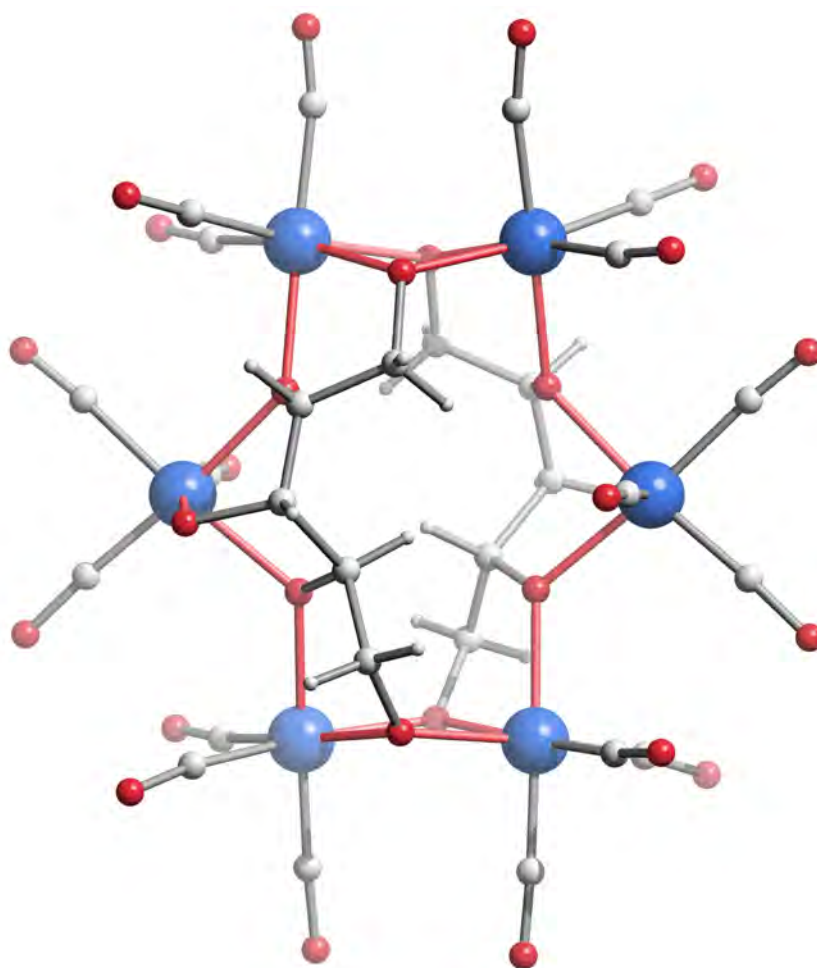


Polyolato-, Steroid- und Oxacalix[3]aren-Komplexe mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment

Röntgenstrukturanalytische
und
NMR-spektroskopische
Untersuchungen



Dissertation

von

Matthias Alexander Hinrichs

2006

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

**Polyolato-, Steroid- und Oxacalix[3]aren-Komplexe mit dem
fac-Re^I(CO)₃-Fragment**

Röntgenstrukturanalytische
und
NMR-spektroskopische
Untersuchungen

von
Diplom-Chemiker

Matthias Alexander Hinrichs

aus
Wilhelmshaven

2006

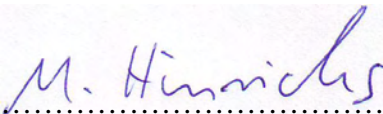
Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 21.09.2006



M. Hinrichs

Dissertation eingereicht am: 21.09.2006

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2003 bis September 2006 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers angefertigt.

Wären alle Forscher früher genauso ungeduldig gewesen und hätten so genauso schnell aufgegeben wie du, dann würden wir heute immer noch in der Steinzeit leben!

(Meine Mutter als sie mir in der Grundschule bei meinen Mathe-Hausaufgaben half.)

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	i
Abbildungsverzeichnis.....	vi
Tabellenverzeichnis.....	x
Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	xiii
Kristallisierte Verbindungen	xiii
In Lösung und als Feststoff charakterisierte Verbindungen	xiv
Abkürzungen.....	xv
1 EINLEITUNG	1
1.1 Kohlenhydrate	1
1.2 Kohlenhydrat-Metall-Komplexe	2
1.3 Rhenium und Carbonylrhenium(I)-Verbindungen – Medizinische Fragestellung	4
1.3.1 Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen.....	6
1.4 Zielsetzung dieser Arbeit	8
2 ERGEBNISSE	9
2.1 Einleitung	9
2.2 Zweikernige Carbonylrhenium(I)-Verbindungen	11
2.2.1 Bromidfreie $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anionen mit verschiedenen Kationen.....	11
2.2.2 Komplexverbindungen mit Diolen.....	12
2.2.2.1 Einleitung	12
2.2.2.2 Die Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-AnErytH}_{-1})]$ (1) ^[73]	13
2.2.2.3 Die Kristallstruktur von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-(1S,2S)-CptdH}_{-1}\}_3]$ (2) ^[73]	15
2.2.2.4 Die Kristallstruktur von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-(1R,2R)-ChxdH}_{-1}\}_3]$ (3) ^[73]	19
2.2.2.5 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (4)	22
2.2.2.6 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_{-3})] \cdot \text{MeCN}$ (5) ^[73]	26
2.2.3 Steroidkomplexe mit dem <i>fac</i> - $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment	32
2.2.3.1 Einleitung	32
2.2.3.2 β -Östradiol als Ligand (I)	33
2.2.3.3 Testosteron als Ligand (II-a, II-b)	35
2.2.3.4 Cholesterin als Ligand (III-a, III-b)	37
2.3 Dreikernige Carbonylrhenium(I)-Verbindungen	40
2.3.1 Dreikernige Polyolatokomplexe mit μ_3 -Oxido- und μ_3 -Hydroxido-Liganden.....	40
2.3.1.1 Die Kristallstruktur von $(\text{DBUH})_2[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (6) ^[73]	40
2.3.1.2 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$ (IV-a)	43
2.3.1.3 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (V-a)	45
2.3.1.4 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (VI-a)	46
2.3.1.5 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-a, VII-b).....	48

2.3.1.6	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_{-3})]^-$ (viii) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_{-4})]^-$ (ix).....	50
2.3.1.7	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]^-$ (x-a).....	55
2.3.1.8	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]^-$ (xi).....	57
2.3.2	Dreikernige Polyolatokomplexe mit μ_3 -Methoxido-Liganden.....	58
2.3.2.1	Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (7) ^[73]	58
2.3.2.2	Die Kristallstruktur von $(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]$ (8) ^[73]	60
2.3.2.3	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$ (iv-b).....	63
2.3.2.4	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (v-b).....	64
2.3.2.5	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (vi-b).....	65
2.3.2.6	Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]$ (9).....	67
2.3.3	Dreikernige Polyolatokomplexe mit μ_3 -Methanthiolato-Liganden.....	70
2.3.3.1	Einleitung.....	70
2.3.3.2	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (xii).....	70
2.3.3.3	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]^-$ (x-b).....	72
2.3.3.4	μ_3 -Methanthiolato-Komplexe mit anderen Polyolen.....	74
2.4	Höherkernige Carbonylrhenium(I)-Verbindungen.....	75
2.4.1	Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (10) ^[73]	75
2.4.2	$(\text{DBUH})_4[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]$ (xiii).....	77
2.4.3	$(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{DulcH}_{-5})_2]$ (xiv).....	78
2.4.4	Verbundene Dreikernkomplexe führen zu Sechskernkomplexen.....	79
2.4.4.1	Einleitung.....	79
2.4.4.2	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (xv-a) und $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3, \mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$ (xv-b).....	80
2.5	Carbonylrhenium(I)-Verbindungen mit Oxacalix[3]arenen und verwandten Liganden.....	82
2.5.1	Einleitung.....	82
2.5.1.1	Allgemeines über Calixarene.....	82
2.5.1.2	Annahme zur Oxacalix[3]arenkoordination an die <i>fac</i> - $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit.....	82
2.5.2	Die Kristallstruktur von $(\text{DBUH})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^1$ (11) ^[98]	85
2.5.3	Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (12) ^[98]	89
2.5.4	Synthese von <i>p</i> -Ethoxycarbonyloxacalix[3]aren (L^3) ^[98]	92
2.5.5	Die Kristallstruktur von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_{-2})\}_2]$ (13) ^[98]	93
2.5.6	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_{-2})]^-$ (xvi) ^[98]	96
2.5.7	Die Kristallstruktur von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_{-2})\}_2]$ (14).....	98
2.6	Polyolfreie Carbonylrhenium(I)-Verbindungen.....	101
2.6.1	Die Kristallstruktur von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (15).....	101
2.6.2	Die Kristallstruktur von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (16).....	102
2.6.3	Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]$ (17).....	103
3	DISKUSSION.....	105
3.1	Vergleich der zweikernigen Komplexe.....	105
3.1.1	$(\text{OR})_3$ -verbrückte Zweikernkomplexe.....	105

3.1.1.1	Koordinationseigenschaften der Liganden	105
3.1.1.2	Molekülstrukturen	106
3.1.2	(OR) ₂ -verbrückte Zweikernkomplexe	106
3.2	Besonderheiten beim Aufnehmen der Massenspektren	107
3.3	Vergleich der dreikernigen Komplexe	108
3.3.1	Bildung, Aufbau und Stabilität der dreikernigen Komplexe	108
3.3.2	¹³ C-NMR-Spektren der Dreikernkomplexe	109
3.3.3	Molekülstrukturen	111
3.3.4	Wahl des Eduktes und Stabilität der Carbonylliganden	112
3.3.5	Kristallisationsneigung	113
3.3.6	Variation der Liganden in der μ ₃ -Koordinationsstelle	113
3.4	Koordinationseigenschaften der Oxacalix[3]arene	114
3.4.1	Einfluss der mittleren O···O-Abstände auf die Koordinationsstelle	114
3.5	Fragmentierung der Oxacalix[3]arene mit DBU	116
4	ZUSAMMENFASSUNG	120
5	EXPERIMENTELLER TEIL	123
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	123
5.2	Verwendete Geräte	124
5.3	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien	124
5.4	Darstellung von Edukten und Liganden	127
5.4.1	[Re(CO) ₅ Br]	127
5.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Salzen des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions ..	127
5.4.2.1	Isolierung des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions als NEt ₄ ⁺ -Salz	128
5.4.2.2	Isolierung des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions als BnNMe ₃ ⁺ -Salz	128
5.4.2.3	Isolierung des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions als PPN ⁺ -Salz	129
5.4.2.4	Isolierung des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions als Cholin-Salz	129
5.4.2.5	Isolierung des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions als NBu ₄ ⁺ -Salz	130
5.4.2.6	Isolierung des [Re ₂ (CO) ₆ (μ-OMe) ₃] ⁻ -Anions als <i>p</i> -Xylylen-bis-(triphenylphosphonium)-Salz	130
5.4.3	(NEt ₄) ₂ [Re(CO) ₃ Br ₃]	131
5.4.4	Anhydroerythritol	131
5.4.5	L-Anhydrothreitol	132
5.4.6	4-Methyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol	133
5.4.7	<i>p</i> -Methyloxacalix[3]aren (L ¹)	134
5.4.8	4-Isopropyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol	135
5.4.9	<i>p</i> -Isopropylloxacalix[3]aren (L ²)	136
5.4.10	4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol	138
5.4.11	<i>p</i> -Ethoxycarbonyloxacalix[3]aren (L ³) ^[98]	139
5.4.12	Herstellung einer MeSH-Stammlösung	140
5.5	Darstellung von nicht kristallisierten Verbindungen	141
5.5.1	[Re ₂ (CO) ₆ (μ-κ ¹ O ³ -ÖstrH ₋₁) ₃] ⁻ (I)	141

5.5.2	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}(\mu\text{-TestH}_{-1})_n]^-$ { $n = 2$ (II-a), $n = 1$ (II-b) }	141
5.5.3	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_{3-n}(\mu\text{-CholH}_{-1})_n]^-$ { $X = \text{OMe}$ oder NBA ; $n = 2$ (III-a), $n = 1$ (III-b) }	142
5.5.4	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$ (IV-a)	143
5.5.5	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (V-a)	144
5.5.6	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (VI-a)	144
5.5.7	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-a) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-b)	145
5.5.8	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_{-3})]^-$ (VIII) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_{-4})]^-$ (IX)	145
5.5.8.1	Generelle Arbeitsmethode	145
5.5.9	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (X-a)	146
5.5.10	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]^-$ (XI)	147
5.5.11	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-Thre}_{-3})]^-$ (IV-b)	147
5.5.12	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (V-b)	148
5.5.13	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (VI-b)	148
5.5.14	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (XII)	149
5.5.15	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (X-b)	149
5.5.16	$(\text{DBUH})_4[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]$ (XIII)	150
5.5.17	$(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{DulcH}_{-5})_2]$ (XIV)	150
5.5.18	$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (XV-a) und $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3, \mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$ (XV-b)	151
5.5.19	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_{-2})]^-$ (XVI) ^[98]	151
5.6	Darstellung der kristallinen Verbindungen	153
5.6.1	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-OMe})_2(\mu\text{-AnErytH}_{-1})]$ (1) ^[73]	153
5.6.2	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1S,2S)\text{-CptdH}_{-1}\}_3]$ (2) ^[73]	153
5.6.3	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-1}\}_3]$ (3) ^[73]	154
5.6.4	$(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (4)	155
5.6.5	$(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_{-3})] \cdot \text{MeCN}$ (5) ^[73]	155
5.6.5.1	Methode A: Im stöchiometrischen Verhältnis Re/L-Thre/DBU 2:1:3	155
5.6.5.2	Methode B: Im stöchiometrischen Verhältnis Re/L-Thre/DBU 2:1:4	156
5.6.6	$(\text{DBUH})_2[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})] \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (6) ^[73]	156
5.6.7	$(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (7) ^[73]	157
5.6.8	$(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]$ (8) ^[73]	157
5.6.9	$(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]$ (9)	158
5.6.10	$(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (10) ^[73]	159
5.6.11	$(\text{DBUH})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^1$ (11) ^[98]	159
5.6.12	$(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (12) ^[98]	160
5.6.12.1	Methode A: Stöchiometrisches Verhältnis $\text{Re/L}^2\text{/DBU} = 1:1:3$	160
5.6.12.2	Methode B: Stöchiometrisches Verhältnis $\text{Re/L}^2\text{/DBU} = 2:1:3$	160
5.6.12.3	Methode C: Stöchiometrisches Verhältnis $\text{Re/L}^2\text{/DBU} = 1:2:2$	161
5.6.13	$[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_{-2})\}_2]$ (13) ^[98]	162

5.6.14	$[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_2)\}_2]$ (14)	162
5.6.15	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (15)	163
5.6.16	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (16)	163
5.6.17	$(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]$ (17)	164
5.7	Aufnahme der NMR-Spektren	165
5.8	Angaben zu den Massenspektren	165
5.9	Kristallstrukturbestimmung	166
6	ANHANG	168
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen	168
6.2	Abbildungen der Kristallstrukturen	177
7	LITERATUR	194

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Strukturformeln und Anteile der von D-Glucose abgeleiteten Konstitutionsisomere in wässriger Lösung	2
Abbildung 1.2:	Vergleich der reduzierenden Form der D-Glucose in ihrer β -Pyranoseform mit dem geschützten Derivat, dem Methyl- β -D-glucoopyranosid	3
Abbildung 1.3:	Vergleich der offenkettigen Form des Zuckers D-Ribose mit seiner reduzierten Form Ribitol	4
Abbildung 1.4:	Kurzkettige, peptidische Chelatoren für ^{99m}Tc und Rhenium	5
Abbildung 1.5:	Glucosemoleküle mit Linkerchelatoren für die $fac\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit.....	7
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung zweikerniger- und dreikerniger Komplexe der $fac\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten	10
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung eines einkernigen Komplexes mit einer chelatisierenden Koordination eines Diols.....	10
Abbildung 2.3:	Eine Auswahl der verwendeten Kationen zur Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions	12
Abbildung 2.4:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 1	14
Abbildung 2.5:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 2	16
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken in Kristallen von 2	17
Abbildung 2.7:	^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 2	18
Abbildung 2.8:	Reaktionssequenz des Umsatzes von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ mit (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-Cptd	19
Abbildung 2.9:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 3	20
Abbildung 2.10:	^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 3	21
Abbildung 2.11:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 4	23
Abbildung 2.12:	Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 4	24
Abbildung 2.13:	Schematische Darstellung der Koordination der Liganden in 2–4	25
Abbildung 2.14:	ORTEP-Darstellung eines der zwei Komplexanionen in Kristallen von 5 ..	27
Abbildung 2.15:	SCHAKAL-Darstellung der durch die Wasserstoffbrückenbindungen geformten Reihen aus Komplexanionen in 5	28
Abbildung 2.16:	Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Umsetzungen mit L-Threitol	30
Abbildung 2.17:	Mögliche einkernige Koordination des Liganden L-Threitol.....	32

Abbildung 2.18: Strukturformeln von β -Östradiol und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu-\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_3]^-$ (I) ..	33
Abbildung 2.19: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von β -Östradiol mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$	34
Abbildung 2.20: Strukturformeln von Testosteron und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-TestH}_{-1})_3]^-$	35
Abbildung 2.21: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Testosteron mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$	37
Abbildung 2.22: Strukturformeln von Cholesterin und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CholH}_{-1})_3]^-$	38
Abbildung 2.23: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Cholesterin mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$	38
Abbildung 2.24: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 6	41
Abbildung 2.25: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 6	42
Abbildung 2.26: Strukturformel des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$ (IV-a)	44
Abbildung 2.27: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von IV-a ..	44
Abbildung 2.28: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von V-a	45
Abbildung 2.29: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von VI-a ..	46
Abbildung 2.30: Die zwei denkbaren Alternativen der Strukturformel des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-RibtH}_{-3})]^-$	47
Abbildung 2.31: Vergleich der Pentitole Ribitol und D-Arabitol.....	48
Abbildung 2.32: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Umsatzes von D-Arabitol mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und H_2O	49
Abbildung 2.33: Xylitol mit der Kennzeichnung der verschiedenen (und gefundenen) Koordinationsmöglichkeiten in VIII und IX	51
Abbildung 2.34: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren verschiedener Xylitol-Ansätze..	51
Abbildung 2.35: Strukturformel des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]^-$ (X-a).....	55
Abbildung 2.36: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von X-a	56
Abbildung 2.37: Pentaerythritol	57
Abbildung 2.38: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von XI	58
Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 7	59
Abbildung 2.40: ORTEP-Darstellung eines der beiden dreikernigen Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit in Kristallen von 8	61
Abbildung 2.41: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 8	62
Abbildung 2.42: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von IV-b ..	63

Abbildung 2.43: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von v-b ...	65
Abbildung 2.44: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von vi-b ..	66
Abbildung 2.45: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 9	68
Abbildung 2.46: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 9	68
Abbildung 2.47: Strukturformeln der im Massenspektrum von xii identifizierten Verbindungen	72
Abbildung 2.48: Strukturformeln der im Massenspektrum von x-b identifizierten Verbindungen	73
Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 10	76
Abbildung 2.50: Vergleich der beiden Zuckeralkohole D-Sorbitol und D-Arabitol	78
Abbildung 2.51: Vergleich der beiden Zuckeralkohole Dulcitol und D-Arabitol	79
Abbildung 2.52: Schematische Darstellung des Komplexanions $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_3)\}_2$ $(\mu_3,\mu_3\text{-EthdH}_2)]^{2-}$ (xv-b)	80
Abbildung 2.53: Schematische Darstellung der zwei flächenverknüpften Oktaeder in Kristallen von 3	83
Abbildung 2.54: Schematische Darstellung der <i>cone</i> und der <i>partial-cone structure</i> in Calixarenen.....	84
Abbildung 2.55: Schematische Darstellung der erwarteten Koordinationseigenschaften der Oxacalix[3]arene	85
Abbildung 2.56: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit in Kristallen von 11	86
Abbildung 2.57: SCHAKAL-Darstellung der Umgebung der DBUH ⁺ -Kationen in Kristallen von 11	88
Abbildung 2.58: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit in Kristallen von 12	90
Abbildung 2.59: SCHAKAL-Darstellung der Umgebung der NEt ₄ ⁺ -Ionen in Kristallen von 12	92
Abbildung 2.60: Synthese des Oxacalix[3]arens L ³	93
Abbildung 2.61: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von 13	94
Abbildung 2.62: Strukturformel des Komplexes in Kristallen von 13	95
Abbildung 2.63: Vergleich typischer Regionen der ^{13}C -NMR-Spektren der charakterisierten Oxacalix[3]arenkomplexe 11 , 12 und xvi	98
Abbildung 2.64: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von 14	99
Abbildung 2.65: Strukturformel des Komplexes in Kristallen von 14	100

Abbildung 2.66:	ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von 15	101
Abbildung 2.67:	ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von 16	103
Abbildung 2.68:	ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von 17	104
Abbildung 3.1:	3-Nitrobenzylalkohol (NBA)	107
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung der verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten in Oxacalix[3]arenen	114
Abbildung 3.3:	Postulierter Fragmentierungsmechanismus der Oxacalix[3]arene.....	117
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung der Nettoreaktion aus Abbildung 3.3.....	119
Abbildung 5.1:	Schematische Darstellung der Isotopenmuster für Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl an Rhenium-Atomen	165
Abbildung 6.1:	Die Kristallstruktur von 1 mit Blick entlang [010]	177
Abbildung 6.2:	Die Kristallstruktur von 2 mit Blick entlang [001]	178
Abbildung 6.3:	Die Kristallstruktur von 3 mit Blick entlang [001]	179
Abbildung 6.4:	Die Kristallstruktur von 4 mit Blick entlang [001]	180
Abbildung 6.5:	Die Kristallstruktur von 5 mit Blick entlang [100]	181
Abbildung 6.6:	Die Kristallstruktur von 6 mit Blick entlang [010]	182
Abbildung 6.7:	Die Kristallstruktur von 7 mit Blick entlang [010]	183
Abbildung 6.8:	Die Kristallstruktur von 8 mit Blick entlang [100]	184
Abbildung 6.9:	Die Kristallstruktur von 9 mit Blick entlang [001]	185
Abbildung 6.10:	Die Kristallstruktur von 10 mit Blick entlang [001]	186
Abbildung 6.11:	Die Kristallstruktur von 11 mit Blick entlang [100]	187
Abbildung 6.12:	Die Kristallstruktur von 12 mit Blick entlang [100]	188
Abbildung 6.13:	Die Kristallstruktur von 13 mit Blick entlang [010]	189
Abbildung 6.14:	Die Kristallstruktur von 14 mit Blick entlang [100]	190
Abbildung 6.15:	Die Kristallstruktur von 15 mit Blick entlang [100]	191
Abbildung 6.16:	Die Kristallstruktur von 16 mit Blick entlang [100]	192
Abbildung 6.17:	Die Kristallstruktur von 17 mit Blick entlang [010]	193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Komplexanionen aus 2 , 3 und 4 ..	26
Tabelle 2.2:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions aus 5 und des unbestimmten Komplexes aus Abbildung 2.16.....	29
Tabelle 2.3:	Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale derjenigen C-Atome in den Steroidhormonen, die an das koordinierende Sauerstoff-Atom gebunden sind	39
Tabelle 2.4:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Glycerins und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^{2-}$ aus 6	43
Tabelle 2.5:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien L-Threitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ (IV-a)	44
Tabelle 2.6:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Erythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (V-a)	46
Tabelle 2.7:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Ribitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (VI-a).....	47
Tabelle 2.8:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien D-Arabitols und der Komplexanionen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_3)]^-$ (VII-a) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_3)]^-$ (VII-b).....	49
Tabelle 2.9:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Xylitols und der gefundenen Verbindungen aus Abbildung 2.34.....	52
Tabelle 2.10:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Methyl- β -D-ribosepyranosids und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^-$ (X-a)	56
Tabelle 2.11:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Pentaerythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_3)]^-$ (XI)	58
Tabelle 2.12:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Glycerins und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$ aus 7	60
Tabelle 2.13:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Methyl- β -D-ribosepyranosids und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^-$ aus 8	62
Tabelle 2.14:	Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien L-Threitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ (IV-b)	64

Tabelle 2.15: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Erythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (v-b)	65
Tabelle 2.16: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Ribitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (vi-b)	67
Tabelle 2.17: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Pentaerythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_3)]^-$ aus 9	69
Tabelle 2.18: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Glycerins und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$ (xii)	70
Tabelle 2.19: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des freien Methyl- β -D-ribosepyranosids und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^-$ (x-b)	73
Tabelle 2.20: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Komplexanionen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_1)(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$ (xv-a) und $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_3)\}_2(\mu_3,\mu_3\text{-EthdH}_2)]^{2-}$ (xv-b)	81
Tabelle 2.21: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_2)]^-$ aus 11	88
Tabelle 2.22: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_2)]^-$ aus 12	91
Tabelle 2.23: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_2)]^-$ (xvi) (Referenzsignale des freien L^3 aus einer DBU-haltigen Acetonitril-Lösung)	96
Tabelle 2.24: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_2)]^-$ (xvi) (Referenzsignale des freien L^3 aus einer CDCl_3 -Lösung).....	97
Tabelle 3.1: Vergleich der wichtigsten Strukturdaten der Komplexanionen in Kristallen von 1–4 mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^-$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$	106
Tabelle 3.2: Vergleich der wichtigsten Strukturdaten der Komplexanionen in Kristallen von 5, 15 und 16	107
Tabelle 3.3: Vergleich der CIS-Werte der Signale der Kohlenstoff-Atome aus den charakterisierten Dreikernkomplexen	110
Tabelle 3.4: Vergleich der wichtigsten Strukturdaten der Komplexanionen in Kristallen von 6–9 mit $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$ und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$	111

Tabelle 3.5: Vergleich der mittleren Sauerstoffabstände der freien Oxacalix[3]arene und der Komplexe, sowie der mittleren O-Re-O-Winkel der Komplexe in 11 und 12	115
Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien	124
Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-AnErytH}_{-1})]$ (1) und $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1S,2S)\text{-CptdH}_{-1}\}_3]$ (2)	168
Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-1}\}_3]$ (3) und $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (4)	169
Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_{-3})] \cdot \text{MeCN}$ (5) und $(\text{DBUH})_2[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (6)	170
Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (7) und $(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]$ (8)	171
Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]$ (9) und $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (10)	172
Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{DBUH})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^1$ (11) und $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (12)	173
Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_{-2})\}_2]$ (13) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_{-2})\}_2]$ (14)	174
Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (15) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (16)	175
Tabelle 6.9: Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]$ (17)	176

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

Kristallisierte Verbindungen

- 1 [K(18-Krone-6)][Re₂(CO)₆(μ-OMe)₂(μ-AnErytH₋₁)]
- 2 (NBu₄)[Re₂(CO)₆{μ-(1*S*,2*S*)-CptdH₋₁}₃]
- 3 (NBu₄)[Re₂(CO)₆{μ-(1*R*,2*R*)-ChxdH₋₁}₃]
- 4 (NEt₄)[Re₂(CO)₆(μ-L-AnThreH₋₁)₃]
- 5 (NEt₄)[Re₂(CO)₆(L-ThreH₋₃)] · MeCN
- 6 (DBUH)₂[Re₃(CO)₉(μ₃-O)(μ₃-GlycH₋₃)]
- 7 (NEt₄)[Re₃(CO)₉(μ₃-OMe)(μ₃-GlycH₋₃)]
- 8 (DBUH)[Re₃(CO)₉(μ₃-OMe)(μ₃-¹C₄-Me-β-D-Ribp_{2,3,4}H₋₃)]
- 9 (NEt₄)[Re₃(CO)₉(μ₃-OMe)(μ₃-PentH₋₃)]
- 10 (NEt₄)₂(DBUH)₂[Re₆(CO)₁₈(D-ArabH₋₅)₂]
- 11 (DBUH)[Re(CO)₃(L¹H₋₂)] · L¹
- 12 (NEt₄)[Re(CO)₃(L²H₋₂)] · L² · 0.5 MeCN
- 13 [{Re(CO)₃(L⁴H₋₂)}₂]
- 14 [{Re(CO)₃(L⁵H₋₂)}₂]
- 15 [Re₂(CO)₆(NCMe)₂(μ-OMe)₂]
- 16 [Re₂(CO)₆(NCMe)₂(μ-SMe)₂]
- 17 (NEt₄)[Re₃(CO)₉(μ₃-SMe)(μ-SMe)₃]

In Lösung und als Feststoff charakterisierte Verbindungen

- I** $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_3]^-$
- II-a** $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-TestH}_{-1})_2]^-$
- II-b** $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-TestH}_{-1})]^-$
- III-a** $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})(\mu\text{-CholH}_{-1})_2]^-$ (X = OMe oder NBA)
- III-b** $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-CholH}_{-1})]^-$ (X = OMe oder NBA)
- IV-a** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$
- IV-b** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$
- V-a** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$
- V-b** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$
- VI-a** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$
- VI-b** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$
- VII-a** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$
- VII-b** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$
- VIII** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_{-3})]^-$
- IX** $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_{-4})]^-$
- X-a** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$
- X-b** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$
- XI** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]^-$
- XII** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$
- XIII** $(\text{DBUH})_4[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]$
- XIV** $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{DulcH}_{-5})_2]$
- XV-a** $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$
- XV-b** $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3, \mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$
- XVI** $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_{-2})]^-$

Abkürzungen

a	Jahr
AnEryt	Anhydroerythritol
AnThre	Anhydrothreitol
Arab	Arabitol
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
bzgl.	bezüglich
Chol	Cholesterin
Chxd	Cyclohexandiol
CIS	<i>coordination induced shift</i>
Cptd	Cyclopentandiol
Cys	Cystein
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DEI	direkte Elektronenstoß-Ionisation
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i>
Dulc	Dulcitol
EA	Elementaranalyse
Eryt	Erythritol
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
Ethd	Ethandiol
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
<i>fac</i>	facial
FIB	<i>fast ion bombardment</i>
gef.	gefunden
Gly	Glycin
im	Imidazol

ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarot-Spektrum
keV	Kilo-Elektronenvolt
L ¹	<i>p</i> -Methyloxacalix[3]aren
L ²	<i>p</i> -Isopropyloxacalix[3]aren
L ³	<i>p</i> -Ethoxycarbonyloxacalix[3]aren
L ⁴	1-(5-Ethoxycarbonyl-2-hydroxy-3-hydroxymethyl-benzyl)-2,3,4,6,7,8,9,10-octahydro-pyrimido[1,2- <i>a</i>]azepin-1-ium
L ⁵	1-(2-Hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methyl-benzyl)-2,3,4,6,7,8,9,10-octahydro-pyrimido[1,2- <i>a</i>]azepin-1-ium
LM	Lösemittel
Lys	Lysin
m	mittel (Intensität bei IR Spektren)
MS	Massenspektrum
Me	Methyl
MeV	Mega-Elektronenvolt
MS	Massenspektrum
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
Östr	β-Östradiol
Pent	Pentaerythritol
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
PPN	Bis-(triphenylphosphoranyliden)-ammonium
<i>p</i> -TsOH · H ₂ O	<i>p</i> -Toloulsulfonsäure-Monohydrat
q	Quartett
Rib	Ribose
RNA	<i>ribonucleic acid</i>
Ribt	Ribitol
RT	Raumtemperatur
s	stark (Intensität bei IR-Spektren); Singulett (bei ¹ H-NMR-Spektren)
sept	Septett
Sdp.	Siedepunkt
Sorb	Sorbitol
t	Triplett

Test	Testosteron
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit

1 Einleitung

1.1 Kohlenhydrate

Kohlenhydrate stellen eine der wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe dar.^[1,2] Neben Cellulose in Holz (ein 1,4-verknüpftes Poly- β -D-glucopyranosid) kommen Kohlenhydrate auch in Tieren und Menschen in Form von Glykoproteinen vor^[3,4] und sind an so unterschiedlichen biologischen Prozessen wie der Energiespeicherung und dem Energietransport, der Steuerung von Proteinfunktionen oder der Signaltransduktion beteiligt.^[5,6] Selbst im Bauplan der Organismen – in der DNA und ihren Transkripten, der RNA – ist jede Nucleobase an einen Zuckerrest gebunden.^[7] Es ist daher nicht verwunderlich, dass die naturwissenschaftliche Forschung auch auf medizinischem Gebiet die Bedeutung der Kohlenhydrate mit berücksichtigt.^[8] So ist zum Beispiel bekannt, dass Tumore einen erhöhten Glucoseverbrauch aufweisen, und daher die Glykolyse und das Tumorstadium miteinander korrelieren. Das wird in der medizinischen Diagnostik zur Lokalisierung von Tumoren ausgenutzt, indem ^{18}F -FDG (2-[^{18}F]Fluor-2-deoxy-D-glucose) dem Patienten appliziert und dieser dann mittels Positronen-Emissions-Tomographie (PET) untersucht wird.^[9,10] Weiterhin verändern Kohlenhydrate häufig die pharmakologischen Eigenschaften von Medikamenten, wie zum Beispiel die molekulare Erkennung eines Antibiotikums und seines Zelltargets,^[11] so dass Anstrengungen unternommen werden, bereits bekannte Medikamente zu glykosylieren und an den Zuckerresten zu variieren, um so eine bessere Wirksamkeit zu erhalten.^[12]

Die strukturelle Vielfalt der Kohlenhydrate ist groß. Nicht allein durch die zahlreichen Möglichkeiten der Hydroxygruppen-Konfigurationen am Kohlenstoff-Rückgrat, sondern ebenfalls aufgrund der möglichen Formen der Zuckermoleküle in wässriger Lösung.^[13,14,15] So liegt D-Glucose in wässriger Lösung in fünf Konstitutionsisomeren sowie einem Hydrat vor (Abbildung 1.1). Für die gezielte Synthese von Verbindungen mit einem definierten Zuckerrest in einer ganz bestimmten Gestalt stellt diese Isomerenbildung ein erhebliches Problem dar.

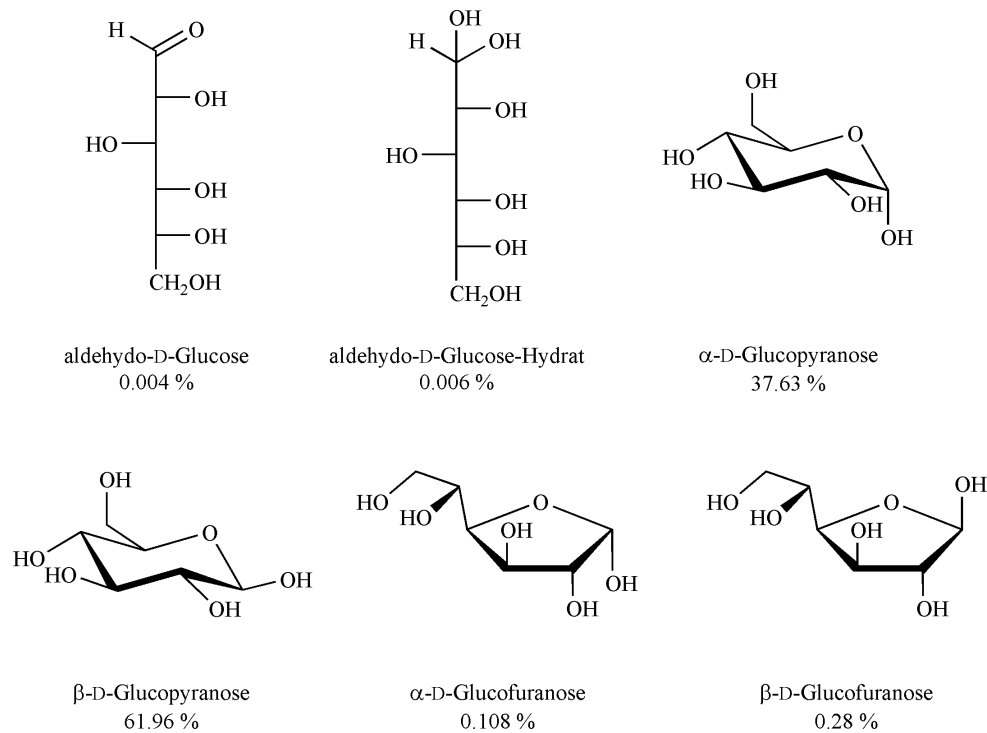


Abbildung 1.1: Strukturformeln und Anteile^[15] der von D-Glucose abgeleiteten Konstitutionsisomere in wässriger Lösung. Zusätzlich wurde noch das Hydrat der offenkettigen Form mit abgebildet.

1.2 Kohlenhydrat-Metall-Komplexe

Die Polyfunktionalität der Kohlenhydrate erschwert eine Chemie an gezielten Hydroxyfunktionen. In der Regel muß erheblicher Aufwand betrieben werden, um eine spezielle Hydroxyfunktion in gewünschter Weise zu modifizieren.^[16] Zum Teil wird daher auf Metallkatalyse zurückgegriffen.^[17] Zudem werden modifizierte Kohlenhydrate auch als Liganden für asymmetrische Katalysen eingesetzt.^[18]

Außerdem gibt es Belege für Kohlenhydrat-Metall-Komplexe im menschlichen Körper. So sind in den Nieren von Säugetieren etwa 70 % der Ni^{II}-Ionen an Oligosaccharide gebunden^[19] und calciumabhängige Enzyme binden Oligosaccharide, die zu Ca²⁺ Koordinationsbindungen ausbilden.^[20] Einige Metalloproteine sind auch direkt an der Umwandlung von Kohlenhydraten beteiligt. Die D-Xylose-Isomerase katalysiert zum Beispiel die Isomerisierung von D-Xylose bzw. D-Glucose zu D-Xylulose bzw. D-Fructose indem sie die Aldose- in eine Ketoseeinheit unter Zuhilfenahme zweier Mn^{II}-Ionen umwandelt.^[21] Um aber zu verstehen, wie die Zentralmetalle ihre Substrate – sei es nun in der chemischen oder der biologischen Katalyse – umsetzen, sind zunächst einmal Erkenntnisse notwendig, die zeigen, wie diese Metallatome ihre Substrate binden. Hierzu wurde eine Vielzahl von Untersuchungen angestellt. So gibt es Kristallstrukturen reduzierender Zucker in

Neutralkomplexen mit Elementen der d-Reihen nur von D-Lyxose in der β -Furanoseform mit Mo^{VI} ,^[22] wohingegen Komplexe von D-Ribose der Lanthanoiden (jeweils in der α - und β -Pyranoseform gebunden) mit Pr^{III} ,^[23] Nd^{III} ,^[24] La^{III} und Ce^{III} ^[25] sowie Sm^{III} ^[26] bekannt sind. Kristallstrukturen der Neutralkomplexe von D-Fructose, D-Galactose, Lactose, D-Mannose, Trehalose, D-Xylose, L-Arabinose und D-Ribose sind mit Ca^{2+} ^[27a-k] sowie von Saccharose und Cellobiose mit Na^+ ^[28a-c] untersucht worden. Komplexe mit reduzierenden Zuckern unter basischen, wässrigen Bedingungen sind von Cu^{II} mit β -D-Mannopyranose,^[29] von Pd^{II} mit den Zuckern D-Arabinose, D-Ribose, *rac*-Mannose und D-Galactose,^[30] sowie von Cu^{II} und Pd^{II} mit D-Lyxose^[31] bekannt. Zudem wurde die erste Kristallstruktur eines Komplexes von D-Glucose mit einem Übergangsmetall – Pd^{II} – aufgeklärt,^[32] sowie auch eines zweikernigen Mn^{III} - und des strukturell ähnlichen Mn^{III} - Mn^{IV} -Komplexes mit β -D-Mannofuranose.^[33] Aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften gestaltet sich die Umsetzung von Zuckern mit Übergangsmetallen meist recht schwierig. Daher werden häufig geschützte Zucker wie Methyl- β -D-glucopyranosid, welches sich von D-Glucose ableitet, eingesetzt (vgl. Abbildung 1.2).

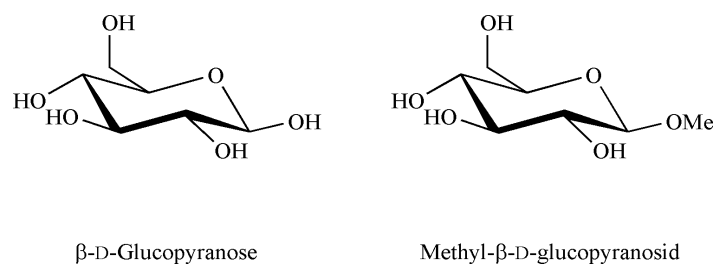


Abbildung 1.2: Vergleich der reduzierenden Form der D-Glucose in ihrer β -Pyranoseform mit dem geschützten Derivat, dem Methyl- β -D-glucopyranosid.

Dabei wird allerdings die reaktivste Stelle des Zuckers mit einer Methylgruppe unreaktiv gemacht, was einen direkten Vergleich der Koordinationseigenschaften beider Moleküle erschwert. Jedoch werden dadurch Vorteile wie der Verlust des Reduktionsvermögens und die Fixierung einer speziellen Konstitution erhalten, so dass nur die Koordinationseigenschaft der β -Pyranoseform auf ihr Komplexbildungsverhalten, zum Beispiel gegenüber Ni^{II} , untersucht werden kann.^[34]

In Zuckeralkoholen ist die Aldose- oder Ketosefunktion der Zucker reduziert, so dass sie keine reduzierenden Eigenschaften mehr besitzen. Dies ist in Abbildung 1.3 am Beispiel der D-Ribose gezeigt.

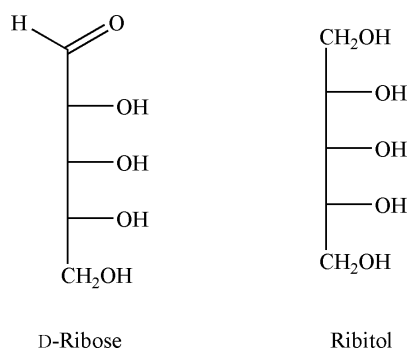


Abbildung 1.3: Vergleich der offenkettigen Form des Zuckers D-Ribose mit seiner reduzierten Form Ribitol.

So modifizierte Zuckermoleküle stellen interessante Liganden dar, um das Koordinationsverhalten von Polyolen zu untersuchen.^[35,36]

1.3 Rhenium und Carbonylrhenium(I)-Verbindungen – Medizinische Fragestellung

Technetium ist ein weit verbreitetes Element in der Nuklearmedizin.^[37] Der Nachteil dieses Metalls liegt allerdings in der Verfügbarkeit ausschließlich radioaktiver Isotope. Rhenium steht im Periodensystem unter Technetium und besitzt aufgrund der Lanthanoidenkontraktion ähnliche chemische Eigenschaften. Koordinationsverbindungen dieser beiden Elemente ähneln sich in Größe, Gestalt, Dipolmoment und Lipophilie. Daher wird Rhenium häufig als Alternative genutzt, um die Koordinationschemie beider Elemente zu untersuchen.^[38]

Rhenium besitzt an der Erdoberfläche nur einen Gewichtsanteil von 10^{-7} % und kommt auch nur vereinzelt und in äußerst geringer Konzentration vor (< 0.001 %).^[39] Es besteht aus den natürlichen Isotopen ^{185}Re (37.4 %) und ^{187}Re (62.6 %), wovon letzteres ein β^- -Strahler mit einer allerdings sehr großen Halbwertszeit ($\tau_{1/2} = 4.3 \cdot 10^{10}$ a) ist, so dass für Arbeiten mit natürlichem Rhenium keine Vorsichtsmaßnahmen bezüglich radioaktiver Strahlung getroffen werden müssen. Allerdings gilt das Interesse nicht nur den nicht-radioaktiven („kalten“), sondern auch den künstlich erzeugten Nukliden ^{186}Re ($\tau_{1/2} = 89$ h, β^- 1.07 MeV, γ 137 keV) und ^{188}Re ($\tau_{1/2} = 18$ h, β^- 2.12 MeV, γ 155 keV). Beides sind radioaktive („heiße“) Isotope und emittieren β^- - und γ -Strahlung, deren Energiewerte sowohl für die Diagnostik, als auch für die Therapie geeignet sind.^[40] So wurde das an HEDP {1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)} komplexierte Nuklid ^{186}Re schon gegen aus Brustkrebs stammende

Knochenmetastasen eingesetzt.^[41,42] Außerdem kann ^{188}Re relativ einfach und dezentral mit Hilfe eines ^{188}W - ^{188}Re -Generators gewonnen werden.^[43]

Die Absicht der nuklearmedizinischen Anwendung eines Rhenium-Isotops besteht darin, radioaktives Rhenium mit einem geeigneten Chelatliganden in eine stabile Koordination zu bringen und eine Selektivität für Krebszellen zu erzeugen, welche entweder direkt durch den Chelatliganden oder von einem ihm angehängtem Biomolekül erreicht wird.^[63] Binden Krebszellen dann über spezifische Rezeptoren diesen Rheniumkomplex, werden sie durch den Zerfall des Rhenium-Atoms radioaktiv bestrahlt und abgetötet. So konnte zum Beispiel das Somastotatin-Analogon RC-160 – ein über eine Disulfidbrücke verknüpftes cyclisches Octapeptid – mit Rhenium komplexiert werden, ohne dass die Topographie seiner Bindungsstelle zum Somastotatin-Rezeptor verändert wurde.^[44a] Die radioaktive Markierung gelang nur wenige Jahre später.^[44b] *Pearson et. al.* gelang eine Bindung von Rhenium an starke Chelatoren, die an das Somastotatin-Analogon MK-678 gebunden waren. Diese Komplexe besitzen in vielen Fällen eine stärkere Bindung zum Somastotatin-Rezeptor als das Peptid alleine.^[45] Die Chelatoren waren außerdem selber kleine Peptide der Sequenzen Cys-Gly-Cys, Gly-Gly-Cys und (ϵ -Lys)-Gly-Cys (vgl. Abbildung 1.4).

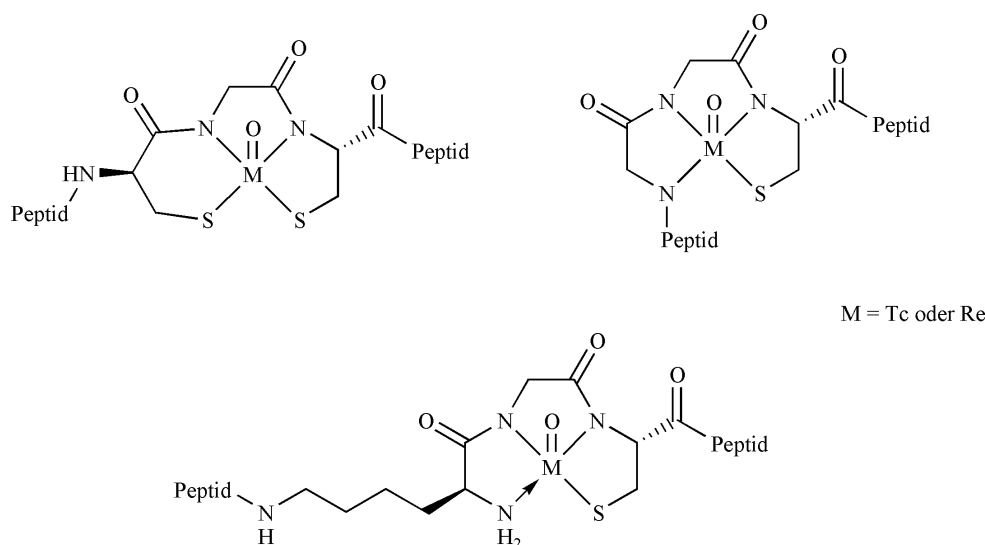


Abbildung 1.4: Kurzkettige, peptidische Chelatoren für $^{99\text{m}}\text{Tc}$ und Rhenium.^[45]

In den letzten Jahren wurde die Forschung über Komplexe des Tricarbonylrhenium(I)-Fragments stark verstärkt. Auch mit „heißem“ Rhenium ist es in hohen Ausbeuten und Reinheiten aus $\text{Na}[^{188}\text{ReO}_4]$ – dem Eluat des oben genannten ^{188}W - ^{188}Re -Generators – ohne großen Aufwand und unter Bildung von $[^{188}\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ herstellbar.^[46]

Das $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragment zeigt eine hohe Stabilität in Wasser und eine gute Austauschbarkeit der Aqua-Liganden, was es für die nuklearmedizinische Anwendung interessant macht.^[63] Ein weiteres Argument, das eine Erforschung der Koordinationschemie des $fac\text{-[M}(\text{CO})_3]^+$ -Fragments ($M = \text{Tc, Re}$) als sinnvoll erscheinen lässt, ist die Notwendigkeit neue Radiopharmazeutika zu finden, wobei die klassischen Metallfragmente wie das $[\text{Tc}=\text{O}]^{3+}$ -Fragment nur eine sehr eingeschränkte Variabilität der Liganden erlauben. Die $fac\text{-M}^I(\text{CO})_3$ -Fragmente erlauben dagegen eine Vielzahl unterschiedlicher Ligendentypen, wobei nur noch drei Koordinationsstellen besetzt werden müssen. Weiterhin wird mit diesen Fragmenten meistens ein einziges, wohldefiniertes Produkt erhalten, was eine Voraussetzung zur Zulassung als Radiopharmazeutikum darstellt.^[47] Andererseits existieren Gegenargumente, welche der Anwendung der $fac\text{-M}^I(\text{CO})_3$ -Fragmente in der Nuklearmedizin keine große Zukunft voraussagen. Diese Einwände sind hauptsächlich auf wirtschaftliche Gründe und Zulassungsbedingungen für neue Radiopharmazeutika zurückzuführen.^[48] Nichtsdestotrotz wird die Forschung über Komplexverbindungen dieses Fragments weiter vorangetrieben. So wurde zum Beispiel eine DNA-Bindung an Plasmid-DNA der $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit festgestellt, die eine Ähnlichkeit mit Cisplatin aufweist.^[65] Die Suche nach neuen Liganden für diesen Komplextyp umfasst ein breites Gebiet. Sogar das biologisch wichtige Molekül Vitamin B12 wurde als Ligand eingesetzt und die Struktur des entstehenden Komplexes aufgeklärt. Die $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit wird darin nur über den Cyanido-Liganden des Cobalt(I)-Metallzentrums gebunden, weswegen das Vitamin B12 hier einen einzähnigen Liganden darstellt.^[49] Die meisten der eingesetzten Liganden in der Komplexchemie des $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragments besitzen neben Sauerstoff-Atomen in ihren Bindungsstellen entweder Schwefel-Atome,^[50,51] Stickstoff-Atome bzw. aromatische Amine,^[52,53] Phosphor-Atome^[54,67] oder Kombinationen von ihnen. Aber auch Cyclopentadienyl-Ringe können als Liganden verwendet werden.^[79] Allerdings gibt es wenige Komplexverbindungen, in denen nur reine Sauerstoff-Liganden eingesetzt werden.^[55,76]

1.3.1 Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen

Da Tumorzellen eine erhöhte Zuckeraufnahme besitzen,^[9] liegt es nahe, die Koordinationschemie des Rheniums mit Zuckermolekülen und ihren Derivaten näher zu beleuchten. Untersuchungen zur Komplexierung von Polyolatloliganden an Re^V und Re^{VI} wurden bereits durchgeführt und teilweise auch mit Erfolg mit radioaktivem ^{188}Re wiederholt.^[56,57] Weiterhin wurden bereits $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Glucose-Komplexe untersucht, in

denen das Zuckermolekül allerdings nicht direkt am Rheniumzentrum koordiniert, sondern über einen Linker mit dem $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragment verbunden wurde (vgl. Abbildung 1.5). Diese Verbindungen zeigten zwar eine kompetitive Hemmung der Hexokinase – sie katalysiert die Phosphorylierung von Glucose zu Glucose-6-phosphat – der Hefe, allerdings nur eine geringe Aufnahme in die Zelle über den Glucose-Transporter Glut1.^[58]

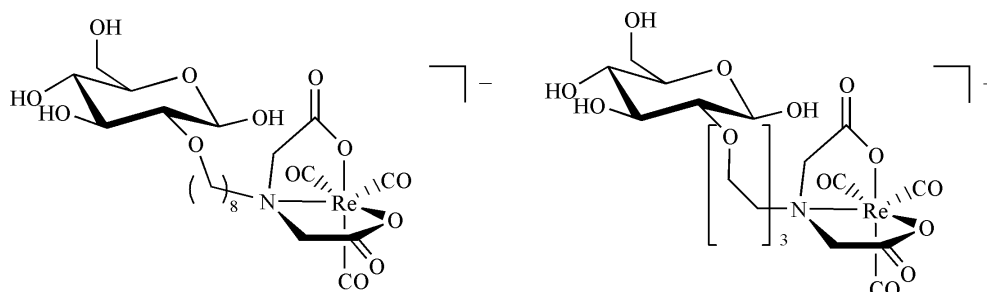


Abbildung 1.5: Glucosemoleküle, die über einen chelatisierenden Linker an die $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit gekoppelt wurden und eine Hemmung der Hexokinase verursachen.^[58]

Weiterhin gibt es Arbeiten, in denen 2-Amino-2-deoxy-D-glucose an Rhenium komplexiert wurde, wobei allerdings am Stickstoff-Atom zusätzlich ein 2'-Hydroxybenzylrest gebunden ist, der eine Koordination ermöglichen soll.^[59] Zuckerkomplexe, in denen die Zuckermoleküle über Linker mit dem Metallzentrum verbunden sind, sind ebenfalls mit α -D-Mannopyranosid, β -D-Xylopyranosid, α -D-Galactopyranosid, β -D-Galactopyranosid und β -(α -D-Glucopyranosyl-(1,4)-D-Glucopyranosid) bekannt.^[60] Bisher sind aber noch keine Arbeiten vorgenommen worden, Kohlenhydrate mit den ihnen originären Hydroxygruppen an das $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragment zu koordinieren.

1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Aufgrund des aktuell hohen Interesses an neuartigen Carbonylrhenium(I)-Komplexverbindungen sollen Kohlenhydrate und deren Derivate als Liganden für die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit eingesetzt werden. Die Koordination soll dabei nur über die im Liganden enthaltenen Hydroxygruppen ausgeübt werden. Dabei sollen die entstehenden Spezies mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie identifiziert und charakterisiert werden. Außerdem soll die genaue Struktur mittels der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Dafür ist die Zucht von Einkristallen der erhaltenen Verbindungen nötig. Die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Koordination der Polyolatoverbindungen an die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit sollen dann auf Substanzklassen übertragen werden, die eine Anwendung in der Nuklearmedizin aussichtsreich erscheinen lassen. Weiterhin soll das Komplexierungsverhalten von hydroxygruppentragenden Steroiden mit in die Untersuchung aufgenommen werden.

2 Ergebnisse

2.1 Einleitung

Es existiert eine Vielzahl von einkernigen Carbonylrhenium(I)-Verbindungen. Ihnen allen ist jedoch gemein, dass die drei freien Koordinationsstellen des Metallzentrums nicht allein durch reine Sauerstoff-Donor-Liganden abgesättigt werden. Vor allem Stickstoff- und Schwefel-Liganden sind hier von großer Bedeutung, um einen einkernigen Komplex zu stabilisieren. Zum Beispiel konnte *Marzilli* mit den Aminosäurederivaten *S*-Methyl-L-cystein, *S*-Propyl-L-cystein, *S*-(Carboxymethyl)-L-cystein und der Aminosäure L-Methionin einkernige Komplexe synthetisieren und zum Teil auch mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersuchen.^[61] Dabei fungieren die Liganden als dreizählige Chelatoren, die über das Stickstoff-Atom, ein Sauerstoff-Atom des Carboxylats und über das Schwefel-Atom koordinieren. Auch Phosphanderivate sind in der Lage, einkernige Komplexe des *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragments zu stabilisieren. So koordiniert der zweizählige Ligand 2-(Diphenylphosphanyl)-*N*-(2'-hydroxyethyl)benzylamin sowohl über sein Phosphor-Atom als auch über das sekundäre Stickstoff-Atom. Die dritte Koordinationsstelle wird von einem Bromido-Liganden eingenommen.^[62] Aber auch mit einzähligen Liganden können einkernige Komplexe stabilisiert werden. So ist das aromatische Amin Imidazol (*im*) in der Lage, wahlweise nur eine, zwei oder auch alle drei freien Bindungsstellen des Metalls zu besetzen $\{[\text{ReBr}_2(\text{im})(\text{CO})_3]^-$, $[\text{ReBr}(\text{im})_2(\text{CO})_3]$, $[\text{Re}(\text{im})_3(\text{CO})_3]^+\}$.^[63] Sogar das einfachste aller Amine – Ammoniak – ist in der Lage, einkernige Komplexe der Formel $[\text{ReX}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit zu bilden.^[64,65] Allerdings ist kein einziger einkerniger Carbonylrhenium(I)-Komplex bekannt, in dem die drei freien Koordinationsstellen nur durch deprotonierte Alkoholfunktionen besetzt werden. Die dominierenden Spezies sind zweikernige sowie dreikernige Komplexe, in denen die Alkoholatofunktionen jeweils zwei oder drei *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten überbrücken (Abbildung 2.1).^[66,67,68]

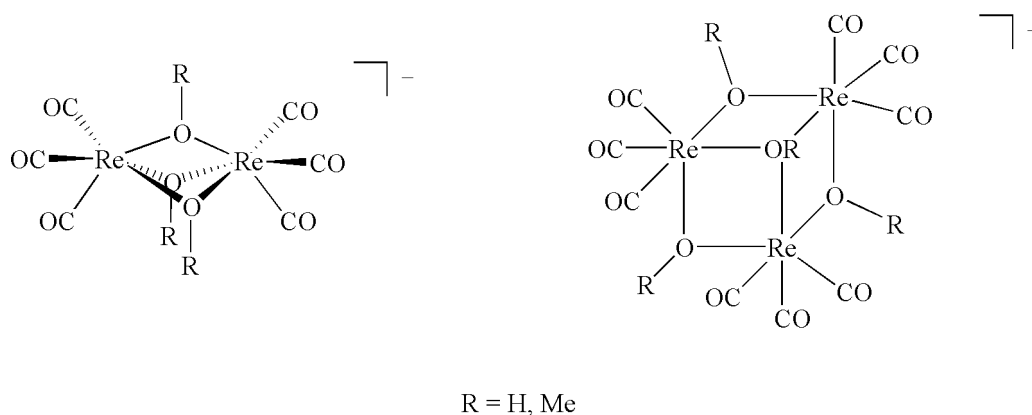


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zweikerniger- und dreikerniger Komplexe der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten. Die *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten sind über deprotonierte OH⁻- oder OMe⁻-Liganden verbrückt.

So ist es auch in der vorliegenden Arbeit nicht gelungen, einen einkernigen Komplex gemäß Abbildung 2.2 nachzuweisen, in dem ein Diol oder Polyol chelatisierend über zwei oder mehr Alkoholatfunktionen bindet. Es konnte nur ein vager Hinweis auf eine solche Struktur bei dem Versuch erhalten werden, ungewöhnliche CIS-Werte bei der L-Threitol-Koordination zu erklären (vgl. Abschnitt 2.2.2.6, Abbildung 2.17). CIS-Werte sind meist Tieffeldverschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum im Vergleich zum unkoordinierten Polyol derjenigen Kohlenstoff-Atome, welche an ein koordinierendes Sauerstoff-Atom gebunden sind.

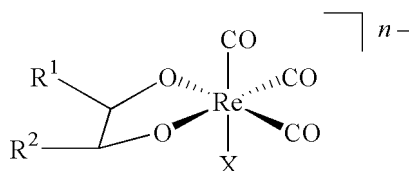


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines einkernigen Komplexes mit einer chelatisierenden Koordination eines Diols. R¹ und R² sind beliebige aliphatische Reste oder Wasserstoff-Atome. X bezeichnet einen allgemeinen Liganden zum Absättigen der freien Koordinationsstelle wie Br⁻ oder Imidazol.

Es wurden selbst mit Liganden, bei denen mit anderen Metallzentren bereits erfolgreich eine chelatisierende Koordination festgestellt wurde, zum Beispiel mit Anhydroerythritol,^[69, 70] nur Komplexe des zweikernigen oder dreikernigen Typs gefunden. Diese Komplexe wurden daraufhin eingehender auf Koordinationen mit Diolen und Polyolen untersucht.

Im Abschnitt 2.2 stehen zunächst die zweikernigen Komplexe im Vordergrund, wogegen im darauffolgenden Abschnitt 2.3 die dreikernigen Komplexe näher betrachtet werden. Höherkernige Komplexe werden im Abschnitt 2.4 behandelt und Abschnitt 2.5 beschäftigt sich schließlich mit einkernigen Komplexen der Oxacalix[3]arene.

2.2 Zweikernige Carbonylrhenium(I)-Verbindungen

2.2.1 Bromidfreie $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anionen mit verschiedenen Kationen

Wie bereits im Abschnitt 2.1 erwähnt, dominieren neben den dreikernigen Komplexen vor allem die zweikernigen Carbonylrhenium(I)-Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OR})_3]^-$ die Komplexchemie, wenn reine Sauerstoff-Donorliganden anwesend sind. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ hat sich als gut handhabbares und leicht zugängliches Edukt zur Synthese von Polyol-Komplexverbindungen der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit herausgestellt. Die Bromido-Liganden können leicht gegen andere Liganden ausgetauscht werden und werden sogar von Lösemittelmolekülen wie Wasser oder Acetonitril aus dem Komplex verdrängt. So werden schon direkt nach dem Lösen in Wasser bzw. Acetonitril die Komplexe $[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ und $[\text{Re}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_3]^+$ gebildet.^[71] Durch diesen Ligandenaustausch entsteht NEt_4Br . Dieses Salz erschwert die Kristallisation der zweikernigen Komplexe in Lösemitteln wie zum Beispiel Dichlormethan in hohem Maße, da es nahezu das einzige auskristallisierte Produkt darstellt.

Es erwies sich als sinnvoll ein Edukt herzustellen, welches durch die Umsetzung mit einem Diol oder Polyol kein anderes Salz mehr generieren würde. Hierfür ist der anionische Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ geeignet, in welchem die zweikernige Einheit bereits vorgebildet ist. Bei Umsetzung mit Alkoholen werden aus diesem Komplex nur Methanol-Moleküle freigesetzt, was zugleich auch einen weiteren Vorteil dieser Komplexe darstellt. Da durch die verbrückend koordinierten OMe^- -Liganden bereits eine Base anwesend ist, die die Alkoholfunktionen neu eintretender Liganden deprotonieren kann, ist keine zusätzliche Basenzugabe im Verlauf der Reaktion mehr erforderlich.

Um diesen anionischen Komplex herzustellen, kann auf eine bereits bekannte Literaturvorschrift zurückgegriffen werden, in der die Verbindung $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ hergestellt wurde.^[67] Es erwies sich jedoch als nicht notwendig, die dort beschriebene geringe Konzentration (0.007 mol/L) des Rheniumedukts $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ einzusetzen. Vielmehr kann die gewünschte Verbindung ebenso in mehr als 6-fach konzentrierteren Lösungen (0.048 mol/L) synthetisiert werden, was eine Steigerung der Ansatzgröße wesentlich erleichtert, ohne damit das Gefährdungspotenzial – zum Beispiel durch zu große Lösemittelmengen – deutlich anwachsen zu lassen.

Die Isolierung des zweikernigen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Komplexes ist in der Literatur nur mit dem Kation NEt_4^+ beschrieben. Um schließlich eine Kristallisation der mit diesem Edukt

synthetisierten Polyolatverbindungen zu erreichen, ist es jedoch wünschenswert, verschiedene Kationen zur Auswahl zu haben. Es gelang in dieser Arbeit, die Isolierung dieses zweikernigen Komplexanions auch auf andere Kationen auszuweiten. Es konnte mit den Kationen BnNMe_3^+ , PPN^+ , $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$, NBu_4^+ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(CH}_2\text{PPh}_3\text{)}^{2+}$ erhalten werden. Es stehen nun also mehrere Kationen zur Verfügung, so dass sie auf ihre Eignung als Gegenionen zu den anionischen Polyolatverbindungen getestet werden können. Eine Auswahl der verwendeten Kationen ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

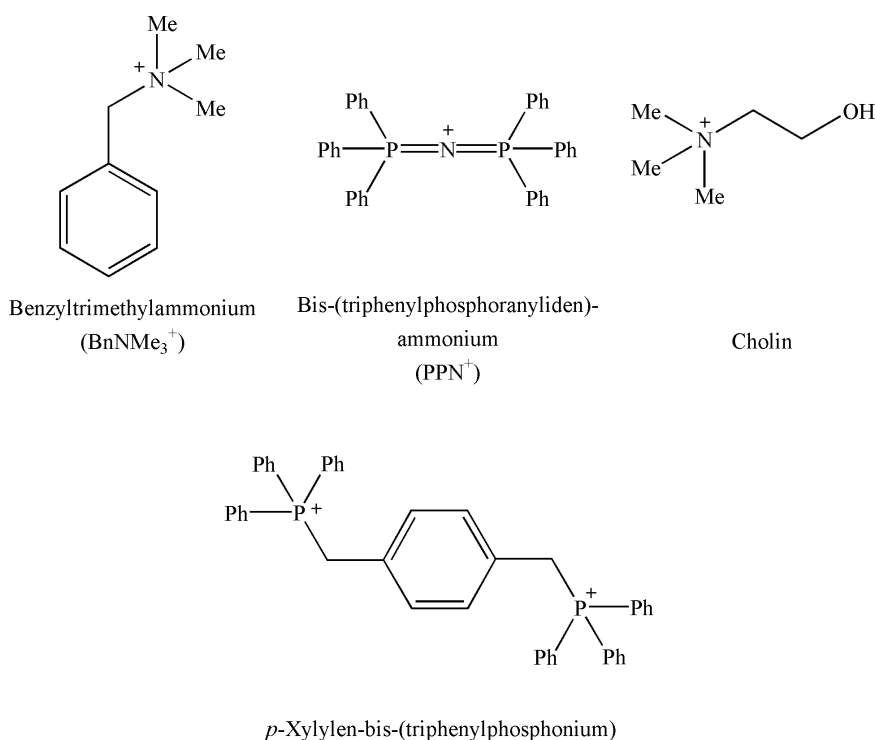


Abbildung 2.3: Eine Auswahl der verwendeten Kationen zur Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions.

2.2.2 Komplexverbindungen mit Diolen

2.2.2.1 Einleitung

Aufgrund der Struktur der anionischen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OR})_3]^-$ -Komplexe gibt es insgesamt drei Bindungsstellen für Di- oder Polyole. Im Laufe dieser Arbeit konnte beobachtet werden, dass die Steuerung der Deprotonierung und Koordination einer speziellen Alkoholgruppe der Polyole äußerst schwierig ist. Jede μ -Alkoxidobrücke kann mit unterschiedlichen Alkoxidofunktionen besetzt werden. Da insgesamt drei μ -Alkoxidobrücken ausgebildet werden, ist unmittelbar deutlich, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Isomere entstehen kann,

wenn ein Ligand mehrere Hydroxyfunktionen besitzt. Daher konnten in dieser Arbeit keine Kristalle von zweikernigen Komplexen isoliert werden, deren Liganden mehr als zwei Hydroxyfunktionen tragen. Auch die Isolierung von Komplexen, die nur Liganden mit zwei Hydroxyfunktionen enthielten, schlug in den meisten Fällen fehl, solange die beiden Hydroxygruppen nicht durch eine Drehung um eine C_2 -Achse ineinander überführbar waren. So konnte beispielsweise zwar das Komplexanion $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-AnErytH}_{-1})_3]^-$ mit dem Gegenion NEt_4^+ kristallisiert werden, allerdings gelang wegen der Fehlordnung der drei Anhydroerythritol-Liganden keine befriedigende Röntgenstrukturanalyse.^[72] Erst der Einsatz von enantiomerenreinen C_2 -symmetrischen Diolen wie (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol, (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und L-Anhydrothreitol machte es möglich, Kristalle zu isolieren, deren Strukturen mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnten.

2.2.2.2 Die Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-AnErytH}_{-1})]$ (**1**)^[73]

Wird eine 0.1 M methanolische Lösung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit Anhydroerythritol in Gegenwart von 18-Krone-6 und Kaliummethanolat umgesetzt, so können – nach Kristallisation und Abtrennung von NEt_4Br -Kristallen – durch Diffusion von *n*-Hexandämpfen bei 4 °C wenige Kristalle von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-AnErytH}_{-1})]$ (**1**) erhalten werden. Die Struktur des Komplexanions ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ gelöst. Es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Ligand besitzt gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* E_{C_2} -Konformation. Die beiden nicht an Rhenium koordinierten Sauerstoff-Atome O1 und O3 des Anhydroerythritols bilden Kontakte zu zwei verschiedenen Kalium-Ionen aus, die von 18-Krone-6 komplexiert sind. So sind die Kalium-Ionen von den Sauerstoff-Liganden des 18-Krone-6 im mittleren Abstand von 2.794 Å und axial von jeweils zwei Sauerstoff-Liganden des Anhydroerythritols im Abstand von 2.762(10) (O1) und 2.714(8) Å (O3) umgeben.

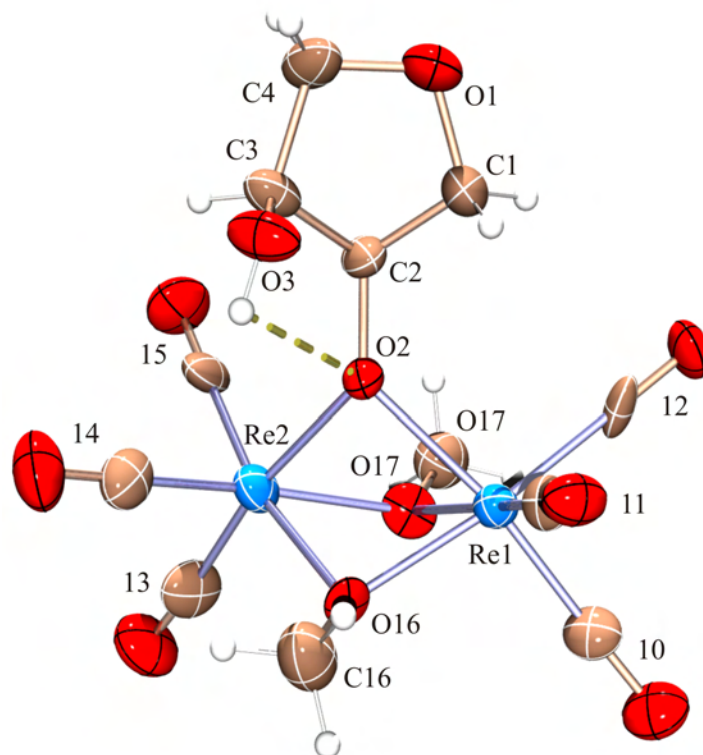


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **1**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffbrückenbindung ist als gelbe, gestrichelte Bindung dargestellt. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als Cn und On . Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-O2 2.156(8), Re1-O16 2.101(8), Re1-O17 2.130(8), Re2-O2 2.174(8), Re2-O16 2.117(7), Re2-O17 2.105(9), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.894, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.155, Re...Re-Abstand 3.118(2); Re1-O2-Re2 92.1(3), Re1-O16-Re2 95.4(3), Re2-O17-Re1 94.8(3). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung: O3-H...O2: O3-H 0.84, H...O2 2.21, O3...O2 2.691(13) Å, O3-H...O2 116.45°. Torsionswinkel (°): O2-C2-C3-O3 42.6(15). Faltungsparameter:^[74] O1-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.379(16)$ Å, $\varphi = 251(2)^\circ$.

Diese Koordination und die daraus resultierenden [K(18-Krone-6)]-[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₂(μ-AnErytH₋₁)]⁻-[K(18-Krone-6)]-Zickzack-Ketten sind deutlich in der Kristallstruktur in Abbildung 6.1 zu sehen. Durch diese Koordination an die Kalium-Ionen und durch die zusätzlich ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung O3-H...O2 wird der Ligand in seiner Umgebung stabilisiert, was vermutlich auch die Kristallbildung begünstigt.

Diese Verbindung stellt die einzige Struktur eines zweikernigen Komplexes dar, welcher mit einem nicht-C₂-symmetrischen Diol erhalten wurde. Dies wird dadurch ermöglicht, dass nicht alle μ-Alkoxidobrücken mit einem Diol besetzt sind, sondern zwei Koordinationsstellen durch Methoxido-Liganden eingenommen werden. Dadurch kann nur eine Brücke von Anhydroerythritol ausgebildet werden, so dass keine Isomere möglich sind. In dieser Verbindung wird das Problem der Synthese von Komplexen der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit mit reinen Sauerstoff-Liganden unmittelbar deutlich. Es wurde ein stöchiometrisches Verhältnis

Re/AnEryt/KOMe von 1:2:2 gewählt. Also hätte jedes Re-Atom die Möglichkeit, von einem Anhydroerythritol-Liganden chelatisierend komplexiert zu werden, wodurch sich ein einkerniger Komplex ergeben hätte (vgl. Abbildung 2.2). Stattdessen wird aber ausschließlich ein zweikerniger Komplex gebildet, was seine starke Bildungstendenz betont. Zum anderen ist zu erkennen, dass selbst für einen zweikernigen Komplex noch genügend Anhydroerythritol zugegeben wurde, um sämtliche μ -Alkoxidobrücken mit Anhydroerythritol-Liganden zu besetzen. Hier zeigt sich nun, dass durch den extremen Überschuss an Methanol, welches als Lösemittel gewählt wurde, zwei der drei Brücken durch Methoxido-Liganden besetzt werden.

Der Ligand Anhydroerythritol scheint also kein geeigneter Konkurrenz-Ligand für Monoalkohole zu sein, weil von ihm offensichtlich auch nur *eine* Hydroxyfunktion koordiniert. Die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit besitzt also keine Präferenz für Diol-Liganden wie Anhydroerythritol, sondern bevorzugt in allen Fällen die Bildung von mehrkernigen Komplexen, wobei als Liganden alle vorhandenen Alkoholgruppen in Frage kommen. Dies ist der Grund, warum in allen weiteren Synthesen von Polyolatoverbindungen der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit nicht mehr in alkoholischen Lösemitteln gearbeitet wurde. Diese stellen immer eine Konkurrenz zum eigentlich gewünschten Polyolatoliganden dar.

2.2.2.3 Die Kristallstruktur von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu-(1S,2S)\text{-CptdH}_{-1}\}_3]$ (**2**)^[73]

Wird das enantiomerenreine und C_2 -symmetrische Diol (1S,2S)-Cyclopentandiol mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ in Acetonitril umgesetzt, wobei das bei der Reaktion entstehende Methanol entfernt wird, werden Kristalle von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu-(1S,2S)\text{-CptdH}_{-1}\}_3]$ (**2**) aus einer mit Toluol versetzten Lösung des Reaktionsprodukts in Dichlormethan erhalten. Das Abtrennen des bei der Reaktion freigesetzten Methanols wird durch Destillation des Lösemittels während der Reaktion ermöglicht, da Methanol (Sdp. 64.5 °C) einen geringeren Siedepunkt als Acetonitril (Sdp. 81.6 °C) besitzt. Daher ist es notwendig, in regelmäßigen Abständen der Reaktionsmischung neues Lösemittel zuzufügen. Die Struktur von **2** wurde in der monoklinen Raumgruppe $C2$ gelöst, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur des Komplexanions ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

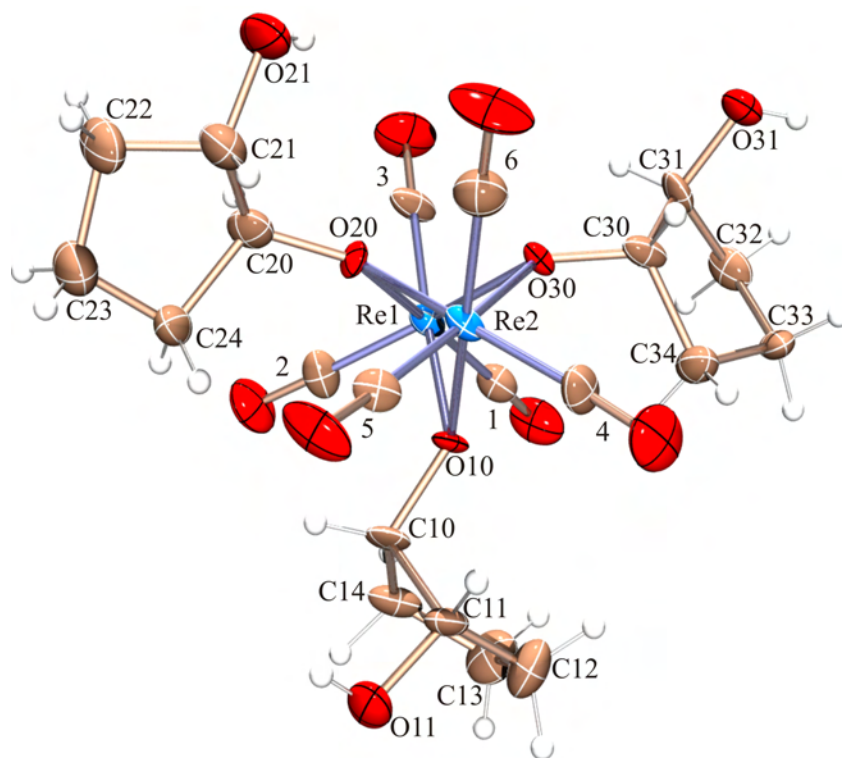


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **2**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-O10 2.153(8), Re1-O20 2.101(8), Re1-O30 2.158(8), Re2-O10 2.142(8), Re2-O20 2.129(9), Re2-O30 2.130(8), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.867, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.182, Re...Re-Abstand 3.117(1); Re1-O10-Re2 93.1(3), Re1-O20-Re2 94.9(4), Re1-O30-Re2 93.2(3). Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: O11-H...O11ⁱ: O11-H 0.84, H...O11ⁱ 2.183, O11...O11ⁱ 2.810(16) Å, O11-H...O11ⁱ 131.50°; O21-H...O31ⁱⁱ: O21-H 0.84, H...O31ⁱⁱ 2.100, O21...O31ⁱⁱ 2.764(19) Å, O21-H...O31ⁱⁱ 135.77°; O31-H...O21ⁱⁱ: O31-H 0.84, H...O21ⁱⁱ 2.246, O31...O21ⁱⁱ 2.764(19) Å, O31-H...O21ⁱⁱ 120.19°; O31-H...O20ⁱⁱ: O31-H 0.84, H...O20ⁱⁱ 2.569, O31...O20ⁱⁱ 3.044(12) Å, O31-H...O20ⁱⁱ 117.00°. Torsionswinkel ($^\circ$): O10-C10-C11-O11 162.9(12), O20-C20-C21-O21 67(2), O30-C30-C31-O31 124.6(12), Faltungsparameter:^[74] C10-C11-C12-C13-C14 $Q = 0.374(18)$ Å, $\varphi = 184(3)^\circ$; C20-C21-C22-C23-C24 $Q = 0.38(2)$ Å, $\varphi = 20(3)^\circ$; C30-C31-C32-C33-C34 $Q = 0.394(17)$ Å, $\varphi = 280(2)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, y, 1-z$; ⁱⁱ $1-x, y, 1-z$.

Die Liganden befinden sich in der $E_{C_{10}}$ -, der $^{C_{20}}T_{C_{21}}$ - bzw. zwischen der $^{C_{33}}T_{C_{32}}$ - und $^{C_{33}}E$ -Konformation. Das Anion wird in der Kristallstruktur durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, die von den drei nicht-kordinierenden Hydroxyfunktionen ausgebildet werden. Die Wasserstoff-Atome der freien Hydroxyfunktionen wurden allerdings nur halb besetzt. Dies begründet sich in der Tatsache, dass ein H-Atom einer Hydroxygruppe eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer weiteren Hydroxygruppe ausbildet (mittlerer O...O-Abstand der drei Wasserstoffbrückenbindungen: 2.779 Å). Diese Brücke kann aber auch andersherum gebildet werden (das Donor-O-Atom wird zum Akzeptor-O-Atom und umgekehrt), was in Abbildung 2.6 schematisch verdeutlicht ist. Beide Formeln haben eine Wahrscheinlichkeit von 50 %.

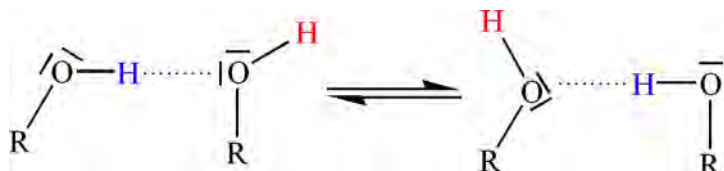


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken in Kristallen von **2**. Blau: H-Atompositionen, welche halb besetzt wurden, rot: H-Atompositionen, welche formal nur zu einem Viertel besetzt sind und in der Verfeinerung nicht mit berücksichtigt wurden.

Das H-Atom einer Akzeptor-Hydroxyfunktion (rot) hat zusätzlich zwei Möglichkeiten der räumlichen Orientierung, da die Wasserstoffbrückenbindung mit gleichen Wahrscheinlichkeiten zu beiden freien Elektronenpaaren des Akzeptor-O-Atoms ausgebildet werden kann. Formal resultiert aus diesen beiden Möglichkeiten also eine Viertelbesetzung der roten Wasserstoff-Positionen. Die Ausverfeinerung dieses komplexen Sachverhaltes erwies sich jedoch als nicht durchführbar, weshalb die roten H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen, nicht in die Verfeinerung mit einbezogen wurden.

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das in Abbildung 2.5 gezeigte Koordinationsmuster. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.7 gezeigt, und die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions aus **2** und die relativen Verschiebungen mit den CIS-Werten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Eine schematische Darstellung der für die Diskussion des ^{13}C -NMR-Spektrums verwendeten Nummerierung der Kohlenstoff-Atome ist in Abbildung 2.13 wiedergegeben.

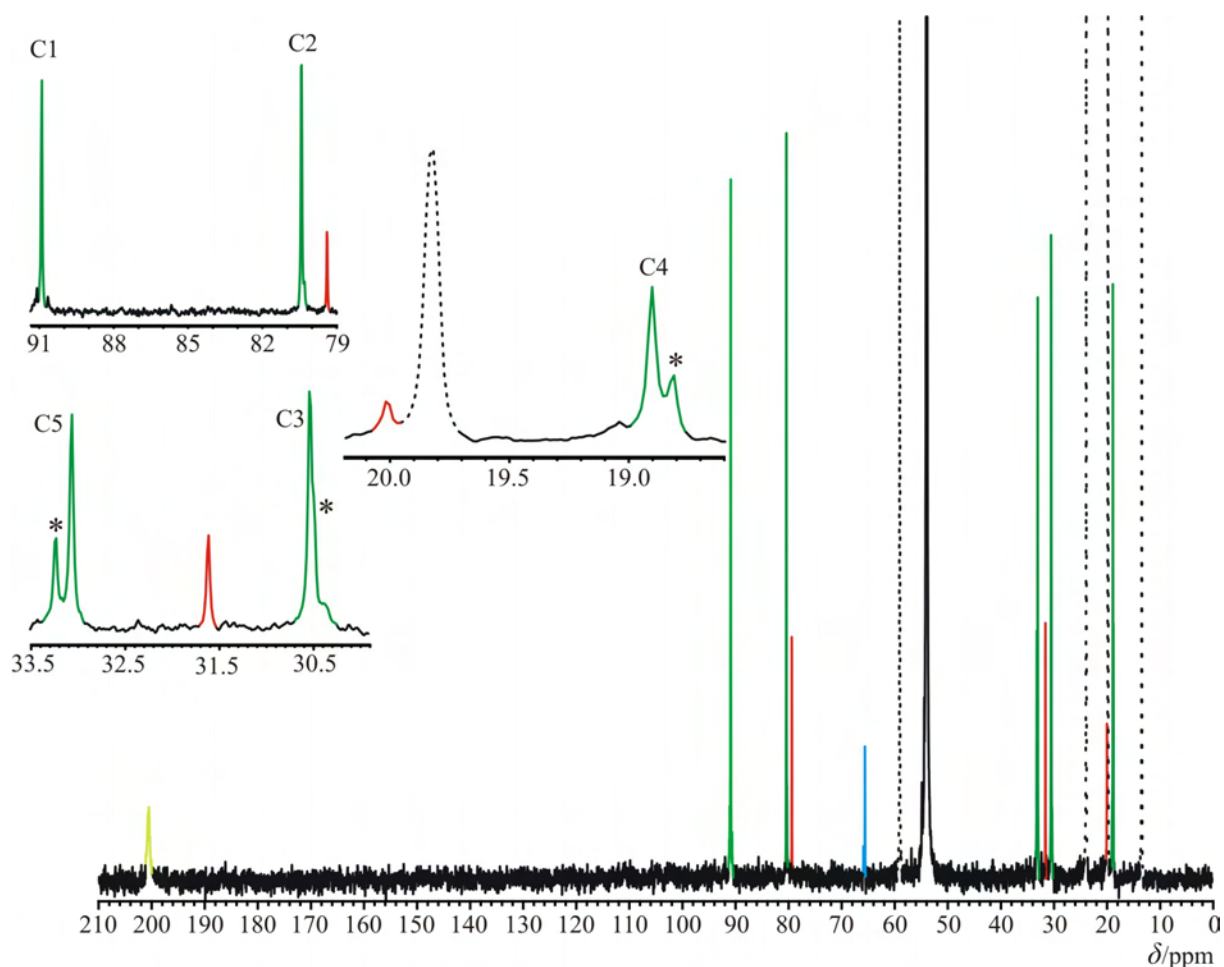


Abbildung 2.7: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **2** in CH_2Cl_2 . Grün: Signale von koordiniertem (1*S*,2*S*)-Cptd, rot: Signale von freiem (1*S*,2*S*)-Cptd, hellgrün: Carbonylliganden, blau: $\mu\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet Schultern bzw. Signale, welche vermutlich von Verbindungen des Typs $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}\{\mu\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-CptdH}_{-1}\}_n]^-$ verursacht werden ($n = 1\text{--}2$). Signale mit einer gestrichelten Linie werden vom Kation NBu_4^+ verursacht. Die Ligandsignale sind in den Ausschnitten nochmals vergrößert dargestellt.

Die drei Signale des freien (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiols sind nach der Koordination in fünf einzelne Signale aufgespalten, da seine Symmetrie durch die Koordination verloren geht. Allerdings sind in Lösung die drei Liganden untereinander aufgrund der vorhandenen C_3 -Achse, die entlang der $\text{Re}\cdots\text{Re}$ -Achse verläuft, identisch. Somit werden genau fünf Signale erwartet. Außerdem ist deutlich der CIS zu erkennen. Während das Kohlenstoff-Atom, welches das koordinierende Sauerstoff-Atom trägt, eine Tieffeldverschiebung von 11.5 ppm erfährt, ist das Kohlenstoff-Atom mit der freien Hydroxygruppe lediglich um 1.0 ppm tieffeldverschoben. Von den Signalen der beiden Kohlenstoff-Atome C3 und C5 erfährt eines eine Hochfeldverschiebung um 1.1 und das andere eine Tieffeldverschiebung um 1.5 ppm. Ebenfalls wird das Signal des Atoms C4 durch die Koordination um 1.1 ppm hochfeldverschoben.

Trotz Entfernen des entstehenden Methanols ist noch ein recht intensives Signal bei 65.6 ppm zu erkennen, welches von $\mu\text{-OMe}^-$ verursacht wird. Außerdem sind noch Signale von freiem (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol zu sehen. Das zeigt, dass trotz Entfernen des Methanols aus dem Gleichgewicht keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Dazu passt, dass an den Signalen von C2 und C3 des koordinierten (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiols teilweise kleine Schultern zu erkennen oder sogar kleine, definierte Signale in der Nähe von C5 und C4 (in Abbildung 2.7 jeweils mit einem Stern markiert) zu sehen sind. Diese werden wahrscheinlich von Spezies verursacht, deren μ -Alkoxidobrücken noch nicht vollständig durch (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol besetzt sind. Sie sind durch die allgemeine Formel $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}\{\mu\text{-}(1*S*,2*S*)\text{-CptdH}_{-1}\}_n]^-$ zu beschreiben ($n = 1\text{--}2$) und stellen Zwischenprodukte auf dem Weg zum Komplex aus **2** dar (wie Abbildung 2.8 verdeutlicht).

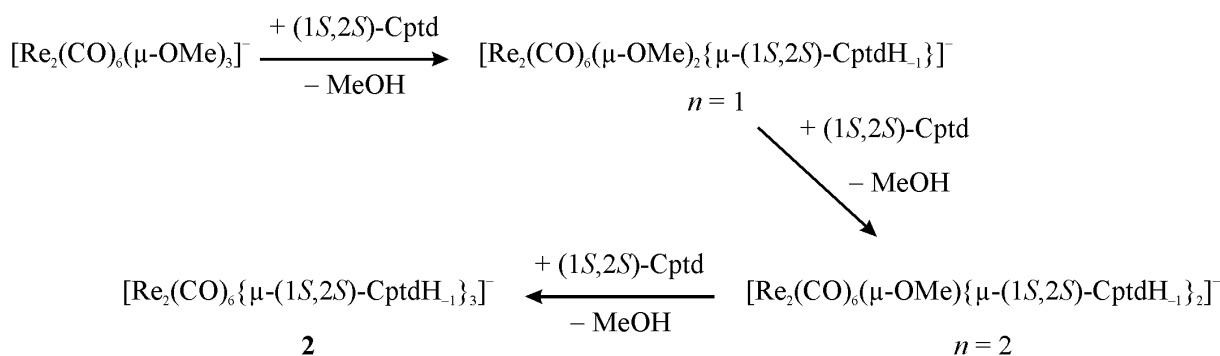


Abbildung 2.8: Reaktionssequenz des Umsatzes von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ mit (1*S*,2*S*)-Cptd.

Eine Kristallisation dieser Zwischenprodukte gelang bisher nicht. Als beispielhafter Vertreter dieser Intermediate kann allerdings das Komplexanion aus **1** angesehen werden, bei welchem nur eine Brücke von dem Liganden Anhydroerythritol besetzt wird.

2.2.2.4 Die Kristallstruktur von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH}_{-1}\}_3]^-$ (**3**)^[73]

In analoger Weise wie für **2** kann auch das C_2 -symmetrische Diol (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ in Acetonitril umgesetzt werden, so dass in Lösung das Komplexanion $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH}_{-1}\}_3]^-$ erhalten wird. Auch hier wird das bei der Reaktion entstehende Methanol destillativ abgetrennt. Kristalle von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH}_{-1}\}_3]^-$ (**3**) können aus einer Lösung des Reaktionsproduktes in Dichlormethan bei 4 °C isoliert werden, indem die Lösung mit Toluol versetzt wird. Das Komplexanion aus **3** ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

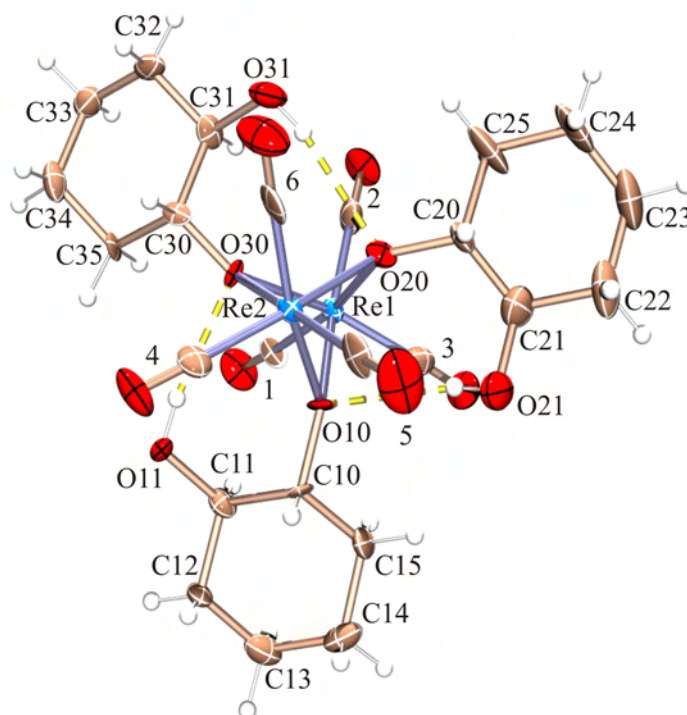


Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **3**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-O10 2.194(8), Re1-O20 2.142(9), Re1-O30 2.167(8), Re2-O10 2.140(9), Re2-O20 2.164(9), Re2-O30 2.147(8), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.906, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.139, Re...Re-Abstand 3.1629(7); Re1-O10-Re2 93.7(3), Re1-O20-Re2 94.5(3), Re1-O30-Re2 94.3(3). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: O11-H...O30: O11-H 0.84, H...O30 2.174, O11...O30 3.004 Å, O11-H...O30 169.47 $^\circ$; O21-H...O10: O21-H 0.84, H...O10 2.465, O21...O10 2.986 Å, O21-H...O10 121.11 $^\circ$; O31-H...O20: O31-H 0.84, H...O20 2.323, O31...O20 3.151 Å, O31-H...O20 169.03 $^\circ$. Torsionswinkel ($^\circ$): O10-C10-C11-O11 -49.3(15), O20-C20-C21-O21 -59.4(18), O30-C30-C31-O31 -57.4(16). Faltungsparameter:^[74,75] C10-C11-C12-C13-C14-C15 $Q = 0.588(16)$ Å, $\theta = 176.0(16)^\circ$, $\varphi = 198(24)^\circ$; C20-C21-C22-C23-C24-C25 $Q = 0.61(2)$ Å, $\theta = 175.4(19)^\circ$, $\varphi = 167(35)^\circ$; C30-C31-C32-C33-C34-C35 $Q = 0.552(15)$ Å, $\theta = 178.0(16)^\circ$, $\varphi = 171(91)^\circ$.

Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ gelöst. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle drei μ -Alkoxidobrücken werden vom Liganden (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol eingenommen, wobei auch hier jeweils nur eine Hydroxyfunktion deprotoniert ist, die aber beide Rhenium-Atome verbrückt. So bleibt der typische Zweikernkomplex erhalten. Die verbleibenden Hydroxyfunktionen bilden jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zum koordinierenden Sauerstoff-Atom des benachbarten Liganden aus. Alle drei Liganden binden gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* in einer *chair*-Konformation (¹³C_{C10}, ¹³C_{C20}, ¹³C_{C30}).

Das ¹³C-NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Auch im Komplexanion aus **3** wird durch die Koordination die Symmetrie der einzelnen Liganden aufgehoben. Durch die C_3 -Achse, die entlang der Re...Re-Achse verläuft, sind jedoch alle drei Liganden in Lösung identisch, weswegen insgesamt sechs Signale für die Kohlenstoff-Atome der Liganden zu

erwarten sind. Eine schematische Darstellung der für die Diskussion des ^{13}C -NMR-Spektrums verwendeten Nummerierung der Kohlenstoff-Atome ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

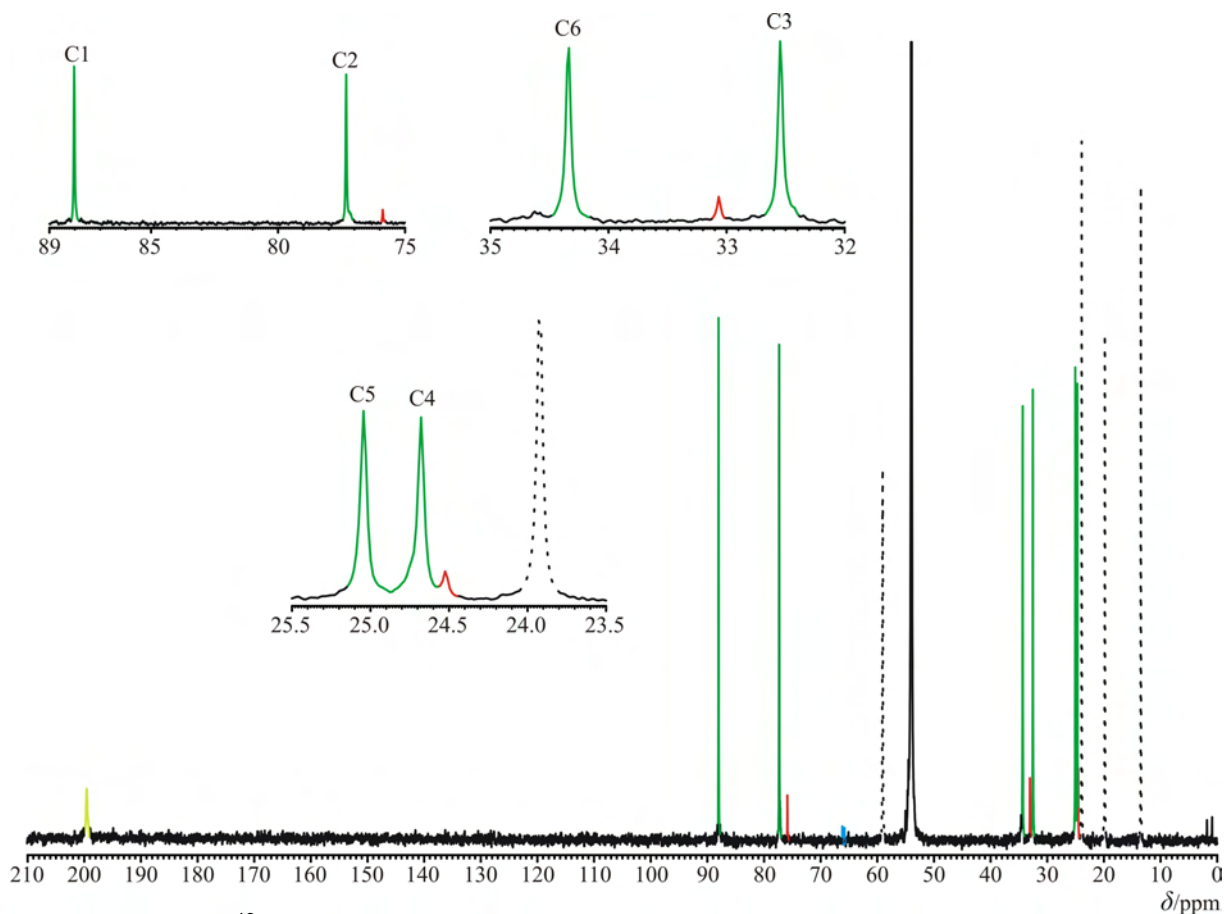


Abbildung 2.10: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **3** in CH_2Cl_2 . Grün: Signale von koordiniertem (1*R*,2*R*)-Chxd, rot: Signale von freiem (1*R*,2*R*)-Chxd, hellgrün: Carbonylliganden, blau: $\mu\text{-OMe}^-$. Signale mit einer gestrichelten Linie werden vom Kation NBu_4^+ verursacht. Die Ligandsignale sind in den Ausschnitten nochmals vergrößert dargestellt.

Die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions aus **3** und die relativen Verschiebungen mit den CIS-Werten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Wie erwartet, erfährt hier wiederum – wie schon beim Komplex in **2** – jenes Kohlenstoff-Atom, welches die verbrückende Alkoholatofunktion trägt (C1), einen CIS welcher höher ist als die relative Verschiebung aller anderen C-Atome. Das Signal des Kohlenstoff-Atoms C6 wird um 1.2 ppm ins Tieffeld und das von C3 um 0.6 ppm ins Hochfeld verschoben. Die Signale der Kohlenstoff-Atome C4 und C5 erfahren eine Tieffeldverschiebung, C5 um 0.5 und C4 um 0.2 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist nur noch sehr wenig $\mu\text{-OMe}^-$ zu erkennen. Im Gegensatz zum ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** sind hier keine weiteren Signale zu erkennen, welche Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Zwischenprodukten der allgemeinen Formel $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}\{\mu\text{-(1*R*,2*R*)-ChxdH}_{-1}\}_n]^-$ ($n = 1\text{--}2$) zulassen. Da außerdem nur noch geringe Mengen des freien Cyclohexandiols im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen sind, hat die

Umsetzung des Edukts $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ mit (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol also nahezu quantitativ stattgefunden.

2.2.2.5 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (**4**)

In Abschnitt 2.2.2.2 wurde der Ligand Anhydroerythritol eingesetzt. Dieses Diol stellt ein nicht- C_2 -symmetrisches Molekül dar, weswegen die erhaltene Verbindung **1** die einzige war, die mit diesem Liganden strukturell aufgeklärt werden konnte. Allerdings führt der Einsatz des isomeren C_2 -symmetrischen Diols L-Anhydrothreitol zur erfolgreichen Besetzung aller drei Koordinationsstellen und damit auch zu Kristallen deren Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann. Der Ligand besitzt die gleiche Konstitution am Oxolanring wie Anhydroerythritol, allerdings stehen die beiden Hydroxylgruppen nun *trans* zueinander. Dadurch ergibt sich eine intramolekulare C_2 -Achse, die es ermöglicht, wohldefinierte Verbindungen und Kristalle zu erhalten. Die Herstellung ist den Synthesen der bereits beschriebenen zweikernigen Komplexen **2** und **3** recht ähnlich. Als Edukt wird $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ verwendet und wieder wird das entstehende Methanol durch Destillation des Lösemittels (Acetonitril) entfernt. Der Unterschied zu den vorhergegangenen Synthesen besteht darin, dass die Reaktion über 19.5 Stunden durchgeführt wurde und immer nur kleine Mengen Lösemittel (20 mL) nachgefüllt wurden, um so die Konzentration der Reaktanden möglichst groß zu halten. Die Synthese des zweikernigen Komplexanions in $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (**4**) erfordert also einen insgesamt größeren Aufwand als Synthesen der Komplexe mit den Diolen (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol (**2**) und (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol (**3**). Wenige kleine farblose Kristalle von **4** wachsen, wenn Toluol über die Gasphase in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Acetonitril mit etwas Dichlormethan als Lösungsvermittler eindiffundiert. Das Komplexanion aus **4** ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Liganden befinden sich gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* zwischen ihren ${}^{C^3}T_{C2}$ - und ${}^{C^3}E$ - bzw. ${}^{C^{13}}E$ - und ${}^{C^{13}}T_{C14}$ -Konformationen. Der dritte Ligand koordiniert in seiner ${}^{O^{20}}T_{C24}$ -Konformation.

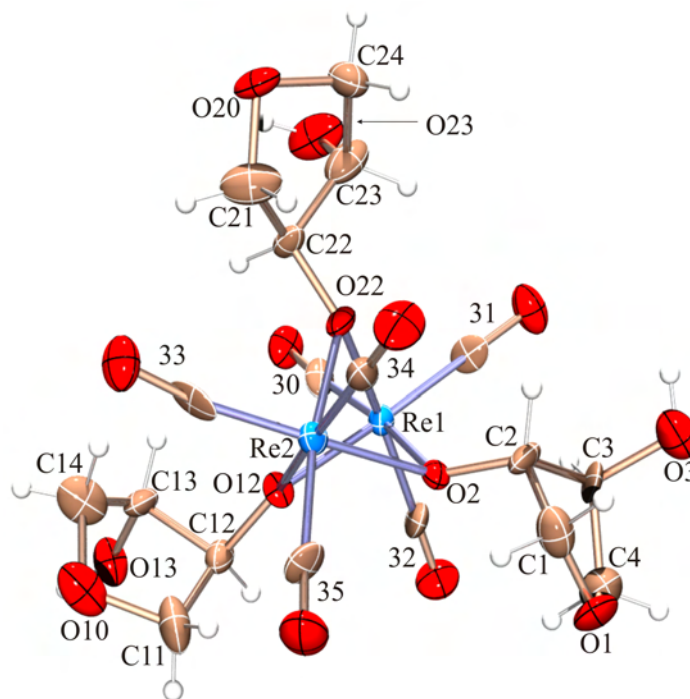


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **4**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-O2 2.127(9), Re1-O12 2.109(14), Re1-O22 2.160(14), Re2-O2 2.190(8), Re2-O12 2.136(12), Re2-O22 2.155(17), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.877, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.190, Re...Re-Abstand 3.1429(7); Re1-O2-Re2 93.4(3), Re1-O12-Re2 95.5(6), Re1-O22-Re2 93.5(6). Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: O3-H...O10ⁱ: O3-H 0.84, H...O10ⁱ 1.99, O3...O10ⁱ 2.82(3) Å, O3-H...O10ⁱ 170.3 $^\circ$; O13-H...O3ⁱⁱ: O13-H 0.84, H...O3ⁱⁱ 2.54, O13...O3ⁱⁱ 3.36(3) Å, O13-H...O3ⁱⁱ 162.7 $^\circ$; O23-H...O3ⁱⁱⁱ: O23-H 0.84, H...O3ⁱⁱⁱ 2.04, O23...O3ⁱⁱⁱ 2.81(3) Å, O23-H...O3ⁱⁱⁱ 151.6 $^\circ$. Torsionswinkel ($^\circ$): O2-C2-C3-O3 160.9(18), O12-C12-C13-O13 158.2(15), O22-C22-C23-O23 129(2). Faltungsparameter:^[74] O1-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.39(3)$ Å, $\varphi = 278(4)^\circ$; O10-C11-C12-C13-C14 $Q = 0.36(3)$ Å, $\varphi = 296(4)^\circ$; O20-C21-C22-C23-C24 $Q = 0.44(3)$ Å, $\varphi = 344(3)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$, ⁱⁱ $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$, ⁱⁱⁱ $1 + x, y, z$.

Alle drei nicht-koordinierenden Hydroxygruppen sind auch hier wieder an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, wodurch die Liganden im Raum stabilisiert werden und keine Rotationen mehr um die (μ -O)-C-Bindung auftreten können. Aufgrund der *trans*-Stellung der Hydroxygruppen und den damit verbundenen sterischen Ansprüchen treten diese Wasserstoffbrückenbindungen aber nur intermolekular auf. Wie schon in den ¹³C-NMR-Spektren von **2** und **3** gesehen, verliert der Ligand durch die Koordination seine C₂-Achse, aber durch eine C₃-Achse in Lösung entlang der Re...Re-Verbindungsachse sind alle drei Liganden untereinander identisch. Trotz dieser Eigenschaft zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum allerdings nicht nur die vier erwarteten Signale für die Liganden. Vielmehr erkennt man fünf Signalgruppen, wovon vier aus nahe beieinanderliegenden Signalen bestehen. Dieses Phänomen ist zunächst schwer zu verstehen. Das ¹³C-NMR-Spektrum ist in Ausschnitten in Abbildung 2.12 gezeigt. Eine schematische Darstellung der, für die Diskussion des ¹³C-NMR-

Spektrums, verwendeten Nummerierung der Kohlenstoff-Atome ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

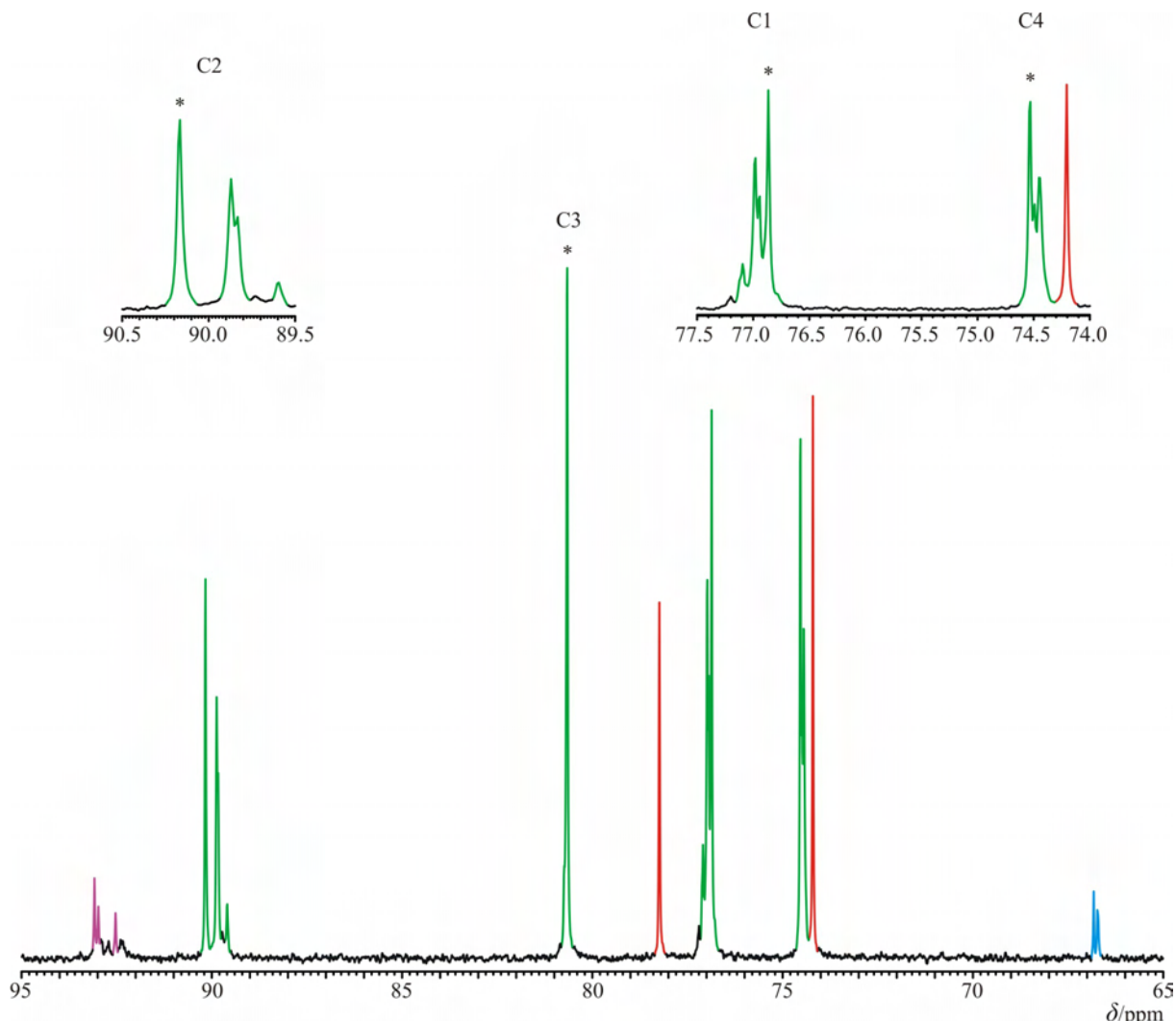


Abbildung 2.12: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **4** in Acetonitril. Grün: Signale von koordiniertem L-AnThre, rot: Signale von freiem L-AnThre, violett: Signale von koordiniertem L-AnThre, welche keinem Komplex zugeordnet werden können, blau: $\mu\text{-OMe}^-$. Die Ligandsignale sind zum Teil in den oberen Ausschnitten nochmals vergrößert dargestellt. Der Stern bezeichnet die Signale des Komplexanions aus **4**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass die Kohlenstoff-Atome C2 und C1 jeweils vier Signale verursachen, das Kohlenstoff-Atom C4 aber nur drei und das Atom C3 nur ein Signal. Wahrscheinlich sind bei C4 zwei Signale und bei C3 alle vier Signale überlagert. Weiterhin ist zu sehen, dass noch zwei Signale von $\mu\text{-OMe}^-$ vorhanden sind. Das deutet wieder das Vorhandensein von Zwischenprodukten auf dem Weg zum Komplexanion aus **4** mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_n]^-$ ($n = 1-2$) an. Es kann allerdings nicht bestimmt werden, welche Signale von welchem Zwischenprodukt verursacht werden. Sinnvoll erscheint aber die Annahme, dass das jeweils intensivitätsstärkste Signal von dem Komplexanion aus **4** und somit dem Endprodukt ($n = 3$)

verursacht wird. Sie sind in Abbildung 2.12 mit einem Stern gekennzeichnet. So zugeordnet besitzt das Signal des Kohlenstoff-Atoms C2, welches die μ -Alkoholatofunktion besitzt, einen CIS von 12.0 ppm, welcher im Bereich der CIS-Werte der Verbindungen **2** und **3** liegt. Die Signale der drei anderen Kohlenstoff-Atome erfahren naturgemäß keine so starke relative Verschiebung, allerdings ist hier kein Signal durch die Koordination des Liganden ins Hochfeld verschoben worden. Das wäre für das Signal von C4 zu erwarten gewesen, denn das entsprechende C-Atom C3 des Liganden (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol wurde durch die Koordination um 1.1 ppm ins Hochfeld verschoben. Die relativen Verschiebungen der direkt an die koordinierende μ -Alkoholatofunktion benachbarten Kohlenstoff-Atome sind im Vergleich zu **2** und **3** um teilweise mehr als 1 ppm höher. Die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions aus **4** sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

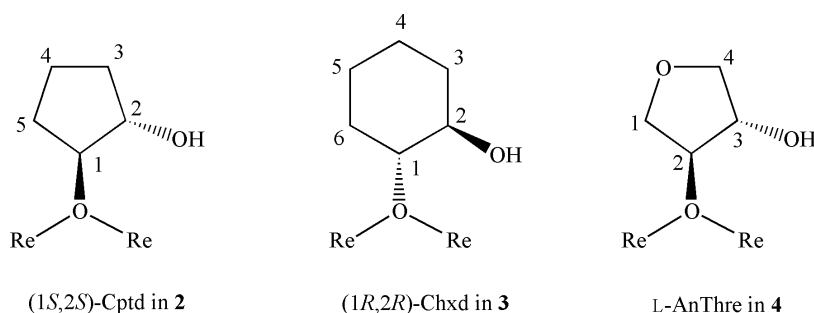


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Koordination der Liganden in den Komplexen in **2–4** und die damit verbundene Nummerierung der Kohlenstoff-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren.

Auffällig sind die Signale bei etwa 93 ppm. Sie werden offensichtlich nicht von dem beobachteten Komplex verursacht, da sie zu intensitätsschwach sind. Welchem Komplex sie zuzuordnen sind bleibt jedoch offen. Betrachtet man allerdings die Vielzahl der möglichen Clusterverbindungen der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit – welche später noch ausführlich beschrieben werden – so ist zum Beispiel auch denkbar, dass die Signale von einem μ_2 - $\kappa^1\text{O}$ -koordiniertem L-AnThre eines Dreikernkomplexes oder gar einem μ_3 - $\kappa^1\text{O}$ -koordiniertem L-AnThre hervorgerufen werden.

Tabelle 2.1: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm der Komplexanionen aus **2** und **3** in CH_2Cl_2 und **4** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien Liganden mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale, welche an die verbrückende μ -Alkoholatofunktion gebunden sind und somit den CIS darstellen, sind fett gedruckt. (freies (1*S*,2*S*)-Cptd: C1/2 79.4, C3/5 31.6, C4 20.0; freies (1*R*,2*R*)-Chxd: C1/2 75.9, C3/6 33.1, C4/5 24.5; freies L-AnThre: C2/3 78.2, C1/4 74.2).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
2	δ	90.9	80.4	30.5	18.9	33.1	–
	$\Delta\delta$	11.5	1.0	–1.1	–1.1	1.5	–
3	δ	88.0	77.3	32.5	24.7	25.0	34.3
	$\Delta\delta$	12.1	1.4	–0.6	0.2	0.5	1.2
4	δ	76.9	90.2	80.7	74.5	–	–
	$\Delta\delta$	2.7	12.0	2.5	0.3	–	–

2.2.2.6 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_{-3})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**)^[73]

Wird $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit L-Threitol und DBU in Acetonitril bei 85 °C im Verhältnis 2:1:3 umgesetzt, so kristallisiert aus einer leicht wässrigen Acetonitril-Lösung nach einem Tag $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_{-3})] \cdot \text{MeCN}$ (**5**) in Form kleiner farbloser Kristalle aus. Die Struktur wurde in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelöst. Es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Das Komplexanion aus **5** ist in Abbildung 2.14 gezeigt.

Durch das Koordinationsmuster ergeben sich sowohl zwei Chelatfünf- als auch zwei Chelatsechsringe. Eine Analyse dieser Ringe nach *Cremer* und *Pople* ergibt für die Chelatfünfringe Re1-O1-C1-C2-O2 eine ${}^{\text{O}2}T_{\text{C}2}$ - und für Re2-O3-C3-C4-O4 eine ${}^{\text{O}4}T_{\text{C}4}$ -*twist*-Konformation. Die Chelatsechsringe Re1-O2-C2-C3-C4-O4 und Re2-O1-C1-C2-C3-O31 nehmen eine $B_{\text{O}2,\text{C}4}$ - bzw. ${}^{\text{C}1,\text{O}3}B$ -*boat*-Konformation ein. Die für Sechsringe energetisch ungünstige *boat*-Konformation wird durch die Koordination bedingt. Nur durch die Ausbildung dieser Konformation ist es möglich, dass alle vier Sauerstoff-Atome koordinieren können.

Alberto und *Hegetschweiler* haben bereits eine Verbindung $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, welche als Vorläufer des Komplexanions in **5** angesehen werden kann, mit Hilfe potentiometrischer Studien identifizieren können.^[66] Auch dort sind alle freien Koordinationsstellen mit Sauerstoff-Liganden besetzt. Weiterhin haben *Klausmeyer* und *Beckles* Verbindungen synthetisiert, bei welchen die zwei Aqua-Liganden gegen $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ -bindende Carboxylatgruppen ausgetauscht wurden.^[76]

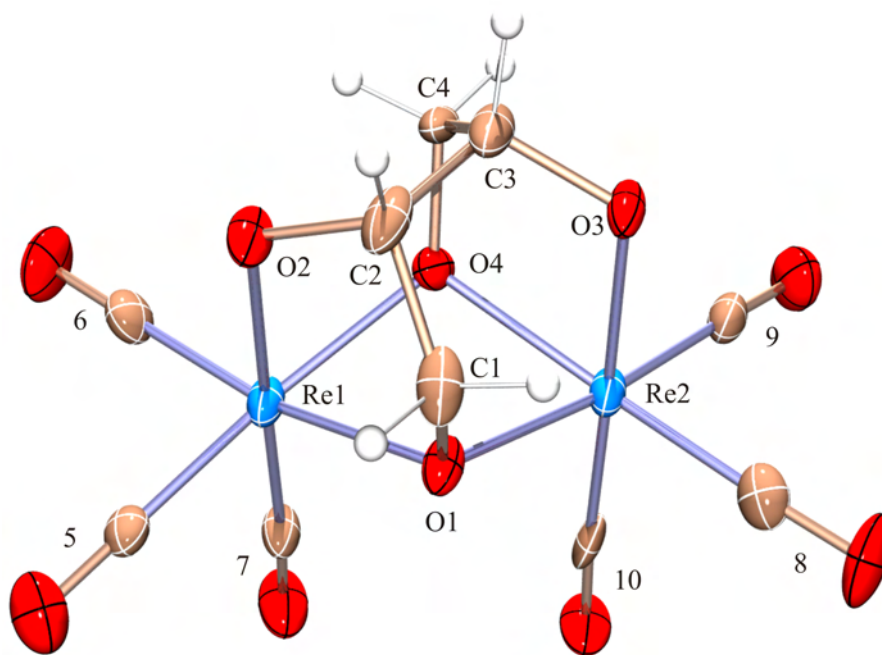


Abbildung 2.14: ORTEP-Darstellung eines der zwei Komplexanionen in Kristallen von **5**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) vom Komplex 1 [Komplex 2]: Re1-O1 2.164(5) [2.147(5)], Re1-O2 2.123(5) [2.119(5)], Re1-O4 2.178(6) [2.164(5)], Re2-O1 2.162(5) [2.155(5)], Re2-O3 2.114(5) [2.108(5)], Re2-O4 2.154(5) [2.147(5)], mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.891 [1.902], mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.157 [1.148], Re...Re-Abstand 3.357(0) [3.351(0)]; Re1-O1-Re2 101.8(2) [102.3(2)], Re1-O4-Re2 101.6(2) [102.0(2)]. Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2 56.4(8) [56.9(9)], O2-C2-C3-O3 -133.4(6) [-133.0(6)], O3-C3-C4-O4 55.9(9) [54.7(8)]. Faltungsparameter:^[74,75] Re1-O1-C1-C2-O2 $Q = 0.456(9)$ Å, $\varphi = 276.3(7)^\circ$ [$Q = 0.457(9)$ Å, $\varphi = 270.5(7)^\circ$]; Re2-O3-C3-C4-O4 $Q = 0.457(9)$ Å, $\varphi = 265.6(7)^\circ$ [$Q = 0.445(9)$ Å, $\varphi = 268.6(7)^\circ$]; Re1-O2-C2-C3-C4-O4 $Q = 0.924(8)$ Å, $\theta = 86.8(5)^\circ$, $\varphi = 65.4(5)^\circ$ [$Q = 0.941(8)$ Å, $\theta = 87.2(5)^\circ$, $\varphi = 64.1(4)^\circ$]; Re2-O1-C1-C2-C3-O3 $Q = 0.925(8)$ Å, $\theta = 93.9(5)^\circ$, $\varphi = 115.0(5)^\circ$ [$Q = 0.921(8)$ Å, $\theta = 94.2(5)^\circ$, $\varphi = 115.7(5)^\circ$].

Im Komplexanion aus **5** sind nun aber die Sauerstoff-Atome im Hydroxygruppenmuster eines einzelnen Liganden bereits in der passenden Weise in L-Threitol angeordnet, so dass sich der Komplex recht einfach bilden kann.

In Kristallen von **5** kristallisiert pro Komplexanion nur ein Kation mit aus. Das bedeutet, dass der Ligand L-Threitol im Komplex nicht vierfach, sondern nur dreifach deprotoniert ist. Da die Kristallstruktur aber keinen Hinweis liefert, an welchem Sauerstoff das verbliebene Wasserstoff-Atom noch gebunden ist, wurde es nicht mit verfeinert. Daher ist es auch in Abbildung 2.14 nicht mit berücksichtigt. Allerdings ist die Annahme sinnvoll, dass das fehlende Proton an einem Sauerstoff-Atom gebunden ist, welches nur an *ein* Rhenium-Atom koordiniert. Die beiden verbrückenden Sauerstoff-Atome O1 und O4 werden durch den beidseitigen Elektronenzug des positiv geladenen Rheniumzentrums saurer sein als O2 und O3. Bemerkenswert ist der äußerst kleine O...O-Abstand zwischen O2 und O3 mit 2.359 und

2.364 Å. Er stellt einen Hinweis auf starke Wasserstoffbrückenbindungen dar. Fügt man rechnerisch an das Atom O3 ein Wasserstoff-Atom hinzu, so ergibt sich dadurch eine Wasserstoffbrückenbindung jedes Anions zum O2 eines weiteren Anions aus **5**. Die Komplexanionen bilden somit Reihen entlang [100] aus (Abbildung 2.15).

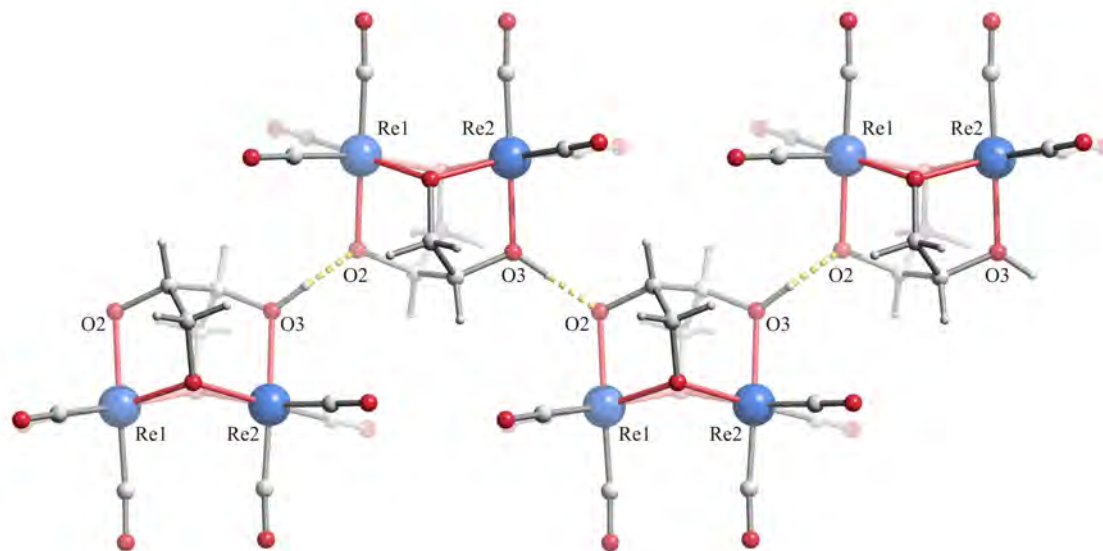


Abbildung 2.15: SCHAKAL-Darstellung eines Ausschnitts der durch die Wasserstoffbrückenbindungen geformten Reihen des Komplexanions $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH-}_3)]^-$ entlang [100] in der Kristallstruktur aus **5** (Blick entlang [010]). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Linien dargestellt.

In anderen Alkoxidostrukturen wurde bisher keine kürzere Wasserstoffbrückenbindung gefunden. Zum Vergleich: Der O...O-Abstand im hydratisierten Hydroxidion H_3O_2^- beträgt etwa 2.5 Å.^[77]

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt allerdings neben freiem L-Threitol nicht den Komplex aus **5**, sondern einen dreikernigen L-Threitol-Komplex. Diese dreikernigen Komplexe werden noch ausführlich in späteren Abschnitten behandelt (Abschnitte 2.3.1.2 und 2.3.2.3). Dennoch kann ein ^{13}C -NMR-Spektrum des zweikernigen Komplexes erhalten werden, indem die Stöchiometrie etwas verändert wird. Werden vier anstatt drei Äquivalente DBU eingesetzt – also so viel, um sämtliche Hydroxyfunktionen des Liganden zu deprotonieren – so sind im ^{13}C -NMR-Spektrum bereits Hinweise auf einen zweikernigen Komplex zu finden, da neben den Signalen des freien L-Threitols nun zwei weitere zu sehen sind. Allerdings ist die Qualität des Spektrums aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht zufriedenstellend. Wird aber dann noch zusätzlich die Reaktionszeit auf 18 Stunden verlängert, so wird das in Abbildung 2.16 (oben) gezeigte ^{13}C -

NMR-Spektrum erhalten. Es ist deutlich zu sehen, dass nun neben etwas freiem L-Threitol und dreikernigem Komplex ein Komplex zur Hauptspezies wird, welcher durch zwei Signale charakterisiert wird, die nicht so stark ins Tieffeld verschoben sind wie zwei Signale des dreikernigen Komplexes. Diese müssen daher von einem symmetrisch koordinierten Komplex, wie dem in **5** beobachteten, stammen. Die Tatsache, dass diese Signale in dieser Intensität nur dann auftreten, wenn die exakte Stöchiometrie des in **5** kristallisierten Komplexanions eingehalten wird, deutet an, dass nur unter diesen Bedingungen dieser Komplex während der Reaktion entsteht. Die Verschiebungen dieser Signale und ihre relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien L-Threitol sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Tabelle 2.2: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des Komplexanions aus **5** in Acetonitril und des unbestimmten Komplexes aus Abbildung 2.16 (braune Signale). Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien L-Threitol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale in **5** stellen den CIS dar und sind fett gedruckt. (freies L-Thre in MeCN: C1/4 64.1, C2/3 72.8; freies L-Thre in H_2O : C1/4 62.1, C2/3 71.1).

		C1/4		C2/3	
5	δ	69.9		77.7	
	$\Delta\delta$	5.8		4.9	
braune Signale ^a	δ	63.8	66.7	75.3	76.3
	$\Delta\delta$	1.7	4.6	4.2	5.2

^a Die Bezeichnung der Signalfarbe bezieht sich auf Abbildung 2.16.

Allerdings konnten von den Ansätzen, bei denen vier Äquivalente Base zugegeben wurden, keine Kristalle erhalten werden. Erstaunlicherweise wuchsen die Kristalle in Ansätzen, in denen ein Äquivalent Base eingespart wurde und die daher im ^{13}C -NMR-Spektrum nur den dreikernigen L-Threitol-Komplex zeigten. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass es nach der Reaktion zu einer Umorganisation in Lösung gekommen sein muss, im Zuge derer sich der gebildete dreikernige Komplex zum Anion in **5** umgelagert hat. Die Tatsache, dass nur genug Base eingesetzt wurde, um drei Hydroxyfunktionen zu deprotonieren, erweist sich dabei als Glücksfall, da offensichtlich das verbliebene Proton und damit die Ausbildung der oben beschriebenen Wasserstoffbrückenbindung die Triebkraft der Kristallisation ist.

Die offensichtliche Stabilität des anionischen Komplexes aus **5** – da er aus einer mit Wasser versetzten Lösung auskristallisierte, in der vorher nur dreikerniger Komplex zu erkennen war, und er sich daher nachträglich und eigenständig gebildet haben musste – war der Ansatzpunkt für Untersuchungen, ob es auch gelänge, diesen Komplex in wässriger Lösung herzustellen. Dies erwies sich für andere Polyolatokomplexe mit der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -

Einheit als nicht praktikabel. Ein eindeutiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte mit der Base DBU, im stöchiometrischen Verhältnis Re/L-Threitol/DBU 2:1:4, erhalten werden, also dem Verhältnis, bei dem schon in Acetonitril der zweikernige Komplex aus **5** beobachtet wurde. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.16 (Mitte) gezeigt. Die hohe Intensität der Signale des freien L-Threitols begründet sich im Verlust von $\text{fac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch Ausfallen von Hydroxiden bei Basenzugabe. Nichtsdestotrotz beweist die Synthese in wässrigem Milieu, dass dieser Komplex mit der $\text{fac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit eine gewisse Stabilität sogar in Wasser aufweist. Das Komplexanion in **5** stellt somit die erste Polyolatoverbindung dar, welche erfolgreich mit der hohen Bildungstendenz der Komplexe $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^-$ und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$ konkurrieren und unter wässrigen Bedingungen synthetisiert werden kann.

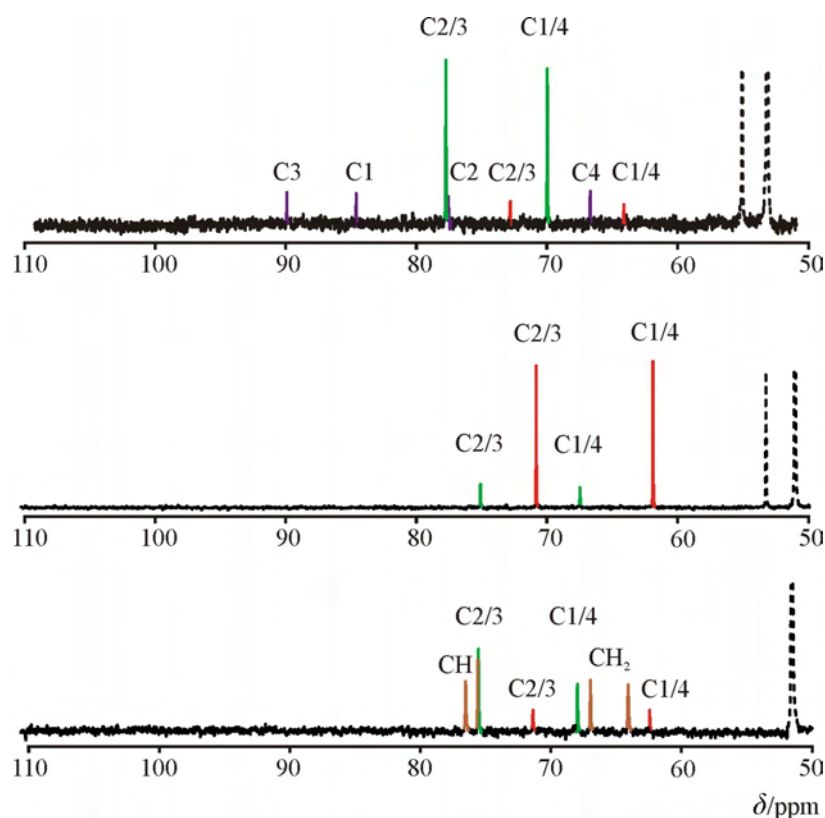


Abbildung 2.16: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Umsetzungen mit L-Threitol. Oben: in Acetonitril, Re/L-Thre/DBU 2:1:4; Mitte: in Wasser mit DBU, Re/L-Thre/DBU 2:1:4; unten: in Wasser mit NaOH, Re/L-Thre/NaOH 2:1:5. Grün: Signale von zweikernig-koordiniertem L-Thre, violett: Signale von dreikernig-koordiniertem L-Thre, braun: Signale von weder zwei- noch dreikernig koordiniertem L-Thre, rot: Signale von freiem L-Thre. Signale von NEt_4^+ und DBU sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Wird NaOH anstatt DBU als Base eingesetzt, werden neben freiem L-Threitol und dem Zweikernkomplex aus **5** auch neue Signale von koordiniertem L-Threitol beobachtet, welche weder dem zweikernigen noch dem dreikernigen Komplex zugeordnet werden können (Abbildung 2.16 unten). Der zweikernige Komplex aus **5** hat sich zwar auch hier gebildet,

allerdings können die anderen vier Signale (braun in Abbildung 2.16) keinem definierten Komplex zugeordnet werden. Die Verwendung von fünf Äquivalenten NaOH anstatt vier senkt die Intensität der Signale des freien L-Threitol und steigert diejenige aller anderen Signale. Auch ein Massenspektrum des Rückstandes der getrockneten Reaktionslösung liefert keine Aussage darüber, welcher Komplex nun zusätzlich entstanden ist. Es ist allerdings der zweikernige Komplex aus **5** deutlich zu erkennen. Allein die Tatsache, dass vier neue Signale sichtbar sind, lässt den Schluss zu, dass diese durch einen Komplex mit unsymmetrisch koordiniertem Liganden hervorgerufen werden. Die Verschiebungen dieser Signale und ihre relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien L-Threitol sind ebenfalls in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Es ist allerdings unklar, welches Signal von welchem Kohlenstoff-Atom verursacht wird. Lediglich die Unterscheidung von CH- oder CH₂-Gruppen ist mit Hilfe eines ¹³C-DEPT-Spektrums möglich. Weiterhin ist ebenfalls unbestimmt, welche Hydroxyfunktionen an der Koordination teilnehmen. Die höchste relative Tieffeld-Verschiebung mit 5.2 ppm erfährt das Signal einer CH-Gruppe. Daher wird an der Koordination wahrscheinlich eine Hydroxyfunktion an C2 oder C3 beteiligt sein. Die nächst höheren relativen Verschiebungen erfahren die Signale einer CH₂-Gruppe mit 4.6 und einer CH-Gruppe mit 4.2 ppm. Die geringste relative Verschiebung erfährt das Signal einer CH₂-Gruppe mit 1.7 ppm. Aus diesen Werten ist zu schließen, dass eine Koordination über C1, C2 und C3 ausgebildet wird, welche aber nicht zu den beobachteten Dreikernkomplexen gehört, auf die in späteren Abschnitten näher eingegangen wird (Abschnitte 2.3.1.2 und 2.3.2.3). Auch eine einzählige, verbrückende Koordination im Sinne eines Zweikernkomplexes, wie er in **1–4** beobachtet wurde ist nicht wahrscheinlich, da man hierzu CIS-Werte in der Größenordnung um 10–12 ppm erwarten würde, wohingegen die relativen Verschiebungen der anderen Kohlenstoffsignale im Bereich von 1–2 ppm, oder sogar im negativen Bereich liegen dürften (vgl. Tabelle 2.1). Durch die insgesamt geringeren relativen Verschiebungen ist es wahrscheinlich, dass weniger Rhenium-Atome am Komplex beteiligt sind als im Zweikern- oder Dreikernkomplex. Eine denkbare Komplexierungsmöglichkeit bietet sich, wenn man einen einkernigen Komplex annimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.17 gezeigt. Dies widerspricht aber der Erfahrung, dass bisher kein einziger einkerniger Komplex mit einem Triolato-Liganden gefunden wurde.

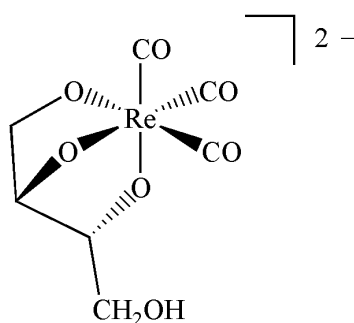


Abbildung 2.17: Mögliche einkernige Koordination des Liganden L-Threitol zur Erklärung der in Abbildung 2.16 (Unten) braun dargestellten und in Tabelle 2.2 aufgeführten Signale.

Hierauf wurde aber auch im Massenspektrum kein eindeutiger Hinweis gefunden. Allerdings konnte in vielen Massenspektren die Beobachtung gemacht werden, dass die Matrix NBA, welche ebenfalls ein Monoalkohol ist, an die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit koordinieren kann und so nach dem Beschuss mit Edelgasatomen zweikernige Komplexe detektiert werden können, die NBA als Liganden enthalten (vgl. Abschnitt 3.2). Das geschieht auch, wenn im ^{13}C -NMR-Spektrum eindeutig nur der gewünschte Komplex vorhanden ist. Durch die Ionisation im Massenspektrum werden also teilweise vorhandene Komplexe aufgebrochen und neu geformt, was unter Umständen ein Grund dafür sein könnte, dass kein einkerniger Komplex gemäß Abbildung 2.17 gefunden werden konnte. Die in Abbildung 2.16 braun dargestellten Signale werden nicht beobachtet, wenn DBU als Base eingesetzt wird. Sie scheinen also von der Wahl der verwendeten Base abzuhängen.

2.2.3 Steroidkomplexe mit dem *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment

2.2.3.1 Einleitung

Die Ergebnisse bei 1–4 haben deutlich werden lassen, dass zweikernige Komplexe der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten nur mit C_2 -symmetrischen Diolen wohldefinierte Kristalle ergeben, deren Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden können. Andernfalls besteht die Gefahr einer Fehlordnung der Liganden. Zusätzlich nimmt die Zahl möglicher Koordinationsisomere stark zu, je mehr unterschiedliche Hydroxyfunktionen ein Ligand besitzt. Dies ließ die Untersuchungen zweikerniger Komplexverbindungen mit Zuckeralkoholen wie Erythritol, Ribitol oder Arabitol als nicht sonderlich vielversprechend erscheinen. Stattdessen wurden Bioliganden gewählt, welche nur eine oder zwei Hydroxyfunktionen besitzen und somit die Zahl möglicher Bindungsisomere drastisch absenkten. Hierfür kamen die Steroidhormone β -Östradiol, Testosteron und Cholesterin in

Frage. Testosteron und Cholesterin besitzen jeweils nur eine Hydroxyfunktion, sollten also keine Bindungsisomere zulassen. β -Östradiol besitzt zwar zwei Hydroxyfunktionen, diese sind allerdings chemisch recht verschieden und lassen die Vermutung zu, dass nur eine von ihnen eine Koordination eingeht, und so keine Bindungsisomere entstehen. In den folgenden Abschnitten 2.2.3.2 bis 2.2.3.4 werden zweikernige Komplexe dieser drei Liganden vorgestellt.

2.2.3.2 β -Östradiol als Ligand (I)

Das weibliche Geschlechtshormon β -Östradiol (Abbildung 2.18) stellt im Gegensatz zu den Liganden der Strukturen 1–4 einen sterisch recht anspruchsvollen Liganden dar. So war es fraglich, ob es überhaupt gelänge, dieses Molekül als Liganden in einen zweikernigen Komplex einzubringen. Wird es aber mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ umgesetzt, wobei das bei der Reaktion entstehende Methanol wie schon bei den Synthesen für 2–4 entfernt wird, so gelingt es, dieses Hormon als verbrückenden Liganden in den zweikernigen Komplex einzufügen (vgl. Abbildung 2.18).

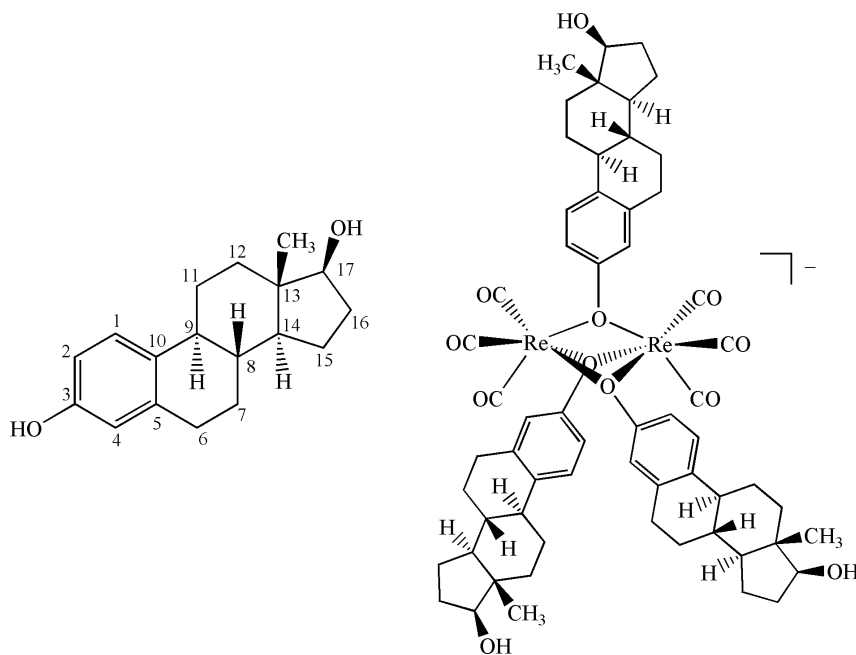


Abbildung 2.18: Links: Strukturformel des weiblichen Geschlechtshormons β -Östradiol, und dessen gebräuchliche Nummerierung.^[78] Rechts: zweikerniger Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH-}_1)_3]^-$ (I), welcher in dieser Arbeit hergestellt werden konnte.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten^[79] ist die Komplexbildung mit dem nativen Hormon möglich, ohne eine zusätzliche koordinierende Gruppe einzufügen. β -Östradiol besitzt zwei Hydroxyfunktionen, die potenzielle Koordinationsstellen darstellen. Die Koordination findet

aber vorwiegend mit der phenolischen Hydroxyfunktion an C3 statt (vgl. Abbildung 2.19). So ist im ^{13}C -NMR-Spektrum ein nur schwaches Signal von C17 zu erkennen, das über seine Hydroxyfunktion koordiniert. Allerdings ist dieses Signal nahezu vernachlässigbar, wenn man es mit dem Signal von C17 vergleicht, welches dem $\kappa^1\text{O}^3$ -koordinierten β -Östradiol-Liganden zuzuordnen ist. Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ, da nur noch geringe Mengen koordiniertes $\mu\text{-OMe}^-$ im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen sind. Es ist somit fast vollständig aus dem Edukt-Komplex verdrängt worden.

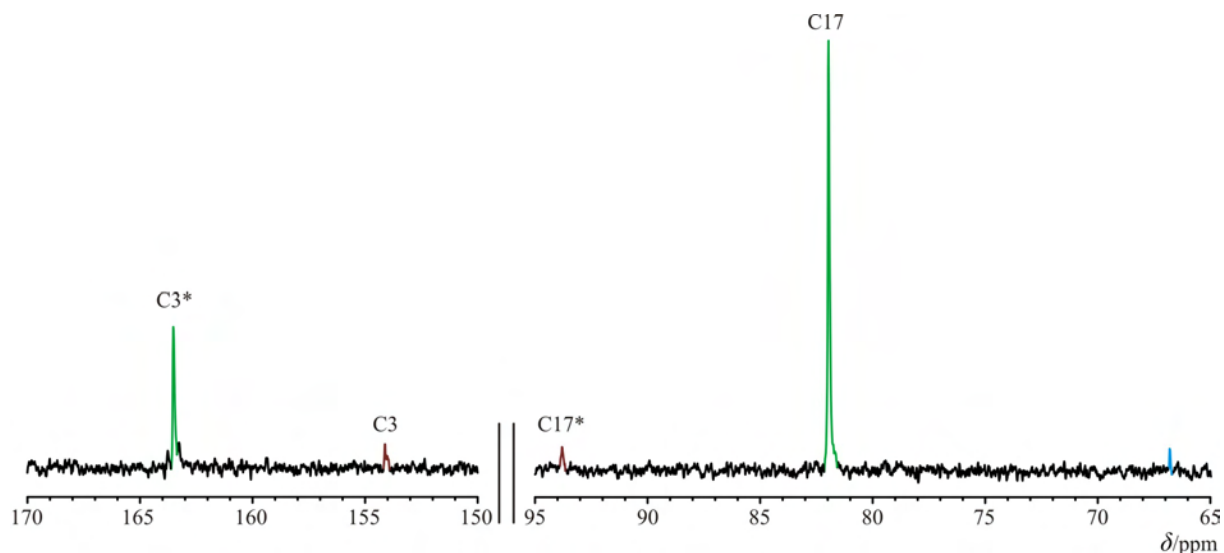


Abbildung 2.19: Repräsentative Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von β -Östradiol mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$. Grüne Signale: Hauptprodukt $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_3]^-$ (i) gemäß Abbildung 2.18, braune Signale: Koordination des Liganden über die aliphatische Hydroxyfunktion an C17, blaues Signal: restliches $\mu\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet das jeweils direkt mit seiner Hydroxyfunktion an der Koordination beteiligte Kohlenstoff-Atom.

Entsprechend zeigt das Massenspektrum des Reaktionsansatzes neben dem Hauptprodukt $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_3]^-$ auch einen kleinen Peak des Zwischenproduktes $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-}\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_2]^-$, welches auf dem Weg zum Hauptprodukt gebildet wird. Hier ist noch eine verbrückende Koordinationsstelle mit einem Methoxido-Liganden besetzt, während die zwei anderen schon β -Östradiol als Ligand tragen. Wie schon aus Abbildung 2.18 zu erkennen ist, ist der synthetisierte Komplex sterisch sehr anspruchsvoll. Das mag der Grund sein, weswegen von diesem Produkt auch mit entsprechend großen Kationen wie *p*-Xylylen-bis-(triphenylphosphonium) bisher keine Kristalle erhalten wurden.

Tabelle 2.3 gibt die Verschiebungen der Kohlenstoffsignale von C3 und C17 an, welche eine Hydroxyfunktion besitzen. Sind sie über ihr gebundenes Sauerstoff-Atom an der Koordination beteiligt, so erfahren sie einen starken CIS ins Tieffeld, wohingegen sie nur eine geringe relative Tieffeldverschiebung erfahren, wenn die Koordination über das Sauerstoff-

Atom des jeweils anderen C-Atoms stattfindet. Die Zuordnung der NMR-Signale wurde mit Hilfe der Literatur durchgeführt.^[80]

2.2.3.3 Testosteron als Ligand (II-a, II-b)

Das männliche Sexualhormon besitzt wie das weibliche Sexualhormon β -Östradiol ebenfalls eine Alkoholfunktion. Im Gegensatz zu β -Östradiol ist allerdings jetzt nur noch die OH-Gruppe an C17 vorhanden. Die phenolische OH-Gruppe des β -Östradiols an C3 liegt hier als oxidierte Keto-Gruppe vor. Das bedeutet, eine Koordination in einem zweikernigen Komplex kann jetzt nur noch über eine aliphatische Hydroxyfunktion stattfinden. Die Synthesbedingungen wurden ähnlich denen für den Komplex mit β -Östradiol (I) gewählt. Durch wiederholtes Zufügen von Acetonitril als Lösemittel und Abdestillieren sollte das im Eduktkomplex $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ vorhandene Methanol aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und so das Komplexanion $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-TestH}_{-1})_3]^-$ synthetisiert werden (vgl. Abbildung 2.20).

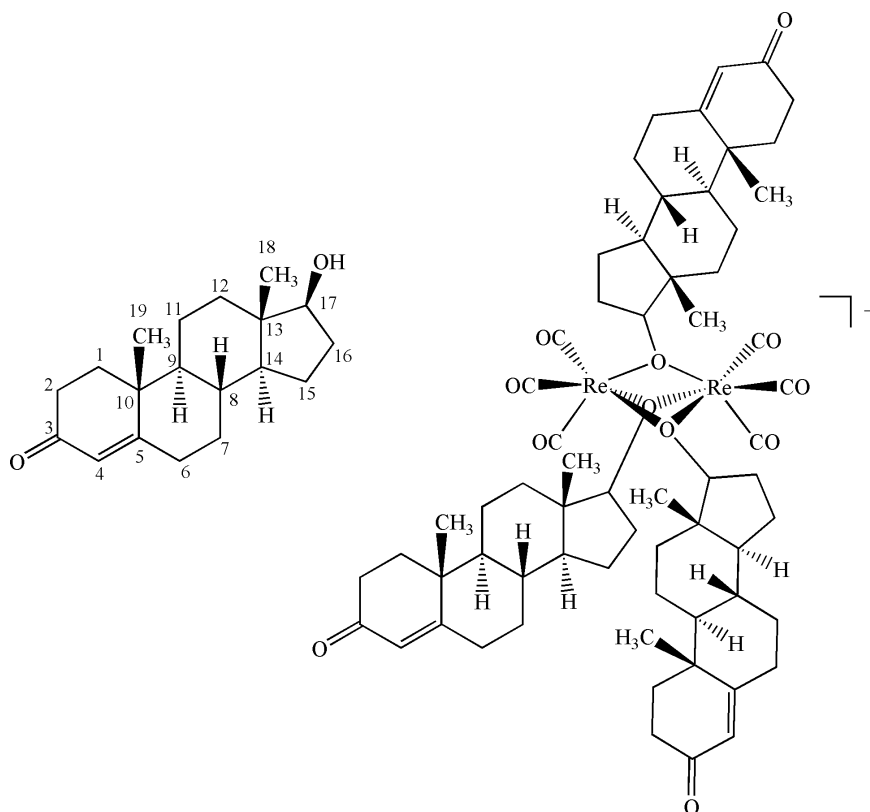


Abbildung 2.20: Links: Strukturformel des männlichen Geschlechtshormons Testosteron und dessen gebräuchliche Nummerierung.^[78] Rechts: zweikerniger Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-TestH}_{-1})_3]^-$, dessen Synthese in dieser Arbeit versucht wurde.

Die Reaktionszeit entsprach in etwa derjenigen, welche auch für den Komplex mit β -Östradiol verwendet wurde. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.21) ist aber deutlich zu erkennen, dass noch erhebliche Mengen freies Testosteron neben einem großen Anteil an komplexgebundenem $\mu\text{-OMe}^-$ vorliegen. Diese Beobachtung passt zu dem Ergebnis der Umsetzung mit β -Östradiol, nach welcher zum Einen kein freies β -Östradiol mehr vorhanden war, und zum Anderen die Koordination über das phenolische O-Atom stark gegenüber der Koordination über das aliphatische O-Atom bevorzugt war. Die aliphatische Hydroxyfunktion eignet sich anscheinend nicht so gut für die Koordination an zweikernigen Komplexen, obwohl bei den Komplexen **1–4** auch nur aliphatische Alkoholatgruppen die Koordination ausgeübt haben. Im Falle des Testosterons könnte als entscheidender Faktor die sterische Hinderung des Liganden zum Tragen kommen, die aufgrund des sp^3 -Bindungswinkels am Kohlenstoff C17 größer sein mag, als durch den sp^2 -Bindungswinkel am C3 des β -Östradiols. Das kann der Grund sein, warum drei Testosteron-Liganden nicht so leicht im zweikernigen Komplex anzuordnen sind. Das gewünschte Anion $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-TestH}_{-1})_3]^-$ konnte also nicht synthetisiert werden. Dennoch können ein oder zwei Liganden $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}(\mu\text{-TestH}_{-1})_n]^-$ $\{n = 2$ (**II-a**), $n = 1$ (**II-b**) $\}$ in den zweikernigen Komplex eingeführt werden. So fehlte im gemessenen Massenspektrum der Peak für das gewünschte Komplexanion mit drei Testosteron-Liganden, allerdings konnten die Spezies $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-TestH}_{-1})_2]^-$ (**II-a**) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-TestH}_{-1})]^-$ (**II-b**) identifiziert werden.

Die zwei Verbindungen **II-a** und **II-b** sind in Abbildung 2.21 zu erkennen. Sowohl das Signal für koordinierendes C17 als auch das Signal für $\mu\text{-OMe}^-$ besitzen kleine Nachbarsignale (gekennzeichnet durch die schwarzen Balken). Ob nun allerdings **II-a** oder **II-b** das Hauptprodukt bildet, kann nicht bestimmt werden. Auch das Massenspektrum lässt keinen genauen Schluss zu, da dort wieder Zersetzungsprodukte mit dem Matrixmolekül NBA auftreten, die das vorhandene Produktverhältnis verfälschen. Auffällig im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Vorhandensein von nur 17 Signalen, obwohl Testosteron 19 nicht äquivalente Kohlenstoff-Atome besitzt. Ein Signal ist verborgen unter dem Lösemittelsignal von Dichlormethan. Ein paar Signale erfahren offenbar keinen CIS, so dass die Signale von freiem und koordiniertem Liganden zusammenfallen. Das führt zu dem „Verlust“ von einem Signal. Für die Zuordnung der Signale wurden bereits publizierte Daten zu Hilfe genommen.^[81]

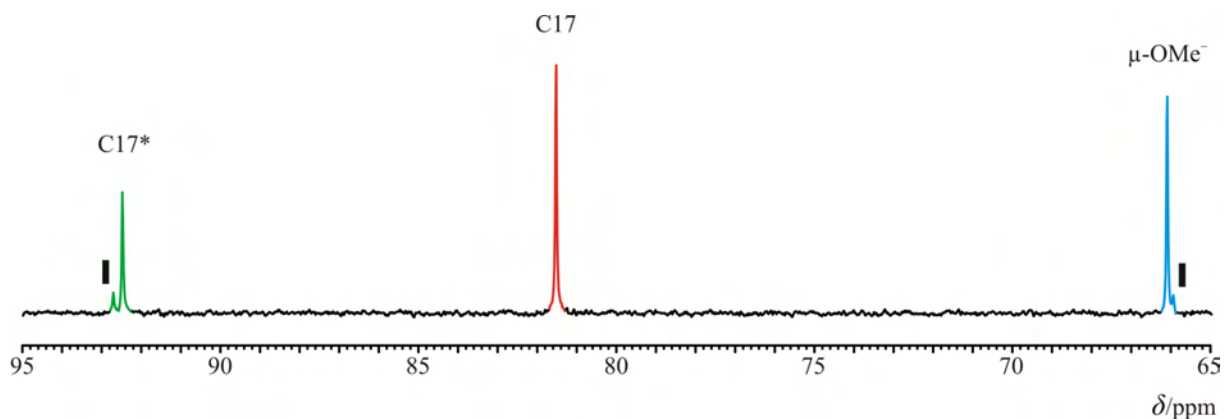


Abbildung 2.21: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Testosteron mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$. Grüne Signale: $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}(\mu\text{-TestH}_{-1})_n]^-$ $\{n = 2$ (**II-a**), $n = 1$ (**II-b**) $\}$, rotes Signal: freies Testosteron, blaues Signal: restliches $\mu\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet das direkt mit seiner Hydroxyfunktion an der Koordination beteiligte C17. Schwarze Balken: Nebenprodukt mit umgekehrten OMe/Testosteron-Verhältnis im Komplex im Vergleich zur Hauptspezies.

Tabelle 2.3 gibt die Verschiebung und den CIS des Signals von C17 an. Der CIS liegt mit 11.0 ppm im Rahmen aller bisher beobachteten zweikernigen Komplexe.

2.2.3.4 Cholesterin als Ligand (**III-a**, **III-b**)

Wie schon die Sexualhormone β -Östradiol und Testosteron, so besitzt auch das Steroidhormon Cholesterin eine Hydroxyfunktion. Sie befindet sich am Kohlenstoff-Atom C3, welches jetzt allerdings kein Teil eines aromatischen Phenylrings mehr ist wie in β -Östradiol, sondern Teil eines aliphatischen Cyclohexanrings (vgl. Abbildung 2.22). Der Charakter der Hydroxyfunktion ist also vergleichbar mit dem in Testosteron.

Für die Synthese des gewünschten anionischen Komplexes $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CholH}_{-1})_3]^-$ wurden wiederum vergleichbare Bedingungen gewählt, wie für die Verbindungen mit β -Östradiol (**I**) und Testosteron (**II-a**, **II-b**). Das Lösemittel Acetonitril wurde regelmäßig nachgefüllt und vom Reaktionsgemisch abdestilliert, um aus dem Edukt $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ entstehendes Methanol zu entfernen. Auf diese Weise wurde eine Reaktionszeit von 13 Stunden benötigt und ein Lösemittelverbrauch von 400 mL. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.23) ist deutlich eine Koordination des Cholesterins über die Hydroxyfunktion an C3 zu erkennen.

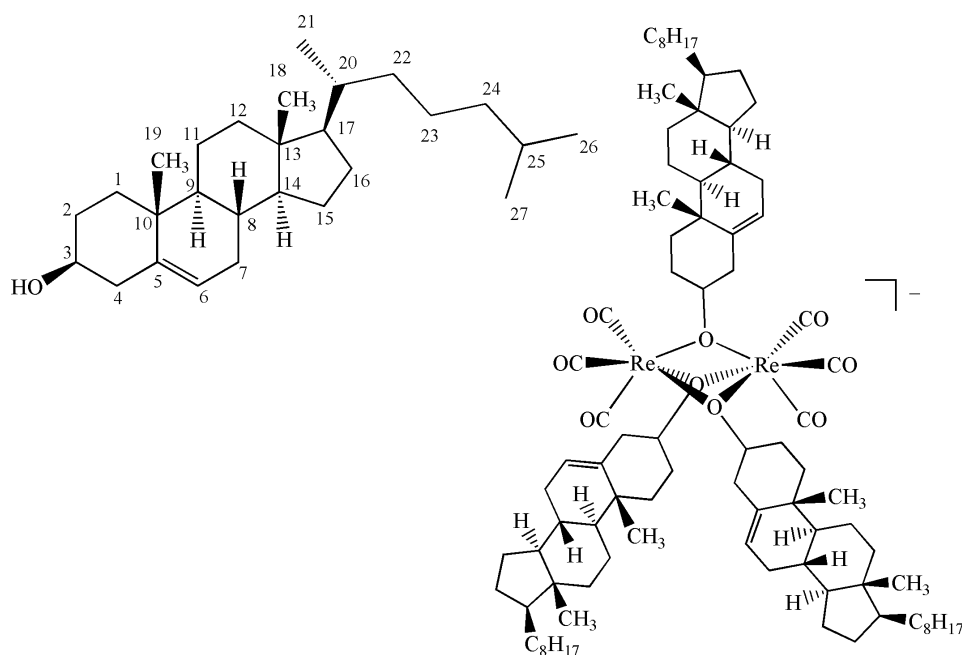


Abbildung 2.22: Links: Strukturformel des Steroidhormons Cholesterin und dessen gebräuchliche Nummerierung.^[78] Rechts: zweikerniger Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CholH}_{-1})_3]^-$, dessen Synthese in dieser Arbeit versucht wurde.

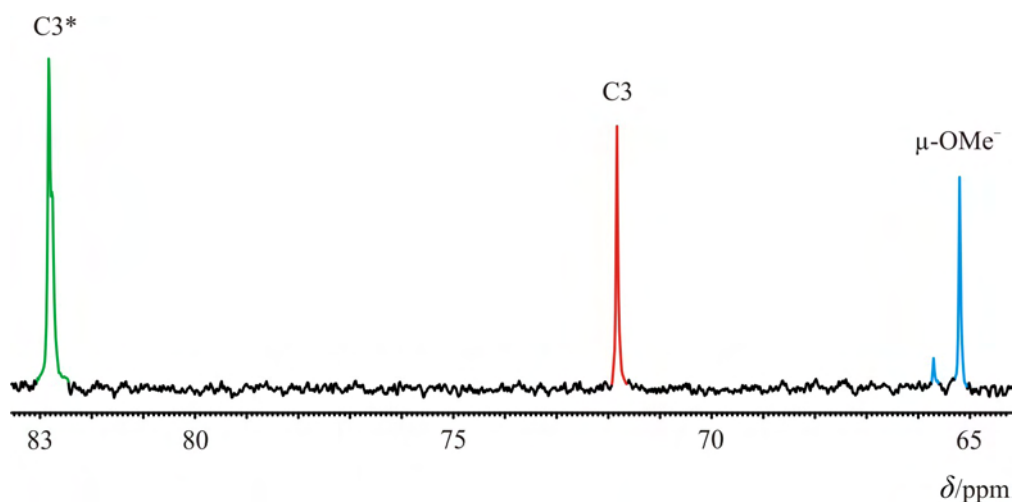


Abbildung 2.23: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von Cholesterin mit $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$. Grünes Signal: $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}(\mu\text{-CholH}_{-1})_n]^-$ $\{n = 2$ (**III-a**), $n = 1$ (**III-b**) $\}$, rotes Signal: freies Cholesterin, blaue Signale: restliches $\mu\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet das direkt mit seiner Hydroxyfunktion an der Koordination beteiligte C3.

Allerdings ist ebenfalls je ein deutliches Signal von freiem Cholesterin und restlichem $\mu\text{-OMe}^-$ zu sehen. Das bedeutet, es hat – wie schon bei Testosteron – keine quantitative Umsetzung stattgefunden. Dieser Befund wird auch durch das Massenspektrum bestätigt. In diesem wurden nur Massenpeaks für die Anionen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-NBA})(\mu\text{-CholH}_{-1})_2]^-$ (**III-a**) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-NBA})_2(\mu\text{-CholH}_{-1})]^-$ (**III-b**) gefunden. Der Ligand NBA stammt aus der bei

der Messung verwendeten Matrix. In diesen Komplexanionen sind jeweils nur ein oder zwei Moleküle Cholesterin gebunden. Es wurden keine Hinweise auf den Komplex mit drei Cholesterin-Liganden gefunden, wie ihn Abbildung 2.22 zeigt. Dieser Umstand liegt möglicherweise wieder an dem Winkel am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom C3 und dem dadurch erhöhten Platzbedarf des Liganden. Tabelle 2.3 gibt den CIS des Kohlenstoff-Atoms C3 an. Dieser liegt exakt bei dem schon für Testosteron gefundenen Wert.

Tabelle 2.3: Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm derjenigen C-Atome in den Steroidhormonen, die an das koordinierende Sauerstoff-Atom gebunden sind. Es sind jeweils die Werte der freien Steroide und die der zweikernigen Komplexe (I, II und III) in CH_2Cl_2 angegeben. Die relative Verschiebung ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien Steroid ist mit angegeben. Sie ist fett gedruckt, sofern sie auch gleichzeitig den CIS darstellt.

		Östrogen (I)	Testosteron (II)	Cholesterin (III)
		C3	C17	C17
frei	δ	153.6	81.9	81.5
$\kappa^1\text{O}^3$ -koordiniert	δ	163.5	82.0	–
	$\Delta\delta$	9.9	0.1	–
$\kappa^1\text{O}^{17}$ -koordiniert	δ	154.1	93.8	92.5
	$\Delta\delta$	0.5	11.9	11.0

2.3 Dreikernige Carbonylrhenium(I)-Verbindungen

Eine Eigenart der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit ist ihr Bestreben, sich zu zwei-, drei- und sogar vierkernigen Cluster-Verbindungen zusammenzuschließen, wenn alkoholische Liganden angeboten werden. Im Abschnitt 2.2 wurde bereits unter anderem auf zweikernige Komplexe eingegangen, wie sie in Abbildung 2.1 links zu sehen sind. Der folgende Abschnitt befasst sich nun mit dreikernigen Komplexen des Typs [Re₃(CO)₉(μ₃-OR)(μ-OR)₃]⁻ (rechts in Abbildung 2.1).

2.3.1 Dreikernige Polyolatokomplexe mit μ₃-Oxido- und μ₃-Hydroxido-Liganden

2.3.1.1 Die Kristallstruktur von (DBUH)₂[Re₃(CO)₉(μ₃-O)(μ₃-GlycH₋₃)] (6)^[73]

Bei dem Versuch, die Clusterbildung des *fac*-Re^I(CO)₃-Fragments zu verhindern, indem ein dreizähliger Ligand angeboten wird, welcher die drei freien Koordinationsstellen des Fragments absättigt und gleichzeitig durch seinen sterischen Anspruch keine Clusterbildung zulässt, wurde auf das einfachste 1,2,3-Triol Glycerin zurückgegriffen. Das Kohlenstoff-Rückgrat verhindert dabei, dass die Sauerstoff-Atome – haben sie erst einmal die drei Bindungsstellen eines Rhenium-Atoms besetzt – als verbrückende Liganden wirken können, so dass ein einkerniger Komplex entsteht. Die gewählte Stöchiometrie setzt sich somit zusammen aus dem Rhenium-Edukt (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃], dem Liganden Glycerin und der Base DBU im Verhältnis 1:1:3. Die Reaktion wurde in getrocknetem Acetonitril unter Luftausschluss bei 85 °C ausgeführt. Das erhaltene ¹³C-NMR-Spektrum zeigte allerdings vorwiegend Signale von freiem Glycerin. Schwache Signale von koordiniertem Glycerin waren zwar vorhanden, allerdings aufgrund ihrer geringen Intensität nicht vollständig auswertbar. Kleine farblose Kristallnadeln von (DBUH)₂[Re₃(CO)₉(μ₃-O)(μ₃-GlycH₋₃)] (6) wurden erhalten, indem Wasser in die Reaktionslösung eingebracht wurde, bis sich der dabei entstehende Niederschlag gerade eben noch auflöste. Diese wuchsen im Zeitraum von zehn Tagen bei 4 °C. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab das in Abbildung 2.24 gezeigte Komplexanion. Die Strukturlösung gelang in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n*. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eines der beiden Kationen ist im Kristall in zwei Lagen (a und b) gesplittet.

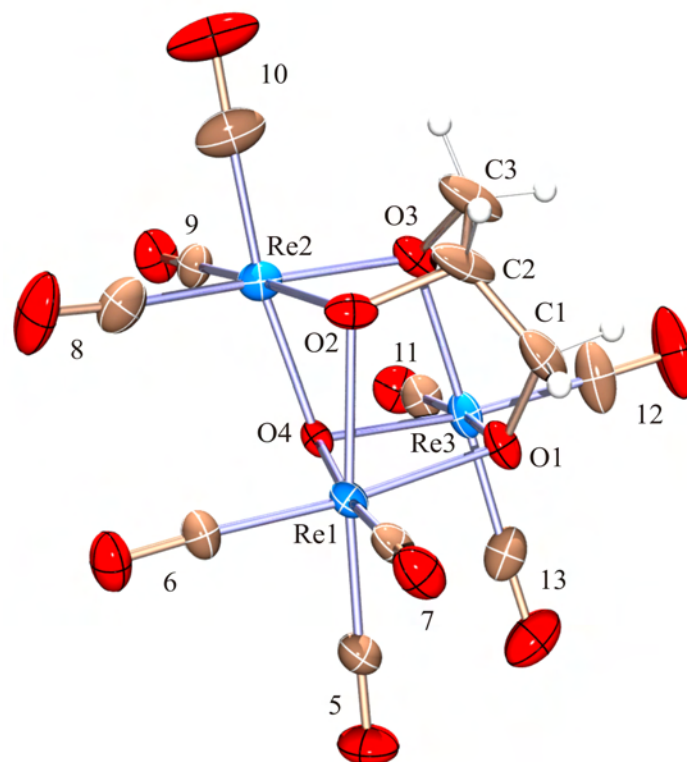


Abbildung 2.24: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **6**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-O1 2.130(5), Re1-O2 2.220(5), Re1-O4 2.117(4), Re2-O2 2.168(5), Re2-O3 2.127(5), Re2-O4 2.111(5), Re3-O1 2.174(5), Re3-O3 2.168(5), Re3-O4 2.137(4), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.898, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.161, mittlerer Re...Re-Abstand 3.324(0); Re1-O1-Re3 101.4(2), Re1-O2-Re2 96.3(2), Re1-O4-Re2 101.3(2), Re1-O4-Re3 103.1(2), Re2-O3-Re3 103.4(2), Re2-O4-Re3 105.1(2). Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: N4-H...O4: N4-H 1.15(11), H...O4 1.59(11), N4...O4 2.713(8) Å, N4-H...O4 164(8) $^\circ$; N2_a-H...O2ⁱ: N2_a-H 0.88, H...O2ⁱ 2.16, N2_a...O2ⁱ 3.005(14) Å, N2_a-H...O2ⁱ 160.4 $^\circ$; N2_b-H...O2^j: N2_b-H 0.88, H...O2^j 1.86, N2_b...O2^j 2.708(19) Å, N2_b-H...O2^j 161.2 $^\circ$. Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2 40.8(9), O2-C2-C3-O3 -39.7(11). Faltungswinkel:^[74,75] Re1-O1-C1-C2-O2 $Q = 0.505(7)$ Å, $\varphi = 218.8(9)^\circ$; Re2-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.535(7)$ Å, $\varphi = 142.5(8)^\circ$; Re3-O1-C1-C2-C3-O3 $Q = 0.626(9)$ Å, $\theta = 19.6(7)^\circ$, $\varphi = 187(2)^\circ$; Re1-O1-Re3-O3-Re2-O2 $Q = 1.507(4)$ Å, $\theta = 8.1(2)^\circ$, $\varphi = 316.0(11)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{3}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$.

Die drei Hydroxygruppen des Glycerin-Liganden liegen in deprotonierter Form vor und verbrücken jeweils zwei Rhenium-Atome. Die jeweils dritte, freie Koordinationsstelle der Rhenium-Atome wird von dem Sauerstoff-Atom O4 eingenommen, welches alle drei Rhenium-Atome verbrückt. Bei dem Atom O4 handelt es sich um einen μ_3 -Oxidoliganden. Das Komplexanion in **6** ist damit insgesamt zweifach negativ geladen. Das nicht fehlgeordnete, protonierte DBU-Molekül bildet mit seinem sp^2 -hybridisierten Stickstoff-Atom eine Wasserstoffbrückenbindung zum O4 aus. Dies ist konsistent mit der von *Wiench* gefundenen Basizität der Stickstoff-Atome im DBU-Molekül, nach der in DBU das sp^2 -hybridisierte Stickstoff-Atom protoniert wird.^[82] Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei O4 um keinen μ_3 -Hydroxido-Liganden handelt. Auch zum Atom O2 werden

Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, und zwar jeweils von einem der beiden halbbesetzten, protonierten DBU-Moleküle. Dabei wurde auch hier berücksichtigt, dass das sp^2 -hybridisierte Stickstoff-Atom die höhere Basizität besitzt.

In diesem Komplexanion sind zwei Chelatfünfringe, gebildet aus den 1,2-Diolfunktionen an C1 und C2 und an C2 und C3 des Glycerins, und ein Chelatsechsring, gebildet aus der 1,3-Diolfunktion an C1 und C3, vorhanden. Ein weiterer, allerdings sehr verzerrter Sechsring wird durch die drei Rhenium-Atome zusammen mit den drei μ_2 -koordinierenden Sauerstoff-Atomen gebildet. Eine Analyse dieser Ringe nach *Cremer* und *Pople* ergibt für die Fünfringe Re1-O1-C1-C2-O2 eine 0E - und für Re2-O2-C2-C3-O3 eine 0E -Konformation. Der Chelatsechsring Re3-O1-C1-C2-C3-O3 befindet sich in einer ${}^{Re3}C_{C2}$ - und der Sechsring Re1-O1-Re3-O3-Re2-O2 in einer sehr verzerrten ${}^{Re1}C_{O3}$ -Konformation. Alle Ringe können also eine für sie günstige *envelope*- (Fünfringe) oder *chair*-Konformation (Sechsringe) einnehmen.

Das Besondere an dem in **6** kristallisierten dreikernigen Komplexanion ist, dass seine Bildung erst nach Zugabe von Wasser erfolgt. Davor ist keine Quelle für den Oxidoliganden O4 vorhanden, da die Reaktion unter Schutzgas mit trockenem und deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt wurde. Wird nun bei dem Versuch, dieses Komplexanion gezielt herzustellen, die Stöchiometrie des kristallisierten Komplexes berücksichtigt – nämlich Re/Glycerin/DBU 3:1:5 – und wird die Reaktion in einem aprotisch-polaren Lösemittel wie Acetonitril unter Zusatz von nur einem Tropfen Wasser bezogen auf 2 mL Reaktionslösung ausgeführt, dann wird ein ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum erhalten, welches nur die zwei Signale von koordiniertem Glycerin zeigt (Abbildung 2.25).

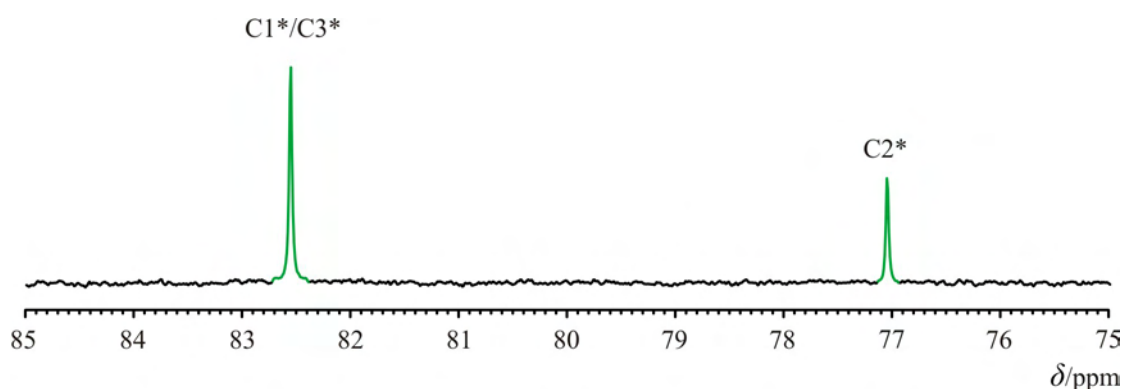


Abbildung 2.25: Ausschnitt aus dem ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **6** in Acetonitril. Die grünen Signale werden von koordiniertem Glycerin verursacht. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Das Fehlen der Eduktsignale betont die hohe Bildungstendenz des dreikernigen Komplexanions in **6**. Gleichzeitig verkürzt sich die Kristallisationszeit und die Ausbeute wird

gesteigert. Bemerkenswert ist, dass der dreikernige Komplex nur dann zur Kristallisation gebracht werden kann, wenn fünf Äquivalente DBU bezogen auf Glycerin zugesetzt werden. Werden nur vier Äquivalente eingesetzt, was einen Hydroxido-Liganden in der μ_3 -Koordinationsstelle belässt, wird zwar ein identisches ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten, es können aber keine Kristalle mehr isoliert werden. Das spricht für den essenziellen Charakter der oben beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen in Bezug auf die Kristallisationsneigung. Tabelle 2.4 gibt die Verschiebungen des Liganden und die relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien Glycerin an.

Tabelle 2.4: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Glycerins und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^{2-}$ aus **6** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien Glycerin mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1/3	C2
frei	δ	64.2	73.7
6	δ	82.5	77.0
	$\Delta\delta$	18.3	3.3

Auffallend ist der sehr hohe CIS-Wert der Signale der Kohlenstoff-Atome C1 und C3 wohingegen das Signal für C2 nur wenig ins Tieffeld verschoben ist. Diese ungewöhnlichen CIS-Werte werden noch ausführlich in der Diskussion beschrieben (Abschnitt 3.3.2).

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der überstehenden wässrigen Kristallisationslösung von **6**, aufgenommen einen Tag nach der Kristallisation, zeigte keine Zersetzungsprodukte sondern lediglich die Signale des Komplexanions in **6**. Das Produkt ist also zumindest während dieser Zeit hydrolysestabil.

2.3.1.2 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ (IV-a)

Das Strukturmotiv des dreikernigen Komplexanions kann ebenso mit dem Liganden L-Threitol erreicht werden. Bereits im Abschnitt 2.2.2.6 wurde der zweikernige Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ in **5** beschrieben. Wird der Ligand L-Threitol nicht mit der zweifachen, sondern mit der dreifachen Menge eines Rheniumedukts – hier $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$ – und mit der vierfachen Menge der Base DBU umgesetzt, so sind im ^{13}C -NMR-Spektrum vier Signale zu erkennen, die einen Dreikernkomplex zeigen (Abbildung 2.27). Abbildung 2.26 zeigt die Molekülstruktur des synthetisierten Komplexes und Tabelle 2.5 gibt die Verschiebungen und die CIS-Werte des Liganden im Vergleich zum freien L-Threitol an.

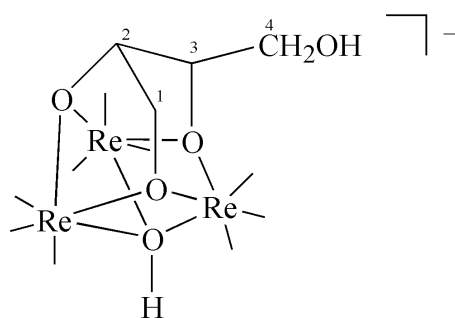


Abbildung 2.26: Strukturformel des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH-}_3)]^-$ (**iv-a**). Die Carbonylliganden an den Rhenium-Atomen wurden zur Übersichtlichkeit nur als Bindungsstriche dargestellt. Die Ziffern am Liganden geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoff-Atome des Liganden an.

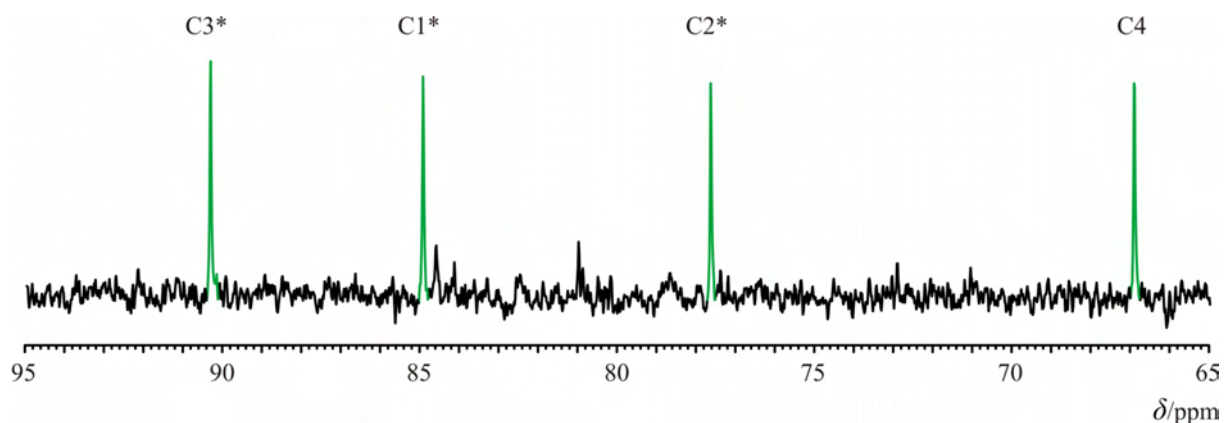


Abbildung 2.27: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH-}_3)]^-$ (**iv-a**) in Acetonitril. Die grünen Signale werden von koordiniertem L-Threitol verursacht. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Tabelle 2.5: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien L-Threitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH-}_3)]^-$ (**iv-a**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien L-Threitol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1	C2	C3	C4
frei	δ	64.3	72.9	72.9	64.3
	$\Delta\delta$	20.6	4.8	17.4	2.6
iv-a	δ	84.9	77.7	90.3	66.9
	$\Delta\delta$	20.6	4.8	17.4	2.6

Die Signale wurden mittels eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zugeordnet, und die Signale von C2 und C3 wurden unter Berücksichtigung des kleineren CIS-Wertes am mittleren der über ihre Alkoholatofunktionen an der Koordination beteiligten C-Atome unterschieden. Auch hier ist wieder zu erkennen, dass die beiden Signale der äußeren Kohlenstoff-Atome C1 und C3, welche an der Koordination beteiligt sind, die größeren CIS-Werte aufweisen und das Signal

des Kohlenstoff-Atoms C2 nur einen recht geringen CIS erfährt. Da bei der Synthese dieses Komplexes nur die vierfache Menge an Base zugegeben wurde, kann es sich bei dem μ_3 -Liganden nur um einen Hydroxido-Liganden handeln. Setzt man jedoch ein Äquivalent Base mehr zu, also die fünffache Menge, so sind im ^{13}C -NMR-Spektrum wieder die drei Signale für den dreikernigen Komplex zu sehen, allerdings tritt nun als Nebenprodukt der bereits beschriebene Zweikernkomplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-L-ThreH}_3)]^-$ auf. Das betont die Fähigkeit des *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragments zur Ausbildung verschiedener mehrkerniger Komplexe mit ein und demselben Liganden. Bislang konnten jedoch noch keine Kristalle des dreikernigen Komplexes erhalten werden, allerdings konnte der Komplex im Massenspektrum identifiziert worden.

2.3.1.3 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (v-a)

Setzt man zur Synthese des dreikernigen Komplexes anstatt L-Threitol den ebenfalls vierfachen Alkohol Erythritol ein, so wird der analoge Komplex zu **iv-a** erhalten. Die Synthesebedingungen sind identisch mit denen des L-Threitol-Dreikernkomplexes. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.28 gezeigt, und Tabelle 2.6 gibt die Verschiebungen des Liganden und seine relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien Erythritol an.

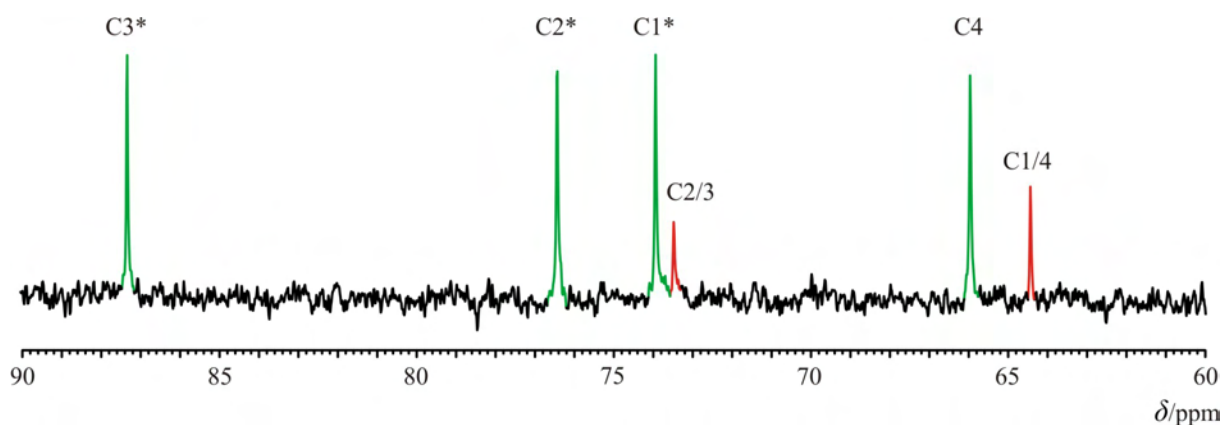


Abbildung 2.28: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (v-a) in Acetonitril. Grüne Signale: koordiniertes Erythritol, rote Signale: freies Erythritol. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Auch hier wurden die Signale mit Hilfe eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zugeordnet, wobei wieder berücksichtigt wurde, dass das Signal von C2 einen geringeren CIS-Wert haben sollte als die Signale der benachbarten C-Atome.

Tabelle 2.6: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Erythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErythH}_3)]^-$ (**v-a**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien Erythritol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1	C2	C3	C4
frei	δ	64.4	73.5	73.5	64.4
v-a	δ	73.9	76.4	87.3	66.0
	$\Delta\delta$	9.5	2.9	13.8	1.6

Es fällt hier allerdings auf, dass die CIS-Werte im Fall des L-Threitol-Dreikernkomplexes deutlich größer ausfallen als für den Erythritol-Dreikernkomplex. Das Vorliegen einer *erythro*- oder einer *threo*-Konfiguration hat also keine Auswirkungen auf die Bildung eines dreikernigen Carbonylrhenium(I)-Polyolatokomplexes, wohl aber auf die CIS-Werte der Kohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Beide Teilstrukturen sind in der Lage, mit ihrem Hydroxygruppenmuster die dreikernige Koordination zu unterstützen. Es konnten zwar keine Kristalle dieses Komplexes isoliert werden, aber die Verbindung ist eindeutig im Massenspektrum identifizierbar.

2.3.1.4 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (**VI-a**)

Das Pentitol Ribitol unterstützt mit seinem OH-Gerüst ebenfalls die Ausbildung eines dreikernigen Komplexes. Hierzu wird Ribitol mit der dreifachen Menge $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und der vierfachen Menge DBU in Acetonitril mit einem Tropfen Wasser umgesetzt.

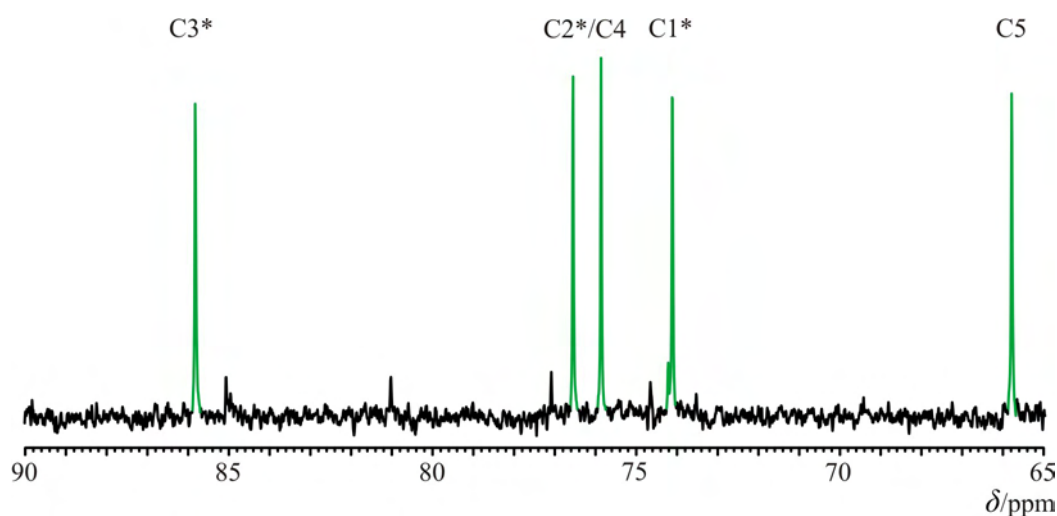


Abbildung 2.29: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (**VI-a**) in Acetonitril. Die grünen Signale werden von koordiniertem Ribitol verursacht. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 2.29) zeigt nach der Reaktion fünf Signale, die die Existenz eines dreikernigen Komplexes andeuten. Prinzipiell wären hier zwei Koordinationsmöglichkeiten denkbar: $\kappa^3\text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4$ über die O-Atome O2–O4 (linke Strukturformel in Abbildung 2.30) und $\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3$ über die O-Atome O1–O3 (rechte Strukturformel in Abbildung 2.30). Mit Blick auf das ^{13}C -NMR-Spektrum und die relativen Verschiebungen der Ligandensignale findet aber nur eine Koordination über die O-Atome O1–O3 statt, da das Signal des C-Atoms C1 nach der Koordination um 9.2 ppm ins Tieffeld verschoben ist, dasjenige von C5 aber nur um 1.0 ppm. Tabelle 2.7 enthält die Verschiebungen der Kohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum.

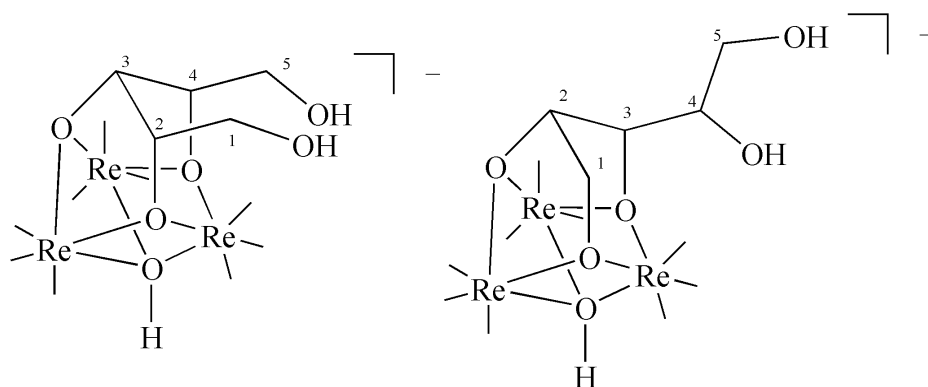


Abbildung 2.30: Die zwei denkbaren Alternativen der Strukturformel des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-RibtH}_3)]^-$. Die Carbonylliganden an den Rhenium-Atomen wurden zur Übersichtlichkeit nur als Bindungsstriche dargestellt. Die Ziffern am Liganden geben die entsprechende Nummerierung der Kohlenstoff-Atome an.

Die Verschiebungen des freien Ribitols beziehen sich auf eine Lösung aus Ribitol in Acetonitril, die genauso viel DBU enthält wie die verwendete Reaktionslösung, da Ribitol selbst unlöslich in Acetonitril ist. Die Signale wurden mit Hilfe eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zugeordnet. Allerdings ließen sich die Signale der Kohlenstoff-Atome C2 und C4 nicht zuordnen.

Tabelle 2.7: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Ribitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (VI-a) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Ribitol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1	C2/4 ^a	C3	C5
frei	δ	64.9	74.5	74.7	64.9
	$\Delta\delta$	9.2	2.1/1.4	11.1	1.0
VI-a	δ	74.1	76.6/75.9	85.8	65.9
	$\Delta\delta$	9.2	2.1/1.4	11.1	1.0

^a Da die beiden Signale für C2 und C4 nicht den einzelnen Kohlenstoff-Atomen zugeordnet werden konnten, sind hier beide relativen Verschiebungen fett gedruckt.

Die fünf Signale werden also von dem dreikernigen Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3\text{-RibitH}_{-3})]^-$, wie in Abbildung 2.30 rechts gezeigt, verursacht. Mit Hilfe eines Massenspektrums konnte dieses Komplexanion ebenfalls eindeutig identifiziert werden, jedoch gelang es nicht, die Verbindung zu kristallisieren.

2.3.1.5 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-a, VII-b)

D-Arabitol ist, wie Ribitol, ein Pentitol und ebenso in der Lage, einen dreikernigen Komplex mit drei *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Einheiten zu bilden. Allerdings ist es nun möglich, zwei isomere Komplexverbindungen aufzubauen, während beim Ribitol generell nur ein Koordinationsmuster gefunden wurde. Entscheidend hierfür ist die Anordnung der Alkoholfunktionen an der Kohlenstoffkette. Während es beim Ribitol nur *erythro*-Einheiten gibt, sind beim D-Arabitol eine *erythro*- und eine *threo*-Teilstruktur vorhanden. Abbildung 2.31 verdeutlicht diesen Unterschied.

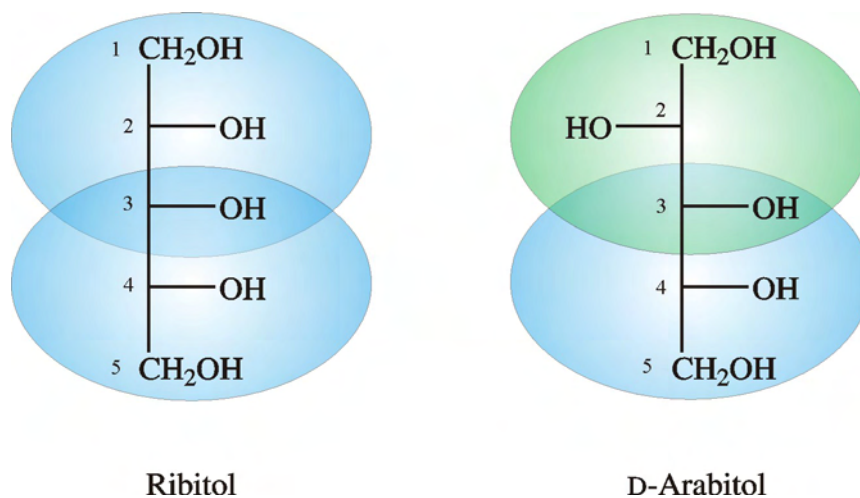


Abbildung 2.31: Vergleich der Pentitole Ribitol und D-Arabitol. Die Koordination an einem Dreikernkomplex kann mit Hilfe einer *erythro*-Einheit (blau) oder mit einer *threo*-Einheit (grün) erfolgen.

Generell ist es noch denkbar, dass die Koordination mit den drei Alkoholfunktionen an den C-Atomen C2–C4 ausgeübt wird, allerdings sind hierfür weder beim Ribitol noch beim D-Arabitol Hinweise zu finden.

Setzt man nun D-Arabitol mit der dreifachen Menge $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ in Acetonitril mit DBU in Anwesenheit eines Tropfens Wasser um, so wird das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.32 erhalten.

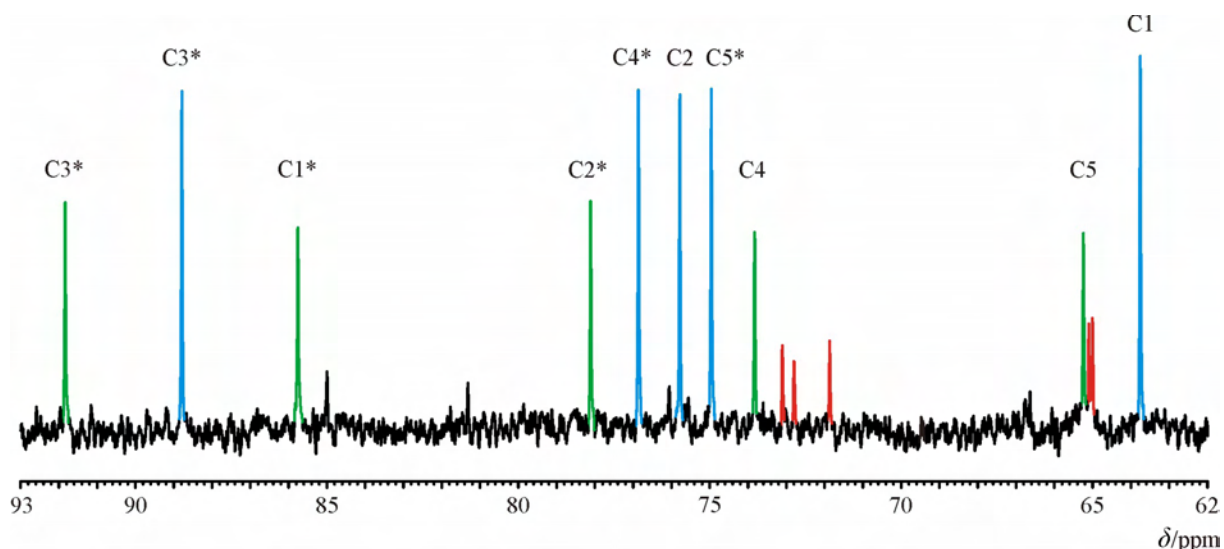


Abbildung 2.32: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Umsatzes von D-Arabitol mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und H_2O in Acetonitril. Rot: freies D-Arabitol, blau: $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-a) grün: $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-b). Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Neben fünf Signalen von freiem D-Arabitol sind nun 10 zusätzliche Signale vorhanden, die von zwei verschiedenen Komplexen stammen (grün und blau). Ein Massenspektrum des verbliebenen Feststoffs nach Entfernen des Lösemittels aus der Reaktionslösung zeigt nur einen Peak bei $m/z = 976.9$, welcher durch einen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ -Komplex hervorgerufen wird. Das verdeutlicht, dass beide im ^{13}C -NMR-Spektrum gefundenen Spezies einen dreikernigen Komplex repräsentieren, in dem aber die Koordination des D-Arabitols jeweils eine andere sein muss. Die chemischen Verschiebungen und die CIS-Werte der Kohlenstoffsignale helfen bei der Zuordnung der Signale und der Bestimmung der jeweiligen Koordination des D-Arabitol-Liganden (Tabelle 2.8).

Tabelle 2.8: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien D-Arabitols (Zuordnung mit Hilfe von Literaturwerten aus Wasser)^[83] und der Komplexanionen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-a) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ (VII-b) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoodinierten D-Arabitol mit angegeben. Die fett gedruckten relativen Verschiebungen stellen den CIS dar.

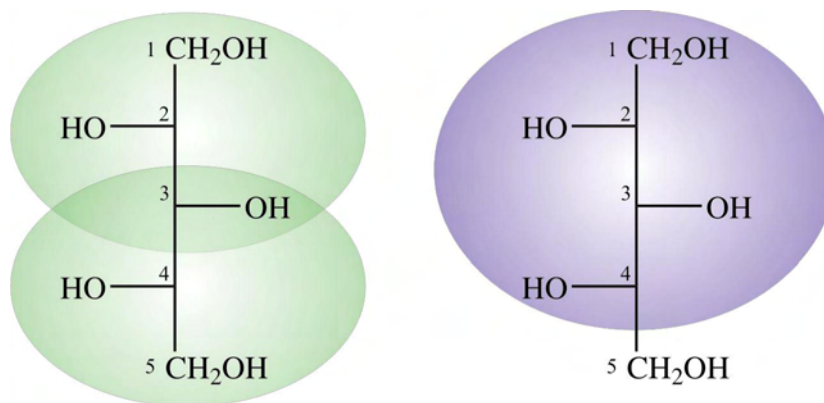
		C1	C2	C3	C4	C5
frei	δ	65.1	71.9	72.8	73.1	65.0
blaue Signale ^a	δ	63.8	75.8	88.8	76.9	75.0
VII-a	$\Delta\delta$	-1.3	3.9	16.0	3.8	10.0
grüne Signale ^a	δ	85.8	78.1	91.8	73.8	65.2
VII-b	$\Delta\delta$	20.7	6.2	19.0	0.7	0.2

^a Die Bezeichnung der Signalfarbe bezieht sich auf Abbildung 2.32.

Die Zuordnung der Signale wurde zum Einen mittels eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zur Unterscheidung der CH_2 - und CH -Signale und zum Anderen durch bereits gewonnene Erfahrungen mit den dreikernigen Komplexen des Erythritols und L-Threitols, unter Berücksichtigung der CIS-Werte, durchgeführt. Die Zuordnung der grünen Signale aus Abbildung 2.32 ergibt zwei relativ hohe CIS-Werte von 19.0 und 20.7 ppm, welche denen des Komplexes $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ (**iv-a**, Abschnitt 2.3.1.2) ähneln. Für den zweiten Komplex, welcher durch die blauen Signale repräsentiert wird, ähneln die etwas geringeren CIS-Werte von 10.0 und 16.0 ppm eher dem Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (**v-a**, Abschnitt 2.3.1.3). Daher ist es plausibel, die blauen Signale einem Komplex zuzuordnen, welcher mit der *erythro*-Teilstruktur des D-Arabitols gebildet wird, also eine Koordination über O3, O4 und O5: $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_3)]^-$ (**vii-a**). Demgegenüber ergibt der Komplex, bei welchem die dreikernige Einheit über die *threo*-Teilstruktur gebildet wird, die grünen Signale. Die Koordination erfolgt hier über die Sauerstoff-Atome O1, O2 und O3: $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_3)]^-$ (**vii-b**). Kristalle dieser beiden Verbindungen konnten bislang noch nicht isoliert werden. Ein Komplex mit dem Liganden D-Arabitol konnte jedoch in einem sechskernigen Komplexanion isoliert werden, was ein neues Strukturmuster der $\{\text{fac-Re}^1(\text{CO})_3\}$ -Cluster darstellt (Abschnitt 2.4.1).

2.3.1.6 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_3)]^-$ (**viii**) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_4)]^-$ (**ix**)

Xylitol, ebenfalls ein Pentitol, kann durch sein Hydroxygruppenmuster mehrere verschiedene Komplexe mit der *fac*- $\text{Re}^1(\text{CO})_3$ -Einheit aufbauen. Dies ist in Abbildung 2.33 dargestellt. Wird unterstellt, dass zur Ausbildung eines dreikernigen Komplexes $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-XyltH}_3)]^-$ mindestens eine primäre Hydroxyfunktion beteiligt sein muss – denn etwas anderes konnte noch bei keinem weiteren Polyol beobachtet werden (vgl. Abschnitt 3.3.1) – so besitzt Xylitol zwei Möglichkeiten, einen solchen Komplex zu bilden. Beide sind aber aufgrund der Symmetrie des Liganden äquivalent (Abbildung 2.33, links). Somit kann nur der dreikernige Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_3)]^-$ gebildet werden. Weiterhin ist ein Threitolrest im Xylitol enthalten (Abbildung 2.33, rechts), welcher ihn dazu befähigt, einen analogen zweikernigen Komplex wie in **5** aufzubauen (Abschnitt 2.2.2.6) und den Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_4)]^{2-}$ zu bilden.



Xylitol

Abbildung 2.33: Xylitol mit der Kennzeichnung der verschiedenen (und gefundenen) Koordinationsmöglichkeiten, für einen Dreikernkomplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_{-3})]^-$ (VIII, grün) und für einen zweikernigen Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_{-4})]^-$ (IX, blau).

Wird nun Xylitol mit der dreifachen Menge eines Rhenium-Edukts und wechselnden Mengen an DBU in Acetonitril in Anwesenheit eines Tropfens Wasser umgesetzt, um einen dreikernigen Komplex zu bilden, so werden insgesamt drei Komplexe im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet. Einen Vergleich dieser Spektren zeigt Abbildung 2.34.

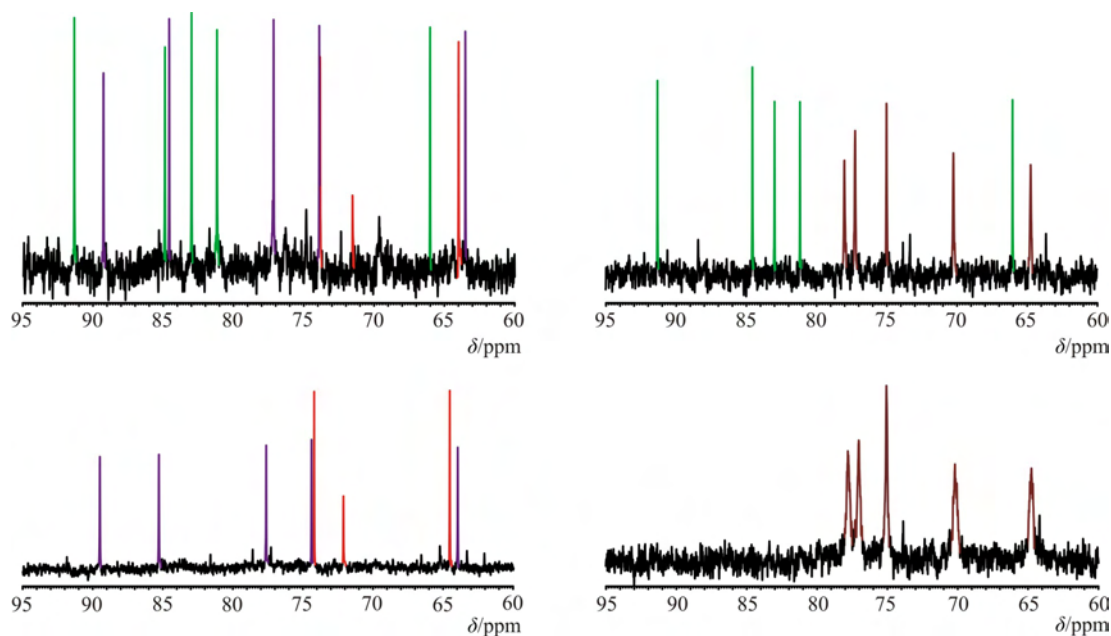


Abbildung 2.34: Ausschnitte aus den ¹³C-NMR-Spektren verschiedener Xylitol-Ansätze. Linke Seite: stöchiometrisches Verhältnis Re/Xylitol/DBU 3:1:4, rechte Seite: stöchiometrisches Verhältnis Re/Xylitol/DBU 3:1:5. Obere Spektren: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ als Rhenium-Edukt, untere Spektren: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ als Rhenium-Edukt.

Eine Aufstellung der chemischen Verschiebungen und relativen Verschiebungen der Signale im Vergleich zum freien Xylitol ist in Tabelle 2.9 wiedergegeben.

Tabelle 2.9: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Xylitols und der gefundenen Verbindungen aus Abbildung 2.34 in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Xylitol mit angegeben. Die fett gedruckten relativen Verschiebungen stellen den CIS dar. Verschiebungen in Klammern sind mit der Unsicherheit behaftet, dass die Signale sich nicht den jeweiligen C-Atomen zuordnen lassen.

		C1	C2	C3	C4	C5
frei	δ	63.9	73.8	71.5	73.8	63.9
violette Signale ^a (VIII)	δ	84.6	77.2	89.3	73.9	63.5
	$\Delta\delta$	20.7	3.4	17.8	0.1	-0.4
braune Signale ^a (IX)	δ	70.3	77.3	75.0	78.0	64.8
	$\Delta\delta$	6.4	3.5	3.5	4.2	0.9
grüne Signale ^a (Alternative 1)	δ	84.9	(83.0)	(91.3)	(81.2)	66.0
	$\Delta\delta$	21.0	9.2	19.8	7.4	2.1
grüne Signale ^a (Alternative 2)	δ	84.9	(91.3)	(81.2)	(83.0)	66.0
	$\Delta\delta$	21.0	17.5	9.7	9.2	2.1

^a Die Bezeichnung der Signalfarbe bezieht sich auf Abbildung 2.34.

Die Signale der Kohlenstoff-Atome wurden – wie schon für die D-Arabitol-Komplexe – (Abschnitt 2.3.1.5) mit Hilfe von ^{13}C -DEPT-Spektren und bereits gesammelten Erfahrungen mit dem dreikernigen Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ **IV-a** (Abschnitt 2.3.1.2) und dem zweikernigen Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_3)]^-$ **5** (Abschnitt 2.2.2.6) zugeordnet. Eine Unsicherheit bleibt jedoch bei dem Komplex, welcher durch die grünen Signale in Abbildung 2.34 repräsentiert wird. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es bei diesen Signalen unklar, um welchen Komplex es sich handelt, weshalb auch die Zuordnung der Signale von C2–C4 unsicher ist. Daher wurden zwei mögliche Alternativen in Tabelle 2.9 angegeben.

Die CIS-Werte der violetten Signale stimmen recht gut mit dem dreikernigen L-Threitol-Komplex überein (Abschnitt 2.3.1.2). Dazu passt, dass die Signale der Kohlenstoff-Atome C4 und C5, welche in einer dreikernigen Koordination des Xylitols nicht direkt mit den an ihnen gebundenen Sauerstoff-Atomen an der Koordination beteiligt sind, nur eine sehr geringe relative Verschiebung zum freien Xylitol aufweisen. Dies wurde auch schon bei der dreikernigen Koordination von D-Arabitol über seine Threitol-Teilstruktur beobachtet (Abschnitt 2.3.1.5). Weiterhin zeigt ein Massenspektrum des Rückstandes der Reaktionslösung nach Entfernen des Lösemittels einen Peak bei $m/z = 977.2$. Somit ist es plausibel, die violetten Signale dem dreikernigen Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3-$

XyltH₋₃)]⁻ (**viii**) zuzuordnen. Die CIS-Werte der braunen Signale entsprechen eher den Werten, welche für den zweikernigen Komplex [Re₂(CO)₆(L-ThreH₋₃)]⁻ gefunden wurden. Für die Zuordnung der Signale in Tabelle 2.9 wurde davon Gebrauch gemacht, dass die Signale der beiden sekundären C-Atome in [Re₂(CO)₆(L-ThreH₋₃)]⁻, welche über ihre Alkoholatofunktion an nur ein Rhenium-Atom gebunden sind, einen um etwa 1 ppm niedrigeren CIS-Wert aufweisen als die Signale der C-Atome der verbrückend koordinierten Alkoholatofunktionen. Auch hier kommt hinzu, dass ein zweikerniger Komplex im Massenspektrum identifiziert werden konnte (*m/z* = 689.3). Zusätzlich werden die braunen Signale nur beobachtet, wenn ein Äquivalent Base mehr zur Reaktionslösung zugegeben wird (rechte Spektren in Abbildung 2.34). Dies trat auch schon bei **5** auf, wo der zweikernige Komplex nur dann im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte, wenn anstatt drei Äquivalenten vier zugegeben wurden. So sind also die braunen Signale eben diesem zweikernigen Komplex [Re₂(CO)₆(κ⁴O¹,O²,O³,O⁴-XyltH₋₄)]⁻ (**ix**) zuzuordnen, wobei der Xylitol-Ligand über die Sauerstoff-Atome O1–O4 koordiniert, wie in Abbildung 2.33 verdeutlicht wurde.

Wie bereits erwähnt, verbleiben für die grünen Signale aus Abbildung 2.34 Unsicherheiten in Bezug auf ihre Zuordnung zu den C-Atomen zum Einen und in der Bestimmung des sie verursachenden Xylitol-Komplexes zum Anderen. Werden die relativen Verschiebungen der zwei Alternativen in Tabelle 2.9 betrachtet, so sind erneut zwei recht hohe CIS-Werte von 21.0 und 19.8 ppm (Alternative 1) bzw. 21.0 und 17.5 ppm (Alternative 2) vorhanden, die für eine dreikernige Koordination über die Threitol-Teilstruktur sprechen würden. Dies wurde in der Alternative 1 berücksichtigt und die Signale so zugeordnet, dass das Signal des Atoms C2 wieder einen niedrigeren CIS-Wert bekommen würde, wie es bei allen dreikernigen Komplexen bisher beobachtet wurde. Nun ist dieser niedrige CIS-Wert mit 9.2 ppm allerdings recht hoch für eine solche Koordination und liegt eher im Rahmen der zweikernigen Komplexe [Re₂(CO)₆(μ-OR)₃]⁻ für die Kohlenstoff-Atome der koordinierenden Alkoholatofunktionen. Ein Austausch der Signale für C2 und C4 würde den CIS zwar auf 7.4 ppm verringern, jedoch besäße dann das Signal von C4 eine größere Tieffeldverschiebung als das von C2, was erst recht nicht mit einer dreikernigen Koordination über O1–O4 vereinbar wäre. Weiterhin kommt hinzu, dass in der Alternative 1 das Signal des Atoms C4 eine relative Tieffeld-Verschiebung von 7.4 ppm besitzt. Dies ist ziemlich hoch wenn angenommen wird, dass sein gebundenes Sauerstoff-Atom nicht an der Koordination teilnimmt. Zusätzlich, wie schon in Abbildung 2.33 gezeigt wurde, kann der Ligand Xylitol generell nur *einen* dreikernigen Komplex ausbilden, da die zwei Möglichkeiten unter

Beteiligung einer primären Alkoholfunktion einander äquivalent sind. Auch ist es hier wohl kaum sinnvoll, eine dreikernige Koordination über die Sauerstoff-Atome O2–O4 anzunehmen, da in diesem Fall die endständigen Kohlenstoff-Atome eine weit geringere relative Verschiebung erfahren sollten als die sekundären. Dem steht allerdings der CIS im Tieffeld von 21.0 ppm für das Signal von C1 entgegen. Auch eine Zuordnung gemäß Alternative 2 in Tabelle 2.9 bringt keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn. Der zweithöchste CIS-Wert ist zwar jetzt etwas geringer als in Alternative 1 und wird vom Signal des Atoms C2 verursacht, allerdings liegen nun die relativen Verschiebungen der Signale der Atome C3 und C4 im Bereich von 9 ppm. Außerdem folgt das Muster der relativen Verschiebungen in dieser alternativen Zuordnung keinem bisher beobachteten.

Erschwerend kommt hinzu, dass im Massenspektrum des Rückstandes, nach Entfernen des Lösemittels aus der Reaktionslösung des ^{13}C -NMR-Spektrums (rechts oben in Abbildung 2.34), nur der zweikernige Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_{-4})]^-$ (**IX**, braune Signale) und der dreikernige Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_{-3})]^-$ (**VIII**) gefunden wurde. Die Frage nach dem Komplex, welcher die grünen Signale hervorruft, muß also offen bleiben. Eine Erklärung könnte sein, dass die in Lösung gefundenen Komplexe, wie schon bei vielen Massenspektren beobachtet, nicht unbedingt mit den im Massenspektrum identifizierten übereinstimmen müssen. Es kommt häufig zu spontanen Reassoziationen der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten, wenn dadurch stabilere Verbindungen entstehen, die dann leichter in die Gasphase gebracht werden können. Dies wurde allerdings nicht bei den dreikernigen Komplexen beobachtet, da sie, wenn sie in Lösung beobachtet wurden, auch eindeutig und unzersetzt im Massenspektrum nahezu als einzige Produktpeaks vorkamen. Also stellen dreikernige Komplexe anscheinend recht stabile Verbindungen dar, die gut im Massenspektrum zu identifizieren sind. Es wäre denkbar, dass ein neuartiger Komplex mit dem Xylitol-Liganden entstanden ist, welcher eine neue Anordnung der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch das spezielle Hydroxygruppenmuster erlaubt, der aber bisher noch nicht beobachtet wurde. Dieser könnte in Bezug auf ein Massenspektrum zu instabil sein, so dass er sich zu einem dreikernigen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-XyltH}_{-3})]^-$ -Komplex umlagert. Eine aufgrund des Hydroxygruppenmusters neuartige Verknüpfung der *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Einheiten wurde mit dem Liganden D-Arabitol gefunden, bei dem neben den dreikernigen Komplexen **VII-a** und **VII-b** nun auch ein sechskerniger Komplex möglich ist (Abschnitt 2.4.1). Letztlich kann allerdings nur eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen dieser Xylitol-Komplexe die genaue Struktur klären. Bislang konnten jedoch keine Kristalle isoliert werden.

Eine weitere Auffälligkeit besteht darin, dass bei den Versuchen, in denen $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ als Edukt gewählt wurde (untere Spektren in Abbildung 2.34), nur ein einzelnes Produkt entsteht, während es für die Ansätze mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (obere Spektren in Abbildung 2.34) jeweils zwei Produkte sind. Dies kann ein Effekt des Nebenprodukts NEt_4Br sein, welches im Verlauf der Reaktion aus dem Edukt $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ entsteht.

2.3.1.7 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (x-a)

Im Abschnitt 2.3.1.1 wurde der dreikernige Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^{2-}$ in **6** beschrieben. Wird das Koordinationsmuster des Liganden Glycerin genauer analysiert und dieser in Gedanken zu einem Sechsring ergänzt, so wird deutlich, dass der Ligand Methyl- β -D-ribopyranosid ebenso binden sollte wie Glycerin, und zwar in seiner ${}^1\text{C}_4$ -Konformation. Die Hydroxyfunktionen an seinem Ring müssen in der Reihenfolge *axial-equatorial-axial* stehen, um diese Koordination erreichen zu können. In dieser Konformation steht aber auch die Methoxyfunktion am Sechsring *axial*. Diese mit drei *axialen* Substituenten energetisch äußerst ungünstige Konformation des Liganden muß aber aufgebracht werden, um „passend“ für den zu bildenden dreikernigen Komplex zu sein. Dieser Komplex ist in Abbildung 2.35 dargestellt.

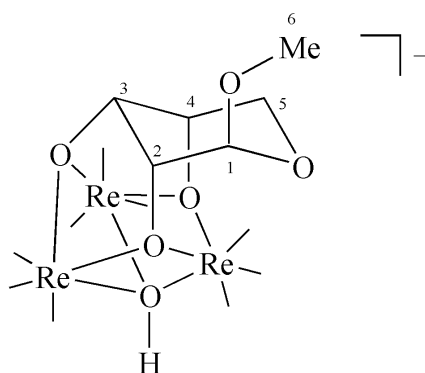


Abbildung 2.35: Strukturformel des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (x-a). Die Carbonylliganden an den Rhenium-Atomen wurden zur Übersichtlichkeit nur als Bindungsstriche dargestellt. Die Ziffern am Liganden geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoff-Atome des Liganden an.

Daher wurde untersucht, ob dieser Ligand als Zuckerderivat die Bedingungen zur Koordination erfüllt. Die Synthesebedingungen waren identisch mit denen von **6**. Der Ligand wurde zusammen mit der dreifachen Menge des Edukts $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ und der fünffachen Menge der Base DBU in Acetonitril bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nach sechs Stunden sind im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Signale von freiem, sondern nur noch Signale des koordinierten Methyl- β -D-ribopyranosids zu sehen (Abbildung 2.36).

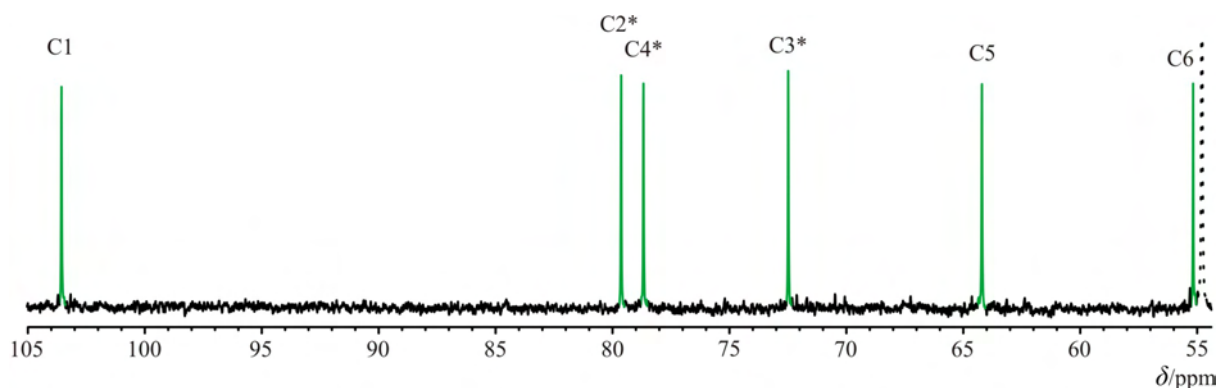


Abbildung 2.36: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}_{2,3,4}\text{H}_3)]^-$ (**x-a**) in Acetonitril. Die grünen Signale werden von koordiniertem Methyl- β -D-Ribp verursacht. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind. Das gepunktete Signal stammt von DBU.

Tabelle 2.10 gibt die Verschiebungen und CIS-Werte des Liganden in freiem und koordiniertem Zustand an. Die Koordination findet über die Hydroxyfunktionen an den Kohlenstoff-Atomen C2–C4 statt. Die relativen Verschiebungen ihrer Signale stellen somit den CIS dar. Es ist allerdings zu beachten, dass Methyl- β -D-ribopyranosid in Lösung die $^4\text{C}_1$ -Konformation besitzt, für die Koordination allerdings die $^1\text{C}_4$ -Konformation eingenommen werden muss. Die Verschiebungen des freien Methyl- β -D-ribopyranosids in Tabelle 2.10 beziehen sich daher auf die $^4\text{C}_1$ -Konformation.

Tabelle 2.10: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Methyl- β -D-ribopyranosids und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}_{2,3,4}\text{H}_3)]^-$ (**x-a**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Methyl- β -D-ribopyranosid mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C2–C4 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
frei	δ	102.9	72.1	70.4	67.1	64.3	55.7
	δ	103.6	79.6	72.5	78.7	64.2	55.2
x-a	$\Delta\delta$	0.7	7.5	2.1	11.6	-0.1	-0.5

Die Signale in Tabelle 2.10 wurden unter Berücksichtigung des beobachteten, geringen CIS-Wertes für C2 in **6** zugeordnet. Das bedeutet, dass die beiden äußeren C-Atome C2 und C4 einen höheren CIS-Wert aufweisen als das von ihnen eingeschlossene C-Atom C3. Die Tatsache, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal von freiem Liganden zu erkennen ist, spricht für die hohe Bildungstendenz des Komplexes, obwohl dazu drei Substituenten des Liganden in eine *axiale* Position gebracht werden müssen. Das Vorliegen des gewünschten Komplexes konnte zusätzlich mit einem Massenspektrum nachgewiesen werden. Es ist

bislang nicht gelungen, dieses Komplexanion zu kristallisieren. Ein analoger Komplex mit einem μ_3 -Methanolato-Liganden konnte allerdings isoliert werden (Abschnitt 2.3.2.2).

2.3.1.8 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_3)]^-$ (XI)

Die bisher charakterisierten Dreikernkomplexe wurden von 1,2,3-Triolen aufgebaut (Abschnitte 2.3.1.1 bis 2.3.1.7). Allerdings können die koordinierenden Alkoxidofunktionen auch über ein Kohlenstoff-Atom voneinander getrennt sein, so dass die Kohlenstoff-Atome dieser Alkoxidofunktionen nicht direkt aneinander gebunden sind. Dies ist im Molekül Pentaerythritol der Fall (vgl. Abbildung 2.37).

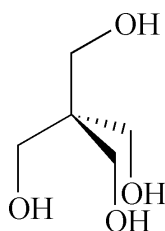


Abbildung 2.37: Pentaerythritol.

Pentaerythritol besitzt eine T_d -Symmetrie wodurch sämtliche möglichen Koordinationen mit drei Alkoxidofunktionen untereinander identisch sind. Das macht dieses Molekül besonders geeignet, die dreikernige Koordination bei ihm zu untersuchen. Wird es unter den Bedingungen der dreikernigen μ_3 -Hydroxido-Komplexe umgesetzt, also in einem stöchiometrischen Verhältnis Re/Pent/DBU 3:1:4 in Anwesenheit eines Tropfens Wasser, so sind im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_3)]^-$ (XI) zu erkennen (Abbildung 2.38). Tabelle 2.11 gibt die Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum an. Das Signal des Atoms C2 (vgl. Abbildung 2.45) liegt im Bereich der Signale des DBU und kann daher nicht mit angegeben werden.

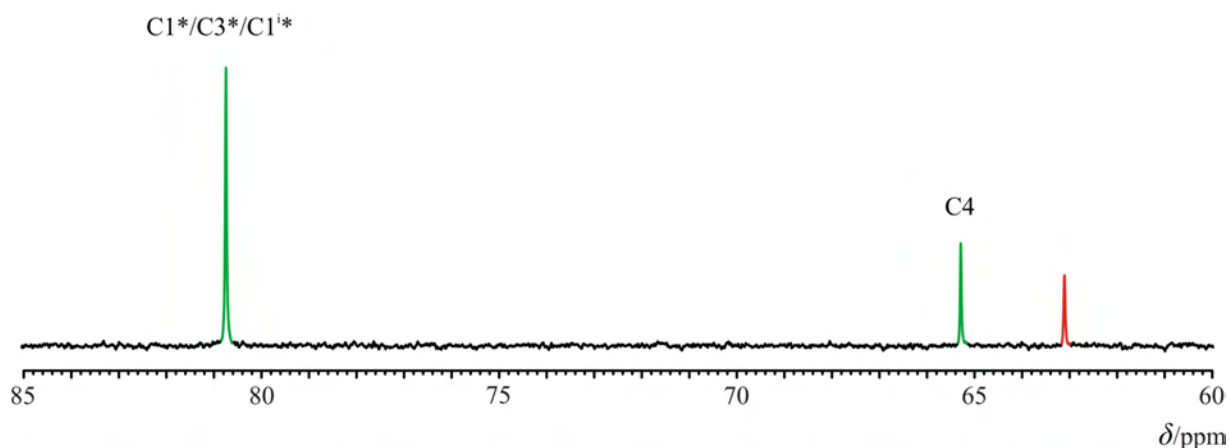


Abbildung 2.38: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]^-$ (**xI**). Grüne Signale: koordiniertes Pentaerythritol, rotes Signal: freies Pentaerythritol. Die Nummerierung der Signale bezieht sich auf Abbildung 2.45. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Tabelle 2.11: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Pentaerythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]^-$ (**xI**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordiniertem Pentaerythritol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1, C3, C1ⁱ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt. Die Nummerierung der C-Atome bezieht sich auf Abbildung 2.45.

		C1/C3/C1 ⁱ	C4
frei	δ	63.1	63.1
xI	δ	80.7	65.3
	$\Delta\delta$	17.6	2.2

Kristalle dieser Verbindung konnten zwar bisher nicht isoliert werden, jedoch konnte sie im Massenspektrum identifiziert werden.

2.3.2 Dreikernige Polyolatokomplexe mit μ_3 -Methoxido-Liganden

2.3.2.1 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (**7**)^[73]

Wird Glycerin wie in Abschnitt 2.3.1.1 mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ und der Base DBU im Verhältnis 1:3:4 in Anwesenheit eines Tropfens Methanol in Acetonitril umgesetzt, so wachsen innerhalb eines Tages bei 4 °C farblose Kristalle von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (**7**), welche ein ähnliches Komplexanion zu **6** enthalten. In diesem wird jetzt aber die μ_3 -Koordinationsstelle von deprotoniertem Methanol eingenommen. Die Strukturlösung

gelang in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm*. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

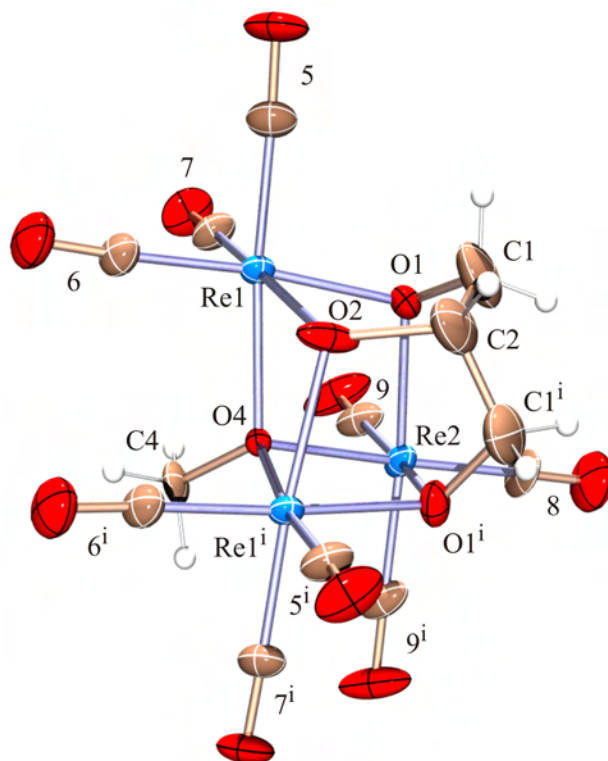


Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **7**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer *n* an den Carbonylliganden ist zu lesen als *C_n* und *O_n*. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-O1 2.131(7), Re1-O2 2.141(6), Re1-O4 2.198(5), Re2-O1 2.157(7), Re2-O1ⁱ 2.157(7), Re2-O4 2.178(8), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.905, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.151, mittlerer Re...Re-Abstand 3.386; Re1-O1-Re2 104.7(3), Re1-O2-Re1ⁱ 103.8(4), Re1-O4-Re1ⁱ 100.1(3), Re1-O4-Re2 101.8(2), Re2-O4-Re1ⁱ 101.8(2). Torsionswinkel (°) O1-C1-C2-O2 32(2). Faltungsparameter:^[74,75] Re1-O1-C1-C2-O2 *Q* = 0.497(11) Å, φ = 210.4(16)°; O2-C2-C1ⁱ-O1ⁱ-Re1ⁱ *Q* = 0.497(13) Å, φ = 293.6(14)°; Re2-O1-C1-C2-C1ⁱ-O1ⁱ *Q* = 0.689(16) Å, θ = 21.45(11)°, φ = 180(3)°, Re1-O1-Re2-O1ⁱ-Re1ⁱ-O2 *Q* = 1.427(6) Å, θ = 3.2(3)°, φ = 300(4)°. Symmetrieschlüssel: ⁱ*x*, *y*, ½ - *z*.

Abbildung 2.39 zeigt das Komplexanion in Kristallen von **7**. Tabelle 2.12 gibt die Verschiebungen der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung und die relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien Glycerin an. Auch sind hier im ¹³C-NMR-Spektrum wie bei **6** die CIS-Werte für die endständigen Kohlenstoff-Atome C1 und C3 mit 18.7 ppm deutlich höher als für C2 mit 2.8 ppm. Der CIS des μ₃-OMe⁻ ist mit 30.3 ppm wie erwartet höher als für die anderen Kohlenstoff-Atome. Methylat besitzt in einer μ₂-Koordinationsstelle – also koordiniert an zwei positiv geladene Rheniumzentren – einen CIS von 16.4 ppm. Die dritte *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit sorgt nochmals für einen erheblichen zusätzlichen Beitrag von 13.9 ppm zur relativen Verschiebung.

Tabelle 2.12: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Glycerins und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ aus **7** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Glycerin mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 und des $\mu_3\text{-OMe}^-$ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies Methanol in Acetonitril: 50.1 ppm).

		C1/3	C2	$\mu_3\text{-OMe}^-$
frei	δ	64.0	73.7	
7	δ	82.7	76.5	80.4
	$\Delta\delta$	18.7	2.8	30.3

Die durch die Koordination gebildeten Chelatfünfringe Re1-O1-C1-C2-O2 und $\text{O2-C2-C1}^i\text{-O1}^i\text{-Re1}^i$ befinden sich in ihren *envelope*-Konformationen ${}^{O1}E$ bzw. ${}^{O1^i}E$ und die Chelatsechsringe $\text{Re2-O1-C1-C2-C1}^i\text{-O1}^i$ und $\text{Re1-O1-Re2-O1}^i\text{-Re1}^i\text{-O2}$ in ihren *chair*-Konformationen ${}^{\text{Re2}}C_{C2}$ und ${}^{\text{Re1}}C_{O1^i}$. Alle Ringe besitzen somit eine energetisch günstige Konformation, wie dies schon in **6** der Fall war.

2.3.2.2 Die Kristallstruktur von $(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]^-$ (**8**)^[73]

Der dreikernige Komplex mit Methyl- β -D-Ribopyranosid als Liganden kann in analoger Weise erhalten werden wie das Komplexanion $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ in **7**. Methyl- β -D-ribopyranosid wird dazu in Acetonitril mit der dreifachen Menge $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ und der vierfachen Menge der Base DBU bei 85 °C umgesetzt. Zu der Reaktionsmischung wird ein Tropfen Methanol zugefügt. Aus der mit Wasser versetzten Reaktionslösung können nach einer Stunde farblose Kristalle von $(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]^-$ (**8**) isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei Einheiten in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 2.40 zeigt das Komplexanion aus **8**. Diese Struktur kann als Analogon zu dem in Abschnitt 2.3.1.7 beschriebenen Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_{-3})]^-$ (**x-a**) angesehen werden, der nicht in Kristallform isoliert werden konnte. In **8** wird die μ_3 -Koordinationsstelle nun von einem Methanolato-Liganden eingenommen.

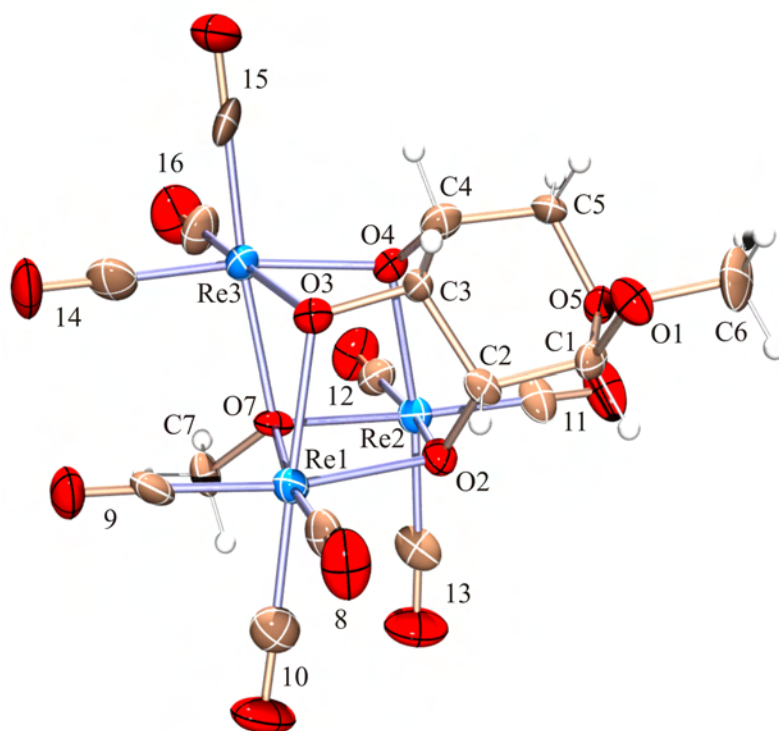


Abbildung 2.40: ORTEP-Darstellung eines der beiden dreikernigen Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit in Kristallen von **8**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel (°) vom Komplex 1 [Komplex 2]: Re1-O2 2.171(7) [2.168(7)], Re1-O3 2.158(7) [2.169(7)], Re1-O7 2.187(7) [2.178(7)], Re2-O2 2.200(7) [2.208(7)], Re2-O4 2.158(7) [2.160(7)], Re2-O7 2.169(7) [2.178(7)], Re3-O3 2.160(7) [2.157(7)], Re3-O4 2.133(7) [2.128(7)], Re3-O7 2.193(6) [2.197(7)], mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.899 [1.903], mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.152 [1.159], mittlerer Re...Re-Abstand 3.395 [3.398]; Re1-O2-Re2 103.8(3) [103.5(3)], Re1-O7-Re2 104.3(3) [103.6(3)], Re1-O3-Re3 101.9(3) [101.9(3)], Re1-O7-Re3 100.0(3) [99.9(3)], Re2-O4-Re3 104.5(3) [104.7(3)], Re2-O7-Re3 102.2(3) [101.8(3)]. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung: N1-H...O2: N1-H 0.88, H...O2 2.25, N1...O2 3.115(13) Å, N1-H...O2 169.6°. Torsionswinkel (°): O2-C2-C3-O3 42.4(11) [41.7(11)], O3-C3-C4-O4 -38.7(10) [-40.1(10)]. Faltungsparameter:^[74,75] Re1-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.614(8)$ Å, $\varphi = 214.0(9)^\circ$ [$Q = 0.591(8)$ Å, $\varphi = 213.7(9)^\circ$]; Re3-O3-C3-C4-O4 $Q = 0.571(8)$ Å, $\varphi = 146.7(9)^\circ$ [$Q = 0.573(8)$ Å, $\varphi = 145.8(9)^\circ$]; Re2-O2-C2-C3-C4-O4 $Q = 0.623(10)$ Å, $\theta = 24.4(8)^\circ$, $\varphi = 185(2)^\circ$ [$Q = 0.616(10)$ Å, $\theta = 24.4(8)^\circ$, $\varphi = 185(2)^\circ$]; Re1-O2-Re2-O4-Re3-O3 $Q = 1.469(6)$ Å, $\theta = 5.0(2)^\circ$, $\varphi = 301(3)^\circ$ [$Q = 1.469(5)$ Å, $\theta = 4.7(2)^\circ$, $\varphi = 302(2)^\circ$]; O5-C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.519(10)$ Å, $\theta = 174.3(11)^\circ$, $\varphi = 211(12)^\circ$ [$Q = 0.529(11)$ Å, $\theta = 176.1(12)^\circ$, $\varphi = 228(14)^\circ$].

Der Ligand bindet in seiner 1C_4 -Konformation mit drei Substituenten in *axialer* und nur dem Sauerstoff-Atom O3 in der äquatorialen Position. Um die Koordination zu ermöglichen, wird diese energetisch ungünstige Konformation des Pyranose-Rings eingenommen, dies aber äußerst bereitwillig, da im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kein frei in Lösung vorliegender Ligand mehr gefunden wird (vgl. Abbildung 2.41).

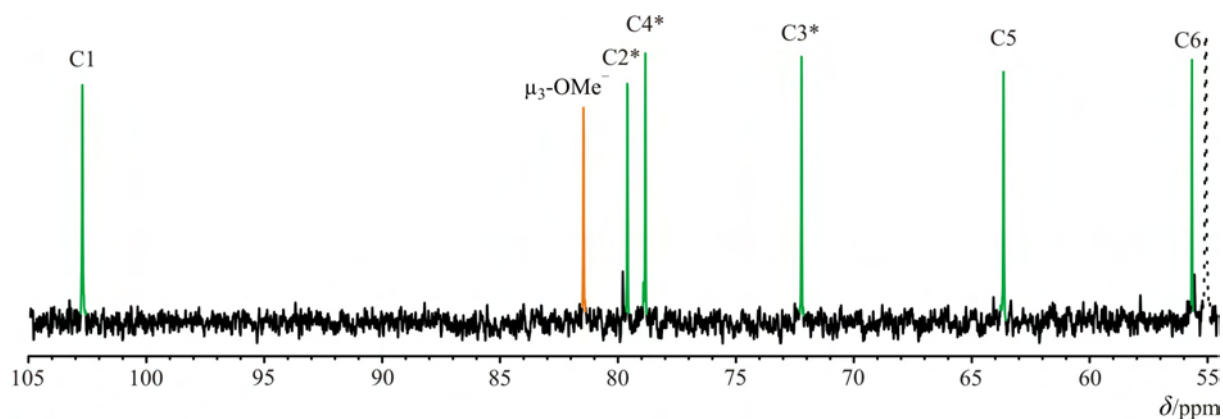


Abbildung 2.41: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **8** in Acetonitril. Grün: Signale von koordiniertem Me- β -D-Ribp, orange: Signal von $\mu_3\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind. Das gepunktete Signal stammt von DBU.

Die durch die Koordination entstehenden Fünfringe Re1-O2-C2-C3-O3 und Re3-O3-C3-C4-O4 befinden sich gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* in einer ${}^{\text{O}2}\text{E}$ - und ${}^{\text{O}4}\text{E}$ -Konformation. Entsprechend befindet sich der Sechsring Re2-O2-C2-C3-C4-O4 in einer $\text{Re}^2\text{C}_{\text{C}3}$ -Konformation. Der nur durch die Rhenium-Atome und Alkoxido-Sauerstoff-Atome gebildete Sechsring Re1-O2-Re2-O4-Re3-O3 befindet sich in einer $\text{Re}^1\text{C}_{\text{O}4}$ -Konformation. Somit nehmen alle Ringe eine energetisch günstige *envelope*- oder *chair*-Konformationen ein.

Die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale und ihre relativen Verschiebungen im Vergleich zu freiem Liganden sind in Tabelle 2.13 angegeben. Hierbei ist wie bei dem in Abschnitt 2.3.1.7 behandelten Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^-$ (**x-a**) zu beachten, dass als Referenzsignale des freien Methyl- β -D-ribopyranosids nur Werte der ${}^4\text{C}_1$ -, nicht aber der ${}^1\text{C}_4$ -Konformation vorliegen.

Tabelle 2.13: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Methyl- β -D-ribopyranosids und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^-$ aus **8** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Methyl- β -D-ribopyranosid mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C2–C4 und des $\mu_3\text{-OMe}^-$ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies Methanol in Acetonitril: 50.1 ppm).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	$\mu_3\text{-OMe}^-$
frei	δ	102.9	72.1	70.4	67.1	64.3	55.7	
	δ	102.5	79.3	72.0	78.6	63.4	55.3	81.2
8	$\Delta\delta$	-0.4	7.2	1.6	11.5	-0.9	-0.4	31.1

Wie schon bei allen dreikernigen Komplexen, so ist auch hier der CIS der beiden äußeren, die koordinierenden Alkoxidofunktionen tragenden C-Atome C2 und C4 deutlich größer als der des von ihnen eingeschlossenen Atoms C3. Sowohl die Verschiebungen des Liganden als

auch die relativen Verschiebungen im Vergleich zu freiem Liganden sind vergleichbar mit denen des Komplexanions **x-a**. Der Austausch des $\mu_3\text{-OH}^-$ gegen einen $\mu_3\text{-OMe}^-$ -Liganden hat also keinen signifikanten Einfluss auf die Signallage des Anions. Auch scheint der Methoxido-Ligand nicht gegenüber einem Oxidoliganden bevorzugt zu sein, da in beiden Fällen quantitativ der dreikernige Komplex entsteht. Allerdings scheint die zusätzliche Methylgruppe an der μ_3 -Koordinationsstelle eine Kristallisation dieses Komplexes erheblich zu erleichtern. **8** ist mindestens während der Zeit der Kristallisation hydrolysestabil, da es unter Zugabe von Wasser auskristallisiert.

2.3.2.3 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ (**IV-b**)

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.2 gezeigt wurde, kann der Ligand L-Threitol ebenfalls einen Dreikernkomplex bilden. Dies gelingt auch mit einem Methanolato- anstatt eines Hydroxido-Liganden in der μ_3 -Koordinationsstelle. Die Reaktionsbedingungen hierfür sind nahezu identisch. L-Threitol wird mit der dreifachen Menge $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und der vierfachen Menge DBU in Acetonitril unter Zusatz eines Tropfens Methanol umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden bei 85 °C sind im ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Signale zu erkennen (Abbildung 2.42). Es hat eine vollständige Umsetzung stattgefunden, da keine Signale vom freien L-Threitol mehr zu sehen sind.

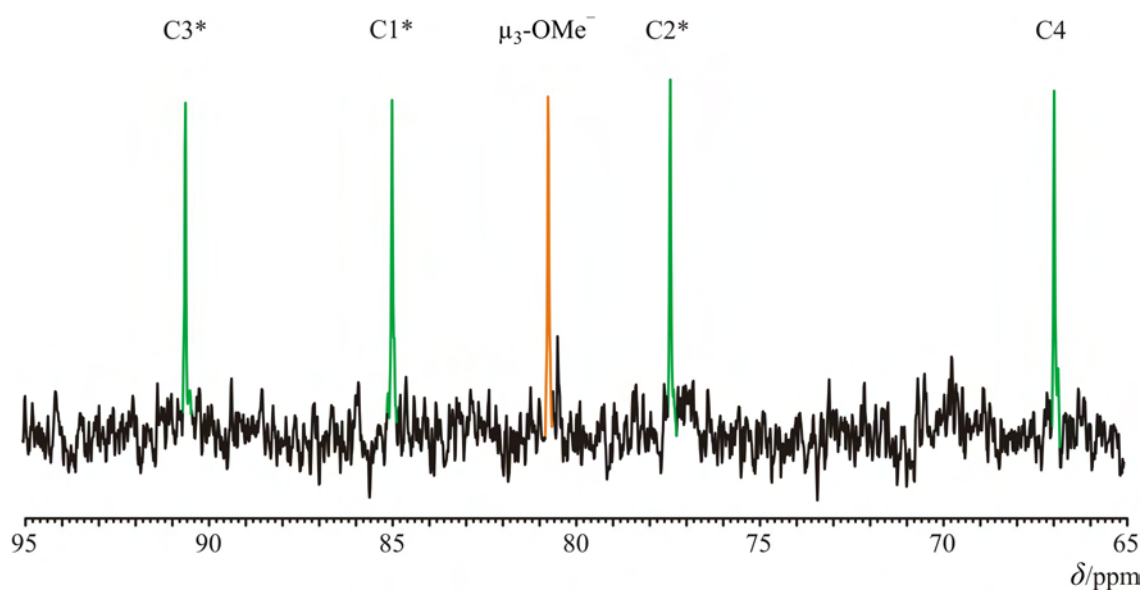


Abbildung 2.42: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH}_3)]^-$ (**IV-b**) in Acetonitril. Grün: Signale von koordiniertem L-Thre, orange: Signal von $\mu_3\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Die Signale wurden mit Hilfe eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zugeordnet. Die Verschiebungen und relativen Verschiebungen im Vergleich zum unkoordinierten L-Threitol sind in Tabelle 2.14 angegeben.

Tabelle 2.14: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien L-Threitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH-}_3)]^-$ (**iv-b**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten L-Threitol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 und des $\mu_3\text{-OMe}^-$ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies Methanol in Acetonitril: 50.1 ppm).

		C1	C2	C3	C4	$\mu_3\text{-OMe}^-$
frei	δ	64.3	72.9	72.9	64.3	
iv-b	δ	85.0	77.4	90.6	67.0	80.8
	$\Delta\delta$	20.7	4.5	17.7	2.7	30.7

Sowohl die Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale des Komplexanions als auch die relativen Verschiebungen stimmen recht genau mit den beobachteten Werten des Komplexanions **iv-a** überein. Der Austausch eines $\mu_3\text{-OH}^-$ gegen einen $\mu_3\text{-OMe}^-$ -Liganden hat also weder auf die Bildung des Komplexes noch auf die Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum einen signifikanten Einfluss. Bislang konnten von diesem Komplex keine Kristalle erhalten werden, allerdings gelang auch hier der Nachweis des Komplexes mit Hilfe eines Massenspektrums.

2.3.2.4 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH-}_3)]^-$ (**v-b**)

Dass das Tetrol Erythritol mit drei seiner Alkoholatofunktionen einen dreikernigen Komplex ausbilden kann, wurde bereits in Abschnitt 2.3.1.3 anhand des Komplexanions **v-a** gezeigt. Dieser dreikernige Komplex kann ebenfalls mit einem $\mu_3\text{-OMe}^-$ -Liganden anstatt eines $\mu_3\text{-OH}^-$ -Liganden ausgebildet werden. Dazu wird Erythritol erneut mit der dreifachen Menge $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und der vierfachen Menge DBU bei 85 °C umgesetzt, wobei nun allerdings ein Tropfen Methanol zugegeben werden muß. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.43 gezeigt. Es sind keine Signale von freiem Erythritol mehr zu erkennen. Die Verschiebungen der Signale sind in Tabelle 2.15 angegeben. Die ^{13}C -NMR-Signale wurden mit Hilfe eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zugeordnet.

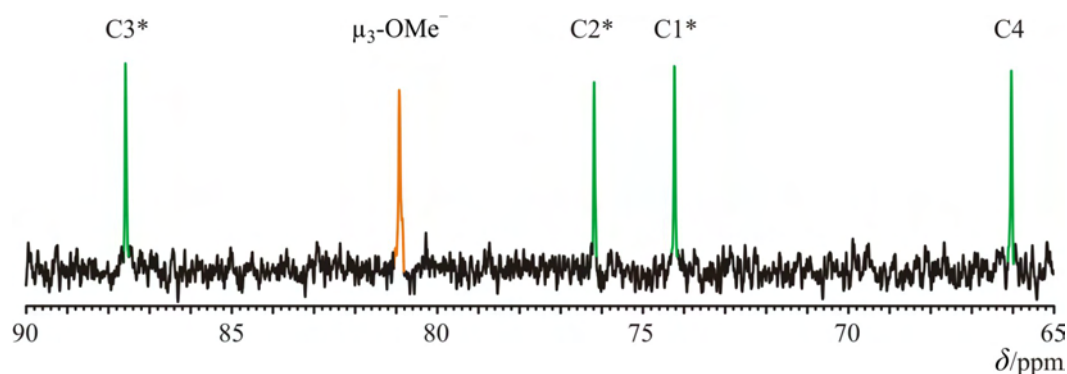


Abbildung 2.43: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (**v-b**) in Acetonitril. Grün: Signale von koordiniertem Erythritol, orange: Signal von $\mu_3\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Tabelle 2.15: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Erythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (**v-b**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Erythritol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 und des $\mu_3\text{-OMe}^-$ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies Methanol in Acetonitril: 50.1 ppm).

		C1	C2	C3	C4	$\mu_3\text{-OMe}^-$
frei	δ	64.4	73.5	73.5	64.4	
v-b	δ	74.2	76.2	87.6	66.0	80.9
	$\Delta\delta$	9.8	2.7	14.1	1.6	30.8

Die Verschiebungen passen recht gut zu dem bereits in Abschnitt 2.3.1.3 beschriebenen Dreikernkomplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (**v-a**). Allerdings konnten auch von dieser Verbindung keine Kristalle isoliert werden. Sie wurde aber im Massenspektrum nachgewiesen.

2.3.2.5 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (**VI-b**)

Wie in Abschnitt 2.3.1.4 bereits gezeigt wurde, kann Ribitol ebenfalls die Ausbildung eines dreikernigen Komplexes unterstützen. Auch in diesem Fall kann die μ_3 -Koordinationsstelle von einem Methanolato-Liganden eingenommen werden. Hierzu wird Ribitol mit der dreifachen Menge $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ oder $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und der vierfachen Menge DBU in Acetonitril mit einem Tropfen Methanol umgesetzt. Prinzipiell wären hier wieder zwei Koordinationsmöglichkeiten denkbar: über die C-Atome C1–C3 und über die C-Atome C2–C4 (vgl. Abbildung 2.30). Es werden aber nur Hinweise auf ersteren Fall

gefunden, da nach der Umsetzung im ^{13}C -NMR-Spektrum nur fünf Signale von koordiniertem Ribitol gefunden werden können (Abbildung 2.44).

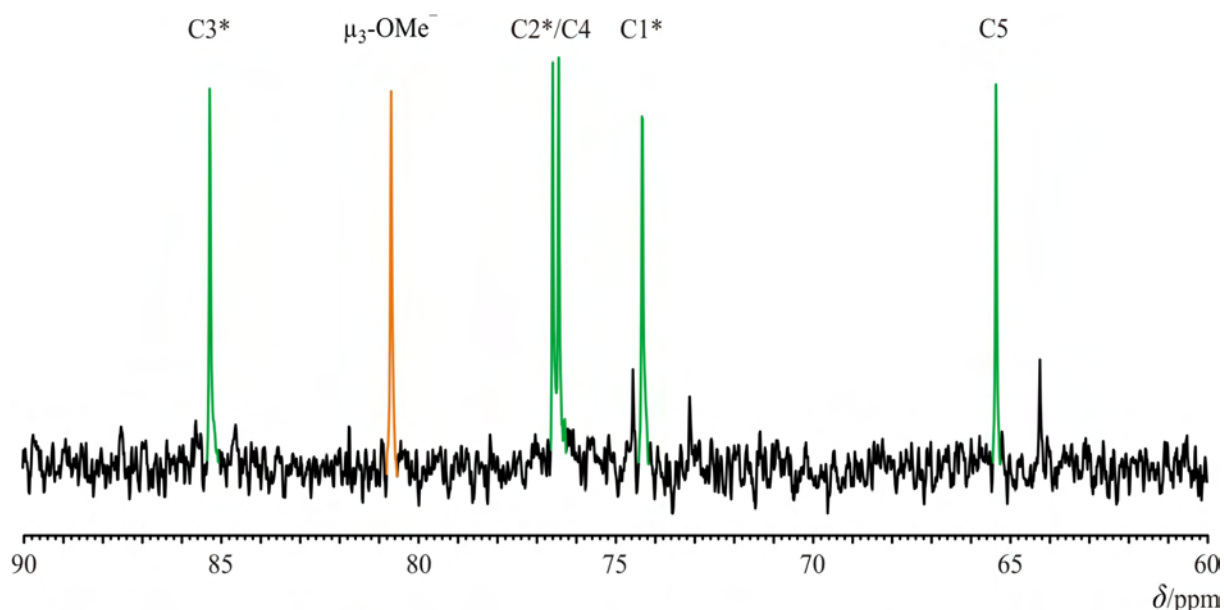


Abbildung 2.44: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (**VI-b**) in Acetonitril. Grün: Signale von koordiniertem Ribitol, orange: Signal von $\mu_3\text{-OMe}^-$. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Tabelle 2.16 gibt die Verschiebungen der Kohlenstoffsignale des freien Ribitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (**VI-b**) an. Die Verschiebungen des unkoordinierten Ribitols beziehen sich – vgl. Abschnitt 2.3.1.4 – auf eine Lösung aus Ribitol in Acetonitril, die genau so viel DBU enthält, wie die verwendete Reaktionslösung, da Ribitol selbst unlöslich in Acetonitril ist. Die Signale der Kohlenstoff-Atome wurden mit Hilfe eines ^{13}C -DEPT-Spektrums zugeordnet. Die Signale von C2 und C4 liegen zu nahe beieinander, um sie den entsprechenden Atomen zuzuordnen zu können. Auch ein 2D-NMR-Spektrum erbrachte keine Aufklärung, da die Signale der Wasserstoff-Atome aufeinander liegen. Die Verschiebungen aller Signale sind ähnlich denen des entsprechenden Hydroxido-Komplexes **VI-a**. Es ist auch hier wieder zu beobachten, dass das Signal des C-Atoms C2, einen sehr viel kleineren CIS erfährt als die Signale seiner beiden Nachbarn C1 und C3. Er ist nahezu identisch mit dem des Atoms C4, welches mit seiner Hydroxyfunktion nicht an der Koordination teilnimmt.

Tabelle 2.16: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Ribitols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (**vi-b**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Ribitol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1–C3 und des $\mu_3\text{-OMe}^-$ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies Methanol in Acetonitril: 50.1 ppm).

		C1	C2/4	C3	C5	$\mu_3\text{-OMe}^-$
frei	δ	64.9	74.5	74.7	64.9	
vi-b	δ	74.4	76.6/76.5	85.3	65.4	80.7
	$\Delta\delta$	9.5	ca. 2.0	10.6	0.5	30.6

Bisher konnte dieses Komplexanion nicht kristallisiert werden, aber ein Massenspektrum zeigte den erwarteten Molekülpeak bei $m/z = 991.1$.

2.3.2.6 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]$ (**9**)

Farblose Kristalle von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]$ (**9**) können erhalten werden, wenn Pentaerythritol mit der dreifachen Menge $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ und der fünffachen Menge DBU umgesetzt wird. Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe Cm gelöst. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei der Strukturlösung trat das Problem auf, dass **9** als Zwilling kristallisiert, zusätzlich besitzt das Kation NEt_4^+ noch eine starke Fehlordnung. Durch eine TWIN-Anweisung konnte die Struktur zwar dennoch gelöst, aber das Gegenion nicht befriedigend verfeinert werden, zumal auch teilweise die Methyl- und Methylen-Kohlenstoff-Atome der Ethylgruppen dieses Kations nach einem Verfeinerungszyklus wieder auseinanderdrifteten. Daher wurde sowohl auf die anisotrope Verfeinerung als auch auf das Hinzufügen der Wasserstoff-Atome für dieses Kation verzichtet. Nichtsdestotrotz konnte die Struktur des Komplexanions in **9**, wie in Abbildung 2.45 dargestellt, befriedigend gelöst werden.

Durch die Koordination des Pentaerythritols in diesem Dreikernkomplex entstehen nur Chelatsechsringe und keine Chelatfünfringe wie in **6**, **7** oder **8**. Sie besitzen gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* alle eine *chair*-Konformation. Das ^{13}C -NMR Spektrum ist in Abbildung 2.46 gezeigt.

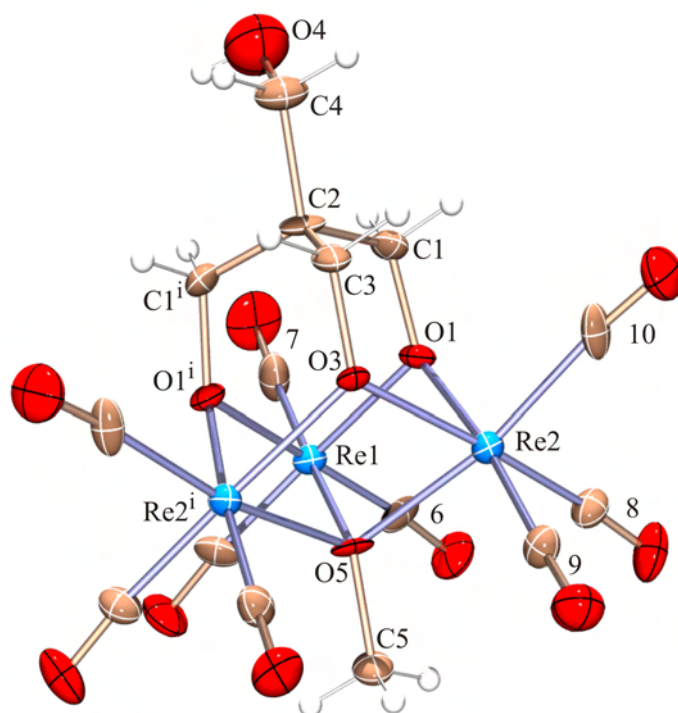


Abbildung 2.45: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **9**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-O1 2.123(15), Re1-O1ⁱ 2.123(15), Re1-O5 2.150(19), Re2-O1 2.137(16), Re2-O3 2.141(10), Re2-O5 2.215(14), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.903, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.156, mittlerer Re...Re-Abstand 3.406; Re1-O1-Re2 106.4(6), Re1-O5-Re2 102.7(6), Re1-O5-Re2ⁱ 102.7(6), Re2-O3-Re2ⁱ 105.0(7), Re2-O5-Re2ⁱ 100.2(8). Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung: O4-H...O9ⁱⁱ: O4-H 0.84, H...O9ⁱⁱ 2.11, O4...O9ⁱⁱ 2.89(3) Å, O4-H...O9ⁱⁱ 154.3°. Faltungsparameter:^[74,75] Re1-O1-C1-C2-C1ⁱ-O1ⁱ $Q = 0.641(15)$ Å, $\theta = 4.1(12)^\circ$, $\varphi = 0(19)^\circ$; Re2-O1-C1-C2-C3-O3 $Q = 0.639(15)$ Å, $\theta = 174.7(12)^\circ$, $\varphi = 176(15)^\circ$; O3-C3-C2-C1ⁱ-O1ⁱ-Re2ⁱ $Q = 0.639(15)$ Å, $\theta = 5.4(13)^\circ$, $\varphi = 304(14)^\circ$; Re1-O1-Re2-O3-Re2ⁱ-O1ⁱ $Q = 1.358(12)$ Å, $\theta = 180.0(5)^\circ$, $\varphi = 360(23)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, 1 - y, z$; ⁱⁱ $x, 1 - y, 1 + z$.

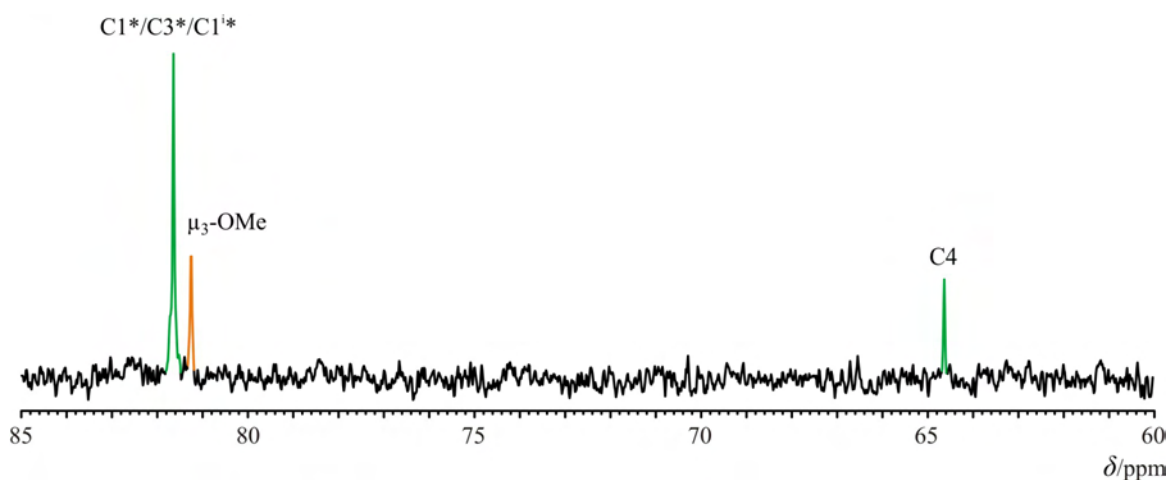


Abbildung 2.46: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **9** in Acetonitril. Grün: Signale von koordiniertem Pentaerythritol, orange: Signal von $\mu_3\text{-OMe}$. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale bezieht sich auf Abbildung 2.45. Der Stern kennzeichnet C-Atome, die an den an der Koordination beteiligten Sauerstoff-Atomen gebunden sind.

Es sind nur die Signale des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH-}_3)]^-$ aus **9** zu sehen, was auch mit diesem Polyol die hohe Komplexbildungstendenz erkennen lässt. Allerdings wurden hier fünf Äquivalente DBU bezogen auf Pentaerythritol zugegeben, was ein besseres ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt. Setzt man nur vier Äquivalente zu, ist der Komplex zwar auch als Hauptprodukt vorhanden, jedoch sind noch Signale von nicht vollständig umgesetztem Edukt zu erkennen.

Tabelle 2.17: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Pentaerythritols und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH-}_3)]^-$ aus **9** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Pentaerythritol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C1, C3, C1ⁱ und des $\mu_3\text{-OMe}^-$ stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies Methanol in Acetonitril: 50.1 ppm). Die Nummerierung der C-Atome bezieht sich auf Abbildung 2.45.

		C1/C3/C1 ⁱ	C4	$\mu_3\text{-OMe}^-$
frei	δ	63.1	63.1	
9	δ	81.6	64.6	81.2
	$\Delta\delta$	18.5	1.5	31.1

Die Signale des freien Pentaerythritols wurden bestimmt, indem es mit DBU in Acetonitril gelöst wurde, da Pentaerythritol schwerlöslich in Acetonitril ist. Allerdings konnte das Signal für C2 nicht einwandfrei bestimmt werden, da im gleichen Bereich auch DBU ein Signal ergibt. Auch das Signal für C2 des koordinierten Pentaerythritols konnte nicht identifiziert werden.

Es ist also gelungen, einen dreikernigen Komplex mit einem anderen Polyol als einem 1,2,3-Triol zu kristallisieren. Die zur Koordination benötigten Alkoholfunktionen können demnach über ein gemeinsames Kohlenstoff-Atom verbunden sein, ohne dass es der Koordinationsneigung abträglich ist. Es entsteht nur eine einzige Spezies, wobei der Umsatz quantitativ verläuft, da kein freies Pentaerythritol mehr in Lösung vorliegt. Auch **9** ist wie **6** und **8** während der Kristallisation hydrolysestabil.

2.3.3 Dreikernige Polyolatokomplexe mit μ_3 -Methanthiolato-Liganden

2.3.3.1 Einleitung

In Bezug auf einen Einsatz verschiedener Liganden, die eine spätere Verwendung in der Nuklearmedizin erlauben, wurde das einfachste Thiol – Methanthiol – als repräsentativer Vertreter der Mercaptane ausgewählt. Es sollte untersucht werden, ob das Thiol eine Ausbildung des dreikernigen Koordinationsmusters unterstützt, da später dann eventuell auf die Aminosäure Cystein zurückgegriffen werden könnte, die in Peptiden und Enzymen vorkommt. Über sie könnte damit eine Anbindung der Komplexe zum Beispiel an Antikörper möglich sein.

2.3.3.2 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$ (XII)

Die μ_3 -Koordinationsstelle in dreikernigen Komplexen kann auch von einem Methanthiolato-Liganden eingenommen werden (Verbindung A (XII) in Abbildung 2.47). Zu diesem Zweck wird anstatt eines Tropfens Wasser oder Methanol ein Tropfen einer ca. 4 M Stammlösung aus Methanthiol in Acetonitril zur Reaktionsmischung gegeben. Ansonsten sind die Reaktionsbedingungen ähnlich zu denen der anderen Dreikernkomplexe mit Glycerin. Der Ligand Glycerin wird mit der dreifachen Menge des Rhenium(I)-Edukts und der vierfachen Menge DBU umgesetzt. Nach der Reaktion kann im ^{13}C -NMR-Spektrum eindeutig das dreikernige Koordinationsmuster des Glycerins identifiziert werden. Die Verschiebungen sind in Tabelle 2.18 angegeben. Wie schon für die Komplexanionen in **6** und **7** sind die Kohlenstoff-Atome C1 und C3 sehr weit ins Tieffeld verschoben, wohingegen das Signal für C2 nur eine relativ geringe Tieffeldverschiebung erfährt. Die Verschiebungen für C1 und C3 kommen in XII allerdings um etwa 1 ppm weiter im Hochfeld als bei den Komplexen in **6** und **7**.

Tabelle 2.18: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des freien Glycerins und des Komplexanions $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$ (XII) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Glycerin mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1/3	C2
frei	δ	64.2	73.7
	δ	81.6	76.0
XII	$\Delta\delta$	17.4	2.3

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind keinerlei Signale von freiem Glycerin mehr zu sehen, weswegen von einer vollständigen Koordination ausgegangen werden kann. Allerdings ist auch kein Signal von $\mu_3\text{-SMe}^-$ zu erkennen. Aufgrund der vollständigen Koordination des Glycerins ist es sehr unwahrscheinlich, dass die μ_3 -Koordinationsstelle komplett von eventuell in die Reaktionslösung eingeschlepptem Wasser eingenommen wird, da unter Schutzgas mit trockenem Acetonitril gearbeitet wurde. Unter gleichen Bedingungen wurde sonst auch im Fall der kristallin erhaltenen Verbindungen niemals beobachtet, dass Wasser in die Reaktionsmischung gelangte. Ein Massenspektrum des nach Entfernen des Lösemittels erhaltenen Feststoffs der Reaktionslösung zeigt in geringem Maße den gewünschten Komplex bei $m/z = 946.3$. Allerdings wird der höchste Peak des Massenspektrums vom dreikernigen $\mu_3\text{-OH}^-$ -Glycerinkomplex verursacht (Verbindung **B** in Abbildung 2.47). Das dazu benötigte Wasser stammt vermutlich aus der Luft beim Messen des Massenspektrums. Dass beim Aufnehmen der Massenspektren sich neue Verbindungen bilden, die sich während der Reaktion nicht gebildet haben können, wurde auch bei anderen Substanzen beobachtet (vgl. Abschnitt 3.2). Des Weiteren konnten im Massenspektrum die Komplexe $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^1\text{O-GlycH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]^-$ (**17**) identifiziert werden (vgl. Abbildung 2.47 **C** und **D**). Für beide können jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Hinweise gefunden werden.

Es ist daher wahrscheinlich, dass der gewünschte Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (**XII**) (**A** in Abbildung 2.47) zwar quantitativ entstanden ist, es während der Messung des Massenspektrums aber zu Umlagerungen kam, in denen sich der Dreikernkomplex zu den Verbindungen **B**, **C** und **D** (**17**) zersetzt hat. Bisher ist es noch nicht gelungen, **XII** zu kristallisieren.

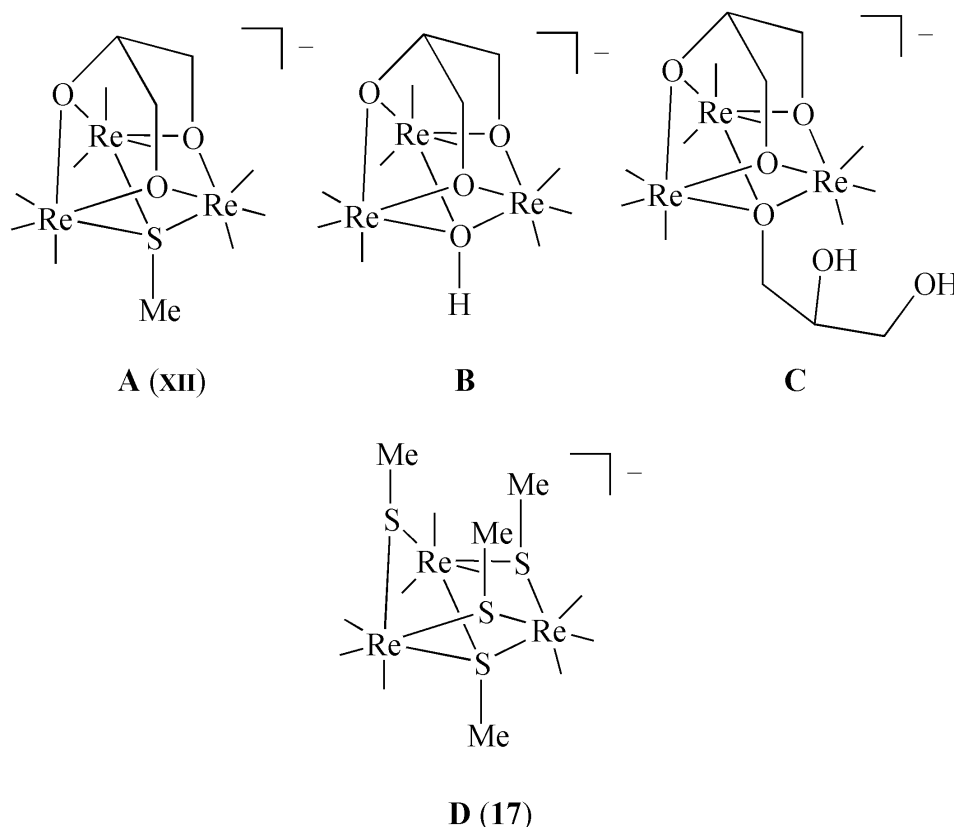


Abbildung 2.47: Strukturformeln der im Massenspektrum von **xii** identifizierten Verbindungen. Die Carbonylliganden wurden zur Übersichtlichkeit nur schematisch durch Bindungsstriche angedeutet. Die Koordination des Glycerins über das O-Atom an C1 in der μ_3 -Stelle in Verbindung **C** ist nur eine Möglichkeit. Ebenso wäre eine Koordination über das O-Atom an C2 denkbar. Zwischen diesen Isomeren Verbindungen kann aber im Massenspektrum nicht unterschieden werden.

2.3.3.3 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)]^-$ (**x-b**)

Auch der dreikernige Komplex mit Methyl- β -D-ribose kann mit einem $\mu_3\text{-SMe}^-$ -Liganden synthetisiert werden. Die Reaktionsbedingungen sind identisch mit denen des Komplexanions **xii** (Abschnitt 2.3.3.2). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind auch hier nur Signale des koordinierten Methyl- β -D-ribose zu sehen, aber kein Signal von $\mu_3\text{-SMe}^-$. Allerdings kann aus den gleichen Überlegungen heraus, die schon im Abschnitt 2.3.3.2 angestellt wurden, davon ausgegangen werden, dass ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)]^-$ (**x-b**) stattgefunden hat. Dieser Komplex kann, allerdings nur als recht kleiner Peak, ebenfalls im Massenspektrum des zurückbleibenden Feststoffs nach Entfernen des Lösemittels der Reaktionslösung identifiziert werden. Der größte Peak stammt, wie schon bei der Synthese von (**xii**), vom Dreikernkomplex mit einem $\mu_3\text{-OH}^-$ -Liganden, von dem angenommen werden kann, dass er sich erst beim Messen des Massenspektrums bildet. In Abbildung 2.48 sind beispielhaft drei Komplexe gezeigt, die im Massenspektrum identifiziert werden konnten.

Verbindung **C** zeigt einen zweikernigen Komplex mit Methyl-β-D-ribopyranosid und Matrixmolekülen als verbrückende Liganden. Das beweist die doch erhebliche Zersetzlichkeit des Produktkomplexes im Massenspektrum, da sich **C** nicht während der Reaktion bilden konnte. Die Verschiebungen von **x-b** im ¹³C-NMR-Spektrum sind in Tabelle 2.19 angegeben.

Tabelle 2.19: Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale in δ/ppm des freien Methyl-β-D-ribopyranosids und des Komplexanions [Re₃(CO)₉(μ₃-SMe)(μ₃-Me-β-D-Ribp2,3,4H₋₃)]⁻ (**x-b**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen (Δδ) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Methyl-β-D-ribopyranosid mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C2–C4 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
frei	δ	102.9	72.1	70.4	67.1	64.3	55.7
x-b	δ	103.0	79.5	72.3	78.7	63.8	55.5
	Δδ	0.1	7.4	1.9	11.6	-0.5	-0.2

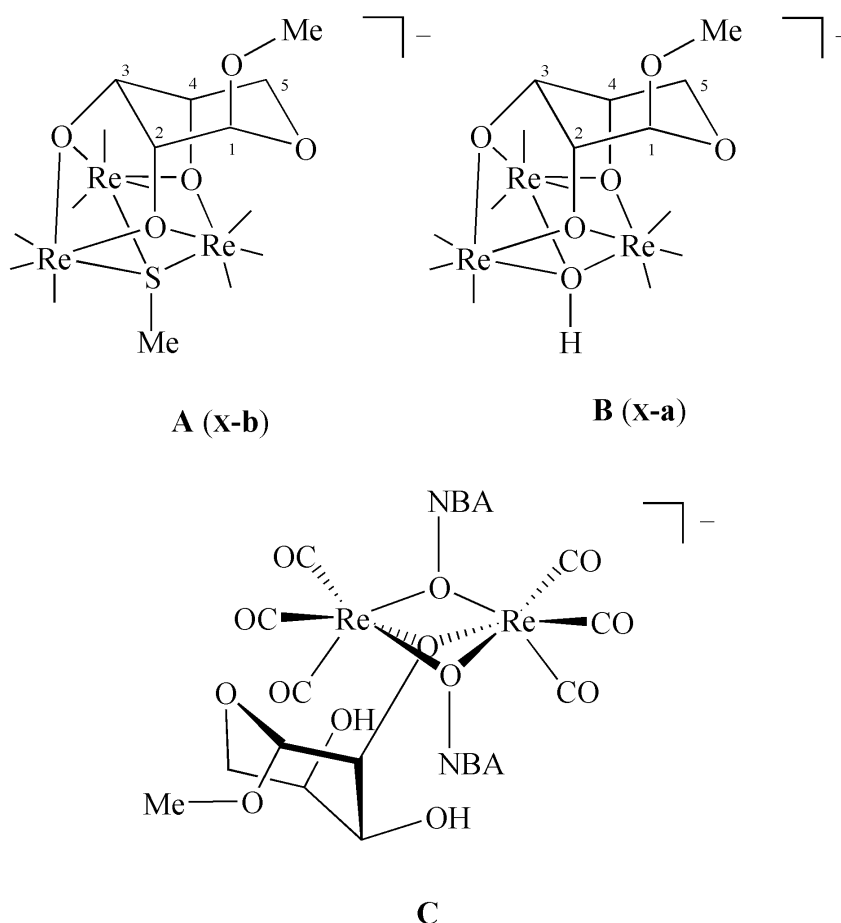


Abbildung 2.48: Strukturformeln der im Massenspektrum von **x-b** identifizierten Verbindungen. In den Verbindungen **A (x-b)** und **B (x-a)** wurden die Carbonylliganden nur schematisch durch Bindungsstriche angedeutet. NBA ist das Matrixmolekül. Die Koordination des Methyl-β-D-ribopyranosids über das O-Atom an C2 in **C** ist nur eine Möglichkeit. Ebenso wäre eine Koordination über die O-Atome an C3 oder C4 denkbar. Zwischen diesen isomeren Verbindungen kann aber im Massenspektrum nicht unterschieden werden.

Die Verschiebungen der Signale des Liganden liegen im erwarteten Bereich, wie sie auch schon in den Komplexen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (**x-a**) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (**8**) gefunden wurden. Die Zuordnung der Signale wurde dementsprechend auch analog zu diesen Komplexen durchgeführt.

2.3.3.4 μ_3 -Methanthiolato-Komplexe mit anderen Polyolen

Versuche, dreikernige Komplexe mit einem $\mu_3\text{-SMe}^-$ -Liganden mit anderen Polyolen herzustellen, ergaben keine eindeutigen Ergebnisse. Zwar war in ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionen mit Erythritol und L-Threitol eine dreikernige Koordination erkennbar, allerdings ließen sich die gewünschten Komplexe nicht im Massenspektrum des Rückstandes der Reaktionslösung identifizieren. In beiden Fällen waren nur die entsprechenden Komplexe mit einem $\mu_3\text{-OH}^-$ -Liganden zu sehen. Ebenso war im Fall von Ribitol und Pentaerythritol nur der jeweilige Peak des Dreikernkomplexes mit dem $\mu_3\text{-OH}^-$ -Liganden im Massenspektrum zu erkennen. Daneben waren weitere Peaks vorhanden, die auf Verbindungen hinwiesen, die nur beim Messen des Massenspektrums entstanden sein können (wie zum Beispiel zweikernige Komplexe mit NBA als Ligand). Aufgrund des Fehlens der entsprechenden Massenpeaks kann also nicht direkt nachgewiesen werden, dass die gewünschten Komplexe auch in Lösung entstanden sind. Da die ^{13}C -NMR-Spektren zumindest bei den Polyolen Erythritol, L-Threitol und Ribitol für eine dreikernige Koordination sprechen, ist es jedoch wahrscheinlich, dass sich die Komplexe in Lösung zwar gebildet, sich im Massenspektrometer aber wieder zersetzt haben.

Auffällig ist hierbei, dass der entsprechende Molekülpeak nur für die Komplexe $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (**xii**) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]^-$ (**x-b**) gefunden werden konnte. Beide Liganden besitzen im Komplex keine freien OH-Gruppen mehr. Die Liganden Erythritol, L-Threitol, Ribitol und Pentaerythritol besitzen allerdings nach Koordination in den Dreikernkomplexen noch freie OH-Gruppen. Eventuell begünstigen sie in Verbindung mit einer $\mu_3\text{-SMe}^-$ -Koordination den Zerfall des Komplexes im Massenspektrometer.

2.4 Höherkernige Carbonylrhenium(I)-Verbindungen

2.4.1 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (**10**)^[73]

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.5 gezeigt wurde, kann D-Arabitol mit drei Hydroxygruppen dreikernige Komplexe mit drei *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten aufbauen. Bei Versuchen, den dreikernigen Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-D-ArabH}_{-3})]^-$ herzustellen, wurde daher die Stöchiometrie des dreikernigen Komplexes eingesetzt. So wurde D-Arabitol mit der dreifachen Menge an $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ und der vierfachen Menge DBU in Anwesenheit eines Tropfens Methanol in Acetonitril umgesetzt. Bemerkenswert ist, dass der einzige Unterschied zu den Synthesebedingungen der Komplexe **vii-a** und **vii-b** die Zugabe eines Tropfens Methanol anstatt eines Tropfens Wasser war. Allerdings konnte nicht der dreikernige Komplex isoliert werden, sondern es wurden farblose Kristalle von $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (**10**) erhalten. Diese wuchsen über Nacht bei Raumtemperatur. Die Struktur des vierwertigen Anions ist in Abbildung 2.49 gezeigt. Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe *C2* gelöst. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten.

Durch das spezielle Hydroxygruppenmuster zweier D-Arabitol-Moleküle wird also ein Gerüst derart aufgebaut, dass sich sechs *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten so anordnen können, dass jedes von ihnen oktaedrisch koordiniert wird. Dabei wird das Rhenium-Atom Re2 nur über einzelne Sauerstoffbrücken mit den Atomen Re1 und Re3 verbunden. Eine solche Verknüpfung zweier Rhenium-Atome über nur eine Alkoholatofunktion wurde in dieser Arbeit in keinem anderen Fall beobachtet. Beide Liganden sind vollständig deprotoniert, so dass sich eine Ladung von -4 für den gesamten Komplex ergibt.

Die eingesetzte Stöchiometrie zur Synthese des dreikernigen Komplexes ist hier wiederzufinden. Das Re/Ligand-Verhältnis beträgt in einem dreikernigen ebenso wie in diesem sechskernigen Komplex 3:1. Allein die eingesetzte Basenmenge ist ein wenig zu niedrig. Sie reicht theoretisch nur aus, um vier der fünf Alkoholfunktionen des Liganden zu deprotonieren. Das wird vermutlich durch eine geringe Ausbeute des Komplexanions ausgeglichen. Durch die Koordination ergeben sich insgesamt vier Chelatfünfringe und ein Chelatsechsring.

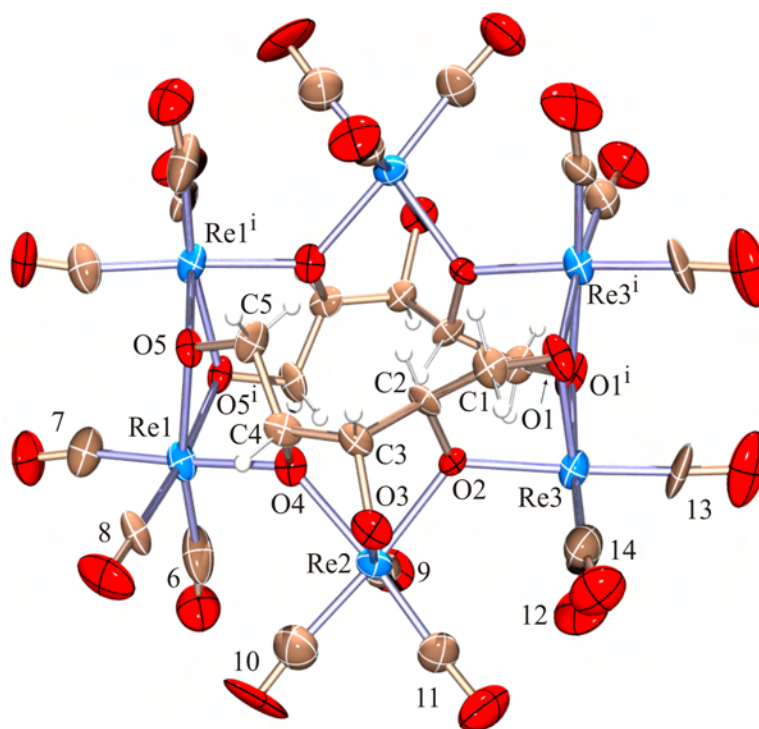


Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von **10**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer *n* an den Carbonylliganden ist zu lesen als *C_n* und *O_n*. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-O4 2.158(10), Re1-O5 2.159(11), Re1-O5ⁱ 2.195(11), Re2-O2 2.170(10), Re2-O3 2.092(8), Re2-O4 2.176(12), Re3-O1 2.112(12), Re3-O1ⁱ 2.147(12), Re3-O2 2.159(9), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.898, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.159, mittlerer Re...Re-Abstand verbrückt von zwei O-Atomen 3.367, mittlerer Re...Re-Abstand verbrückt von nur einem O-Atom 3.905; Re1-O5-Re1ⁱ 101.3(4), Re1-O4-Re2 131.5(6), Re2-O2-Re3 126.1(5), Re3-O1-Re3ⁱ 104.4(4). Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung: N1-H...O3ⁱⁱ: N1-H 0.88, H...O3ⁱⁱ 1.71, N1...O3ⁱⁱ 2.588(16) Å, N1-H...O3ⁱⁱ 172.7°. Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 41.7(15), O2-C2-C3-O3 29.1(14), O3-C3-C4-O4 -60.7(13), O4-C4-C5-O5 47.6(15). Faltungsparemeter:^[74,75] Re1-O4-C4-C5-O5 *Q* = 0.528(13) Å, φ = 227.2(14)°; Re2-O3-C3-C4-O4 *Q* = 0.540(13) Å, φ = 59.2(12)°; Re2-O2-C2-C3-O3 *Q* = 0.706(10) Å, φ = 339.7(11)°; Re3-O1-C1-C2-O2 *Q* = 0.476(13) Å, φ = 226.0(16)°; Re2-O2-C2-C3-C4-O4 *Q* = 1.179(12) Å, θ = 100.1(6)°, φ = 165.1(6)°. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - *x*, *y*, 1 - *z*; ⁱⁱ 3/2 - *x*, 1/2 + *y*, 1 - *z*.

Eine Analyse dieser Fünfringe nach *Cremer* und *Pople* ergibt für die Ringe folgende Konformationen: Re1-O4-C4-C5-O5 zwischen ^{O4}*E* und ^{O4}*T*_{C3}, Re2-O3-C3-C4-O4 ^{C3}*T*_{O3}, Re2-O2-C2-C3-O3 ^{Re2}*T*_{O3}, Re3-O1-C1-C2-O2 zwischen ^{O1}*E* und ^{O1}*T*_{C1}. Das zeigt, dass nahezu alle Ringe eine *twist*-Konformation einnehmen, wobei lediglich die beiden „endständigen“ Chelatfünfringe an Re1 und Re3 eine Tendenz zu einer *envelope*-Konformation besitzen. Der Sechsring Re2-O2-C2-C3-C4-O4 befindet sich zwischen einer ^{C2}*T*_{Re2}- und einer *B*_{Re2,C3}-Konformation.

Die Koordination an Re2 macht deutlich, dass es gemäß der Geometrie durchaus möglich ist, ein 1,2,3-Triol an ein einziges *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zu koordinieren. Hinweise darauf konnten schon in vorigen Arbeiten gefunden werden,^[72] allerdings wurde dafür nie ein

Nachweis erhalten. Nun ist zumindest deutlich, dass eine 1,2,3-Triolfunktion als Teil eines komplexeren Liganden in der Lage ist, ein *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zu komplexieren – auch wenn dieser Teil über Eckenverknüpfung mit weiteren Oktaedern anderer *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten in ein größeres Koordinationsmuster eingebettet ist.

Es kann jedoch keine verlässliche Kristallisationsbedingung für **10** angegeben werden. Es gelang im Verlauf der Arbeit nicht, hierfür eine geeignete Methode zu entwickeln. Versuche zur Reproduktion ergaben häufig keine Kristalle, sondern einen schon bei der Reaktion ausfallenden Feststoff. Dieser Feststoff besitzt allerdings gemäß der Elementaranalyse genau die Zusammensetzung von **10**. Auch Versuche mit der Stöchiometrie des sechskernigen Komplexes, also ohne Zusatz von Methanol und mit der nötigen Basenmenge, resultierten nicht in einer verlässlichen Syntheseprozedur für kristallines **10**. Erschwerend kommt hinzu, dass häufig die ¹³C-NMR-Spektren in Lösung kein D-Arabitol mehr erkennen lassen – weder freies noch koordiniertes. Es wurde nur ein einziges Mal ein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten, welches aber nur die Signale, die schon für eine dreikernige D-Arabitol-Koordination gefunden wurden, zeigt (vgl. Abschnitt 2.3.1.5) und nicht den sechskernigen Komplex. Die Kristalle von **10** konnten nicht wieder in Lösung gebracht werden, weshalb für diese Verbindung keine ¹³C-NMR Daten angegeben werden können.

2.4.2 (DBUH)₄[Re₆(CO)₁₈(D-SorbH₋₅)₂] (XIII)

D-Sorbitol ist ein Hexitol. Es besitzt eine Arabitol-Teilstruktur (vgl. Abbildung 2.50), so dass dieser Ligand ebenfalls in der Lage sein sollte, einen sechskernigen Komplex wie in **10** auszubilden. Dieser Komplex würde eine freie Alkoholfunktion für jedes der zwei zur Koordination benötigten D-Sorbitol Moleküle besitzen.

Zusätzlich wurde untersucht, ob D-Sorbitol eventuell weitere, bisher unbekannte Clusterverbindungen mit dem *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment aufbauen kann, da es nun eine Hydroxyfunktion mehr besitzt. Zu diesem Zweck wurden Ansätze mit unterschiedlichen Stöchiometrien überprüft, wobei jeweils die Base DBU in der Menge zugegeben wurde, um den Liganden vollständig zu deprotonieren. So wurden die molaren Verhältnisse Re/D-Sorb/DBU 3:1:6, 4:1:6 und 5:1:6 untersucht. Die erhaltenen ¹³C-NMR-Spektren zeigten allerdings keine Sorbitol-Signale, weder für den freien noch für den komplexierten Liganden. Allerdings trat bei der Reaktion der 4:1:6-Stöchiometrie ein Niederschlag auf, der isoliert werden konnte. Ein Massenspektrum dieses Feststoffes zeigte einen Massenpeak bei $m/z = 1977.6$.

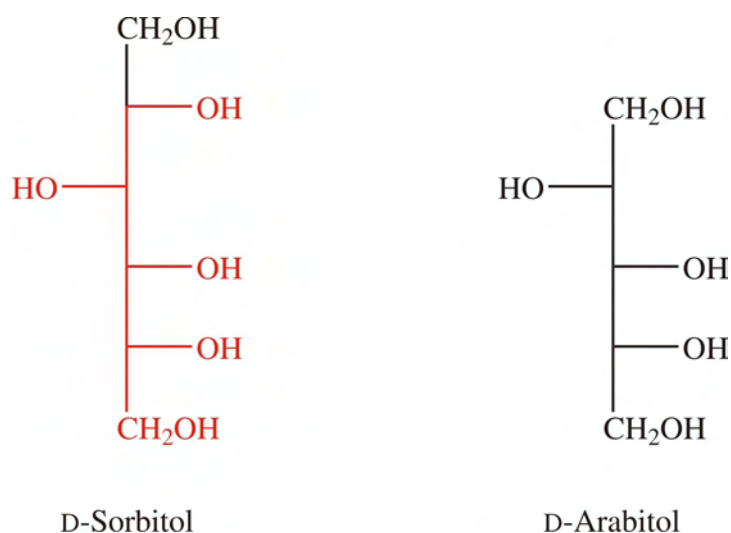


Abbildung 2.50: Vergleich der beiden Zuckeralkohole D-Sorbitol und D-Arabitol. Die Arabitoltteilstruktur in D-Sorbitol ist rot dargestellt.

Dieser Peak passt genau zum Anion $[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]^{4-}$, wenn das vierwertige Komplexanion im Massenspektrum wieder dreifach protoniert wird. Diese Annahme ist vernünftig, da vierfach geladene Anionen kaum in die Gasphase gebracht werden können und so die Ladung der detektierten Ionen meist durch angehängte Kationen erniedrigt ist. Damit wurde gezeigt, dass der Ligand D-Sorbitol ebenfalls einen sechskernigen Komplex ausbilden kann. Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag ließ sich jedoch in keinem Lösemittel mehr in Lösung bringen, so dass keine NMR-Daten angegeben werden können. Eine Elementaranalyse dieses Feststoffes erbrachte aber Werte, welche mit der Verbindung $(\text{DBUH})_4[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]$ übereinstimmen.

2.4.3 $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{DulcH}_{-5})_2]$ (XIV)

Auch D-Dulcitol, ein weiteres Hexitol, kann einen sechskernigen Komplex ausbilden. In Abbildung 2.51 ist der Vergleich zwischen Dulcitol und D-Arabitol gezeigt. Die Koordination von Dulcitol in einem sechskernigen Komplex lässt wie bei Sorbitol eine Hydroxyfunktion unkomplexiert.

Ein farbloser Feststoff wird erhalten, wenn $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit Dulcitol und DBU im Verhältnis 3:1:7 mit einem Tropfen Methanol in Acetonitril bei 85 °C umgesetzt wird. Die Elementaranalyse des bei der Reaktion ausfallenden Feststoffs stimmt mit den berechneten Werten für $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{DulcH}_{-5})_2]$ (XIV) überein, und auch das Massenspektrum zeigt den erwarteten Massenpeak für das sechskernige Komplexanion.

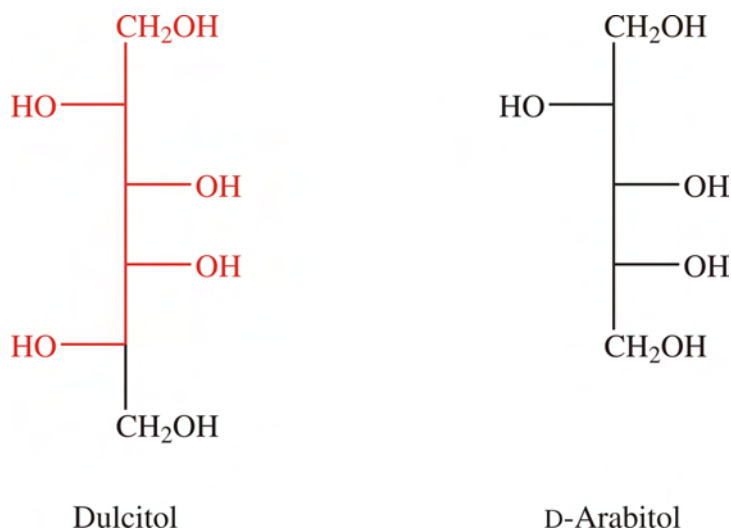


Abbildung 2.51: Vergleich der beiden Zuckeralkohole Dulcitol und D-Arabitol. Die Arabitol-Teilstruktur in Dulcitol ist rot dargestellt.

2.4.4 Verbundene Dreikernkomplexe führen zu Sechskernkomplexen

2.4.4.1 Einleitung

In Abschnitt 2.3 wurden die dreikernigen Komplexe der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit beschrieben. Die μ_3 -Koordinationsstelle wurde dabei von einem $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ -, OMe^- - oder SMe^- -Liganden eingenommen. Diese Liganden können nur eine Koordinationsstelle besetzen. Der Ligand Ethandiol besitzt zwei Hydroxyfunktionen. Damit sollte er in der Lage sein, zwei μ_3 -Koordinationsstellen zu besetzen, und somit zwei dreikernige Komplexe miteinander zu verknüpfen. Dadurch würde ein Sechskernkomplex entstehen, der aus zwei Dreikernkomplexen aufgebaut ist. Eine ähnliche Eigenschaft haben auch schon *Klausmeyer* und *Beckles* für zweikernige Komplexe gefunden.^[76] Dort wurden mit Hilfe der Dicarbonsäuren Fumarsäure und Terephthalsäure formal Komplexfragmente des Typs $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2]$ zu den Verbindungen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2]^{2-}$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2]^{2-}$ dimerisiert.

2.4.4.2 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (xv-a) und $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3,\mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$ (xv-b)

Diese Möglichkeit wurde mit dem einfachsten Vertreter der Liganden für dreikernige Komplexe untersucht: Glycerin. Die Synthesebedingungen wurden so gewählt, wie sie auch für die normalen dreikernigen Komplexe **6** und **7** angewendet wurden. Anstatt eines Tropfens Wasser oder Methanol wurde jetzt allerdings die erforderliche Menge Ethylenglykol der Reaktionslösung zugesetzt, so dass das stöchiometrische Verhältnis Re/Glyc/Ethd/DBU 6:2:1:8 betrug. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Reaktion ist nicht mehr so eindeutig wie mit einem einfachen μ_3 -Liganden. Es sind nun zum Einen noch Signale von freiem Glycerin zu sehen und zum Anderen Signale der Komplexe $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (xv-a). Zusätzlich ist aber auch der gewünschte Produktkomplex $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3,\mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$ (xv-b) vorhanden. Seine Strukturformel ist in Abbildung 2.52 gezeigt.

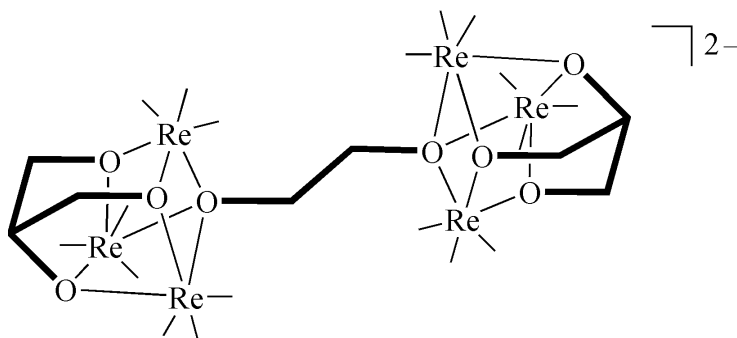


Abbildung 2.52: Schematische Darstellung des Komplexanions $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3,\mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$ (xv-b). Die Bindungen von Glycerin und Ethandiol sind hervorgehoben. Die Carbonylliganden wurden zur Übersichtlichkeit nur schematisch durch Bindungsstriche angedeutet.

Die Signale der Ethandiol-haltigen Komplexe sind schwer den jeweiligen Komplexen zuzuordnen, da sie recht nahe beieinander liegen. Auf Basis der verschiedenen Signalintensitäten wurde dies trotzdem versucht (Tabelle 2.20). Die CIS-Werte der Kohlenstoff-Signale des Glycerins liegen damit nur leicht höher, als diejenigen der Verbindungen **6**, **7** und **XII**, wobei die CIS-Werte des Ethandiols deutlich unter denen von μ_3 -koordiniertem OMe^- (Mittelwert aus allen $\mu_3\text{-OMe}^-$ -Verbindungen: 30.8 ppm) liegen.

Die Verbindungen **xv-a** und **xv-b** konnten zwar nicht in Kristallform isoliert werden, jedoch wurden sie im Massenspektrum identifiziert.

Tabelle 2.20: Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm der Komplexanionen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EthdH}_{-1})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]^-$ (**xv-a**) und $[\{\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})\}_2(\mu_3,\mu_3\text{-EthdH}_{-2})]^{2-}$ (**xv-b**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum unkoordinierten Glycerin und Ethandiol mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale, welche den CIS darstellen, sind fett gedruckt (freies Glycerin: C1/3 64.2, C2 73.7; freies Ethd: 64.2).

		Glycerin		Ethandiol	
		C1/C3	C2	C1	C2
xv-a	δ	83.0	76.5	88.0	65.1
	$\Delta\delta$	18.8	2.8	23.8	0.9
xv-b	δ	83.2	76.5	88.3	
	$\Delta\delta$	19.0	2.8	24.1	

2.5 Carbonylrhenium(I)-Verbindungen mit Oxacalix[3]arenen und verwandten Liganden

2.5.1 Einleitung

2.5.1.1 Allgemeines über Calixarene

Das Interesse an Calixarenen ist in den letzten zwanzig Jahren erheblich gewachsen.^[84] Neben neutralen Molekülen wie Toluol^[85] können sie verschiedene Alkalimetallkationen binden.^[86,87] Zusätzlich wurden Hinweise auf aromatische π -Wasserstoffbrückenbindungen eines Wassermoleküls im Hohlraum von Calix[4]arenen zu zwei aromatischen Ringen gefunden.^[88] Oxacalix[3]arene können ebenso wie Calix[3]arene Alkalimetallionen^[89,100] und quaternäre Ammoniumkationen binden.^[99] Die Möglichkeiten einer Funktionalisierung des *upper* und des *lower rim* der Oxacalixarene erlauben sowohl eine Koordination über ihre Hydroxygruppen^[84,90,91,92,93] als auch eine Koordination über zusätzlich gebundene Liganden, bis hin zur enzymatischen Nachahmung.^[94,95,96] *Reinhoudt* stellte bereits Komplexe mit Oxidorhenium(V) und Calix[4]arenen her, indem er chelatisierende Liganden an das Calixarengerüst anknüpfte.^[94] Dies alles zeigt die Vielseitigkeit dieser Liganden, die eine Untersuchung ihrer Koordinationseigenschaften mit dem *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragment vielversprechend erscheinen lassen.

2.5.1.2 Annahme zur Oxacalix[3]arenkoordination an die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit

Im Abschnitt 2.2 wurden Komplexverbindungen der allgemeinen Summenformel $[\text{Re}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-OR})_3]^-$ besprochen, die sich sowohl mit aliphatischen Monoalkoholen wie Methanol, als auch mit Diolen und Steroiden bilden. In diesen Komplexanionen besitzen die Rhenium-Atome eine oktaedrische Koordinationssphäre. Diese Oktaeder sind über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft, wobei diese Verknüpfung durch die Sauerstoff-Atome der drei Liganden vermittelt wird. Die Struktur ist in Abbildung 2.53 nochmals verdeutlicht.

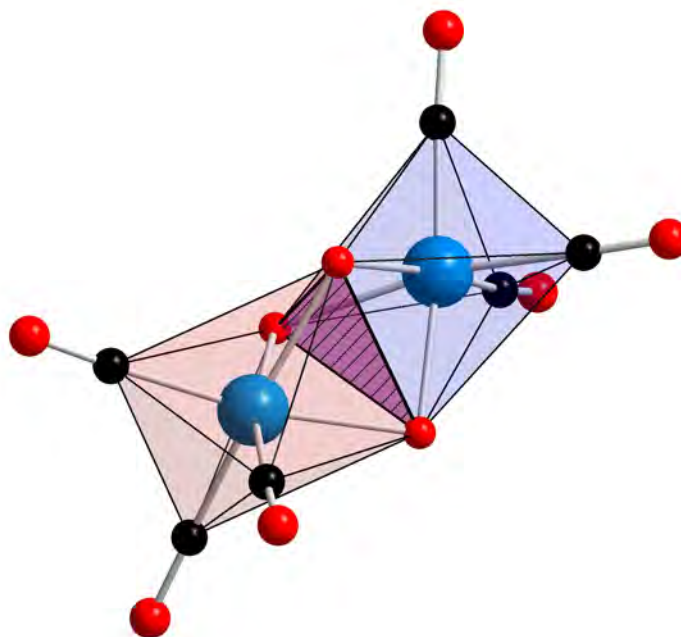


Abbildung 2.53: Schematische Darstellung der zwei flächenverknüpften Oktaeder (blau und rot) in Kristallen von **3**. Sie kommen in allen Verbindungen der allgemeinen Summenformel $[\text{Re}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-OR})_3]^-$ vor. Von den Liganden sind nur die verbrückenden O-Atome gezeigt, welche die Flächenverknüpfung vermitteln. Die gemeinsame Fläche ist als schraffiertes, violettes Dreieck dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (rot).

Das schraffierte violette Dreieck kennzeichnet die gemeinsame Fläche beider Oktaeder. Diese Fläche besitzt eine mittlere Kantenlänge von 2.53 \AA (Mittelwert der Verbindungen **1–4**), wobei jede Ecke von einem Sauerstoff-Atom eingenommen wird – eines von jedem Liganden. Dieses Strukturmotiv ist dominant, wenn ein- oder zweizählige Sauerstoff-Donor-Liganden eingesetzt werden. Es liegt nun nahe zu untersuchen, ob dieses Strukturmotiv auch eingenommen werden kann, wenn die Sauerstoff-Atome des Liganden aufgrund seiner Struktur bereits die richtige Geometrie besitzen, wie dies für die gezeigten flächenverknüpften Oktaeder notwendig wäre.

Die Verbindungsklasse der Oxacalix[3]arene bietet eine solche geometrische Anordnung der Sauerstoff-Atome. In ihnen sind drei Phenoleinheiten jeweils über eine $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ Brücke zyklisch miteinander verknüpft. Calixarene haben gewöhnlicherweise eine konusartige Konformation, in welcher zum Einen die Hydroxyfunktionen auf einer Seite stehen können (*cone structure*), oder aber eine Hydroxyfunktion auf der gegenüberliegenden Seite steht (*partial-cone structure*).^[97] Dies ist zur Verdeutlichung in Abbildung 2.54 gezeigt.

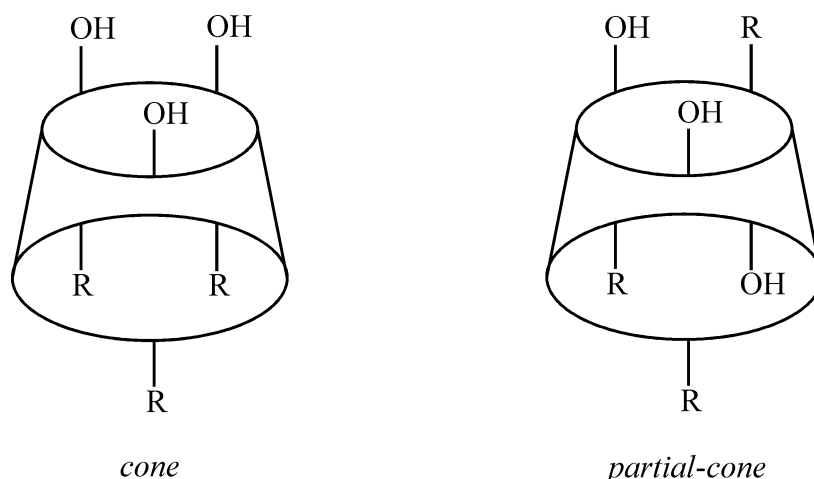


Abbildung 2.54: Schematische Darstellung der *cone* und der *partial-cone structure* in Calixarenen.

Will man aber die Oxacalix[3]arene als Liganden für einen zweikernigen Komplex – wie er in Abbildung 2.53 gezeigt ist – verwenden, so wird zwangsläufig eine Planarität des Liganden gefordert, durch welche auf beiden Seiten der Ebene jeweils eine $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit koordinieren könnte. Abbildung 2.55 zeigt das erwartete Reaktions- und Koordinationsverhalten der Verbindungsklasse der Oxacalix[3]arene. Oben links ist das Oxacalix[3]arenmolekül gezeigt, das mit beliebigen Resten R ausgestattet sein kann. Rechts davon ist nun eine stark vereinfachte Seitenansicht gezeigt, wenn man eine planare Gestalt des Moleküls annimmt, die bisher aber noch nicht bekannt ist. Die Absicht besteht nun darin, die Oxacalix[3]arene mit einer $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit umzusetzen, wodurch ein einkerniger Komplex entstehen sollte, und der Ligand über seine drei phenolischen Sauerstoff-Atome an das Rhenium-Atom koordiniert ist (linke Seite in Abbildung 2.55). Dieser Komplex wäre auch mit der *cone*-Konformation des Liganden vereinbar. Wird der Ligand aber mit zwei $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheiten umgesetzt, sollte er sich planarisieren, um eine Koordination zu ermöglichen, wie sie für zwei flächenverknüpfte Oktaeder nötig ist (rechte Seite in Abbildung 2.55).

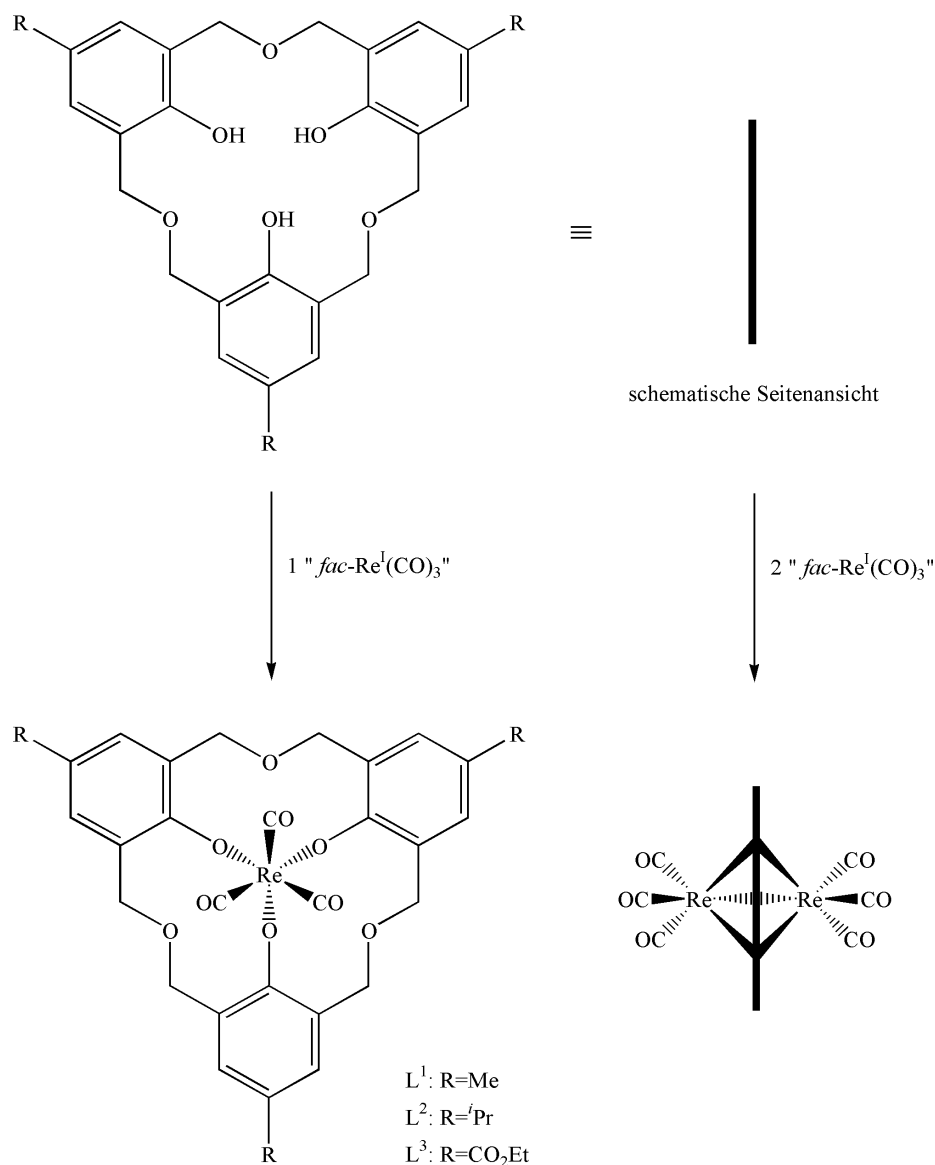


Abbildung 2.55: Schematische Darstellung der erwarteten Koordinationseigenschaften der Oxacalix[3]arene.

Zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Klasse der Oxacalix[3]arene wurden die Moleküle *p*-Methyloxacalix[3]aren (L^1), *p*-Isopropyloxacalix[3]aren (L^2) und *p*-Ethoxycarbonyloxacalix[3]aren (L^3) eingesetzt.

2.5.2 Die Kristallstruktur von $(\text{DBUH})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_2)] \cdot \text{L}^1$ (11)^[98]

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Oxacalix[3]arene an die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit wurde einer der einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklasse gewählt: *p*-Methyloxacalix[3]aren (L^1). Er besitzt in *para*-Stellung zu den drei Hydroxyfunktionen jeweils eine Methylgruppe. Das Oxacalix[3]aren L^1 besitzt somit als

einzige Funktionalitäten die OH-Gruppen, was die Reaktionsführung vereinfacht und die Koordinationsmöglichkeiten reduziert. Farblose Kristalle von $(\text{DBUH})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^1$ (**11**) konnten erhalten werden, indem $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit L^1 und DBU im molaren Verhältnis 2:1:3 umgesetzt wurde. Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Komplexanionen. Die Struktur eines dieser Komplexanionen ist in Abbildung 2.56 gezeigt.

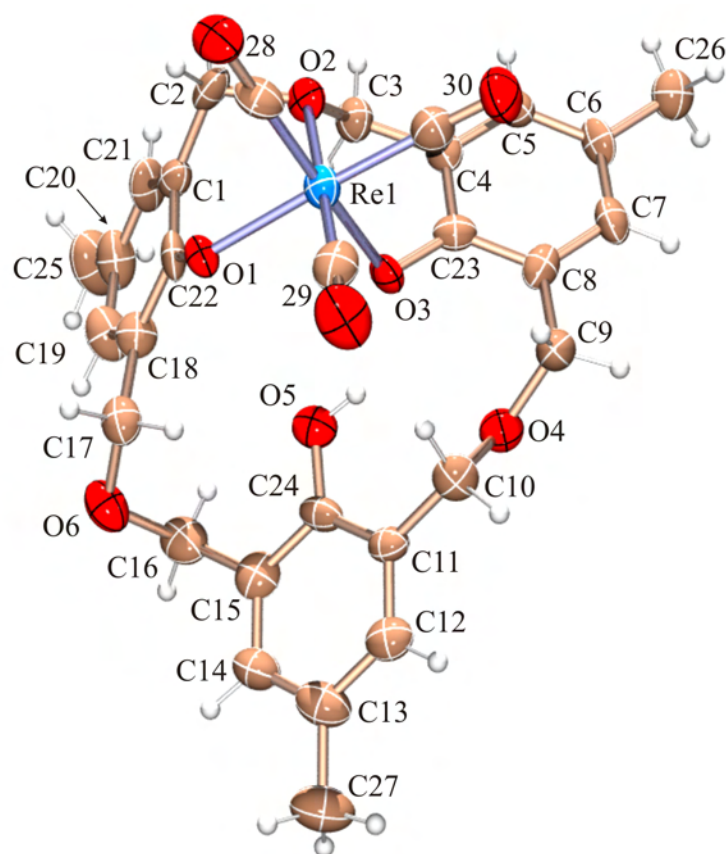


Abbildung 2.56: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit in Kristallen von **11**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als Cn und On . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) vom Komplex 1 [Komplex 2]: Re1-O1 2.162(6) [2.105(6)], Re1-O2 2.248(7) [2.225(7)], Re1-O3 2.118(7) [2.136(7)], mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.892 [1.889], mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.166 [1.161]; O1-Re1-O2 84.2(3) [80.8(3)], O1-Re1-O3 85.1(2) [83.5(3)], O2-Re1-O3 79.6(3) [84.0(3)]. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen O5-H...O3: O5-H 0.84, H...O3 1.857, O5...O3 2.586 Å, O5-H...O3 144.25°; O5-H...O4: O5-H 0.84, H...O4 2.344, O5...O4 2.972 Å, O5-H...O4 131.92°; [O5-H...O1: O5-H 0.84, H...O1 1.916, O5...O1 2.615 Å, O5-H...O1 139.93°; O5-H...O6: O5-H 0.84, H...O6 2.271, O5...O6 2.919 Å, O5-H...O6 134.08°]; intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen: vom Kation 1 [Kation 2] N1-H...O1ⁱ: N1-H 0.880, H...O1ⁱ 1.887, N1...O1ⁱ 2.759 Å, N1-H...O1ⁱ 170.60° [N1-H...O3ⁱⁱ: N1-H 0.880, H...O3ⁱⁱ 1.862, N1...O3ⁱⁱ 2.738 Å, N1-H...O3ⁱⁱ 173.30°]. Faltungsparemeter:^[74,75] Re1-O1-C22-C1-C2-O2 $Q = 0.665(11)$ Å, $\theta = 73.3(8)^\circ$, $\varphi = 258.5(8)^\circ$ [$Q = 0.877(9)$ Å, $\theta = 78.3(6)^\circ$, $\varphi = 36.6(7)^\circ$]; Re1-O2-C3-C4-C23-O3 $Q = 0.856(9)$ Å, $\theta = 79.9(7)^\circ$, $\varphi = 321.4(7)^\circ$ [$Q = 0.606(11)$ Å, $\theta = 70(1)^\circ$, $\varphi = 99.9(10)^\circ$]. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱ x, y - 1, z.

Es wurde also nicht die erwartete Struktur aus Abbildung 2.55 (rechts) gefunden, obwohl die verwendete Stöchiometrie diesen zweikernigen Komplex erlauben sollte. Weiterhin findet die Koordination auch nicht über die drei Hydroxyfunktionen statt, sondern es werden nur zwei von ihnen für eine Koordination benötigt, und die dritte freie Koordinationsstelle am Rhenium-Atom wird durch ein Ether-Sauerstoff-Atom besetzt. Das widerspricht also beiden erwarteten Koordinationseigenschaften der Oxacalix[3]arene aus Abbildung 2.55.

Durch die Koordination ergeben sich zwei Chelatsechsringe, die sich in folgenden Konformationen befinden (die in eckigen Klammern angegebene Konformation beziehen sich auf das Komplexanion, welches nicht abgebildet wurde): Re1-O1-C22-C1-C2-O2 zwischen C^2E und C^2H_{O2} [$^{Re1}S_{O1}$], Re1-O2-C3-C4-C23-O3 zwischen $^{Re1}S_{O3}$ und $^{Re1}T_{C3}$ [$^{C3}S_{O2}$]. Die freie Hydroxygruppe im Komplexanion bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Ether-Sauerstoff-Atom und einer koordinierten Alkoholatofunktion aus.

Die dreizählige Rotationsachse des Liganden ist im Komplex aufgehoben. Als einziges Symmetrieelement besitzt der Komplex eine (nicht-kristallographische) Spiegelebene, welche durch die Atome O2, Re1, C29, O29, O5, C24, C13 und C27 läuft. So erhält man im ^{13}C -NMR-Spektrum 15 Signale für dieses C_s -symmetrische Anion. Die Koordination des Liganden ist im ^{13}C -NMR deutlich an den Signalen der Hydroxyfunktion tragenden C-Atome C22/23/24 als auch an den CH_2 -Gruppen der Etherfunktionen zu erkennen (Abbildung 2.63, Abschnitt 2.5.6). Tabelle 2.21 gibt die wichtigsten Signale des Komplexanions und die relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien Oxacalix[3]aren an. Aufgrund der Koordination sind zwei Signale für die Hydroxyfunktion tragenden C-Atome zu erkennen und drei für die CH_2 -Gruppen. Die C-Atome C22 und C23 der direkt an der Koordination beteiligten Alkoholatofunktionen erfahren einen CIS von knapp 10 ppm im Vergleich zum freien Oxacalix[3]aren, wogegen die C-Atome C2 und C3, deren Ether-Sauerstoff-Atom O2 an der Koordination beteiligt ist, nur einen CIS von etwa 3 ppm erfahren. Die anderen Signale der nicht direkt an der Koordination beteiligten CH_2 -Gruppen erfahren eine relative Hochfeldverschiebung, und die Signale der Methylgruppen bleiben nahezu unverändert. Bemerkenswert ist dabei die recht hohe relative Verschiebung von C24. Obwohl seine Hydroxyfunktion nicht an das Rhenium-Atom koordiniert ist, und es, was Bindungen betrifft, weiter vom Rhenium-Atom entfernt ist als die Methylgruppen C25 und C26, wird sein Signal um 2.3 ppm ins Tieffeld verschoben, nur 0.8 ppm weniger als die CH_2 -Gruppen C2 und C3.

Tabelle 2.21: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})]^-$ aus **11** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien L^1 mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C22/23 und C2/3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies L^1 : C22/23/24 154.2, C2/3/9/10/16/17 71.8, C25/26/27 20.4).

	C22/23	C24	C2/3	C9/10/16/17	C25/26/27		
δ	164.1	156.5	74.9	70.0	69.9	20.5	20.4
$\Delta\delta$	9.9	2.3	3.1	-1.8	-1.9	0.1	0.0

Es wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Hinweis darauf gefunden, dass zumindest in Lösung eine Koordination über alle drei Alkoholatofunktionen stattfindet. Setzt man jedoch die Stöchiometrie für einen einkernigen Re-L^1 -Komplex (Abbildung 2.55 links) ein – also ein Verhältnis von $\text{Re/L}^1/\text{DBU}$ 1:1:3 – dann sind im ^{13}C -NMR-Spektrum noch Signale von freiem Liganden zu finden. Diese verschwinden, wenn die zugesetzte Menge des Rheniumedukts verdoppelt wird, allerdings nicht, um einen zweikernigen Komplex zu bilden, sondern nur, um vollständig (gemessen an L^1) zum in Abbildung 2.56 gezeigten Komplexanion zu reagieren.

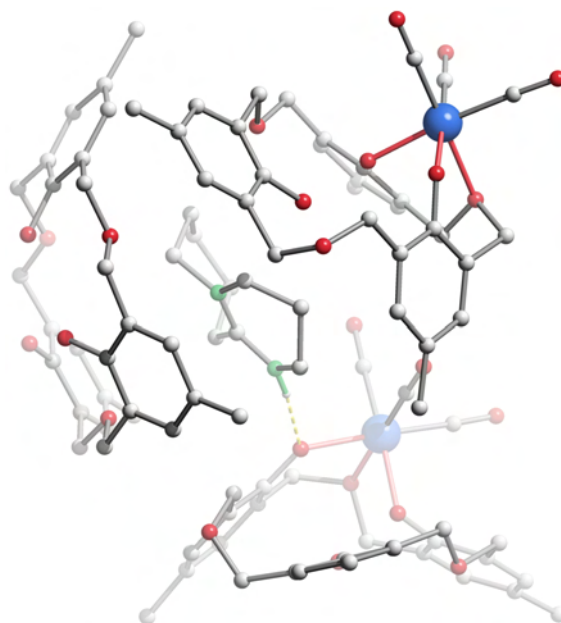


Abbildung 2.57: SCHAKAL-Darstellung der Umgebung der DBUH^+ -Kationen in Kristallen von **11**. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf das der Wasserstoffbrückenbindung – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindung ist als gelbe, gestrichelte Bindung dargestellt.

Im Kristall befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Komplexanionen und zwei freie Moleküle L^1 . Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist nach der Reaktion aber kein freies Oxacalix[3]aren mehr zu erkennen. Das heißt, dass sich während der aufwändigen

Kristallisationsprozedur (vgl. Abschnitt 5.6.11) ein Teil des gebildeten Komplexes wieder zersetzt hat.

Das Kation DBUH^+ befindet sich im Kristall in einer Tasche, welche aus einem freien Oxacalix[3]aren L^1 und zwei Komplexanionen gebildet wird (Abbildung 2.57). Mit dem an Stickstoff gebundenen Proton bildet das Kation eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoff-Atom des koordinierten L^1 aus.

Bereits *Masci* hat die Bindungsaffinität verschiedener Oxacalix[3]arene für eine Vielzahl von quaternären Ammoniumkationen untersucht.^[99] So wird auch hier deutlich, dass durch das freie Oxacalix[3]aren L^1 in seiner *cone*-Konformation und durch das obere Komplexanion in Abbildung 2.57 – welches sich zwischen einer *cone*- und einer *partial-cone*-Konformation befindet – eine Tasche gebildet wird, in die sich das Kation einlagert. Es wird stabilisiert durch die ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung zu einem weiteren Komplexanion (unten in Abbildung 2.57).

2.5.3 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**12**)^[98]

Es wurde untersucht, ob das im vorigen Abschnitt gefundene Koordinationsmuster von L^1 ein generelles Muster darstellt, oder ob es abhängig von den in *para*-Stellung befindlichen Substituenten ist. Daher wurde das Oxacalix[3]aren *p*-Isopropylloxacalix[3]aren (L^2) eingesetzt, welches sterisch etwas anspruchsvollere Substituenten als L^1 besitzt. Farblose Kristalle von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**12**) konnten erhalten werden, indem die Reaktionslösung mit einem stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Re}/\text{L}^2/\text{DBU}$ 1:1:3 nach der Reaktion mit ein paar Tropfen Wasser versetzt wurde. Die Kristallausbeute konnte dann noch weiter optimiert werden, indem das stöchiometrische Verhältnis der Kristalle schon direkt zur Synthese eingesetzt wurde. Die Struktur des Komplexanions aus **12** ist in Abbildung 2.58 gezeigt. Die Strukturlösung erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es sind vier Formeleinheiten in der Elementarzelle vorhanden, wobei zwei unabhängige Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit vorliegen. In Abbildung 2.58 ist jedoch aufgrund ihrer ähnlichen Gestalt nur eines von ihnen gezeigt.

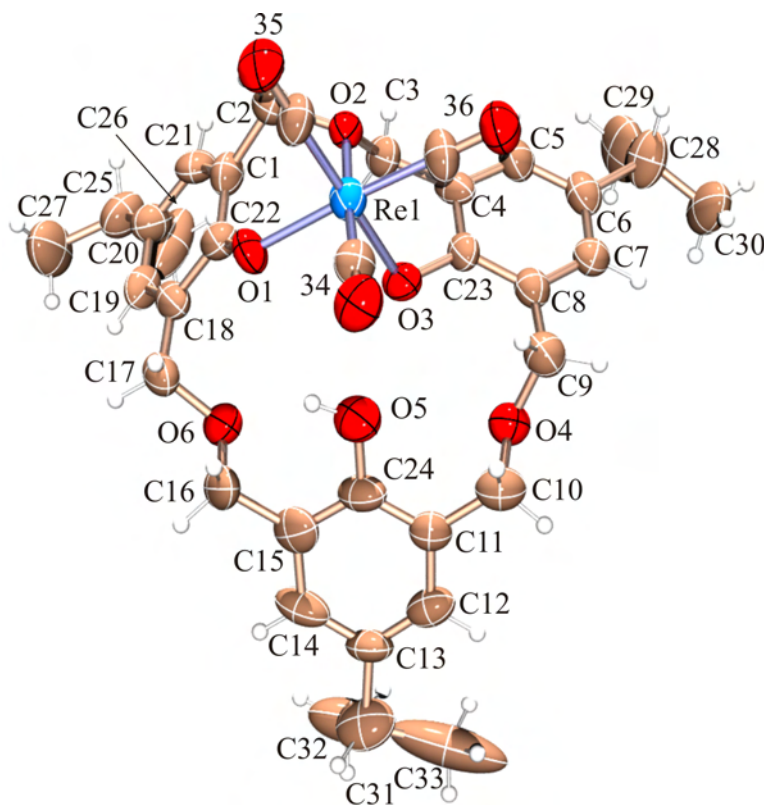


Abbildung 2.58: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit in Kristallen von **12**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel (°) vom Komplex 1 [Komplex 2]: Re1-O1 2.108(6) [2.114(7)], Re1-O2 2.214(7) [2.199(8)], Re1-O3 2.140(6) [2.134(6)], mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.900 [1.857], mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.169 [1.187]; O1-Re1-O2 83.9(2) [83.9(3)], O1-Re1-O3 82.3(2) [83.2(3)], O2-Re1-O3 81.4(2) [81.4(3)]. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen O5-H...O6: O5-H 0.84 [0.84], H...O6 2.503 [2.459], O5...O6 3.042 [3.047] Å, O5-H...O6 122.86° [127.77°]. Faltungsparameter:^[74,75] Re1-O1-C22-C1-C2-O2 $Q = 0.576(10)$ Å, $\theta = 62.8(10)^\circ$, $\varphi = 274.8(11)^\circ$ [$Q = 0.591(11)$ Å, $\theta = 62.3(11)^\circ$, $\varphi = 273.0(11)^\circ$]; Re1-O2-C3-C4-C23-O3 $Q = 0.875(9)$ Å, $\theta = 79.6(6)^\circ$, $\varphi = 319.3(6)^\circ$ [$Q = 0.82(1)$ Å, $\theta = 80.7(7)^\circ$, $\varphi = 315.6(7)^\circ$].

Die Koordination findet auch mit dem Oxalix[3]aren L^2 über nur zwei Alkoholatogruppen und eine Ether-Funktion statt. Die dritte Hydroxygruppe bleibt frei und bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zur ebenfalls nicht an der Koordination beteiligten Ether-Funktion O6 aus. Die durch die Koordination entstehenden Chelatsechsringe besitzen gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* in beiden Anionen folgende Konformationen: Re1-O1-C22-C1-C2-O2 zwischen ${}^c_2H_{O_2}$ und ${}^c_2S_{O_2}$ bzw. Re1-O2-C3-C4-C23-O3 zwischen B_{C_3,O_3} und ${}^{Re1}T_{C_3}$.

Der sterisch etwas anspruchsvollere Substituent hat also keinen Einfluss auf die Koordinationseigenschaften des Liganden. Auch hier wurde im ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum kein Hinweis auf eine Koordination aller Hydroxyfunktionen gefunden. Die Verschiebungen der Signale ähneln hier wieder den schon in **11** beobachteten Verschiebungen (vgl. Abbildung

2.63). Tabelle 2.22 gibt die Verschiebungen einiger ausgewählter Kohlenstoffsignale und ihre relative Verschiebung im Vergleich zum freien L^2 an.

Tabelle 2.22: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{H}_2)]^-$ aus **12** in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien L^2 mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C22/23 und C2/3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies L^2 : C22/23/24 154.4, C2/3/9/10/16/17 72.0, C25/28/31 34.0, C26/27/29/30/32/33 24.5).

	C22/23	C24	C2/3	C9/10/16/17		C25/28/31		C26/27/29/30/32/33		
δ	164.4	156.7	75.0	70.4	70.3	33.9	33.8	24.8	24.7	24.6
$\Delta\delta$	10.0	2.3	3.0	-1.6	-1.7	-0.1	-0.2	0.3	0.2	0.1

Hier ist wieder deutlich zu erkennen, dass die C-Atome, welche die koordinierende Alkoholatofunktion tragen, einen CIS von 10 ppm erfahren – 7 ppm mehr als die C-Atome der koordinierenden Etherbrücke. Und auch hier ist die relative Verschiebung des Signals von C24, obwohl es über acht Bindungen vom Rhenium-Atom entfernt ist, größer als diejenigen der aliphatischen C-Atome, die sich teilweise deutlich näher am Rhenium-Atom befinden. In der asymmetrischen Einheit sind, wie schon in **11**, zwei Komplexanionen und zwei unkoordinierte Oxalix[3]arenmoleküle auskristallisiert. Allerdings waren aufgrund der verwendeten Stöchiometrie auch noch erhebliche Mengen freies L^2 im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen. Verdoppelt man allerdings die eingesetzte Menge des Rheniumedukts, so ist in Lösung nur noch komplexiertes L^2 zu sehen. Wie schon oben angedeutet, kann die Kristallausbeute verbessert werden, wenn schon zu Beginn der Synthese das stöchiometrische Verhältnis des Kristalls eingesetzt wird.

Das Kation NEt_4^+ ist in der Kristallstruktur jeweils von zwei freien Oxalix[3]arenmolekülen oder von zwei Komplexanionen umschlossen (vgl. Abbildung 2.59), welche sich alle in einer *cone*-Konformation befinden. Bereits in Abschnitt 2.5.2 wurde beobachtet, dass das Kation in eine Tasche aus freiem Liganden und Komplexanion eingelagert wird. Hier wird das NEt_4^+ jedoch jeweils nur von zwei Oxalix[3]arenen umschlossen, da NEt_4^+ keine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann. Dies zeigt eindrucksvoll die Affinität der Oxalix[3]arene gegenüber quaternären Ammoniumionen, welche selbst noch im koordinierten Zustand vorhanden ist.

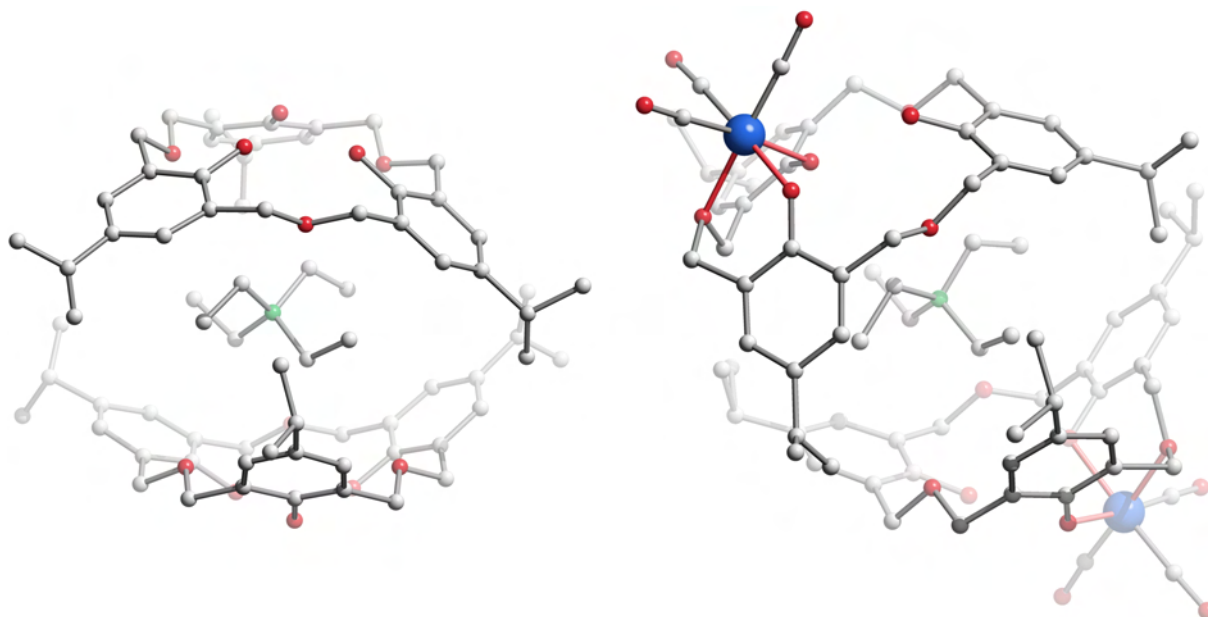


Abbildung 2.59: SCHAKAL-Darstellung der Umgebung der NEt_4^+ -Ionen in Kristallen von **12**. Links: zwei freie Oxacalix[3]arene L^2 schließen ein NEt_4^+ -Kation ein, rechts: zwei Komplexanionen umschließen ein NEt_4^+ -Kation. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün). Die Wasserstoff-Atome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.5.4 Synthese von *p*-Ethoxycarboxyloxacalix[3]aren (L^3)^[98]

Da sich das Koordinationsverhalten der Oxacalix[3]arene über zwei phenolische und ein etherisches Sauerstoff-Atom als bevorzugtes Muster bestätigt hat, sollte im nächsten Schritt versucht werden, Funktionalitäten in den Liganden einzuführen, welche eine spätere Kopplung an Peptide oder an gegen Krebszellen gerichtete Antikörper erlauben. Hierzu wurde das Oxacalix[3]aren *p*-Ethoxycarboxyloxacalix[3]aren (L^3) hergestellt. Eine spätere Anbindung an freie Aminogruppen eines Peptids oder Antikörpers könnte über die drei Estergruppen vermittelt werden.

Die Synthese von L^3 wurde bereits in der Literatur von *Cragg* mit einer Ausbeute von 30 % beschrieben.^[100] Es gelang jedoch nicht, die dort angegebene Synthese zu reproduzieren. *Tsue* hat diese Verbindung allerdings schon ein paar Jahre früher als Nebenprodukt einer Synthese für Oxacalix[8]arene identifizieren können.^[101] Durch leichte Abänderung dieser Vorschrift, welche sich auf ein verändertes Lösemittel und ausschließliche Verwendung des Monomers 4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol beschränkten, konnte schließlich das Oxacalix[3]aren in befriedigender Ausbeute und Reinheit erhalten werden (vgl. Abbildung 2.60).

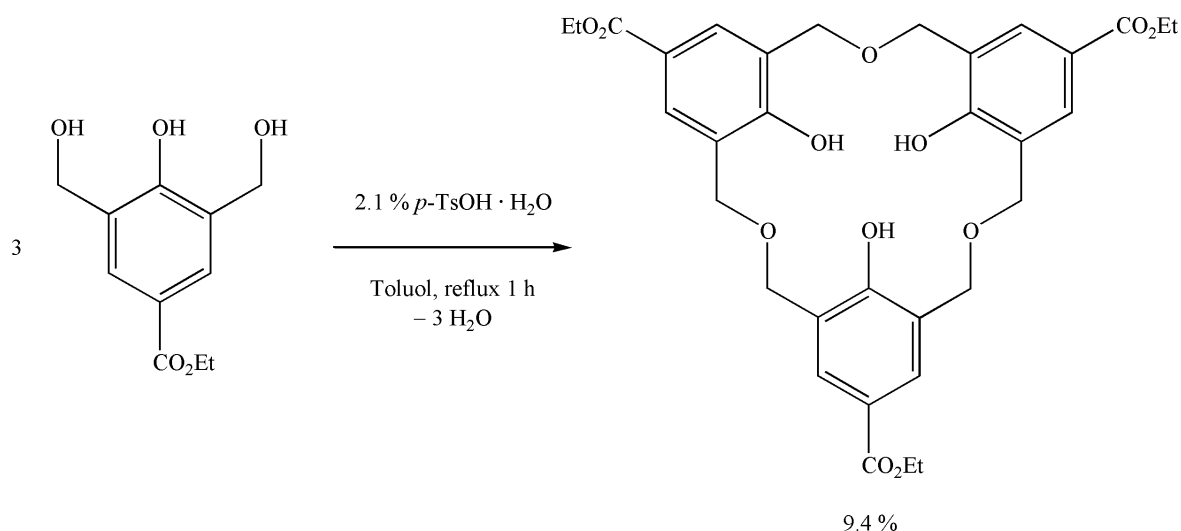


Abbildung 2.60: Synthese des Oxacalix[3]arens L^3 .

Anhand von DC-Untersuchungen während der Reaktion hat sich eine Reaktionszeit von ein bis zwei Stunden als praktikabel erwiesen, da sich das Produkt während der Reaktion anscheinend wieder im selben Maße zersetzt, wie es durch noch nicht umgesetztes Edukt nachgebildet wird.

2.5.5 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_2)\}_2]$ (**13**)^[98]

L^3 sollte sodann mit der *fac*- $\text{Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit komplexiert werden. Hierzu wurden die gleichen Synthesebedingungen wie schon für L^1 und L^2 verwendet. Es wurde also ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Re}/L^3/\text{DBU}$ von 1:1:3 eingesetzt und die Reaktion sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 85 °C durchgeführt. Nach erfolgter Reaktion konnte zwar in den ^{13}C -NMR-Spektren kein freies L^3 mehr gefunden werden, allerdings war auch das erwartete Signalmuster, wie es in Abbildung 2.63 (Abschnitt 2.5.7) dargestellt ist, nicht vorhanden. Es gelang nicht, die ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig einem Produkt zuzuweisen. Wurde als Quelle für die *fac*- $\text{Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ verwendet, so bildeten sich aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur wenige kleine, farblose Kristalle von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_2)\}_2]$ (**13**). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.61 gezeigt. Die Strukturlösung erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befindet sich eine Formeleinheit in der Elementarzelle.

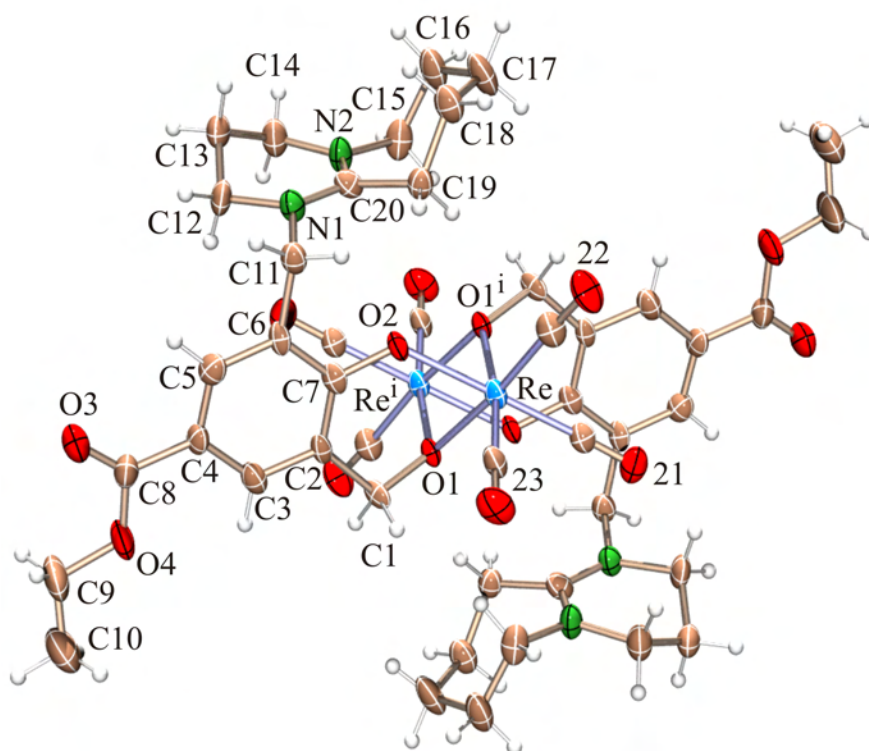


Abbildung 2.61: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von **13**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als Cn und On . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re-O1 2.128(6), Re-O1ⁱ 2.150(6). Re-O2 2.118(6) mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.913, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.150, Re...Re-Abstand 3.410(2); Re-O1-Reⁱ 105.7(2). Faltungsparameter:^[74,75] Re-O1-C1-C2-C7-O2 $Q = 0.635(6)$ Å, $\theta = 131.0(7)^\circ$, $\varphi = 216.9(10)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ - $x, -y, 1 - z$.

In der Molekülstruktur ist an der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit der Ligand 1-(5-Ethoxycarbonyl-2-hydroxy-3-hydroxymethyl-benzyl)-2,3,4,6,7,8,9,10-octahydro-pyrimido[1,2-*a*]azepin-1-ium = L⁴ gebunden. Dadurch wird ein zweikerniger Komplex aufgebaut, der über zwei Sauerstoff-Atome verbrückt ist, so dass zwei kantenverknüpfte Oktaeder entstehen. Das Kation L⁴ ist als Fragment von L³ anzusehen. Weiterhin ist die eingesetzte Base DBU in L⁴ enthalten. Die DBU-Einheit sitzt an der Position eines früheren Ether-Sauerstoff-Atoms. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.62 die Strukturformel des Komplexes dargestellt. Allerdings gelingt auch keine befriedigende Interpretation des ¹³C-NMR-Spektrums mit Kenntnis der Kristallstruktur. So bleibt zu vermuten, dass durch die Spaltung von L³ während der Reaktion das Kation L⁴ entsteht, in Lösung aber teilweise noch unvollständig umgesetztes L³ vorliegt.

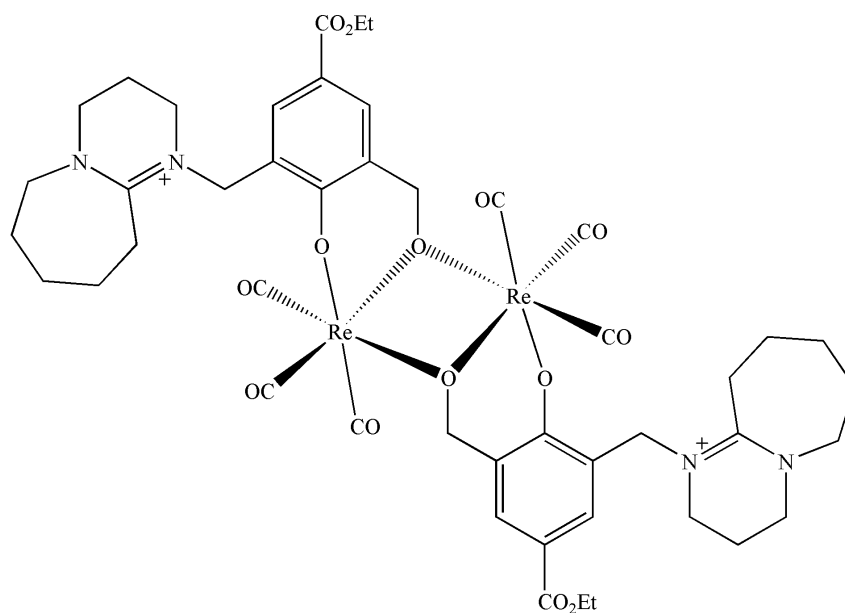


Abbildung 2.62: Strukturformel des Komplexes in Kristallen von **13**.

L^4 bindet mit seinem saureren O-Atom O2 jeweils nur an ein Rhenium-Atom, wobei das weniger saure O-Atom O1 die verbrückende Koordinationsstelle einnimmt. Dies wurde auch schon beim zweikernigen L-Threitolato-Komplex in **5** beobachtet, bei welchem die weniger sauren O-Atome die verbrückenden Positionen einnehmen. Beide Sauerstoff-Atome des Liganden sind deprotoniert, was vier negative Ladungen verursacht. Zwei davon werden durch die positive Ladung an jedem Rhenium-Atom kompensiert. Zusätzlich ist durch die kovalente Bindung von N1 an C11 das Stickstoff-Atom positiv geladen, da es eine Doppelbindung zu C20 besitzt. Somit werden auch hier zwei positive Ladungen in den Komplex hineingetragen, wodurch insgesamt ein Neutralkomplex resultiert. Der durch die Koordination entstehende Chelatsechsring Re-O1-C1-C2-C7-O2 besitzt gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* eine ${}^01H_{Re}$ -Konformation.

Um zu untersuchen, ob die Spaltung von L^3 auf dem Vorhandensein der Base DBU beruht, wurde die Reaktion ohne Zusatz des Rheniumedukts wiederholt. Dabei zeigte sich, dass keine Reaktion im ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum nachweisbar war. Lediglich die Signale von deprotoniertem L^3 und DBU waren erkennbar.

2.5.6 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_{-2})]^-$ (xvi)^[98]

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass während der Reaktion von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit L^3 und DBU eine Umsetzung von L^3 zu L^4 stattfindet. Um dennoch einen Komplex gemäß **11** bzw. **12** zu erhalten, wurde die eingesetzte Base variiert, um ihren Einfluss auf die Bildung des Komplexes zu untersuchen. Wird die schwächere Base Triethylamin (NEt_3) unter ansonst gleichen Bedingungen wie mit DBU eingesetzt, so sind im ^{13}C -NMR-Spektrum sowohl nach einer Reaktion bei Raumtemperatur als auch bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ nur Signale von koordiniertem L^3 mit dem erwarteten Koordinationsmuster vorhanden (vgl. Abbildung 2.63). Durch den Einsatz des Triethylamins hat also keine Zersetzung von L^3 stattgefunden, indem sich NEt_3 anstatt DBU an das Fragment bindet, sondern ausschließlich die Koordination des intakten L^3 über zwei phenolische O-Atome und ein etherisches O-Atom. Tabelle 2.23 und Tabelle 2.24 geben einen Überblick über die wichtigsten Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und die relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien L^3 . Die Werte des unkoordinierten Oxacalix[3]arens in Tabelle 2.23 wurden aus einer Lösung von L^3 in Acetonitril gewonnen, in der, da sich reines L^3 nicht in Acetonitril löst, DBU als Base enthalten war. Sie stellen somit Signale des deprotonierten Oxacalix[3]arens dar. Die Zuordnung der Signale der Kohlenstoff-Atome C22/23/24 des freien Oxacalix[3]arens erfolgte mittels der Inkrementrechnung mit Hilfe des Programms CHEMDRAW.^[102]

Tabelle 2.23: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale in δ/ppm des Komplexanions $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3\text{H}_{-2})]^-$ (xvi) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien L^3 mit angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C22/23 und C2/3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt (freies L^3 : C22/23/24 168.1, C2/3/9/10/16/17 69.3).

	C22/23	C24	C2/3	C9/10/16/17	
δ	171.6	163.1	75.0	69.6	69.4
$\Delta\delta$	3.5	-5.0	5.7	0.3	0.1

Die CIS-Werte sind deutlich verschieden von denen der Komplexe in **11** und **12**. Der CIS der Signale der C-Atome C22/23, deren Sauerstoff-Atom direkt an der Koordination beteiligt ist, ist mit 3.5 ppm recht klein, wogegen der entsprechende CIS der Signale der C-Atome C2/3 mit 5 ppm deutlich über dem Wert für **11** und **12** liegt. Zusätzlich fällt auf, dass das Signal von C24, dessen Sauerstoff-Atom nicht an der Koordination teilnimmt, hier um 5.0 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Diese ungewöhnlichen Werte beruhen höchstwahrscheinlich auf dem bereits erwähnten Zustandekommen der freien Signale des Liganden. Da sie vom deprotonierten Oxacalix[3]aren L^3 hervorgerufen werden, sind diese

Signale bereits gegenüber den hypothetischen Signalen des vollständig protonierten Liganden in Acetonitril verschoben, die aber aufgrund der Unlöslichkeit von L^3 in Acetonitril nicht zugänglich sind. Ähnliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung können bei L^1 und L^2 beobachtet werden, wenn sie mit DBU in Acetonitril gelöst werden. Wie stark diese Effekte sind wird deutlich, wenn die Referenzsignale des unkoordinierten L^3 aus einer Lösung in $CDCl_3$ betrachtet werden. Tabelle 2.24 gibt Aufschluss über die Werte.

Tabelle 2.24: Verschiebungen ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale in δ /ppm des Komplexanions $[Re(CO)_3(L^3H_{-2})]^-$ (**xvi**) in Acetonitril. Es sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm im Vergleich zum freien L^3 mit angegeben. Im Unterschied zu Tabelle 2.23, sind als Referenzsignale jetzt aber Signale aus einer Lösung von L^3 in $CDCl_3$ angegeben. Die relativen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale C22/23 und C2/3 stellen den CIS dar und sind fett gedruckt {freies L^3 (in $CDCl_3$): C22/23/24 159.9, C2/3/9/10/16/17 71.0}.

	C22/23	C24	C2/3	C9/10/16/17	
δ	171.6	163.1	75.0	69.6	69.4
$\Delta\delta$	11.7	3.2	4.0	-1.4	-1.6

Mit den Referenzsignalen aus $CDCl_3$ wird ersichtlich, dass sich nun die Werte der relativen Verschiebungen denen der Komplexe aus **11** und **12** angleichen. Die relative Verschiebung für die Atome C22/23 liegt mit 11.7 ppm nur wenig höher als die der unsubstituierten Oxacalix[3]arene L^1 und L^2 . Auch die relative Verschiebung der Signale der Atome C2/3 liegt nun etwa im erwarteten Bereich. Weiterhin erfährt das Signal des Atoms C24, dessen Sauerstoff-Atom nicht an der Koordination beteiligt ist, eine relative Tieffeldverschiebung von 3.2 ppm und keine Hochfeldverschiebung mehr, was wiederum den Substanzen aus **11** und **12** gleicht.

Diese Überlegungen zeigen, dass der Komplex $[Re(CO)_3(L^3H_{-2})]^-$ durch Verwendung der Base Triethylamin in Lösung erhalten werden kann. Zusätzlich liefert der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der drei Komplexe mit intakten Oxacalix[3]aren-Liganden einen zusätzlichen Beleg für die Existenz des $[Re(CO)_3(L^3H_{-2})]^-$ Komplexanions, welches im Übrigen auch mit Hilfe eines Massenspektrums identifiziert werden konnte. Bislang konnten keine Kristalle dieses Komplexes erhalten werden.

Das Signalmuster ist für die drei Verbindungen **11**, **12** und **xvi** nahezu identisch (vgl. Abbildung 2.63). Die Methylengruppen der Oxacalix[3]arene spalten nach der Koordination in drei Signale auf, von welchen eines ins Tieffeld verschoben ist. Ebenso ergeben die phenolischen C-Atome zwei Signale. Neben dem Signalmuster sind auch die relativen Verschiebungen und die CIS-Werte der drei Komplexanionen fast identisch. Auch die Werte für **xvi** liegen in diesem Rahmen, wenn man mit berücksichtigt, dass die relativen

Verschiebungen sich auf ein Eduktspektrum von L^3 in einem anderen Lösemittel beziehen (Tabelle 2.24). Es treten durch die Koordination der Oxacalix[3]arene also keine so großen Schwankungen der CIS-Werte auf wie bei den Dreikernkomplexen, zum Beispiel bei einer Koordination über eine Erythritol- oder eine Threitol-Teilstruktur (vgl. Abschnitt 3.3.2).

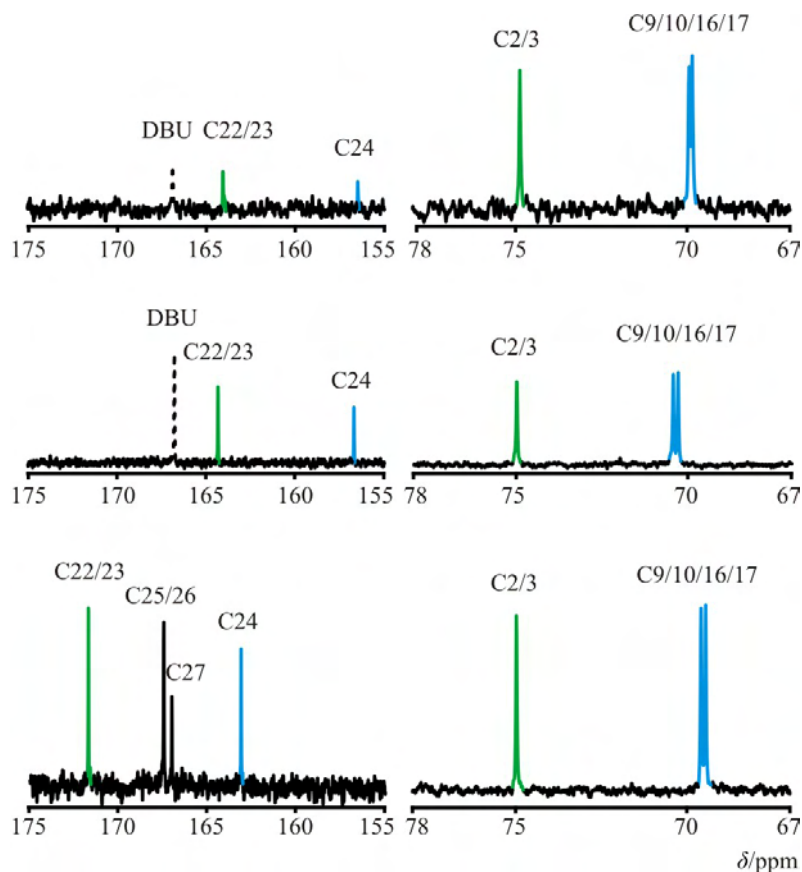


Abbildung 2.63: Vergleich typischer Regionen der ^{13}C -NMR-Spektren der charakterisierten Oxacalix[3]arenkomplexe **11** (oben), **12** (Mitte) und **xvi** (unten). In der linken Hälfte sind die Signale von den an das Phenol-Sauerstoff-Atom gebundenen C-Atomen. In der rechten Hälfte die Signale der Methylen-Kohlenstoff-Atome der innerzyklischen Ether-Gruppen dargestellt. Die grün markierten Signale stammen von C-Atomen, deren gebundener Sauerstoff an die $\text{fac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit koordiniert. Blau markierte Signale stammen von C-Atomen, deren gebundener Sauerstoff nicht koordiniert ist. Gestrichelte Signale werden von DBU verursacht, und die schwarzen Signale stammen von den Carboxyl-C-Atomen.

2.5.7 Die Kristallstruktur von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_2)\}_2]$ (**14**)

In Abschnitt 2.5.2 wurde bereits der Oxacalix[3]aren-carbonylrhenium(I)-Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_2)]^-$ in **11** beschrieben. Lässt man eine Lösung aus diesem Komplex – verwendete Stöchiometrie $\text{Re}/\text{L}^1/\text{DBU}$ 2:1:3 – in Acetonitril bei Raumtemperatur stehen, so kristallisieren im Laufe von ca. 50 Tagen farblose Kristalle von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_2)\}_2]$ (**14**).

Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 2.64 dargestellt.

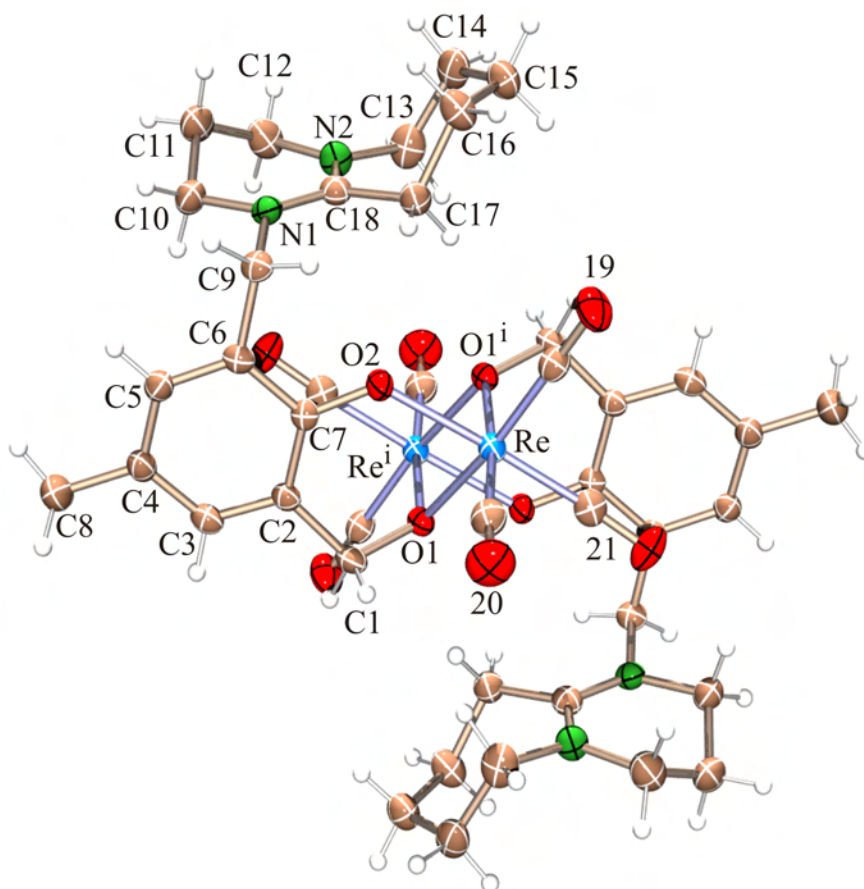


Abbildung 2.64: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von **14**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re-O1 2.132(2), Re-O1ⁱ 2.1544(18), Re-O2 2.112(2), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.898, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.162, Re...Re-Abstand 3.416(0); Re-O1-Reⁱ 105.66(8). Faltungparameter:^[74,75] Re-O1-C1-C2-C7-O2 $Q = 0.589(2)$ Å, $\theta = 129.7(3)^\circ$, $\varphi = 231.7(3)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ - x , $2 - y$, $1 - z$.

Die Kristallstruktur zeigt einen analogen Komplex zu **13**, wobei das im Komplex enthaltene Kation L^5 {1-(2-Hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methyl-benzyl)-2,3,4,6,7,8,9,10-octahydro-pyrimido[1,2-a]azepin-1-ium} das Pendant zu dem im Abschnitt 2.5.5 gefundenen Kation L^4 darstellt. Der durch die Koordination entstehende Chelatsechseckring Re-O1-C1-C2-C7-O2 besitzt gemäß einer Analyse nach *Cremer* und *Pople* eine Konformation zwischen ${}^01H_{Re}$ und 01E . Auch hier ist wieder ein Neutralkomplex entstanden, da die vier negativen Ladungen der deprotonierten Sauerstoff-Atome durch die zwei positiven Ladungen der Rhenium-Atome und die zwei positiven Ladungen der N1-Stickstoff-Atome ausgeglichen werden. Abbildung 2.65 zeigt die Strukturformel des Komplexes $[\{Re(CO)_3(L^5H_2)\}_2]$.

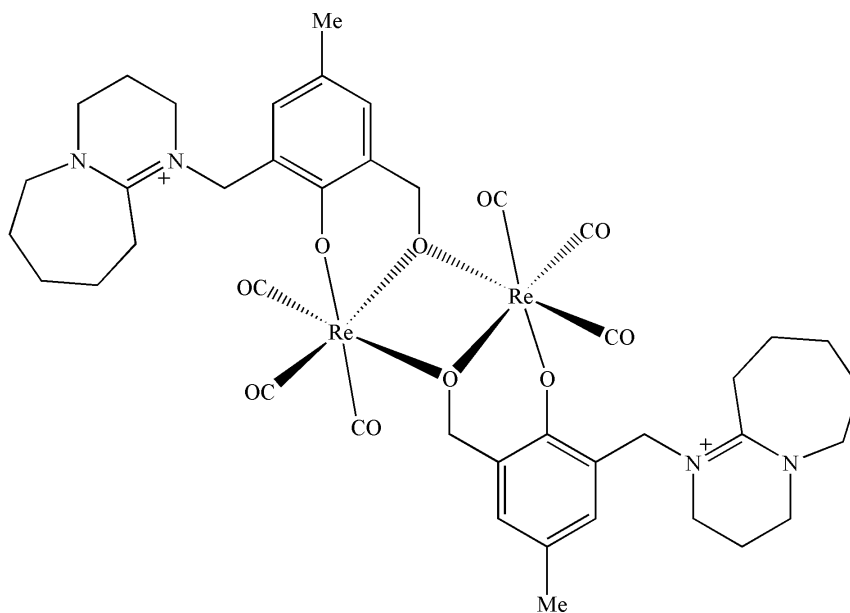


Abbildung 2.65: Strukturformel des Komplexes in Kristallen von **14**.

Offensichtlich hat hier also die gleiche Umsetzung des Oxacalix[3]arens stattgefunden wie bei **13**. Das ist insofern bemerkenswert, als im ^{13}C -NMR-Spektrum nur Signale vom Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})]^-$ aus **11** zu sehen sind. Es findet sich kein Hinweis auf bereits umgesetztes L^1 , im Gegensatz zu Synthesen mit L^3 mit einem Ethylestersubstituenten in *para*-Stellung, bei welchem schon unmittelbar nach der Reaktion eine Zersetzung des Zyklus erkennbar war. Die Zersetzung von L^1 hat also durch das lange Stehen der Lösung bei Raumtemperatur (über einen Monat) stattgefunden. Im Fall dieses unfunktionalisierten Liganden verläuft der Prozess also wesentlich langsamer als bei L^3 . Das Reaktionsprodukt **14** der Zersetzung ist offensichtlich schwerlöslich in Acetonitril und kristallisiert nach der Bildung aus. Das ist erkennbar an dem ^{13}C -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung der Kristalle, welche selbst auch nach Isolierung der Kristalle aus **14** ausschließlich die Signale des gewöhnlichen Komplexes $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})]^-$ in **11** zeigte.

2.6 Polyolfreie Carbonylrhenium(I)-Verbindungen

2.6.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (**15**)

Der zweikernige Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (**15**) (Abbildung 2.66) wird erhalten, wenn $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit der 1.5fachen Menge Ag_2O in Methanol umgesetzt wird und der nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Feststoff einer Säulenchromatographie an Silicagel mit Acetonitril als Laufmittel unterzogen wird. Unmittelbar danach kristallisiert **15** in Form kleiner, farbloser Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 1 Formeleinheit in der Elementarzelle.

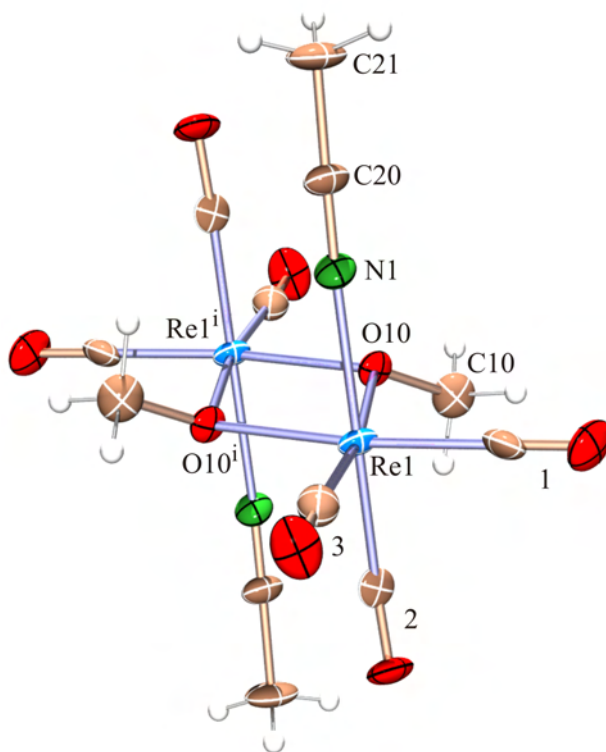


Abbildung 2.66: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von **15**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-O10 2.133(14), Re1-O10^i 2.146(12), Re1-N1 2.165(15), N1-C20 1.11(2), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.922, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.140, $\text{Re}\cdots\text{Re}$ -Abstand 3.418(2); Re1-O10-Re1^i 106.0(6). Symmetrieschlüssel: i 1 - x , - y , - z .

Zwei $\text{fac-}[\text{ReCO}_3]^+$ -Einheiten werden hier durch zwei Methoxido-Brücken zu kantenverknüpften Oktaedern verknüpft. Die dritte Koordinationsstelle jedes Rhenium-Atoms wird von einem Acetonitril-Liganden besetzt, so dass insgesamt ein Neutralkomplex entsteht. Dieses Strukturmotiv ähnelt sowohl dem zweikernigen Komplex in **5** (Abschnitt 2.2.2.6), bei welchem allerdings sämtliche Bindungsstellen vom eingesetzten Liganden L-Threitol besetzt

werden, als auch den Verbindungen **13** und **14** (Abschnitte 2.5.5 und 2.5.7), wobei dort jeweils zwei Bindungsstellen – eine verbrückende Position und eine Koordination an nur ein Rhenium-Atom – von je einem Liganden eingenommen werden.

Die Synthese wurde durchgeführt, um durch das Entfernen des Br^- und gleichzeitiges Zusetzen einer Base durch Ag_2O in Methanol den zweikernigen methoxidoverbrückten Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ zu erhalten und ihn dann mit Hilfe der Säulenchromatographie zu reinigen. Inwieweit der Prozess der Bildung des Neutralkomplexes **15** auf der Säule stattfindet, oder ob er sich schon direkt nach Lösen des Reaktionsrückstandes in Acetonitril durch nicht fertig ausgebildeten $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Komplex bildet – zum Beispiel durch den Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\mu\text{-OMe})_2]^{2-}$, in welchem die Br^- -Liganden noch gegen Acetonitril-Liganden ausgetauscht werden können – bleibt unklar. Allerdings wurde festgestellt, dass bei Einsatz der erforderlichen stöchiometrischen Menge Ag_2O im Reaktionsrückstand noch Br^- nachgewiesen werden konnte, was eine nicht vollständige Umsetzung des Eduktes signalisiert.

2.6.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (**16**)

Ein analoger Komplex zu **15** kann auch mit Methanthiolato-Liganden aufgebaut werden. Wird über eine Mischung aus $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, Erythritol und DBU in Acetonitril für drei Sekunden ein leichter Strom aus MeSH -Gas geleitet und diese dann fünf Stunden auf $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, so können im Anschluss durch Zutropfen von Wasser wenige, farblose Kristalle von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (**16**) erhalten werden (Abbildung 2.67). Die Strukturlösung erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 1 Formeleinheit in der Elementarzelle.

Ziel der Synthese war die Herstellung des dreikernigen Komplexes $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ mit Erythritol und einem Methanthiolato-Liganden in der μ_3 -Koordinationsstelle. Dieser Komplex war zwar deutlich im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen, sowohl in hoher Intensität als auch ohne Isomere, es kristallisierte jedoch **16** aus. Womöglich war die Art der Zugabe des Methylmercaptans zu ungünstig, da das Überleiten eines Gasstroms nur eine schlechte Dosierung zulässt. So lag vermutlich ein Überschuss des Mercaptans in der Lösung vor, welcher diesen Komplex bilden konnte. Passend dazu waren im ^{13}C -NMR-Spektrum noch Signale von freiem Erythritol zu erkennen, obwohl stöchiometrische Mengen eingesetzt wurden. Diese können jedoch nicht mehr komplexiert werden, wenn *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten für die Ausbildung von **16** verbraucht werden.

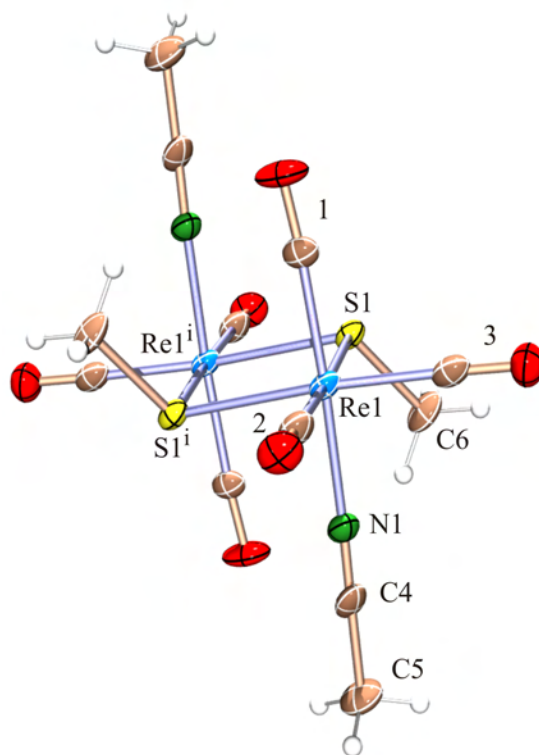


Abbildung 2.67: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von **16**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-S1 2.512(2), Re1-S1ⁱ 2.509(2), Re1-N1 2.138(7), N1-C4 1.114(12), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.923, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.144, Re...Re-Abstand 3.798(2); Re1-S1-Re1ⁱ 98.30(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, - y, - z.

2.6.3 Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]$ (**17**)

Das Komplexanion aus $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]$ (**17**) (Abbildung 2.68) entsteht bei dem Versuch, den dreikernigen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\text{GlycH}_3)]^-$ -Komplex (**XII**) zu synthetisieren. Hierzu wurden zu einer Mischung aus $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, Glycerin und DBU in Acetonitril drei Tropfen reines Methanthiol zugegeben. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* zeigt, dass sich der Sechsring Re1-S1-Re2-S4-Re3-S3 in der ^{Re1} C_{S_4} -chair-Konformation befindet.

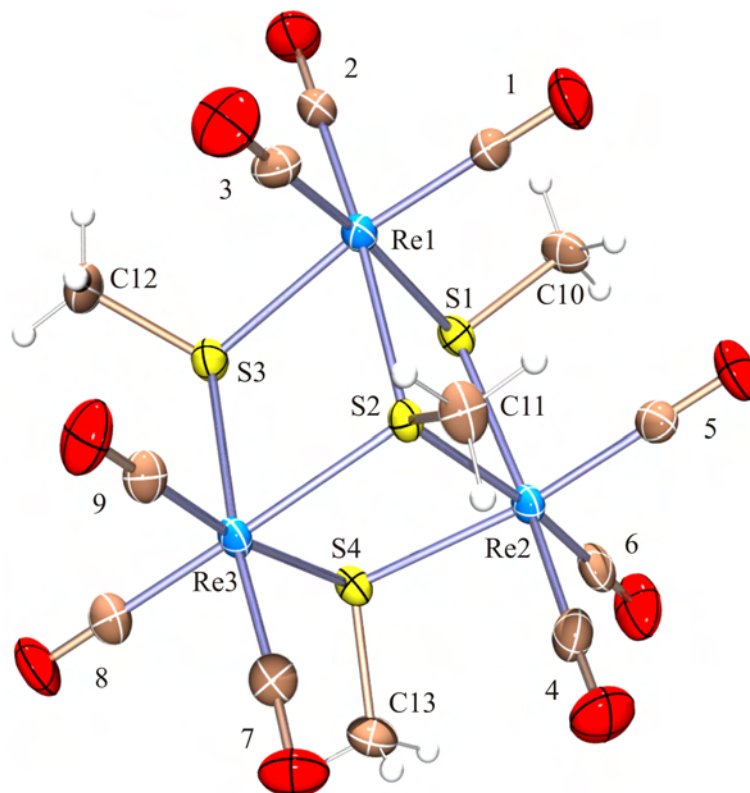


Abbildung 2.68: ORTEP-Darstellung des Komplexes in Kristallen von **17**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Nummer n an den Carbonylliganden ist zu lesen als C_n und O_n . Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re1-S1 2.5248(16), Re1-S2 2.4791(14), Re1-S3 2.5182(15), Re2-S1 2.5276(14), Re2-S2 2.4785(15), Re2-S4 2.5202(14), Re3-S2 2.4938(14), Re3-S3 2.5209(15), Re3-S4 2.5210(16), mittlerer Abstand Re-C_{CO} 1.919, mittlerer Abstand C-O_{CO} 1.149, mittlerer Re...Re-Abstand 3.852; Re1-S1-Re2 99.13(5), Re1-S2-Re2 101.74(5), Re1-S2-Re3 101.93(5), Re1-S3-Re3 100.09(5), Re2-S2-Re3 101.38(5), Re2-S4-Re3 99.49(5). Faltungsparameter:^[74,75] Re1-S1-Re2-S4-Re3-S3 $Q = 1.7331(12)$ Å, $\theta = 0.37(4)^\circ$, $\varphi = 190(6)^\circ$.

Dieses Anion ist das Methanthiolato-Analogon zu den Verbindungen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$ ^[71] und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$.^[67] Bisher wurden als reine Carbonylrhenium(I)-Methanthiolato-Komplexe nur die Verbindungen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SMe})_3]^-$ ^[103] und $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-SMe})_4]$ ^[104,105,106,107] beschrieben, wobei nur vom vierkernigen Komplex eine Röntgenstrukturanalyse existiert.^[105,106]

Die Verbindung **17** besitzt ein Re/S-Verhältnis von 3:4, wohingegen im Komplex **16** nur ein Re/S-Verhältnis von 1:1 vorliegt. Dies ist vermutlich auf die unterschiedliche Zugabe des Methanthiols zu der Reaktionslösung zurückzuführen. Während bei **16** ein dreisekündiger Gasstrom über die Reaktionslösung geleitet wurde, sind hier drei Tropfen Methanthiol zugegeben worden, also eine größere Menge als bei **16**. Dadurch kann sich das Verhältnis von Rhenium zu Schwefel eher zugunsten des Schwefels verschieben. Zusätzlich hat die erhöhte Menge Methanthiol die Auswirkung, dass kaum koordiniertes Glycerin im ¹³C-NMR-Spektrum zu sehen ist, während die Signale für koordiniertes Erythritol bei **16** noch größer waren als die freien Eduktsignale.

3 Diskussion

3.1 Vergleich der zweikernigen Komplexe

3.1.1 (OR)₃-verbrückte Zweikernkomplexe

3.1.1.1 Koordinationseigenschaften der Liganden

Die Ergebnisse bei den Verbindungen **2–4** und **I–III** zeigen, dass die Liganden (1*R*-2*R*)-Cyclohexandiol und β -Östradiol sehr gut in der Lage sind, in zweikernigen Komplexen alle drei Koordinationsstellen zu besetzen. Das liegt im Fall des (1*R*-2*R*)-Cyclohexandiols in **3** vermutlich an der Ausbildung von ausschließlich intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der freien OH-Gruppen. Beim β -Östradiol dürften vorwiegend die sterischen Effekte des sp²-Kohlenstoff-Atoms, welches an das koordinierende Sauerstoff-Atom gebunden ist, ausschlaggebend sein. Können die freien Hydroxyfunktionen nur intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wie in **2** mit (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol) und in **4** mit L-Anhydrothreitol, so verläuft die Umsetzung nicht quantitativ und es bleiben noch erhebliche Mengen unkoordiniertes Diol zurück. Diese Wasserstoffbrückenbindungen können sich erst im Festkörper bilden, wobei diejenigen in **3** sich schon in Lösung formen können. Das betont den starken Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen der freien OH-Gruppen auf die Bildungstendenz der Komplexe **2–4**.

3.1.1.2 Molekülstrukturen

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1-4** sind untereinander recht ähnlich. Tabelle 3.1 zeigt die wichtigsten Parameter der Komplexanionen an.

Tabelle 3.1: Vergleich der wichtigsten Strukturdaten der Komplexanionen in Kristallen von **1-4** mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^-$ [71] und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ [68].

	mittlerer Re-O-Re-Winkel [°]	nichtbindender Re...Re-Abstand [Å]	mittlerer Re-O-Abstand [Å]
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^-$	95.6	3.104(4)	2.097
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$	96.0	3.086(3)	2.085
1	94.1	3.118(2)	2.131
2	93.7	3.117(1)	2.136
3	94.2	3.163(1)	2.159
4	94.1	3.143(1)	2.146

So besitzen die Stammverbindungen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^-$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ von allen die größten Re-O-Re-Winkel, sowie den kleinsten Re...Re- und Re-O-Abstand. Zu erklären ist dies durch den geringsten Platzbedarf der $\mu\text{-OH}^-$ - und $\mu\text{-OMe}^-$ -Liganden unter den hier verglichenen Verbindungen. **2** besitzt von allen den kleinsten Re-O-Re-Winkel mit 93.7° und **3** sticht hervor, da es sowohl den größten Re-O-Re-Winkel als auch den größten Re...Re- sowie Re-O-Abstand besitzt. Dies ist wahrscheinlich auf den größten Platzbedarf für (1*R*,2*R*)-Chxd unter den Liganden in **1-4** zurückzuführen.

3.1.2 (OR)₂-verbrückte Zweikernkomplexe

Von den (OR)₂-verbrückten Zweikernkomplexen enthält nur das Komplexanion in **5** einen Polyolatoliganden. Von diesem werden aber gleichzeitig alle vier Koordinationsstellen besetzt. Die *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten müssen sich also den sterischen Restriktionen gegenüber dem L-Threitol-Liganden anpassen. Dagegen werden sie in den Verbindungen **15** und **16** werden nur durch verbrückende OMe⁻- bzw. SMe⁻-Liganden zusammengehalten. Dies sollte sich in den Strukturdaten widerspiegeln. Ein Vergleich der Abstände und Winkel unter Beteiligung der Sauerstoff- bzw. Schwefel-Liganden ist in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Vergleich der wichtigsten Strukturdaten (Winkel in [°], Abstände in [Å]) der Komplexanionen in Kristallen von **5**, **15** und **16**. X bezeichnet das Atom in der verbrückenden Position (O, S) und Y das Atom, welches nur an ein Rhenium-Atom koordiniert (O, N). Bei den Zahlen handelt es sich jeweils um Mittelwerte, wenn mehrere Daten vorliegen.

	Re-(μ -X)-Re	Re...Re	Re-(μ -X)	Re-(Y)
5	101.9	3.354	2.159	2.116
15	106.0	3.418	2.140	2.165
16	98.3	3.798	2.511	2.138

Die Komplexe **15** und **16** sollten in einer recht spannungsfreien Form vorliegen. Der Re-(μ -O)-Re-Winkel ist in **5** um mehr als 4° kleiner als in **15**. Gleichzeitig ist der Re...Re-Abstand kleiner und der Re-(μ -O)-Abstand geringfügig größer. Außerdem ist der Re-(Y)-Abstand um knapp 0.05 Å geringer. Aufgrund der größeren Schwefel-Atome in **16** ist der Re...Re-Abstand sowie der Abstand zum verbrückenden Atom größer und der Re-(μ -X)-Re-Winkel deutlich kleiner.

Die Tatsache, dass in **5** und **15** nur zwei verbrückende Sauerstoff-Atome vorhanden sind, lässt den Re...Re-Abstand im Vergleich zu den dreifach verbrückten $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OR})_3]^-$ -Komplexen größer werden und auch der Re-(μ -O)-Re-Winkel ist bei ihnen deutlich größer.

3.2 Besonderheiten beim Aufnehmen der Massenspektren

Bei den zweikernigen Komplexen und auch bei den dreikernigen μ_3 -Methanthiolato-Komplexen **x-b** und **xii** tritt die Besonderheit auf, dass sie im (FAB⁻)-Massenspektrum dazu neigen, sich zu zersetzen und dabei neuartige Komplexverbindungen aufzubauen, welche häufig Matrixmoleküle enthalten. Als Matrix wird 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet (Abbildung 3.1).

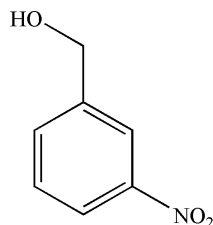


Abbildung 3.1: 3-Nitrobenzylalkohol (NBA).

Die Matrix ist also selber ein Monoalkohol, welcher potenziell die verbrückenden Koordinationsstellen besetzen kann. Das wurde in fast allen Massenspektren der zweikernigen Komplexe beobachtet. Die einzigen Ausnahmen stellen die Spektren der

Verbindungen **3** und **1** dar. In ihnen wurde nur der Produktkomplex gefunden. Das passt zu den gefundenen Koordinationseigenschaften der Liganden (Abschnitt 3.1.1.1). Dort wurden die Liganden (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und β -Östradiol als Komplexbildner ausgemacht, welche recht bereitwillig alle drei Koordinationsstellen besetzen. Die entstehenden Komplexe scheinen dann auch so stabil zu sein, daß keine weiteren Ligandenaustauschreaktionen mit NBA mehr stattfinden. Die anderen zweikernigen Verbindungen zeigten jedoch immer Massenpeaks mit Matrixmolekülen als Liganden. So waren zum Beispiel im Massenspektrum von **2** neben dem Molekülpeak noch zusätzliche Peaks bei $m/z = 893.5$ und 944.4 vorhanden, welche von den anionischen Komplexen $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-NBA})\{\mu\text{-(1*S*,2*S*)-CptdH}_{-1}\}_2]^-$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-NBA})_2\{\mu\text{-(1*S*,2*S*)-CptdH}_{-1}\}_1]^-$ stammen.

3.3 Vergleich der dreikernigen Komplexe

3.3.1 Bildung, Aufbau und Stabilität der dreikernigen Komplexe

Bei den dreikernigen Komplexen mit Polyolatoliganden ist zu beobachten, dass ihre Bildung von der μ_3 -Koordinationsstelle abhängig ist. Nur wenn ein Ligand in der Reaktionsmischung vorhanden ist, der zur Besetzung dieser Stelle in der Lage ist, kann sich der Komplex ausbilden. So ist zum Beispiel kein dreikerniger Komplex mit dem Liganden Glycerin zu beobachten, wenn kein zusätzlicher μ_3 -Ligand anwesend ist, sondern nur in getrocknetem Acetonitril gearbeitet wird. Auch wenn ein Überschuss Glycerin zugegeben wird, so dass eventuell das zusätzliche Glycerin die μ_3 -Koordinationsstelle einnehmen könnte, ist keine Koordination erkennbar. Erst nachdem ein Tropfen Wasser oder Methanol pro 2 mL Reaktionslösung zugegeben wird, tritt Komplexbildung auf. Dann ist aber zu beobachten, dass die Komplexbildung der dreikernigen Komplexe mit Polyolatoliganden durchweg quantitativ erfolgt.

An den wässrigen Kristallisationsbedingungen für **6**, **8** und **9** ist zu sehen, dass die Komplexe für die Dauer der Kristallisation hydrolysestabil sind. Vor der Bildung dieser dreikernigen Polyolatokomplexe, wenn also noch „isolierte“ *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten in Lösung vorliegen, konkurriert ihre Bildung mit den zweikernigen und dreikernigen Hydroxido-Verbindungen, wenn versucht wird, die Synthesen in Wasser durchzuführen. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigten daher auch meist nur freies Polyol und keine dreikernigen Komplexe. Gibt man ihnen aber die Chance, sich in einem aprotisch-polaren Lösemittel zu bilden, in Anwesenheit einer sehr begrenzten Menge eines protischen Lösemittels, welche nur

ausreicht, um die μ_3 -Koordinationsstelle zu besetzen, so sind sie hinterher nicht mehr so leicht hydrolysierbar. Aus thermodynamischer Sicht ist weiterhin festzuhalten, dass sich ein Chelateffekt in diesen dreikernigen Komplexen im Vergleich zu $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$ oder $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$ verstärkt, da die Liganden OH^- und OMe^- nur verbrückend koordinieren können, die Triole aber zusätzlich noch die koordinierenden Sauerstoff-Atome mit einer Ethylenbrücke verbinden.

Generell wurde beobachtet, dass eine dreikernige Koordination stets eine endständige Alkoholatofunktion bevorzugt, wenn eine solche vorhanden ist. So konnten zum Beispiel bei den Liganden Ribitol, D-Arabitol und Xylitol keine Hinweise auf eine $\kappa^3\text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4$ -Koordination gefunden werden. Ist keine primäre Alkoholfunktion vorhanden, wie in Methyl- β -D-ribopyranosid, scheint dies der Bildung der Komplexe aber auch nicht entgegenzustehen, da auch in diesem Fall eine quantitative Koordination des Liganden gefunden wurde (vgl. Abbildung 2.36 und Abbildung 2.41).

3.3.2 ^{13}C -NMR-Spektren der Dreikernkomplexe

Die CIS-Werte der charakterisierten, dreikernigen Verbindungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die im Ergebnisteil dieser Arbeit bereits genutzte Beobachtung (zum Beispiel in Abschnitten 2.3.1.5 und 2.3.1.6), dass Koordinationen über eine *threo*- oder eine *erythro*-Einheit unterschiedliche CIS-Werte verursachen, wird in dieser Aufstellung besonders deutlich. Die CIS-Werte der in Bezug auf die Koordination äußeren C-Atome 1 und 3 sind bei über *threo*-Teilstrukturen koordinierenden Liganden wesentlich höher als bei Liganden, welche über eine *erythro*-Teilstruktur koordinieren. Sie unterschreiten nie den Wert von 17.4 ppm, wobei der CIS des C-Atoms 1 sogar im Bereich über 20 ppm liegen kann. Im Vergleich erreichen die äußeren C-Atome 1 und 3 in *erythro*-Teilstrukturen in keinem Fall einen CIS von mehr als 16 ppm. Weiterhin ist auffällig, dass die CIS-Werte der C-Atome 1 und 3 der Glycerin-Dreikernkomplexe **6**, **7**, **xv-a**, **xv-b** und **xii** einen ebenfalls sehr hohen Wert mit 17.4–19.0 ppm besitzen, der zwischen den Werten der C-Atome 1 und 3 der *threo*-Teilstrukturen liegt. Dieser Wert wird auch nicht von dem Liganden Methyl- β -D-ribopyranosid erreicht, dessen Hydroxygruppenanordnung in seiner $^1\text{C}_4$ -Konformation der des Glycerins recht ähnlich ist.

Tabelle 3.3: Vergleich der CIS-Werte in ppm der Signale der Kohlenstoff-Atome aus den charakterisierten Dreikernkomplexen, welche an ein koordinierendes Sauerstoff-Atom gebunden sind. 1 bezeichnet das C-Atom der koordinierten CH₂-Gruppe, bzw. beim Liganden Me-β-D-Ribp das C-Atom C2. Die weitere Nummerierung ergibt sich dann aus der Koordination. Liganden, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, koordinieren über eine *threo*-Einheit.

Verbindung	Ligand	μ ₃ -Ligand	1	2	3
6	Glyc	O ²⁻	18.3	3.3	18.3
7	Glyc	OMe ⁻	18.7	2.8	18.7
xv-a	Glyc	EthdH ₋₁	18.8	2.8	18.8
xv-b	Glyc	EthdH ₋₂	19.0	2.8	19.0
xii	Glyc	SMe ⁻	17.4	2.3	17.4
8	Me-β-D-Ribp	OMe ⁻	7.2	1.6	11.5
x-a	Me-β-D-Ribp	OH ⁻	7.5	2.1	11.6
x-b	Me-β-D-Ribp	SMe ⁻	7.4	1.9	11.6
iv-a	L-Thre*	OH ⁻	20.6	4.8	17.4
iv-b	L-Thre*	OMe ⁻	20.7	4.5	17.7
v-a	Eryt	OH ⁻	9.5	2.9	13.8
v-b	Eryt	OMe ⁻	9.8	2.7	14.1
vi-a	Ribt	OH ⁻	9.2	2.1/1.4	11.1
vi-b	Ribt	OMe ⁻	9.5	ca. 2	10.6
vii-a	Arab ^a	OH ⁻	10.0	3.8	16.0
vii-b	Arab* ^b	OH ⁻	20.7	6.2	19.0
viii	Xylt*	OH ⁻	20.7	3.4	17.8
9	Pent	OMe ⁻	18.5	18.5	18.5
xi	Pent	OH ⁻	17.6	17.6	17.6

^a κ³O³,O⁴,O⁵.

^b κ³O¹,O²,O³.

Bei allen Verbindungen – bis auf **9** und **xi**– weicht der CIS-Wert des Signals des mittleren C-Atoms 2 sehr stark von den Werten der Signale der benachbarten, ebenfalls koordinierten C-Atome 1 und 3 ab. Er liegt im Bereich zwischen 1.6 ppm in **8** bis 6.2 ppm in **vii-b**. Die genaue Ursache ist aber unklar, da die Koordination der drei Sauerstoff-Atome eines Liganden die Gleiche ist. Sie verbrücken jeweils zwei *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten, die Signale der an ihnen gebundenen C-Atome sollten also alle einen ähnlichen CIS erfahren. Dass kein Unterschied in den drei Koordinationsstellen des Liganden besteht, zeigen die CIS-Werte von **9** und **xi**. Hier sind die Signale der an die koordinierenden Sauerstoff-Atome gebundenen C-Atome alle um 18.5 bzw. 17.6 ppm ins Tieffeld verschoben. Allerdings handelt es sich bei

Pentaerythritol auch nicht um ein 1,2,3-Triol. Daher muß der kleine CIS seinen Ursprung in der Koordination eines 1,2,3-Triols besitzen.

3.3.3 Molekülstrukturen

Ein Vergleich der wichtigsten Strukturdaten der dreikernigen Komplexe **6–9** mit den literaturbekannten Stammverbindungen $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$ ^[71] und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$ ^[67] ist in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4: Vergleich der wichtigsten Strukturdaten (Winkel in [°], Abstände in [Å]) der Komplexanionen in Kristallen von **6–9** mit $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$ ^[71] und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$ ^[67]. Bei den Zahlen handelt es sich jeweils um Mittelwerte.

	Re-(μ-O)-Re	Re-(μ ₃ -O)-Re	Re...Re	Re-(μ-O)	Re-(μ ₃ -O)
$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OH})_3]^-$	104.9	104.5	~3.43	2.157	2.169
$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$	107.1	102.1	~3.43	2.129	2.202
6	100.4	103.2	3.324	2.163	2.122
7	104.3	101.2	3.386	2.147	2.188
8	103.4	102.0	3.397	2.164	2.184
9	105.7	101.9	3.406	2.131	2.183

Es fällt auf, dass die Verbindungen **6–8** stark verkürzte Re...Re-Abstände besitzen. Dies ist wohl auf die Anforderungen der 1,2,3-Triol-Liganden zurückzuführen, die eine etwas engere Anordnung der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten benötigen. Weiterhin sind sonst aber wenige Trends auszumachen. Den größten Re-(μ-O)-Re-Winkel und damit auch den größten Re...Re Abstand unter den in dieser Arbeit hergestellten, polyolhaltigen dreikernigen Verbindungen, besitzt das Komplexanion in **9**. Ebenfalls besitzt es die kleinsten Re-(μ-O)-Bindungen und ähnelt damit am stärksten dem dreikernigen Methoxido-Komplex. Das ist vermutlich auf die größere Flexibilität des Pentaerythritol-Liganden gegenüber den 1,2,3-Triolen zurückzuführen. Daher können sich die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheiten bevorzugt so anordnen, wie sie es im Komplex $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu\text{-OMe})_3]^-$ können.

3.3.4 Wahl des Eduktes und Stabilität der Carbonylliganden

Als Edukt zur Synthese der dreikernigen Komplexe wurde häufig die Verbindung $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ verwendet. In ihr ist die *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit schon vorgebildet, und es müssen lediglich die Bromido-Liganden aus dem Komplex verdrängt werden. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass diese Bromido-Liganden äußerst bereitwillig gegen koordinierende Lösemittelmoleküle wie Wasser oder Acetonitril ausgetauscht werden.^[71] Das bedeutet, es handelt sich während der Umsetzung mit Polyolen nicht um einen Austausch der Bromido- gegen einen Polyolatoliganden, sondern vielmehr um einen Lösemittel-Polyolato-Austausch. Es hat sich jedoch gezeigt, dass alle dreikernigen Komplexe auch mit dem Edukt $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ hergestellt werden können, ohne die Synthesebedingungen zu verändern. Zwar müssen zunächst noch zwei Carbonylliganden aus dem Komplex verdrängt werden, dies geschieht aber schon vor der eigentlichen Reaktion, indem das $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ in Acetonitril suspendiert wird und die für die Reaktion gewünschte Menge an DBU zugegeben wird. Dabei tritt sofort eine Gasentwicklung auf, im Zuge derer zwei Carbonylliganden entfernt werden und sich das Rheniumedukt löst. Die folgende Umsetzung mit dem Polyol ergibt die gleichen ^{13}C -NMR-Spektren wie Umsetzungen mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, und die Massenspektren zeigen ebenfalls den gewünschten Dreikernkomplex an. Der Vorteil hierbei ist, dass die Anzahl der Nebenprodukte bei der Reaktion minimiert wird. Durch den Einsatz von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ entstehen pro Rhenium-Atom zwei Moleküle NEt_4Br . Dieses Salz ist aufgrund der Kristallisationsbedingungen bei den Dreikernkomplexen zwar kein Problem mehr, da es sich sowohl sehr gut in Acetonitril als auch in Wasser löst und nicht auskristallisiert. Allerdings konnte die Beobachtung gemacht werden, dass der Einsatz von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ häufig bessere und sauberere ^{13}C -NMR-Spektren ergab als wenn $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ verwendet wurde {zum Beispiel bei $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$ (**IV-a**) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (**V-a**)}.

Die Carbonylliganden der *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Einheit sind unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Acetonitril, 85 °C, Schutzgas) bemerkenswert stabil. Es wurde kein Hinweis auf Zersetzung bzw. Abspaltung eines Carbonylliganden gefunden. Und auch die Schutzgasatmosphäre braucht nicht mehr aufrechterhalten zu werden, wenn die Lösung Raumtemperatur besitzt. Allerdings wurde beobachtet, dass sich bei Synthesen unter Normalatmosphäre und Siedetemperatur des Lösemittels Perrhenat bilden kann.

3.3.5 Kristallisationsneigung

Mit Ausnahme des dreikernigen Komplexes in **9** ist auffällig, dass die kristallisierten dreikernigen Komplexe keine freien Hydroxyfunktionen besitzen. Freie OH-Gruppen scheinen die Kristallisationsneigung extrem zu verringern. So enthalten zum Beispiel die Komplexe $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-ThreH}_{-3})]^-$ (**iv-b**) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (**v-b**) eine und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (**vi-b**) sogar zwei unkoordinierte Hydroxyfunktionen. Obwohl ihre Bildung quantitativ verläuft und kein bzw. nur sehr wenig freies Polyol im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen ist (vgl. Abbildung 2.42–2.44), konnten die Verbindungen nicht zur Kristallisation gebracht werden, sondern nur anhand von ^{13}C -NMR- und Massenspektren identifiziert werden.

Sind jedoch alle Hydroxyfunktionen deprotoniert und an der Koordination beteiligt wie in **6-8**, dann ist zu beobachten, dass diese Verbindungen bereitwillig innerhalb weniger Stunden oder eines Tages auskristallisieren.

3.3.6 Variation der Liganden in der μ_3 -Koordinationsstelle

Die μ_3 -Koordinationsstelle kann mit verschiedenen Liganden besetzt werden. Auffällig dabei ist, dass sich die Bildung einiger dreikerniger Komplexe stark von dem angebotenen Liganden für diese Koordinationsstelle abhängig zeigt. Mit einigen Polyolatoliganden wie Glycerin oder Methyl- β -D-ribopyranosid scheint es unerheblich zu sein, ob sie von einem $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$, OMe^- oder einem SMe^- -Liganden besetzt wird. Der Nachweis dreikerniger Komplexe des *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ -Fragments mit den Pentitolen D-Arabitol (Abschnitt 2.3.1.5) und Xylitol (Abschnitt 2.3.1.6) gelang jedoch nur mit einem $\mu_3\text{-OH}^-$ -Liganden in der μ_3 -Koordinationsstelle. Gibt man bei der Umsetzung mit D-Arabitol einen Tropfen Methanol zur Besetzung dieser Stelle mit einem $\mu_3\text{-OMe}^-$ -Liganden hinzu, so wird anstatt eines dreikernigen Komplexes der sechskernige Komplex in **10** gebildet, gänzlich ohne Beteiligung von Methanol. Und bei der Umsetzung mit Xylitol bewirkt die Zugabe eines Tropfens Methanol anstatt Wasser zur Reaktionslösung, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum jegliche Signale von Xylitol oder Methanol fehlen.

Auch ein Diol wie Ethandiol ist in der Lage, die μ_3 -Koordinationsstelle zu besetzen (**xv-a** und **xv-b**). Dies ermöglicht einen Zusammenschluss von zwei dreikernigen Komplexen, indem Ethandiol mit seinen zwei Sauerstoff-Atomen jeweils die μ_3 -Koordinationsstelle zweier dreikerniger Komplexe einnimmt (vgl. Abbildung 2.52).

Diese Beobachtungen zeigen einerseits die große Variabilität der Liganden in der μ_3 -Koordinationsstelle, andererseits aber auch die teilweise doch recht erhebliche Abhängigkeit der Bildung dreikerniger Komplexe mit einigen Polyolatoliganden, welche nur ganz bestimmte Liganden in dieser Position tolerieren. Die Variationsmöglichkeiten in der μ_3 -Koordinationsstelle erlauben weitergehende Untersuchungen, inwieweit andere Liganden geeignet sind, diese Stelle zu besetzen. Sie könnten vor dem Hintergrund einer Eignung für spezielle Kopplungen an Peptide und somit für eine Anwendung in der Nuklearmedizin ausgesucht werden. Der mindestens dreizählige Polyolatoligand wäre dabei also eine Art Gerüstgeber, an dem sich der dreikernige Komplex aufbauen könnte. Dieser wird durch den μ_3 -Liganden abgeschlossen, der eine weitergehende Chemie dieses Komplexes erlaubt.

3.4 Koordinationseigenschaften der Oxacalix[3]arene

3.4.1 Einfluss der mittleren O...O-Abstände auf die Koordinationsstelle

Die erwartete Trisphenoxido-Koordination (blauer Kreis in Abbildung 3.2), wie sie zum Beispiel für kleinere und höher geladene Metallionen wie Vanadium(V)^[90], Titan(IV)^[93] oder Uran(VI)^[108] gefunden wird, tritt bei den Oxacalix[3]arenen nicht auf, wenn Rhenium(I) als Zentralmetall angeboten wird. Es bevorzugt die Koordinationsstellen der roten Kreise in Abbildung 3.2 unter Beteiligung von nur zwei phenolischen O-Atomen.

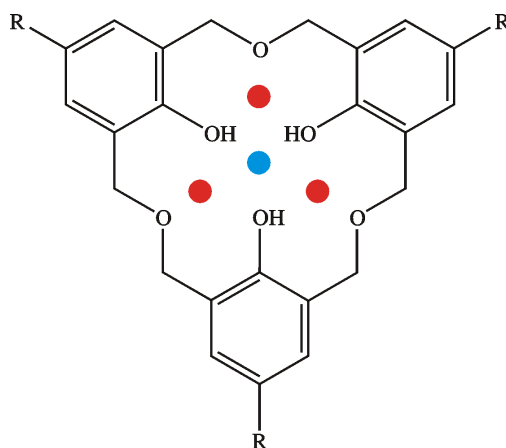


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten in Oxacalix[3]arenen. Blauer Kreis: erwartete Koordination unter Beteiligung der drei phenolischen Sauerstoff-Atome, rote Kreise: beobachtete Koordination unter Beteiligung eines Ether-Sauerstoff-Atoms. R bezeichnet einen beliebigen Rest.

Demnach besitzen die Oxacalix[3]arene drei untereinander äquivalente Bindungsstellen für das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment. Werden die O...O-Abstände betrachtet (Tabelle 3.5) so fällt auf, dass sie in den Koordinationsstellen mit der Etherbrücke sowohl in unkoordinierten Oxacalix[3]arenen als auch in den Komplexen geringfügig kleiner sind, als im Zentrum.

Tabelle 3.5: Vergleich der mittleren Sauerstoffabstände in [Å] der freien Oxacalix[3]arene und der Komplexe, sowie der mittleren O-Re-O-Winkel in [°] der Komplexe der asymmetrischen Einheiten in **11** und **12**. Für die Komplexe wurde nur die besetzte Koordinationsstelle berücksichtigt und nicht mehr die noch freien Koordinationsstellen.^a

	11		12	
	freies Oxacalix[3]aren	Komplex	freies Oxacalix[3]aren	Komplex
mittlerer O...O-Abstand in der (den) Koordinationsstelle(n) ^a	2.875	2.867	2.846	2.843
mittlerer O...O-Abstand der phenolischen O-Atome	2.950	2.989	2.867	2.914
mittlerer O-Re-O Winkel		82.87		82.67

^a Die Bezeichnung Koordinationsstelle(n) bezieht sich auf die durch rote Kreise markierten Stellen in Abbildung 3.2.

Dieser Unterschied beträgt aber jeweils nur wenige Picometer. Der Schluss, dass der Abstand der phenolischen O-Atome zu groß sei, um das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zu koordinieren, ist allerdings nicht richtig. Vergleicht man den Wert für den mittleren O...O-Abstand der besetzten Koordinationsstelle von **11** (2.867 Å) mit dem mittleren O...O-Abstand der phenolischen Sauerstoff-Atome der freien Oxacalix[3]arene in **12** (2.867 Å), so zeigt sich, dass sie beide denselben Wert besitzen. Daher sollte das Oxacalix[3]aren L² in **12** durchaus in der Lage sein, mit seinen drei Alkoholfunktionen das *fac*-Re^I(CO)₃-Fragment zu koordinieren. Trotzdem sitzt auch in **12** das Rhenium-Atom in der Koordinationsstelle mit einem Ether-Sauerstoff-Atom, die einen noch kürzeren mittleren O...O-Abstand der besetzten Koordinationsstelle erreicht.

Eine Begründung könnte in elektrostatischen Wechselwirkungen liegen. Das Rhenium(I)-Zentralatom kann mit seiner geringen positiven Ladung vermutlich nicht drei negative Ladungen von formal drei Phenoxido-Liganden stabilisieren. Daher weicht es in die in Abbildung 3.2 durch rote Kreise markierten Koordinationsstellen aus und spart dadurch ein negativ geladenes Sauerstoff-Atom ein.

Beide Komplexe besitzen ähnliche O...O-Abstände O-Re-O-Winkel. Das zeigt, dass die Substituenten in L¹ und L² keinen signifikanten Einfluss auf den Komplex besitzen.

Bei diesem Vergleich wird deutlich, dass der für die flächenverknüpften Oktaeder erforderliche Abstand der Sauerstoff-Atome von etwa 2.53 Å (vgl. Abschnitt 2.5.1.2) von den Oxacalix[3]arenen nicht erreicht wird. Dies war aber Voraussetzung, um zwei flächenverknüpfte Oktaeder der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten aufzubauen. Die Sauerstoffabstände der phenolischen O-Atome sind in den Komplexen **11** und **12** um etwa 0.4 Å zu groß. Auch im Komplex des Uranyl-Ions UO₂²⁺ mit *p*-*tert*-Butyloxacalix[3]aren, in welchem der Ligand mit den drei phenolischen Sauerstoff-Atomen koordiniert, ist der mittlere Abstand dieser Sauerstoff-Atome zwar um teilweise mehr als 0.2 Å geringer als in **11** und **12**, aber immer noch größer als 2.53 Å.^[108] Die Koordination eines planaren Oxacalix[3]arens an zwei *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten, wie sie in Abbildung 2.55 rechts unten angedeutet ist, ist also nicht erreichbar.

3.5 Fragmentierung der Oxacalix[3]arene mit DBU

Die Beobachtungen der Fragmentation bei den Umsetzungen der Oxacalix[3]arene L¹ und L³ mit (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] lassen einen Fragmentierungsmechanismus formulieren, der die in **13** und **14** gefundenen Liganden als Fragmente der Oxacalix[3]arene produziert. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Er ist als ein idealisierter und stark schematischer Mechanismus zu verstehen, der lediglich einen Eindruck vermitteln soll, wie aus den Oxacalix[3]aren-Liganden die Fragmente in **13** und **14** entstehen können. Wird der Mechanismus ganz bis zum Ende durchlaufen, so sind die einzigen Fragmente diejenigen, welche sich in den Komplexen **13** und **14** wiederfinden. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass die Fragmentierung beim Zwischenprodukt **E** zum Stillstand kommt, weil der Rest (schwarzes Zwischenprodukt ohne die *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit) vielleicht keine geeignete Koordinationsmöglichkeit mehr für die *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit bietet. Andererseits kann auch die Base DBU im Zwischenprodukt **E** nicht nur das untere Methylen-Kohlenstoff-Atom angreifen, wie dort dargestellt, sondern auch das obere. Dann würden zwei Fragmente entstehen, wovon eines keine DBU-Einheit besäße, das andere aber gleich zwei. Das ist auf allen Stufen des nucleophilen Angriffs der Base denkbar, denn sie hat immer zwei Kohlenstoff-Atome der Etherbrücke zur Auswahl. Zum Teil finden solche alternativen Zersetzungswege wohl auch statt, da das ¹³C-NMR-Spektrum der Umsetzung mit L³, DBU und (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] auch nach Kenntnis der Fragmente nicht vollständig interpretierbar war.

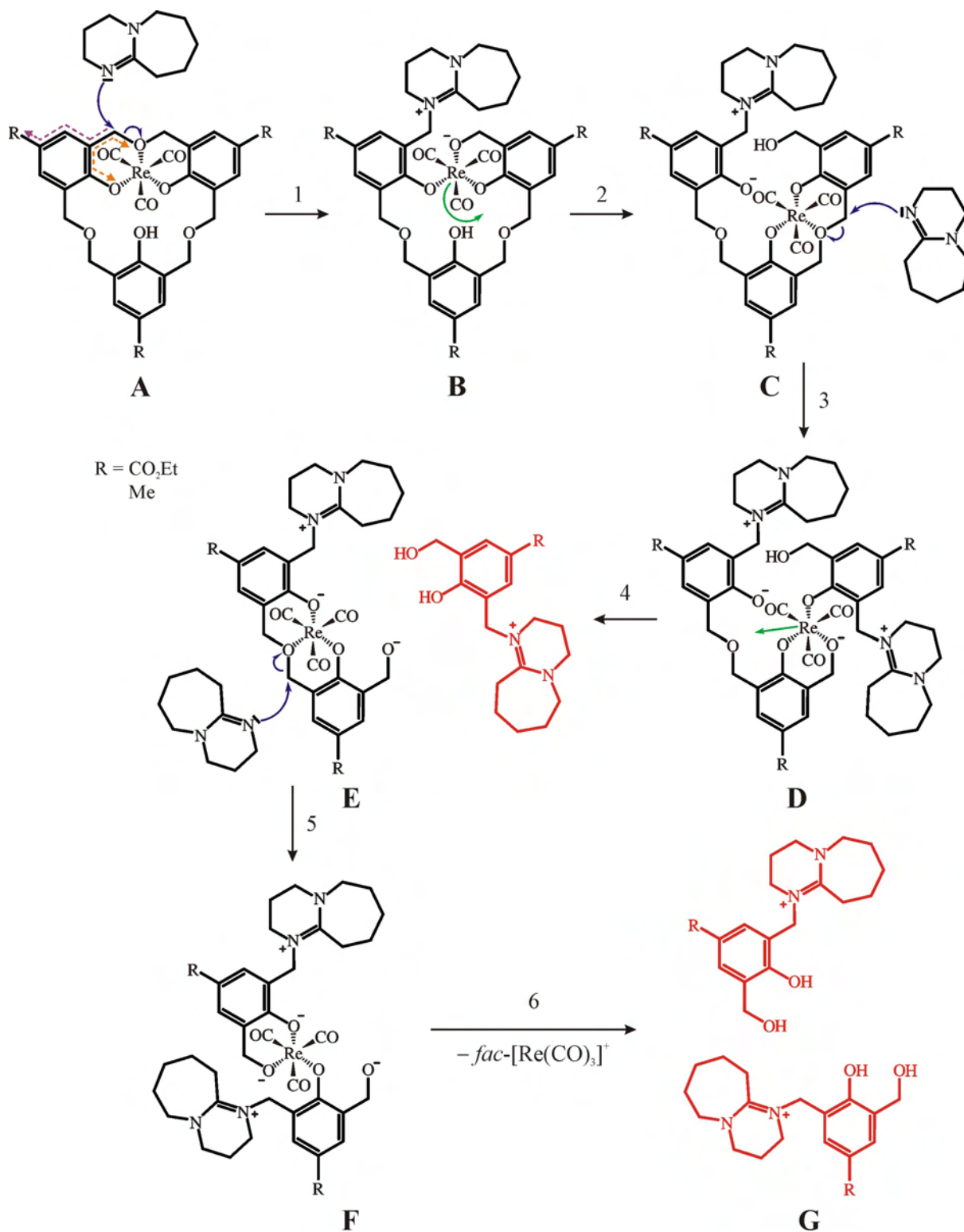


Abbildung 3.3: Postulierter Fragmentierungsmechanismus der Oxacalix[3]arene. Rot eingefärbt sind jeweils die Fragmente, welche aus der Spaltung resultieren und die in den Komplexen **13** und **14** gefunden wurden. Die orange gestrichelten Pfeile zeigen den Elektronenzug in allen Oxacalix[3]arenen an, wobei im Fall von L³ noch der Elektronenzug des violetten Pfeils mit hinzukommt. Die blauen Pfeile beziehen sich auf die Wanderung von Elektronenpaaren und die grünen Pfeile auf die Positionswechsel des *fac*-Re^I(CO)₃-Fragments.

Es ist sinnvoll, von einem bereits fertig gebildetem Komplex **A** auszugehen, da zum Einen bei Abwesenheit des $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragments keine Zersetzung zu beobachten ist und zum Anderen nur Fragmente eines einzigen Typs in den auskristallisierten Zersetzungsprodukten zu finden sind. In diesem Komplex ist nun der Elektronenzug nachzuvollziehen (oben links). Danach übt das $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragment einen Elektronenzug aufgrund seiner positiven Ladung auf die koordinierenden Sauerstoff-Atome aus. Diese ziehen die Elektronen ihrer Bindung zum C-Atom dadurch ebenfalls stärker zu sich als im freien Molekül (orange Pfeile). Dadurch wird die CH_2 -Gruppe elektrophiler. Handelt es sich bei dem Oxacalix[3]aren um L^3 , so befindet sich an den Phenylringen noch ein Estersubstituent, dessen elektronenziehender Effekt sich durch die Bindungen des Phenylringes fortsetzt (violetter Pfeil). Das C-Atom der CH_2 -Gruppe wird dadurch noch elektrophiler als in L^1 mit einem Methylsubstituenten. Das mag der Grund sein, weswegen die Zersetzung mit dem Ester-substituierten Oxacalix[3]aren schneller abläuft als mit dem Methyl-substituierten. Durch die Koordination des $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Fragments wird also die Elektrophilie des Methylen-Kohlenstoff-Atoms so weit im Vergleich zum freien Oxacalix[3]aren erhöht, dass nun die Nucleophilie der Base DBU ausreicht, um mit dem freien Elektronenpaar des sp^2 -hybridisierten Stickstoff-Atoms das C-Atom nucleophil anzugreifen. Das ist die Etherspaltung, und der Zyklus wird geöffnet (Pfeil 1). Es entsteht das Zwischenprodukt **B**. Am Stickstoff-Atom entsteht somit eine positive Ladung, und das Elektronenpaar der $\text{CH}_2\text{-O}$ -Bindung klappt zum Sauerstoff-Atom, wodurch dieser negativ geladen wird. Nach erfolgter Spaltung ist es möglich, dass die $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit nun in die zweite Bindungsposition rutscht (grüner Pfeil), entweder durch zunächst vollständige Dissoziation vom gespaltenen Liganden und erneute Assoziation oder durch einen intramolekularen Positionswechsel. Es entsteht im Schritt 2 das Zwischenprodukt **C**. Hier gelten nun die gleichen Regeln des Elektronenzuges wie schon im unzersetzten Komplex **A**. Das bedeutet, das C-Atom der Methylenbrücke der noch intakten Etherfunktion ist nucleophil durch die Base DBU angreifbar. Es entsteht im Schritt 3 das Zwischenprodukt **D**. Nun kann erneut ein Wechsel der $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheit in die letzte freie Bindungsposition des schon fragmentierten Zyklus stattfinden (Schritt 4). Durch diesen Positionswechsel entsteht das Zwischenprodukt **E**, und ein Fragment ist nun aus dem Oxacalix[3]aren herausgespalten worden. Dieses Fragment ist genau das beobachtete Fragment in den Strukturen von **13** und **14**. Durch einen erneuten Angriff einer weiteren DBU-Einheit entstehen in den Schritten 5 und 6 dieselben Fragmente wie schon in **E**.

Zur Bildung der kristallisierten Verbindungen **13** und **14** müssen sich nun lediglich zwei dieser Fragmente mit zwei $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3$ -Einheiten verbinden, welche ja in Lösung vorhanden

sind. Die Zersetzung führt rein formal zu der Nettoreaktion in Abbildung 3.4. Aus einem Oxacalix[3]arenmolekül entstehen somit in Anwesenheit des Eduktes $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ drei Fragmentmoleküle.

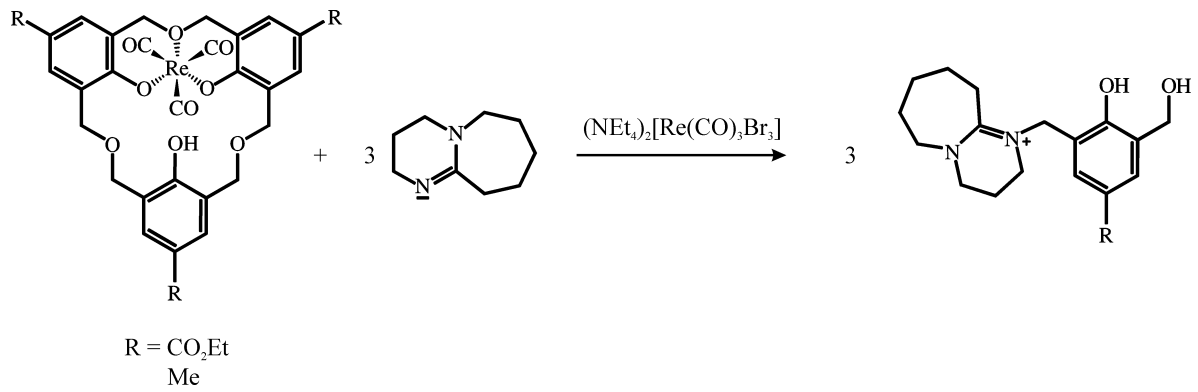


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Nettoreaktion aus Abbildung 3.3.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Koordinationsverhalten von Sauerstoffdonor-Liganden gegenüber der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit untersucht. Hierbei konnten zweikernige (**1–5**), dreikernige (**6–9**) und ein sechskerniger Komplex mit D-Arabitol (**10**) kristallisiert und ihre Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Weiterhin gelang die Charakterisierung zweikerniger Komplexe mit Steroidhormonen als Liganden (**I–III**), sowie dreikerniger Komplexe mit verschiedenen Polyolatoliganden (**IV–XII**).

Es zeigte sich, dass das Komplexierungsverhalten von einfachen Diolen keine chelatisierende Koordination ermöglicht, wenn nur Sauerstoff-Atome als Liganden eingesetzt werden. Die gebildeten Komplexe waren stets zweikernige Komplexe der allgemeinen Formel [Re₂(CO)₆(μ-OR)₃]⁻, wobei R für einen Alkylrest steht. Bei diesen Komplexen bleibt eine Hydroxyfunktion eines jeden Diol-Liganden unkomplexiert. Zwei *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten bilden mit nur jeweils einem koordinierenden Sauerstoff-Atom pro Ligandmolekül zwei flächenverknüpfte Oktaeder aus. Mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte diese Koordination bestätigt werden, da das Signal des direkt an das koordinierende Sauerstoff-Atom gebundenen C-Atoms einen CIS von etwa 10–12 ppm ins Tieffeld besitzt, die anderen Signale aber nur um wenige ppm beeinflusst werden. Komplexe, in denen alle drei Bindungsstellen von gleichen Liganden besetzt werden und deren Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gelöst werden konnten, wurden nur mit den C₂-symmetrischen Liganden (1*S*,2*S*)-Cptd (in **2**), (1*R*,2*R*)-Chxd (in **3**) und L-AnThre (in **4**) erhalten. Obwohl der Ligand AnEryt in **1** kein C₂-symmetrisches Diol darstellt, konnte dennoch die Kristallstruktur bestimmt werden, da zwei der drei Koordinationsstellen von Methoxid besetzt werden.

Die zweikernigen Komplexe bilden sich außerdem mit den Steroiden β-Östradiol (**I**), Testosteron (**II**) und Cholesterin (**III**), wobei sich eine Präferenz der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit für die phenolische Hydroxyfunktion in β-Östradiol herausstellte. Nur dieses Hormon war in der Lage, alle drei Koordinationsstellen zu besetzen. Für die Steroide Testosteron und Cholesterin wurden dagegen nur Hinweise auf eine Besetzung von maximal zwei Koordinationsstellen gefunden.

Dreikernige Komplexe können sich mit Polyolen bilden, welche drei Hydroxyfunktionen oder mehr besitzen. Kristalle konnten mit Glycerin (**6** und **7**), Methyl-β-D-ribopyranosid (**8**) und Pentaerythritol (**9**) erhalten werden. Dabei zeigte sich, dass die drei OH-Gruppen nicht als 1,2,3-Triol vorliegen müssen, sondern auch wie in Penteerythritol über jeweils drei

Kohlenstoff-Atome voneinander getrennt sein können. Weitere Untersuchungen an den dreikernigen Komplexen mit Tetrolen und Pentitolen zeigten, dass der Ligand immer eine endständige Alkoholfunktion an der Koordination beteiligt. So ist zum Beispiel Ribitol nur in einem $\kappa^3 O^1, O^2, O^3$ -Bindungsmodus in den Komplexen **IV-a** und **IV-b** zu finden, obwohl auch eine $\kappa^3 O^2, O^3, O^4$ -Koordination denkbar wäre, welche nur sekundäre Hydroxyfunktionen an der Koordination teilhaben ließe. Mit D-Arabitol wurden in **VII-a** und **VII-b** zwei Koordinationen unterschieden, in denen der Ligand sowohl mit seiner *erythro*-Teilstruktur (**VII-a**) als auch über seine *threo*-Teilstruktur (**VII-b**) koordiniert. Dies konnte mit Hilfe der unterschiedlichen CIS-Werte ermittelt werden, welche für eine Koordination über die *threo*-Teilstruktur größer sind als bei Koordination über eine *erythro*-Teilstruktur.

Zur Synthese der dreikernigen Komplexverbindungen zeigte sich die Notwendigkeit, einen zweiten Liganden anzubieten, der die μ_3 -Koordinationsstelle des Komplexes besetzen kann (vgl. hierzu Abbildung 2.26). Dieser Ligand kann entweder ein Oxido-, Hydroxido-, Alkoxido- oder ein Thiolato-Ligand sein. Die Synthese benötigt zwar ein aprotisch-polares Lösemittel wie Acetonitril, aber ohne einen Tropfen Wasser, Methanol oder Methylmercaptan pro 2 mL Reaktionslösung bilden sich nicht die gewünschten dreikernigen Verbindungen. Es gelang auch der Zusammenschluss zweier dreikerniger Komplexe des Glycerins, indem Ethandiol zugegeben wurde, welches in der Lage ist, von jeweils zwei dreikernigen Komplexen die μ_3 -Koordinationsstelle zu besetzen (**XV-b**).

Mit dem Komplexanion $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_3)]^-$ in **5** konnte erstmals ein Komplex isoliert werden, in dem alle freien Koordinationsstellen nur von Sauerstoff-Atomen eines einzigen Liganden eingenommen werden. Hierfür weist das Molekül L-Threitol die genaue Passform auf, indem die zwei endständigen Alkoholatofunktionen zwei Rhenium-Atome verbrücken und die beiden sekundären die jeweils dritte freie Koordinationsstelle besetzen. **5** zeigt eine bemerkenswert kurze Wasserstoffbrückenbindung ($\text{O}\cdots\text{O} = 2.36 \text{ \AA}$) zwischen zwei Komplexanionen. Außerdem erwies sich das Komplexanion als so stabil, dass seine Bildung sogar in Wasser gelang. Es war dabei nur im ^{13}C -NMR-Spektrum sichtbar, wenn genug Base zur Deprotonierung aller vier Hydroxyfunktionen zugegeben wurde. Fehlte ein Äquivalent Base, konnte der Komplex nicht im ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert werden, jedoch kristallisierte er nur unter diesen Bedingungen. Ein weiterer Komplex dieses Typs konnte mit Xylitol in $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4 O^1, O^2, O^3, O^4\text{-XyltH}_4)]^-$ (**IX**) identifiziert werden, welches mit seiner *threo*-Teilstruktur bindet. Zusätzlich kann der Ligand auch eine dreikernige Koordination in $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3 O^1, O^2, O^3\text{-XyltH}_3)]^-$ (**VIII**) eingehen.

Die Eigenschaft der Polyolatoliganden, durch ihr Hydroxygruppenmuster quasi ein Gerüst aufzuspannen, an dem sich die *fac*-Re^I(CO)₃-Einheiten anordnen können, wird besonders deutlich im Komplexanion [Re₆(CO)₁₈(D-ArabH₋₅)₂]⁴⁻ in **10**, in welchem zwei vollständig deprotonierte D-Arabitol-Moleküle sämtliche freien Koordinationsstellen von sechs Rhenium-Atomen besetzen. Auch sechskernige Komplexe mit D-Sorbitol und Dulcitol, welche eine Arabitol-Teilstruktur besitzen, konnten synthetisiert werden (**xiii** und **xiv**).

Weiterhin wurde das Koordinationsverhalten der Oxacalix[3]arene gegenüber der *fac*-Re^I(CO)₃-Einheit untersucht. Es zeigte sich hierbei, dass die erwartete Tris-phenoxido-Koordination nicht eintrat, sondern eine Koordination unter Beteiligung von nur zwei Phenoxidogruppen und eines Ether-Sauerstoff-Atoms bevorzugt wurde. Kristalle konnten mit den Oxacalix[3]arenen *p*-Methyloxacalix[3]aren (L¹) in **11** und *p*-Isopropyloxacalix[3]aren (L²) in **12** erhalten werden, wohingegen mit *p*-Ethoxycarbonyloxacalix[3]aren (L³) die entsprechende Koordination mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie gezeigt werden konnte (**xvi**). Der Oxacalix[3]aren-Zyklus fragmentierte unter Verwendung der Base DBU beim Einsatz von L³ mit den elektronenziehenden Estersubstituenten schnell unter Bildung von [{Re(CO)₃(L⁴H₋₂)}₂] (**13**). Wurde jedoch das unfunktionalierte Oxacalix[3]aren L¹ eingesetzt, so dauerte die Fragmentierung über einen Monat, es bildete sich aber der zu **13** analoge Komplex [{Re(CO)₃(L⁵H₋₂)}₂] (**14**). Diese Spaltung zeigte sich zum Einen abhängig von der eingesetzten Base als auch von der Anwesenheit von (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃]. Wurde die Base Triethylamin mit dem schnell fragmentierenden L³ mit (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] umgesetzt, zeigte das ¹³C-NMR-Spektrum keine Spaltung von L³. Auch die einfache Umsetzung von L³ nur mit der Base DBU unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wie für **13** zeigte keine Hinweise auf Fragmentierung.

Bei dem Versuch einer Synthese eines halogenfreien Carbonylrhenium(I)-Komplexes, welcher als Edukt für die Umsetzungen mit Polyolen dienen sollte, wurden Kristalle von [Re₂(CO)₆(NCMe)₂(μ-OMe)₂] (**15**) erhalten, in welchen an jedem Rhenium-Atom ein Acetonitrilmolekül als Ligand gebunden ist. Die Rhenium-Atome werden von zwei Methoxido-Liganden verbrückt. Die analoge Verbindung mit zwei Methanthiolato-Liganden [Re₂(CO)₆(NCMe)₂(μ-SMe)₂] (**16**) wurde erhalten, indem MeSH-Gas über eine Lösung geleitet wurde, die einen dreikernigen Polyolatokomplex mit einem μ₃-SMe⁻-Liganden ergeben sollte. Durch Erhöhung der Methylmercaptan-Menge in einer solchen Reaktionslösung konnte der dreikernige Komplex [Re₃(CO)₉(μ₃-SMe)(μ-SMe)₃]⁻ in **17** erhalten werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Reaktionen mit Rhenium(I) und den Polyolen bzw. Oxacalix[3]arenen wurden unter Schutzgas durchgeführt, um den Kontakt mit Sauerstoff zu vermeiden. Hierzu diente das aus der Hausleitung entnommene Stickstoffgas. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Es wurden Schlenk-Rohre mit seitlichem Ansatz verwendet. Sobald die Temperatur der Reaktionslösungen nach beendeter Reaktion wieder die Umgebungstemperatur erreichte, wurde – bei allen Verbindungen außer **1–4** – das weitere Arbeiten unter Normalatmosphäre fortgesetzt. Als Kristallisationsgefäße dienten für **1–4** Schlenk-Rohre mit einem aufgesetzten Glaspilz oder Zwei-Kammer-Schlenk-Rohre, bei den übrigen Verbindungen mit einem Gummistopfen verschlossene Reagenzgläser. Für **1–4** wurde die Produktlösung zur Kristallisation in das Schlenk-Rohr bzw. in die erste Kammer gefüllt und das Fällungsmittel in den Glaspilz bzw. in die zweite Kammer, so dass das Fällungsmittel langsam über die Gasphase in die Produktlösung eindiffundieren konnte. Für die Kristallisationsansätze, die die Zugabe von Wasser erforderten, wurde das Wasser unter Schwenken tropfenweise zu der Reaktionslösung gegeben, bis sich der entstehende farblose Niederschlag noch gerade eben auflöste. Sämtliche Reaktionslösungen wurden nach beendeter Reaktion filtriert, auch wenn kein Niederschlag sichtbar war. Die Filtration der geringvolumigen Reaktionslösungen wurde mit Hilfe eines „Pipettenfilters“ durchgeführt. Der „Pipettenfilter“ bestand aus einem in eine Pasteurpipette gestopften Wattepfropfen. Die Reaktionslösung wurde zur Filtration in die so präparierte Pasteurpipette pipettiert. Das für die Reaktionen als Lösemittel benötigte Acetonitril wurde ohne weitere Reinigung vom Hersteller übernommen und in einen ausgeheizten Schlenk-Kolben gefüllt. Um gelösten Sauerstoff auszutreiben, wurde für 30 min. Stickstoffgas durchgeleitet und das Lösemittel anschließend über ausgeheiztem Molekularsieb (3 Å) unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

5.2 Verwendete Geräte

- Elementaranalyse: elementar vario el (Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes)
Metrohm Titroprocessor 686 (Bestimmung des Br-Gehaltes)
- Kristallauswahl: MZ6-Mikroskop (Leica) mit Polarisations-einrichtung
- Massenspektrometrie: Jeol JMS-700
- NMR Spektroskopie: Jeol eclipse 400
Jeol EX-400
Jeol GSX-270
- Röntgenbeugungsexperimente: Flächendetektor IPDS (Stoe)
Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Enraf-Nonius)
- Strukturberechnung: Pentium IV, 2.8 GHz
- IR-Spektroskopie: Jasco FT/IR-460Plus

5.3 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien.

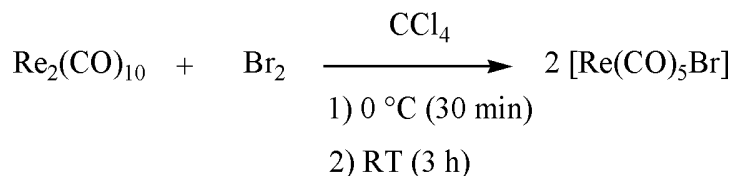
Substanz	Reinheit/ Spezifikationen	Hersteller
Aceton	99.5 %	Biesterfeld Graën
Acetonitril	Chromanorm (for HPLC-Gradient Grade)	VWR
Adonitol (Ribitol)	99 %	Fluka
Anhydroerythritol-Lösung (1 M in Methanol)		eigene Herstellung
D-Arabitol	≥ 99 %	Fluka
Benzyltrimethylammoniumbromid	≥ 99 % purum	Fluka
Bis-(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (PPNCl)	97 %	Lancaster
Brom	≥ 99 %	Merck-Schuchard
Chloroform	99.9 %	Biesterfeld Graën
Cholesterin	99+ %	Aldrich
Cholinchlorid	≥ 97 % purum	Fluka
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol	≥ 99 % puriss.	Fluka
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-Cyclopentandiol	≥ 98 % purum	Fluka
DBU	≥ 99.0 %	Fluka
Decacarbonyldirhenium (Rhenium carbonyl)	98 %	Strem
Deuteriumoxid	99.9 %	Aldrich

Deuteroaceton	99.8 %	Deutero GmbH
Deuterchloroform	99.8 %, stab. mit Silber	Deutero GmbH
Deuteromethanol	99.8 %	Deutero GmbH
Dichlormethan	puriss., über Molekularsieb (H ₂ O ≤ 0.005 %)	Fluka
Diethylenglykol-dimethylether (Diglyme)	99 %	Aldrich
Diethylether	≥ 99.5 %	Straub & Co
Dimethoxyethan (DME)	≥ 98.0 % purum	Fluka
Dulcitol	≥ 99 %	Fluka
Erythritol	≥ 99 %	Fluka
Essigsäure	100 % p. a.	VWR
Essigsäure-ethylester (Ethylacetat)	99.8 %	Biesterfeld Graën
Essigsäure-Lösung (15 %ig in Wasser)		eigene Herstellung
Ethandiol	> 99.5 %	Fluka
Ethanol	≥ 99.9 % absol.	Merck
Ethyl-4-hydroxybenzoat	99 %	Alfa Aesar
Formaldehyd (Formalin)	37 Gew.% Lsg. in Wasser	Aldrich
Glycerin	≥ 99.5 % puriss. p. a., wasserfrei, dest.	Fluka
<i>n</i> -Hexan	puriss., über Molekularsieb (H ₂ O ≤ 0.01 %)	Fluka
Ionenaustauscher Amberlite® IR-120		Merck
Ionenaustauscher Amberlite® IRA-400		Fluka
Isopropanol	99.7 %	Biesterfeld Graën
4-Isopropylphenol	98 %	Aldrich
Kaliumbromid	99+ %, f. d. IR-Spektroskopie	Aldrich
Kaliummethylat	95 %	Fluka
Kaliummethylat-Lösung (1 M in Methanol)		eigene Herstellung
Kieselgel 60		Fluka
18-Krone-6	99 %	Acros Organics
Magnesiumsulfat	99 % reinst.	Grüssing
Methanol	puriss., über Molekularsieb (H ₂ O ≤ 0.01 %)	Fluka
Methansulfonsäure	99.5+ %	Aldrich
Methanthiol (Methylmercaptan)	purum	Fluka
Methyl-β-D-ribopyranosid	99.1 %	Glycon
4-Methylphenol (<i>p</i> -Kresol)	99 %	Aldrich
Molekularsieb 3 Å		Acros Organics
Natriumhydrogencarbonat	Analytical reagent grade	Fisher Scientific
Natriumhydroxid	Plätzchen, ≥ 98 %	Fluka
Natriumhydroxid-Lösung (2 M)		eigene Herstellung
Natriumhydroxid-Lösung (12 %ig in Wasser)		eigene Herstellung

Natriummethylat-Lösung (0.5 m in Methanol)		Fluka
Natriumsulfat	99 %, wasserfrei, reinst.	Grüssing
β-Östradiol	≥ 97.0 % purum	Fluka
Pentaerythritol	> 97 % purum	Fluka
L-Threitol	BioChemika, ≥ 98 %	Fluka
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat	puriss.	Fluka
Schwefelsäure (konz.)	96 % techn.	Biesterfeld Graën
Silber(I)oxid	99+ %	Merck
D-Sorbitol	≥ 99.5 %	Fluka
Testosteron	99+ %	Aldrich
Tetrabutylammoniumbromid	≥ 99 % puriss.	Fluka
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	p. a.	Merck
Tetraethylammoniumbromid	≥ 99 % puriss.	Fluka
Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat	≥ 98.0 % purum	Fluka
Tetrahydrofuran	puriss., über Molekularsieb (H ₂ O ≤ 0.005 %)	Fluka
Toluol	≥ 98.5 % puriss., über Molekularsieb (H ₂ O ≤ 0.005 %)	Fluka
Triethylamin	≥ 99.5 % puriss. p. a.	Fluka
Wasser	deionisiert	Hausanlage
Xylitol	BioChemika, ≥ 99.0 %	Fluka
<i>p</i> -Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid)	98 %	Aldrich

5.4 Darstellung von Edukten und Liganden

5.4.1 [Re(CO)₅Br]



Literatur: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Bd. III*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1981**, 1951–1952.

Ausgangsstoffe: Decacarbonyldirhenium, Brom, Tetrachlormethan.

Durchführung: In einem 250-mL-Rundkolben mit Tropftrichter wird Decacarbonyldirhenium (6.53 g, 10.0 mmol) in Tetrachlormethan (50 mL) suspendiert und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Im Tropftrichter wird in Tetrachlormethan (50 mL) Brom (0.6 mL, 11.0 mmol) gelöst und diese Lösung langsam unter Eiskühlung zu der Suspension getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und die Suspension bei Raumtemperatur für drei weitere Stunden gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert, der farblose Niederschlag mehrmals mit wenig Tetrachlormethan gewaschen bis er keine rote Färbung von überschüssigem Brom mehr zeigt und dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.62 g (18.8 mmol), 93.7 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 14.79, Br 19.67

gef.: C 14.81, Br 19.49.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2153$ (m), 2079 (m), 2060 (s), 2042 (s), 1977 (s), 1965 (s) cm^{-1} .

5.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Salzen des [Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃]⁻-Anions

Literatur: C. Jiang, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, T. S. A. Hor, Y. K. Yan, *Organometallics* **1998**, *17*, 173–181.

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Natriummethylatlösung (0.5 M in Methanol), Tetrahydrofuran, Methanol.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas durchgeführt. Das Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (406 mg, 1.00 mmol) wird in einem Schlenk-Kolben in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (10 mL) und Methanol (5 mL) suspendiert. Dazu wird

eine 0.5 M Natriummethylat-Lösung in MeOH (6 mL, 3 mmol) gegeben, wobei eine Lösung entsteht. Diese Lösung wird bei RT für eine Stunde unter Vakuum gerührt. Dazu wird über den Hahn des Schlenk-Kolbens alle paar Minuten kurzzeitig Vakuum gezogen. Anschließend wird die Lösung für 20 Stunden unter Schutzgas bei RT weitergerührt. Danach wird das Lösemittel entfernt, und der zurückbleibende farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Dieser wird dann in Methanol (25 mL) wieder gelöst und die Lösung filtriert. Die Isolierung des Anions mit den verschiedenen Kationen wird in den Abschnitten 5.4.2.1 bis 5.4.2.6 beschrieben.

5.4.2.1 Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions als NEt_4^+ -Salz

Literatur: C. Jiang, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, T. S. A. Hor, Y. K. Yan, *Organometallics* **1998**, *17*, 173–181.

Ausgangsstoffe: die unter 5.4.2 hergestellte Lösung des Anions, Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat, Wasser.

Durchführung: Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat (1.84 g, 10.0 mmol) wird in Wasser (25 mL) gelöst und diese Lösung zu der methanolischen Rhenat-Lösung aus 5.4.2 gegeben. Diese Mischung wird für 24 h bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Die dabei entstehenden Kristallnadeln werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 297 mg (0.39 mmol), 77.7 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 26.73, H 3.83, N 1.83

gef.: C 26.71, H 3.97, N 1.88.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1991\text{ (s)}, 1839\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$.

5.4.2.2 Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions als BnNMe_3^+ -Salz

Ausgangsstoffe: die unter 5.4.2 hergestellte Lösung des Anions, Benzyltrimethylammoniumbromid, Wasser.

Durchführung: Benzyltrimethylammoniumbromid (2.3 g, 10.0 mmol) wird in Wasser (25 mL) gelöst und diese Lösung zu der methanolischen Rhenat-Lösung aus 5.4.2 gegeben. Dabei fällt bereits ein weißer Niederschlag aus, der sich durch Schwenken der Mischung allerdings wieder auflösen lässt. Die Mischung wird dann für fünf Tage bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Der entstandene, farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 183 mg (0.23 mmol), 46.7 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 29.11, H 3.21, N 1.79

gef.: C 29.05, H 3.22, N 1.88.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1992$ (s), 1868 (s) cm^{-1} .

5.4.2.3 Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions als PPN⁺-Salz

Ausgangsstoffe: die unter 5.4.2 hergestellte Lösung des Anions, Bis-(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (PPNCl), Methanol, Wasser.

Durchführung: PPNCl (5.74 g, 10.0 mmol) wird in Methanol (12.5 mL) gelöst und anschließend mit Wasser (25 mL) versetzt. Die so hergestellte Lösung des Kations wird zu der methanolischen Rhenat-Lösung aus 5.4.2 gegeben. Dabei tritt sofort ein farbloser Niederschlag auf. Die Suspension wird für 15 Minuten bei RT gerührt und anschließend filtriert. Der Niederschlag wird mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 474 mg (0.404 mmol), 80.9 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 46.11, H 3.35, N 1.19

gef.: C 45.92, H 3.22, N 1.17.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1989$ (s), 1857 (s) cm^{-1} .

5.4.2.4 Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions als Cholin-Salz

Anmerkung: Für diese Isolierung wurde die unter 5.4.2 beschriebene Ansatzgröße um die Hälfte reduziert.

Ausgangsstoffe: die unter 5.4.2 hergestellte Lösung des Anions, Cholinchlorid, Methanol, Wasser.

Durchführung: Cholinchlorid (15.70 g, 112.4 mmol) wird in Wasser (18 mL) gelöst. Diese Lösung wird dann zu der methanolischen Rhenat-Lösung aus 5.4.2 gegeben und die Mischung für fünf Tage bei -25 °C aufbewahrt. Die dabei entstehenden kleinen, farblosen Kristalle werden filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 82 mg (0.11 mmol), 44.5 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 22.79, H 3.14, N 1.90

gef.: C 22.82, H 2.97, N 1.86.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1996$ (s), 1905 (s), 1868 (s), 1853 (s) cm^{-1} .

5.4.2.5 Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions als NBu_4^+ -Salz

Ausgangsstoffe: die unter 5.4.2 hergestellte Lösung des Anions, Tetrabutylammoniumbromid, Wasser.

Durchführung: Tetrabutylammoniumbromid (3.22 g, 10.0 mmol) wird in Wasser (25 mL) gelöst und diese Lösung zu der methanolischen Rhenat-Lösung aus 5.4.2 gegeben. Dabei fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der nach 10 Minuten Rühren bei RT abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 358 mg (0.41 mmol), 81.7 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 34.28, H 5.18, N 1.60

gef.: C 34.31, H 5.22, N 1.57.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1988$ (s), 1858 (s) cm^{-1} .

5.4.2.6 Isolierung des $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]^-$ -Anions als *p*-Xylylen-bis-(triphenylphosphonium)-Salz

Ausgangsstoffe: die unter 5.4.2 hergestellte Lösung des Anions, *p*-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid), Wasser.

Durchführung: *p*-Xylylen-bis-(triphenylphosphoniumbromid) (0.5 g, 0.6 mmol) wird in Wasser (5 mL) suspendiert und diese Suspension zu der methanolischen Rhenat-Lösung aus 5.4.2 gegeben. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 437 mg (0.23 mmol), 92 % der Theorie.

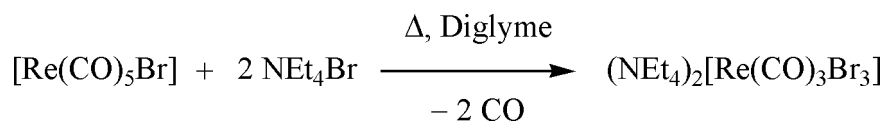
Eigenschaften: Der abfiltrierte Niederschlag überzieht sich über Nacht mit einem leicht violetten Überzug. Er sollte daher unter Licht- und Sauerstoffausschluss gelagert werden.

Analytik: EA: ber.: C 39.28, H 2.98

gef.: C 38.80, H 2.94.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1992$ (s), 1860 (s) cm^{-1} .

5.4.3 $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$



Literatur: R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2815–2820.

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Diethylenglykoldimethylether (Diglyme), Tetraethylammoniumbromid, Diethylether, Ethanol.

Durchführung: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (4.90 g, 12.05 mmol) wird in einem 100-mL-Schlenk-Kolben in Diglyme (80 mL) suspendiert und auf 50 °C erwärmt. Tetraethylammoniumbromid (5.47 g, 26.0 mmol) wird in einem 500-mL-Schlenk-Kolben ebenfalls in Diglyme (250 mL) aufgeschlämmt und auf 70 °C erwärmt. Anschließend werden beide Suspensionen vereinigt und für fünf Stunden bei 115 °C gerührt. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag. Dieser wird heiß filtriert, jeweils drei Mal mit kaltem Diglyme und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dann wird er in Ethanol (40 mL) aufgeschlämmt, um überschüssiges Tetraethylammoniumbromid zu entfernen, und anschließend wieder im Vakuum getrocknet. Es wird ein farbloses Pulver erhalten.

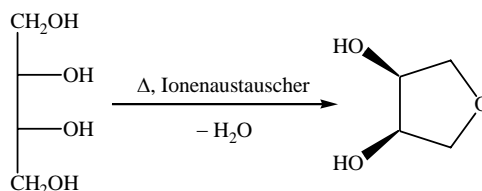
Ausbeute: 7.36 g (9.55 mmol), 79.3 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 29.62, H 5.23, N 3.64, Br 31.11

gef.: C 29.66, H 5.19, N 3.62, Br 30.91.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2000$ (s), 1866 (s) cm^{-1} .

5.4.4 Anhydroerythritol



Literatur: F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1673.

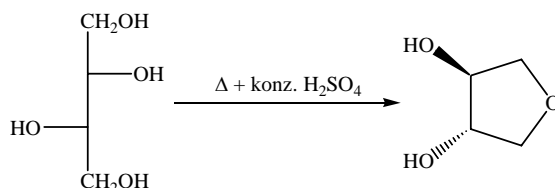
Ausgangsstoffe: Erythritol, Ionenaustauscher Amberlite[®] IR-120, Molekularsieb (3 Å).

Durchführung: Erythritol (50.0 g, 409 mmol) wird zusammen mit dem Ionenaustauscher Amberlite[®] IR-120 (5.0 g) in einem 250-mL-Rund-Kolben mit Mikrodestille und kleiner Kolonne geschmolzen und bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C und einer Siedetemperatur von 105–109 °C bei 2.0–2.4 mbar destilliert. Die entstehende, zähe und farblose Flüssigkeit

wird über einem Molekularsieb (3 Å) im Kühlschrank unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Nach drei Tagen wird die Flüssigkeit nochmals destilliert, um sie vom Rest des Wassers zu befreien.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (399.78 MHz, H_2O): $\delta = 70.7$ (C2/3), 70.2 (C1/4) ppm.

5.4.5 L-Anhydrothreitol



Literatur: J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey, D. H. Whiffen, *Tetrahedron* **1958**, *4*, 351–360.

Ausgangstoffe: L-Threitol, Schwefelsäure (konz.), Wasser, Ionenaustauscher Amberlite[®] IRA-400, Acetonitril, Silicagel.

Durchführung: L-Threitol (2.014 g, 16.5 mmol), Wasser (2.08 mL) und konzentrierte Schwefelsäure (1.15 mL) werden in einen 250-mL-Rund-Kolben gegeben und gut verschlossen. Diese Mischung wird für 24 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die nun schwarze Lösung mit Wasser (60 mL) verdünnt und zum Entfernen der Sulfationen der Ionenaustauscher Amberlite[®] IRA-400 in seiner OH^- -Form zugegeben, bis der pH-Wert der Lösung neutral bis schwach basisch ist. Die Mischung wird filtriert und der Ionenaustauscher kurz mit Wasser nachgespült. Das Wasser wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene schwarz-braune Öl wird in Acetonitril suspendiert (L-Anhydrothreitol löst sich in Acetonitril) und anschließend einer Silicagel-Säulenchromatographie unterzogen (Laufmittel: Acetonitril). Die vereinigten Fraktionen werden im Vakuum eingengt, und das erhaltene farblose bis leicht gelbe Öl im Vakuum getrocknet. Das Öl erstarrt dabei zu einem farblosen Feststoff.

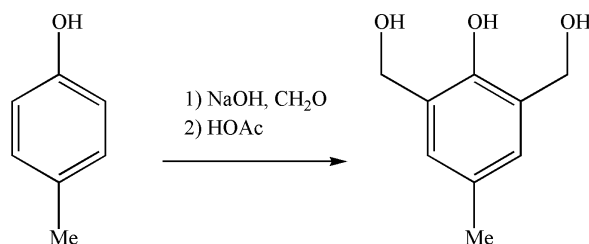
Ausbeute: 459 mg (4.4 mmol), 27 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 46.15, H 7.75

gef.: C 46.59, H 8.13.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, D_2O): $\delta = 76.3$ (C2/3), 72.9 (C1/4) ppm.

5.4.6 4-Methyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol



Literatur: a) P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4838–4843. b) J. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6257–6260.

Ausgangsstoffe: 4-Methylphenol, Natriumhydroxid, Wasser, Formaldehyd (37 %ig in Wasser), Tetrahydrofuran, Isopropanol, Aceton, Essigsäure, Essigsäure-ethylester.

Durchführung: Natriumhydroxid (8.0 g, 0.2 mol) wird in Wasser (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur das 4-Methylphenol (33.64 g, 0.20 mol) zugegeben. Um den Feststoff vollständig zu lösen, werden noch Wasser (20 mL) und Tetrahydrofuran (50 mL) zugefügt. Zu der entstandenen Lösung wird die Formaldehyd-Lösung gegeben (32.47 g, 0.4 mol) und die gelbe Mischung dann 11 Tage bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bildet sich eine farblose bis gelbe Suspension. Dann wird so viel Lösemittel im Vakuum entfernt bis eine breiige Masse entstanden ist. Diese wird in Isopropanol (600 mL) gegeben, wobei sofort ein leicht gelber Niederschlag (Na^+ -Salz des Produkts) ausfällt. Diese Suspension wird für 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird filtriert, mit wenig Isopropanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der Feststoff wird dann in Aceton (820 mL) suspendiert, und eine Lösung aus Essigsäure (9.85 g, 0.164 mol) in Aceton (250 mL) dazugegeben. Die Suspension wird für 15 Minuten gerührt, wobei sich der gelbe Feststoff auflöst und ein farbloser Feststoff wieder ausfällt. Dieser wird abfiltriert und das Aceton des Filtrats im Vakuum entfernt. Es bleibt ein blass-gelber Feststoff zurück, der im Vakuum getrocknet wird. Er wird dann aus Essigsäure-ethylester (170 mL) umkristallisiert. Es werden farblose, blass-gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 20.41 g (121 mmol), 60.5 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 64.27, H 7.19

gef.: C 64.18, H 7.24.

MS (DEI^+): m/z ber.: 168.2 für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$

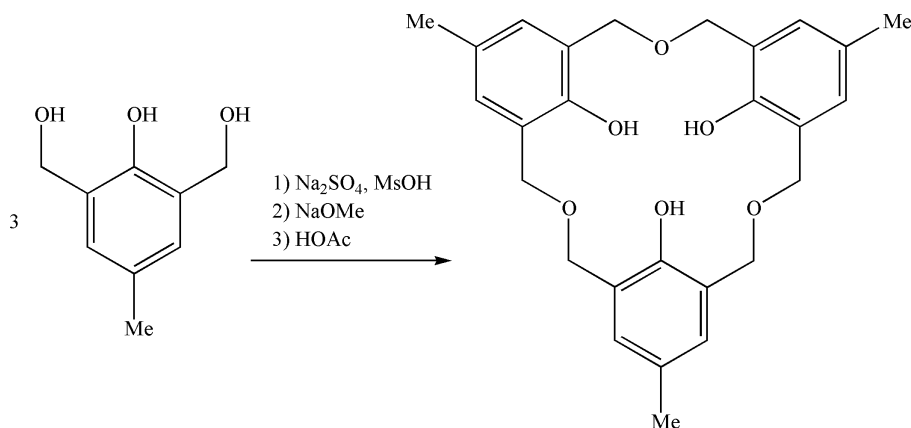
gef.: 168.0.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6.92$ (s, 2 H), 4.72 (s, 4 H), 2.21 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 152.4$ ($\text{C}_{\text{Ar-OH}}$), 128.6 ($\text{C}_{\text{Ar-Me}}$),

127.64 (C_{Ar}), 127.61 ($C_{Ar}-CH_2$), 62.3 (CH_2-OH), 20.6 (CH_3) ppm.

5.4.7 *p*-Methyloxacalix[3]aren (L^1)



Literatur: P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4838–4843.

Ausgangsstoffe: 4-Methyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol (Abschnitt 5.4.6), Methansulfonsäure, Natriumsulfat (wasserfrei), Dimethoxyethan (DME), Natriumhydroxid-Lösung (2 M), Natriumhydrogencarbonat-Lösung (gesättigt, wässrig), Wasser, Dichlormethan, Magnesiumsulfat, Natriummethylat-Lösung (0.5 M in Methanol), Essigsäure.

Durchführung: Wasserfreies Natriumsulfat (16.0 g, 112.0 mmol) wird in DME (720 mL) suspendiert und Methansulfonsäure (23.36 mL, 360.0 mmol) zugegeben. Diese Mischung wird zum Sieden erhitzt und dann eine Lösung aus 4-Methyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol (3.364 g, 20.0 mmol) in DME (85 mL) zugegeben. Diese Mischung wird noch zwei Stunden am Sieden gehalten und anschließend 2 M NaOH (170 mL) zugegeben, um den Großteil der Methansulfonsäure zu neutralisieren. Dann wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung weiter neutralisiert bis der pH-Wert schwach basisch ist. Nun wird Wasser (400 mL) zugefügt und der Großteil des DME am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird eine gelbe Lösung mit einem flockigen, rot-braunen Niederschlag erhalten. Diese wässrige Mischung wird vier Mal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert, wobei sich der rot-braune Feststoff wieder auflöst. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Dichlormethan im Vakuum entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, welcher in Dichlormethan (40 mL) wieder gelöst wird. Dazu wird eine 0.5 M Natriummethylat-Lösung in Methanol (37 mL, 19 mmol) gegeben, wobei ein Farbumschlag von rot-braun nach gelb auftritt und ein farbloser Niederschlag ausfällt. Diese Mischung wird dann für drei Tage bei -25°C aufbewahrt. Danach wird der farblose Feststoff abfiltriert, mit

Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird er in Dichlormethan (10 mL) suspendiert und mit Essigsäure (400 μ L) versetzt, wobei sich der Feststoff vollständig löst und sofort ein neuer Niederschlag auftritt. Es wird fünf Minuten bei RT gerührt, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und dann filtriert. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 408 mg (0.905 mmol), 13.6 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 71.98, H 6.71

gef.: C 69.21, H 6.54.

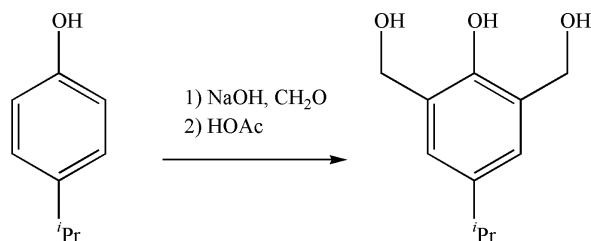
MS (DEI⁺): m/z ber.: 450.5 für C₂₇H₃₀O₆

gef.: 450.0.

¹H-NMR (400.18 MHz, CDCl₃): δ = 8.56 (s, 3 H), 6.92 (s, 6 H), 4.66 (s, 12 H), 2.22 (s, 9 H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ = 153.6 (C_{Ar}-OH), 130.5 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}-Me), 124.2 (C_{Ar}-CH₂), 71.4 (CH₂-O-CH₂), 20.4 (CH₃) ppm.

5.4.8 4-Isopropyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol



Literatur: a) P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4838–4843. b) J. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6257–6260.

Ausgangsstoffe: 4-Isopropylphenol, Natriumhydroxid, Wasser, Formaldehyd (37 %ig in Wasser), Tetrahydrofuran, Isopropanol, Aceton, Essigsäure, Essigsäure-ethylester.

Durchführung: Natriumhydroxid (8.0 g, 0.2 mol) wird in Wasser (20 mL) gelöst, und bei Raumtemperatur das 4-Isopropylphenol (39.25 g, 0.2 mol) zugegeben. Um den Feststoff vollständig zu lösen, wird noch Wasser (70 mL) und Tetrahydrofuran (25 mL) zugefügt. Zu der entstandenen Lösung wird die Formaldehyd-Lösung gegeben (32.47 g, 0.4 mol) und die gelbe Lösung dann 11 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Von der nun roten Lösung wird dann so viel Lösemittel im Vakuum entfernt, bis ein oranger Feststoff ausfällt. Die erhaltene Suspension wird in Isopropanol (600 mL) gegeben, wobei sofort ein leicht gelber

Niederschlag (Na^+ -Salz des Produkts) ausfällt. Es wird für 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wird filtriert, mit wenig Isopropanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird dann in Aceton (690 mL) suspendiert, und eine Lösung aus Essigsäure (8.29 g, 0.138 mol) in Aceton (210 mL) dazugegeben. Die Suspension wird für 15 Minuten gerührt, wobei sich der gelbe Feststoff auflöst und ein farbloser Feststoff wieder ausfällt. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und das Aceton des Filtrats im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der im Vakuum getrocknet wird. Dieser wird dann aus Essigsäure-ethylester (67 mL) umkristallisiert. Es werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 22.17 g (113 mmol), 56.5 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 67.32, H 8.22

gef.: C 67.03, H 8.16.

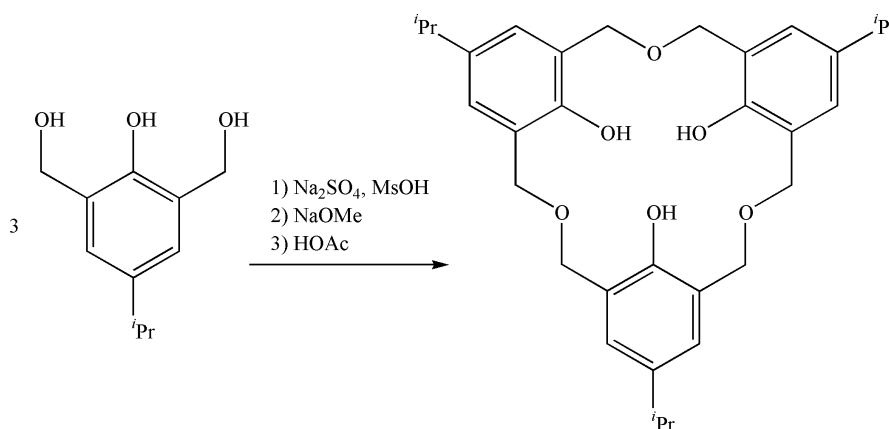
MS (DEI^+): m/z ber.: 196.2 für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$

gef.: 196.0.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.00$ (s, 2 H), 4.74 (s, 4 H), 2.80 (sept, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H), 1.18 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 152.8$ ($\text{C}_{\text{Ar-OH}}$), 140.1 ($\text{C}_{\text{Ar-}^i\text{Pr}}$), 127.6 ($\text{C}_{\text{Ar-CH}_2}$), 125.0 (C_{Ar}), 62.5 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 34.3 ($\text{CH}(\text{Me})_2$), 24.7 (CH_3) ppm.

5.4.9 *p*-Isopropyloxacalix[3]aren (L^2)



Literatur: P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 4838–4843.

Ausgangsstoffe: 4-Isopropyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol (Abschnitt 5.4.8), Methansulfonsäure, Natriumsulfat (wasserfrei), Dimethoxyethan (DME), 2 M NaOH, Natriumhydrogencarbonat-Lösung (gesättigt, wässrig), Wasser, Dichlormethan, Magnesiumsulfat, Natriummethylat-Lösung (0.5 M in Methanol), Essigsäure.

Durchführung: Wasserfreies Natriumsulfat (16 g, 112 mmol) wird in DME (720 mL) suspendiert und Methansulfonsäure (9.344 mL, 144 mmol) zugegeben. Diese Suspension wird zum Sieden erhitzt und dann eine Lösung aus 4-Isopropyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol (3.925 g, 20.0 mmol) in DME (80 mL) zugefügt. Die Mischung wird für weitere 90 Minuten am Sieden gehalten und anschließend, zur Neutralisation eines Großteils der Methansulfonsäure, eine 2 M NaOH (65 mL) zugegeben. Nun wird so lange mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, bis der pH-Wert neutral bis leicht basisch ist. Anschließend wird Wasser (400 mL) hinzugefügt und am Rotationsverdampfer der Großteil des DME entfernt. Dabei bildet sich in der gelben Lösung ein brauner Feststoff. Diese Mischung wird vier Mal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert, die vereinigten Dichlormethan-Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende rot-braune Feststoff wird in Dichlormethan (40 mL) wieder gelöst und eine 0.5 M Natriummethylat-Lösung in Methanol (37 mL, 19 mmol) zugegeben. Dabei tritt ein Farbumschlag nach gelb auf. Diese Lösung wird dann über Nacht bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird filtriert und ohne zu waschen im Vakuum getrocknet. Er wird daraufhin in Dichlormethan (10 mL) suspendiert und mit Essigsäure (400 μL) versetzt, wobei er sich wieder auflöst und sofort ein neuer farbloser Niederschlag entsteht. Nach fünf Minuten Rühren wird die Suspension über Natriumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser bis blass-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 538 mg (1.0 mmol), 15.0 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 74.13, H 7.92

gef.: C 73.64, H 8.09.

MS (DEI^+): m/z ber.: 534.7 für $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_6$

gef.: 534.0.

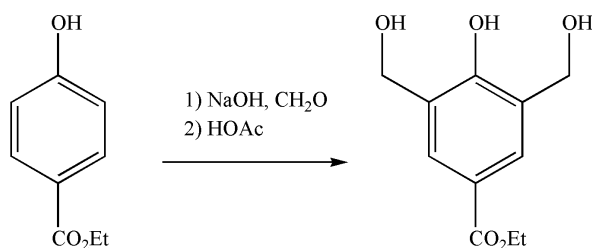
$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.97$ (s, 6 H), 4.74 (s, 12 H), 2.79 (sept,

$^3J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.16 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 18 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.9$ ($\text{C}_{\text{Ar-OH}}$), 140.2 ($\text{C}_{\text{Ar-}^i\text{Pr}}$), 128.0

(C_{Ar}), 124.2 ($\text{C}_{\text{Ar-CH}_2}$), 71.6 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 33.4 ($\text{CH}(\text{Me})_2$), 24.3 (CH_3) ppm.

5.4.10 4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol



Literatur: M. Miah, K. D. Pavey, V. M. Gun'Ko, R. Sheehan, P. J. Cragg, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 185–192.

Ausgangsstoffe: Ethyl-4-hydroxybenzoat, Natriumhydroxid-Lösung (12 %ig in Wasser), Formaldehyd (37 %ig in Wasser), Essigsäure-Lösung (15 %ig in Wasser), Diethylether, Natriumsulfat (wasserfrei), Aceton.

Durchführung: Ethyl-4-hydroxybenzoat (50 g, 0.3 mol) wird in 12 %iger Natriumhydroxid-Lösung (120 mL) gelöst. Anschließend wird Formaldehyd-Lösung zugefügt (64 mL, 0.855 mol) und diese Lösung für drei Tage bei 55 °C gerührt. Die nun tief rote Lösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer 15 %igen Essigsäure-Lösung neutralisiert. Dabei entsteht ein gelbes Öl, welches mit Diethylether ausgeschüttelt wird. Nach dem Ausschütteln kann zur Ausbeutesteigerung zur wässrigen Phase nochmals etwas Essigsäure-Lösung zur Neutralisation hinzugegeben werden, wodurch noch ein wenig mehr Öl entsteht, das dann ebenfalls mit Ether ausgeschüttelt werden kann. Die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der entstehende gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet und aus Aceton (etwa 90 mL) umkristallisiert. Die Mischung wird dann für einen Tag bei –25 °C aufbewahrt und der entstehende Feststoff abfiltriert. Sollte der Feststoff danach noch immer etwas gelb erscheinen, so wird nochmals aus Aceton umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 8.9 g (39 mmol), 13.1 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 58.40, H 6.24

gef.: C 58.30, H 6.30.

MS (DEI⁺): *m/z* ber.: 226.2 für C₁₁H₁₄O₅

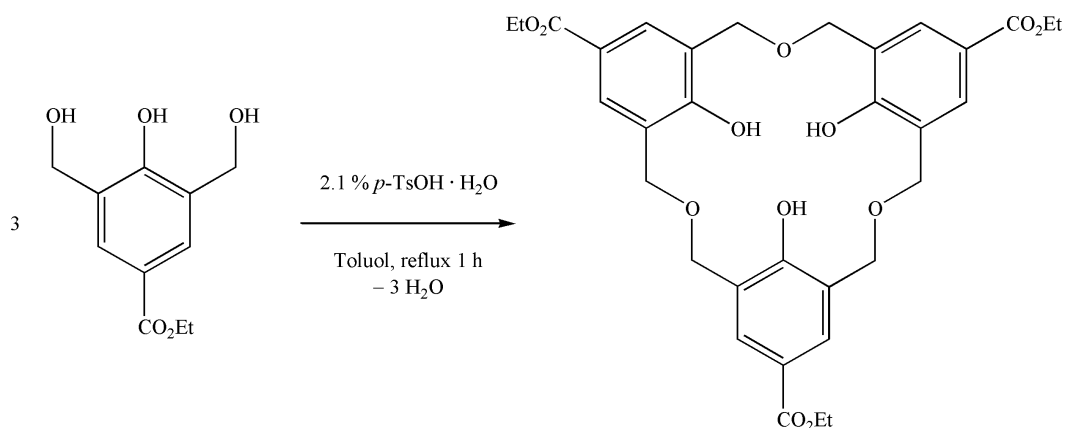
gef.: 226.0.

¹H-NMR (270.17 MHz, [D₄]Methanol): δ = 7.86 (s, 3 H), 4.87 (s, 4 H), 4.31 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 1.36 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, [D₄]Methanol): δ = 167.0 (C_{Ar}-CO₂Et), 157.9 (C_{Ar}-OH), 128.3 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}-CH₂), 121.1 (C_{Ar}-CO₂Et), 60.4 (CH₂-CH₃), 60.3

(CH₂-OH), 13.3 (CH₃) ppm.

5.4.11 *p*-Ethoxycarbonyloxacalix[3]aren (L³)^[98]



Ausgangsstoffe: 4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol (Abschnitt 5.4.10), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Toluol, Chloroform, Essigsäure-ethylester.

Durchführung: 4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol (2.0 g, 8.8 mmol) wird mit *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (35 mg, 0.19 mmol) in Toluol (90 mL) suspendiert. Die Mischung wird unter Rückfluss und unter Schutzgas für eine Stunde erhitzt – wobei eine Lösung entsteht – und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet. Dieser wird dann in Chloroform (10 mL) suspendiert und diese Suspension auf eine Silicagel-Säule aufgetragen. Es wird eine Flash-Säulenchromatographie mit einem Laufmittel EtOAc/CHCl₃ = 1:9 durchgeführt (*R_f* = 0.53). Die Fraktionen werden vereinigt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 172 mg, (0.275 mmol), 9.4 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 63.45, H 5.81

gef.: C 63.84, H 5.60.

MS (FAB⁺): *m/z* ber.: 624.6 für C₃₃H₃₆O₁₂

gef.: 625.5 [M+H⁺].

¹H-NMR (270.17 MHz, CDCl₃): δ = 9.18 (s, 3H, Ar-OH), 7.85 (s, 6H, Ar-H),

4.75 (s, 12H, -OCH₂-), 4.33 (q, *J* = 7.1, 6H, CH₂), 1.36 (t, *J* = 7.1, 9H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CDCl₃): δ = 166.0 (CO₂Et), 159.9 (C_{Ar}-OH), 131.7

(C_{Ar}), 123.8 (C_{Ar}-CH₂), 122.1 (C_{Ar}-CO₂Et), 71.0 (CH₂-O-CH₂), 61.0 (CH₂-CH₃),

14.4 (CH₃) ppm.

5.4.12 Herstellung einer MeSH-Stammlösung

Ausgangsstoffe: Acetonitril, Methanthiol.

Durchführung: Die Herstellung wird unter Schutzgas mit trockenem deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. In einen 50-mL-Schlenk-Kolben wird Acetonitril (10 mL) gefüllt und der verschlossene, befüllte Kolben gewogen. Anschließend wird aus einer MeSH-Gasdose mit Hilfe eines Schlauchs mit Kanüle für fünf Minuten ein MeSH-Gasstrom in das Lösemittel geleitet. Danach wird der Schlenk-Kolben erneut gewogen. Die Massendifferenz von 1.655 g ergibt eine Konzentration des Methanthiols in der Lösung von 3.440 mol/L.

5.5 Darstellung von nicht kristallisierten Verbindungen

5.5.1 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu-\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_3]^-$ (I)

Ausgangsstoffe: $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ (Abschnitt 5.4.2.5), β -Östradiol, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ (175 mg, 0.2 mmol) und β -Östradiol (163 mg, 0.6 mmol) werden in Acetonitril (20 mL) gelöst und diese Lösung auf 105 °C erhitzt. Das Lösemittel wird dabei über eine kleine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne abdestilliert. Wenn kein Lösemittel mehr in den Vorlage-Kolben gelangt, wird erneut Acetonitril (20 mL) nachgefüllt. Diese Prozedur wird mehrere Male wiederholt. Insgesamt wird die Mischung 14 Stunden lang erhitzt, dabei werden 380 mL Acetonitril verbraucht. Das restliche Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende, farblose und schaumige Feststoff in Dichlormethan (2 mL) wieder gelöst.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 1354.6 für $\text{C}_{60}\text{H}_{69}\text{O}_{12}\text{Re}_2$ (I)

gef.: 1352.4 mit typischem Re_2 -Muster und

1112.6 mit typischem Re_2 -Muster = $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})$
 $(\mu-\kappa^1\text{O}^3\text{-ÖstrH}_{-1})_2]^-$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2005$ (s), 1869 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 163.5$ (C3), 137.4, 131.5, 125.7, 119.7, 117.2, 82.0 (C17), 50.3, 44.3, 43.4, 39.3, 37.0, 30.7, 30.1, 27.7, 26.7, 23.3, 11.1 ppm.

5.5.2 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_{3-n}(\mu\text{-TestH}_{-1})_n]^-$ { $n = 2$ (II-a), $n = 1$ (II-b)}

Ausgangsstoffe: $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ (Abschnitt 5.4.2.5), Testosteron, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ (175 mg, 0.2 mmol) und Testosteron (173 mg, 0.6 mmol) werden in Acetonitril (20 mL) gelöst und diese Lösung auf 100 °C erhitzt. Das Lösemittel und entstehendes Methanol werden abdestilliert. Sobald kein Lösemittel mehr in den Vorlage-Kolben gelangt, wird weiteres Acetonitril (20 mL) nachgefüllt und weiter destilliert. Diese Prozedur wird mehrmals wiederholt, so dass eine

Reaktionszeit von 15.5 Stunden und einen Lösemittelverbrauch von 340 mL erreicht wird. Das restliche Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen, etwas schaumigen Feststoff.

Analytik: MS (FAB⁻): *m/z* ber.: 1402.7 für C₆₃H₈₁O₁₂Re₂: [Re₂(CO)₆(μ-TestH₋₁)₃]⁻,
 1146.3 für C₄₅H₅₇O₁₁Re₂ (**II-a**) und
 890.0 für C₂₇H₃₃O₁₀Re₂ (**II-b**)
 gef.: 1145.1 mit typischem Re₂-Muster und
 889.1 mit typischem Re₂-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2007 (m), 1989 (s), 1871 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CH₂Cl₂): δ = 199.3 (C3), 172.2 (C5), 123.5 (C4), 92.5 (C17), 66.1 (μ-OMe⁻), 51.3 (C14), 43.7 (C13), 38.9 (C10), 38.0, 36.1, 34.2 (C2), 33.1 (C6), 31.8, 30.5, 23.3 (C15), 21.4 (C11), 17.4 (C19), 11.2 (C18) ppm.

5.5.3 [Re₂(CO)₆(μ-X)_{3-n}(μ-CholH₋₁)_n]⁻ {X = OMe oder NBA; n = 2 (**III-a**), n = 1 (**III-b**)}

Ausgangsstoffe: (NBu₄)[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃] (Abschnitt 5.4.2.5), Cholesterin, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. (NBu₄)[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃] (175 mg, 0.2 mmol) und Cholesterin (232 mg, 0.6 mmol) werden in Acetonitril (20 mL) gelöst und diese Lösung auf 100 °C erhitzt. Das Lösemittel und entstehendes Methanol werden dabei abdestilliert. Sobald kein Lösemittel mehr in den Vorlage-Kolben gelangt, wird weiteres Acetonitril (20 mL) nachgefüllt und weiter destilliert. Diese Prozedur wird mehrmals wiederholt, so dass eine Reaktionszeit von 13 Stunden und ein Lösemittelverbrauch von 400 mL erreicht wird. Restliches Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen bis leicht braunen Feststoff.

Analytik: MS (FAB⁻): *m/z* ber.: 1697.5 für C₈₇H₁₃₅O₉Re₂: [Re₂(CO)₆(μ-CholH₋₁)₃]⁻,
 1342.8 für C₆₁H₉₃O₉Re₂: [Re₂(CO)₆(μ-OMe)(μ-CholH₋₁)₂]⁻
 (**III-a**) und
 988.2 für C₃₅H₅₁O₉Re₂: [Re₂(CO)₆(μ-OMe)₂(μ-CholH₋₁)]⁻
 (**III-b**)
 gef.: 1461.8 mit typischem Re₂-Muster = [Re₂(CO)₆(μ-NBA)
 (μ-CholH₋₁)₂]⁻ (**III-a**) und

1228.8 mit typischem Re₂-Muster = [Re₂(CO)₆(μ-NBA)₂
(μ-CholH₋₁)]⁻ (**III-b**).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2005 (m), 1987 (s), 1875 (s), 1850 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CH₂Cl₂):^[a] δ = 143.1*, 142.9*, 141.2 (C5), 121.6 (C6), 120.6*, 120.5*, 82.8*, 71.8 (C3), 65.2* (μ-OMe⁻), 57.1*, 57.0 (C14), 56.4 (C17), 50.6*, 50.4 (C9), 45.0*, 42.6 (C4/13), 42.5 (C4/13), 40.2*, 40.0 (C12), 39.7 (C24), 38.0*, 37.5 (C1), 37.0*, 36.7 (C10), 36.4 (C22), 36.0 (C20), 34.2*, 32.3*, 32.1 (C7,8), 32.0 (C2), 28.4 (C16), 28.2 (C25), 24.5 (C15), 24.0 (C23, NBu₄⁺), 22.8 (C26/27), 22.5 (C26/27), 21.4*, 21.3 (C11), 19.6*, 19.4 (C19), 18.7 (C21), 11.9 (C18) ppm.

5.5.4 [Re₃(CO)₉(μ₃-OH)(μ₃-L-ThreH₋₃)]⁻ (**IV-a**)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), L-Threitol, DBU, Wasser, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) und L-Threitol (8 mg, 0.07 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert und anschließend DBU (43 mg, 0.28 mmol) zugegeben. Dabei tritt eine Gasentwicklung auf und es entsteht eine Lösung. Zu dieser Lösung wird ein Tropfen Wasser (ca. 30 μL) zugefügt und dann für sechs Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird eine gelbe Lösung erhalten. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein zäher, gelber Feststoff erhalten.

Analytik: MS (FAB⁻): *m/z* ber.: 946.8 für C₁₃H₈O₁₄Re₃ (**IV-a**)

gef.: 946.6 mit typischem Re₃-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2025 (m), 2003 (s), 1878 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, MeCN): δ = 90.3 (C3), 84.9 (C1), 77.7 (C2), 66.9 (C4) ppm.

^[a] Speziell im aliphatischen Bereich fallen viele Signale von freiem und koordiniertem Liganden übereinander. Es wurde daher darauf verzichtet, nur Signale von koordiniertem Cholesterin anzugeben, da dies mit zu großen Unsicherheiten verbunden gewesen wäre. Stattdessen wurden sämtliche von Cholesterin stammenden Signale aufgelistet. Die mit einem Stern markierten Signale treten nur im Spektrum nach der Umsetzung auf, stammen also mit Sicherheit von koordiniertem Cholesterin. Signale, hinter denen das sie verursachende C-Atom angegeben ist, sind auch im ¹³C-NMR Spektrum von freiem Cholesterin zu beobachten.

5.5.5 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-ErytH}_3)]^-$ (v-a)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Erythritol, DBU, Wasser, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) und Erythritol (8 mg, 0.07 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert, und anschließend wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) zugegeben. Dabei tritt eine Gasentwicklung auf und es entsteht eine Lösung. Zu dieser Lösung wird ein Tropfen Wasser (ca. 30 μL) zugefügt und dann für fünf Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird eine gelbe Lösung erhalten. Das Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergibt einen gelben, zähen Feststoff.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 946.8 für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{Re}_3$ (v-a)

gef.: 946.6 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2025$ (m), 2004 (s), 1985 (m), 1877 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, MeCN): $\delta = 87.3$ (C3), 76.4 (C2), 73.9 (C1), 66.0 (C4) ppm.

5.5.6 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^2,\text{O}^3\text{-RibtH}_3)]^-$ (vi-a)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Adonitol (Ribitol), DBU, Wasser, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) und Ribitol (11 mg, 0.07 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert, und anschließend wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) zugegeben. Dabei tritt eine Gasentwicklung auf und es entsteht eine Lösung. Zu dieser Lösung wird ein Tropfen Wasser (ca. 30 μL) zugefügt und dann für 4.5 Stunden auf 85 °C erhitzt. Eine leicht gelbe Lösung wird erhalten. Das Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergibt einen gelben, zähen Feststoff.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 976.8 für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{15}\text{Re}_3$ (vi-a)

gef.: 976.7 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2025$ (m), 2002 (s), 1878 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 85.8$ (C3), 76.6 (C2/4), 75.9 (C2/4), 74.1 (C1), 65.9 (C5) ppm.

5.5.7 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5\text{-D-ArabH}_3)]^-$ (VII-a) und $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-D-ArabH}_3)]^-$ (VII-b)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), D-Arabitol, DBU, Wasser, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) und D-Arabitol (11 mg, 0.07 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert, und anschließend wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) zugegeben. Dabei tritt eine Gasentwicklung auf, und es entsteht eine Lösung. Zu dieser Lösung wird ein Tropfen Wasser (ca. 30 μL) zugefügt und dann für fünf Stunden auf 85 °C erhitzt. Eine leicht gelbe Lösung wird erhalten. Das Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergibt einen gelben, zähen Feststoff.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 976.8 für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{15}\text{Re}_3$ (VII-a, VII-b)

gef.: 976.9 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2025$ (m), 2004 (s), 1883 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = \{88.8$ (C3), 76.9 (C4), 75.8 (C2), 75.0 (C5), 63.8 (C1) VII-a}; {91.8 (C3), 85.8 (C1), 78.1 (C2), 73.8 (C4), 65.2 (C5) VII-b} ppm.

5.5.8 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-XyltH}_3)]^-$ (VIII) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\text{-XyltH}_4)]^-$ (IX)

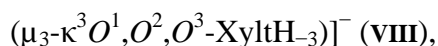
5.5.8.1 Generelle Arbeitsmethode

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3) oder

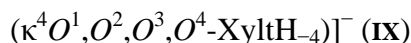
Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Xylitol, DBU, Wasser, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Das gewünschte Rheniumedukt $\{(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) oder Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol)} wird zusammen mit Xylitol (11 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Danach wird die gewünschte Menge der Base DBU (43 mg, 0.28 mmol oder 53 mg, 0.35 mmol) zugegeben. Anschließend wird ein Tropfen Wasser (31.6 μL) zugefügt und die Mischung bei 85 °C für fünf Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird eine klare, gelbe Lösung erhalten. Das Entfernen des Lösemittels im Vakuum liefert einen schwach gelben Feststoff. Da nur ein Gemisch von drei Verbindungen erhalten wird, muß auf die Angabe eines IR-Spektrums verzichtet werden.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 976.8 für C₁₄H₁₀O₁₅Re₃: [Re₃(CO)₉(μ₃-OH)



688.6 für C₁₁H₈O₁₁Re₂: [Re₂(CO)₆



gef.: 977.2 mit typischem Re₃-Muster und

689.3 mit typischem Re₂-Muster.

¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, MeCN): δ = grüne Signale^[b] {91.3, 84.9 (C1), 83.0, 81.2, 66.0 (C5)}; violette Signale^[b] (VIII): {89.3 (C3), 84.6 (C1), 77.2 (C2), 73.9 (C4), 63.5 (C5)}; braune Signale^[b] (IX): {78.0 (C4), 77.3 (C2), 75.0 (C3), 70.3 (C1), 64.8 (C5)} ppm.

5.5.9 [Re₃(CO)₉(μ₃-OH)(μ₃-Me-β-D-Ribp2,3,4H₋₃)]⁻ (X-a)

Ausgangsstoffe: (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), Methyl-β-D-ribopyranosid, DBU, Wasser, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (154 mg, 0.2 mmol) wird zusammen mit Methyl-β-D-ribopyranosid (11 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird DBU (53 mg, 0.35 mmol) und ein Tropfen Wasser (ca. 30 μL) hinzugegeben und diese Mischung dann für sechs Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird eine schwach gelbe Lösung erhalten. Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein farbloser bis schwach gelber Feststoff erhalten.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 987.8 für C₁₅H₉O₁₅Re₃ (XI-a)

gef.: 988.3 mit typischem Re₃-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2006 (m), 1982(s), 1859 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, MeCN): δ = 103.6 (C1), 79.6 (C2), 78.7 (C4), 72.5 (C3), 64.2 (C5), 55.2 (C6) ppm.

^[b] Die genannten Farben beziehen sich auf Abbildung 2.34 in Abschnitt 2.3.1.6.

5.5.10 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-PentH}_3)]^-$ (XI)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Pentaerythritol, DBU, Acetonitril, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) und Pentaerythritol (10 mg, 0.07 mmol) werden zusammen in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Zu dieser Mischung wird DBU (53 mg, 0.35 mmol) gegeben, wobei eine Gasentwicklung einsetzt und das Rheniumedukt in Lösung geht. Nach dem Zufügen eines Tropfens Wasser (ca. 30 μL) wird für 5.5 Stunden bei 85 °C gerührt. Eine schwach gelbe Lösung wird erhalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein zäher, schwach gelber Feststoff zurück.

Analytik: MS (ESI⁻): m/z ber.: 960.8 für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Re}_3$ (XI)

gef.: 960.9 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2021$ (m), 2000 (s), 1981 (s), 1864 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN):^[c] $\delta = 80.7$ (C1/3/1ⁱ), 65.3 (C4) ppm.

5.5.11 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-L-Thre}_3)]^-$ (IV-b)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), L-Threitol, DBU, Methanol, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) wird zusammen mit L-Threitol (8 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) gegeben, wobei eine Gasentwicklung einsetzt, und das Rheniumedukt in Lösung geht. Danach wird ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugefügt und diese Mischung dann für fünf Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird eine schwach gelbe Lösung erhalten. Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein schwach gelber, schaumiger Feststoff erhalten, der stark hygroskopisch ist.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 960.8 für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Re}_3$ (IV-b)

gef.: 960.9 mit typischem Re_3 -Muster.

^[c] Die Zuordnung der C-Atome bezieht sich auf Abbildung 2.38 Abschnitt 2.3.1.8. Ein Signal für C2 kann nicht mit angegeben werden, da es sich im Bereich der DBU-Signale befindet und nicht eindeutig bestimmt werden kann.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2029$ (m), 2009 (s), 1869 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 90.6$ (C3), 85.0 (C1), 80.8 ($\mu_3\text{-OMe}^-$), 77.4 (C2), 76.0 (C4) ppm.

5.5.12 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-ErytH}_{-3})]^-$ (v-b)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Erythritol, DBU, Methanol, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) wird zusammen mit Erythritol (8 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) gegeben, wobei eine Gasentwicklung einsetzt. Das Rheniumedukt löst sich dabei auf. Danach wird ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugefügt und diese Mischung dann für 5.5 Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird eine schwach gelbe Lösung erhalten. Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein schwach gelber, schaumiger Feststoff erhalten, der stark hygroskopisch ist.

Analytik: MS (FAB $^-$): m/z ber.: 960.8 für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Re}_3$ (v-b)

gef.: 960.9 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2029$ (m), 2007 (s), 1879 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 87.6$ (C3), 80.9 ($\mu_3\text{-OMe}^-$), 76.2 (C2), 74.2 (C1), 66.0 (C4) ppm.

5.5.13 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3\text{-RibtH}_{-3})]^-$ (vi-b)

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Adonitol (Ribitol), DBU, Methanol, Acetonitril.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) wird zusammen mit Ribitol (11 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) gelöst. Dann wird das DBU (43 mg, 0.28 mmol) und ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugegeben. Die Lösung wird für fünf Stunden auf 85 °C erhitzt. Eine leicht gelbe Lösung wird erhalten. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum bleibt ein zäher, leicht gelber Feststoff zurück.

Analytik: MS (FAB $^-$): m/z ber.: 990.9 für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_{15}\text{Re}_3$ (vi-b)

gef.: 991.1 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2029$ (m), 2008 (s), 1880 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 85.3$ (C3), 80.7 ($\mu_3\text{-OMe}^-$), 76.6 (C2/C4), 76.5 (C2/C4), 74.4 (C1), 65.4 (C5) ppm.

5.5.14 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$ (xII)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Glycerin, DBU, Acetonitril, MeSH-Stammlösung aus Abschnitt 5.4.12.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) wird zusammen mit Glycerin (6 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) gegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist und eine Lösung entsteht. Anschließend wird ein Tropfen (ca. 0.1 mmol) einer MeSH-Stammlösung (3.44 M in Acetonitril) zugefügt, und die Lösung für 3.5 Stunden bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist eine gelbe Lösung vorhanden. Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergibt einen leicht gelben Feststoff.

Analytik: MS (FAB $^-$): m/z ber.: 946.9 für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{Re}_3\text{S}$ (xII)

gef.: 946.3 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2005$ (s), 1868 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 81.6$ (C1/3), 76.0 (C2) ppm.

5.5.15 $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu_3\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^-$ (x-b)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Methyl- β -D-ribopyranosid, DBU, Acetonitril, MeSH-Stammlösung aus Abschnitt 5.4.12.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (81 mg, 0.2 mmol) wird zusammen mit Methyl- β -D-ribopyranosid (11.0 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) gegeben, wobei eine Gasentwicklung einsetzt und eine Lösung entsteht. Anschließend wird ein Tropfen einer 3.44 M MeSH-Stammlösung in Acetonitril (ca. 0.1 mmol) zugefügt und die Lösung für 3.5 Stunden bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist eine gelbe Lösung vorhanden. Das Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergibt einen leicht gelben Feststoff.

Analytik: MS (FAB $^-$): m/z ber.: 1019.0 für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_{14}\text{Re}_3\text{S}$ (x-b)

gef.: 1018.3 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2003$ (s), 1868 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 103.0$ (C1), 79.5 (C2), 78.7 (C4), 72.3 (C3), 63.8 (C5), 55.5 (C6) ppm.

5.5.16 $(\text{DBUH})_4[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]$ (XIII)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), D-Sorbitol, Acetonitril, DBU.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygenierten Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (162 mg, 0.4 mmol) wird zusammen mit D-Sorbitol (18 mg, 0.1 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Anschließend wird DBU (91 mg, 0.6 mmol) zugefügt, wobei eine Gasentwicklung einsetzt und das Rheniumedukt in Lösung geht. Die Mischung wird für fünf Stunden bei 85 °C gerührt. Bereits nach einer Stunde ist ein farbloser Niederschlag vorhanden. Dieser wird nach Beenden der Reaktion abzentrifugiert, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analytik: EA: ber.: C 30.62, H 3.35, N 4.33

gef.: C 30.24, H 3.38, N 4.20.

MS (FAB⁻): m/z ber.: 1975.7 für $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_{30}\text{Re}_6$: $[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-SorbH}_{-5})_2]^{4-}$

gef.: 1977.6 mit typischem Re_6 -Muster = $[\text{M}^{4-} + 3 \text{H}^+]^-$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2004$ (s), 1905 (m), 1852 (s), 1840 (s) cm^{-1} .

5.5.17 $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{DulcH}_{-5})_2]$ (XIV)

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Dulcitol, Acetonitril, DBU, Methanol.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (324 mg, 0.42 mmol) wird zusammen mit Dulcitol (26 mg, 0.14 mmol) in Acetonitril (4 mL) gelöst. Anschließend wird DBU (142 mg, 0.94 mmol) und ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugefügt. Die Mischung wird für vier Stunden bei 85 °C gerührt. Während der Reaktion entsteht ein farbloser Niederschlag, der nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abzentrifugiert, gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Analytik: EA: ber.: C 30.23, H 3.65, N 3.31

gef.: C 30.27, H 3.66, N 3.39.

MS (FAB⁻): m/z ber.: 1975.7 C₃₀H₁₈O₃₀Re₆: [Re₆(CO)₁₈(D-DulcH₋₅)₂]⁴⁻

gef.: 1978.5 mit typischem Re₆-Muster = [M⁴⁻ + 3 H⁺]⁻ und

2107.8 mit typischem Re₆-Muster = [M⁴⁻ + NEt₄⁺ + 2 H⁺]⁻.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2000 (s), 1893 (m) 1843 (s) cm⁻¹.

5.5.18 [Re₃(CO)₉(μ₃-EthdH₋₁)(μ₃-GlycH₋₃)]⁻ (xv-a) und [{Re₃(CO)₉(μ₃-GlycH₋₃)}₂(μ₃,μ₃-EthdH₋₂)]²⁻ (xv-b)

Ausgangsstoffe: Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (Abschnitt 5.4.1), Glycerin, Ethandiol, Acetonitril, DBU.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (162 mg, 0.4 mmol) wird zusammen mit Glycerin (12 mg, 0.13 mmol) und Ethandiol (4 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Dann wird DBU (81 mg, 0.53 mmol) zugefügt, wobei das Rheniumedukt unter Gasentwicklung in Lösung geht. Die Mischung wird für 5.5 Stunden bei 85 °C gerührt. Eine leicht gelbe Lösung wird erhalten. Da nur ein Gemisch von **xiv-a** und **xiv-b** erhalten wird, muß auf die Angabe eines IR-Spektrums verzichtet werden.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 960.8 für C₁₄H₁₀O₁₄Re₃ (**xv-a**),

1859.6 für C₂₆H₁₄O₂₆Re₆ (**xv-b**)

gef.: 961.1 mit typischem Re₃-Muster und

1858.9 mit typischem Re₆-Muster.

¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, MeCN): δ = {88.0 (C1-Ethd), 83.0 (C1/3-Glyc),

76.5 (C2-Glyc), 65.1 (C2-Ethd) **xv-a**}; {88.3 (C1/2-Ethd), 83.2 (C1/3-Glyc), 76.5

(C2-Glyc) **xv-b**} ppm.

5.5.19 [Re(CO)₃(L³H₋₂)]⁻ (xvi)^[98]

Ausgangsstoffe: (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), L³ (Abschnitt 5.4.11), Acetonitril, Triethylamin.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Das Oxacalix[3]aren L³ (31 mg, 0.05 mmol) und (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (39 mg, 0.05 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wird Triethylamin (15 mg, 0.15 mmol) gegeben und die Mischung auf 85 °C

erhitzt. Schon nach einer Stunde ist eine Lösung vorhanden. Allerdings beginnt nach zwei Stunden wieder ein farbloser Niederschlag auszufallen, wahrscheinlich nicht umgesetztes L³. Die Lösung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei kleine feine Nadeln auskristallisieren. Diese werden abfiltriert. Durch Entfernen des Lösemittels aus der erhaltenen Lösung im Vakuum wird ein schwach gelber Feststoff erhalten.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 892.9 für C₃₆H₃₄O₁₅Re (XVI)

gef.: 892.6 mit typischem Re₁-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2012$ (s), 1869 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 171.6$ (C22/23), 167.4, 167.0 (COO), 163.1 (C24), 132.7, 132.4, 132.8, 129.5, 127.7, 125.0, 121.9, 116.8 (Ar-C), 75.0 (C2/3), 69.6, 69.4 (C9/10/16/17), 61.3, 60.9 (CH₂-CH₃), 14.8, 14.7 (CH₃) ppm.

5.6 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.6.1 [K(18-Krone-6)][Re₂(CO)₆(μ₂-OMe)₂(μ-AnErytH₋₁)] (1)^[73]

Ausgangsstoffe: (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), Methanol, Anhydroerythritol-Lösung (1 M in Methanol), 18-Krone-6, Kaliummethylat-Lösung (1 M in Methanol), *n*-Hexan.

Durchführung: (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (154 mg, 0.2 mmol) wird in Methanol (1.2 mL) gelöst und mit einer 1 M Anhydroerythritol-Lösung in Methanol (0.4 mL, 0.4 mmol) versetzt. Dann wird in dieser Lösung 18-Krone-6 (53 mg, 0.2 mmol) gelöst und anschließend eine 1 M Kaliummethylat-Lösung in Methanol (0.4 mL, 0.4 mmol) zugefügt. Die resultierende Mischung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird bei 4 °C Diethylether über die Gasphase eindiffundiert. Nach fünf Tagen wird die Lösung von den erhaltenen NEt₄Br-Kristallen abfiltriert und nun *n*-Hexan bei 4 °C über die Gasphase eindiffundiert. Nach einem Tag sind wenige kleine, nadelförmige Kristalle vorhanden. Es können aufgrund der geringen Ausbeute von **1**, sowohl in Lösung als auch in Kristallen, keine verlässlichen Analysedaten bestimmt werden.

5.6.2 (NBu₄)[Re₂(CO)₆{μ-(1*S*,2*S*)-CptdH₋₁}₃] (2)^[73]

Ausgangsstoffe: (NBu₄)[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃] (Abschnitt 5.4.2.5), (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol, Acetonitril, Dichlormethan, Toluol.

Durchführung: Die Synthese erfolgt unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril. (NBu₄)[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃] (175 mg, 0.2 mmol) und (1*S*,2*S*)-Cyclopentandiol (61 mg, 0.6 mol) werden zusammen in einem 100-mL-Rund-Kolben mit kleiner Destillationsbrücke und Vigreuxkolonne in Acetonitril (70 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt, wobei das Lösemittel abdestilliert wird. Wenn kein Lösemittel mehr in den Vorlage-Kolben gelangt, wird erneut Acetonitril (70 mL) nachgefüllt und weiterdestilliert. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt. Das restliche Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der entstehende Feststoff im Vakuum getrocknet. Dieser wird in Dichlormethan (3 mL) gelöst und filtriert. 1.5 mL dieser Lösung werden mit Toluol (2 mL) versetzt und ausgefallener Niederschlag mit wenigen Tropfen Dichlormethan wieder gelöst. Diese Lösung wird bei 4 °C gelagert. Bereits nach 30 Minuten sind farblose Kristalle vorhanden.

Ausbeute: 97.7 mg (0.09 mmol), 45.0 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 40.91, H 5.85, N 1.29

gef.: C 40.43, H 5.85, N 1.26.

MS (FAB⁻): m/z ber.: 843.9 für C₂₁H₂₇O₁₂Re₂: [Re₂(CO)₆{μ-(1*S*,2*S*)-CptdH₋₁}₃]⁻

gef.: 842.5 mit typischem Re₂-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1995 (s), 1865 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CH₂Cl₂): δ = 90.9 (C1), 80.4 (C2), 33.1 (C5), 30.5 (C3), 18.9 (C4) ppm.

5.6.3 (NBu₄)[Re₂(CO)₆{μ-(1*R*,2*R*)-ChxdH₋₁}₃] (3)^[73]

Ausgangsstoffe: (NBu₄)[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃] (Abschnitt 5.4.2.5), (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol, Acetonitril, Dichlormethan, Toluol.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Die Synthese erfolgt analog zur vorigen Vorschrift indem (NBu₄)[Re₂(CO)₆(μ-OMe)₃] (175 mg, 0.2 mmol) und (1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol (70 mg, 0.6 mmol) drei Mal mit Acetonitril (je 70 mL) destilliert werden. Das restliche Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende, farblose Feststoff in Dichlormethan (3 mL) wieder gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit Toluol (7 mL) versetzt – ein eventuell ausfallender farbloser Niederschlag wird mit wenigen Tropfen Dichlormethan wieder gelöst – und bei 4 °C gelagert. Nach einem Tag sind farblose Kristalle vorhanden. Zur Ausbeutesteigerung wird nochmal Toluol (2 mL) zugegeben und die Mischung für weitere sechs Tage bei 4 °C gelagert.

Ausbeute: 119 mg (0.1 mmol), 50.0 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 42.58, H 6.16, N 1.24

gef.: C 42.50, H 6.08, N 1.25.

MS (FAB⁻): m/z ber.: 885.9 für C₂₄H₃₃O₁₂Re₂: [Re₂(CO)₆{μ-(1*R*,2*R*)-ChxdH₋₁}₃]⁻

gef.: 884.9 mit typischem Re₂-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2000 (s), 1877 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CH₂Cl₂): δ = 88.0 (C1), 77.3 (C2), 34.3 (C6), 32.5 (C3), 25.0 (C5), 24.7 (C4) ppm.

5.6.4 $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (4)

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ (Abschnitt 5.4.2.1), L-Anhydrothreitol (Abschnitt 5.4.5), Acetonitril, Dichlormethan, Toluol.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_3]$ (382 mg, 0.5 mmol) und L-Anhydrothreitol (157 mg, 1.5 mmol) werden in einem 100-mL-Rund-Kolben mit kleiner Destillationsbrücke und Vigreuxkolonne in Acetonitril (20 mL) suspendiert. Die Mischung wird auf 100 °C erhitzt, wobei das Lösemittel abdestilliert wird. Schon während der Aufheizphase entsteht eine Lösung. Wenn kein Lösemittel mehr in den Vorlage-Kolben tropft, wird erneut Acetonitril (20 mL) nachgefüllt und die Reaktion fortgeführt. Diese Prozedur wird insgesamt für 19.5 Stunden durchgeführt. Zusammen werden dabei 630 mL Acetonitril verbraucht. Die Mischung wird dann im Vakuum getrocknet, wobei ein leicht schleimiger, schwach brauner Feststoff zurückbleibt. Dieser wird in Acetonitril (4 mL) wieder gelöst. In diese Lösung wird Dichlormethan (3 mL) als Lösevermittler gegeben und Toluol über die Gasphase eindiffundiert. Im Verlauf von zwei Tagen wachsen wenige kleine, farblose Kristalle.

Analytik: MS: (FAB⁻): m/z ber.: 849.8 für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{15}\text{Re}_2$: $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]^-$
gef.: 848.6 mit typischem Re_2 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1996$ (s), 1879 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 90.2$ (C2), 80.7 (C3), 76.9 (C1), 74.5 (C4) ppm.

5.6.5 $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_{-3})] \cdot \text{MeCN}$ (5)^[73]

5.6.5.1 Methode A: Im stöchiometrischen Verhältnis Re/L-Thre/DBU 2:1:3

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), L-Threitol, Acetonitril, DBU, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) und L-Threitol (12 mg, 0.1 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) gelöst, und anschließend wird DBU (46 mg, 0.3 mmol) zugegeben. Diese Mischung wird für 3.5 Stunden auf 85 °C erhitzt, wobei sich nach einigen Minuten ein farbloser Niederschlag bildet, der sich bei weiterem Erhitzen wieder löst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die leicht gelbe Lösung filtriert. Die

Lösung wird dann tropfenweise mit so viel Wasser versetzt, dass sich der entstehende, farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Diese Lösung wird bei RT stehengelassen. Über Nacht wachsen wenige farblose, stäbchenförmige Kristalle. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die Signale vom dreikernigen L-Threitol-Komplex neben etwas unkoordiniertem L-Threitol zu sehen. Es findet sich dort kein Hinweis auf den Zweikernkomplex. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexanions aus **5** kann im folgenden Abschnitt nach der Methode B erhalten werden.

5.6.5.2 Methode B: Im stöchiometrischen Verhältnis Re/L-Thre/DBU 2:1:4

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), L-Threitol, Acetonitril, DBU.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) und L-Threitol (12 mg, 0.1 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) gelöst, und anschließend wird DBU (61 mg, 0.4 mmol) zugegeben. Diese Mischung wird für 18 Stunden auf 85 °C erhitzt, wobei sich nach einigen Minuten ein weißer Niederschlag bildet, der sich bei weiterem Erhitzen wieder löst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gelbe Lösung filtriert.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 69.9$ (C1/4), 77.7 (C2/3) ppm.

5.6.6 $(\text{DBUH})_2[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_3)] \cdot 0.5 \text{ MeCN (6)}^{[73]}$

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Glycerin, Acetonitril, DBU, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) wird mit Glycerin (6 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) gelöst und diese Lösung anschließend mit DBU (53 mg, 0.35 mmol) und einem Tropfen Wasser (ca. 30 μL) versetzt. Sie wird für fünf Stunden auf 85 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die farblose Lösung filtriert und anschließend mit so viel Wasser versetzt (ca. 1 mL), bis sich der entstehende, farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Sie wird dann bei 4 °C aufbewahrt. Im Laufe eines Tages wachsen farblose bis leicht gelbe Kristalle.

Ausbeute: 39 mg (0.031 mmol), 47 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 29.96, H 3.28, N 5.07

gef.: C 29.64, H 3.26, N 4.79.

MS (FAB $^-$): m/z ber.: 915.8 für $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{13}\text{Re}_3: [\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^{2-}$

gef.: 916.8 mit typischem Re_3 -Muster = $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2010$ (m), 1983 (s), 1868 (s), 1845 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, MeCN): $\delta = 82.5$ (C1/3), 77.0 (C2) ppm.

5.6.7 $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]$ (7)^[73]

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, Glycerin, DBU, Methanol.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) wird mit Glycerin (6 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) gelöst und anschließend DBU (43 mg, 0.28 mmol) und ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugefügt. Die Lösung wird für fünf Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung filtriert. Sie wird für einen Tag bei 4 °C gelagert. Während dieser Zeit entstehen kleine, farblose Kristalle.

Ausbeute: 29 mg (0.027 mmol), 38.6 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 23.77, H 2.66, N 1.32

gef.: C 23.97, H 2.79, N 1.47.

MS (FAB⁻): m/z ber.: 930.8 für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{13}\text{Re}_3$: $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]^-$

gef.: 930.9 mit typischem Re_3 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2026$ (m), 2004 (s), 1897 (s), 1861 (s) cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, MeCN): $\delta = 82.7$ (C1/3), 80.4 ($\mu_3\text{-OMe}^-$), 76.5 (C2) ppm.

5.6.8 $(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3,4H}_3)]$ (8)^[73]

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Methyl- β -D-ribofuranosid, Acetonitril, Methanol, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) wird mit Methyl- β -D-ribofuranosid (11 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) gelöst und anschließend wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) und ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugefügt. Die Lösung wird drei Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die klare, schwach gelbe Lösung filtriert und mit so viel Wasser versetzt, bis sich der entstehende, farblose Niederschlag

gerade noch wieder auflöst. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur gelagert. Innerhalb einer Stunde wachsen kleine farblose Kristalle.

Ausbeute: 35 mg (0.031 mmol), 45 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 25.97, H 2.53, N 2.42

gef.: C 26.42, H 2.76, N 2.34.

MS (FAB⁻): *m/z* ber.: 1002.9 für C₁₆H₁₂O₁₅Re₃: [Re₃(CO)₉(μ₃-OMe)
(μ₃-¹C₄-Me-β-D-Ribp_{2,3,4}H₋₃)]⁻

gef.: 1002.3 mit typischem Re₃-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2028 (m), 2005 (s), 1896 (s), 1883 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, MeCN): δ = 102.5 (C1), 81.2 (μ₃-OMe⁻), 79.3 (C2), 78.6 (C4), 72.0 (C3), 63.4 (C5), 55.3 (C6) ppm.

5.6.9 (NEt₄)[Re₃(CO)₉(μ₃-OMe)(μ₃-PentH₋₃)] (9)

Ausgangsstoffe: (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), Pentaerythritol, DBU, Acetonitril, Methanol, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Pentaerythritol (10 mg, 0.07 mmol) und (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (154 mg, 0.2 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert und dann ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) und DBU (53 mg, 0.35 mmol) zugegeben. Diese Mischung wird für fünf Stunden bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert. Eine leicht gelbe Lösung wird erhalten. Dazu wird soviel Wasser gegeben, bis sich der entstehende, farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Im Laufe von neun Tagen wachsen farblose bis leicht gelbe Kristalle.

Analytik: MS (ESI⁻): *m/z* ber.: 974.9 für C₁₅H₁₂O₁₄Re₃: [Re₃(CO)₉(μ₃-OMe)
(μ₃-PentH₋₃)]⁻

gef.: 974.9 mit typischem Re₃-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2025 (m), 2005 (s), 1873 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, MeCN):^[d] δ = 81.6 (C1/C3/C1ⁱ), 81.2 (μ₃-OMe⁻), 64.6 (C4) ppm.

^[d] Die Zuordnung der C-Atome bezieht sich auf Abbildung 2.45 Abschnitt 2.3.2.6. Ein Signal für C2 kann nicht mit angegeben werden, da es sich im Bereich der DBU-Signale befindet und nicht eindeutig bestimmt werden kann.

5.6.10 $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (10)^[73]

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), D-Arabitol, Acetonitril, DBU, Methanol.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) wird mit D-Arabitol (11 mg, 0.07 mmol) in Acetonitril (2 mL) gelöst. Anschließend wird DBU (43 mg, 0.28 mmol) und ein Tropfen Methanol (ca. 0.1 mL) zugegeben. Diese Mischung wird für 3.5 Stunden auf 85 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT filtriert. Über Nacht bilden sich farblose Kristalle.

Ausbeute: 10 mg (0.004 mmol), 12 % der Theorie.

Analytik: EA: ber.: C 29.99, H 3.57, N 3.39

gef.: C 30.20, H 3.54, N 3.80.

MS (FIB⁻): m/z ber.: 1915.6 für $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_{28}\text{Re}_6$: $[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]^{4-}$

gef.: 1917.4 mit typischem Re_6 -Muster =

$[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]^{4-} + 2 \text{H}^+$ und

2047.5 mit typischem Re_6 -Muster =

$[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]^{4-} + 2 \text{H}^+ + \text{NEt}_4^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2001$ (s), 1837 (s), 1644 (m) cm^{-1} .

5.6.11 $(\text{DBUH})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^1\text{H}_{-2})] \cdot \text{L}^1$ (11)^[98]

Ausgangsstoffe: L^1 (Abschnitt 5.4.7), $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, DBU, Dichlormethan, Diethylether, *n*-Hexan.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. L^1 (45 mg, 0.10 mmol) wird zusammen mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.20 mmol) und DBU (46 mg, 0.3 mmol) in Acetonitril (4 mL) suspendiert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 5.5 Stunden gerührt, wobei nach etwa einer Stunde eine gelbe Lösung vorhanden ist. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Dichlormethan (2 mL) wieder gelöst. Die Lösung wird mit Diethylether überschichtet und bei 4 °C für einen Tag gelagert, um NEt_4Br auszukristallisieren. Danach wird die überstehende Lösung abfiltriert und erneut mit Diethylether für einen Tag bei 4 °C gelagert. Nach einem Tag wird die Lösung von den ausgefallenen $(\text{DBUH})\text{Br}$ -Kristallen abfiltriert und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet.

Die Lösung wird wieder bei 4 °C aufgestellt, wobei innerhalb eines Monats durch langsames Verdampfen des Lösemittels wenige kleine, farblose Plättchen von **11** wachsen.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 718.7 für C₃₀H₂₈O₉Re: [Re(CO)₃(L¹H₋₂)⁻

gef.: 718.7 mit typischem Re₁-Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2007$ (s), 1882 (s), 1869 (s) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, MeCN): $\delta = 164.1$ (C22/23), 156.5 (C24), 131.61, 131.56, 130.6, 129.3, 128.8, 128.7, 125.0, 123.3 (Ar-C), 74.9 (C2/3), 70.0, 69.9 (C9/10/16/17), 20.5, 20.4 (C25/26/27) ppm.

5.6.12 (NEt₄)[Re(CO)₃(L²H₋₂)] · L² · 0.5 MeCN (**12**)^[98]

5.6.12.1 Methode A: Stöchiometrisches Verhältnis Re/L²/DBU = 1:1:3

Ausgangsstoffe: L² (Abschnitt 5.4.9), (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, DBU, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. L² (53 mg, 0.10 mmol) und (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (77 mg, 0.10 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Anschließend wird DBU (46 mg, 0.30 mmol) zugegeben und die Mischung für fünf Stunden bei 85 °C gerührt. Dabei entsteht schon beim Aufheizen bei etwa 70 °C eine schwach gelbe Lösung. Während der Reaktion entsteht ein farbloser Feststoff, der nach Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert wird. Die schwach gelbe Lösung wird mit ein paar Tropfen Wasser versetzt, bis sich der dabei entstehende, farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Diese Lösung wird bei 4 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Stunde wachsen kleine, farblose Kristalle.

Analytik: siehe Abschnitt 5.6.12.2.

5.6.12.2 Methode B: Stöchiometrisches Verhältnis Re/L²/DBU = 2:1:3

Ausgangsstoffe: L² (Abschnitt 5.4.9), (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, DBU, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. L² (106 mg, 0.20 mmol) wird zusammen mit (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (308 mg, 0.40 mmol) in Acetonitril (4 mL) suspendiert. Nach Zugabe des DBU (92 mg, 0.60 mmol) wird die Mischung für vier Stunden bei 85 °C gerührt. Dabei entsteht schon beim Aufheizen bei etwa 70 °C eine schwach gelbe Lösung. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wird filtriert. Zu der so erhaltenen, schwach gelben Lösung werden ein paar Tropfen Wasser gegeben, bis sich der dabei entstehende farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Diese Lösung wird bei RT aufbewahrt. Nach einer Stunde sind kleine, farblose Kristalle gewachsen. Sollte nur ein farbloser Niederschlag vorhanden sein, wird dieser mit etwas Acetonitril wieder gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Ausbeute: 57 mg (0.038 mmol), 38 % der Theorie bzgl. L^2 ; 9.6 % der Theorie bzgl. $(NEt_4)_2[Re(CO)_3Br_3]$.

Analytik: EA: ber.: C 62.94, H 7.01, N 1.41

gef.: C 68.30, H 7.51, N 1.02.

MS (FAB⁻): m/z ber.: 802.9 für $C_{36}H_{40}O_9Re = [Re(CO)_3(L^2H_{-2})]^-$

gef.: 802.8 mit typischem Re_1 -Muster.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2002$ (s), 1878 (s), 1853 (s) cm^{-1} .

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.63 MHz, MeCN): $\delta = 164.4$ (C22/23), 156.7 (C24), 140.1, 34.8, 129.0, 128.8, 128.0, 124.7 (Ar-C), 75.0 (C2/3), 70.4, 70.3 (C9/10/16/17), 33.9, 33.8 (C25/28/31), 24.8, 24.7, 24.6 (C26/27/29/30/32/33) ppm.

5.6.12.3 Methode C: Stöchiometrisches Verhältnis $Re/L^2/DBU = 1:2:2$

Ausgangsstoffe: L^2 (Abschnitt 5.4.9), $(NEt_4)_2[Re(CO)_3Br_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, DBU, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. L^2 (107 mg, 0.20 mmol) wird zusammen mit $(NEt_4)_2[Re(CO)_3Br_3]$ (77 mg, 0.10 mmol) in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Nach Zugabe des DBU (30 mg, 0.20 mmol) wird die Mischung bei 85 °C für 2 Stunden 15 Minuten gerührt. Schon während der Aufheizphase entsteht eine schwach gelbe Lösung. Am Ende der Reaktionszeit tritt ein farbloser Niederschlag auf. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Niederschlag abfiltriert und eine gelbe Lösung erhalten. Diese wird bei RT aufbewahrt, und nach einem Tag sind große, farblose Kristalle gewachsen.

Ausbeute: 18 mg (0.006 mmol), 12.1 % der Theorie bzgl. $(NEt_4)_2[Re(CO)_3Br_3]$.

Analytik: EA: ber.: C 62.94, H 7.01, N 1.41

gef.: C 62.57, H 6.86, N 1.41.

restliche Analytik siehe Abschnitt 5.6.12.2.

5.6.13 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_{-2})\}_2]$ (13)^[98]

Ausgangsstoffe: L^3 (Abschnitt 5.4.11), $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, DBU.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (77 mg, 0.10 mmol) und L^3 (62 mg, 0.1 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) suspendiert. Anschließend wird DBU (46 mg, 0.3 mmol) zugegeben, wobei sofort eine Lösung entsteht. Diese wird für sechs Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und die Lösung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Im Verlauf eines Tages wachsen wenige kleine, farblose Kristalle. Aufgrund der geringen Menge kann jedoch keine Ausbeute angegeben werden und auch andere Analytik, außer einer Röntgenstrukturanalyse und eines Massenspektrums, konnte nicht durchgeführt werden.

Analytik: MS (FAB⁻): m/z ber.: 1259.4 für $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Re}_2$
gef.: 1258.7 mit typischem Re_2 -Muster.

5.6.14 $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_{-2})\}_2]$ (14)

Ausgangsstoffe: L^1 (Abschnitt 5.4.7), $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Acetonitril, DBU.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. L^1 (135 mg, 0.3 mmol) wird mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (462 mg, 0.6 mmol) in Acetonitril (12 mL) suspendiert. Dazu wird DBU gegeben (138 mg, 0.9 mmol), wobei sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag ausfällt. Diese Mischung wird für sechs Stunden auf 85 °C erhitzt. Dabei bildet sich schon während der Aufheizphase bei etwa 60 °C eine Lösung. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Diese schwach gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Im Verlauf von 46 Tagen bilden sich große, farblose Kristalle.

Analytik: EA: ber.: C 44.12, H 4.41, N 4.90
gef.: C 43.89, H 4.51, N 5.26.
MS (FAB⁻): m/z ber.: 1143.3 für $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$
gef.: 1142.9 mit typischem Re_2 -Muster.
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1980$ (s), 1851 (s), 1838 (s) cm^{-1} .

5.6.15 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (15)

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Silber(I)oxid, Methanol, Acetonitril, Kieselgel 60.

Durchführung: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (1.02 g, 1.3 mmol) wird in Methanol (13.2 mL) gelöst und anschließend Silber(I)oxid (0.614 g, 1.6 mmol) zugegeben. Die entstehende Suspension wird bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss für fünf Minuten gerührt, wobei das schwarze Silber(I)oxid einem gelb-grauen Niederschlag weicht. Dieser wird abfiltriert und das Methanol der resultierenden Lösung im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser bis schwach brauner Feststoff zurück. Dieser wird in Acetonitril (1 mL) gelöst und einer Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Acetonitril als Laufmittel unterzogen ($R_f = 0.87$). Das Produkt kristallisiert nach wenigen Minuten direkt im Auffanggefäß als farblose Kristalle aus.

Analytik: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2324$ (m), 2293 (m), 2003 (s), 1895 (s) cm^{-1} .

5.6.16 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (16)

Ausgangsstoffe: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (Abschnitt 5.4.3), Erythritol, DBU, Methanthiol, Acetonitril, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) und Erythritol (8 mg, 0.07 mmol) werden in Acetonitril (2 mL) gelöst und danach mit DBU (43 mg, 0.28 mmol) versetzt. Anschließend wird für drei Sekunden ein leichter MeSH-Gasstrom über die Mischung geleitet. Sie wird dann für fünf Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird sie filtriert. Eine leicht gelbe Lösung wird erhalten. Es wird so viel Wasser zur Lösung gegeben, bis sich der entstehende farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Sie wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Innerhalb von zwei Tagen wachsen wenige kleine farblose Kristalle. Aufgrund der geringen Kristallausbeute konnte keine weitere Analytik außer der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

5.6.17 (NEt₄)[Re₃(CO)₉(μ₃-SMe)(μ-SMe)₃] (17)

Ausgangsstoffe: (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (Abschnitt 5.4.3), Glycerin, DBU, Methanthiol, Acetonitril, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird unter Schutzgas mit trockenem, deoxygeniertem Acetonitril durchgeführt. Das Glycerin (6 mg, 0.07 mmol) wird mit (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] in Acetonitril (2 mL) gelöst und danach mit DBU (43 mg, 0.28 mmol) versetzt. Anschließend werden drei Tropfen Methanthiol zugefügt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Sie wird fünf Stunden bei 85 °C gerührt und anschließend filtriert. Zu der resultierenden Lösung wird so viel Wasser gegeben, bis sich der entstehende farblose Niederschlag gerade noch wieder auflöst. Sie wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Innerhalb von drei Tagen bilden sich schwach gelbe Kristalle.

5.7 Aufnahme der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen, in welche 1 mL der Reaktionslösung filtriert wurde. Der Vergleich zu den unkomplexierten Polyolen erfolgte durch eine Messung des verwendeten Liganden im gleichen Lösemittel. Wo dies aufgrund der Schwerlöslichkeit des Liganden nicht möglich war, wurde das Pulver des Liganden mit der auch für die Reaktionen verwendeten Base DBU in Lösung gebracht. Die NMR-Spektren wurden sowohl für das Vergleichsspektrum als auch für die Reaktionslösung geeicht auf folgende Referenzsignale: Aceton: $^{13}\text{C-NMR}$: 206.26 ppm für das Carbonyl C-Atom, $^1\text{H-NMR}$: 2.05 ppm;^[109] Dichlormethan: $^{13}\text{C-NMR}$: 54.0 ppm;^[110] Acetonitril: $^{13}\text{C-NMR}$: 1.79 ppm für die Methylgruppe;^[109] CDCl_3 : $^{13}\text{C-NMR}$: 77.16 ppm, $^1\text{H-NMR}$: 7.26 ppm für CHCl_3 .^[109] Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen NUTS^[111] und DELTA.^[112] Es wurde im experimentellen Teil darauf verzichtet, bei den charakterisierten Komplexen die Signale der Kationen DBUH^+ und NEt_4^+ mit anzugeben. Daher sind jeweils nur die Signale der Komplexe genannt. $^{13}\text{C-DEPT}$ -Spektren wurden als DEPT-135 Spektren aufgenommen.

5.8 Angaben zu den Massenspektren

Ein Molekülpeak im Massenspektrum besteht unter Beteiligung von Rhenium-Atomen je nach Anzahl der Rheniumkerne aus mehreren Peaks mit unterschiedlicher Intensität. Dies ist das charakteristische Isotopenmuster der Verbindungen. An ihnen ist abzulesen, wie viele Rhenium-Atome sich in der Verbindung befinden (vgl. Abbildung 5.1).

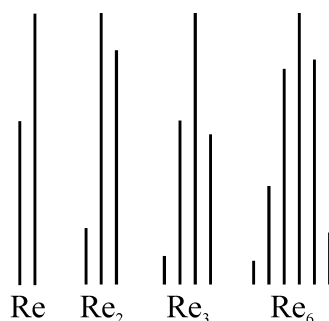


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Isotopenmuster für Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl an Rhenium-Atomen.

Die Differenz zwischen einzelnen Peaks in einem Molekülpeak beträgt jeweils zwei Masseneinheiten, hervorgerufen durch die zwei natürlichen Isotope ^{185}Re und ^{187}Re . Die im experimentellen Teil angegebenen Werte der Peaks in den Massenspektren beziehen sich jeweils auf den höchsten Peak eines Molekülpeaks. Daher kann es vorkommen, dass die berechneten Werte des Molekulargewichtes der Verbindungen – welche mit Hilfe der Durchschnittsmassen der Isotopenverteilung aller in der Verbindung vorkommenden Elemente bestimmt wurde – nicht genau mit dem experimentell bestimmten Peak übereinstimmen und teilweise um mehrere Masseneinheiten abweichen.

5.9 Kristallstrukturbestimmung

Die Kristalle wurden auf einem Objektträger in Paraffinöl eingebracht und mittels eines Polarisationsmikroskops auf optische Auslöschung geprüft. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem IPDS-Flächendetektor (Stoe) oder an einem Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Nonius) durchgeführt. Beide Geräte verwenden die Mo- K_α -Strahlung. Als Monochromator wurde am Kappa-CCD-Diffraktometer entweder ein Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder eine abgestufte, mehrschichtige Röntgenoptik (Röntgenspiegel, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), am IPDS-Flächendetektor nur der Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) eingesetzt. Die Messtemperatur von 200 K wurde mittels eines kalten Stickstoff-Gasstroms gewährleistet.

Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97,^[113] SIR97^[114]) und die sich anschließenden Strukturverfeinerungen durch Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97^[115]) mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$. Zur Abbildung der Kristallstrukturen und der Moleküle dienten die Programme ORTEP^[116] und SCHAKAL.^[117] Die ORTEP-Darstellungen wurden mit dem Programm POVRAY^[118] weiter bearbeitet. Bei Kristallen, bei denen der Röntgenspiegel eingesetzt wurde, wurde das Programm SCALEPACK^[119] angewendet, weswegen keine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte.

Die Tabellen im Anhang (Abschnitt 6.1) enthalten die Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen der kristallisierten Verbindungen. Die dort angegebenen Güteparameter sind definiert durch die folgenden Formeln:

$$(1) \quad R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$(2) \quad R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$(3) \quad R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$(4) \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

Der Wichtungsfaktor w definiert sich wie folgt:

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

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 ausfällt.

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter bzw. anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form $T = -(\ln(f) - \ln(f_o))$ (f : Atomformfaktor, f_o : Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

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

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

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

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Als maximale Restdichte wird der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus bezeichnet. Der Flack-Parameter^[120] zeigt bei chiralen Strukturen an, ob die Struktur invertiert werden muß.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-AnErytH-1})]$ (**1**) und $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1\text{S},2\text{S})\text{-CptdH-1}\}_3]$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{KO}_{17}\text{Re}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{63}\text{NO}_{12}\text{Re}_2$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1008.045	1086.310
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2</i>
<i>a</i> /Å	23.100(14)	16.7594(14)
<i>b</i> /Å	13.876(3)	22.5613(16)
<i>c</i> /Å	22.997(8)	11.2651(12)
β /°	113.45(5)	91.619(11)
<i>V</i> /Å ³	6763(5)	4257.8(7)
<i>Z</i>	8	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.9801(15)	1.6947(3)
μ /mm ⁻¹	7.346	5.738
Kristallgröße/mm	0.28 × 0.08 × 0.07	0.36 × 0.20 × 0.10
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.75
θ -Bereich/°	1.75–24.02	1.81–25.84
Reflexe für Metrik	246	5000
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	–	0.2290–0.5533
Reflexe gemessen	19230	15039
unabh. Reflexe	5302	7237
R_{int}	0.1211	0.0776
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1540	0.0975
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2858	5651
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0196, 0	0.0482, 0
Verfeinerung	[a]	[c]
Flack-Parameter	–	–0.029(18)
Parameter	397	475
<i>restraints</i>	18	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0483	0.0469
$R_w(F^2)$	0.0876	0.1014
<i>S</i>	0.783	0.929
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.156 ^[b]	2.012 ^[d]
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.968	–2.182

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich zwischen den zwei Rhenium-Atomen im Abstand von 1.27 und 2.51 Å.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das Atom C6 wurde mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[d] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 1 Å bei einem Rhenium-Atom.

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu-(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-1})_3]$ (**3**) und $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L-AnThreH}_{-1})_3]$ (**4**).

	3	4
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{69}\text{NO}_{12}\text{Re}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_{15}\text{Re}_2$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1128.389	980.016
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	13.1068(16)	9.6130(4)
$b/\text{Å}$	13.3313(11)	15.9590(7)
$c/\text{Å}$	13.3885(16)	10.6330(5)
$\beta/^\circ$	89.281(15)	90.891(3)
$V/\text{Å}^3$	2339.2(4)	1631.05(12)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.6021(3)	1.99550(15)
μ/mm^{-1}	5.225	7.484
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.22 \times 0.14$	$0.16 \times 0.13 \times 0.09$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.250
θ -Bereich/ $^\circ$	1.55–24.15	3.15–27.51
Reflexe für Metrik	5000	3745
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.2928–0.5091	–
Reflexe gemessen	13430	7135
unabh. Reflexe	7126	7135
R_{int}	0.0792	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1263	0.0693
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4984	5336
x, y (Wichtung)	0.0300, 0	0.0700, 26.0493
Verfeinerung	[a]	[c]
Flack-Parameter	0.026(16)	0.21(3)
Parameter	497	401
restraints	7	13
$R(F_{\text{obs}})$	0.0422	0.0622
$R_w(F^2)$	0.0890	0.1646
S	0.831	1.017
shift/error _{max}	0.005	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.411 ^[b]	4.267 ^[d]
min. Restdichte/e Å^{-3}	-1.861	-3.533

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das Atom C20 wurde mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 1.06 Å bei einem Rhenium-Atom.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Atome C14 und O32 wurden mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[d] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.84 Å bei einem Rhenium-Atom.

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L-ThreH}_3)] \cdot \text{MeCN}$ (**5**) und $(\text{DBUH})_2[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-GlycH}_3)]$ (**6**).

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Re}_2$	$\text{C}_{31}\text{H}_{40.5}\text{N}_{4.5}\text{O}_{13}\text{Re}_3$
Formelmasse/g mol ⁻¹	829.866	1242.797
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$F2_12_12_1$	$P2/n$
$a/\text{Å}$	10.83200(10)	19.0360(3)
$b/\text{Å}$	18.6490(2)	9.23400(10)
$c/\text{Å}$	24.9750(3)	21.0590(4)
$\beta/^\circ$	90	98.5010(10)
$V/\text{Å}^3$	5045.10(9)	3661.05(10)
Z	8	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.18516(4)	2.25481(6)
μ/mm^{-1}	9.643	9.964
Kristallgröße/mm	0.18 × 0.08 × 0.05	0.18 × 0.17 × 0.11
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	–
θ -Bereich/ $^\circ$	3.27–27.57	3.14–27.46
Reflexe für Metrik	37545	34602
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.3738–0.6349	0.2157–0.3789
Reflexe gemessen	45449	37365
unabh. Reflexe	11543	8327
R_{int}	0.0701	0.0787
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0522	0.0498
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9154	6513
x, y (Wichtung)	0.0111, 12.8528	0.0491, 9.2294
Verfeinerung	[a]	[c]
Extinktionsparameter	0.000175(15)	–
Flack-Parameter	–0.006(12)	–
Parameter	618	455
<i>restraints</i>	0	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0347	0.0411
$R_w(F^2)$	0.0775	0.1037
S	1.029	1.030
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.002
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.961 ^[b]	1.864 ^[d]
min. Restdichte/e Å^{-3}	–1.279	–2.024

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das an einem Sauerstoff-Atom des Liganden gebundene Wasserstoff-Atom wurde vernachlässigt, da nicht genau geklärt werden konnte, an welchem Sauerstoff-Atom es genau lokalisiert ist.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.77 Å bei einem Rhenium-Atom.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff und an N2 gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des an N4 gebundenen Wasserstoff-Atoms wurde frei verfeinert.

[d] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.72 Å bei einem Rhenium-Atom.

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-GlycH}_{-3})]$ (**7**) und $(\text{DBUH})[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-}^1\text{C}_4\text{-Me-}\beta\text{-D-Ribp}_{2,3,4}\text{H}_{-3})]$ (**8**).

	7	8
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NO}_{13}\text{Re}_3$	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Re}_3$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1031.067	1156.123
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>	<i>P2₁</i>
<i>a</i> /Å	13.4042(2)	12.8610(2)
<i>b</i> /Å	9.3686(2)	12.5560(2)
<i>c</i> /Å	21.8892(5)	19.3160(4)
β /°	90	90.2930(9)
<i>V</i> /Å ³	2748.81(10)	3119.16(9)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	2.56397(9)	2.46196(7)
μ /mm ⁻¹	13.242	11.687
Kristallgröße/mm	0.08 × 0.05 × 0.04	0.15 × 0.1 × 0.08
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/°	3.24–27.46	3.16–27.44
Reflexe für Metrik	29896	34570
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.4938–0.6275	0.2389–0.4295
Reflexe gemessen	28335	38773
unabh. Reflexe	3220	14149
<i>R</i> _{int}	0.0755	0.0704
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0379	0.0774
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2433	11374
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0309, 36.9014	0.0418, 0
Verfeinerung	[a]	[c]
Flack-Parameter	–	–0.014(11)
Parameter	165	812
<i>restraints</i>	6	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0422	0.0430
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0982	0.0977
<i>S</i>	1.065	1.007
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.890 ^[b]	2.210 ^[d]
min. Restdichte/e Å ⁻³	–2.027	–1.393

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das Atom C2 wurde mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 1.27 Å bei einem C-Atom einer CH₂-Gruppe des NEt₄⁺-Ions.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[d] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.93 Å bei einem Rhenium-Atom.

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-PentH}_{-3})]$ (**9**) und $(\text{NEt}_4)_2(\text{DBUH})_2[\text{Re}_6(\text{CO})_{18}(\text{D-ArabH}_{-5})_2]$ (**10**).

	9	10
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{NO}_{14}\text{Re}_3$	$\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Re}_6$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1108.982	2482.628
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cm</i>	<i>C2</i>
<i>a</i> /Å	15.2080(9)	17.3800(4)
<i>b</i> /Å	11.1300(7)	24.7230(5)
<i>c</i> /Å	9.4530(4)	9.6980(2)
β /°	109.197(3)	116.2970(9)
<i>V</i> /Å ³	1511.09(15)	3735.84(14)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	2.4374(2)	2.20703(8)
μ /mm ⁻¹	12.054	9.765
Kristallgröße/mm	0.11 × 0.08 × 0.06	0.15 × 0.10 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.200
θ -Bereich/°	3.56–27.46	3.25–27.59
Reflexe für Metrik	10703	27200
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine
Reflexe gemessen	8486	25375
unabh. Reflexe	3470	8547
<i>R</i> _{int}	0.0459	0.1301
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0627	0.0910
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3128	6746
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0657, 0	0.0521, 23.1749
Verfeinerung	[a]	[c]
Flack-Parameter	0.04(3)	0.08(2)
Parameter	191	377
<i>restraints</i>	8	23
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0436	0.0510
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1067	0.1394
<i>S</i>	1.045	1.032
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.465 ^[b]	2.259 ^[d]
min. Restdichte/e Å ⁻³	-2.036	-2.219

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoff-Atome am NEt_4^+ -Ion wurden nicht berücksichtigt. Außerdem wurden die Kohlenstoff-Atome dieses Ions nur isotrop verfeinert. Das beruht auf der Fehlordnung des Ions in einer Zwillingstruktur, die nicht mehr aufgelöst werden konnte. Das Atom O4 wurde mit einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 1.09 Å bei einem Rhenium-Atom.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Kohlenstoff-Atome der Kationen DBUH⁺ und NEt_4^+ wurden nur isotrop verfeinert. Die Atome C11 und O11 eines Carbonylliganden wurden mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[d] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.85 Å bei einem Rhenium-Atom.

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von (DBUH)[Re(CO)₃(L¹H₋₂)] · L¹ (**11**) und (NEt₄)[Re(CO)₃(L²H₋₂)] · L² · 0.5 MeCN (**12**).

	11	12
Summenformel	C ₆₆ H ₇₅ N ₂ O ₁₅ Re	C ₇₈ H _{103.5} N _{1.5} O ₁₅ Re
Formelmasse/g mol ⁻¹	1322.513	1488.365
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	16.6126(2)	14.1272(2)
<i>b</i> /Å	18.5955(3)	23.5791(4)
<i>c</i> /Å	23.9217(4)	24.6058(5)
α /°	76.8060(5)	109.9521(6)
β /°	83.1942(5)	100.2614(6)
γ /°	74.9826(7)	96.7309(6)
<i>V</i> /Å ³	6935.23(18)	7439.5(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.26664(3)	1.32887(4)
μ /mm ⁻¹	1.813	1.698
Kristallgröße/mm	0.154 × 0.054 × 0.05	0.14 × 0.12 × 0.10
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/°	3.14–27.46	3.15–27.47
Reflexe für Metrik	74792	99764
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8002–0.9536	0.7403–0.8844
Reflexe gemessen	93595	103208
unabh. Reflexe	31339	33287
<i>R</i> _{int}	0.1575	0.1819
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.2776	0.2949
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	12343	11835
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1114, 0	0.0887, 0
Verfeinerung	^[a]	^[a]
Parameter	1514	1722
<i>restraints</i>	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0853	0.0952
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.2522	0.2352
<i>S</i>	0.972	0.989
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.734 ^[b]	1.055 ^[c]
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.698	-1.030

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff – und bei **11** auch an Stickstoff – gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich mitten im Raum, lässt sich aber nicht weiter verfeinern.

[c] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 2.02 Å bei einem C-Atom des freien Oxacalix[3]arens.

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^4\text{H}_2)\}_2]$ (**13**) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^5\text{H}_2)\}_2]$ (**14**).

	13	14
Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Re}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1259.354	1143.281
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	9.1852(3)	9.1180(2)
$b/\text{Å}$	9.9042(3)	15.5100(3)
$c/\text{Å}$	15.9634(5)	14.4020(3)
$\alpha/^\circ$	82.3567(16)	90
$\beta/^\circ$	75.3812(16)	97.4380(10)
$\gamma/^\circ$	74.8731(14)	90
$V/\text{Å}^3$	1353.01(7)	2019.60(7)
Z	1	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.54562(8)	1.88007(7)
μ/mm^{-1}	4.530	6.052
Kristallgröße/mm	0.15 × 0.12 × 0.06	0.15 × 0.13 × 0.11
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.250	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.28–27.56	3.46–27.55
Reflexe für Metrik	5104	4673
Absorptionskorrektur	keine	keine
Reflexe gemessen	10740	8617
unabh. Reflexe	6053	4615
R_{int}	0.0851	0.0247
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1126	0.0395
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4473	3790
x, y (Wichtung)	0.0958, 2.4713	0.0159, 0.5537
Verfeinerung	[a]	[a]
Parameter	301	264
restraints	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0617	0.0227
$R_w(F^2)$	0.1717	0.0503
S	1.034	1.032
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	2.567 ^[b]	1.084 ^[c]
min. Restdichte/e Å^{-3}	-1.999	-0.819

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.95 Å bei einem Rhenium-Atom.

[c] Die maximale Restelektronendichte befindet sich über der DBU-Einheit im Abstand von 1.91 Å zu einem C-Atom

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ (**15**) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (**16**).

	15	16
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Re}_2\text{S}_2$
Formelmasse/g mol ⁻¹	684.646	716.780
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> /Å	7.4090(2)	7.2760(2)
<i>b</i> /Å	7.9180(2)	8.3540(3)
<i>c</i> /Å	8.3360(2)	8.6330(3)
α /°	72.154(2)	74.2750(18)
β /°	67.4050(19)	66.2220(19)
γ /°	79.1480(11)	76.7970(13)
<i>V</i> /Å ³	428.381(19)	457.98(3)
<i>Z</i>	1	1
ρ_{ber} /g cm ⁻³	2.65394(12)	2.59893(17)
μ /mm ⁻¹	14.157	13.460
Kristallgröße/mm	0.33 × 0.20 × 0.15	0.15 × 0.07 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	2.340
θ -Bereich/°	3.27–27.53	3.25–27.47
Reflexe für Metrik	3839	4552
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.0840–0.1954	0.2082–0.5961
Reflexe gemessen	6006	5958
unabh. Reflexe	1939	2063
<i>R</i> _{int}	0.1538	0.1362
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1088	0.0818
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1796	1924
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1825, 0	0.0555, 0
Verfeinerung	[a]	[c]
Parameter	112	112
restraints	6	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0898	0.0415
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.2431	0.1069
<i>S</i>	1.122	1.091
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	11.026 ^[b]	2.693 ^[d]
min. Restdichte/e Å ⁻³	-9.303	-3.393

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das Atom N1 wurde mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.92 Å bei einem Rhenium-Atom.

[c] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[d] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 0.98 Å bei einem Rhenium-Atom.

Tabelle 6.9: Angaben zur Strukturbestimmung von $(\text{NEt}_4)[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SMe})(\mu\text{-SMe})_3]$ (**17**).

	17
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{NO}_9\text{Re}_3\text{S}_4$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1129.365
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	13.3870(2)
$b/\text{\AA}$	11.8600(2)
$c/\text{\AA}$	20.6030(3)
$\beta/^\circ$	101.0690(10)
$V/\text{\AA}^3$	3210.28(9)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.33672(7)
μ/mm^{-1}	11.588
Kristallgröße/mm	$0.12 \times 0.10 \times 0.08$
Temperatur/K	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD
Strahlung	MoK α
Anode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025
θ -Bereich/ $^\circ$	3.26–27.48
Reflexe für Metrik	31708
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.3592–0.5293
Reflexe gemessen	37897
unabh. Reflexe	7344
R_{int}	0.1704
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0899
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6099
x, y (Wichtung)	0.0156, 8.1345
Verfeinerung	^[a]
Parameter	344
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0375
$R_w(F^2)$	0.0999
S	1.034
shift/error _{max}	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	1.777 ^[b]
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-1.360

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die maximale Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 1.61 \AA bei dem Stickstoff-Atom des NEt_4^+ -Ions.

6.2 Abbildungen der Kristallstrukturen

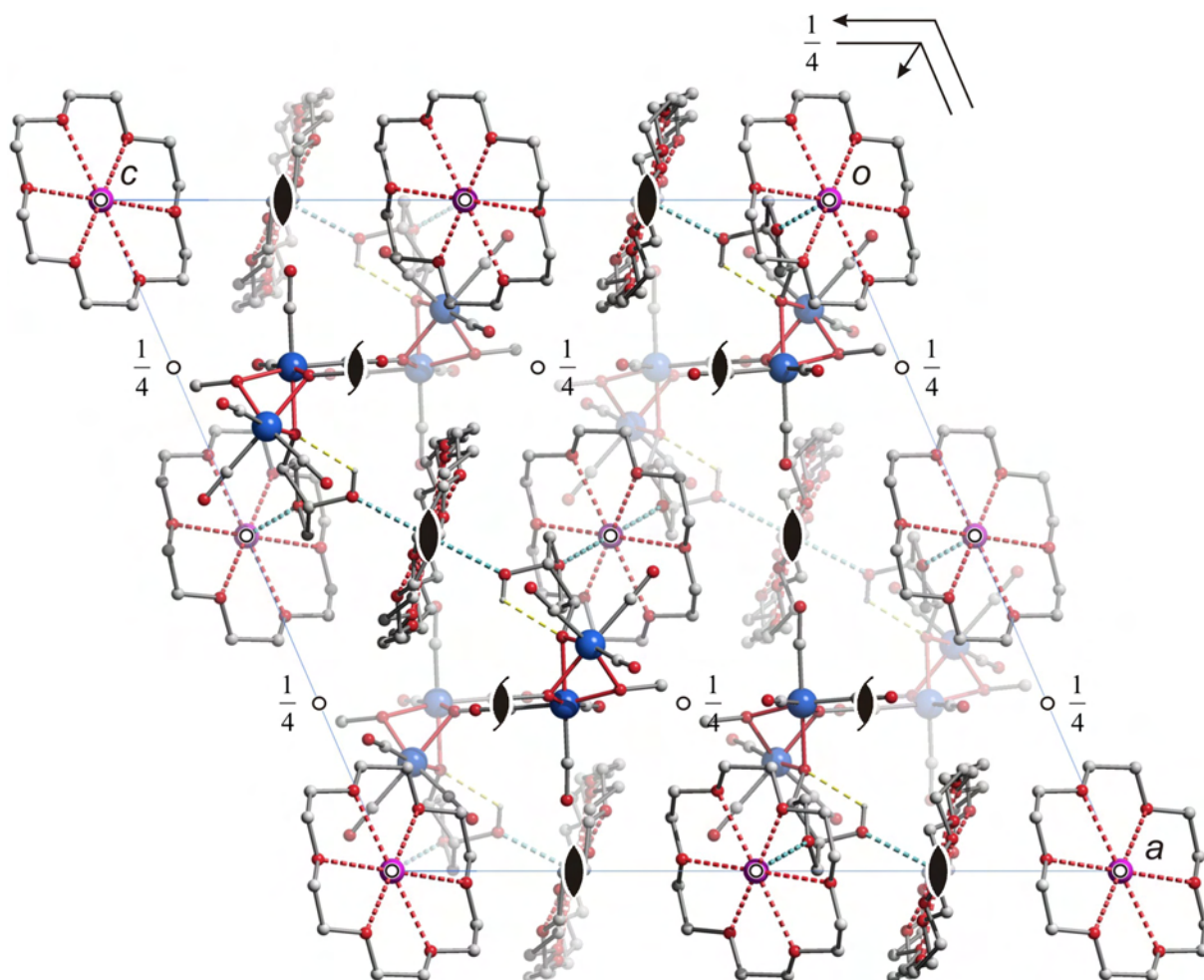


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blick entlang $[010]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf Atome der Wasserstoffbrückenbindung – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Kalium (magenta), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen und die Kontakte der Sauerstoff-Atome des Anhydroerythritols zu den Kalium-Ionen als cyanfarbene, gestrichelte Bindungen dargestellt.

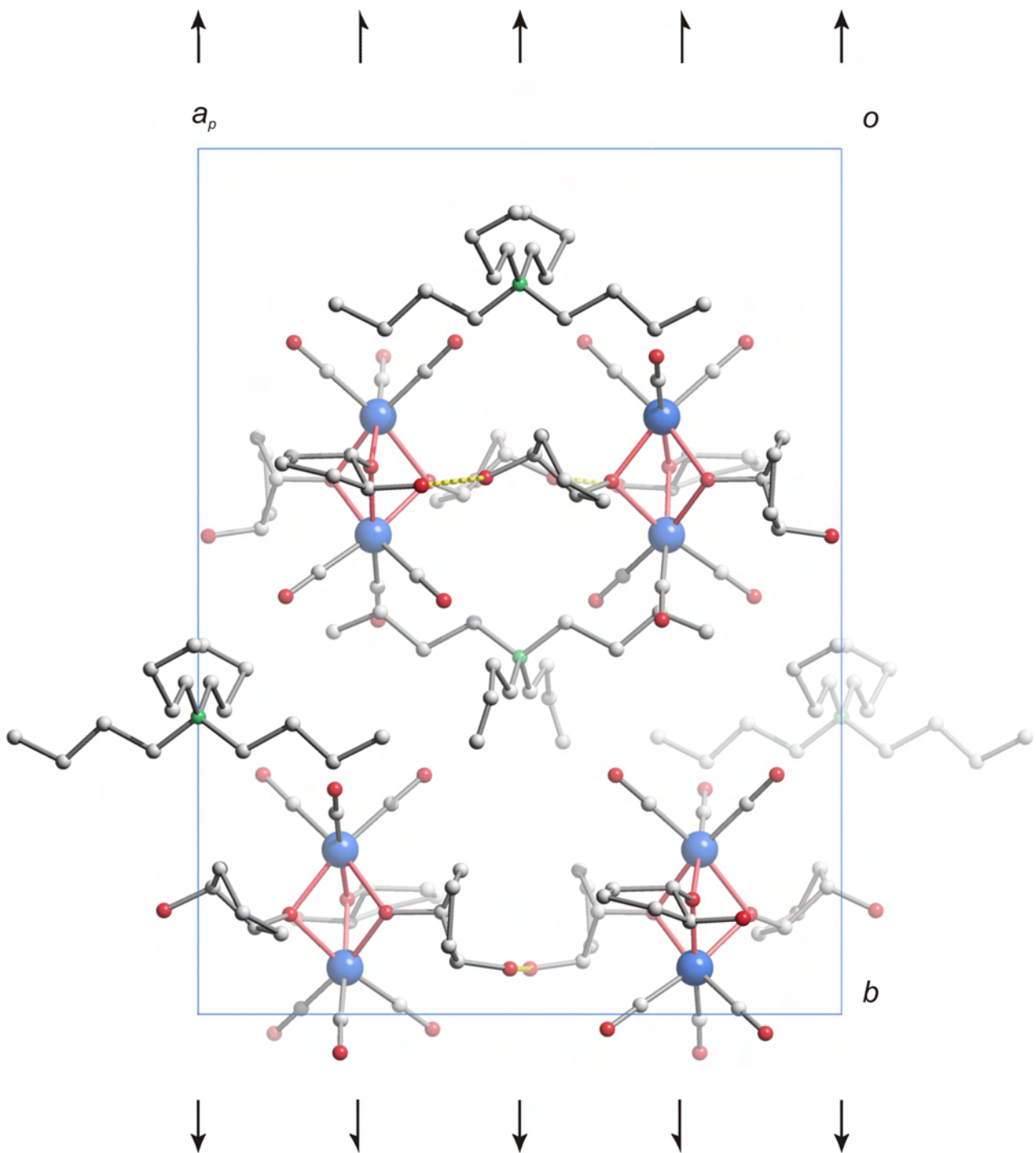


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **2** mit Blick entlang [001]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe C_2 eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün). Die Sauerstoffkontakte der Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt.

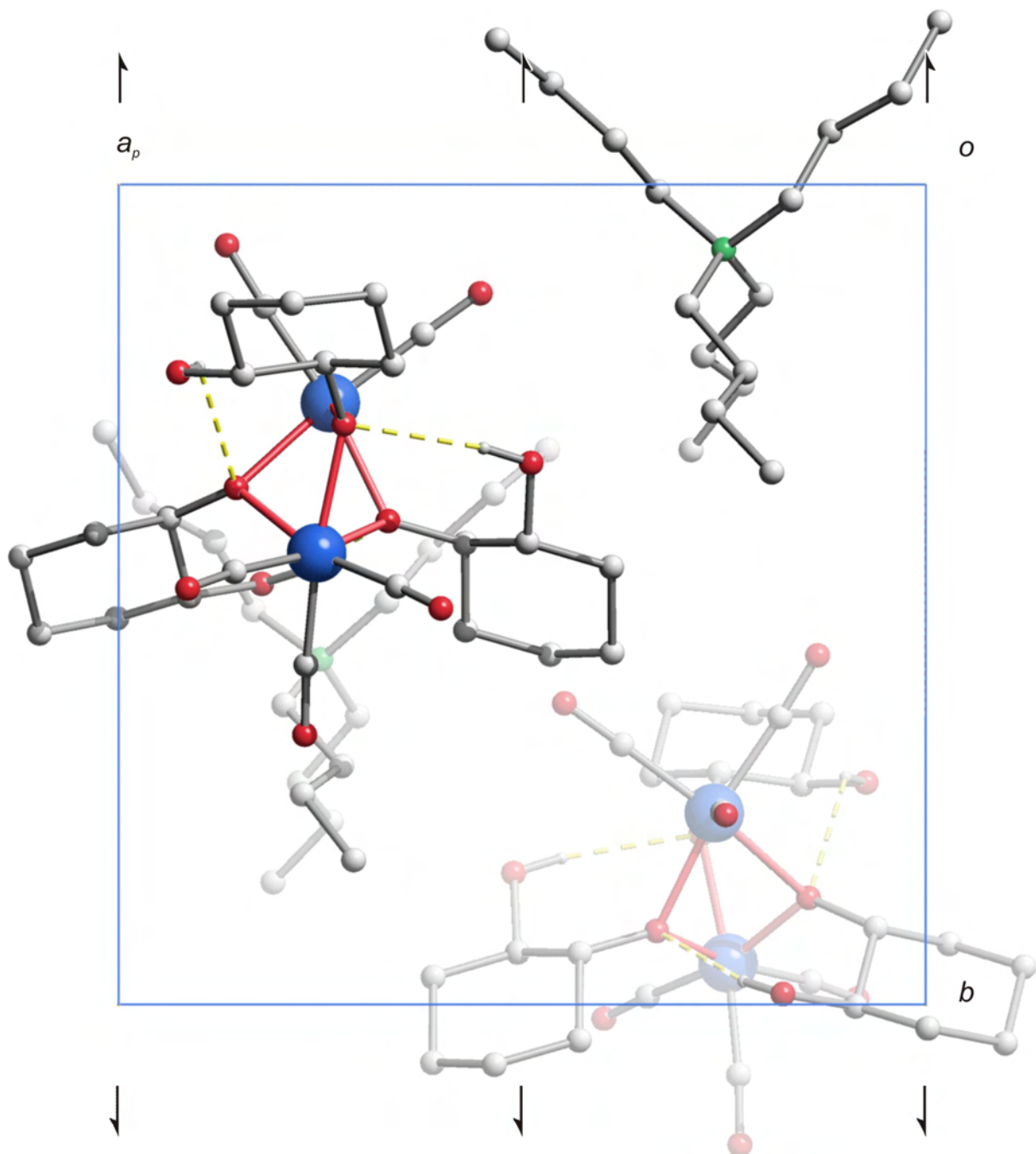


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **3** mit Blick entlang $[001]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf Atome der Wasserstoffbrückenbindungen – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt.

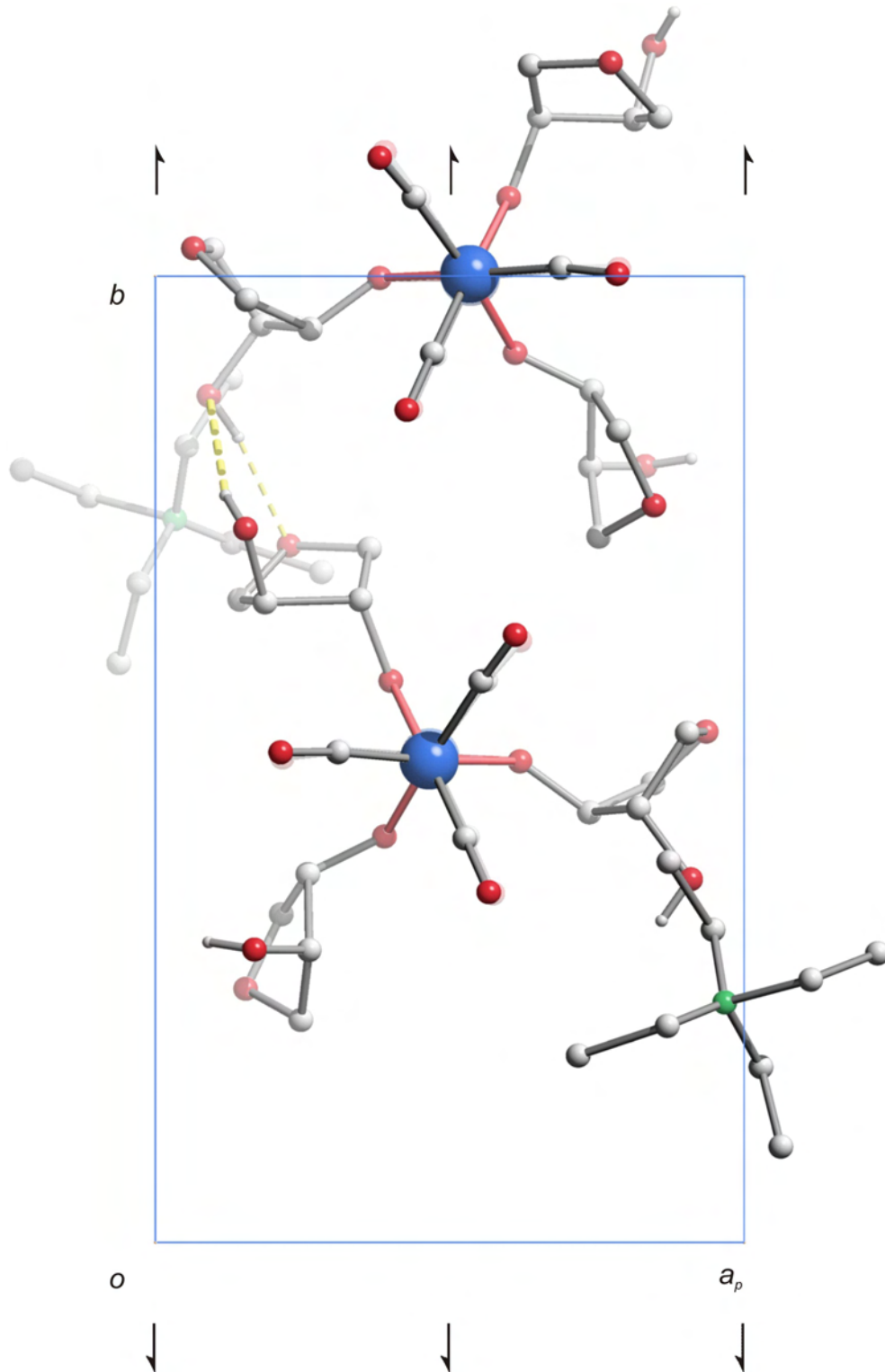


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **4** mit Blick entlang [001]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf die an Sauerstoff gebundenen – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt.

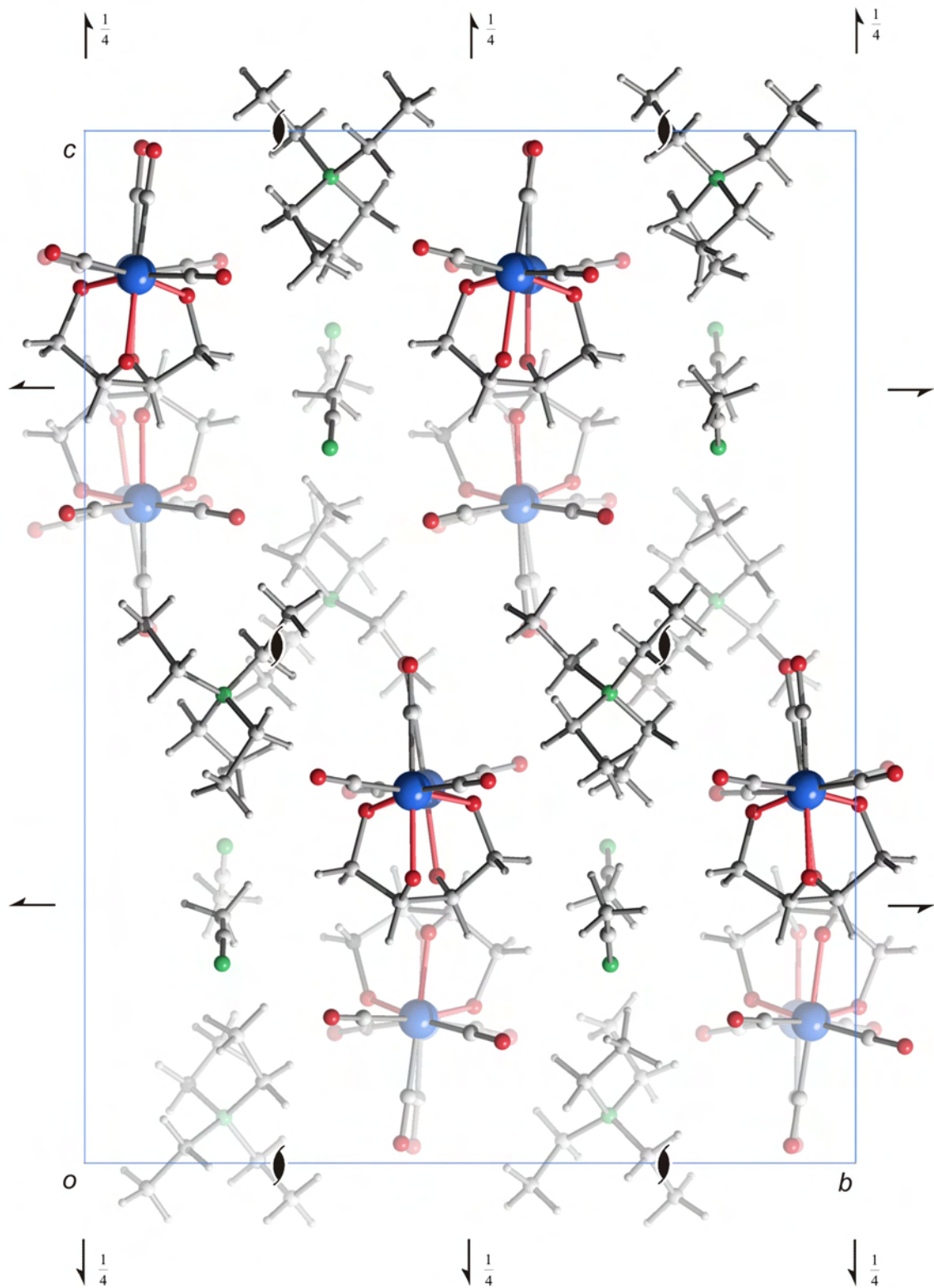


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **5** mit Blick entlang $[100]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein).

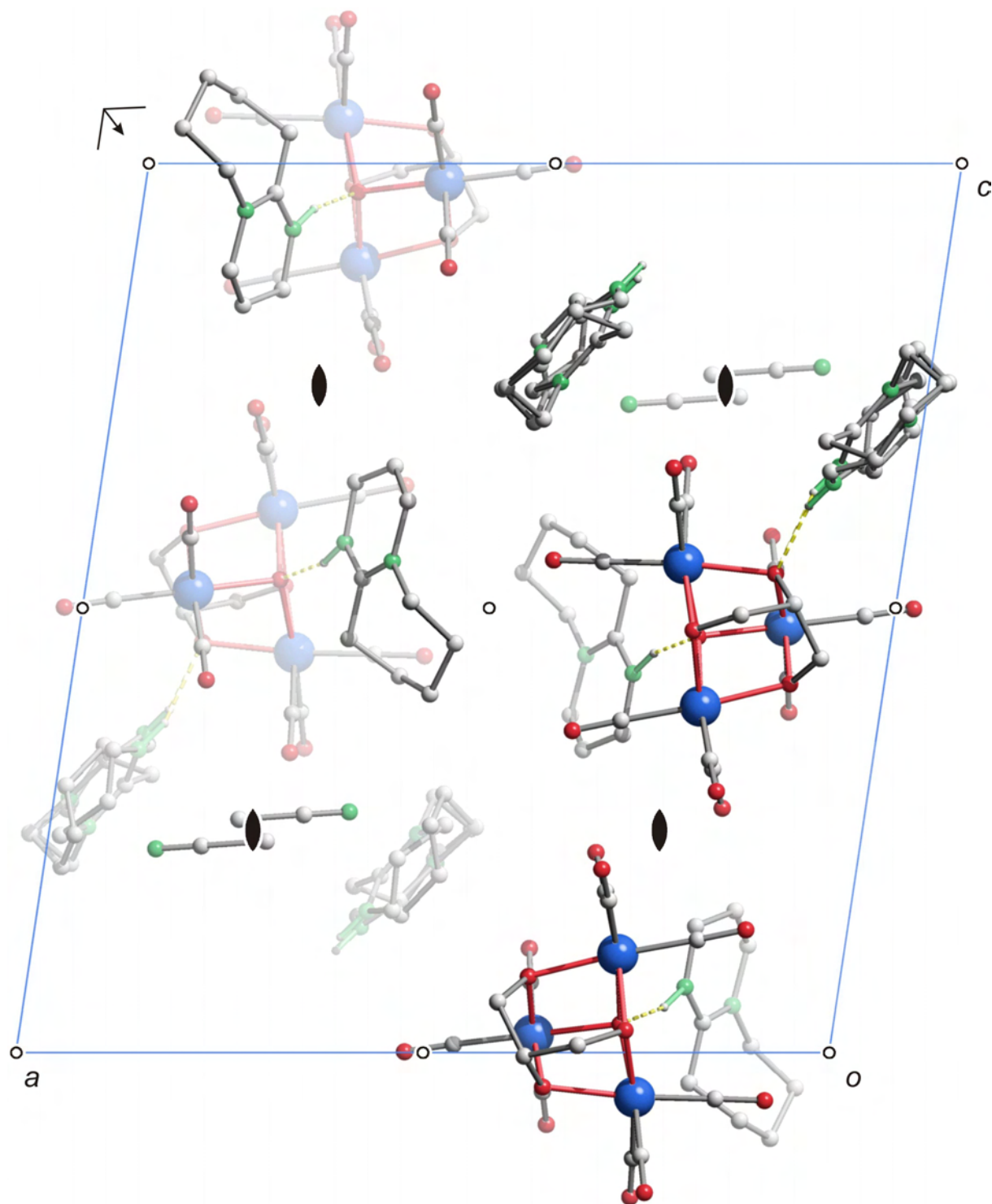


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **6** mit Blick entlang [010]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2/n$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf die an Stickstoff gebundenen – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt. Sowohl die Acetonitril-Moleküle als auch die DBU-Moleküle, welche nicht mit einer Wasserstoffbrücke an das μ_3 -Oxidoatom binden, sind fehlgeordnet und jeweils nur halb besetzt.

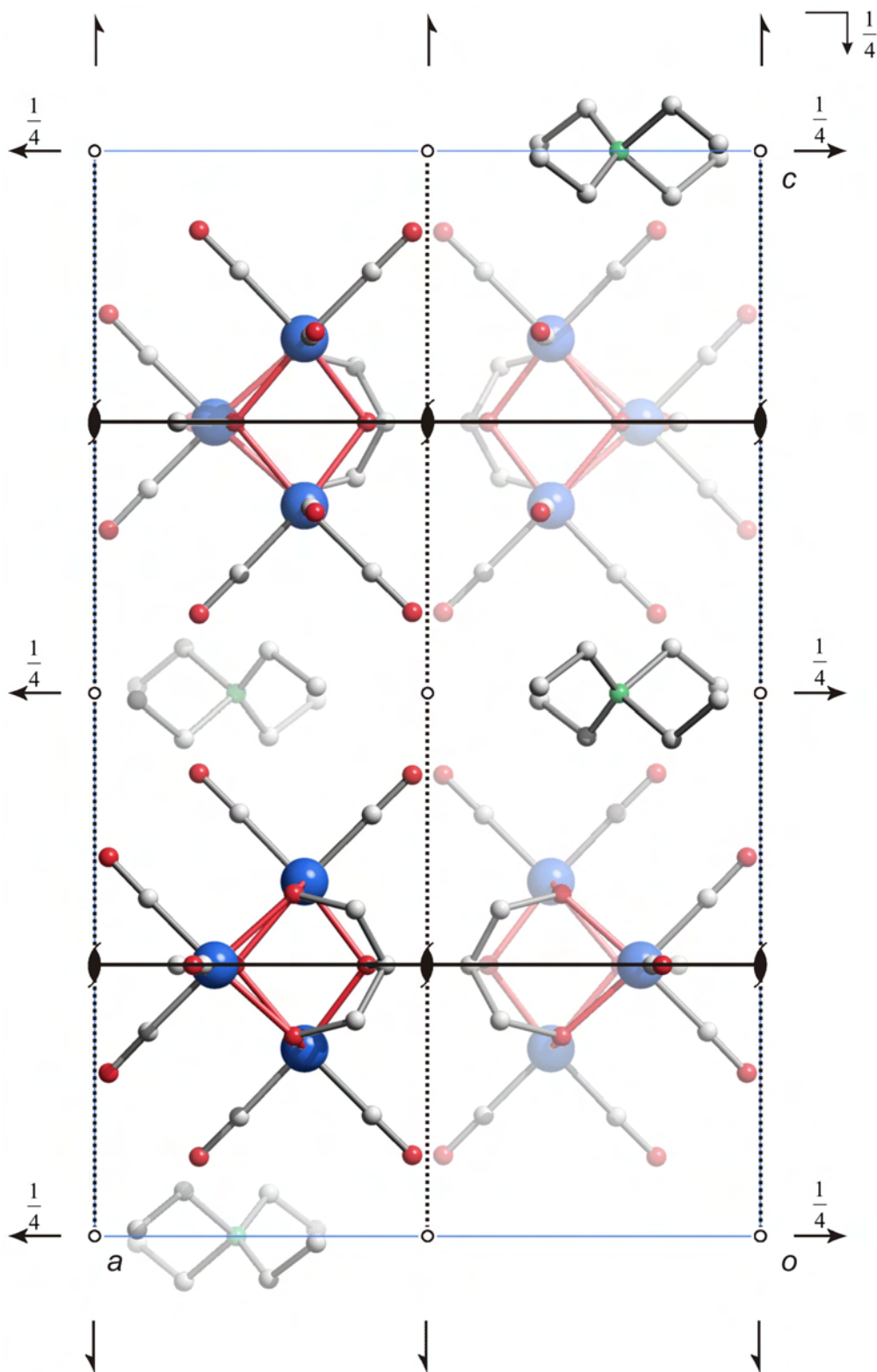


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **7** mit Blick entlang [010]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe *Pbcm* eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün).

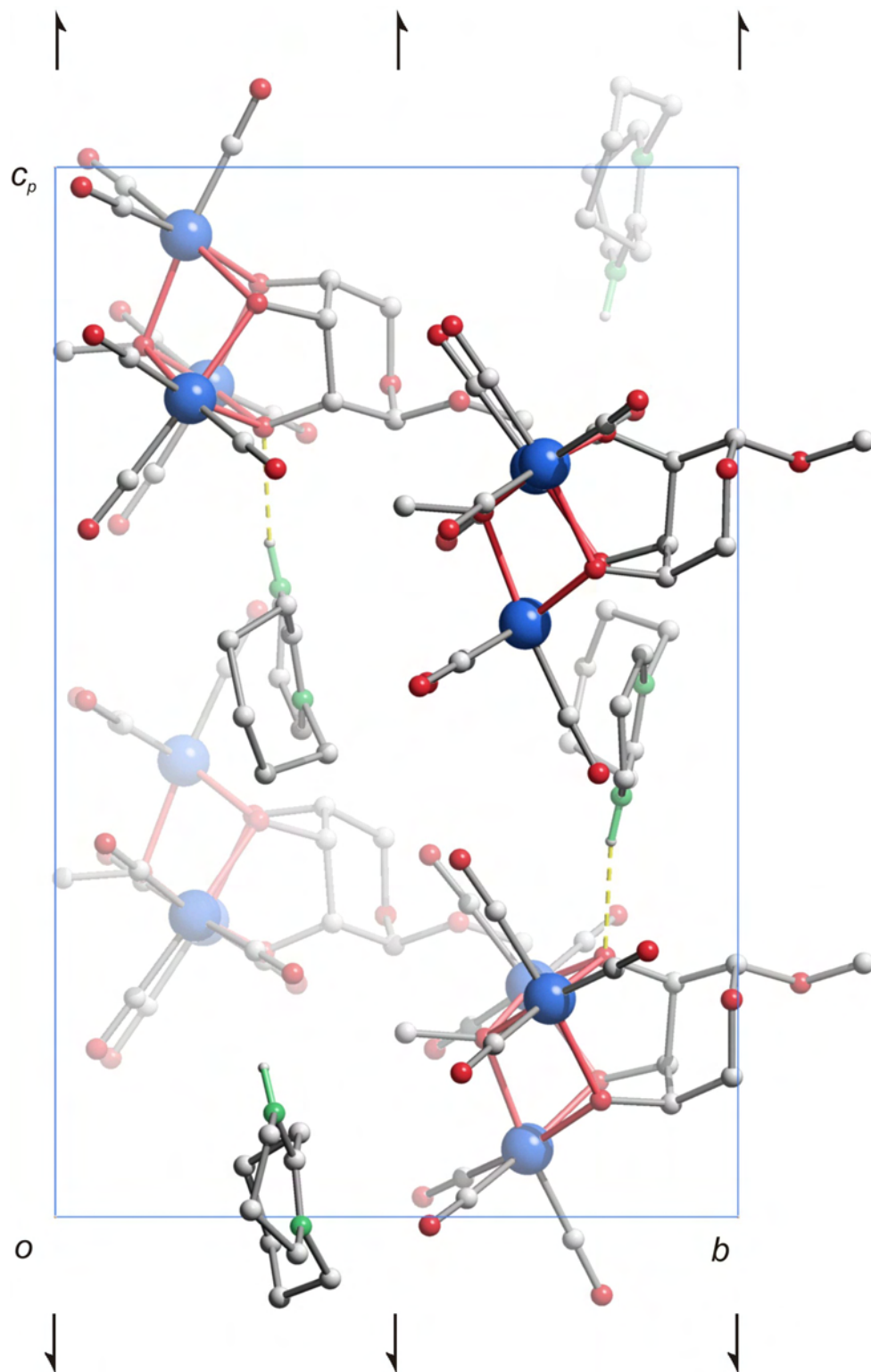


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **8** mit Blick entlang [100]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf die an Stickstoff gebundenen – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt.

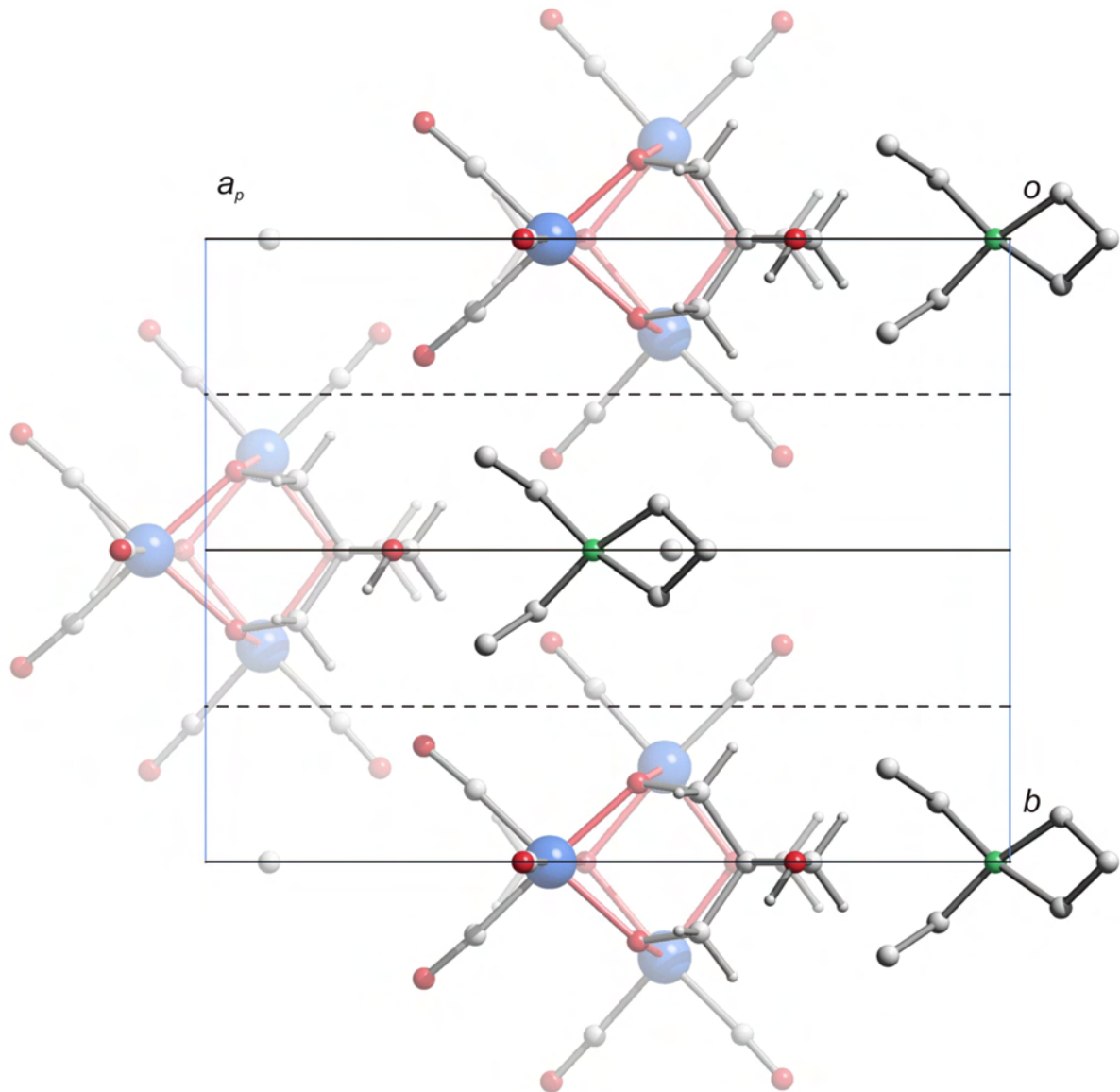


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **9** mit Blick entlang [001]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe Cm eingezeichnet. Wegen der Fehlordnung des NEt_4^+ - Ions konnte dieses, wie schon im Text beschrieben, nicht vollständig verfeinert werden. Einzelne C-Atome in der Kristallstruktur gehören daher noch zum NEt_4^+ . Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein).

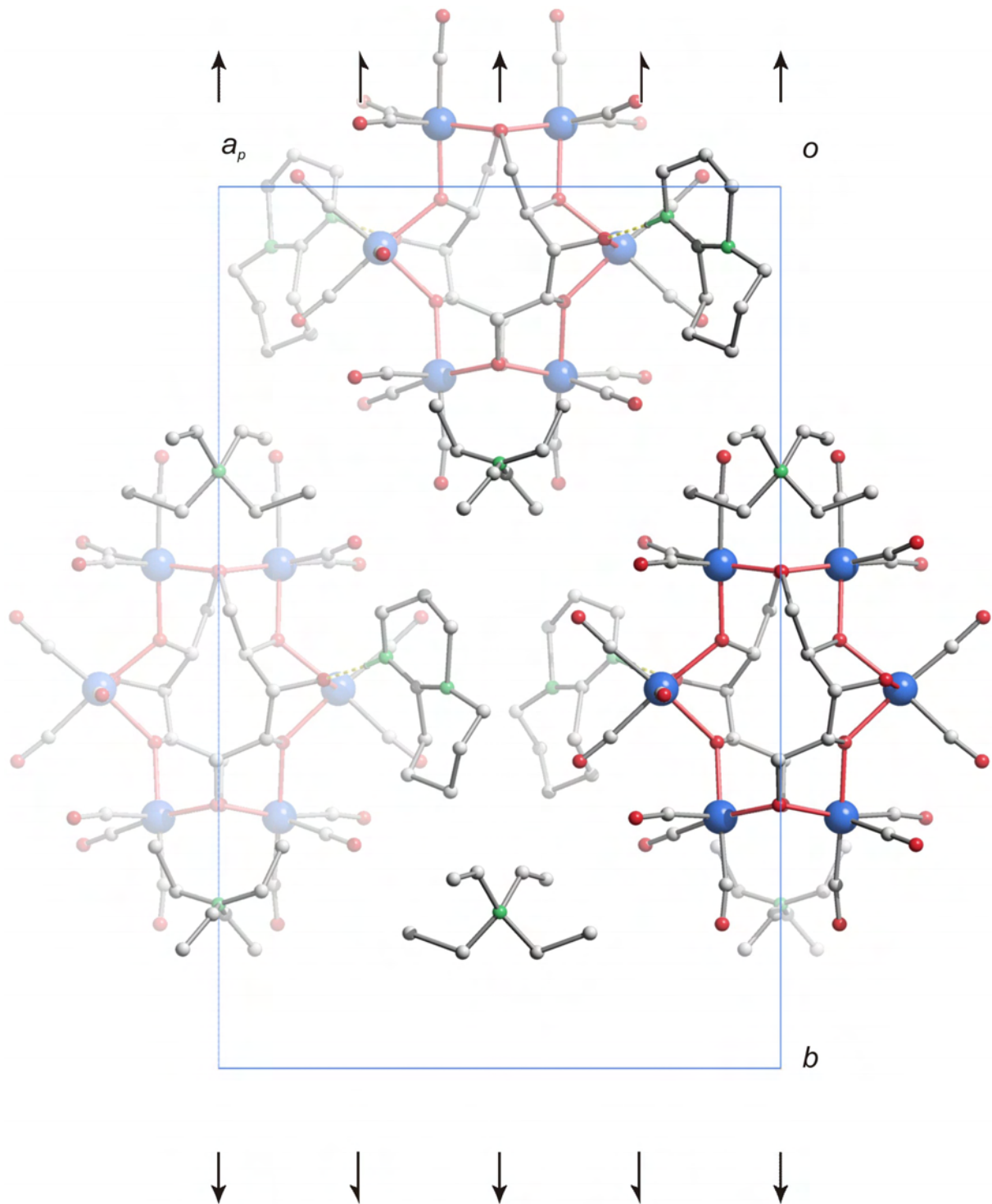


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **10** mit Blick entlang [001]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf die an Stickstoff gebundenen – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt.

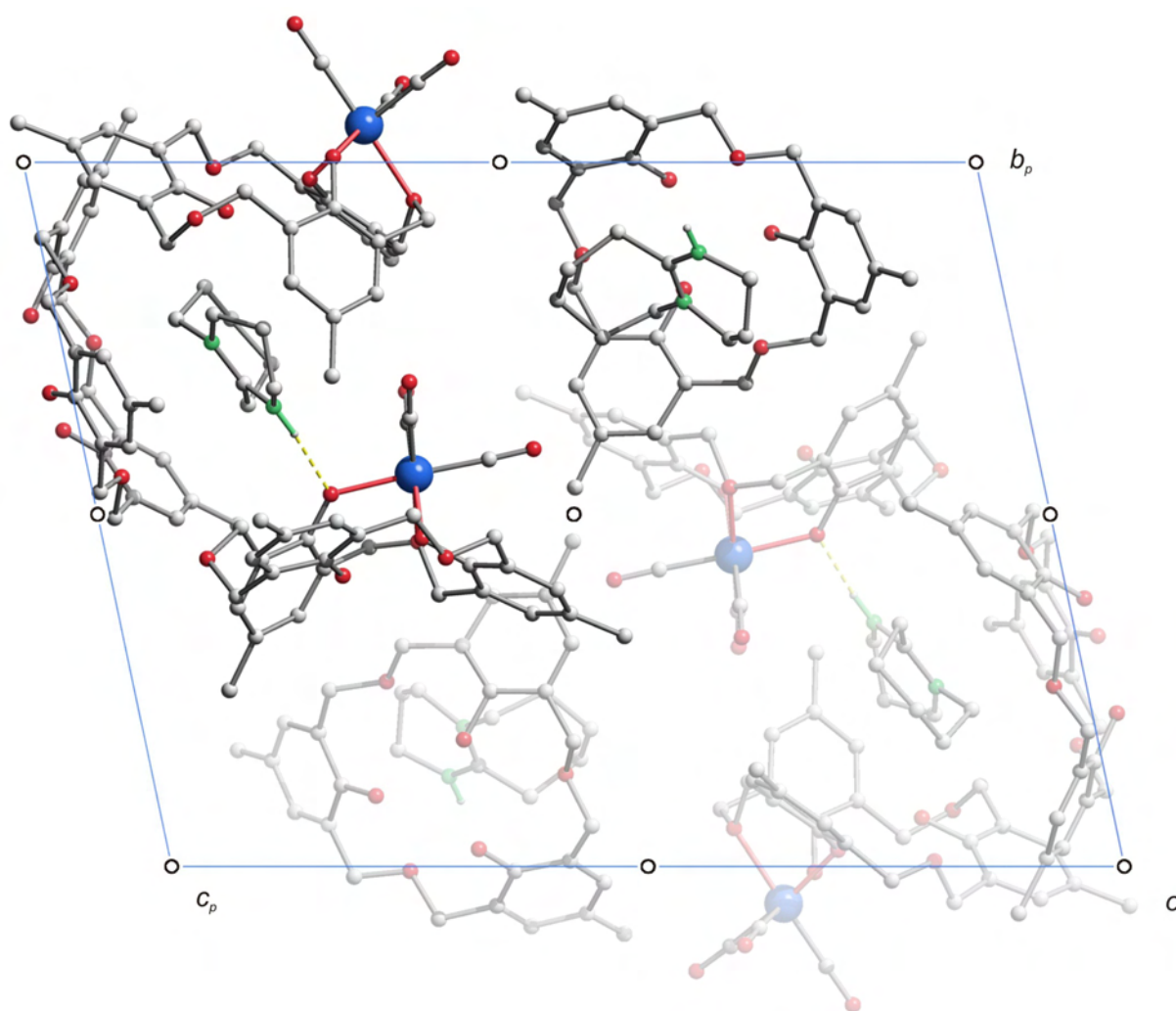


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **11** mit Blick entlang $[100]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden – bis auf die an Stickstoff gebundenen – aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Wasserstoff (grau, klein). Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen DBU und koordiniertem L^1 sind als gelbe, gestrichelte Bindungen dargestellt.

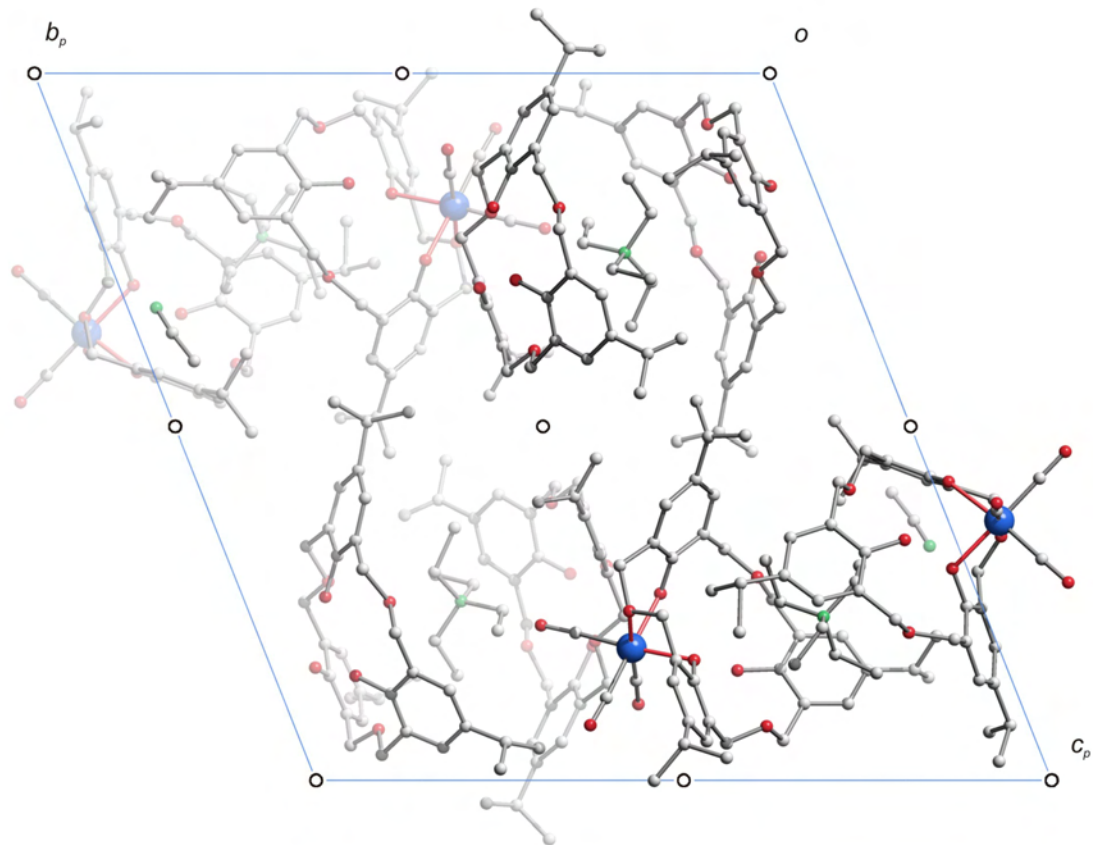


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **12** mit Blick entlang [100]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün).

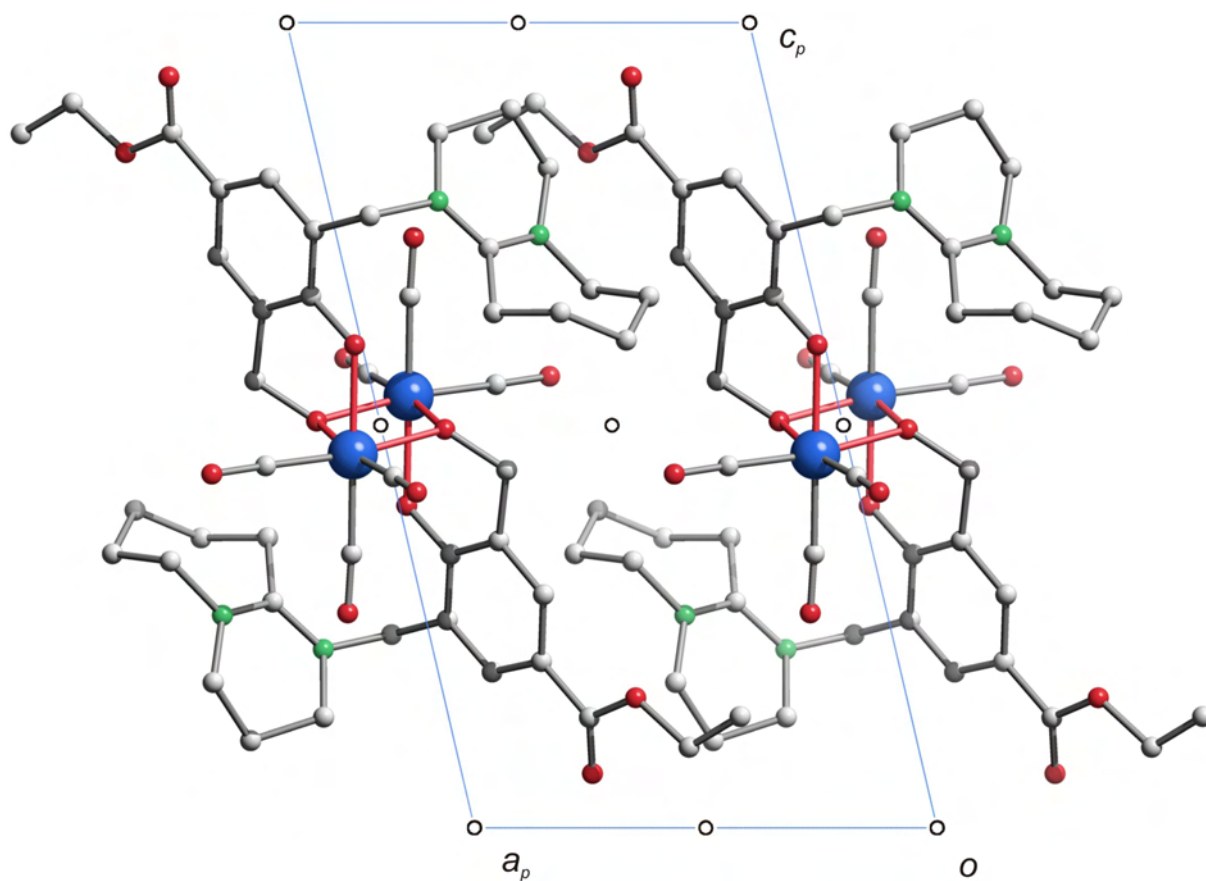


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **13** mit Blick entlang [010]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün).

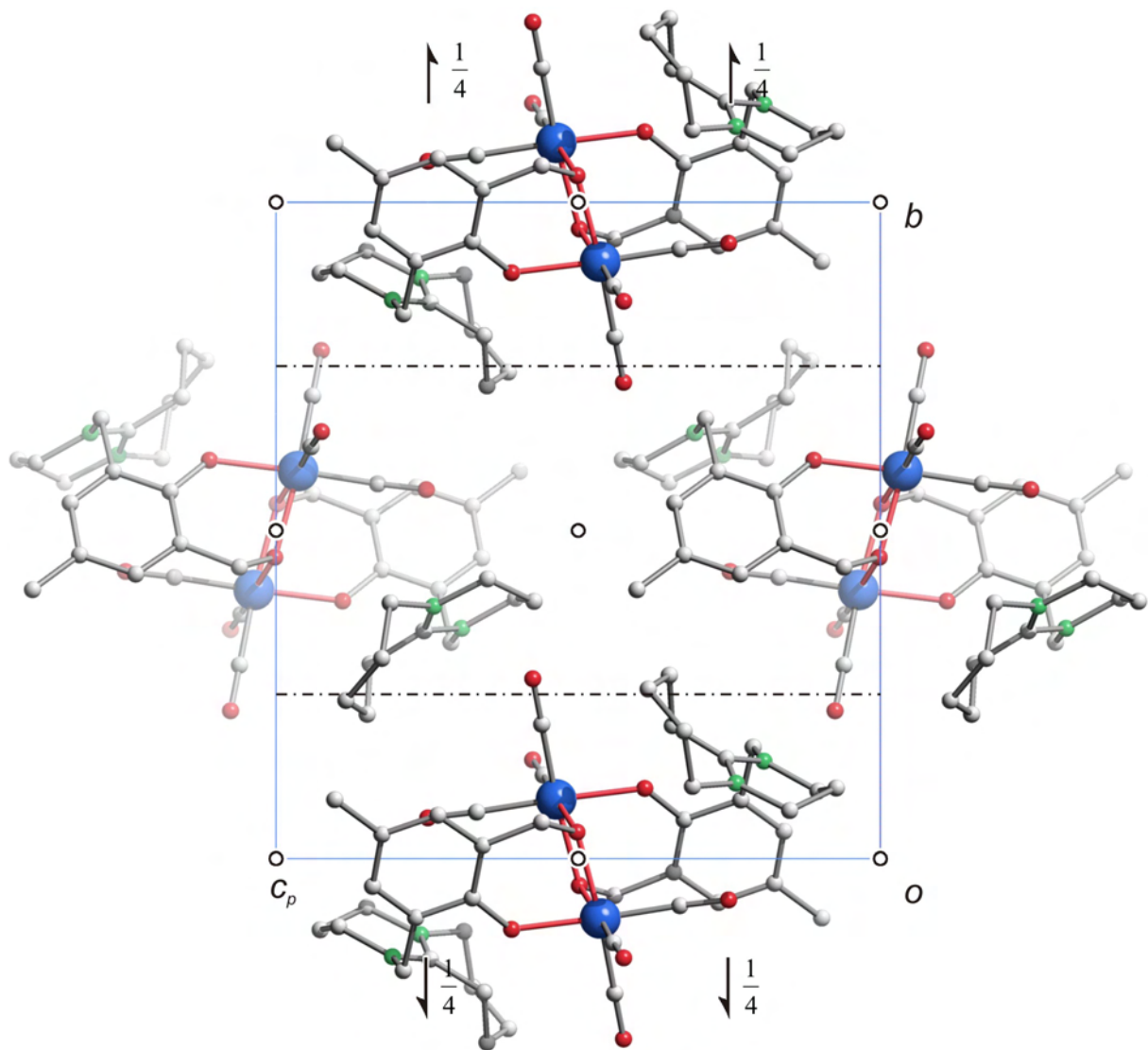


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **14** mit Blick entlang $[100]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Die Wasserstoff-Atome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün).

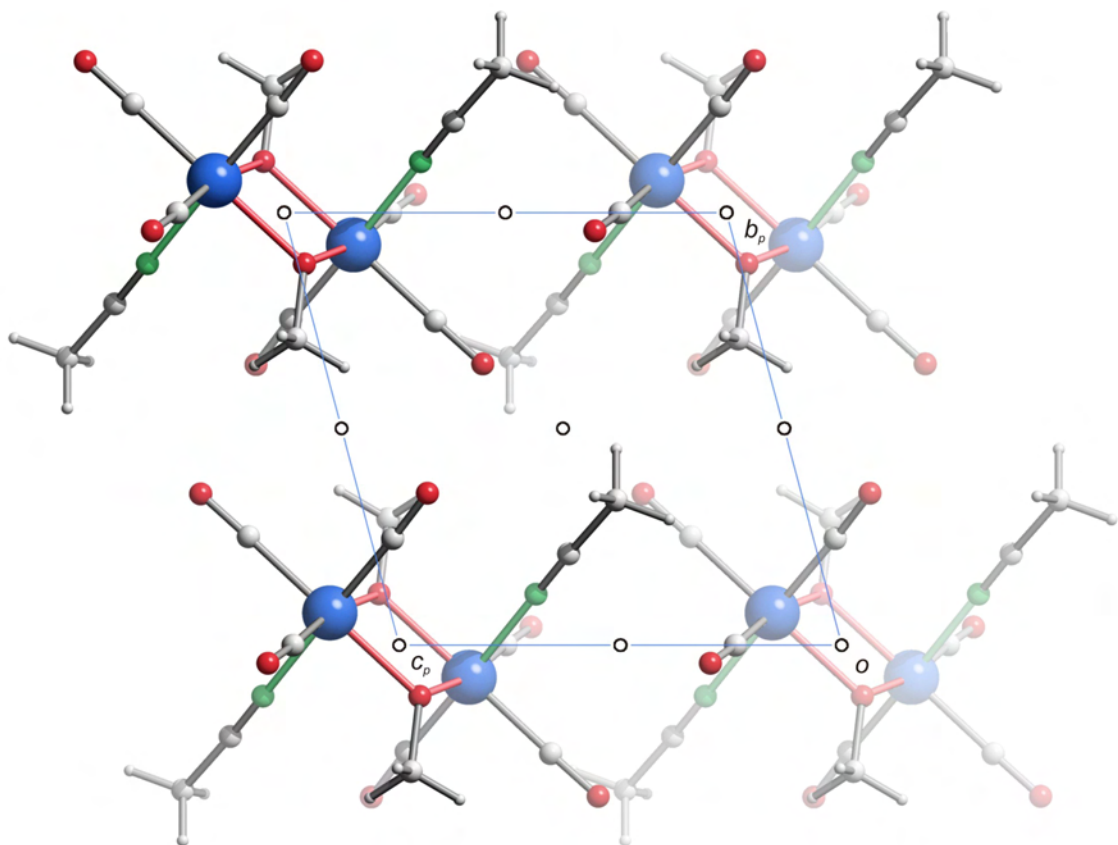


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **15** mit Blick entlang [100]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün) Wasserstoff (grau, klein).

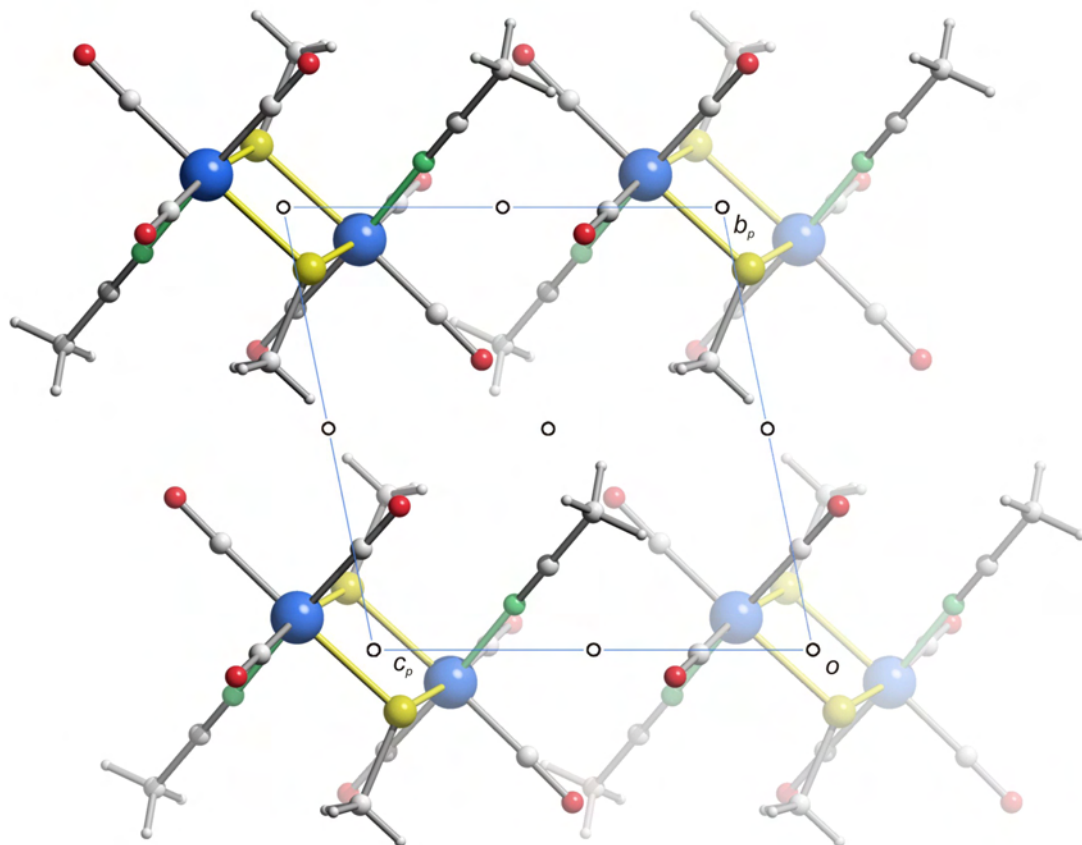


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **16** mit Blick entlang [100]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Schwefel (gelb), Wasserstoff (grau, klein).

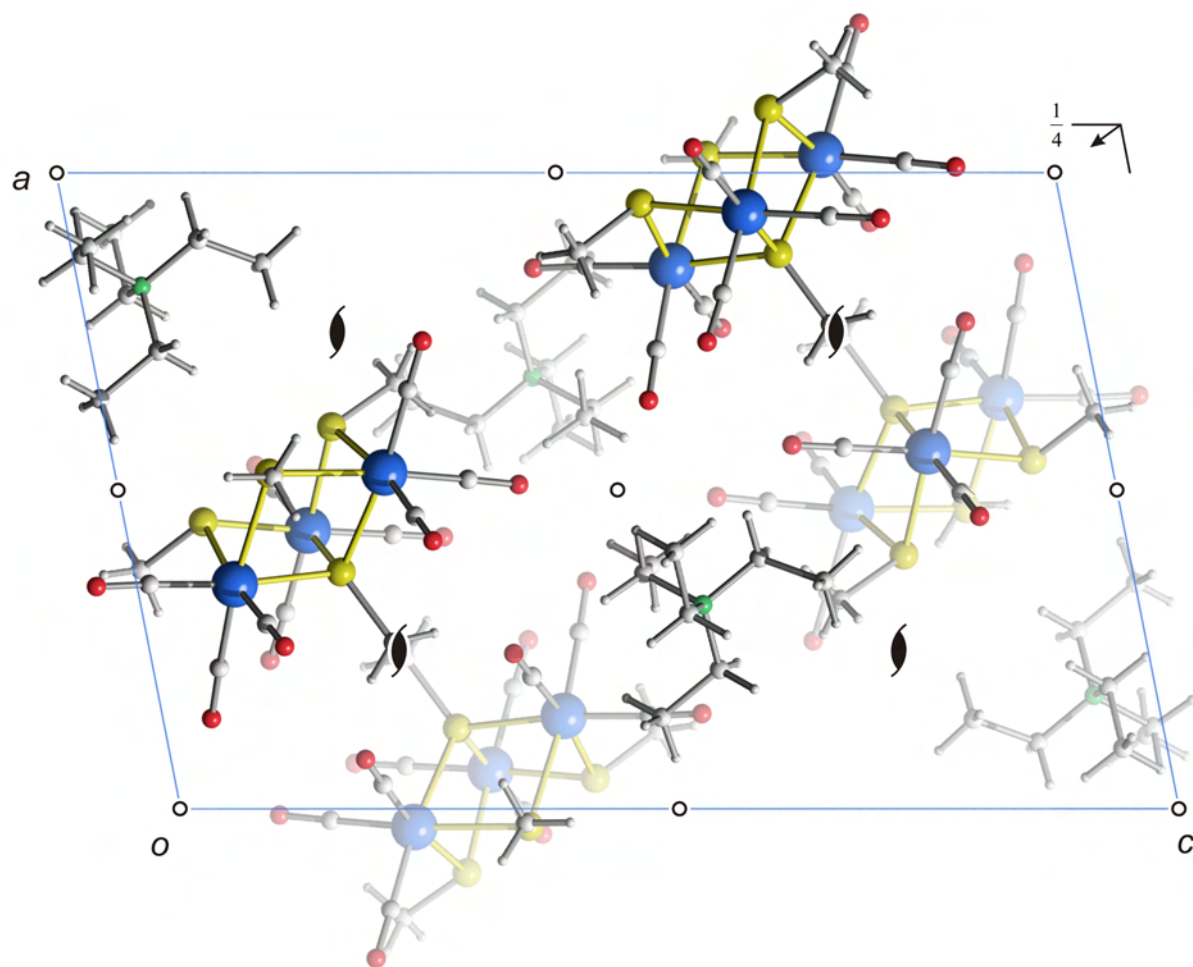


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **17** mit Blick entlang [010]. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Rhenium (blau), Kohlenstoff (grau, groß), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Schwefel (gelb), Wasserstoff (grau, klein).

7 Literatur

- [1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 2. Auflage **1995**.
- [2] P. Klüfers, *Biotechnology in Bavaria – Profiles Portraits Perspectives* **2002**, 94–99.
- [3] B. Albers, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiochemie der Zelle*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 3. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck **1997**.
- [4] J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 859–877.
- [5] R. A. Dwek, *Glycobiology* **1996**, 96, 683–720.
- [6] A. Varki, *Glycobiology* **1993**, 3, 97–130.
- [7] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 4. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck **1999**.
- [8] J. C. McAuliffe, O. Hindsgaul, *Frontiers in Molecular Biology* **2000**, 30, 249–285.
- [9] P. Oehr, J. Ruhlmann, B. Kozak, H. Brock, D. Thieme, H. Rink, *Acta Med Austriaca* **1999**, Heft 3, 101–103.
- [10] M. Jungehülsing, K. Scheidhauer, U. Pietrzyk, H. Eckel, H. Schicha, *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol.* **1999**, 108, 623–626.
- [11] S. Gaisser, P. F. Leadlay, *Nature Biotechnol.* **1998**, 16, 19–20.
- [12] M. Ge, Z. Chen, H. R. Onishi, J. Kohler, L. L. Silver, R. Kerns, S. Fukuzawa, C. Thompson, D. Kahne, *Science* **1999**, 284, 507–511.
- [13] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–225.
- [14] K. N. Drew, J. Zajicek, G. Bondo, B. Bose, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1998**, 307, 199–209.
- [15] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6244–6251.
- [16] T. Ziegler, *Carbohydr. Chem.*, Blackie Academic & Professional, London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, **1998**, 21–45.
- [17] S. Zhao, L. Petrus, A. S. Serianni, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3819–3882.
- [18] M. Diéguez, O. Pàmies, A. Ruiz, Y. Díaz, S. Castellón, C. Claver, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2165–2192.
- [19] D. M. Templeton, B. Sarkar, *Biochem. J.* **1985**, 230, 35–42.
- [20] W. L. Weis, K. Drickamer, W. A. Hendrickson, *Nature* **1992**, 360, 127–134.

- [21] C. A. Collyer, K. Henrick, D. M. Blow, *J. Mol. Biol.* **1990**, *212*, 211–235.
- [22] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1277–1278.
- [23] a) L. Yang, Y. Zhao, Y. Xu, X. Jin, S. Weng, W. Tian, J. Wu, G. Xu, *Carbohydr. Res.* **2001**, *334*, 91–95. b) Y. Lu, J. Guo, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 683–687.
- [24] a) L. Yang, J. Wu, S. Weng, X. Jin, *J. Mol. Struct.* **2002**, *612*, 49–57. b) Y. Lu, G. Deng, F. Miao, Z. Li, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 2913–2919.
- [25] Y. Lu, G. Deng, F. Miao, Z. Li, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 1689–1696.
- [26] Y. Lu, J. Guo, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 610–615.
- [27] a) D. C. Craig, N. C. Stephenson, J. D. Stevens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 277–281. b) D. C. Craig, N. C. Stephenson, J. D. Stevens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 195–199. c) W. J. Cook, C. E. Bugg, *Acta Cryst. Sect. B* **1976**, *32*, 656–659. d) W. J. Cook, C. E. Bugg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6442–6446. e) C. E. Bugg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 908–913. f) W. J. Cook, C. E. Bugg, *Acta Cryst. Sect. B* **1973**, *29*, 907–909. g) D. C. Craig, N. C. Stephenson, J. D. Stevens, *Carbohydr. Res.* **1972**, *22*, 494–495. h) W. J. Cook, C. E. Bugg, *Carbohydr. Res.* **1973**, *31*, 265–275. i) G. F. Richards, *Carbohydr. Res.* **1973**, *26*, 448–449. j) A. Terzis, *Cryst. Struct. Commun.* **1978**, *7*, 95–99. k) Y. Lu, G. Deng, F. Miao, Z. Li, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *96*, 487–492.
- [28] a) C. A. Accorsi, V. Bertolasi, V. Feretti, G. Gilli, *Carbohydr. Res.* **1989**, *191*, 91–104. b) C. A. Accorsi, F. Bellucci, V. Bertolasi, V. Feretti, G. Gilli, *Carbohydr. Res.* **1989**, *191*, 105–116. c) Z. Peralta-Inga, G. P. Johnson, M. K. Dowd, J. A. Rendleman, E. D. Stevens, A. D. French, *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 851–861.
- [29] P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553–557.
- [30] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [31] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1285–1289.
- [32] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [33] A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [34] S. Herdin, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 134–139.
- [35] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1058–1062.
- [36] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 359–360.

- [37] S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, D. Ma, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1137–1156.
- [38] D. E. Reichert, J. S. Lewis, C. J. Anderson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 3–66.
- [39] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, *101. Auflage* **1995**.
- [40] R. Schibli, R. Schwarzbach, R. Alberto, K. Ortner, H. Schmalle, C. Dumas, A. Egli, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13*, 750–756.
- [41] J. M. H. de Klerk, A. van Dijk, A. D. van het Schip, B. A. Zonnenberg, P. P. van Rijk, *J. Nucl. Med.* **1992**, *33*, 646–651.
- [42] J. M. H. de Klerk, A. D. van het Schip, B. A. Zonnenberg, A. van Dijk, J. M. S. P. Quirijnen, G. H. Blijham, P. P. van Rijk, *J. Nucl. Med.* **1996**, *37*, 244–249.
- [43] B. M. Coursey, J. M. Calhoun, J. Cessna, D. D. Hoppes, F. J. Schima, M. P. Unterweger, *Radioact. Radiochem.* **1990**, 38–49.
- [44] a) J. M. Varnum, M. L. Thakur, A. V. Schally, S. Jansen, K. H. Mayo, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 12583–12588. b) P. O. Zamora, M. J. Marek, F. F. (R.) Knapp Jr., *Appl. Radiat. Isot.* **1997**, *48*, 305–309.
- [45] D. A. Pearson, J. Lister-James, W. J. McBride, D. M. Wilson, L. J. Martel, E. R. Civitello, J. E. Taylor, B. R. Moyer, R. T. Dean, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1361–1371.
- [46] S. H. Park, S. Seifert, H.-J. Pietzsch, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 223–225.
- [47] R. Alberto, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2003**, *30*, 1299–1302.
- [48] M. J. Welch, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2003**, *30*, 1302–1304.
- [49] S. Kunze, F. Zobi, P. Kurz, B. Spingler, R. Alberto, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5135–5139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5025–5029.
- [50] U. Abram, S. Abram, R. Alberto, R. Schibli, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 193–202.
- [51] H.-J. Pietzsch, A. Gupta, M. Reisgys, A. Drews, S. Seifert, R. Syhre, H. Spies, R. Alberto, U. Abram, P. A. Schubiger, B. Johannsen, *Bioconjugate Chem.* **2000**, *11*, 414–424.
- [52] F. Zobi, B. Spingler, T. Fox, R. Alberto, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *42*, 2818–2820.
- [53] W. Wang, T. S. A. Hor, Y. K. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3754–3762.
- [54] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrman, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119–127.
- [55] K. K. Klausmeyer, F. R. Beckles, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1050–1060.
- [56] P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1919–1923.

- [57] M. Oßberger, Dissertation **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU), Deutschland.
- [58] R. Schibli, C. Dumas, J. Petrig, L. Spadola, L. Scapozza, E. Garcia-Garayoa, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 105–112.
- [59] S. R. Bayly, C. L. Fisher, T. Storr, M. J. Adam, C. Orvig, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 923–926.
- [60] T. Storr, M. Obata, C. L. Fisher, S. R. Bayly, D. E. Green, I. Brudzińska, Y. Mikata, B. O. Patrick, M. J. Adam, S. Yano, C. Orvig, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 195–203.
- [61] H. He, M. Lipowska, X. Xu, A. T. Taylor, M. Carlone, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5437–5446.
- [62] T. Kniess, J. D. G. Correia, Â. Domingos, E. Palma, I. Santos, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6130–6135.
- [63] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 901–919.
- [64] H. Behrens, P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 128–136.
- [65] F. Zobi, B. Spingler, R. Alberto, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1397–1405.
- [66] A. Egli, K. Hegetschweiler, R. Alberto, U. Abram, R. Schibli, R. Hedinger, V. Gramlich, R. Kissner, P. A. Schubiger, *Organometallics* **1997**, *16*, 1833–1840.
- [67] C. Jiang, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, T. S. A. Hor, Y. K. Yan, *Organometallics* **1998**, *17*, 173–181.
- [68] G. Ciani, A. Sironi, A. Albinati, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, *109*, 615–617.
- [69] X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schumacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [70] M. Barth, X. Kästele, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *9*, 1353–1359.
- [71] R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2815–2820.
- [72] M. Hinrichs, Diplomarbeit **2003**, Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU), Deutschland.
- [73] M. Hinrichs, F. R. Hofbauer, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4675–4683.
- [74] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [75] J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1978**, *8*, 317–320.
- [76] K. K. Klausmeyer, F. R. Beckles, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1041–1049.

- [77] G. Weck, A. Milet, R. Moszynski, E. Kochanski, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12084–12094.
- [78] H. R. Pfaendler, R. Knorr, *Organische Chemie 2 – Einführung in die Struktur- und Reaktivitätslehre*, nach Vorlesungen an der Universität München, Verlag UNIDRUCK, München, *dritte, verbesserte Auflage* **1999**.
- [79] a) S. Top, H. E. Hafa, A. Vessières, J. Quivy, J. Vaissermann, D. W. Hughes, M. J. McGlinchey, J.-P. Mornon, E. Thoreau, G. Jaouen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8372–8380. b) M. B. Skaddan, F. R. Wüst, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8108–8121.
- [80] P. Dionne, B. T. Ngatcha, D. Poirier, *Steroids* **1997**, *62*, 674–681.
- [81] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Japan, *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)* <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>, **2004**.
- [82] J. W. Wiench, L. Stefaniak, E. Grech, E. Bednarek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 885–889.
- [83] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Japan, *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)* <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>, **2006**.
- [84] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. **1998**.
- [85] G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1005–1007.
- [86] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1159–1161.
- [87] K. Araki, K. Inada, H. Otsuka, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9465–9478.
- [88] J. L. Atwood, F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, R. L. Vincent, *Nature* **1991**, *349*, 683–684.
- [89] P. D. Hampton, Z. Bencze, W. Tong, C. E. Daitch, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4838–4843.
- [90] P. D. Hampton, C. E. Daitch, T. M. Alam, E. A. Pruss, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2879–2883.
- [91] C. E. Daitch, P. D. Hampton, E. N. Duesler, T. M. Alam, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7769–7773.

- [92] C. E. Daitch, P. D. Hampton, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5641–5645.
- [93] P. D. Hampton, C. E. Daitch, T. M. Alam, Z. Bencze, M. Rosay, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4750–4758.
- [94] K. J. C. van Bommel, W. Verboom, R. Hulst, H. Kooijman, A. L. Spek, D. N. Reinhoudt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4099–4106.
- [95] P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 75–86.
- [96] Y. K. Agrawal, H. Bhat, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2004**, *2*, 237–274.
- [97] Y. Yamato, L. K. Doamekpor, K. Koizumi, K. Kishi, M. Haraguchi, M. Tashiro, *Liebigs Ann.* **1995**, 1259–1267.
- [98] M. Hinrichs, F. R. Hofbauer, P. Klüfers, M. Suhanji, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6688–6693.
- [99] B. Masci, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 5459–5464.
- [100] M. Miah, K. D. Pavey, V. M. Gun'Ko, R. Sheehan, P. J. Cragg, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 185–192.
- [101] H. Tsue, K. Enyo, K.-i. Hirao, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 849–859.
- [102] CS CHEMDRAW ULTRA v6.0, © CambridgeSoft Corporation, **1985–2000**.
- [103] P. M. Treichel, M. H. Tegen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 339–345.
- [104] E. W. Abel, P. J. Hendra, R. A. N. McLean, M. M. Qurashi, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 77–80.
- [105] E. W. Abel, W. Harrison, R. A. N. McLean, W. C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, *22*, 1531–1533.
- [106] W. Harrison, W. C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *10*, 1009–1011.
- [107] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1569–1571.
- [108] P. Thuéry, M. Nierlich, B. Masci, Z. Asfari, J. Vicens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3151–3152.
- [109] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [110] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, *5. Auflage* **1995**.
- [111] NUTS “NMR Data Processing Program”, Version 5.097, © Acorn NMR, **1995**.
- [112] Delta NMR Processing and Control Software, JEOL USA, Version 4.3.3 [Windows_NT], **1990–2005**.

-
- [113] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: „A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data“, Universität Göttingen, **1997**.
- [114] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: “A new tool for crystal structure determination and refinement”, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.
- [115] D. M. Sheldrick, SHELXL-97: „A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen, **1997**.
- [116] a) C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-3 *for Windows* v1.075, © L. J. Farrugia, **1997–2002**, University of Glasgow. b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [117] E. Keller, SCHAKAL-99, „A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models“, Universität Freiburg, **1999**.
- [118] POV-RAY™ *for Windows* v3.6.0.icl8.win32, © Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd. **2003–2004**.
- [119] Z. Otwinowski and W. Minor, “Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode”, *Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A*, **1997**, 307–326, C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).
- [120] H. D. Flack, *Acta Cryst. Sect. A* **1983**, 39, 876–881.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum und die Möglichkeit des fachlichen Austauschs mit der nuklearmedizinischen Abteilung des Klinikums Großhadern. Weiterhin haben die Betreuung und die Hilfe bei widerspenstigen Strukturlösungen dazu beigetragen, dass ich mich in diesem Arbeitskreis immer wohl gefühlt habe.

Frau Lida Holowatyj-den Toom möchte ich für ihre große Bereitschaft danken, mit der sie alle anfallenden organisatorischen Arbeiten erledigt hat. Außerdem danke ich ihr für die vielen Arbeiten im Hintergrund, die wir als Mitarbeiter des Arbeitskreises nie richtig wahrgenommen haben, aber ohne die ein Arbeitskreis nicht reibungslos funktionieren würde. Ihre stets fröhliche und freundliche Art mit der sie die Aufgaben anpackt haben es leicht gemacht, mit Bitten und Wünschen zu ihr zu kommen. Ein großer Dank auch für das Durchlesen und Korrigieren der Publikationen und des Posters!

Frau Christine Neumann danke ich für die vielen unterstützenden Arbeiten im Laboralltag. Stets kann man zu ihr kommen, wenn einem Laborgerätschaften fehlen, und immer hat sie ein entsprechendes Teil parat. Danke auch für die vielen wertvollen Hinweise und Tipps, was das Arbeiten im Labor betrifft. Ohne sie wäre ein reibungsloser Laborablauf nicht möglich.

Herrn Xaver Kästele möchte ich für die Bestellungen von in der Bibliothek und im Internet nicht beziehbarer Literatur danken und für die gewissenhafte Beachtung der Laborsicherheit, die sonst beim täglichen Arbeiten nur allzu gerne vergessen wird, welche aber essentiell für einen verantwortungsvollen Umgang mit Chemikalien ist.

Bei Herrn Dr. Franz Josef Gildehaus möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an einem fächerübergreifenden Projekt mitzuarbeiten und für die Ermöglichung von Versuchen, um mit radioaktivem Rhenium meine Oxalix[3]aren-Komplexe nachzukochen. Auch wenn die Versuche leider nicht von Erfolg gekrönt waren. Diese Kooperation hat mir Einblicke in die Welt der Nuklearmedizin ermöglicht, sowie meiner Forschung einen übergeordneten Sinn gegeben, was mich während der gesamten Zeit zusätzlich motiviert hat. Danke auch, für die Bereitstellung der DFG-Stelle.

Sandra Albrecht danke ich für die Bestellung der Chemikalien und für ihre unvergleichliche Art, nach den Messaufträgen für gemessene Kristalle zu bitten und diese einem dadurch immer wieder ins Gedächtnis zu rufen.

Der NMR-Abteilung Peter Mayer, Dr. Konstantin Karaghiosoff und Christine Neumann danke ich für das Messen der NMR Spektren und ihre prompte Hilfe, wenn ich mal wieder mit einem Problem vor der Tür stand.

Herrn Dr. Gerd Fischer und Frau Dagmar Ewald gilt mein Dank für das zuverlässige Messen der zahlreichen Massenspektren, trotz meines häufig nicht leicht zu verarbeitenden zähen Sirups. Auch für das Erörtern von Problemen und das Gewähren von Sonderwünschen möchte ich mich bedanken.

Herrn Dr. Peter Mayer, Herrn Dr. Sven Herdin, Florian Kopp und Sandra Albrecht danke ich für das Messen meiner Kristalle und für ihre Geduld bei meiner Einarbeitung am Röntengerät.

Dr. Sven Herdin und Dr. Martin Freytag danke ich für ihre Hilfe bei so manchen Strukturösungen, wenn die Atome mal wieder nicht so wollten, wie ich wollte.

Meinen Laborkollegen Dr. Michael Barth und Thomas Schwarz danke ich für die jederzeit unkomplizierte Arbeit im Labor, und die kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Dr. Michael Barth danke ich für die Einführung in Schakal und die Einweisung in die Geheimnisse der Zellplots.

Meinen Forschungs- und Bachelor-Praktikanten Markus Luber, Christian Bozler, Thomas Schwarz, Florian Hofbauer und Mihael Suhanji danke ich für ihr Interesse an meinem Forschungsthema und ihre gewissenhafte Mitarbeit an meiner Arbeit. Auch wenn nicht alle Praktika unmittelbar von Erfolg gekrönt waren – sei es in Form von Strukturen oder von gut und eindeutig identifizierbaren NMR-Spektren – so haben ihre Ergebnisse doch dazu beigetragen, das Verständnis für das Forschungsgebiet zu vergrößern und diese Erkenntnisse bei neuen Synthesen einzusetzen und auf andere Systeme zu übertragen.

Meiner Informatik F-Praktikantin Widad Kebaili danke ich für eine interessante Zeit während ihres Praktikums. Ihr Verhalten und ihre Einstellung zur praktischen Arbeit haben mir doch einiges Kopfzerbrechen bereitet aber letztendlich dafür gesorgt, besser einschätzen zu können, wie man in diversen Situationen reagiert.

Den Systemadministratoren Richard Betz, Dr. Thomas Hoffmann und Philipp Grimminger danke ich für die sofortige Hilfe bei jeglicher Art von Computerproblemen, ob nun eine neue Software installiert werden musste oder eine Anmeldung am Computer nicht mehr möglich war. Außerdem danke ich ihnen für ihren vorbildlichen Einsatz während des Server-Crashes oder des Hacker-Angiffs. Stets haben sie sich unermüdlich durch die verworrenen Wege der Bits und Bytes gekämpft, um schlussendlich doch wieder alles so zum Laufen zu bringen, wie man es gewohnt war.

Der mittäglichen „Klinikumsfraktion“ bestehend aus den ständigen Mitgliedern Sandra Albrecht, Michael Barth, Richard Betz, Kathrin Gilg, Philipp Grimminger, Phillipp Lorenz, Thomas Schwarz und Anna Zangl sowie einigen wechselnden Mitgliedern – meist Praktikanten – danke ich für die nette Gesellschaft beim Mittagessen, die „tiefgründigen“ Gespräche während des Mahls, und die – natürlich nur sporadisch vorkommenden – Diskussionen über diverse Kleidungsstücke an noch diverseren Personen oder über mitgebrachte Duschschräuche.

Philipp Grimminger danke ich dafür, dass er immer wieder aufs Neue den Weg zum Klinikum mit Tabakbröseln markiert hat, so dass wir zuverlässig wieder den Weg zurück gefunden haben. Außerdem hat seine Gesellschaft bei so mancher Sitzung im Klinikum oder anderen Örtlichkeiten dafür gesorgt, dass man sich als Chemiker zwischen den vielen Medizinern nicht so einsam gefühlt hat.

Phillipp Lorenz danke ich für die Erkenntnis, dass schwarze Männer doch gar nicht so böse sind und es keinen Grund gibt, Angst vor ihnen zu haben. Dank ihm weiß ich nun auch, dass es grüne Wasseragame gibt, und man die Männchen von den Weibchen anhand der größeren Zacken auf dem Rücken unterscheiden kann.

Richard Betz danke ich für seine treue Begleitung während des Studiums und der Diplom- sowie Doktorarbeit. Von seinem fachlichen Wissen und seiner unendlich großen Hilfsbereitschaft durfte ich mehr als einmal profitieren. Außerdem danke ich ihm für die zahlreichen ernsthafteren Gespräche und das vor kurzem in mich gesetzte Vertrauen. Du wirst Deinen Weg schon gehen und die Dinge meistern, davon bin ich überzeugt! Das Angebot, mit mir abends mal München unsicher zu machen steht nach wie vor!

Eike Kaps möchte ich für die vielen Squash-Feierabende danken, die dafür gesorgt haben, dass ich nicht zum Couch-Potatoe mutiere. Zusammen haben wir so manchen Ball geschrottet oder ihn auch nur auf Ewig in die schwarzen Löcher von irgendwelchen blöden Nischen verbannt. Auch für die vielen Zwischendurch-Gespräche möchte ich mich bedanken, sie waren eine willkommene Abwechslung während des Laboralltags.

Richard Betz, Eike Kaps sowie Xaver Steemann möchte ich für ihre gewissenhafte und schnelle Korrektur meiner Dissertation danken. Ich erwarte eure Retourkutschen!

Florian Kopp möchte ich für seine Hilfe in kofferlosen Zeiten danken.

Allen Mitarbeitern des AK's danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die Hilfe in chemischen Fragen. Das hat das Arbeiten in dieser Gruppe sehr angenehm werden lassen.

Thomas Hoffmann danke ich besonders für den kulinarischen Genuss auf meiner Doktorfeier. Ein riesiges Dankeschön geht auch an alle Helfer, ob nun Kuchen oder Salate gezaubert wurden, oder einfach beim Zubereiten der Köstlichkeiten geholfen wurde!

Meinen Kumpels Jan Klitschke („Klitsche“), Christoph Krinninger („Terror-Gnom“) und Christian Schmolke („Schmock“) danke ich für unzählige Situationen in denen Dinge erörtert wurden, deren Wiedergabe wohl unter FSK-Schutz fallen dürfte. Aber auch für die vielen ernsthafteren Themen, bei denen mir das eine oder andere Mal eine neue Sicht der Dinge eröffnet wurde, Probleme sich als doch gar nicht so gravierend herausgestellt haben oder in denen ich hier und da einfach nur mal den nötigen Tritt in den A*** bekommen habe (auch wenn dieser nicht immer die angestrebte Wirkung entfaltete) möchte ich mich bedanken. Danke auch für die zahlreiche Partytouren durch Münchens Clubs. Ihr habt einen großen Teil dazu beigetragen, dass ich die Zeit während meiner Doktorarbeit hier in München genossen habe. Ich hoffe, die Streifzüge und Unternehmungen beschränken sich nicht nur auf München bzw. unsere Promotionszeiten!

Der größte Dank gilt jedoch meinen Eltern! Auch wenn in mancher Hinsicht nicht immer alles so astrein lief, wie sie es sich wahrscheinlich gewünscht hätten, so haben sie doch immer zu mir gestanden und mich unterstützt wo sie nur konnten! Ohne die Unterstützung meiner Eltern – und hierbei ist nicht nur die finanzielle Unterstützung gemeint, sondern in viel größerem Maße auch die moralische und das Wissen um einen sicheren Hafen – hätte ich es wohl nicht bis hierhin geschafft.

Mein Vater hat am Anfang meines Studiums mal zu mir gesagt: „Jung“, auch wenn ich nichts von dem verstehe, was du da so studifizierst, aber deine Doktorarbeit werde ich mir durchlesen!“

Nun denn, ich wünsche viel Vergnügen dabei ...

Publikationen

- M. Hinrichs, F. R. Hofbauer, P. Klüfers: Towards Carbohydrate Derivatives of the $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ Fragment, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4675–4683.
- M. Hinrichs, F. R. Hofbauer, M. Suhanji, P. Klüfers: Oxacalix[3]arene Complexes with the $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ Fragment, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6688–6693.
- M. Hinrichs, P. Klüfers: Rheniumcarbonyl Cluster Architecture by Means of Carbohydrate Coordination, *1st European Chemistry Congress 2006*, Budapest, Ungarn (Poster).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Matthias Alexander Hinrichs
geb. am: 09.01.1979
in: Wilhelmshaven
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Walter Hinrichs
Hannelore Hinrichs, geb. Wetzig

Schulbildung

1985 - 1989: Grundschule Jungfernbusch, Schortens
1989 - 1991: Orientierungsstufe, Schortens
1991 - 1998: Mariengymnasium, Jever
1998: Abitur

Wehrdienst

Jul. 1998 – Nov. 1998: Wehrdienst beim 7. gem. Laz. Rgt. 11 in Leer

Studium und Promotion

Nov. 1998 – Nov. 2000: Grundstudium der Chemie an der LMU München
Nov. 2000: Diplom-Vorprüfung
Nov. 2000 – Nov. 2002: Hauptstudium der Chemie an der LMU München
- Wahlfach: Biochemie
Nov. 2002: Diplom-Hauptprüfung
Dez. 2002 – Jun. 2003: Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers
- Thema der Diplomarbeit: „Synthese und Charakterisierung von $fac\text{-Re}^I(\text{CO})_3\text{-Polyolato-Komplexen}$ “
Aug. 2003 – Nov. 2006: Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Praktika und berufliche Erfahrung

Dez. 2002 – Mai. 2003: Studentische Hilfskraft am Department Chemie und Biochemie an der LMU München
Aug. 2003 – Dez. 2004: Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und Biochemie der LMU München
Seit Jan. 2005: Wissenschaftlicher Angestellter der nuklearmedizinischen Abteilung des Klinikums Großhadern der LMU München

Weiterbildung und Zusatzqualifikationen

Oktober 2003: Kurs *Projektmanagement* an der LMU München
Sep. 2005 – Jun. 2006: *Intensivkurs Betriebswirtschaftslehre* am Institut für Wirtschaftswissenschaftliche Forschung und Weiterbildung GmbH, Institut an der FernUniversität in Hagen

Stipendium

August 2006: GDCh- und Karl-Ziegler-Stipendium für die Teilnahme am 1st European Chemistry Congress in Budapest, Ungarn.