von Lithium- bzw. Kalium-Ionen an die koordinierenden Alkohol-Gruppen ist deshalb nicht möglich. Die Ladungskompensation um das Zentralion geschieht allein durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Allerdings sind die höhere Ladungsdichte des Lithium-Ions bzw. des Kalium-Ions und die passende Größe für die Stabilität des Komplexes entscheidend.

Xylitol und D-Threitol koordinieren mit jeweils zwei Liganden an Mangan(IV), die Koordinationssphäre wird durch eine di- μ -Oxo-Brücke vervollständigt. Xylitol besitzt D-Threitol-Teilstruktur. Es entstehen die Komplexe $\text{Ca}_8[\text{Mn}_2(\text{Xylt}2,4\text{H}_2)_4(\mu\text{-O})_2]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**10**) und $\text{Ca}_4[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre}2,4\text{H}_2)_4(\mu\text{-O})_2] [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ (**11**). Beiden Komplexen ist die zentrale, dimere Einheit $[\text{Mn}_2\text{O}_2]^{4+}$ gemeinsam, die in Inversionssymmetrie vorliegt. Die Koordinationspolyeder sind untereinander kantenverknüpft. Die Annäherung der Mangan(IV)-Zentren liegt in derselben Größenordnung (in **10** 287,4(2) pm, in **11** 284,4(6) pm). Sowohl in **10** als auch in **11** finden sich Calcium- und Hexacyanoferrat(II)-Ionen, welche für die Stabilisierung des Komplexes erforderlich sind. In beiden Fällen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit dimeren Untereinheiten von kantenverknüpften Polyedern. Die Manganzentren sind jeweils antiferromagnetisch gekoppelt (für **10**: $J/k = -12,2 \text{ K}$ und für **11**: $J/k = -15,2 \text{ K}$).

Cytidin bildet mit Mangan(IV) ein Koordinationsoktaeder, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CytH}_2)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (**13**), in welchem drei Cytidin-Liganden als 1,2-Diolat wirken.

Mit *meso*-D-Glycero-D-gulo-heptitol gelingt lediglich die Kristallisation eines Mangan(III)-Komplexes, $\text{K}_2\text{Ba}_{11}[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 49,8 \text{H}_2\text{O}$ (**12**). Der Heptitol-Ligand weist sieben Hydroxyl-Gruppen auf, von denen fünf für die Komplexierung des Mangan(III) betätigt werden, wobei eine Hydroxyl-Gruppe μ_2 -verbrückend wirkt. Die Annäherung der Mangan(III)-Zentren beträgt 326,3(2) pm bzw. 328,7(3) pm. Der Komplex zeigt die für Mangan(III) typische Jahn-Teller-Verzerrung, die in den μ_2 -Oxo-Brücken zum Ausdruck kommt. Die Manganzentren sind ferromagnetisch gekoppelt ($J/k = +1,1 \text{ K}$).

Die UV/VIS-Spektren der intensiv roten Mangan(IV)-Polyol-Lösungen zeigen nur wenig charakteristische Absorptionsbanden (Schulter bei ca. 520 nm bzw. 19230 cm^{-1}).

4.2 Untersuchungen zur Sauerstoffabsorption wäßriger Mangan(II)-Polyol-Systeme

Für die Untersuchung der Sauerstoffabsorption wäßriger Mangan(II)-Polyol-Systeme entfiel die Wahl auf vier Polyole, D-Gluconsäure, Dulcitol, Xylitol und α -Cyclodextrin. Das Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand betrug 10:1:3,5, im Fall des α -Cyclodextrins 10:1:3. Es wurden zwei Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen, 20 °C und 5 °C, durchgeführt. Die Messungen bei 20 °C wurden zudem UV/VIS-spektroskopisch verfolgt.

Als relevante Parameter sind die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, das gewählte Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand, der pH-Wert, die gewählte Base und die Temperatur anzusehen. Auch dem eingesetzten Liganden muß ein Einfluß zugebilligt werden.

Die Untersuchungen zeigen, daß eine sukzessive Erhöhung der Mangan(II)-Konzentration bei konstantem Verhältnis von Base : Mangan(II) : Ligand und bei konstanter Temperatur sowohl das Anwachsen der Basenkonzentration sowie des pH-Wertes als auch einen steigenden Sauerstoffverbrauch bewirken. Starke Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden Sauerstoffbedarf zeigen sich bei hohen Konzentrationen (0,06 M Mn(II)) der Reaktionsteilnehmer. Dies konnte in beiden Meßreihen festgestellt werden. Die bessere Löslichkeit des Sauerstoffs bei abnehmender Temperatur läßt sich bestätigen, da der Gesamtsauerstoffbedarf bei hohen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer niedriger lag als bei den Messungen bei 20 °C. Die

spektroskopischen Daten zeigen, daß die Oxidation zunächst sehr schnell voranschreitet und schließlich immer langsamer wird. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Oxidationszahl des Zentralatoms abhängt und um so schneller ist, je niedriger die Oxidationszahl des Zentralatoms und je größer das Zentralatom ist, erfolgt die Bildung von Mangan(IV) demnach (kleines Metallion, hohe Oxidationszahl) langsam. Bei einer sequentiellen Oxidation von Mangan(II) über Mangan(III) zu Mangan(IV) wird ein isosbestischer Punkt bei Verwendung von D-Gluconsäure, Dulcitol und Xylitol durchlaufen. Dieser zeigt an, daß zwei Spezies den gleichen Extinktionskoeffizienten haben. Bei Messungen mit α -Cyclodextrin ist kein isosbestischer Punkt vorhanden. Daher sind wohl thermodynamische Aspekte zu berücksichtigen, die einerseits die Stabilisierung von Mangan(III) begünstigen und andererseits die Stabilisierung von Mangan(IV). Die Auswertung des Sauerstoffverbrauchs im Zusammenhang mit der Rotverschiebung der Absorptionsbanden deckt eine Diskrepanz auf: Es ist ein Überschuß an Sauerstoff vorhanden, welcher nicht für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) genutzt wird. Der Gesamtsauerstoffbedarf setzt sich folglich aus zwei Komponenten zusammen. Abhängig von der Einwaage an Mangan(II) dient ein Teil dazu, Mangan(II) zu Mangan(IV) zu oxidieren, der Rest des Sauerstoffverbrauchs läßt auf Ligandoxidationsprozesse schließen. Analyseverfahren wie die HPLC oder/und die Cyclovoltammetrie könnten dieses Ergebnis untermauern. Eine Ausnahme bilden Mangan(II)- α -Cyclodextrin-Systeme: Diese erreichen den theoretisch zu erwartenden Verbrauch nicht. Ob Diskrepanzen in den ermittelten Ergebnissen apparativ bedingt sein können, muß geprüft werden.

Untersuchungen mit Wasserstoffperoxid und natronalkalischen Gluconat-Lösungen sprechen für den gleichen Sachverhalt. Der theoretisch zu erwartende Verbrauch bei hohen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und bei gleicher Meßtemperatur wird ebenfalls überschritten. Die spektroskopischen Daten zeigen die gleiche Rotverschiebung der Absorptionsbanden. Die Annahme, daß es sich bei der reaktiven Spezies in Lösung um die gleiche handeln könnte, scheint nicht abwegig.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Die Umsetzungen und die Entgasung von Wasser erfolgten unter Schutzgasatmosphäre. Der hierzu verwendete Stickstoff aus der Hausanlage in der TH Karlsruhe wurde zur Reinigung und Trocknung nacheinander über BTS-Katalysator (90 °C), durch konzentrierte Schwefelsäure, über Kaliumhydroxid und Molekularsieb (3 Å) geleitet. In der Schutzgasapparatur konnte der Druck bis auf $2 \cdot 10^{-3}$ Torr erniedrigt werden.

Die Kristallisationsversuche erfolgten in Reagenzgläsern in der Kälte (0 °C). Die Komplexlösungen wurden einerseits mit organischen Lösungsmitteln überschichtet, andererseits mit Lösungen von Erdalkalitionen versetzt.

5.2 Handhabung des Lösungsmittels und einiger anderer Reagenzien

Das als Lösungsmittel verwendete deionisierte Wasser wurde entgast, indem zweimal kurz unter Sieden bis zum Nachlassen der Blasenbildung entspannt und anschließend 30 min unter starkem Rühren Stickstoff über eine Glasfritte durchgeleitet wurde.

Wasserstoffperoxidlösungen zur stöchiometrischen Oxidation wurden stets frisch angesetzt, in der Kälte in lichtgeschützten Flaschen aufbewahrt und vor Verwendung etwa 4 min mit Stickstoff entgast. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösungen zur stöchiometrischen Oxidation wurden stets frisch mit entgastem, deionisiertem Wasser hergestellt.

5.3 Geräte

- Röntgenbeugungsexperimente: Flächendetektor IPDS (*Stoe*) mit Kühlanlage (*Oxford-Kryosystems*) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe bzw. am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München; Kappa-CCD (*Nonius*) mit Drehanode und Kühlanlage am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München;
- Strukturrechnungen: AMD Athlon 550 MHz bzw. 800 MHz;
- Kristallauswahl: M3Z-Mikroskop (*Wild*) mit Polarisations-einrichtung;
- O₂-Absorptionsmessungen: Massendurchflußregler (MFC) Type F-110C-HA-11-V (*Bronkhorst Systems*; Genauigkeit: $\pm 0,5$ %), Hinterdruckmesser (PFM) Type P-602C-FA-11-V (*Bronkhorst Systems*; Genauigkeit: $\pm 0,5$ %), Auswerteeinheit E7100-AAA (*Bronkhorst Systems*; Anzeigegenauigkeit: $\pm 0,5$ %) und Flow-Bus interface Type RS 232 (*Bronkhorst Systems*), Intel Pentium III 450 MHz;
- Thermostat: Haake C40/F6;
- UV/VIS-Spektroskopie: Cary 50 UV/VIS-Spektralphotometer (220–700 nm) (*Varian*) mit Ganz-Stahl-Tauchsonde 661.-702-UV, 1mm Schichtdicke (*Hellma*) sowie Cary 3 UV/VIS-Spektralphotometer (200–900 nm) mit Probenraumerweiterung (*Varian*);

- pH-Meter: 940 expandable ion analyzer mit Ross-pH-Elektrode (*Orion Research*);
- Zentrifuge: Labofuge 400e (*Heraeus Instruments*).

5.4 Verwendete Edukte, Reagenzien und Lösemittel

Aceton, p.a. (Fluka)
Adenosin, > 99 % (Fluka)
Saurer Ionenaustauscher Amberlite-IR-120, 16-45 mesh (Fluka)
Basischer Ionenaustauscher Amberlite-IR-67, 20-50 mesh (Fluka)
Anhydroerythritol, rein (Senn Chemicals)
D-Arabitol, > 99 % (Fluka)
Bariumchlorid-Dihydrat, 99 % (Fluka)
Bariumsulfat, p.a. (Fluka)
Borsäure, $\geq 99,8$ % (Merck)
Cäsiumhydroxid-Monohydrat, ~ 95 % (Fluka)
Calciumchlorid, > 96 % (Fluka)
Calciumhydroxid, ≥ 96 % (Fluka)
Calciumnitrat-Tetrahydrat, puriss. p.a., ≥ 99 % (Fluka)
 α -Cyclodextrin (Wacker)
 β -Cyclodextrin (Wacker)
 γ -Cyclodextrin (Wacker)
2-(Cyclohexylamino)-ethansulfonsäure (\equiv CHES), > 99 % (Fluka)
Cytidin, ≥ 99 % (Fluka)
Diethylether, > 99,8 % (Fluka)
Dulcitol, > 99 % (Fluka)
Erythrit, > 99,8 % (Fluka)
Ethanol, p.a. > 99,8 % (Fluka)
D-Erythronsäure, ≥ 99 % (Fluka)
D-Galactonsäure- γ -Lacton, ≈ 99 % (Fluka)
L- Galactonsäure- γ -Lacton, puriss. (Fluka)
D-Glucarsäure-1,4-lacton-Monohydrat, ≥ 99 % (Fluka)
D-Gluconsäure- δ -Lacton, ≈ 99 % (Fluka)
D-Glucoheptonsäure- γ -Lacton, (ICN)
D(+)-Glucuronsäure- γ -Lacton, purum (Fluka)
Guanosin, ≥ 98 % (Fluka)
D-Gulonsäure- γ -Lacton, puriss. p.a., > 98 % (Fluka)
L-Gulonsäure- γ -Lacton, puriss. p.a., > 98 % (Fluka)
Inosin, ≥ 99 % (Fluka)
myo-Inositol, ≥ 98 % (Fluka)
Isopropanol, > 99 % (Fluka)
Kaliumhexacyanoferrat(III), p.a., ≥ 99 % (Fluka)
Kaliumhydroxid, purum p.a., 86 % (Fluka)
Kaliumpermanganat, 0.02 M (Grüssing GmbH)
Lactobionsäure, ≥ 97 % (Fluka)
D(+)-Lactose-Monohydrat, $\geq 99,5$ % (Fluka)
Lithiumhydroxid-Monohydrat, > 99 % (Fluka)
D-Lyxose, Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences
Maltitol, ≈ 98 % (Fluka)

Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat, $\geq 98,5$ % (Fluka)
Mangan(II)-perchlorat-Hexahydrat, ≥ 98 % (Fluka)
D-Mannitol, > 99 % (Fluka)
 α -D-Mannoheptose, ≥ 99 % (Fluka)
D-Mannuronsäurelacton, G. Kramer nach Literaturvorschrift
Methanol, p.a. (Fluka)
Methyl- α -D-galactopyranosid, (Glycon)
Methyl- α -D-mannopyranosid, (Glycon)
Methyl- β -D-ribosepyranosid, 99 % (Glycon)
Natriumborhydrid, ≥ 96 % (Fluka)
Natriumhydroxid, purum p.a., > 98 % (Fluka)
Pentaerythritol, ≥ 97 % (Fluka)
Quecksilber, zur Cyclovoltammetrie (Merck)
D-Ribitol, ≥ 99 % (Fluka)
D(+)-Ribonsäure- γ -Lacton, puriss p.a., ≥ 99 % (Fluka)
D(-)-Ribose, > 99 % (Fluka)
D(-)-Salicin, ≥ 99 % (Fluka)
Sauerstoff, aus Druckgasflasche (Messer-Griesheim)
Schleimsäure, ≈ 98 % (Fluka)
Schwefelsäure, puriss p.a., 95-97 % (Fluka)
D-Sorbitol, $> 99,5$ % (Fluka)
Strontiumnitrat, ≥ 99 % (Fluka)
D-Threitol, > 98 % (Fluka)
D,L-Threitol, ≈ 97 % (Sigma Aldrich)
Uridin, ≥ 99 % (Fluka)
Wasser, deionisiert, Hausanlage
Wasserstoffperoxid, 30 % (Fluka)
Xylitol, > 99 % (Fluka)
D(+)-Xylose, > 98 % (Fluka)

5.5 Herstellung von Reagenzien

5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *meso*-D-Glycero-D-gulo-heptitol

Literatur: H.L. Frush, H.S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2844–2846.

Ausgangsstoffe: D-Glucoheptonsäure- γ -Lacton, Borsäure, Amberlite-IR-120, Amberlite-IR-67, Natriumborhydrid, Isopropanol, Methanol, Wasser.

Ausführung: 7,29 g (0,035 mol) D-Glucoheptonsäure- γ -Lacton und 6,18 g (0,100 mol) Borsäure werden in 100 ml Wasser gegeben; es bildet sich eine milchige Suspension. Dazu gibt man 50 ml Amberlite-IR-120, wodurch sich der pH-Wert auf 1,5 absenkt. Unter Kochsalz/Eiskühlung (-5 °C bis -10 °C) und starkem Rühren werden 150 ml einer eiskalten und frisch zubereiteten wässrigen 1 M NaBH_4 -Lösung zugetropft. Der pH-Wert steigt dabei auf 4,5. Man läßt 30 min unter Eiskühlung rühren und tropft dann nochmals 150 ml der gleichen Lösung hinzu. Die Lösung besitzt jetzt einen pH-Wert zwischen 8 und 8,5. Man rührt nochmals 30 min unter Eiskühlung und stellt den pH-Wert mit festem Natriumhydroxid auf 9 ein. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag läßt man die Lösung über eine Säule eines Gemisches aus 150 ml Amberlite-IR-120 und 150 ml Amberlite-

IR-67 laufen, am Säulenende beträgt der pH-Wert 7. Die Lösung wird abgelassen und das Säulenbett vollständig mit Waschwasser neu befüllt. Dieses läßt man 30 min stehen bevor es abgelassen und mit der Hauptlösung vereinigt wird. Man rotiert das Wasser bei $T > 40\text{ °C}$ ab, wobei die Vorlage zweckmäßigerweise mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Der verbleibende weiße Niederschlag wird in Methanol aufgenommen und die Lösung am Rotavapor ($T < 40\text{ °C}$, stickstoffgekühlte Vorlage) bis zum Verbleib eines zähen Sirups eingengt⁷. Es wird noch einmal mit Methanol aufgenommen und dann wieder abrotiert⁸. Der zuletzt verbleibende Sirup wird nochmals mit Methanol aufgenommen. Man gibt etwas Isopropanol zu, so daß gerade noch keine Fällung einsetzt und stellt in den Gefrierschrank (-20 °C). Am darauffolgenden Tag wird nochmals Isopropanol zugegeben, um die Fällung zu vervollständigen. Man nutsch ab, wäscht mit wenig gefriergeköhltem Methanol und trocknet an der Vakuumapparatur (Vorsicht: Staubentwicklung!).

Ausbeute: 1,74 g (23,4 % der Theorie)⁹

Eigenschaften: Reinweißes Pulver mit Schmelzpunkt von 124 °C .

5.6 Übersicht der durchgeführten Kristallisationsversuche von Mangan(IV)-Polyolato-Komplexen

Nachfolgend sind die Liganden aufgeführt, mit denen Kristallisationsversuche mit Mn(IV) durchgeführt wurden, die jedoch keine zur röntgenographischen Messung geeigneten Kristalle bildeten. Beim Stehen in der Kälte wiesen diese mikrokristalline Bestandteile oder lediglich Niederschläge und Öle auf. (Liganden, von denen Mangan(IV)-Komplexe in dieser Arbeit als Kristallstrukturen beschrieben sind, werden hier nicht aufgeführt.)

Mit D-Sorbitol konnten Kristalle erhalten werden, jedoch gelang keine Strukturlösung.

Adenosin	Inosin	D-Ribitol
Anhydroerythritol	myo-Inositol	D-Ribonsäure
D-Arabitol	Lactose	Salicin
γ -Cyclodextrin	Maltitol	Schleimsäure
D-Erythronsäure	D-Mannitol	Uridin
rac-Galactonsäure	α -D-Mannoheptose	D-Xylose
D-Glucarsäure-1,4-lacton	D-Mannuronsäurelacton	
rac-Gulonsäure	Methyl- α -D-galactopyranosid	
Guanosin	Methyl- α -D-mannopyranosid	

Es wurden Mangan(IV)-Lösungen der aufgeführten Liganden jeweils mit den Basen NaOH, KOH und LiOH synthetisiert. Konzentrationen: Mangan 0,038-0,1 M ; Ligand 0,076-0,2 M (außer Cyclodextrine: doppelte Konzentration zu Mangan); Base 0,38-1 M.

Aus den jeweils drei alkalischen Lösungen wurden je ca. 4 ml Lösung entnommen und einerseits durch Überschichten mit Aceton, Ethanol bzw. Methanol und andererseits durch Versetzen mit BaCl_2^- , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2^-$, CaCl_2^- bzw. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^-$ -Lösung versucht, Kristalle zu erhalten. Weitere Ansätze umfaßten das Einengen über KOH. Mit allen eingesetzten Liganden wurden also jeweils 7 Kristallisationsversuche durchgeführt, welche im Kühlschrank (0 °C) erfolgten.

⁷ Die Borsäure wird dabei als Borsäuremethylester abgezogen. Ein zu weites Eintrocknen des Sirups ist zu vermeiden, da die Wiederauflösung sonst Probleme bereitet. Gegebenenfalls können geringe Mengen Wasser zur Unterstützung zugegeben werden.

⁸ Man kann auf Borsäure im Destillat prüfen und bei positiver Probe die Prozedur wiederholen.

⁹ Wahrscheinlich befand sich noch viel Produkt im Filtrat.

5.7 Herstellung der kristallinen Verbindungen

5.7.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Natriumhydroxid, D-Gluconsäure- δ -lacton, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Aceton.

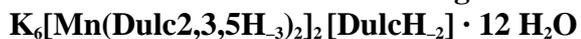
Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,267 g (1,50 mmol) D-Gluconsäure- δ -lacton werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,267 g (1,50 mmol) D-Gluconsäure- δ -lacton und 0,480 g (12,0 mmol) NaOH in 13 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man überschichtet mit Aceton und erhält nach einer Woche rote Kristalle von **1**.

5.7.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{3,75})_2] \cdot 19,23 \text{H}_2\text{O}$ (2)

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Natriumhydroxid, Lactobionsäure, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Aceton.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,537 g (1,50 mmol) Lactobionsäure werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,537 g (1,50 mmol) Lactobionsäure und 0,480 g (12,0 mmol) NaOH in 13 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man überschichtet mit Aceton und erhält nach zwei Wochen rote Kristalle von **2**.

5.7.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (3),



Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Kaliumhydroxid, Dulcitol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Aceton.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,364 g (2,00 mmol) Dulcitol werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,364 g (2,00 mmol) Dulcitol und 0,673 g (12,0 mmol) KOH in 13 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man überschichtet mit Aceton und erhält nach ca. zwei Wochen rote Kristalle von **3**.

5.7.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (4), $\text{Ba}_4[\text{Mn}(\text{Dulc}2,3,5\text{H}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-perchlorat Hexahydrat, Natriumhydroxid, Dulcitol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Bariumchlorid.

Ausführung: 0,434 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,219 g (1,20 mmol) Dulcitol werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,219 g (1,20 mmol) Dulcitol und 0,336 g (8,40 mmol) NaOH in 13 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man versetzt mit 0,5 M Bariumchlorid-Lösung und erhält nach ca. zwei Wochen rote Kristalle von **4**.

5.7.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (5), $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Natriumhydroxid, Methyl- β -D-ribopyranosid, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Kaliumhydroxid.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,246 g (1,50 mmol) Methyl- β -D-ribopyranosid werden in 5 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,246 g (1,50 mmol) Methyl- β -D-ribopyranosid und 0,480 g (12,0 mmol) NaOH in 15 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine weiße Suspension. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine klare, dunkelrote Lösung. Man füllt in ein kleineres Reagenzglas KOH-Pillen, stellt dieses in das Reagenzglas mit der Komplexlösung und erhält nach ca. vier Monaten rote Kristalle von **5**.

5.7.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (6), $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Lithiumhydroxid Monohydrat, Pentaerythritol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Aceton.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,204 g (1,50 mmol) Pentaerythritol werden in 5 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,204 g (1,50 mmol) Pentaerythritol und 0,504 g (12,0 mmol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man überschichtet mit Aceton und erhält nach ca. zwei Wochen rote Kristalle von **6**.

5.7.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (7), $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Natriumhydroxid, Pentaerythritol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Kaliumhydroxid.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,204 g (1,50 mmol) Pentaerythritol werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,204 g (1,50 mmol) Pentaerythritol und 0,480 g (12,0 mmol) NaOH zugegeben. Es bildet sich eine klare, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man füllt in ein kleineres Reagenzglas KOH-Pillen, stellt dieses in das Reagenzglas mit der Komplexlösung und erhält nach ca. sechs Monaten rote Kristalle von **7**.

5.7.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Li}_2[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$ (8)

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Lithiumhydroxid Monohydrat, α -Cyclodextrin, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Ethanol.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1,178 g (1,20 mmol) α -Cyclodextrin werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 1,178 g (1,20 mmol) α -Cyclodextrin und 0,504 g (12,0 mmol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 13 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine leicht trübe, farblose Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrotbraune Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man überschichtet mit Ethanol und erhält nach ca. sechs Wochen rote Kristalle von **8**.

5.7.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{K}_3\text{Li}_4[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{3,67})_3] \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Lithiumhydroxid Monohydrat, β -Cyclodextrin, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Methanol.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1,362 g (1,50 mmol) β -Cyclodextrin werden in 7 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 1,362 g (1,50 mmol) β -Cyclodextrin und 0,504 g (12,0 mmol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 13 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelblutrote Lösung. Man überschichtet mit Methanol und erhält nach ca. sechs Wochen rote Kristalle von **9**.

5.7.10 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (10), $\text{Ca}_8[\text{Mn}_2(\text{Xylt}2,4\text{H}_2)_4(\mu\text{-O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Natriumhydroxid, Xylitol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Calciumchlorid.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,228 g (1,50 mmol) Xylitol werden in 5 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,228 g (1,50 mmol) Xylitol und 0,480 g (12,0 mmol) NaOH in 15 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine weiße Suspension. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine kirschrote Lösung. Man versetzt mit 1 M Calciumchlorid-Lösung und erhält nach ca. zwei Wochen rote Kristalle von **10**.

5.7.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (11), $\text{Ca}_4[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre}2,4\text{H}_2)_4(\mu\text{-O})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Lithiumhydroxid Monohydrat, D,L-Threitol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Calciumnitrat.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,250 g (2,00 mmol) D,L-Threitol werden in 5 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,250 g (2,00 mmol) D,L-Threitol und 0,504 g (12,0 mmol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine weiße Suspension. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine dunkelrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man versetzt mit 0,5 M Calciumnitrat-Lösung und erhält nach vier Wochen rote Kristalle von **11**.

5.7.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Verbindung (12), $\text{K}_2\text{Ba}_{11}[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 49,8 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsstoffe: Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat, Natriumhydroxid, *meso*-D-Glycero-D-guloheptitol, Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Bariumchlorid.

Ausführung: 0,301 g (1,20 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,318 g (1,50 mmol) *meso*-D-Glycero-D-guloheptitol werden in 5 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0,318 g (1,50 mmol) *meso*-D-Glycero-D-guloheptitol und 0,480 g (12,0 mmol) NaOH in 15 ml Wasser zugegeben. Es bildet sich eine gelbliche Lösung. Man gibt unter Rühren 0,790 g (2,40 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml Wasser in kleinen Portionen hinzu, und es resultiert eine blutrote Lösung, aus der sich etwas brauner Niederschlag absondert, der mittels Zentrifugation abgetrennt wird. Man versetzt mit 1 M Bariumchlorid-Lösung und erhält nach ca. einer Woche rotbraune Kristalle von **12**.

5.8 UV/VIS-Spektroskopische Untersuchungen

Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte mit Hilfe einer Photometerkugel gegen Polytetrafluorethylen als Weißstandard, nachdem zuvor mit dem gleichen Probenhalter eine Basislinie aufgenommen wurde. Als Probenhalter wurde ein Metallzylinder (Höhe: 7 mm, Durchmesser: 20 mm) verwendet, der auf einer Seite durch eine Glasplatte abgeschlossen war. Die Messung der Proben erfolgte gegen Bariumsulfat als Basislinie. Die Probe wurde mit einem Mörser fein zerrieben, mit Bariumsulfat sorgfältig gemischt und auf die Glasplatte in einer ca. 2 mm dicken Schicht aufgetragen. Die Substanz wurde im Probenhalter mit Diethylether dispergiert und der Ether durch einen schwachen, über die Probe geleiteten Stickstoffstrom verdampft, so daß eine besonders homogene Oberfläche entstand. Schließlich wurde der Restprobenraum mit Zellstoff aufgefüllt und der Zylinder mit einem Metalldeckel abgeschlossen. Es wurde der Remissionsgrad R gemessen, der mit Hilfe der *Kubelka-Munk*-Funktion in das Verhältnis von Absorptions- zu Streukoeffizient umgerechnet wird:

$$\text{Kubelka-Munk-Funktion: } \frac{k}{s} \equiv \frac{(1-R)^2}{2R}$$

R = Remissionsgrad, k = Absorptionskoeffizient, s = Streukoeffizient

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurden 1-cm- oder 1-mm-Quarzglasküvetten verwendet. Zur Basislinienkorrektur wurde zuvor mit der mit reinem Lösungsmittel befüllten Probenküvette ein Vergleichsspektrum aufgenommen.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren während der Sauerstoffabsorptionsmessungen wurde eine 1-mm-Tauchsonde verwendet (siehe Apparatur, Kap. 5.9.1).

Die Auswertung der Spektren mittels der Kubelka-Munk-Funktion zeigte, daß die Kristalle eine zu hohe optische Dichte aufwiesen. Eine Wiederholung der Messungen war wegen Substanzmangel nicht möglich (siehe Kapitel 2.7).

5.9 Messungen der Sauerstoffabsorption von alkalischen Mangan(II)-Polyol-Lösungen

5.9.1 Apparatur zur Messung der Sauerstoffabsorption

Zur Messung der Sauerstoffabsorption wurde eine Apparatur aufgebaut und optimiert, welche in Abb. 5.1 dargestellt ist.

Sauerstoff wird aus einer Druckgasflasche über einen Silikonschlauch (Durchmesser: 9,525 mm, Länge 2 m) zu einem System bestehend aus einem Massendurchflußregler (MFC) und einem Hinterdruckmesser (PFM) geleitet, mit dessen Hilfe ein konstanter Gasdruck gewährleistet werden kann. Zur Temperierung der Lösung dienen ein Thermostat und eine Kühlwanne bzw. ein von der Fa. HW entwickeltes Spezialgefäß für die Messungen bei 5 °C. Zwischen Hinterdruckmesser und Reaktionskolben ist eine Waschflasche zwischengeschaltet, die Verbindung wird über PVC-Schläuche (Durchmesser: 3,175 mm) hergestellt.

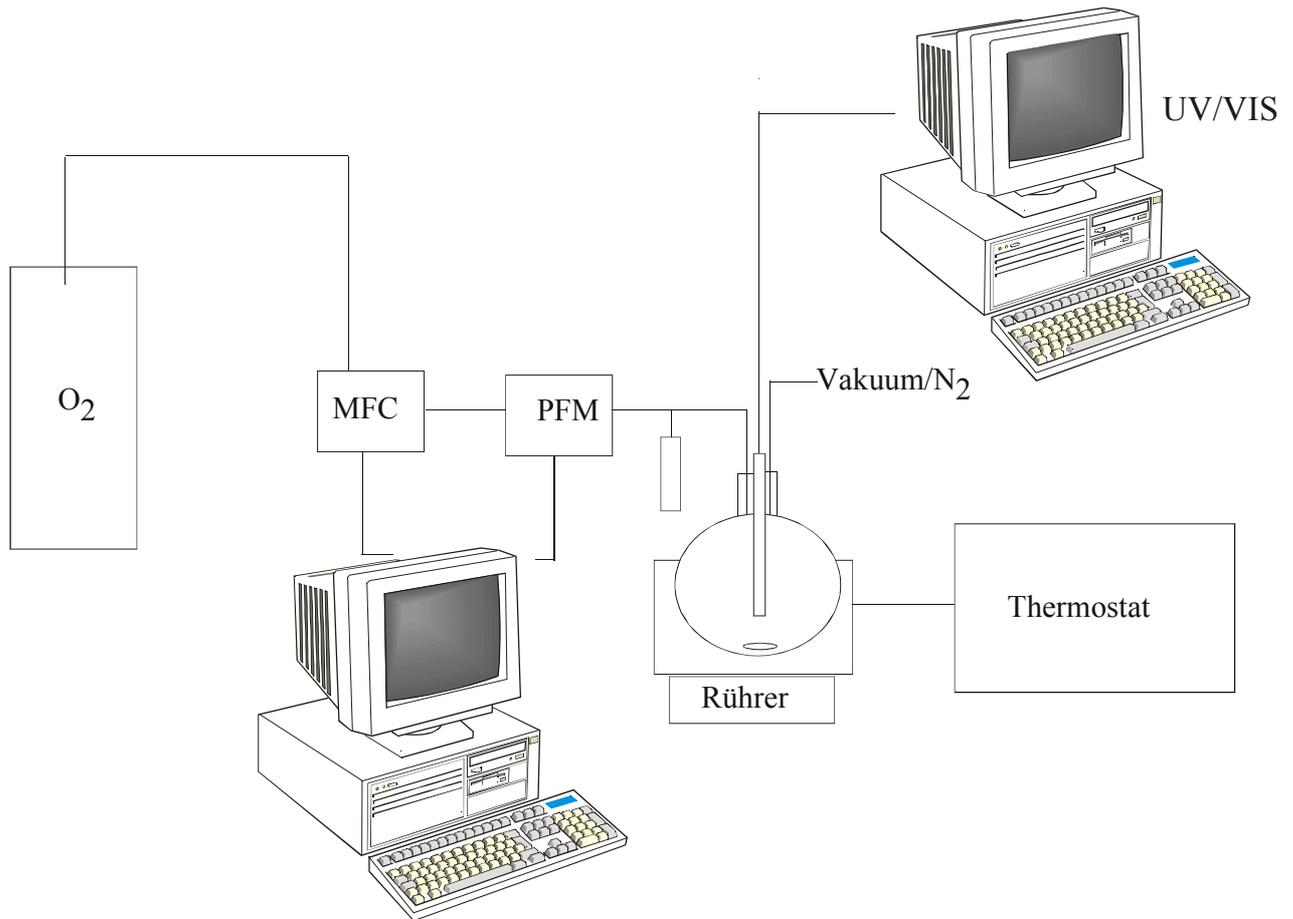


Abb. 5.1: Apparatur zur Messung der Sauerstoffabsorption mit Massendurchflußregler (MFC), Hinterdruckmesser (PFM) und UV/VIS-Spektralphotometer.

5.9.2 Sauerstoffabsorptionsmessungen

Es sind zwei Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen (5 °C und 20 °C) durchgeführt worden. Die Stoffmenge an Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat wurde variiert, der Ansatz wurde konstant bei einem Verhältnis von Base : Mangan(II) : Polyol von 10 : 1 : 3,5 (bzw. 10 : 1 : 3 bei Verwendung von α -Cyclodextrin) belassen. Eine detaillierte Auflistung der Versuchsreihen findet sich in Kapitel 2.8.

Das Polyol und die entsprechende Base werden in 175 ml Wasser gelöst. Man gibt unter Rühren $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Wasser hinzu. Der pH-Wert liegt bei 12–13. Der 250 ml-Reaktionskolben, welcher sich zunächst unter Schutzgas befindet, wird nach dem Anbringen der Tauchsonde kurz mit Sauerstoff aus einer zweiten Druckgasflasche gespült, so daß die N_2 -Atmosphäre gegen reine O_2 -Atmosphäre ausgetauscht wird. Nach Gewährleistung der Dichtigkeit des Systems wird die Messung gestartet: Der Hahn zwischen Reaktionskolben und 100 ml-Waschflasche wird aufgedreht, der Rührer wird in Betrieb genommen ($U = 700 \text{ min}^{-1}$). Der Arbeitsdruck (der sich einstellende Druck nach Hahnöffnung) wird über den PC eingestellt und über den gesamten Zeitraum der Messung konstant gehalten.

Der theoretisch zu erwartende Sauerstoffverbrauch ergibt sich nach Geißelmann [30]: Für die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) ist ein halbes Äquivalent Sauerstoff in Bezug auf die eingesetzte Menge an Mangan(II) erforderlich.

5.10 Spektroskopische Verfolgung der Oxidation von Mn(II) mit Wasserstoffperoxid

5.10.1 Titration mit Wasserstoffperoxid

7,482 g (42,0 mmol) D-Gluconsäure- δ -lacton und 4,80 g (120 mmol) NaOH werden in 175 ml Wasser gelöst. Es entsteht eine gelbstichige Lösung. Eine Lösung von 3,012 g (12,0 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Wasser wird zugegeben. Es bildet sich eine weiße Suspension. Zur Oxidation wird ausgehend von einer 30 %igen H_2O_2 -Lösung eine ca. 0,5 M H_2O_2 -Lösung hergestellt. Die genaue Konzentration wird durch Titration mit Kaliumpermanganat [85] ermittelt. Man gibt unter Rühren insgesamt 42,1 ml (1,37 mol) 0,545 M H_2O_2 -Lösung in Portionen zu je 0,1–0,2 ml hinzu. Ziel ist es, einen signifikanten Überschuss an H_2O_2 -Lösung zuzugeben. Nach jeder Zugabe wird 15 s gewartet und anschließend ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Nach ca. 6 Stunden ist die Reaktion mit einem Gesamtverbrauch von 42,1 ml beendet und die Lösung zeigt eine dunkelrote Farbe. Die Messung wird unter Schutzgas durchgeführt.

5.10.2 Sequentielle Oxidation von Mn(II) zu Mn(III) zu Mn(IV) mit H_2O_2

7,482 g (42,0 mmol) D-Gluconsäure- δ -lacton und 4,80 g (120 mmol) NaOH werden in 175 ml Wasser gelöst. Es entsteht eine gelbstichige Lösung. Eine Lösung von 3,012 g (12,0 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Wasser wird zugegeben. Es bildet sich eine weiße Suspension. Zur Oxidation wird ausgehend von einer 30 %igen H_2O_2 -Lösung eine ca. 2 M H_2O_2 -Lösung hergestellt. Die genaue Konzentration wird durch Titration mit Kaliumpermanganat [85] ermittelt. Man gibt unter Rühren insgesamt 10,92 ml (0,356 mol) 2,20 M H_2O_2 -Lösung hinzu. Hierbei werden jeweils 2,73 ml H_2O_2 -Lösung (entspricht je einem Äquivalent pro $1e^-$ -Oxidation) zugegeben. Nach jeder Zugabe wird 15 s gewartet und anschließend ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Nach 5 min, 10 min, 15 min und 20 min wird ebenfalls ein Spektrum aufgenommen, bevor ein weiteres Äquivalent H_2O_2 -Lösung zugegeben wird. Nach beendeter Reaktion resultiert eine dunkelrote Lösung. Die Messung wird unter Schutzgas durchgeführt.

5.11 Kristallstrukturbestimmungen

Vor einer röntgenographischen Messung werden die Kristalle polarisationsoptisch untersucht. Mit Lithelen[®]-Schliffett werden diese anschließend an einem Glasfaden fixiert. Die röntgenographischen Messungen wurden entweder an einem IPDS-Flächendetektor (Stoe; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069$ pm) oder an einem Kappa-CCD (Nonius; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069$ pm, Drehanode) durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgte mittels gekühltem Stickstoff. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97 [86] oder SIR 97 [87]), die anschließenden Strukturverfeinerungen mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97 [88]). Verfeinert wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $w(F_o^2 - F_c^2)$ und unter

Annahme anisotroper Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde bei allen Kristallen durchgeführt. Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit PLATON [89]. Zur Darstellung der Kristallstrukturen dienten die Programme ORTEP [90], SCHAKAL [91] und DIAMOND [92].

Einzelheiten zu den einzelnen Kristallstrukturbestimmungen sind in den entsprechenden Tabellen im Anhang nachzulesen. Die dort angegebenen R - und S -Werte sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum \| |F_0| - |F_c| \|}{\sum |F_0|} \qquad R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0 \rangle^2|}{\sum F_0^2}$$

$$R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}} \qquad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

Der Wichtungsfaktor w und P sind folgendermaßen definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \qquad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

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.

Die in den Crystallographic Information Files (CIFs) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter bzw. anisotropen Schwingungstensoren der allgemeinen Form $T = (\ln(f) - \ln(f_0))$ (f = Atomformfaktor, f_0 = Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

$$T_{\text{aniso}} = -2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i a_j \right) \qquad T_{\text{iso}} = 8\pi^2 U_{\text{iso}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i a_j \right)$$

Die Chiralität der eingesetzten Liganden wurde in allen Fällen mit Hilfe des x -Parameters nach Flack [93] bestätigt. $\Delta / \sigma_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. $|\Delta\rho|_{\text{max}}$ (10^{-6} e pm^{-3}) ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

6 Kristallographischer Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{KNa}_3[\text{Mn}(\text{D-Glc1AH}_4)_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1) und $\text{KNa}_{2,5}[\text{Mn}(\text{Lac1AH}_{3,75})_2] \cdot 19,23 \text{H}_2\text{O}$ (2)

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{KMnNa}_3\text{O}_{21}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{76,47}\text{KMnNa}_{2,5}\text{O}_{43,23}$
Formelmasse (g/mol)	673,36	1208,499
Kristallsystem	triklin	trigonal
Raumgruppe	$P1$	$P3_121$
a (Å)	6,6984(9)	18,0301(15)
b (Å)	9,5006(14)	18,0301(15)
c (Å)	9,9898(16)	28,462(4)
α (°)	86,981(18)	90
β (°)	88,782(17)	90
γ (°)	72,533(16)	120
V (Å ³)	605,57(15)	8013,0(14)
Z	1	6
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g/cm ³)	1,8465(5)	1,5026(3)
Kristallgröße (mm)	0,75 x 0,20 x 0,06	0,38 x 0,26 x 0,26
μ (mm ⁻¹)	0,87	0,456
Meßtemperatur (K)	200	200
Abstand Kristall-Platte (mm)	80	80
Belichtungszeit pro Platte (min)	10,0	4,0
Aufnahmeleistung der Röhre (kW)	2,0	2,0
$\Delta\Phi$ (°)	1,4	0,6
Φ_{max} (°)	131,6	198,0
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	3,19–23,87	1,94–23,89
N_{hkl} (Metrik)	4075	5000
Profilweite (Pixel / Ø)	11–23	13–19
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
min. / max. Transmission	0,5071 / 0,9408	0,6263 / 0,8754
N_{hkl} (ges.)	3784	50883
N_{hkl} (unabh.)	2951	8292
N_{hkl} (obs., $I > 2\sigma$ (I))	2674	7699
R_{int}	0,0852	0,0954
$N_{\text{Parameter}}$	387	698
$N_{\text{Restraints}}$	15	11
H-Atome	[a]	[b]
R_w (F^2)	0,1137	0,1811
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0433	0,1766
S	1,021	1,068
$\Delta / \sigma_{\text{max}}$	0,000	0,346
$ \Delta\rho _{\text{max}}$ (e/Å ³)	0,08	0,12
$x; y$ (Wichtung)	0,0827; 0	0,14; 5,3147
x nach Flack	-0,04(3)	-0,0016

[a] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, ein gemeinsames U_{iso} für an Wasser-O bindende H-Atome.

[b] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, keine Wasser-H-Atome lokalisiert.

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_6[Mn(Dulc2,3,5H_3)_2][DulcH_2] \cdot 12 H_2O$ (**3**) und $Ba_4[Mn(Dulc2,3,5H_3)_2][Fe(CN)_6] \cdot 8 H_2O$ (**4**)

	3	4
Summenformel	$C_{30}H_{82}K_6Mn_2O_{42}$	$C_{30}H_{60}Ba_4FeMn_2N_6O_{32}$
Formelmasse (g/mol)	1459,412	1731,848
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	9,6242(11)	10,6894(13)
b (Å)	12,1316(14)	11,2195(13)
c (Å)	12,2581(13)	11,6041(14)
α (°)	98,641(13)	113,804(13)
β (°)	102,569(13)	91,556(15)
γ (°)	95,132(14)	100,560(14)
V (Å ³)	1370,0(3)	1243,8(3)
Z	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g/cm ³)	1,7689(4)	2,3121(6)
Kristallgröße (mm)	0,22 x 0,20 x 0,04	0,32 x 0,25 x 0,13
μ (mm ⁻¹)	1,03	3,99
Meßtemperatur (K)	200	200
Abstand Kristall-Platte (mm)	60	70
Belichtungszeit pro Platte (min)	8,0	3,0
Aufnahmeleistung der Röhre (kW)	2,75	2,75
$\Delta\Phi$ (°)	1,6	1,6
Φ_{max} (°)	200	200
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	2,2–28,0	1,9–25,9
N_{hkl} (Metrik)	5000	5000
Profilweite (Pixel / Ø)	11–23	19–23
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
min. / max. Transmission	0,8154 / 0,9321	0,4850 / 0,7125
N_{hkl} (ges.)	12113	9720
N_{hkl} (unabh.)	6048	4492
N_{hkl} (obs., $I > 2\sigma$ (I))	4921	3923
R_{int}	0,0226	0,0302
$N_{\text{Parameter}}$	398	365
$N_{\text{Restraints}}$	18	12
H-Atome	[a]	[a]
R_w (F^2)	0,1499	0,0622
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0476	0,0242
S	1,062	1,034
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,000	0,000
$ \Delta\rho _{\text{max}}$ (e/Å ³)	0,12	0,12
$x; y$ (Wichtung)	0,1018; 0,9270	0,0381; 0,1501

[a] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, ein gemeinsames U_{iso} für an Wasser-O bindende H-Atome.

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen gemessen am Nonius-Gerät von $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)_2]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{Li}_2[\Delta\text{-Mn}(\alpha\text{-CDH}_2)_3] \cdot 3 \text{EtOH} \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$ (**8**) und $\text{Na}_6[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (**7**)

	5	7	8
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{MnNa}_4\text{O}_{24}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{74}\text{Mn}_2\text{Na}_6\text{O}_{36}$	$\text{C}_{114}\text{H}_{268}\text{Li}_2\text{MnO}_{131}$
Formelmasse (g/mol)	918,428	1138,595	3804,089
Kristallsystem	monoklin	triklin	trigonal
Raumgruppe	<i>C</i> 2	<i>P</i> 1	<i>R</i> 3
<i>a</i> (Å)	9,66790(40)	5,95620(10)	19,75760(10)
<i>b</i> (Å)	7,78140(40)	8,3136(2)	19,75760(10)
<i>c</i> (Å)	11,24830(40)	24,2653(6)	39,76770(10)
α (°)	90	83,8859(15)	90
β (°)	90,3666(24)	85,2789(15)	90
γ (°)	90	71,1753(12)	120
<i>V</i> (Å ³)	846,190(63)	1129,35(4)	13444,03(10)
<i>Z</i>	4	1	3
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g/cm ³)	1,80232(13)	1,67416(6)	1,409606(10)
Kristallgröße (mm)	0,07 x 0,06 x 0,01	0,25 x 0,22 x 0,05	0,23 x 0,12 x 0,10
μ (mm ⁻¹)	0,9	0,725	0,195
Meßtemperatur (K)	200	200	200
Abstand Kristall-Platte (mm)	27	28,9	30
Belichtungszeit pro ° (s)	40,0	20,0	140,0
Scantyp	phi/omega-scan	phi/omega-scan	omega-scan
Drehwinkel pro Aufnahme (°)	?	1,3	0,5
Aufnahmeleistung der Röhre (kW)	4,1	4,1	4,125
$\theta_{\text{min}}\text{--}\theta_{\text{max}}$ (°)	0,998–27,485	2,54–27,44	1,57–30,32
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	7417	13524	138096
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min. / max. Transmission	0,8881 / 0,9695	0,8494 / 0,9640	0,9629 / 0,9885
<i>N</i> _{hkl} (ges.)	7374	11031	77724
<i>N</i> _{hkl} (unabh.)	1924	7444	13683
<i>N</i> _{hkl} (obs., $I > 2\sigma(I)$)	1798	6003	10204
<i>R</i> _{int}	0,0503	0,0290	0,0636
<i>N</i> _{Parameter}	130	707	833
<i>N</i> _{Restraints}	1	66	18
H-Atome	[a]	[b]	[c]
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0,0727	0,1459	0,1990
<i>R</i> (<i>F</i>) _{obs}	0,0329	0,1246	0,0682
<i>S</i>	1,054	1,095	1,067
$\Delta / \sigma_{\text{max}}$	0,000	0,000	0,135
$ \Delta\rho _{\text{max}}$ (e/Å ³)	0,08	0,17	0,14
<i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung)	0,0188; 1,1824	0,0706; 0,6986	0,1386; 0
<i>x</i> nach Flack	0,00(2)	0,0001	0,00(2)

[a] H an C-Atomen in berechneten Lagen.

[b] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, ein gemeinsames *U*_{iso} für an Wasser-O bindende H-Atome.

[c] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, H-Atome an Wasser-O-Atomen nicht lokalisiert.

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{KLi}_4[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ (**6**) und $\text{K}_3\text{Li}_4[\Lambda\text{-Mn}(\beta\text{-CDH}_{-3,67})_3] \cdot 33 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**)

	6	9
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{77}\text{KLi}_4\text{Mn}_2\text{O}_{37}$	$\text{C}_{126}\text{H}_{264,99}\text{K}_3\text{Li}_4\text{MnO}_{138}$
Formelmasse (g/mol)	1086,542	4188,356
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	$P2_1$	$P6_3$
a (Å)	8,5392(5)	20,9680(15)
b (Å)	22,6009(11)	20,9680(15)
c (Å)	11,6486(6)	26,654(2)
α (°)	90	90
β (°)	95,567(6)	90
γ (°)	90	120
V (Å ³)	2237,5(2)	10148,6(13)
Z	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g/cm ³)	1,61276(14)	1,37064(18)
Kristallgröße (mm)	0,16 x 0,15 x 0,10	0,25 x 0,19 x 0,17
μ (mm ⁻¹)	0,77	0,242
Meßtemperatur (K)	200	200
Abstand Kristall-Platte (mm)	70	100
Belichtungszeit pro Platte (min)	10,0	5,0
Aufnahmeleistung der Röhre (kW)	2,75	2,75
$\Delta\Phi$ (°)	0,8	0,8
Φ_{max} (°)	200	130,4
$\theta_{\text{min}}\text{-}\theta_{\text{max}}$ (°)	1,8–25,9	1,36–20,85
N_{hkl} (Metrik)	5000	5000
Profilweite (Pixel / Ø)	11–15	11–17
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
min. / max. Transmission	0,8783 / 0,9350	0,9336 / 0,9671
N_{hkl} (ges.)	12240	28834
N_{hkl} (unabh.)	7922	7065
N_{hkl} (obs., $I > 2\sigma$ (I))	6955	6001
R_{int}	0,0275	0,0610
$N_{\text{Parameter}}$	718	817
$N_{\text{Restraints}}$	67	1
H-Atome	[a]	[b]
R_w (F^2)	0,0623	0,2113
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0296	0,0775
S	0,938	1,035
$\Delta / \sigma_{\text{max}}$	0,000	0,000
$ \Delta\rho _{\text{max}}$ (e/ Å ³)	0,06	0,12
$x; y$ (Wichtung)	0,0308; 0	0,1714; 0
x nach Flack	0,000(15)	-0,01(6)

[a] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, ein gemeinsames U_{iso} für an Wasser-O bindende H-Atome.

[b] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, H-Atome an Wasser-O-Atomen nicht lokalisiert.

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von
 $\text{Ca}_8[\text{Mn}_2(\text{Xylt}_2, 4\text{H}_2)_4 (\mu\text{-O})_2]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (**10**),
 $\text{Ca}_4[\text{Mn}_2(\text{rac-Thre}_2, 4\text{H}_2)_4 (\mu\text{-O})_2] [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) und
 $\text{K}_2\text{Ba}_{11}[\text{Mn}_2(\text{HeptH}_7)_2]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 49,8 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

	10	11	12
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,5}\text{MnN}_3\text{O}_{19}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{76}\text{Ca}_4\text{FeMn}_2\text{N}_6\text{O}_{40}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{67,8}\text{Ba}_{5,5}\text{Fe}_2\text{KMn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{38,9}$
Formelmasse (g/mol)	701,450	1390,888	2187,037
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	12,1144(18)	10,4551(9)	10,0491(8)
b (Å)	17,115(2)	11,1380(9)	14,4829(15)
c (Å)	13,4805(16)	14,2686(11)	24,079(3)
α (°)	90	94,004(9)	104,813(12)
β (°)	104,491(15)	110,161(9)	95,842(11)
γ (°)	90	116,869(9)	99,082(11)
V (Å ³)	2706,1(6)	1339,92(19)	3307,6(5)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g/cm ³)	1,7217(4)	1,7237(2)	2,1960(3)
Kristallgröße (mm)	0,33 x 0,10 x 0,02	0,19 x 0,16 x 0,08	0,12 x 0,03 x 0,02
μ (mm ⁻¹)	1,211	1,225	4,171
Meßtemperatur (K)	200	200	200
Abstand Kristall-Platte (mm)	80	70	70
Belichtungszeit pro Platte (min)	20,0	2,0	14,0
Aufnahmeleistung der Röhre (kW)	2,0	2,75	2,0
$\Delta\Phi$ (°)	1,0	1,0	0,8
Φ_{max} (°)	180	180	188
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	1,96–23,88	2,25–25,84	1,92–25,85
N_{hkl} (Metrik)	5000	5000	5000
Profilweite (Pixel / Ø)	11–21	13–19	13–17
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min. / max. Transm.	0,8367 / 0,9738	0,7088 / 0,8517	0,5158 / 0,8774
N_{hkl} (ges.)	15172	9474	24515
N_{hkl} (unabh.)	4037	4827	11922
N_{hkl} (obs., $I > 2\sigma$ (I))	1839	4357	5331
R_{int}	0,1727	0,0343	0,0805
$N_{\text{Parameter}}$	418	407	795
$N_{\text{Restrains}}$	28	33	0
H-Atome	[a]	[a]	[b]
R_w (F^2)	0,1515	0,0771	0,1064
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0640	0,0269	0,0909
S	0,810	1,040	0,747
$\Delta / \sigma_{\text{max}}$	0,000	0,000	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}$ (e/Å ³)	0,12	0,07	0,15
$x; y$ (Wichtung)	0,0619; 0	0,0458; 0,5704	0,0322; 0

[a] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, ein gemeinsames U_{iso} für an Wasser-O bindende H-Atome.

[b] H an C-Atomen und an O-Atomen in berechneten Lagen, an O-Atomen mit Einschränkungen für O-H- und H-H-Abstände, H-Atome an Wasser-O-Atomen nicht lokalisiert.

6.2 Angaben zu den Kristallstrukturen

Tabelle 6.6: Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O21	H21A	O92	273,0(7)	84,0	189,8	170,2
O22	H22A	O91 ⁱ	278,5(7)	83,9	196,0	167,0
O51	H51A	O96 ⁱⁱ	288,0(8)	84,0	210,7	152,7
O52	H52A	O94 ⁱⁱⁱ	287,1(8)	83,9	228,9	126,6
O91	H911	O32	267,0(8)	86(1)	182(11)	171(11)
O91	H912	O94	283,2(9)	86(1)	211(12)	141(10)
O92	H921	O31 ⁱ	268,7(7)	82(7)	189(8)	164(7)
O92	H922	O95 ⁱⁱ	286,1(9)	81(7)	211(6)	153(8)
O93	H931	O62 ⁱ	279,4(7)	82(7)	199(7)	170(7)
O93	H932	O94 ^x	277,4(9)	81(7)	199(8)	161(8)
O94	H941	O112 ^{vii}	269,7(8)	92(12)	182(11)	158(9)
O94	H942	O52 ^{vi}	287,1(8)	77(11)	211(11)	174(11)
O95	H951	O122 ⁱⁱⁱ	268,1(8)	98(11)	185(11)	141(9)
O95	H952	O112 ^{iv}	269,7(8)	75(11)	195(11)	173(12)
O96	H961	O51 ^v	288,0(8)	84(4)	211(5)	154(8)
O96	H962	O94	312,0(9)	83(7)	244(7)	141(6)
O96	H962	O122	291,6(8)	83(7)	233(7)	129(6)
O97	H971	O96 ^{xi}	282,3(10)	82(4)	203(6)	162(8)
O97	H972	O61	275,4(8)	82(6)	196(6)	162(7)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $x - 1, y + 1, z$; ⁱⁱⁱ $x, y, z + 1$; ^{iv} $x, y - 1, z$; ^v $x + 1, y - 1, z$; ^{vi} $x, y, z - 1$; ^{vii} $x + 1, y - 1, z - 1$; ^{viii} $x + 1, y, z - 1$; ^{ix} $x + 1, y, z$; ^x $x - 1, y, z + 1$; ^{xi} $x, y + 1, z$.

Tabelle 6.7: Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O11	H11	O32 ⁱ	264,0(3)	83,9	181,7	165,8
O12	H12	O13 ^v	264,2(3)	84,0	185,7	154,6
O23	H23	O33	282,4(3)	84,0	245,5	107,4
O23	H23	O92	330,1(3)	84,0	257,9	144,7
O33	H33	O23	282,4(3)	83,9	250,2	103,8
O33	H33	O92	292,6(3)	83,9	210,8	164,3
O41	H41	O95 ^{viii}	288,8(4)	84,0	209,8	156,3
O42	H42	O91	279,9(3)	83,9	201,4	155,0
O61	H61	O52 ^{ix}	272,0(3)	84,0	191,5	159,8
O62	H62	O94	269,8(5)	84,0	193,0	151,1
O91	H911	O92 ^{vii}	278,3(4)	82(3)	197(3)	172(4)
O91	H912	O13 ^{iv}	266,0(3)	82(3)	186(3)	163(4)
O92	H921	O11	279,8(3)	82(3)	199(3)	166(4)
O93	H931	O51 ^{viii}	270,5(4)	82(3)	189(3)	172(4)
O93	H932	O94 ⁱⁱ	287,3(5)	82,2(6)	216(3)	145(4)
O94	H941	O22 ^{vi}	270,6(4)	81(4)	190(4)	171(4)

O94	H942	O95 ^{vi}	286,0(5)	81,7(19)	211(2)	153(4)
O94	H942	O96 ⁱⁱⁱ	291,7(6)	81,7(19)	247(3)	115(3)
O95	H951	O12	273,9(4)	82(3)	193(3)	166(4)
O95	H952	O96 ^{vii}	275,9(6)	82(2)	202(3)	149(4)
O96	H961	O95 ^{viii}	275,9(6)	84(4)	220(5)	124(3)
O96	H962	O91 ⁱⁱⁱ	277,2(5)	82(4)	200(4)	156(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y + 1, -z + 2$; ⁱⁱ $x - 1, y, z - 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; ^{iv} $-x + 1, -y + 1, -z + 3$; ^v $x, y, z - 1$; ^{vi} $-x + 1, -y, -z + 2$; ^{vii} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ^{viii} $-x, -y, -z + 1$; ^{ix} $-x, -y, -z + 2$.

Tabelle 6.8: Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **4**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O11	H11	N1 ⁱ	271,3(6)	84,0	188,3	168,8
O12	H12	O92 ⁱⁱ	276,8(5)	84,0	199,4	152,7
O41	H41	O92 ⁱⁱⁱ	273,1(6)	83,9	189,8	171,3
O92	H921	O12 ^{iv}	276,8(5)	82(5)	237(5)	111(4)
O92	H922	N1	282,7(7)	82(3)	201(3)	172(6)
O93	H931	N2	312,1(6)	82(5)	231(5)	173(6)
O93	H932	O94 ^v	274,7(10)	82(4)	195(5)	164(5)
O94	H942	O92 ⁱ	274,9(11)	82(5)	196(6)	161(6)

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

Tabelle 6.9: Abstände (pm) des Kaliumkations und der Lithiumkationen Li1 bis Li4 in **6**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Abstand		Abstand	
K-O22	272,5(2)	K-O901	287,7(2)
K-O34	277,1(2)	K-O903	288,4(2)
K-O33	279,2(2)	K-O905	293,3(2)
K-O31	285,0(2)	K-O904	300,5(2)

Abstand		Abstand	
Li1-O34	191,3(5)	Li2-O906	193,9(5)
Li1-O13	193,6(4)	Li2-O901	197,9(6)
Li1-O903	193,8(5)	Li2-O21 ⁱ	197,9(5)
Li1-O907	195,3(5)	Li2-O904	198,6(5)

Abstand		Abstand	
Li3-O917	199,9(5)	Li4-O14	201,4(5)
Li3-O11	200,0(5)	Li4-O916	204,7(5)
Li3-O908	203,5(4)	Li4-O915	210,7(5)
Li3-O915	218,1(6)	Li4-O908	214,5(5)
Li3-O32	218,6(5)	Li4-O907	225,8(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 1, y, z$.

Tabelle 6.10: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **6**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O52	H52	O911 ⁱ	276,1(4)	81,9(19)	195(2)	174(4)
O53	H53	O920 ⁱⁱ	276,8(4)	82(3)	195(3)	175(6)
O54	H54	O51 ⁱⁱⁱ	243,2(3)	82(4)	163(5)	163(6)
O901	H11	O902	295,5(4)	82(2)	224,1(19)	146(3)
O902	H21	O909	293,5(4)	82(3)	215(3)	160(3)
O902	H22	O54	267,2(3)	82(3)	186(3)	175(3)
O903	H31	O910	299,5(3)	81,9(18)	220,9(14)	161(4)
O903	H32	O21 ⁱ	289,5(3)	82(2)	208(2)	175(4)
O904	H41	O911 ⁱ	293,2(3)	82(2)	213,5(19)	163(4)
O904	H42	O12 ⁱ	274,8(3)	82,2(15)	193,2(11)	172(4)
O905	H51	O902	285,2(3)	81,9(12)	203,4(13)	176(4)
O905	H52	O910	284,4(4)	81,7(17)	203(2)	172(4)
O906	H61	O32 ⁱ	265,9(2)	82,0(10)	186,2(15)	164(4)
O906	H62	O24 ^{iv}	269,6(3)	82,0(10)	189,1(12)	167(4)
O907	H71	O919 ^v	291,9(3)	82,0(9)	209,9(8)	178(4)
O907	H72	O12 ⁱ	273,7(3)	82(2)	195,9(19)	158(4)
O908	H81	O13 ^{vi}	278,4(3)	82(3)	198(3)	165(3)
O908	H81	O24 ^{vi}	305,9(3)	82(3)	251(3)	126(3)
O908	H82	O913 ^{vi}	282,2(3)	81,9(9)	202,0(8)	166(4)
O909	H91	O914	282,6(4)	82(3)	201(3)	174(3)
O909	H92	O913	281,6(4)	82(3)	200(3)	173(3)
O910	H101	O52	273,8(3)	82(3)	192(2)	173(4)
O910	H102	O51 ⁱⁱⁱ	261,6(3)	82(3)	180(3)	176(3)
O911	H111	O921 ⁱⁱⁱ	272,7(3)	82(3)	194(3)	163(3)
O911	H112	O914 ^{vii}	276,7(3)	81,8(17)	198,9(14)	159(3)
O912	H121	O913 ^{viii}	289,4(4)	81,9(15)	211(2)	159(3)
O912	H122	O54	264,9(3)	82(2)	184(2)	169(5)
O913	H131	O919 ^v	284,7(3)	81,7(13)	203,8(11)	171(4)
O913	H132	O912 ^{ix}	289,4(4)	82(3)	223(3)	139(3)
O914	H141	O912	283,8(4)	82(3)	202(3)	171(3)
O914	H142	O906 ^x	281,4(3)	81,8(19)	200(2)	174(3)
O915	H151	O920	286,9(3)	82,2(15)	208,1(16)	161(4)
O915	H152	O23 ^{iv}	268,7(3)	82,1(14)	187,2(12)	172(5)
O916	H161	O31	276,7(3)	82,0(18)	199,2(15)	157(4)
O916	H162	O33	262,4(2)	82,0(11)	181,0(12)	172(5)
O917	H172	O23 ^{iv}	287,3(3)	82(3)	227(4)	131(49)
O918	H181	O916	271,3(3)	82(2)	190,2(19)	168(3)
O918	H182	O910 ^{xi}	280,6(3)	82(2)	201(3)	164(4)
O919	H191	O921	292,7(3)	82(3)	215(3)	159(3)
O919	H192	O51	266,6(3)	82(3)	186(3)	168(3)
O920	H201	O918 ^{iv}	272,9(3)	81,8(12)	194,7(12)	160(4)
O920	H202	O909	274,7(3)	81(4)	194(4)	170(4)
O921	H211	O905	281,5(4)	82(3)	200(3)	172(3)
O921	H212	O918	282,2(3)	82(3)	201(3)	174(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $x - 1, y, z - 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, y - 0,5, -z$; ^{iv} $x, y, z + 1$; ^v $-x, y - 0,5, -z$; ^{vi} $x + 1, y, z + 1$; ^{vii} $-x + 1, y - 0,5, -z + 1$; ^{viii} $-x - 1, y + 0,5, -z$; ^{ix} $-x - 1, y - 0,5, -z$; ^x $-x, y + 0,5, -z + 1$; ^{xi} $-x + 1, y + 0,5, -z$.

Tabelle 6.11: Abstände (pm) der Natriumkationen Na1 bis Na7 in **7**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Abstand		Abstand
Na1-O13	231,3(4)	Na2-O31 ⁱ	237,5(5)	Na3-O92 ⁱⁱ	230,3(4)
Na1-O91	240,4(4)	Na2-O920	239,1(6)	Na3-O91 ⁱⁱ	231,9(4)
Na1-O92	240,9(4)	Na2-O11	241,3(4)	Na3-O24 ⁱ	233,9(4)
Na1-O14 ⁱ	242,5(4)	Na2-O22 ⁱ	241,5(5)	Na3-O33 ⁱ	235,8(4)
Na1-O23 ⁱ	247,4(4)	Na2-O94	241,8(5)	Na3-O93	246,3(4)
Na1-O34	253,1(4)	Na2-O32	245,1(4)	Na3-O916	261,0(4)

	Abstand		Abstand
Na4-O24	233,8(4)	Na5-O32 ⁱⁱⁱ	236,0(4)
Na4-O33 ⁱ	235,0(4)	Na5-O918	240,8(5)
Na4-O14 ⁱ	241,3(4)	Na5-O12	241,6(4)
Na4-O93	244,3(5)	Na5-O919	241,6(6)
Na4-O916 ⁱⁱⁱ	250,4(4)	Na5-O21 ⁱⁱⁱ	242,5(5)
Na4-O13	250,5(4)	Na5-O31	244,8(4)

	Abstand		Abstand
Na6-O919	205,2(10)	Na7-O920 ^{iv}	206,2(10)
Na6-O22 ^{iv}	220,7(6)	Na7-O21	218,6(8)
Na6-O11 ^{iv}	223,2(6)	Na7-O12	220,2(7)
Na6-O918	234,5(5)	Na7-O94 ^{iv}	235,9(7)
Na6-O920 ^{iv}	235,5(8)	Na7-O919	237,8(8)
Na6-O94 ^v	259,7(6)	Na7-O918 ⁱ	257,9(8)

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

Tabelle 6.12: Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O51	H51	O97	270,7(6)	81(5)	193(6)	159(9)
O52	H52	O96	272,1(6)	83,93	209,53	131,07
O91	H911	O914	285,2(6)	82(2)	213(2)	147(5)
O92	H921	O98 ⁱ	282,7(5)	82(3)	210(2)	147(5)
O92	H922	O34 ⁱⁱ	281,6(6)	82(5)	200(5)	174(5)
O93	H932	O910 ⁱⁱⁱ	286,3(6)	82,1(7)	210(2)	154(6)
O94	H942	O915	285,6(7)	82(4)	210(3)	154(6)
O95	H951	O914 ^{iv}	291,9(6)	82(4)	212(4)	163(4)
O95	H952	O53 ^{iv}	266,4(7)	82(4)	184(4)	176(4)
O96	H961	O913 ^v	280,5(8)	82(4)	254(5)	100(3)
O96	H961	O920	277,4(6)	82(4)	216(3)	132(4)
O96	H962	O911	275,6(7)	82(5)	235(5)	111(4)
O97	H971	O95 ^{vi}	277,3(7)	82(4)	196(4)	171(6)
O97	H972	O919	278,5(6)	82(3)	207(2)	145(5)

O98	H981	O54 ^{vii}	269,7(6)	81,8(19)	195(4)	151(5)
O98	H982	O99	275,1(7)	82(5)	195(5)	166(5)
O99	H991	O52 ^{viii}	266,9(7)	82(4)	196(5)	145(5)
O910	H101	O98 ^{ix}	278,9(8)	82(3)	212(4)	138(5)
O910	H102	O99	278,2(7)	82(5)	201(5)	158(5)
O911	H111	O54 ⁱⁱ	261,5(7)	82(4)	180(4)	173(5)
O911	H112	O910 ⁱⁱⁱ	296,7(6)	82(4)	218(4)	161(5)
O912	H121	O51 ⁱⁱ	262,5(7)	82(4)	194(5)	141(5)
O913	H131	O911 ^x	277,5(7)	82(5)	197(5)	169(5)
O913	H132	O96 ^{xi}	280,5(8)	82(4)	200(4)	170(5)
O914	H141	O912 ⁱⁱⁱ	277,1(7)	82(4)	205(4)	147(4)
O914	H142	O917 ^{xi}	281,2(8)	82(3)	200(3)	170(5)
O915	H151	O912	295,4(7)	82(4)	234(4)	133(5)
O915	H152	O95	277,6(7)	82(5)	197(5)	166(6)
O916	H161	O917 ⁱⁱ	282,1(6)	82,0(14)	200,1(15)	177(6)
O916	H162	O23 ^{xii}	275,4(5)	82,0(14)	193,6(16)	175(5)
O917	H171	O53	270,5(6)	82(3)	190(4)	165(5)
O917	H172	O914 ^v	281,2(8)	82(4)	214(4)	140(4)
O918	H182	O913 ^{ix}	286,9(6)	82(3)	205(3)	172(6)
O919	H191	O97	278,5(6)	82(3)	209(3)	143(4)
O920	H202	O96	277,4(6)	82(3)	200(2)	157(6)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y - 1, z - 1$; ⁱⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x, y, z - 1$; ^{iv} $x, y, z + 1$; ^v $x - 1, y + 1, z$; ^{vi} $x - 1, y - 1, z$; ^{vii} $x + 1, y + 1, z + 1$; ^{viii} $x, y + 1, z + 1$; ^{ix} $x - 1, y, z$; ^x $x, y - 1, z$; ^{xi} $x + 1, y - 1, z$; ^{xii} $x + 1, y + 1, z$.

Tabelle 6.13: Einige ausgewählte O-O-Abstände (pm) in **8**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Abstand
O31–O21	262,8(4)	O32–O21	267,8(4)
O21–O32	267,8(4)	O64–O34 ⁱ	276,3(7)
O32–O22	276,8(5)	O65–O61 ⁱⁱ	267,6(8)
O22–O33	281,8(5)	O36–O26 ⁱⁱⁱ	276,4(7)
O33–O23	288,7(5)	O22–O92 ^{iv}	269,5(6)
O23–O34	289,5(5)	O23–O912 ^v	268,7(10)
O34–O24	294,8(5)	O25–O94 ^{vi}	282(2)
O24–O35	272,7(5)	O26–O97 ^{vii}	282,6(10)
O35–O25	292,1(5)	O33–O98 ^v	272,5(18)
O25–O36	294,4(6)	O35–O92	275,3(8)
O36–O26	294,1(5)	O61–O93 ^{viii}	283,9(8)
O26–O31	257,8(4)	O66–O91 ^{ix}	274,3(7)
		O1–O96	274,8(12)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-y + 3, x - y + 1, z$; ⁱⁱ $-x + y + 2, -x + 2, z$; ⁱⁱⁱ $-x + y + 1, -x + 2, z$; ^{iv} $x - y + 5/3, -x + 7/3, z + 1/3$; ^v $-x + y + 1, -x + 1, z + 1$; ^{vi} $-y + 4/3, x - y + 2/3, z + 2/3$; ^{vii} $x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3$; ^{viii} $x + 4/3, y + 2/3, z + 2/3$; ^{ix} $-y + 7/3, x - y + 5/3, z + 2/3$.

Tabelle 6.14: Einige ausgewählte O-O-Abstände (pm) in **9**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand		Abstand
O31–O21	290,8(10)	O24–O35	295,2(8)
O21–O32	283,4(8)	O35–O25	291,8(8)
O32–O22	266,6(8)	O25–O36	276,6(10)
O22–O33	277,4(9)	O36–O26	287,7(11)
O33–O23	289,6(9)	O26–O37	261,2(9)
O23–O34	271,6(8)	O37–O27	292,6(11)
O34–O24	287,8(8)	O27–O31	277,5(10)

Tabelle 6.15: Abstände (pm) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	···A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O11	H111	O98 ⁱ	272,3(15)	82,0(13)	231(14)	112(11)
O12	H121	N2 ⁱⁱ	287,4(11)	83(7)	208(7)	160(9)
O31	H311	O95 ⁱⁱⁱ	273,7(9)	82(8)	192(8)	176(10)
O52	H521	N3 ⁱ	287,3(13)	82,0(15)	206(14)	169(18)
O91	H911	O21	258,1(8)	82(5)	215(9)	113(8)
O91	H912	N2 ^{iv}	286,4(10)	82(7)	211(8)	152(8)
O92	H921	O98 ^{iv}	265,5(14)	82(4)	193(6)	147(9)
O92	H922	N2 ^{iv}	279,8(11)	82(8)	201(9)	159(9)
O93	H931	N1 ^{iv}	291,3(9)	82(5)	227(5)	136(7)
O94	H941	O98 ^{iv}	273,3(12)	83(7)	202(9)	144(6)
O94	H942	O97 ^v	286,0(11)	83(6)	211(6)	150(9)
O95	H951	O52	270,1(11)	83(6)	199(6)	143(7)
O95	H952	O91 ^{vi}	281,0(9)	82(8)	203(7)	159(8)
O96	H961	O32 ^{vii}	268,6(10)	82(2)	189(4)	162(12)
O96	H962	O97 ^{viii}	279,1(11)	82(3)	207(6)	146(11)
O97	H971	O11 ^{iv}	273,7(13)	82(6)	196(6)	158(8)
O97	H972	O96 ^{viii}	279,1(11)	81(8)	237(12)	113(9)
O97	H972	O94 ^{ix}	286,0(11)	81(8)	244(10)	113(9)
O98	H981	N3	289,3(12)	82(9)	228(9)	132(9)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, z + 1$; ⁱⁱ $x + 1, y, z + 1$; ⁱⁱⁱ $-x + 1, -y, -z + 2$; ^{iv} $x - 1,5, -y - 1,5, z - 1,5$; ^v $x - 1, -y - 1,5, z - 1,5$; ^{vi} $-x + 1,5, y - 0,5, -z + 2,5$; ^{vii} $x, y, z - 1$; ^{viii} $-x + 2, -y, -z + 2$; ^{ix} $x - 0,5, -y - 1,5, z - 1,5$.

Tabelle 6.16: Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**. In Klammern: Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

D	-H	\cdots A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O12	H12	O911 ⁱ	288,3(3)	84,04	215,05	145,61
O91	H911	O41	257,1(2)	81(3)	176(3)	173(4)
O91	H912	O910 ⁱⁱ	275,6(3)	82(3)	198(3)	158(3)
O92	H921	O99	272,5(3)	82(4)	193(4)	163(4)
O92	H922	N3 ⁱⁱⁱ	282,3(3)	84(2)	199(3)	174(3)
O93	H931	N1	279,1(3)	81(3)	202(3)	159(3)
O93	H932	O91	276,4(2)	84(2)	193(2)	174(3)
O94	H941	O99	274,3(3)	90,8(18)	191,5(19)	151(3)
O94	H942	O97 ^{iv}	278,3(3)	88(4)	196(3)	156(3)
O95	H951	N2 ^v	289,8(3)	81(3)	208(3)	176(3)
O95	H952	N2 ^{vi}	301,6(3)	83(3)	220(3)	167(3)
O96	H961	O911 ⁱⁱ	288,0(3)	83(2)	205(3)	177(3)
O96	H962	N1 ^{iv}	310,8(3)	81(2)	230(2)	176(3)
O97	H971	O42 ^{vii}	258,8(2)	80(3)	182(4)	159(3)
O97	H972	O93 ^{iv}	273,3(3)	81(3)	202(4)	148(3)
O98	H981	O910 ^v	287,2(3)	80(2)	208(2)	171(3)
O98	H982	O93	275,9(3)	81(3)	196(3)	171(3)
O99	H991	N3 ^{vi}	291,6(3)	85(3)	207(3)	172(3)
O99	H992	N2	297,9(3)	81(2)	219(2)	165(4)
O910	H101	O92	277,1(3)	83(2)	195(2)	171(3)
O910	H102	O94	283,2(3)	82(4)	204(3)	162(3)
O911	H111	O92	273,6(3)	84(4)	191(4)	171(4)
O911	H112	N2 ^{viii}	312,8(3)	84(2)	230(2)	168(4)

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

Tabelle 6.17: Abstände (pm) der Bariumkationen Ba1 bis Ba6 in **12**. Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

Abstand		Abstand		Abstand	
Ba1-O31 ⁱ	270,5(7)	Ba2-11O	266,4(8)	Ba3-O71	265,5(7)
Ba1-O901	276,2(9)	Ba2-O902	276,4(9)	Ba3-O21 ⁱ	280,7(7)
Ba1-O41	283,2(7)	Ba2-O61 ⁱ	279,5(8)	Ba3-O11 ⁱ	280,9(8)
Ba1-N102	283,7(10)	Ba2-O914	283,5(13)	Ba3-O908	289,0(15)
Ba1-N201	284,2(10)	Ba2-O51 ⁱ	285,1(7)	Ba3-N104	289,6(12)
Ba1-O51 ⁱ	287,3(7)	Ba2-O907	285,8(11)	Ba3-O31 ⁱ	291,7(7)
Ba1-O904	288,6(15)	Ba2-N201	290,0(9)	Ba3-O903 ⁱ	291,7(9)
Ba1-O905	288,0(10)	Ba2-O903	294,1(9)	Ba3-O916	295,1(10)
Ba1-O71	336,6(8)	Ba2-O906	296,5(14)	Ba3-O917	303,0(10)
				Ba3-O905	310,3(12)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

	Abstand		Abstand		Abstand
Ba4-O42 ⁱⁱ	271,4(9)	Ba5-O72	265,1(10)	Ba6-O12 ⁱⁱ	271,7(9)
Ba4-O52 ⁱⁱⁱ	274,0(10)	Ba5-O22 ^{iv}	275,5(11)	Ba6-O12 ^{iv}	271,7(9)
Ba4-N301 ⁱⁱ	276,7(17)	Ba5-O32 ^{iv}	279,9(10)	Ba6-O911 ⁱⁱⁱ	288,5(10)
Ba4-N105	278,9(12)	Ba5-N301	279,9(17)	Ba6-O911	288,5(10)
Ba4-O912 ⁱⁱⁱ	279,6(10)	Ba5-O913	282,7(12)	Ba6-O62	289,9(9)
Ba4-O915	281,1(13)	Ba5-O917	286,4(14)	Ba6-O62 ⁱⁱⁱ	289,9(9)
Ba4-O910	286,6(13)	Ba5-O911	286,5(11)	Ba6-O52	294,0(7)
Ba4-O32 ⁱⁱⁱ	291,0(10)	Ba5-N104	287,9(10)	Ba6-O52 ⁱⁱⁱ	294,0(7)
Ba4-O12 ⁱⁱ	329,0(11)	Ba5-O916	301,9(10)	Ba6-O912	297,9(13)
				Ba6-O912 ⁱⁱⁱ	297,9(13)
				Ba6-O72	311,9(11)
				Ba6-O72 ⁱⁱⁱ	311,9(10)

Symmetrieschlüssel: ⁱⁱ $x - 1, y, z$, ⁱⁱⁱ $-x, -y, -z$, ^{iv} $-x + 1, -y, -z$.

Tabelle 6.18: Abstände (pm) des Kaliumkations in **12**. Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimalstelle.

	Abstand
K-O906 ^v	270,3(15)
K-O902	290,9(12)
K-O904	293,1(16)
K-O923	304,0(30)
K-O906	304,2(18)
K-N201	307,3(11)
K-O907 ^v	322,6(15)

Symmetrieschlüssel: ^v $-x, -y, -z + 1$.

6.3 Abbildungen der Kristallstrukturen

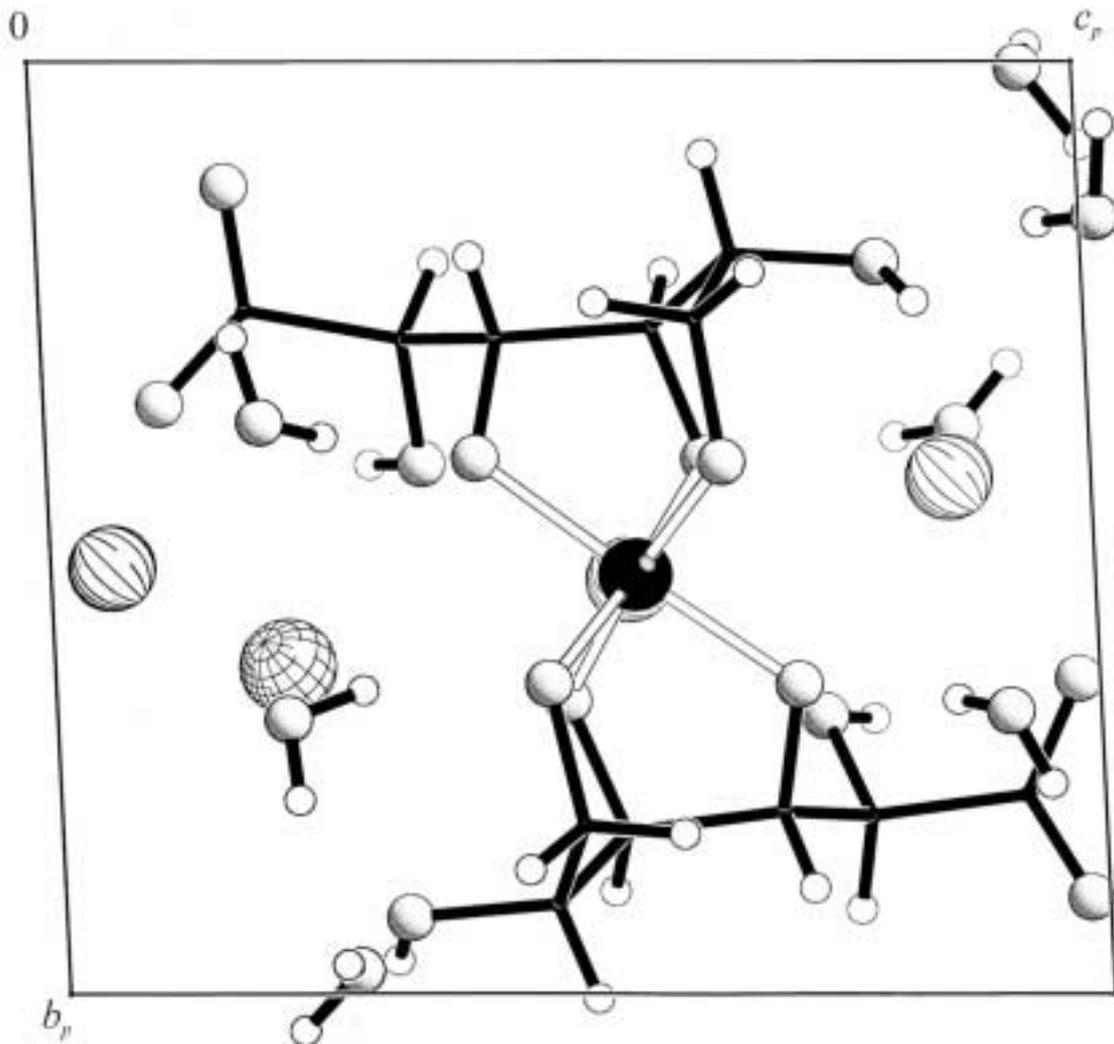


Abb. 6.1: Die Kristallstruktur von **1** in der Raumgruppe $P1$. Projektion entlang $[\bar{1}00]$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Kalium (Gitter, groß), Natrium (gestreift, groß), Sauerstoff (grau schattiert, mittel), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

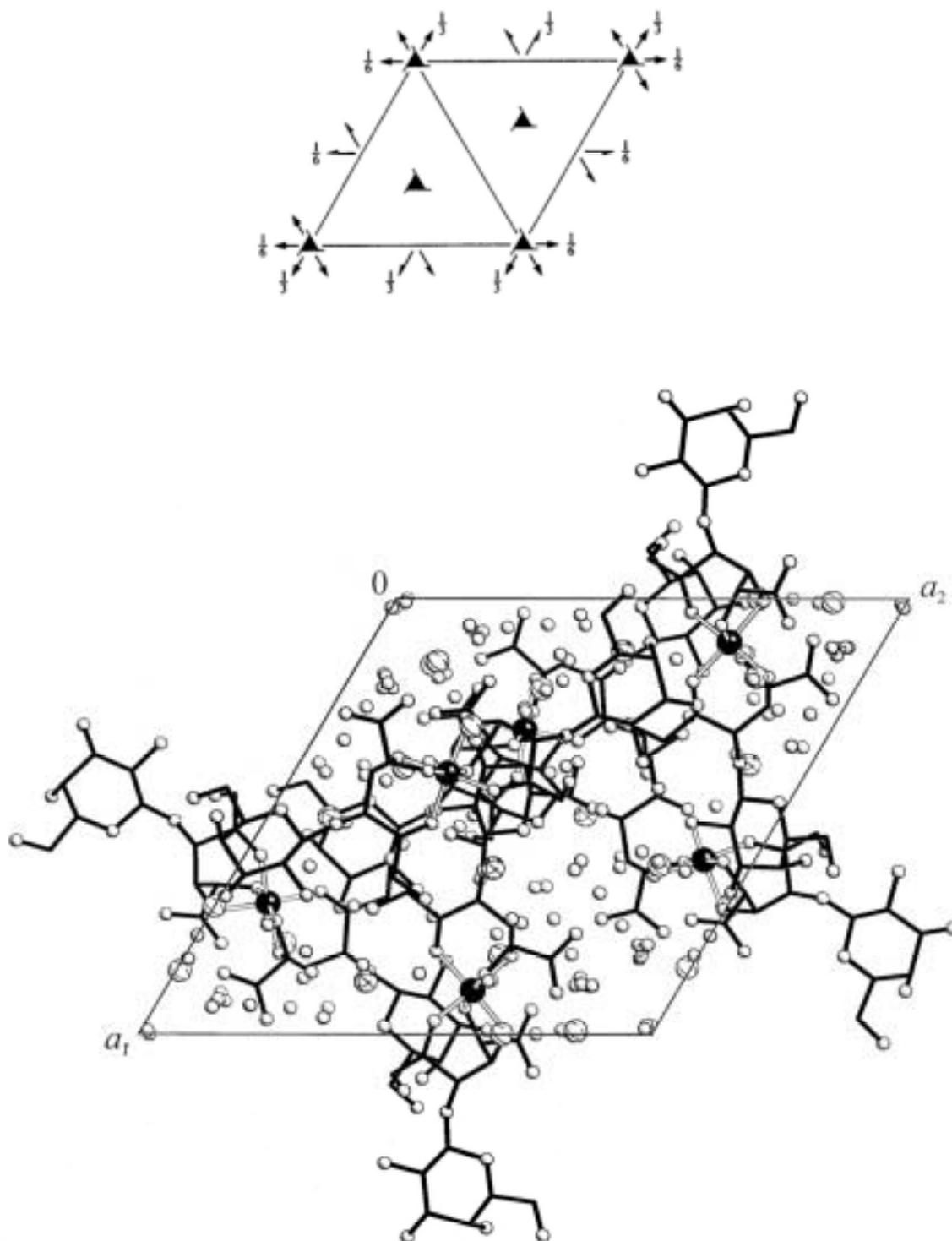


Abb. 6.2: Die Kristallstruktur von **2** mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung aus [95] zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P3_121$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Kalium (Gitter, groß), Natrium (gestreift, groß), Sauerstoff (grau schattiert, klein), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (nicht abgebildet).

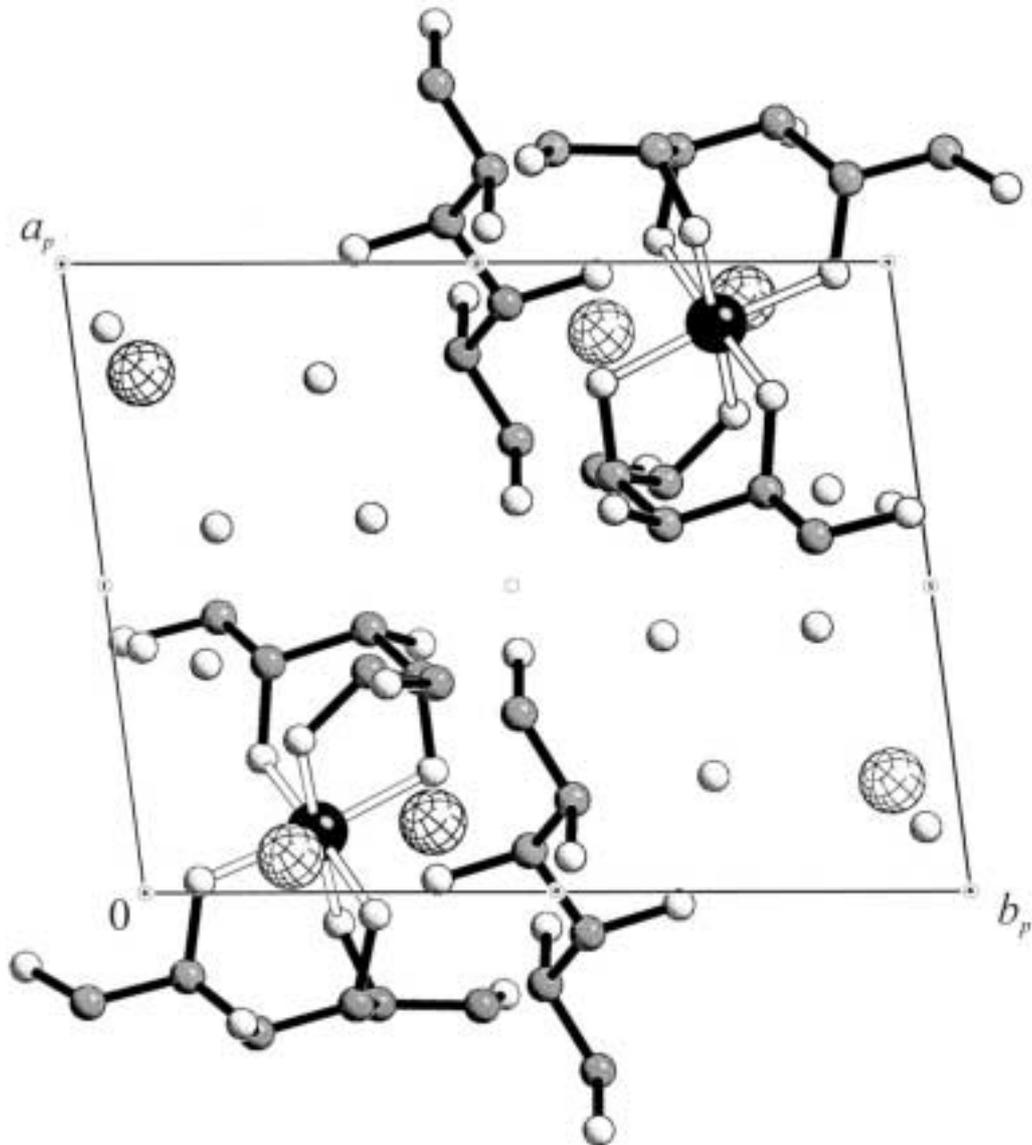


Abb. 6.3: Die Kristallstruktur von **3** mit Projektion entlang $[001]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Kalium (Gitter, groß), Sauerstoff (grau schattiert, klein), Kohlenstoff (dunkelgrau, klein), Wasserstoff (nicht abgebildet).

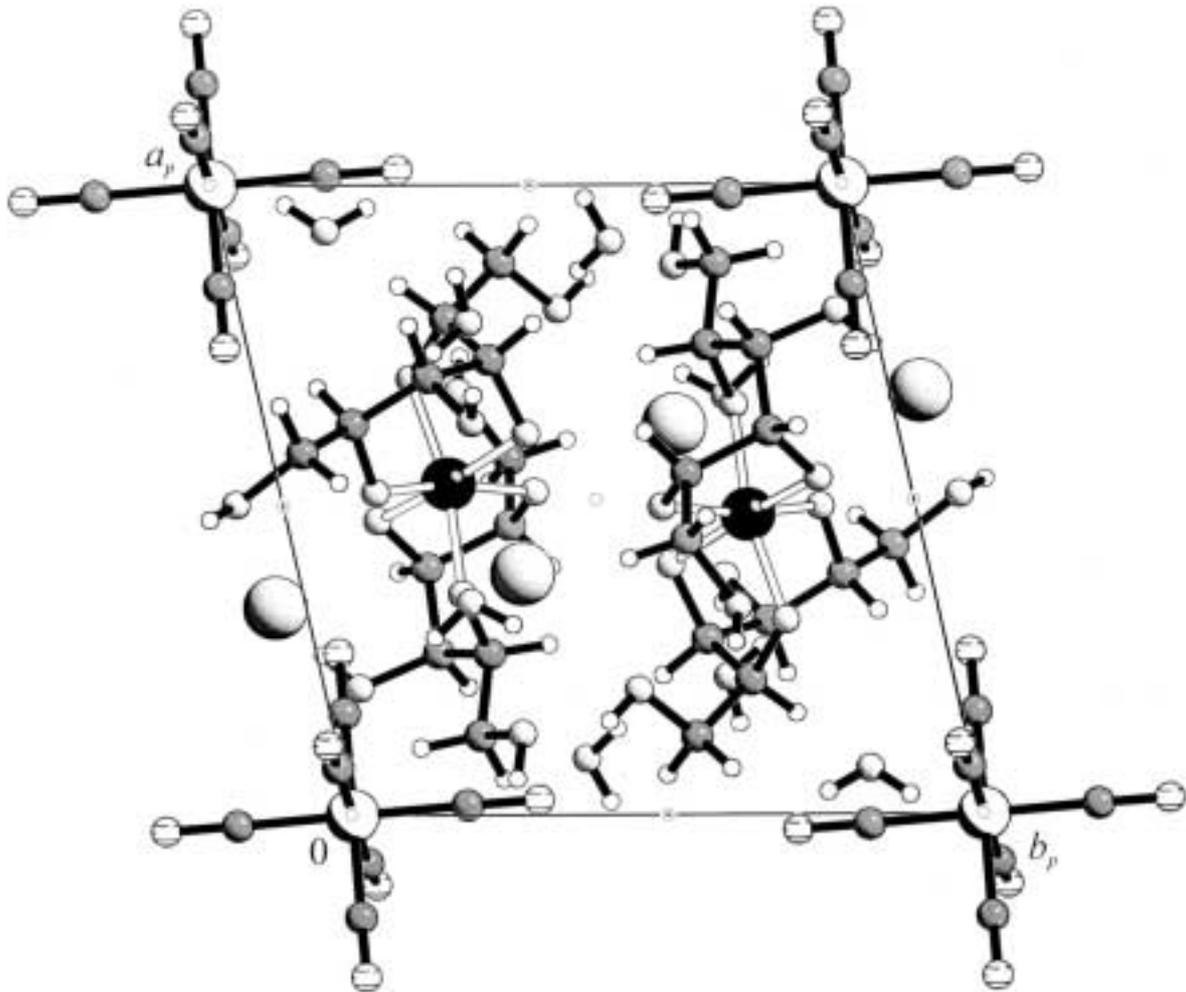


Abb. 6.4: Die Kristallstruktur von **4** mit Projektion entlang $[001]$. Es sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Eisen (ohne Füllung, groß), Barium (grau schattiert, groß), Stickstoff (gestreift, mittel), Sauerstoff (grau schattiert, mittel), Kohlenstoff (dunkelgrau, mittel), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

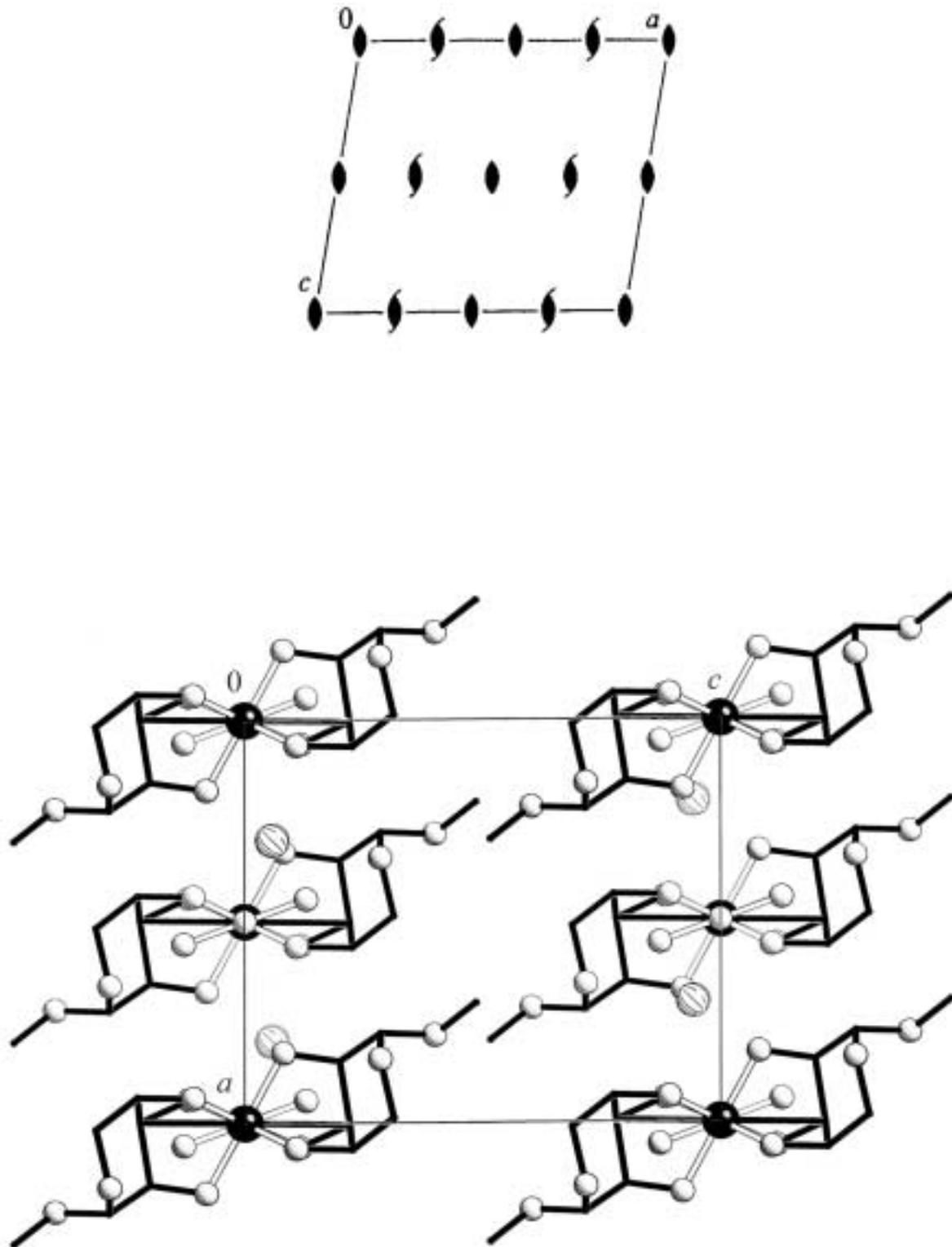


Abb. 6.5: Die Kristallstruktur von **5** mit Projektion entlang $[010]$. Die oben stehende Darstellung aus [95] zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Natrium (gestreift, groß), Sauerstoff (grau schattiert, klein), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (nicht abgebildet).

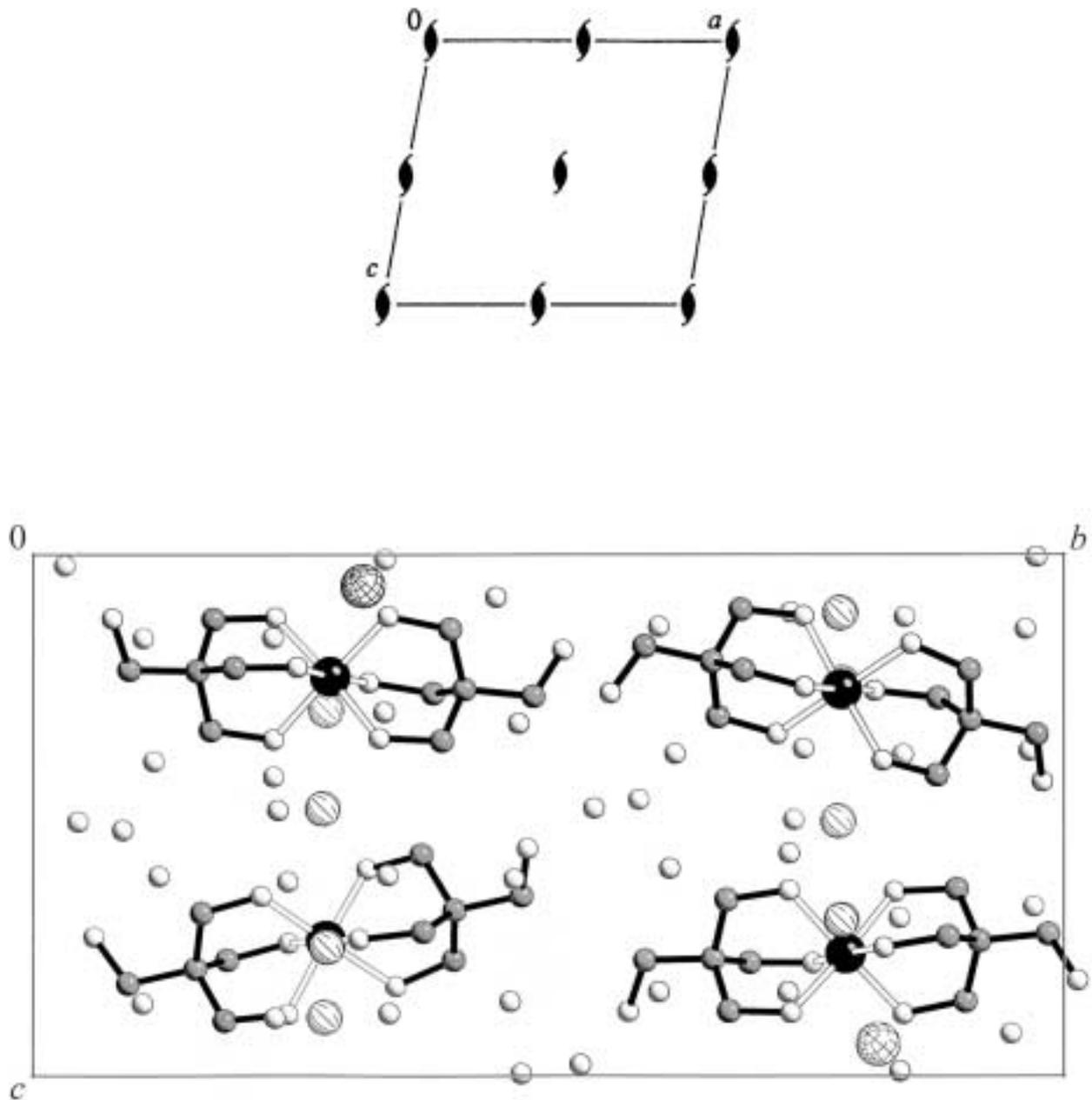


Abb. 6.6: Die Kristallstruktur von **6** mit Projektion entlang [100]. Die oben stehende Darstellung aus [95] zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Kalium (Gitter, groß), Lithium (gestreift, groß), Sauerstoff (grau schattiert, klein), Kohlenstoff (dunkelgrau, klein), Wasserstoff (nicht abgebildet).

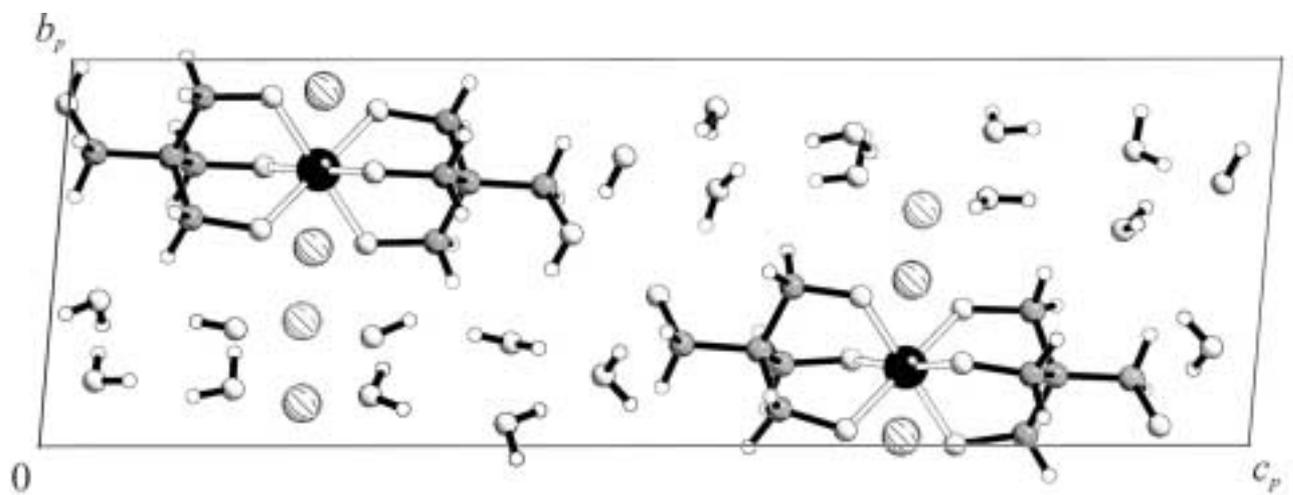


Abb. 6.7: Die Kristallstruktur von **7** in der Raumgruppe $P1$. Projektion entlang $[100]$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Natrium (gestreift, groß), Sauerstoff (grau schattiert, mittel), Kohlenstoff (dunkelgrau, mittel), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

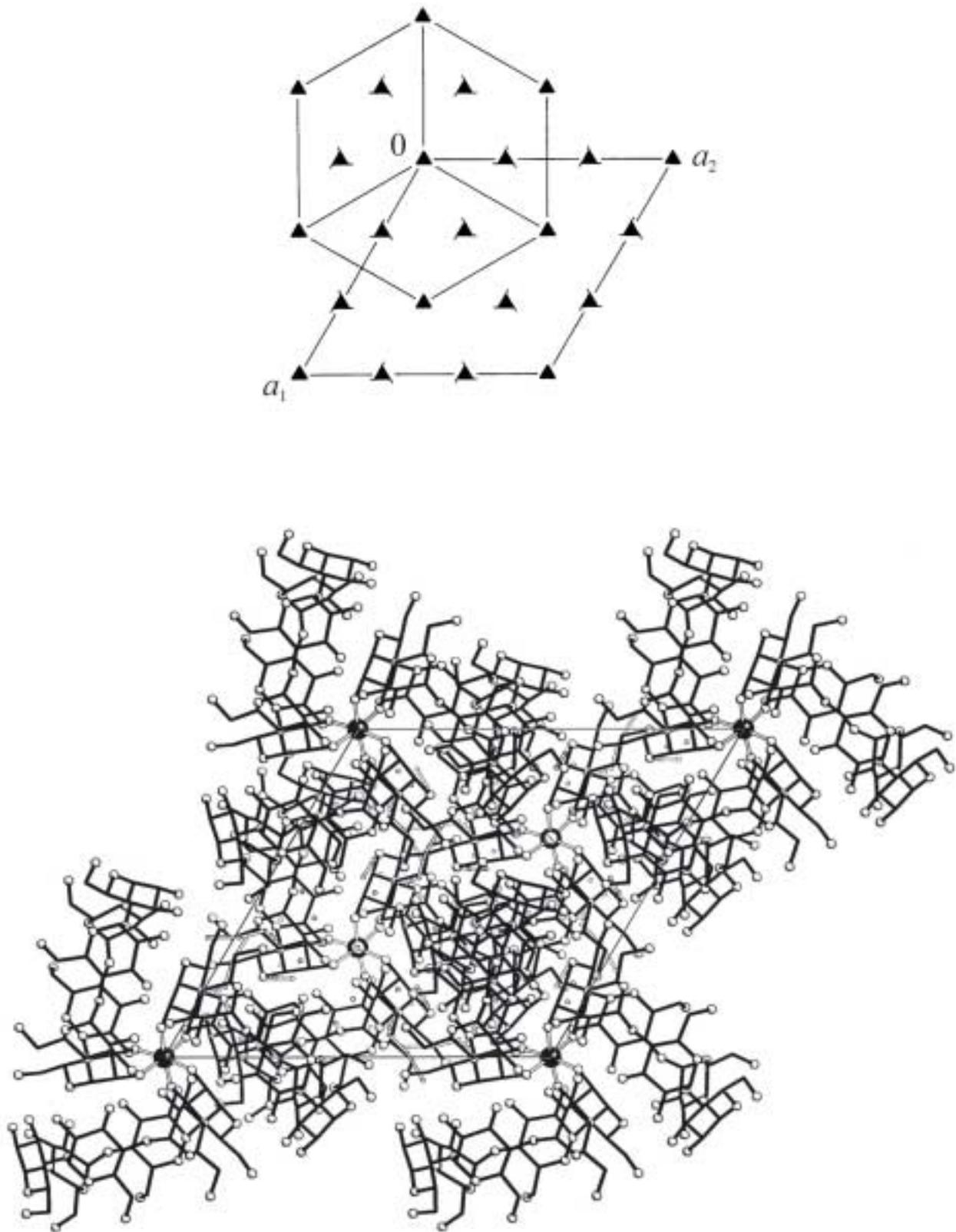


Abb. 6.8: Die Kristallstruktur von **8** mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung aus [95] zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $R3$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Lithium (gestreift, groß), Sauerstoff (ohne Füllung, klein), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (nicht abgebildet).

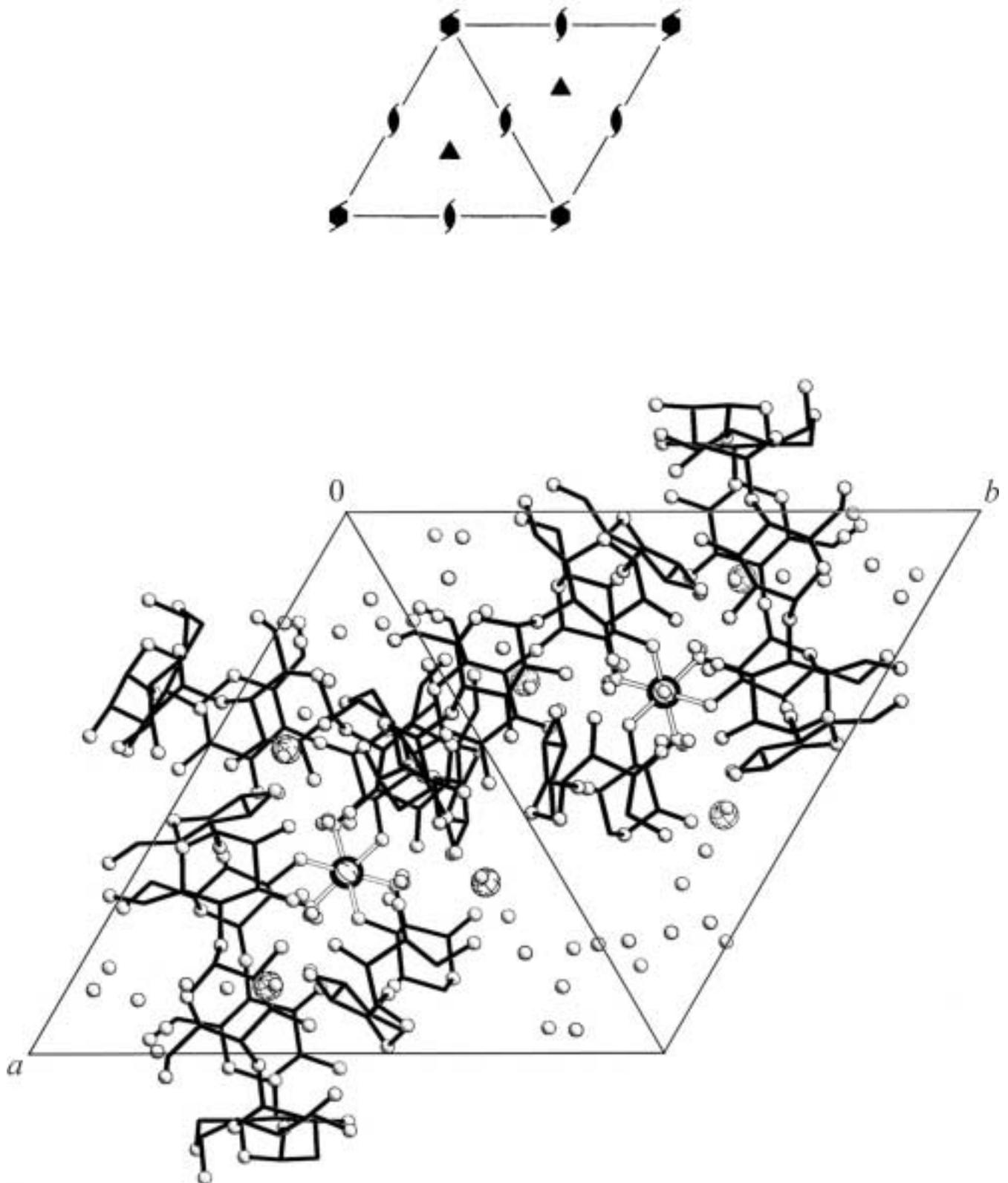


Abb. 6.9: Die Kristallstruktur von **9** mit Projektion entlang $[00\bar{1}]$. Die oben stehende Darstellung aus [95] zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P6_3$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Kalium (Gitter, groß), Lithium (gestreift, groß), Sauerstoff (ohne Füllung, klein), Kohlenstoff (schwarz, nur als Verbindungspunkte), Wasserstoff (nicht abgebildet).

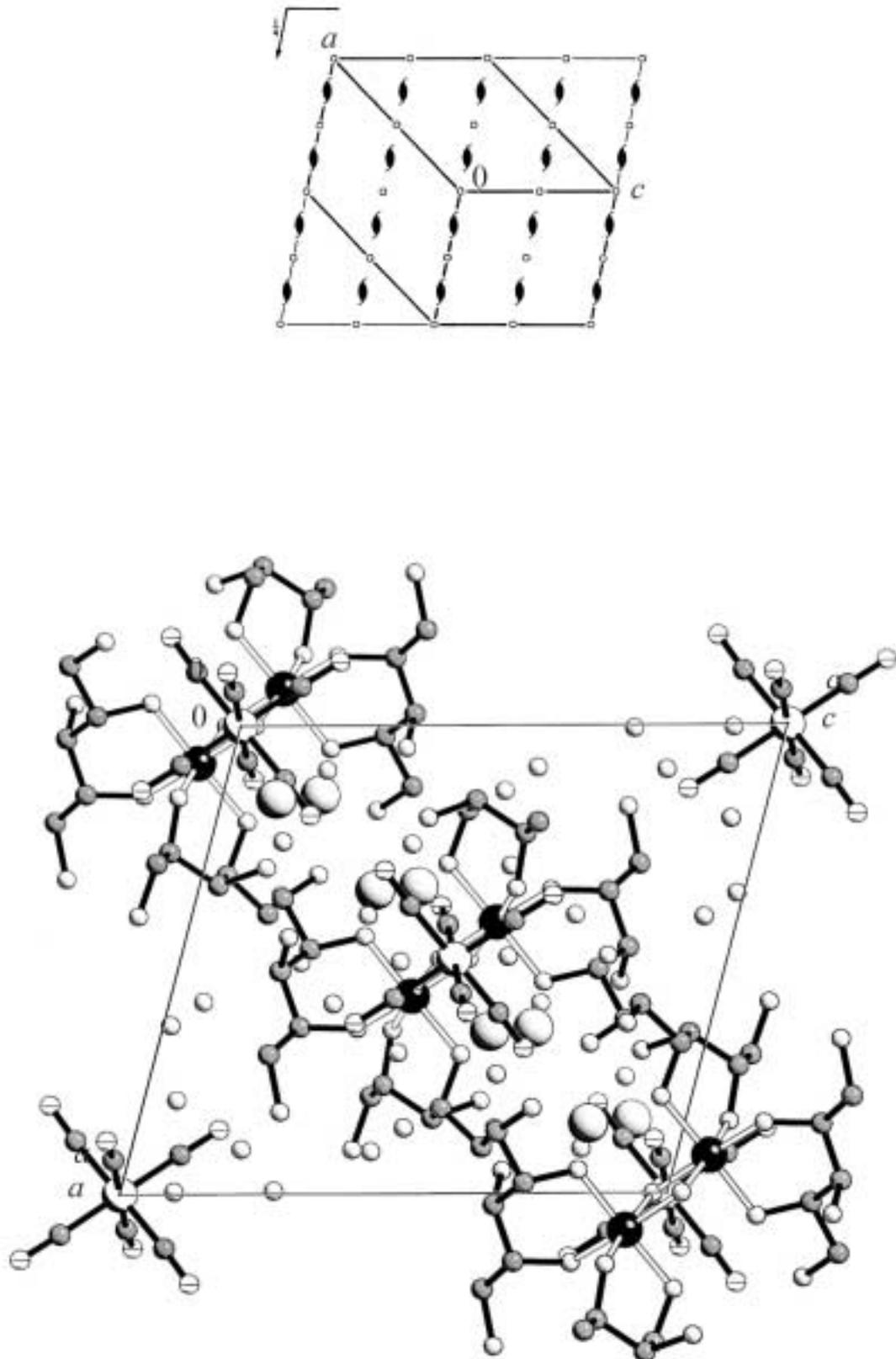


Abb. 6.10: Die Kristallstruktur von **10** mit Projektion entlang $[010]$. Die oben stehende Darstellung aus [95] zeigt die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/n$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Eisen (ohne Füllung, groß), Calcium (grau schattiert, groß), Stickstoff (gestreift, klein), Sauerstoff (ohne Füllung, klein), Kohlenstoff (dunkelgrau, klein), Wasserstoff (nicht abgebildet).

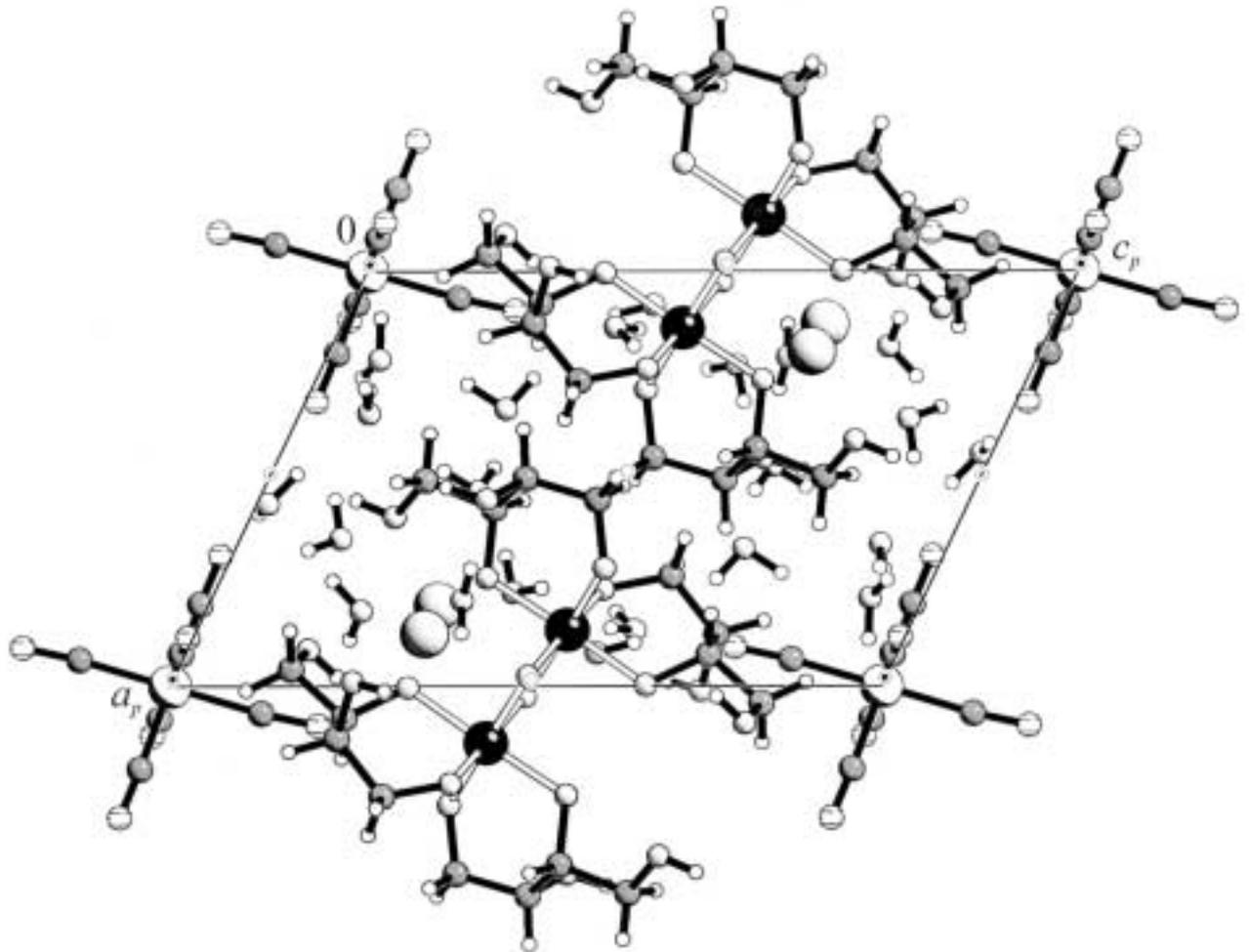


Abb. 6.11: Die Kristallstruktur von **11** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Projektion entlang $[010]$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Eisen (ohne Füllung, groß), Calcium (grau schattiert, groß), Stickstoff (gestreift, mittel), Sauerstoff (grau schattiert, mittel), Kohlenstoff (dunkelgrau, mittel), Wasserstoff (ohne Füllung, klein).

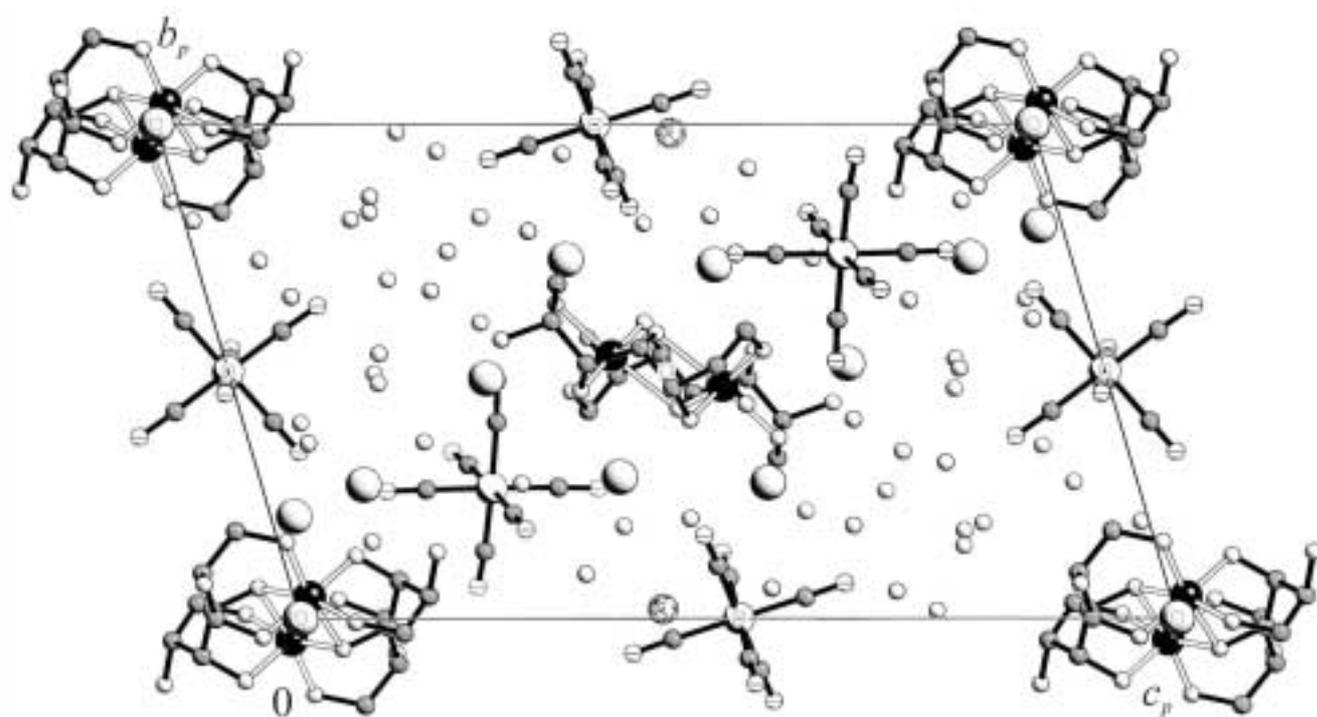


Abb. 6.12: Die Kristallstruktur von **12** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Projektion entlang $[100]$. Atome in Kugeldarstellung: Mangan (schwarz, groß), Eisen (ohne Füllung, groß), Kalium (Gitter, groß), Barium (grau schattiert, groß), Stickstoff (gestreift, klein), Sauerstoff (ohne Füllung, klein), Kohlenstoff (dunkelgrau, klein), Wasserstoff (nicht abgebildet).

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. E. Holloway, M. Melnik, *Rev. Inorg. Chem.* **1996**, *16*, 101–314.
- [2] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198.
- [3] L. Que, A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97–200.
- [4] a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 6015–6019. b) W. F. Beyer, I. Fridovich, *Biochem.* **1985**, *24*, 6460–6467. c) L. Jacquamet, I. Michaud–Soret, N. Debaecker–Petit, V. V. Barynin, J.–L. Zimmermann, J.–M. Latour, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1697–1699.
- [5] A. Willing, H. Follmann, G. Auling, *J. Biochem.* **1988**, *170*, 603–611.
- [6] a) J. A. Fee, E. R. Shapiro, T. H. Moss, *J. Biol. Chem.* **1976**, *251*, 6157–6159. b) W. C. Stallings, K. A. Patridge, R. K. Strong, M. L. Ludwig, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 16424–16432. c) I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 7761–7764.
- [7] Zitierte Literatur in W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1995**, S. 293.
- [8] R. S. Reczkowski, D. E. Ash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *110*, 10992–10994.
- [9] a) A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochem.* **1994**, *33*, 5469–5480. b) K. N. Allen, A. Lavie, A. Glasfeld, T. N. Tanada, D. P. Gerrity, S. C. Carlson, G. K. Farber, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochem.* **1994**, *33*, 1488–1494. c) J. Jenkins, J. Janin, F. Rey, M. Chiadmi, H. van Tilbeurgh, I. Lasters, M. de Maeyer, D. van Belle, S. J. Wodak, M. Lauwereys, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Snauwaert, G. Matthysens, A.–M. Lambeir, *Biochem.* **1992**, *31*, 5449–5458.
- [10] A. Deacon, T. Gleichmann, A. J. Kalb, H. Price, J. Rafferty, G. Bradbrook, J. Yariv, J. R. Helliwell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4305–4312.
- [11] Ausgewählte Arbeiten zur Struktur und Funktionsweise des OEC im PS II:
a) W. F. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1021–1027. b) S. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1501–1513. c) B. K. Semin, F. Parak, *FEBS Lett.* **1997**, *400*, 259–262. d) W. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1–24. e) V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927–2950. f) M. Zheng, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3307–3319. g) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 765–768. h) G. Renger, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 118–130. i) D. M. Proserpio, R. Hoffmann, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4374–4382. j) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, *37*, 99–142.
- [12] Zitierte Literatur in A. Geißelmann, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH), S. 154–156 unter [12–17].
- [13] Zitierte Literatur in A. Geißelmann, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH), S. 156–157 unter [18–36].
- [14] a) D. Ruiz, Z. Sun, B. Albela, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 315–318. b) V. Drach, *Phys. Unserer Zeit* **1997**, *28*, 91.

- [15] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2795–2799.
- [16] J. Larinova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli–Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1667–1672.
- [17] a) W. Traube, F. Kuhbier, H. Härting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 187–195. b) W. Traube, F. Kuhbier, H. Härting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 1545–1556. c) W. Traube, F. Kuhbier, H. Härting, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 2655–2663.
- [18] u. a.: a) H. W. Rich, K. Hegetschweiler, H. M. Streit, I. Erni, W. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 9–15. b) L. Nagy, H. Ohtaki, T. Yamaguchi, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *159*, 201–207. c) W. Schneider, *CHIMIA* **1988**, *42*, 9–20.
- [19] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1840.
- [20] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292.
- [21] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951.
- [22] J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 801–804.
- [23] in J. Burger, Dissertation **1996**, Universität Karlsruhe (TH).
- [24] a) S. Yano, M. Doi, S. Tamakoshi, W. Mori, M. Mikuriya, A. Ichimura, I. Kinoshita, Y. Yamamoto, T. Tanase, *Chem. Commun.* **1997**, 997–998. b) T. Tanase, S. Tamakoshi, M. Doi, M. Mikuriya, H. Sakurai, S. Yano, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 692–704.
- [25] K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, S. 237–283, und dort zitierte Literatur.
- [26] R. P. Bandwar, C. P. Rao, *Carbohydr. Res.* **1996**, *287*, 157–168.
- [27] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225.
- [28] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, D1, Springer, Berlin, **1979**, S. 34–39, und dort zitierte Literatur.
- [29] a) M. E. Bordini, L. A. Willis, T. L. Riechel, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1538–1543. b) K. D. Magers, C. G. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 515–523. c) D. T. Richens, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *79*, 3681–3683. d) D. T. Richens, C. G. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 706–712.
- [30] A. Geißelmann, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH).
- [31] A. Villiers, *Comp. Rend. Acad. Sci.* **1891**, *112*, 536.
- [32] Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22., überarbeitete und aktualisierte Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [33] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851–870. b) W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343–361.
- [34] F. Schardinger, *Zentr. Bakteriolog. Parasitenkd. II* **1911**, *29*, 188.

- [35] Zitierte Literatur in K. Benner, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [36] P. Charpin, I. Nicolis, F. Villain, C. de Rango, A. W. Coleman, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1991**, *47*, 1829–1833.
- [37] a) I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2567–2569. b) I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1996**, *52*, 122–130.
- [38] K. Benner, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [39] S. J. H. F. Arts, E. J. M. Mombarg, H. van Bekkum, R. A. Sheldon, *Synthesis* **1997**, *6*, 597–613.
- [40] N. Kitajima, U. P. Sigh, H. Amagai, M. Osawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7757–7758.
- [41] a) T. Matsushita, M. Fujiwara, T. Shono, *Chem. Lett. (Jpn.)* **1981**, 631–634. b) M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Shono, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1895–1900.
- [42] a) M. Ashmawy, C. A. McAuliff, R. V. Parish, J. Tames, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 14–16. b) F. M. Ashmawy, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, J. Tames, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1391–1397. c) N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliff, R. G. Pritchard, M. Watkinson, M. R. Bermejo, A. Garcia-Deibe, M. Rey, J. Sanmartin, A. Sousa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1153–1155.
- [43] Y. Naruta, M. Sasayama, T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1839–1841.
- [44] a) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 824–825. b) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Chem. Lett.* **1987**, *264*, 261–264.
- [45] R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 561–568.
- [46] K. D. Magers, C. G. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 492–496.
- [47] C. Palopoli, B. Chansou, J.-P. Tuchagues, S. Signorella, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1458–1462.
- [48] H. Sakiyama, H. Okawa, R. Isobe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 882–884.
- [49] E. N. Rizkalla, S. S. Anis, L. H. Khalil, *Polyhedron* **1987**, *6*, 403–409.
- [50] T. E. Jones, R. E. Hamm, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1940–1943.
- [51] S. Baral, C. Lume-Pereira, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5779–5783.
- [52] S. J. Brudenell, L. Spiccia, A. M. Bond, G. D. Fallon, D. C. R. Hockless, G. Lazarev, P. J. Mahon, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 881–892.
- [53] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [54] J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1978**, *8*, 317–320.
- [55] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1986**.

- [56] E. Larson, M. S. Lah, X. Li, J. A. Bonadies, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 373–378.
- [57] P. Mayer, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [58] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, *9*, 753–766.
- [59] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [60] Siehe [45], S.748, und dort zitierte Literatur.
- [61] Y. Yoshino, I. Taminaga, M. Kokiso, T. Uehiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 2787–2791.
- [62] D. R. Gamelin, M. L. Kirk, T. L. Stemmler, S. Pal, W. H. Armstrong, J. E. Penner-Hahn, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2392–2399.
- [63] P. A. Goodson, J. Glerup, D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 503–508.
- [64] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [65] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th Edition, CRC Press, **1984/85**.
- [66] C. P. Prabhakaran, C. C. Patel, *J. inorg. nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2371–2374
- [67] G. C. Allen, G. A. N. El-Shakarawy, K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2538–2546.
- [68] P. Köhler, W. Massa, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *446*, 131–158.
- [69] T. S. Davis, J. P. Fackler, M. J. Weeks, *Inorg. Chem.* **1968**, *10*, 1994–2002.
- [70] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [71] B. Therrien, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 418–421.
- [72] M. E. Bodini, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8366–8371.
- [73] a) B. U. Nair, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 124–125. b) K. D. Magers, C. G. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 492–496.
- [74] X. Kästele, persönliche Mitteilung.
- [75] a) S. J. Angyal, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **1989**, *47*. b) S. J. Angyal, D. Greeves, J. A. Mills, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 1447–1456. c) J. A. Mills, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 1433–1446.
- [76] G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [77] C. Kropfgans, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH).

- [78] H. Piotrowski, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [79] J. Schuhmacher, Dissertation **1996**, Universität Karlsruhe (TH).
- [80] V. L. Pecoraro, *Photochem. Photobiol.* **1988**, *48*, 249–264.
- [81] E. Hardegger, K. Kreis, D. Spitz, *Helvetica Chimica Acta* **1952**, *120*, 958–963.
- [82] a) K. S. Yamaguchi, D. T. Sawyer, *Israel J. Chem.* **1985**, *25*, 164–176. b) D. T. Sawyer, *Int. Rev. Exp. Pathol.* **1990**, *31*, 109–131.
- [83] a) C. E. Dubé, D. W. Wright, W. H. Armstrong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2253–2256. b) C. Rocha, A. M. da Costa Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 229–234. c) E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3810–3818. d) H. S. Isbell, P. Czubarow, *Carbohydr. Res.* **1990**, *203*, 287–289.
- [84] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.–100., verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [85] Dr. F. Merten, Der Chemielaborant, Teil 1, 5., verbesserte und erweiterte Auflage, Gebrüder Jänecke Verlag, Hannover, **1970**.
- [86] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97* „A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen, **1997**.
- [87] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97* “A new tool for crystal structure determination and refinement”, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 115–119.
- [88] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97* “A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen, **1997**.
- [89] A. L. Spek, Laboratorium voor Kristal- en Structuurchemie, Vakgroep Algemene Chemie, University of Utrecht, **1997**.
- [90] C. K. Johnson, M. N. Burnett, L. J. Farrugia, *ORTEP III*, Vers. 1.0.2, Windows 32-bit version 1.03β, Oak-Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee; University of Glasgow, **1997**.
- [91] E. Keller, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1997**.
- [92] Dr. K. Brandenburg, *DIAMOND2* „Visual Crystal Structure Information System“, Crystal Impact GbR, 1998/1999.
- [93] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, 876–881.
- [94] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Klüfers** danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die wissenschaftliche Unterstützung, anregende Diskussionen, den gewährten Freiraum und das entgegengebrachte Verständnis.

Herrn PD Dr. Bernd Pilawa danke ich für die magnetischen Messungen und die wissenschaftliche Unterstützung sowie für aufmunternde Worte vor der Promotionsprüfung.

Den Angestellten der Institute in Karlsruhe und München danke ich für die vorbildliche Zusammenarbeit (Glasgeräte usw.).

Fr. Singer-Schülmers danke ich ganz besonders für die morgendliche Tasse Kaffee verbunden mit vielen lustigen Unterhaltungen, ihre freundliche Unterstützung im Kampf gegen die Bürokratie und dafür, daß ich immer Geld bekommen habe.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Klaus Benner und Dr. Andreas Geißelmann danke ich für die hilfreichen Tips zur Kristallisation.

Meinen Kolleginnen und Kollegen Yvonne Arendt, Michael Bootz, Martin Freytag, Martin Handwerk, Sven Herdin, Thomas Hoffmann, Xaver Kästele, Gernot Kramer, Thomas Kunte, Renate Linde, Peter Mayer, Martin Oßberger, Evgenia Önem-Siakou, Holger Piotrowski, Max Suter, Martin Vogt und Marcus Warchhold danke ich für die stets hilfsbereite und heitere Atmosphäre.

Meinen Praktikanten Ulrike Troppmann und Christoph Kressierer danke ich für ihren unermüdlichen Einsatz bzgl. der Kristallisation des Threitol- bzw. des α -Cyclodextrin-Komplexes.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen Yvonne Arendt, Evgenia Önem-Siakou, Peter Mayer und Michael Bootz für anregende wissenschaftliche Diskussionen und ihr beharrliches Korrekturlesen.

Meiner Freundin Lisa Li und ihrem Mann Gerhard danke ich für die Benutzung ihrer Casa Stöcklino in der Toskana im Sommer 2000.

Marcus Warchhold, Renate Linde und Peter Ruhland danke ich für den wunderschönen Urlaub in besagter Casa Stöcklino, der mit viel Spaß verbunden war („doppio spinto“ etc).

Ein herzliches Dankeschön gilt vor allem meinem Freund Fabian Rohe für seine Liebe und Geduld und dafür, daß er immer für mich da war.

Des weiteren danke ich meinen Freunden sowie meiner Familie für ihre Unterstützung und Motivation.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Danira Marinov
Geburtsdatum/-ort: 12.01.1970, Karlsruhe
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: kroatisch

Schul Ausbildung:

1976–1980 Grunds chule in Karlsruhe
1980–1989 Naturwissenschaftliches Gymnasium in Karlsruhe
05/1989 Erlangung der allgemeinen Hochschulreife

Studium:

10/1989–03/1996 Chemiestudium an der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
06/1993 Diplom-Vorprüfung
05/1996 Diplom-Hauptprüfung; Schwerpunkt: Analytische Chemie
11/1996–06/1997 Diplomarbeit am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik / Lehrstuhl für Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Thema: Untersuchungen an farbstoffdotierten Polymerfilmen zur Entwicklung optochemischer Sensoren für die Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe
06/1997 Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Chemikerin

03/1998–11/2001 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation

03/1998–12/1999 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

seit 01/2000 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München