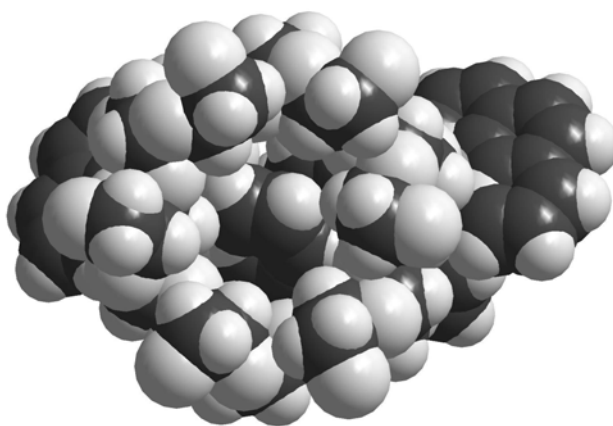


Heteroleptische Rhodium(III)-Polyolatokomplexe

NMR-spektroskopische
und
röntgenstrukturanalytische
Untersuchungen



Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Martin Handwerk

2003

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

Heteroleptische Rhodium(III)-Polyolatokomplexe

NMR-spektroskopische
und
röntgenstrukturanalytische
Untersuchungen

von
Diplom-Chemiker
Martin Handwerk
aus München

2003

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 20.05.2003



Dissertation eingereicht am 20.05.2003

1. Gutachter Prof. Dr. Peter Klüfers

2. Gutachter Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 13.06.2003

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2000 bis März 2003 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers durchgeführt.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>i</i>
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>iv</i>
<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>vii</i>
<i>Abkürzungen und Vereinbarungen</i>	<i>viii</i>
<i>Nummerierte Verbindungen</i>	<i>x</i>
1 Einleitung	1
2 Ergebnisse	3
2.1 Heteroleptische Komplexe von Rhodium(III) ohne Polyolatoliganden	3
2.1.1 <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 3 H ₂ O (1b)	3
2.1.2 <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 6 H ₂ O (1c)	5
2.1.3 Hydrolyse von <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ (1a)	6
2.1.4 <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl(OH)]Cl · 6 H ₂ O (2b)	8
2.1.5 <i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ XY] ⁺ (4)	11
2.1.6 <i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 5 H ₂ O (5)	14
2.1.7 <i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂]Cl · 2 H ₂ O (6b)	19
2.1.8 Hydrolyse von <i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂] ⁺ (6a)	21
2.1.9 [Rh(phen)Cl ₄] ⁻ (9a) und dessen Hydrolyse	21
2.1.10 [Rh(tren)Cl ₂] ⁺ (11a) und dessen Hydrolyse	28
2.1.11 [Rh(phen) ₂ (CO ₃)]PF ₆ · 3 H ₂ O (13)	33
2.1.12 <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ (OH)I _{0,6} X _{0,4}]I · H ₂ O (14) (X = OH oder Cl)	35
2.2 Heteroleptische Polyolatokomplexe von Rhodium(III)	37
2.2.1 Das System <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ (1a)/Polyol/Base	37
2.2.1.1 Herstellung, Analytik und Molekülsymmetrie	37
2.2.1.2 Nomenklatur	38
2.2.1.3 Cyclische Dirole	38
2.2.1.4 Offenkettige Dirole, Triole und Tetraole	57
2.2.1.5 Zuckeralkohole	62
2.2.1.6 Glycoside	71
2.2.1.7 Synthesen über Rhodium(I)	78
2.2.2 Das System <i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂] ⁺ (6a)/Polyol/Base	80
2.2.2.1 Cyclische Dirole	80
2.2.2.2 Zuckeralkohole	81
2.2.2.3 Synthesen über Rhodium(I)	83
2.2.3 Das System [Rh(phen)Cl ₄] ⁻ (9a)/Polyol/Base	83
2.2.4 Das System [Rh(tren)Cl ₂] ⁺ (11a)/Polyol/Base	83
2.2.4.1 Herstellung, Analytik und Molekülsymmetrie	83
2.2.4.2 Cyclische Dirole	84
2.2.4.3 Glycoside und Zuckeralkohole	88

3	<i>Diskussion</i>	91
3.1	cis/trans-Isomerie bei Komplexen des Typs Dichloro-tetramminrhodium(III)	91
3.1.1	Komplexe mit Ammoniak oder 1,2-Ethylendiamin	91
3.1.2	Komplexe mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin	91
3.1.3	<i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ XY] ⁺ (4) und <i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 5 H ₂ O (5)	94
3.2	Das System [Rh(phen)Cl₄]⁻ (9a)/Polyol/Base	97
3.3	<i>cis</i>-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (1a): Koordination von Polyolen	98
3.3.1	Chelatfünfringe und Chelatsechsringe	98
3.3.2	Sterische Effekte und Diastereomerie	99
3.3.2.1	Offenkettige Polyole	99
3.3.2.2	Cyclische Diole und Polyole	102
3.3.2.3	Vergleich ausgewählter Polyole	103
3.3.3	Acidität der Hydroxygruppen und Konformation des Chelatringes	104
3.3.4	Koordination reduzierender Zucker	105
3.4	<i>cis</i>-[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (6a): Koordination von Polyolen	107
3.5	[Rh(tren)Cl₂]⁺ (11a): Koordination von Polyolen	107
3.6	Vergleich der drei Komplex-Fragmente	108
3.7	Zusammenfassung der abgeleiteten Regeln	109
3.8	Aspekte der Kristallstrukturen	109
3.8.1	Einfluss von Packungseffekten auf die Molekülstrukturen	109
3.8.2	Einfluss der Löslichkeit auf Gleichgewichte in Lösung	110
3.8.3	[Rh(phen) ₂ (CO ₃)]PF ₆ · 3 H ₂ O (13)	111
3.9	Einfluss struktureller Aspekte auf die chemische Verschiebung	112
3.9.1	<i>cis</i> -[Rh(phen/bipy) ₂ XY] ⁺	112
3.9.2	[Rh(phen) ₂ (AnErytH ₋₂)] ⁺ und [Rh(phen) ₂ (CptdH ₋₂)] ⁺ : ein Vergleich	113
3.9.3	CIS und Struktur	114
3.10	Thermodynamik und Kinetik der Polyolatokomplexe	115
3.11	Koordination reduzierender Zucker an Rhodium(III) – ein Ausblick	117
4	<i>Zusammenfassung</i>	118
5	<i>Experimenteller Teil</i>	121
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	121
5.2	Geräte	121
5.3	Chemikalien	122
5.4	Herstellung von Ausgangsstoffen	124
5.4.1	<i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 3 H ₂ O (1b)	124
5.4.2	<i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂]Cl · 2 H ₂ O (6b)	125
5.4.3	(phenH)[Rh(phen)Cl ₄] (9b) und K[Rh(phen)Cl ₄] · H ₂ O (9c)	126
5.4.4	[Rh(tren)Cl ₂]Cl (11b)	128

5.5	Herstellung und Analytik der kristallinen Verbindungen	129
5.5.1	<i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 6 H ₂ O (1c)	129
5.5.2	<i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl(OH)]Cl · 6 H ₂ O (2b)	130
5.5.3	<i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂]Cl · 5 H ₂ O (5)	130
5.5.4	(phenH)(H)[Rh(phen)Cl ₄] ₂ · 2 H ₂ O (9d)	131
5.5.5	K[(phen)Cl ₄] · H ₂ O (9c)	131
5.5.6	Na ₂ [Rh(phen)(OH) ₄]Cl · 7 H ₂ O (10b)	131
5.5.7	{[Rh(tren)Cl ₂]Cl} ₂ · HCl · 3 H ₂ O (11c)	131
5.5.8	[Rh(phen) ₂ (CO ₃)]PF ₆ · 3 H ₂ O (13)	132
5.5.9	<i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ (OH)I _{0.6} X _{0.4}]I · H ₂ O (14)	132
5.5.10	[Rh(phen) ₂ (AnErytH ₋₂)]PF ₆ · 2 H ₂ O (15b)	132
5.5.11	[Rh(phen) ₂ (AnErytH ₋₂)]AsF ₆ · 2 H ₂ O (15c)	133
5.5.12	[Rh(phen) ₂ (AnErytH ₋₂)]Cl · 6.22 H ₂ O (15d)	134
5.5.13	[Rh(phen) ₂ (CptdH ₋₂)]PF ₆ · 3 H ₂ O (16b)	134
5.5.14	[Rh(phen) ₂ (CptdH ₋₂)]I · x H ₂ O (16c)	135
5.5.15	[Rh(phen) ₂ (ChxdH ₋₂)]PF ₆ · 2 H ₂ O (17c)	136
5.5.16	[Rh(phen) ₂ (<i>rac</i> -Thre1,2H ₋₂)]PF ₆ · 7.25 H ₂ O (24c)	137
5.5.17	[Rh(phen) ₂ (Xylt2,3H ₋₂)]PF ₆ · 5.25 H ₂ O (26)	138
5.5.18	[(Rh(phen) ₂) ₂ (Dulc2,3,4,5H ₋₄)]I ₂ · 10.76 H ₂ O (28)	138
5.5.19	[(Rh(phen) ₂) ₂ (α -CDH ₋₄)](PF ₆) ₂ · 13.1 H ₂ O (30)	139
5.5.20	[Rh(tren)(AnErytH ₋₂)]BPh ₄ · 2 H ₂ O (37b)	139
5.6	Daten zu in Lösung charakterisierten Verbindungen	140
5.6.1	Vollständige alkalische Hydrolyse von <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ (1a)	140
5.6.2	Partielle alkalische Hydrolyse von <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ (1a)	141
5.6.3	Vollständige alkalische Hydrolyse von <i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂] ⁺ (6a)	142
5.6.4	Partielle alkalische Hydrolyse von <i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂] ⁺ (6a)	143
5.6.5	<i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ XY] ⁺ (4)	144
5.6.6	Alkalische Hydrolyse von [Rh(phen)Cl ₄] ⁻ (9a)	144
5.6.7	Alkalische Hydrolyse von [Rh(tren)Cl ₂] ⁺ (11a)	145
5.6.8	Reaktionen von <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ (1a) und <i>cis</i> -[Rh(bipy) ₂ Cl ₂] ⁺ (6a) mit Polyolen	146
5.6.9	Reaktionen von [Rh(tren)Cl ₂] ⁺ (11a) mit Polyolen	156
5.7	NMR-Spektroskopie	158
5.8	Röntgenstrukturanalyse	159
6	Anhang	161
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen	161
6.2	Abbildungen zu den Kristallstrukturen	168
	Literaturverzeichnis	187

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Das Komplexkation 1a und die Nummerierung der Atome. _____	3
Abb. 2.2:	Das ¹³ C-NMR-Spektrum von 1a in D ₂ O und die Zuordnung der Signale. _____	4
Abb. 2.3:	Das ¹ H-NMR-Spektrum von 1a in d ₆ -DMSO und die Zuordnung der Signale. _____	4
Abb. 2.4:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ in 1c . _____	5
Abb. 2.5:	Das ¹³ C-NMR-Spektrum von 2a in D ₂ O. _____	6
Abb. 2.6:	Das ¹³ C-NMR-Spektrum von 3 in D ₂ O und die Zuordnung der Signale. _____	7
Abb. 2.7:	Das ¹ H-NMR-Spektrum von 3 in D ₂ O und die Zuordnung der Signale. _____	8
Abb. 2.8:	Ausschnitte aus den ¹ H-NMR-Spektren von 2a in D ₂ O zu verschiedenen Zeiten. _____	8
Abb. 2.9:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations <i>cis</i> -[Rh(phen) ₂ Cl(OH)] ⁺ in 2b . _____	9
Abb. 2.10:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 2b . _____	10
Abb. 2.11:	Nummerierung der Atome in 4 . _____	11
Abb. 2.12:	Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum einer 11 Tage alten Lösung von 1b in D ₂ O. _____	12
Abb. 2.13:	Veränderung der Speziesverteilung in einer gesättigten Lösung von 1b in D ₂ O mit der Zeit. _____	14
Abb. 2.14:	ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexkationen <i>trans</i> -[Rh(phen) ₂ Cl ₂] ⁺ in 5 . _____	15
Abb. 2.15:	Die Verzerrungsformen in 5 . _____	16
Abb. 2.16:	Darstellung der Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen in 5 . _____	17
Abb. 2.17:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 5 . _____	18
Abb. 2.18:	Das Komplexkation 6a und die Nummerierung der Atome. _____	20
Abb. 2.19:	Das ¹³ C-NMR-Spektrum von 6a in D ₂ O und die Zuordnung der Signale. _____	20
Abb. 2.20:	Das ¹ H-NMR-Spektrum von 6a in D ₂ O und die Zuordnung der Signale. _____	20
Abb. 2.21:	ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexanionen [Rh(phen)Cl ₄] ⁻ in 9d . _____	22
Abb. 2.22:	Die Verzerrungsformen in 9d . _____	23
Abb. 2.23:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [Rh(phen)Cl ₄] ⁻ in 9c . _____	24
Abb. 2.24:	Die Koordinationssphäre des Kaliumions in 9c . _____	24
Abb. 2.25:	ORTEP-Darstellung des Komplexanions [Rh(phen)(OH) ₄] ⁻ in 10b . _____	25
Abb. 2.26:	Die Koordinationssphäre der Natriumionen in 10b . _____	26
Abb. 2.27:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 10b . _____	27
Abb. 2.28:	Das Komplexkation 11a und die Nummerierung der Atome. _____	29
Abb. 2.29:	ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexkationen [Rh(tren)Cl ₂] ⁺ in 11c . _____	30
Abb. 2.30:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 11c . _____	31
Abb. 2.31:	Das ¹³ C-NMR-Spektrum einer gesättigten Lösung von 11c in D ₂ O. _____	31
Abb. 2.32:	Das ¹³ C-NMR-Spektrum von 12 und die Zuordnung der Signale. _____	32
Abb. 2.33:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Rh(phen) ₂ (CO ₃)] ⁺ in 13 . _____	33
Abb. 2.34:	Wasserstoffbrückenbindungen an O3 in 13 . _____	34
Abb. 2.35:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 13 . _____	34

Abb. 2.36:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})\text{I}_{0,6}\text{X}_{0,4}]^+$ in 14 .	36
Abb. 2.37:	Die Formeln von Anhydroerythrit, $cis\text{-}1,2\text{-Cyclopentandiol}$ und $trans\text{-}1,2\text{-Cyclohexandiol}$.	39
Abb. 2.38:	Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von Anhydroerythrit und 3 .	39
Abb. 2.39:	Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von $cis\text{-}1,2\text{-Cyclopentandiol}$ und 3 .	40
Abb. 2.40:	Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von $trans\text{-}1,2\text{-Cyclohexandiol}$ und 3 .	40
Abb. 2.41:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]^+$ in 15b .	43
Abb. 2.42:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 15b .	44
Abb. 2.43:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]^+$ in 15c .	44
Abb. 2.44:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 15c .	45
Abb. 2.45:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]^+$ in 15d .	46
Abb. 2.46:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_{-2})]^+$ in 16b .	47
Abb. 2.47:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_{-2})]^+$ in 17c .	49
Abb. 2.48:	Aromatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 15a in $d_7\text{-DMF}$.	51
Abb. 2.49:	Aliphatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 15a in $d_7\text{-DMF}$.	52
Abb. 2.50:	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 15a in $d_7\text{-DMF}$.	53
Abb. 2.51:	Die $J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen von H701 und H721 in 15a .	54
Abb. 2.52:	Die $^3J(\text{Rh},\text{C})$ -Kopplung an C704, C707, C724 und C727 in 15a .	54
Abb. 2.53:	Aromatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 16a in $d_7\text{-DMF}$.	55
Abb. 2.54:	Aliphatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 16a in $d_7\text{-DMF}$.	56
Abb. 2.55:	Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von 17a,b in $d_7\text{-DMF}$.	57
Abb. 2.56:	Die Formeln von 1,2-Ethandiol, Glycerin, 1,3-Propandiol, 1,2,4-Butantriol und Pentaerythrit und die Nummerierung der Atome.	57
Abb. 2.57:	Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren wässrig-alkalischer Reaktionslösungen von 3 mit den Polyolen 1,2-Ethandiol, Glycerin und 1,2,4-Butantriol.	59
Abb. 2.58:	Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren wässrig-alkalischer Reaktionslösungen von 3 mit den Polyolen 1,3-Propandiol und Pentaerythrit.	60
Abb. 2.59:	Die Formeln der Tetrite Erythrit und D-Threit und die Nummerierung der Atome.	62
Abb. 2.60:	Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren wässrig-alkalischer Reaktionslösungen von 3 mit den Tetriten Erythrit und D-Threit.	63
Abb. 2.61:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{rac-Thre}1,2\text{H}_{-2})]^+$ in 24c .	64
Abb. 2.62:	Die Formeln der Pentite Ribit, D-Arabit und Xylit und die Nummerierung der Atome.	65
Abb. 2.63:	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrig-alkalischen Reaktionslösung von 3 mit Ribit.	66
Abb. 2.64:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Xylt}2,3\text{H}_{-2})]^+$ in 26 .	67
Abb. 2.65:	Die Formeln der Hexite D-Sorbit, D-Mannit und Dulcit und die Nummerierung der Atome.	68
Abb. 2.66:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_{-4})]^{2+}$ in 28 .	70
Abb. 2.67:	Die Formeln der verwendeten Methylpyranoside.	72

Abb. 2.68:	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrig-alkalischen Reaktionslösung von 3 mit Methyl- β -D-xylopyranosid. _____	73
Abb. 2.69:	Die Formeln von D-(+)-Trehalose und D-(+)-Saccharose. _____	75
Abb. 2.70:	SCHAKAL-Darstellung des Komplexkations $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_4)]^{2+}$ in 30 . _____	76
Abb. 2.71:	DIAMOND-Darstellung des Komplexkations $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_4)]^{2+}$ in 30 . _____	77
Abb. 2.72:	Die Formeln von Anhydroerythrit, Methyl- β -D-ribofuranosid und Methyl- β -D-ribopyranosid. _____	78
Abb. 2.73:	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{phen})_2]^+$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid. _____	79
Abb. 2.74:	Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von 11c mit Anhydroerythrit und Natriumhydroxid nach verschiedenen Reaktionszeiten. _____	85
Abb. 2.75:	ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]^+$ in 37b . _____	86
Abb. 2.76:	Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 37b . _____	87
Abb. 2.77:	Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von 11c mit (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol und Natriumhydroxid. _____	88
Abb. 2.78:	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von 11c mit Xylit und Natriumhydroxid. _____	90
Abb. 3:	Reaktionsschema: Übergang von 1a zu 2a , 4 , <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ und zu 5 . _____	95
Abb. 6.1:	Die Kristallstruktur von 1c in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	168
Abb. 6.2:	Die Kristallstruktur von 2b in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[1 0 0]$. _____	169
Abb. 6.3:	Die Kristallstruktur von 5 in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. _____	170
Abb. 6.4:	Die Kristallstruktur von 9d in der Raumgruppe $P1$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	171
Abb. 6.5:	Die Kristallstruktur von 9b in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	171
Abb. 6.6:	Die Kristallstruktur von 10b in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. _____	172
Abb. 6.7:	Die Kristallstruktur von 11c in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. _____	173
Abb. 6.8:	Die Kristallstruktur von 13 in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	174
Abb. 6.9:	Die Kristallstruktur von 14 in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	175
Abb. 6.10:	Die Kristallstruktur von 15b in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	176
Abb. 6.11:	Die Kristallstruktur von 15c in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	177
Abb. 6.12:	Die Kristallstruktur von 15d in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	178
Abb. 6.13:	Die Kristallstruktur von 16b in der Raumgruppe $P2/n$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	179
Abb. 6.14:	Die Kristallstruktur von 16c in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	180
Abb. 6.15:	Die Kristallstruktur von 17c in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	181
Abb. 6.16:	Die Kristallstruktur von 24c in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	182
Abb. 6.17:	Die Kristallstruktur von 26 in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	183
Abb. 6.18:	Die Kristallstruktur von 28 in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. _____	184
Abb. 6.19:	Die Kristallstruktur von 30 in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	185
Abb. 6.20:	Die Kristallstruktur von 37b in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$. _____	186

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 2b .	10
Tabelle 2.2:	Veränderung der Speziesverteilung in einer gesättigten Lösung von 1b in D ₂ O mit der Zeit.	13
Tabelle 2.3:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 5 .	19
Tabelle 2.4:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 10b .	28
Tabelle 2.5:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 11c .	32
Tabelle 2.6:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 13 .	35
Tabelle 2.7:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 15a , 16a , 17a und 17b .	41
Tabelle 2.8:	Überblick über die neuen Kristallstrukturen aus 15a , 16a und 17a,b .	42
Tabelle 2.9:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 15b .	43
Tabelle 2.10:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 15c .	45
Tabelle 2.11:	Überblick über die Torsionswinkel und Faltungsparameter der Komplekationen [Rh(phen) ₂ L] ⁺ in den Kristallstrukturen 15b , 15c , 15d , 16b und 16c .	48
Tabelle 2.12:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 18 , 19a , 19b , 20a , 20b , 21 und 22 .	61
Tabelle 2.13:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 23a , 23b , 24a , 24b , 25a , 25b , 27a und 27b .	69
Tabelle 2.14:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 29a , 29b , 29c und 29d .	74
Tabelle 2.15:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 32 , 33 , 34a und 34b .	81
Tabelle 2.16:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 35a , 35b , 36a und 36b .	82
Tabelle 2.17:	Die Wasserstoffbrückenbindungen in 37b .	86
Tabelle 2.18:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 37a , 38 und 39 .	88
Tabelle 2.19:	Die chemischen Verschiebungen im ¹³ C-NMR-Spektrum von 40a und 40b .	90
Tabelle 5.1:	Überblick über die verschiedenen Reaktionsansätze mit 1a und 6a .	148
Tabelle 5.2:	Überblick über die verschiedenen Reaktionsansätze mit 11a .	157
Tabelle 6.1:	Kristallographische Daten von 1c , 2b und 5 .	161
Tabelle 6.2:	Kristallographische Daten von 9d , 9c und 10b .	162
Tabelle 6.3:	Kristallographische Daten von 11c , 13 und 14 .	163
Tabelle 6.4:	Kristallographische Daten von 15b , 15c und 15d .	164
Tabelle 6.5:	Kristallographische Daten von 16b , 16c und 17c .	165
Tabelle 6.6:	Kristallographische Daten von 24c , 26 und 28 .	166
Tabelle 6.7:	Kristallographische Daten von 30 und 37b .	167

Abkürzungen und Vereinbarungen

Allgemein:

AnEryt	Anhydroerythrit
Ara	Arabinose
Arab	Arabit
bipy	2,2'-Bipyridin
CD	Cyclodextrin
Chxd	1,2-Cyclohexandiol
Cptd	1,2-Cyclopentandiol
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dulc	Dulcit
en	1,2-Ethylendiamin
Eryt	Erythrit
Ethg	1,2-Ethandiol (Ethylenglykol)
Gal	Galactose
Glc	Glucose
Glyc	Glycerin
ICP-AES	inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
Man	Mannose
Mann	Mannit
Me	Methyl
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Rib	Ribose
Ribt	Ribit
Sorb	Sorbit
Thre	Threit
tren	Tris-(2-aminoethyl)-amin
Xyl	Xylose
Xylt	Xylit

Hinter die aus drei Buchstaben bestehende Abkürzung der Zucker wird alternativ ein kursiv gesetztes „p“ oder ein „f“ gestellt, um zwischen der Pyranose- und der Furanoseform zu unterscheiden, zum Beispiel Man_p oder Man_f.

Kernresonanzspektroskopie:

CIS	coordination induced shift
COSY ¹	correlated spectroscopy
d	Dublett
dd	Doppeldublett
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
FID	free induction decay (freier Induktionszerfall eines NMR-Signals)
HMBC ^{1,2}	heteronuclear multiple bond correlation
HMQC ^{1,2}	heteronuclear multiple quantum coherence
m	Multipllett
NMR	nuclear magnetic resonance (Magnetische Kernresonanz)
NOE-DIFF ²	nuclear Overhauser difference spectroscopy
NOESY ^{1,2}	nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
t	Tripllett

Röntgenstrukturanalyse:

SOF	site occupation factor
-----	------------------------

Werden in dieser Arbeit Kohlenstoffatome einer Verbindung oder Verbindungsklasse nummeriert, so gilt die gleiche Nummerierung für die an sie gebundenen Wasserstoffatome und Sauerstoffatome. Bei mehreren Wasserstoffatomen werden diese in folgender Stelle mit den Ziffern „1“ und „2“ unterschieden.

Zur Bezeichnung von Punktgruppen wird die Nomenklatur nach Schoenflies verwendet, bei Raumgruppen diejenige nach Hermann-Mauguin.

Bei an Rhodium koordinierten Hydroxoliganden wird zur Erhöhung der Übersichtlichkeit keine Rücksicht auf Säure-Base-Gleichgewichte genommen. So erfolgt die Formulierung der im alkalischen charakterisierten Komplexe wie zum Beispiel $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ analog im neutralen Milieu und nicht $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^{3+}$ oder $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})_2(\text{OH})]^{2+}$.

¹ H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

² S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and more basic NMR experiments*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

Nummerierte Verbindungen

Nachfolgend sind die in dieser Arbeit vorkommenden Eduktkomplexe und neuen Verbindungen nummeriert. Verschiedene Verbindungen, die das gleiche Komplex-Ion beinhalten, erhalten die gleiche arabische Ziffer aber unterschiedliche Buchstaben. Komplexe, die in Lösung charakterisiert wurden, sind ionisch formuliert. Diastereomere in Lösung, deren angegebene Formel gleich ist, sind mit unterschiedlichen Buchstaben aufgeführt. Sie sind in der Regel mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das zuerst genannte Isomer gehört immer zu dem einen von zwei Signalsätzen, der die höhere Intensität besitzt. Wird ein Komplex als Ion in Lösung und als Bestandteil einer Verbindung beschrieben, so erhält die Lösungsspezies den Buchstaben „a“, eventuell vorhandene Isomere „b“ usw.; Verbindungen erhalten Buchstaben, die im Alphabet darauf folgen.

- 1a** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$
- 1b** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 1c** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 2a** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]^+$
- 2b** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 3** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$
- 4** $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{XY}]^+$
- 5** $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- 6a** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^+$
- 6b** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 7** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{OH})]^+$
- 8** $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{OH})_2]^+$
- 9a** $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$
- 9b** $(\text{phenH})[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]$
- 9c** $\text{K}[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 9d** $(\text{phenH})(\text{H})[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 10a** $[\text{Rh}(\text{phen})(\text{OH})_4]^-$
- 10b** $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{phen})(\text{OH})_4]\text{Cl} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 11a** $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$
- 11b** $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- 11c** $\{[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}\}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 12** $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{OH})_2]^+$
- 13** $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 14** $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})\text{I}_{0.6}\text{X}_{0.4}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X = OH oder Cl)

- 15a** $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]^+$
15b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
15c $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]\text{AsF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
15d $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]\text{Cl} \cdot 6.22 \text{H}_2\text{O}$
16a $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_{-2})]^+$
16b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
16c $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_{-2})]\text{I} \cdot x \text{H}_2\text{O} (x \approx 7)$
17a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_{-2})]^+$
17c $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
18 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{EthgH}_{-2})]^+$
19a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_{-2})]^+$
20a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_31,2\text{H}_{-2})]^+$
21 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2\text{H}_{-2})]^+$
22 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_4\text{H}_{-2})]^+$
23a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ErytH}_{-2})]^+$
24a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Thre}1,2\text{H}_{-2})]^+$
24c $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{rac-Thre}1,2\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 7.25 \text{H}_2\text{O}$
25a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{RibtH}_{-2})]^+$
26 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Xylt}2,3\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$
27a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Mann}1,2\text{H}_{-2})]^+$
28 $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_{-4})]\text{I}_2 \cdot 10.76 \text{H}_2\text{O}$
29a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p2,3\text{H}_{-2})]^+$
29c,d $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p3,4\text{H}_{-2})]^+$
30 $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_{-4})](\text{PF}_6)_2 \cdot 13.1 \text{H}_2\text{O}$
31a,b $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}H_{-2})]^+$
32 $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{AnErytH}_{-2})]^+$
33 $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{CptdH}_{-2})]^+$
34a,b $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{ChxdH}_{-2})]^+$
35a,b $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{ErytH}_{-2})]^+$
36a,b $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{RibtH}_{-2})]^+$
37a $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})]^+$
37b $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
38 $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{CptdH}_{-2})]^+$
39 $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{ChxdH}_{-2})]^+$
40a,b $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}H_{-2})]^+$

1 Einleitung

In der Vergangenheit wurden homoleptische und heteroleptische Polyolatokomplexe verschiedener dreiwertiger Metalle hergestellt und untersucht.

In einer größeren Anzahl homoleptischer Komplexe der allgemeinen Formeln $A_4[M_2(D\text{-ManfH}_{-5})_2]$ und $A_4[M_2(rac\text{-ManfH}_{-5})_2]$ (A_4 : vier Alkalimetallionen oder zwei Erdalkalimetallionen) liegt Mannose als fünffach deprotonierte Mannofuranose vor – obwohl in einer wässrigen Lösung von Mannose praktisch ausschließlich die beiden Mannopyranosen vorhanden sind.^[1, 2] Im Einzelnen konnten Komplexe dieses Typs mit Vanadium(III),^[3] Chrom(III),^[3] Mangan(III),^[4] Eisen(III),^[3, 5] Aluminium(III)^[3, 6, 7] und Gallium(III)^[3] durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Ein ähnlich aufgebauter Komplex liegt in $Li_5[Co_2(XyltH_{-5})_2]Cl$ vor.^[8]

Die höheren Homologen der genannten Metallionen sind in dieser Hinsicht noch wenig untersucht worden. Es bieten sich zum Beispiel in der 4d-Reihe Molybdän(III), Ruthenium(III) und Rhodium(III) an.

Polyolatokomplexe von Rhodium(III) sind bisher nicht untersucht worden, obwohl dies sehr lohnend sein sollte: Es ist eine wässrige Kationenchemie von Rhodium(III) bekannt^[9] und im oktaedrischen Ligandenfeld liegt die Elektronenkonfiguration $[Kr]4d^6$ auch bei schwachen Liganden in low-spin- t_{2g}^6 -Konfiguration vor. Damit ist Rhodium(III) diamagnetisch und deshalb der NMR-Spektroskopie nicht hinderlich. Im Gegensatz zum Homologen Cobalt ist die dreiwertige Stufe in Wasser stabil. Cobalt(III) oxidiert Wasser zu elementarem Sauerstoff und kann daher nur in geeigneten Komplexen gehalten werden. Aufgrund der reduzierenden Wirkung von Mannose ist es deshalb auch nicht geglückt, einen homoleptischen, zweikernigen Cobalt(III)-Mannose-Komplex herzustellen.^[10]

Frühere Arbeiten^[7] konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zeigen, dass die homoleptischen, zweikernigen Aluminium(III)-Mannose-Komplexe schon in wässrig-alkalischer Lösung als Hauptspezies vorliegen und nicht erst bei der Kristallisation gebildet werden. Ähnliche Untersuchungen mit Rhodium(III) wären nach dem oben Gesagten somit möglich.

In wässriger Lösung liegen Rhodium(III)-Salze als Hexaquakomplexe vor. Es sind zwei pK_S -Werte bekannt ($pK_{S1} = 3.6$ und $pK_{S2} = 4.7$).^[11] Umsetzungen von $RhCl_3 \cdot x H_2O$ mit verschiedenen Polyolen in wässrig-alkalischer Lösung zeigen jedoch, dass dieser Weg nicht zum Erfolg führt.^[10] Es fällt ein gelber Niederschlag von $Rh_2O_3 \cdot x H_2O$,^[12] der sich auch bei großem Überschuss eines Polyoles nicht verhindern bzw. wieder auflösen lässt.

In dieser Arbeit werden daher heteroleptische Rhodium(III)-Komplexe beschrieben. Als fest gebundene, mehrzählige Hilfsliganden wurden 1,10-Phenanthrolin (phen), 2,2'-Bipyridin (bipy) und Tris-(2-aminoethyl)-amin (tren) eingesetzt. Die übrigen Koordinationsstellen der Eduktkomplexe sind mit Chloroliganden besetzt.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Ausgangskomplexe und deren alkalische Hydrolyse mit Hilfe der NMR-Spektroskopie beschrieben. Diese Untersuchungen waren notwendig, da die eigentlichen Reaktionspartner für die Polyole die hydrolysierten Rhodium(III)-Komplexe sind. In ihnen sind weiterhin die mehrzähligen Stickstoffliganden vorhanden, die Chloroliganden sind aber gegen Hydroxoliganden ersetzt. In Reaktionslösungen, die Polyolatokomplexe enthalten, ist es unerlässlich, die im Gleichgewicht vorliegenden Chloro- oder Hydroxokomplexe identifizieren zu können.

Soweit bei diesen Untersuchungen Verbindungen kristallin erhalten werden konnten, wird über deren Kristallstrukturen ebenfalls berichtet.

Es schließt sich die Behandlung heteroleptischer Rhodium(III)-Polyolatokomplexe an. Dabei wurde einerseits versucht, die Auswahl der Polyole so zu treffen, dass allgemeine Prinzipien herausgearbeitet werden, die der Koordination von Rhodium(III) an Polyolen zugrunde liegen. Andererseits wurde versucht, durch ein geeignetes System die Koordination von reduzierenden Zuckern zu ermöglichen. Bedingt durch die Elektronenkonfiguration t_{2g}^6 und die hohe energetische Aufspaltung des Oktaederfeldes sind bei Substitutionsreaktionen hohe Aktivierungsbarrieren zu überwinden. Die Stabilität reduzierender Zucker in wässrig-alkalischen Lösungen ist nicht hoch. Eine Erhöhung der Temperatur zur Überwindung der Aktivierungsenergie beschleunigt auch die Abbaureaktionen und führt in kürzester Zeit zur Zersetzung der Zucker.^[13] Im Einzelnen wurde die Hydrolyse der Chlorokomplexe von der Bildung der Polyolatokomplexe entkoppelt, um das alkalische Milieu bei hoher Temperatur zu vermeiden. In einem zweiten Schritt wurde versucht, die Inertheit durch einen vorübergehenden Wechsel der Oxidationsstufe zu Rhodium(I) zu umgehen, was teilweise erfolgreich war.

Diese letzten Ergebnisse lassen hoffen, dass es in Zukunft möglich sein wird, reduzierende Zucker an Rhodium(III) zu binden und auch gezielt zu modifizieren. Die Polyfunktionalität der Zucker ist ein Problem der organischen Synthesechemie. Es wäre wünschenswert, dass Zucker oder andere Polyole gezielt in einem inerten Rhodium(III)-Komplex gebunden werden könnten, anschließend modifiziert und dann wieder freigesetzt würden. Katalytische Prozesse mit einem Wechsel der Oxidationsstufe könnten ebenfalls möglich werden.

2 Ergebnisse

2.1 Heteroleptische Komplexe von Rhodium(III) ohne Polyolatoliganden

2.1.1 *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 3 H₂O (**1b**)

cis-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 3 H₂O (**1b**) wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[14]



Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich mit den bekannten Elektronenspektren^[15, 16] und durch Elementaranalyse. Die Synthese ist nicht enantioselektiv. **1b** fällt daher als Racemat an (Δ - und Λ -Isomeres^[17]).

Die wässrige Lösung der Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Während die Spektren von Phenanthrolin sechs Signale im ¹³C- und vier Signale im ¹H-NMR-Spektrum zeigen (Punktgruppe C_{2v}), sind in den Spektren von [Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**) doppelt so viele Signale erkennbar (Punktgruppe C_2). Dies ist ein Beweis für die *cis*-Anordnung der Chloratome^[14]. Bei einer *trans*-Stellung würde nur die Hälfte der Signale beobachtet werden (höher symmetrische Punktgruppe).

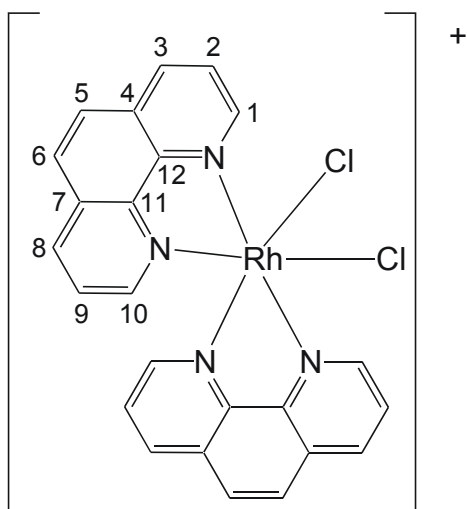


Abb. 2.1: Das Komplexkation **1a** und die Nummerierung der Atome.

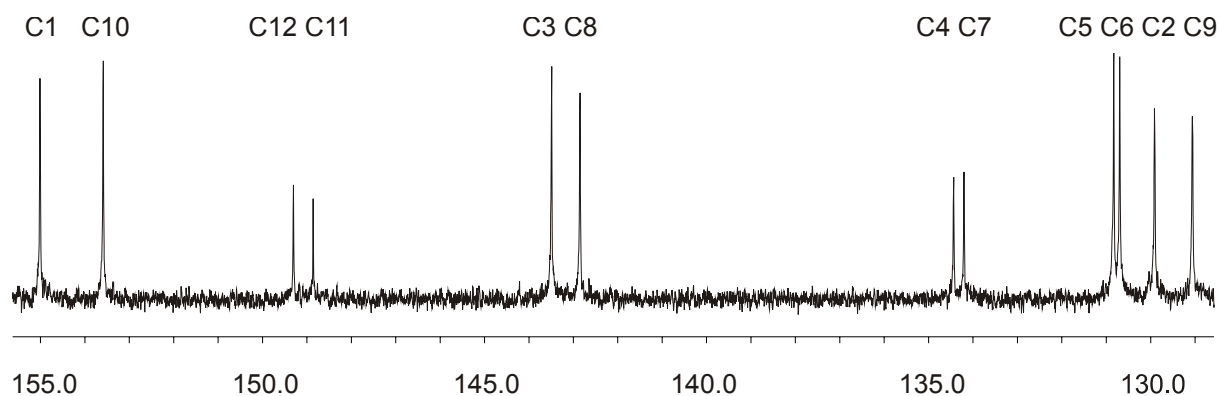


Abb. 2.2: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) von **1a** in D_2O und die Zuordnung der Signale.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind sechs Signalgruppen zu je zwei Signalen sichtbar (Abb. 2.2). Die beiden Signale einer Signalgruppe gehören zu den Atomen, die aufgrund des Symmetrieabbaus im Vergleich zu Phenanthrolin nicht homotop, sondern diastereotop sind.

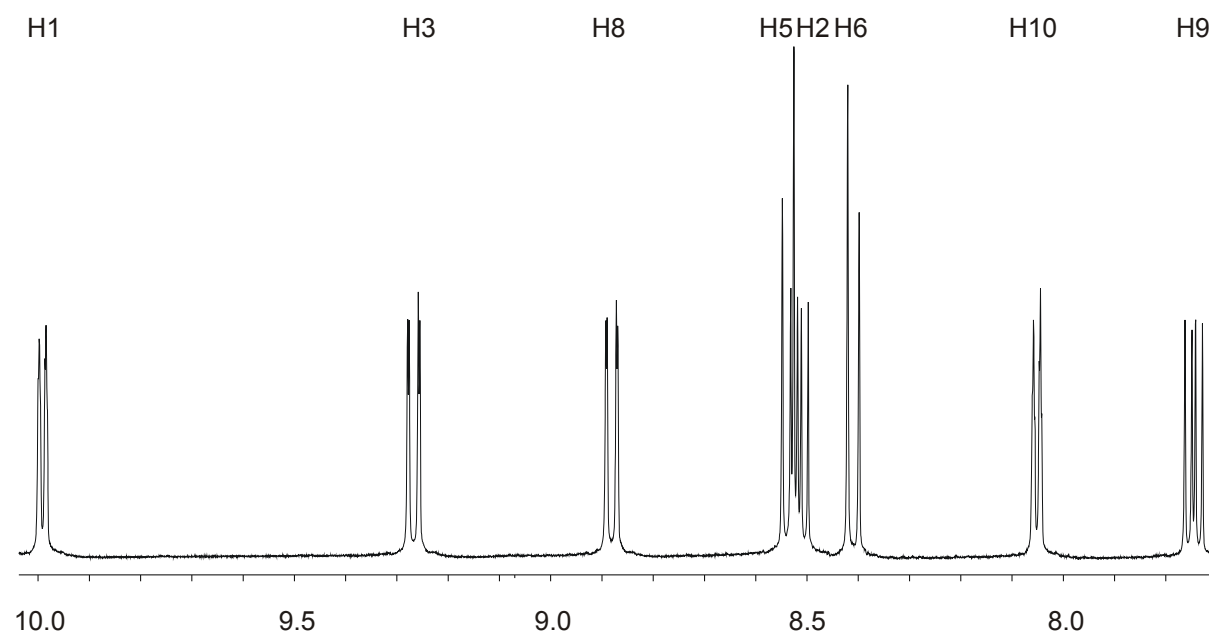


Abb. 2.3: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **1a** in d_6 -DMSO und die Zuordnung der Signale.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind nicht – in Analogie zum ^{13}C -NMR-Spektrum – vier Signalgruppen zu je zwei Signalen sichtbar (Abb. 2.3). Die Verschiebungsdifferenz zwischen den ähnlichen Protonen ist größer im Vergleich zur gesamten Ausdehnung des Signalbereiches als im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Die relative Zuordnung der Signale innerhalb der beiden identischen Phenanthrolin-Liganden ergibt sich mit Hilfe von COSY-, HMQC- und HMBC-NMR-Spektren. Die absolute Zuordnung der Signale zu den beiden ähnlichen Seiten der Phenanthrolin-Liganden gelingt mit der Annahme, dass H10 im Vergleich zu H1 eine Verschiebung ins hohe Feld erfahren müsse.

Als Ursache wird der Anisotropieeffekt des aromatischen Systems des jeweils anderen Phenanthrolin-Liganden angenommen.^[14, 18] Im Gegensatz zu **1a** ist die Bindung C10-H10 direkt in Richtung des jeweils anderen Phenanthrolin-Liganden gerichtet und ragt senkrecht zum σ -Gerüst in den Bereich der aromatischen Abschirmung. Durch die komplette Zuordnung aller Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Polyolatoverbindung **15a** (vgl. Kapitel 2.2.1.3) mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnte diese Annahme bestätigt werden.

2.1.2 *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 6 H₂O (**1c**)

Bei der Synthese fällt **1b** in Form sehr feiner, gelber Nadeln an, die sich der Röntgenstrukturanalyse entziehen, da die Streuung der Kristalle zu schwach ist. Es werden jeweils zwei bis drei Fraktionen von **1b** gewonnen, indem die Kristalle von der Mutterlauge durch Filtration im Vakuum abgetrennt werden und die Mutterlauge eingeeengt wird. Aus einer schon stark eingeeengten Mutterlauge, die nicht mehr hellgelb, sondern orangegelb gefärbt ist, können reproduzierbar Kristalle erhalten werden, die dunkler gefärbt sind als die Kristalle von **1b** und eine mehr quaderförmige Gestalt besitzen. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt ein wasserreicheres Hydrat: [Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 6 H₂O (**1c**).

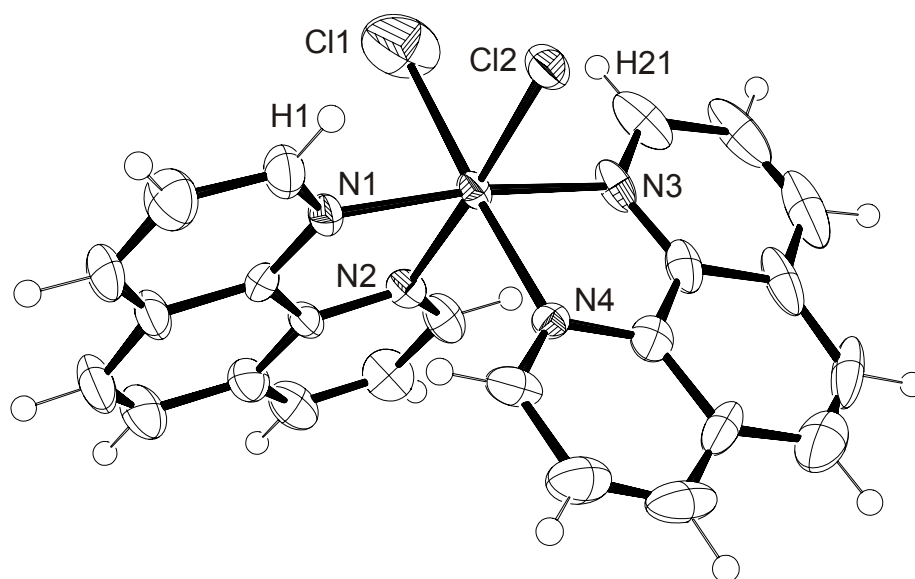
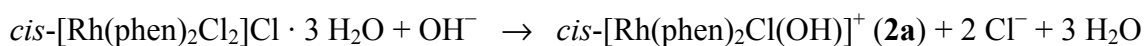


Abb. 2.4: ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (Λ -Isomeres) in **1c**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.035(5), N2 2.040(4), N3 2.037(5), N4 2.031(4), Cl1 2.291(2), Cl2 2.3290(14). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.43(19), N1-Rh-N3 173.22(19), N1-Rh-N4 93.93(18), N2-Rh-N3 93.75(19), N2-Rh-N4 91.70(16), N3-Rh-N4 81.39(19), N1-Rh-Cl1 88.62(14), N1-Rh-Cl2 94.72(14), N2-Rh-Cl1 90.12(13), N2-Rh-Cl2 176.09(14), N3-Rh-Cl1 96.19(16), N3-Rh-Cl2 90.14(14), N4-Rh-Cl1 177.07(14), N4-Rh-Cl2 89.24(12), Cl1-Rh-Cl2 89.10(7).

1c kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Das Rhodiumatom ist verzerrt-oktaedrisch koordiniert, wie es aus einer vergleichbaren Struktur bekannt ist.^[19] Die Abstände und Winkel zeigen keine Besonderheiten (Abb. 2.4). Die C_2 -Symmetrie des Komplexkations ist kristallographisch nicht vorhanden. Die Wasserstoffatome von Wassermolekülen wurden bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt.

2.1.3 Hydrolyse von cis -[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**)

Die Beobachtung des Verhaltens einer wässrigen Lösung von **1b** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zeigt, dass langsam eine Spezies entsteht, die doppelt so viele Signale besitzt wie cis -[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**), (vgl. Kapitel 2.1.5). Für das Molekül folgt die Punktsymmetrie C_1 . Es kann sich nur um das Produkt der einfachen Hydrolyse handeln: cis -[Rh(phen)₂Cl(OH)]⁺ (**2a**). Die Umsetzung von **1b** in konzentrierter Lösung mit einem Äquivalent Natriumhydroxid führt zu NMR-Spektren mit den entsprechenden Signalen.



Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ist es gelungen, die Atome der Verbindung **2a** den Signalen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zuzuordnen. Es lässt sich allerdings nicht entscheiden, welcher Signalsatz (nummeriert mit -1 bzw. -2) zu welchem Phenanthrolin gehört, da eine Verknüpfung zu dem Hydroxo- oder dem Chloroliganden nicht möglich ist. Neben den Signalen von **2a** ist auch ein Signalsatz mit der Hälfte der Signale sichtbar, der deshalb zu einer Spezies mit der Punktsymmetrie C_2 gehören muss.

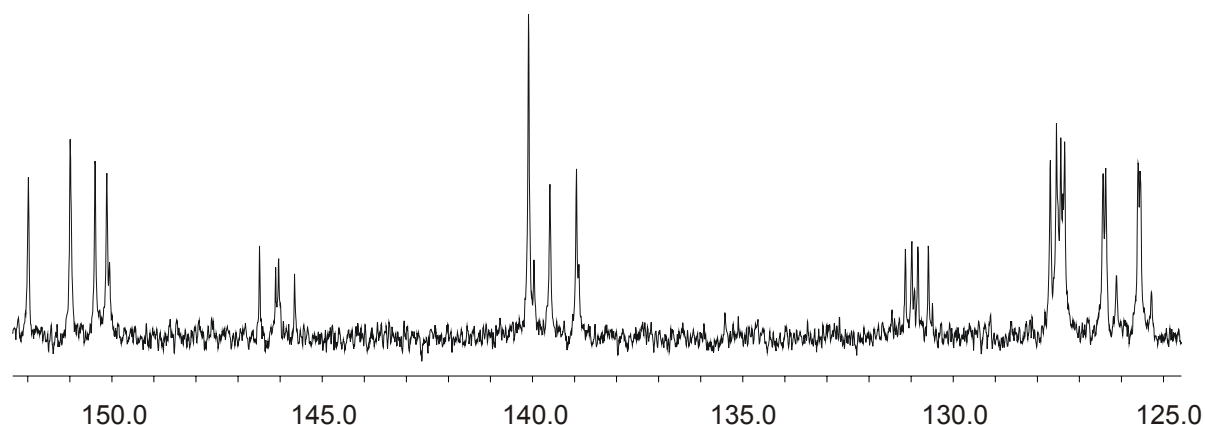
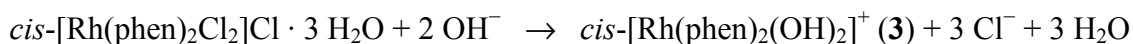


Abb. 2.5: Das ¹³C-NMR-Spektrum (68 MHz) von **2a** in D₂O. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte 15 h nach dem Auflösen von **1b** in D₂O. Bei einigen Signalgruppen sind auch kleine Signale von **3** erkennbar.

In Abbildung 2.5 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** gezeigt. Die von **1a** bekannten Signalgruppen bestehen hier aus vier Signalen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Zuordnung der Signale in der Abbildung verzichtet, ebenso auf die Abbildung des ^1H -NMR-Spektrums von **2a** (vgl. Kapitel 5.6.2).

Die Umsetzung von **1b** mit zwei Äquivalenten Natriumhydroxid führt ausschließlich zum Produkt der vollständigen Hydrolyse, $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ (**3**, Punktgruppe C_2), wie die NMR-Spektren zeigen.



Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnten alle Atome den Signalen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zugeordnet werden. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen ergibt sich, dass bei der partiellen Hydrolyse von **1a** neben **2a** auch **3** im Gleichgewicht vorliegt und nicht das Edukt **1a**. Dagegen spricht auch die geringe Löslichkeit von **1b** in Wasser. Die relative Lage der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2.7) ist bei **1a** und **3** gleich (bei gleichem Lösemittel), während im ^{13}C -NMR-Spektrum die Reihenfolge der Signale in zwei Signalpaaren vertauscht ist: C5,6 und C1,10 (Abb. 2.6).

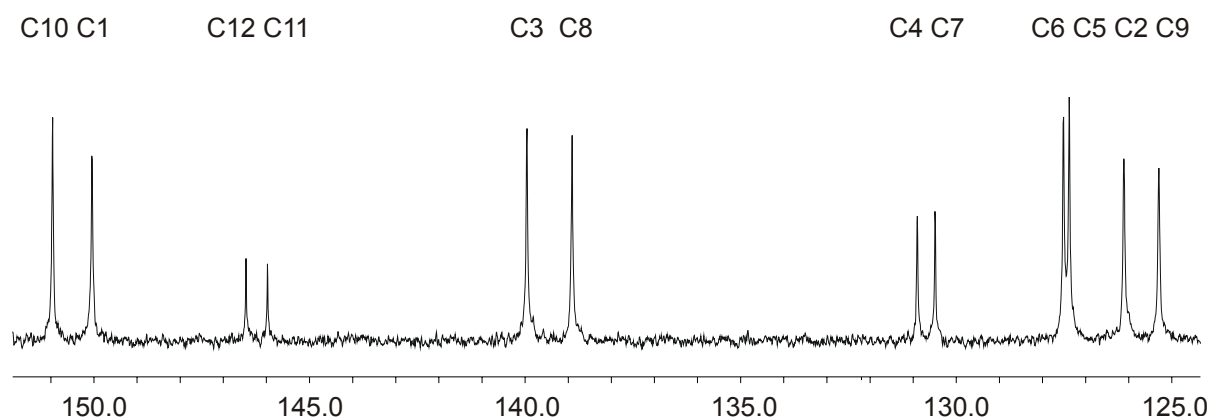


Abb. 2.6: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz) von **3** in D_2O und die Zuordnung der Signale.

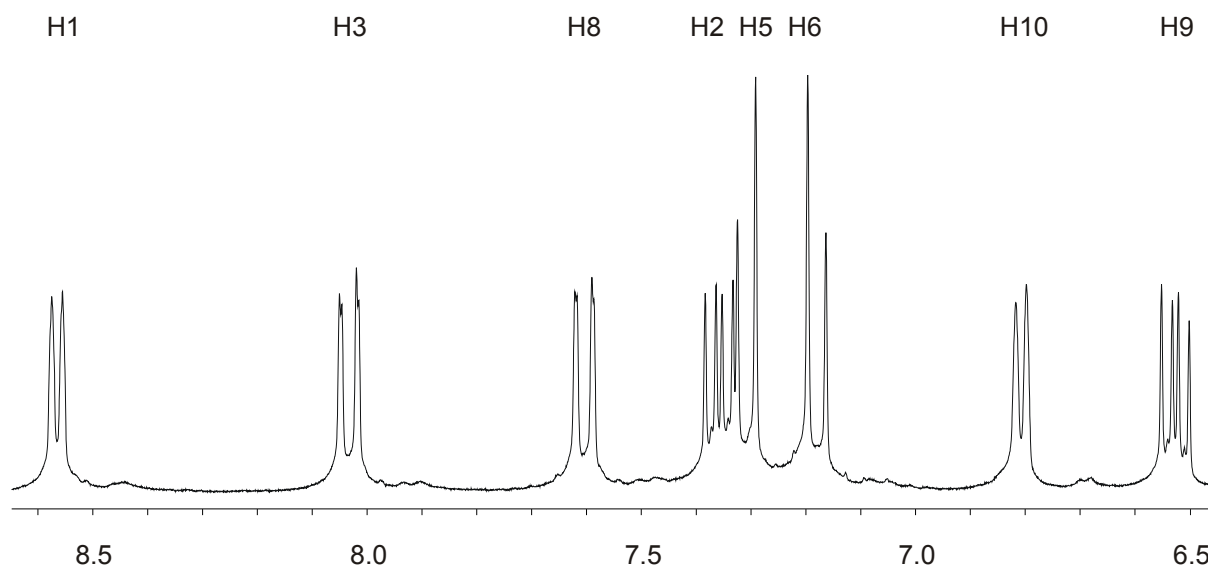


Abb. 2.7: Das ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz) von **3** in D_2O und die Zuordnung der Signale.

Werden von der partiell hydrolysierten Probe nach einigen Tagen erneut NMR-Spektren aufgenommen, so ist erkennbar, dass die Hydrolyse langsam voranschreitet. Der Anteil von **3** ist dann größer (Abb. 2.8).

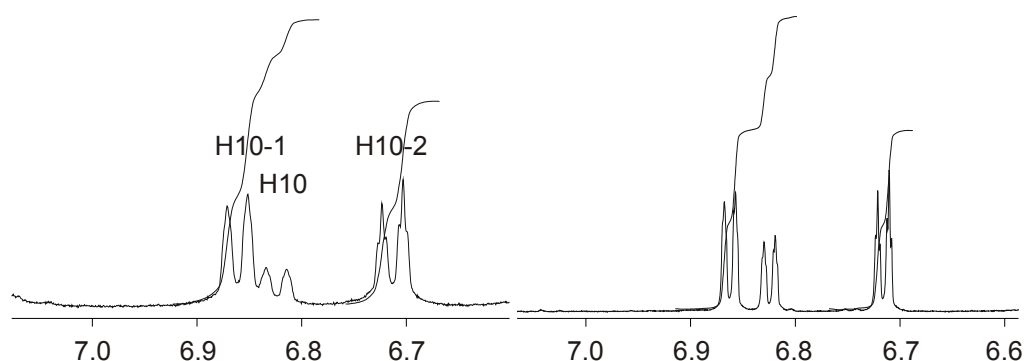


Abb. 2.8: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **2a** in D_2O zu verschiedenen Zeiten: 15 h (linke Seite, 400 MHz) und 11 d (rechte Seite, 500 MHz) nach dem Auflösen von **1b** in D_2O . Die Integrale an H10 ergeben folgende Anteile für die vollständig hydrolysierte Spezies **3**: 17 % nach 15 h, 24 % nach 11 d.

2.1.4 *cis*- $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**2b**)

Es ist bisher nicht gelungen, die teilhydrolysierte Spezies **2a** mit den üblichen Methoden (vgl. Kapitel 5.1) aus einer Reaktionslösung zu kristallisieren. Aus einer Reaktionslösung, die neben **2a** auch Erythrit enthält, kristallisiert dagegen *cis*- $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**2b**) aus (Abb. 2.9).

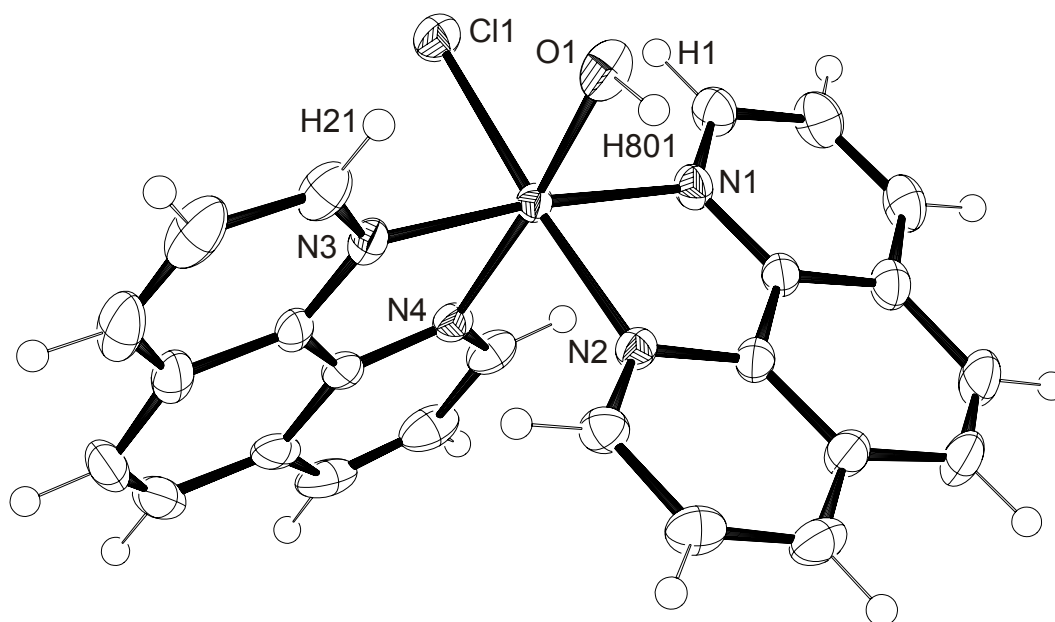


Abb. 2.9: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]^+$ (Λ -Isomeres) in **2b**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Benennung der Atome weicht von der der Lösungsspezies **2a** ab, da in Lösung die beiden Phenanthrolin-Liganden nicht absolut der Molekülstruktur zugeordnet werden können. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.036(2), N2 2.028(2), N3 2.027(2), N4 2.052(2), Cl1 2.3306(7), O1 2.0678(18). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.80(8), N1-Rh-N3 173.53(9), N1-Rh-N4 94.56(9), N2-Rh-N3 93.53(8), N2-Rh-N4 92.17(8), N3-Rh-N4 81.09(9), N1-Rh-Cl1 94.15(6), N2-Rh-Cl1 175.73(6), N3-Rh-Cl1 90.61(6), N4-Rh-Cl1 89.51(6), N1-Rh-O1 90.62(8), N2-Rh-O1 89.66(8), N3-Rh-O1 93.83(8), N4-Rh-O1 174.70(8), Cl1-Rh-O1 89.01(6).

2b kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formel-einheit. Das Rhodiumatom ist verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die Abstände und Winkel zeigen keine Besonderheiten. Sowohl die Geometrie des Komplexkations als auch die Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur sind sehr ähnlich zu **1c**. Sogar die Chloridionen liegen vergleichbar und die Lage der meisten Sauerstoffatome von Wassermolekülen ist ebenfalls ähnlich (vgl. die Abb. 6.1 und Abb. 6.2). Die beiden Verbindungen kristallisieren also isotyp mit der Einschränkung, dass in **1c** die Wasserstoffatome der Wassermoleküle nicht gefunden werden können.

In **2b** lässt sich ein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufstellen, bei dem jedem Donoratom ein Akzeptoratom zur Verfügung steht. Es ergeben sich innerhalb der asymmetrischen Einheit drei Ringe, die auch das Chloridion enthalten (Abb. 2.10).

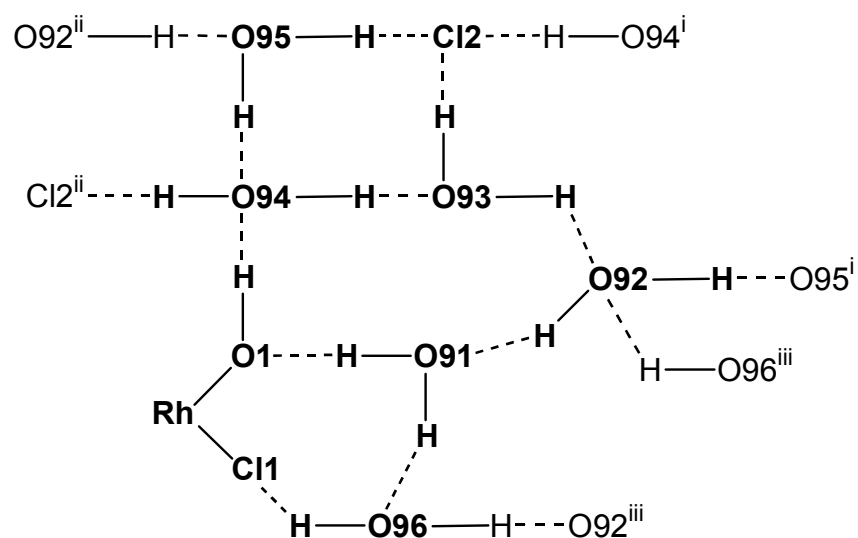


Abb. 2.10: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **2b**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Jedes Sauerstoffatom ist mindestens einmal mit kompletter Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, 0.5 - y, z + 0.5$; ⁱⁱ $x, 0.5 - y, z - 0.5$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$.

Tabelle 2.1: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **2b**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H801	O94	2.947(3)	0.84	2.12	170.1
O91	H911	O1	2.607(4)	0.835(5)	1.775(8)	173(6)
O91	H912	O96	2.780(4)	0.834(5)	2.05(3)	147(6)
O92	H921	O95 ⁱ	2.754(3)	0.830(5)	1.929(9)	173(5)
O92	H922	O91	2.727(4)	0.828(5)	1.907(11)	170(5)
O93	H931	O92	2.804(3)	0.829(5)	1.991(11)	167(4)
O93	H932	Cl2	3.143(2)	0.829(5)	2.329(12)	167(5)
O94	H941	Cl2 ⁱⁱ	3.141(2)	0.828(5)	2.328(11)	167(4)
O94	H942	O93	2.803(4)	0.830(5)	1.983(11)	170(5)
O95	H951	Cl2	3.155(2)	0.830(5)	2.344(15)	166(5)
O95	H952	O94	2.836(4)	0.830(5)	2.008(9)	174(5)
O96	H961	Cl1	3.224(3)	0.834(5)	2.395(8)	173(5)
O96	H962	O92 ⁱⁱⁱ	2.812(4)	0.833(5)	1.990(10)	169(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, 0.5 - y, z + 0.5$; ⁱⁱ $x, 0.5 - y, z - 0.5$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$.

2.1.5 *trans*-[Rh(phen)₂XY]⁺ (**4**)

Eine gesättigte wässrige Lösung von **1b** in D₂O wurde hergestellt und sofort nach der Herstellung ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Im Spektrum sind die Signale von **1a** erkennbar. Die Probe wurde dann täglich vermessen. Nach einem Tag werden die Signale von **2a** erkennbar (vgl. Kapitel 2.1.3) und ein weiterer, kleiner Signalsatz. Direkt zu erkennen sind von letzterem lediglich zwei Signale im tieferen Feld (vgl. Abb. 2.12). Mit Hilfe des COSY-Spektrums und der Integrale lassen sich zwei weitere Signale ausfindig machen. Signale mit einer starken Verschiebung ins hohe Feld – wie sie durch den schon beschriebenen Anisotropieeffekt (vgl. Kapitel 2.1.1) erzeugt werden – treten bei diesem Signalsatz nicht auf. Die Anzahl der Signale (höhere Molekülsymmetrie) und deren Lage lassen nur den Schluss zu, dass es sich um eine Spezies mit der Formel *trans*-[Rh(phen)₂XY]⁺ (**4**) handeln muss (mit X und Y = Cl, OH; X = Y oder X ≠ Y).

Im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich mittels HMQC- und HMBC-NMR-Spektren ebenfalls drei der sechs zu erwartenden Signale auffinden und den Atomen zuordnen.

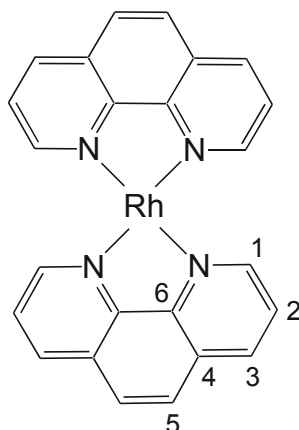


Abb. 2.11: Nummerierung der Atome in **4**. Die beiden Liganden X und Y sind nicht dargestellt.

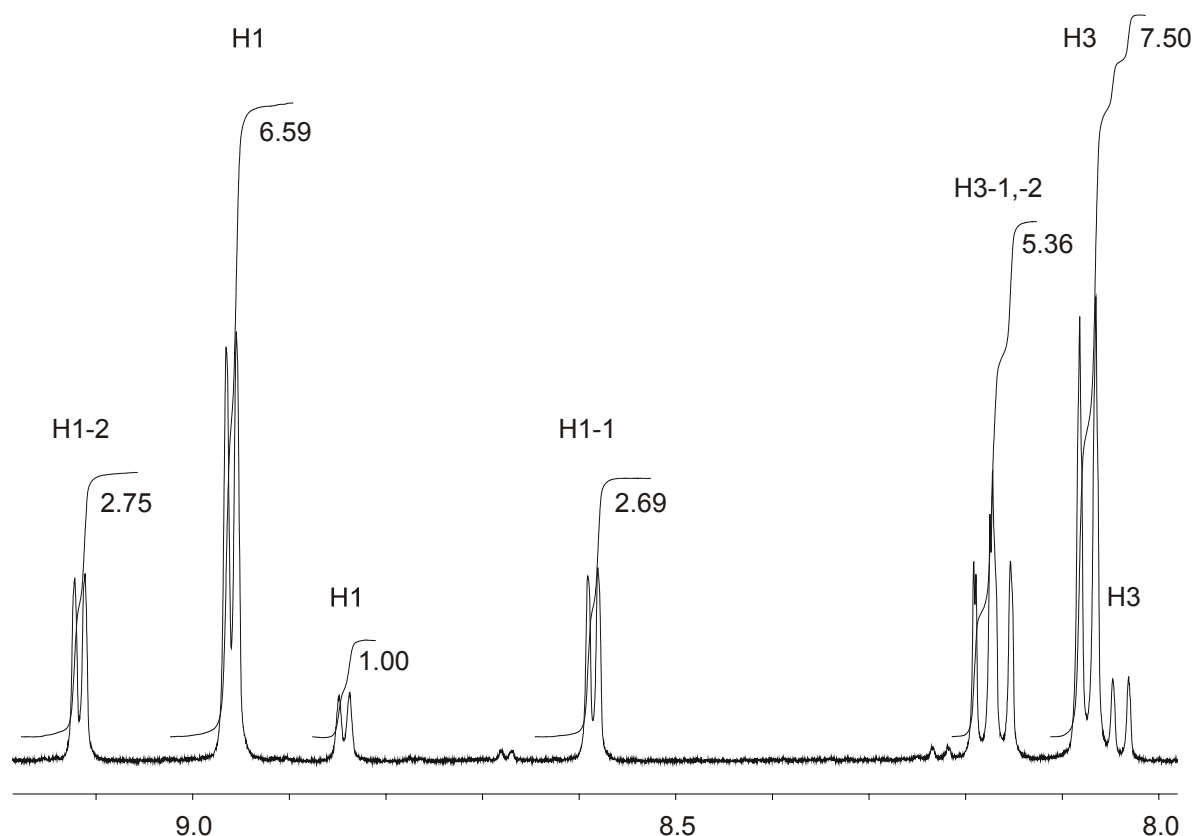


Abb. 2.12: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) einer 11 Tage alten, gesättigten Lösung von **1b** in D_2O . Neben den Signalen von **1a** (H1, H3) und **2a** (H1-1, H1-2, H3-1, H3-2) sind zwei weitere kleine Dubletts von **4** erkennbar. Im Rauschen sind zwei weitere Dubletts zu sehen, die zu **3** gehören.

Mit dem Alter der Reaktionslösung werden die Signale von **1a** kontinuierlich kleiner, die von **2a** entsprechend größer. Das Signal von **4** im tiefen Feld tritt nach einem Tag auf, wird bis zum dritten Tag etwa doppelt so groß und bleibt dann praktisch unverändert. Im NMR-Röhrchen und im Rest der angesetzten Lösung, der nicht der NMR-Spektroskopie unterzogen wurde, können nach dem 16. Tag Kristalle von *trans*- $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) gefunden werden (vgl. Kapitel 2.1.6).

Im weiteren Verlauf wird im ^1H -NMR-Spektrum ein neuer Signalsatz erkennbar, der langsam an Intensität zunimmt. Im gleichen Maße werden die Intensitäten der Signale von **1a** und insbesondere von **2a** kleiner. Aufgrund der Symmetrie und der Lage der Signale, kann es sich nur um die Signale von **3** handeln. Die Intensität der Signale von **4** bleibt dabei im Wesentlichen unverändert. Eine Auswahl der Prozentanteile der Lösungsspezies **1a**, **2a**, **3** und **4** zu verschiedenen Zeiten ist in Tabelle 2.2 gegeben. Alle Messwerte sind in Abbildung 2.13 graphisch dargestellt. Die Intensitäten von **3** wurden erst ab dem elften Tag berücksichtigt, da sie vorher vernachlässigbar klein sind. Mit der Methode der Anfangssteigung wurde die Abnahme der Konzentration von **1a** untersucht. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für eine Reaktion erster Ordnung. Ähnlich gute Werte ergeben sich bei Annahme einer Kinetik

nullter Ordnung, was aber nicht sinnvoll ist. Quantitative Aussagen über das Gleichgewicht zwischen Festkörper (**5**) und Lösung (**4**) können nicht getroffen werden.

Tabelle 2.2: Veränderung der Speziesverteilung in einer gesättigten Lösung von **1b** in D₂O mit der Zeit (ausgewählte Werte). Angegeben sind die Prozentwerte für **1a**, **2a**, **3** und **4** wie sie sich aus den Integralen im ¹H-NMR-Spektrum ergeben. Zur Integration wurden die Signale von H1 der jeweiligen Spezies verwendet (vgl. Abb. 2.12).

<i>t/d</i>	1a	2a	3	4
0.1	100.0	0.0	–	0.0
1.1	80.9	14.8	–	4.3
2.1	64.1	29.4	–	6.5
3.2	47.1	43.7	–	9.2
4.3	42.4	50.3	–	7.4
6.4	38.2	53.9	–	7.9
8.2	33.9	58.4	–	7.7
10.1	28.3	63.0	–	8.8
12.1	23.9	67.1	0.7	8.3
14.2	20.6	69.2	1.4	8.9
16.2	17.0	74.1	1.2	7.8
18.1	14.5	76.2	1.4	7.9
21.1	13.2	76.3	1.7	8.8
23.2	11.4	78.0	1.7	9.0
25.2	10.1	79.5	2.1	8.3
27.1	9.5	79.0	2.2	9.3
30.1	7.4	82.2	1.9	8.6
33.3	6.5	81.4	2.7	9.4
35.4	6.7	81.4	2.8	9.1
39.4	5.4	83.5	2.7	8.4
41.5	5.4	84.0	3.0	7.7
49.0	4.5	83.2	3.2	9.2
56.4	4.1	83.2	3.8	9.0
64.0	3.8	81.2	5.2	9.8
70.9	4.2	78.6	7.6	9.6
79.2	3.3	78.3	9.5	8.9
84.6	3.3	75.4	11.8	9.5
92.1	3.4	74.3	12.8	9.5
98.9	3.3	74.2	14.5	8.0

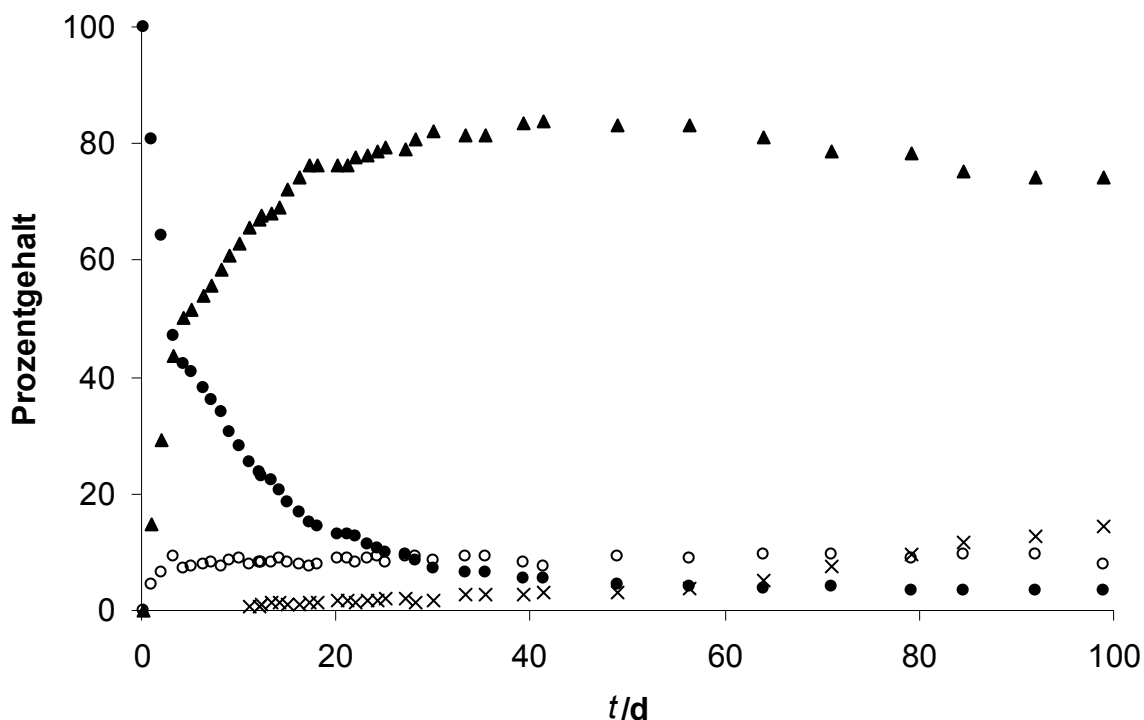


Abb. 2.13: Veränderung der Speziesverteilung in einer gesättigten Lösung von **1b** in D₂O mit der Zeit. **1a**: ausgefüllte Kreise; **2a**: Dreiecke; **3**: Kreuze; **4**: unausgefüllte Kreise.

2.1.6 *trans*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 5 H₂O (**5**)

Aus einer gesättigten wässrigen Lösung von **1b** in D₂O kristallisiert nach 16 Tagen bei Raumtemperatur *trans*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 5 H₂O (**5**) aus.

5 kristallisiert in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei symmetrisch unabhängige Komplexkationen. Die Rhodiumatome liegen auf den Inversionszentren, so dass die asymmetrische Einheit zwei halbe Komplexkationen enthält. In der Kristallstruktur sind die beiden verschiedenen Komplexkationen leicht gegeneinander verdreht (vgl. Abb. 6.3). Jedes der beiden Komplexkationen zeigt eine leicht verzerrte, oktaedrische Koordination am Rhodiumatom. Die Bindungsabstände zum Rhodiumatom sind in beiden Komplexen sehr ähnlich und zeigen auch im Vergleich zu den *cis*-Komplexen **1c** und **2b** keine Besonderheiten. In Abbildung 2.14 ist eines der beiden Komplexkationen dargestellt.

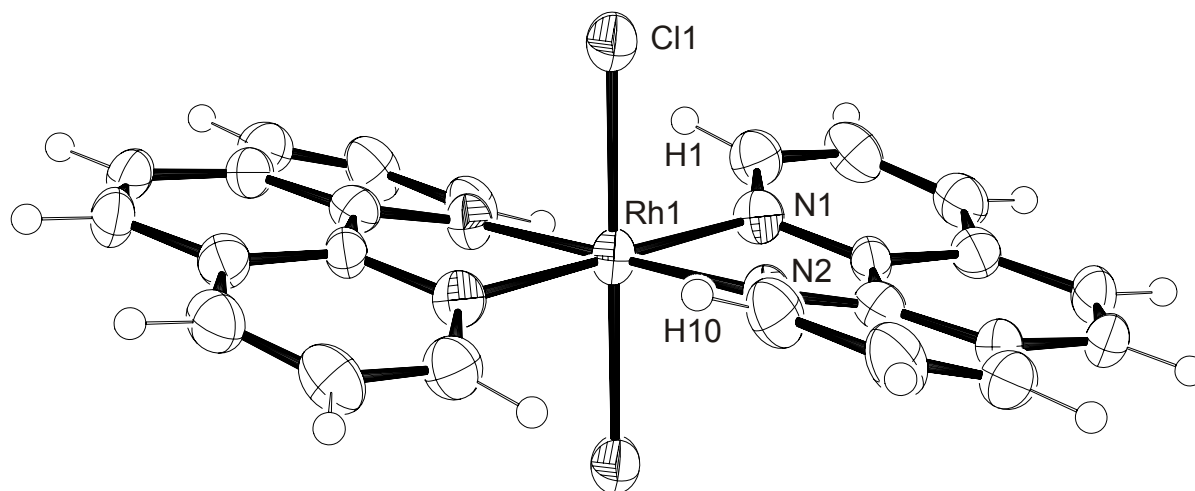


Abb. 2.14: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexkationen $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ in **5** (Rh1). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh1 zu: N1 2.054(4), N2 2.047(4), Cl1 2.3282(12). Abstände (in Å) von Rh2 zu: N3 2.044(4), N4 2.051(3), Cl2 2.3245(12). Winkel (in °): N1-Rh1-N2 79.57(15), N1-Rh1-Cl1 90.85(11), N2-Rh1-Cl1 89.91(11), N3-Rh2-N4 79.53(15), N3-Rh2-Cl2 89.05(11), N4-Rh2-Cl2 91.27(11). Es sind jeweils die Winkel innerhalb einer asymmetrischen Einheit angegeben. Aufgrund der Symmetrie sind die übrigen Winkel an den Rhodiumatomen identisch wie die schon angegebenen Winkel oder sie ergeben sich durch Ergänzung zu 180° . Faltungsparameter: Phenanthrolin an Rh1 $Q = 0.5062(57)$ Å; Phenanthrolin an Rh2 $Q = 0.5556(59)$ Å.^[20]

Im Vergleich zu einem idealisierten oktaedrischen *trans*-Komplex gleicher Konnektivität treten in jedem der beiden Komplexkationen von **5** zwei unterschiedliche Verzerrungen auf, die dazu führen, dass die van-der-Waals-Abstände zwischen den beiden α -Wasserstoffatomen (H1 und H10) zweier Phenanthrolin-Liganden eines Komplexkations eingehalten werden^[21] (Abb. 2.15):

Die einzelnen Phenanthrolin-Liganden sind in **5** stark gekrümmt (*bow*-Anordnung^[22]). Dabei sind die beiden Phenanthrolin-Liganden eines Komplexes in entgegengesetzte Richtungen gekrümmt.

Die beiden Stickstoffatome eines Phenanthrolin-Liganden und das Rhodiumatom spannen eine Ebene auf. In jedem der beiden Komplexkationen gibt es zwei solcher Ebenen, die das Rhodiumatom gemeinsam haben. Durch die gekrümmten Phenanthrolin-Liganden lässt sich jeweils eine Ebene definieren, die von allen Atomen des jeweiligen Phenanthrolin-Liganden den kleinstmöglichen Abstand besitzt. Jede dieser Phenanthrolin-Ebenen ist gegen die benachbarte Rhodium-Stickstoff-Ebene verkippt und zwar innerhalb eines Komplexkations in entgegengesetzte Richtungen (*tilt*-Anordnung^[23]).

Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen H1 und H10 verschiedener Phenanthrolin-Liganden innerhalb eines Komplexkations beträgt 2.052(2) Å (Rh1) bzw. 2.062(2) Å (Rh2). Das ist etwas weniger als das Doppelte des van-der-Waals-Radius eines Wasserstoffatoms.^[24, 25] In einem idealisierten Komplex betrüge der Abstand nur ca. 1 Å.^[21]

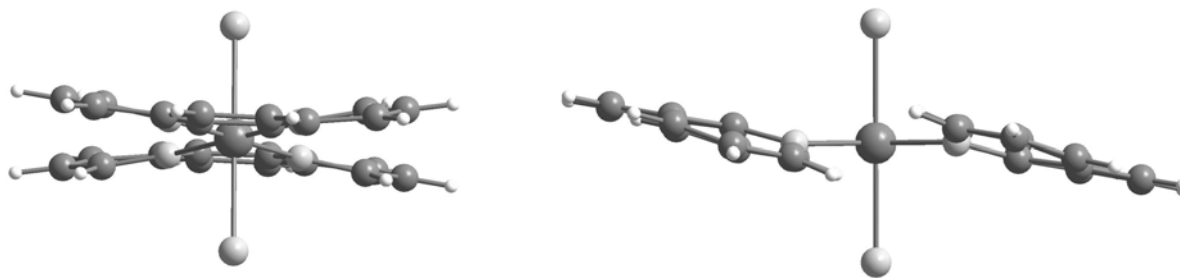


Abb. 2.15: Die zwei Verzerrungsformen in **5**: bow-Anordnung (links), tilt-Anordnung (rechts). Dargestellt ist das gleiche Komplexkation wie in Abb. 2.14 (Rh1), (DIAMOND-Darstellung).

In den beiden Komplexkationen in **5** fällt die Verzerrung zur bow-Anordnung unterschiedlich stark aus. Die Ringfaltungparameter für die vierzehn-gliedrigen Phenanthrolin-Liganden sind unter der Abbildung 2.14 angegeben.

Bedingt durch die Verzerrungen haben die Komplexkationen die Punktgruppe C_{2h} . Ohne die Verzerrungen läge die Punktgruppe D_{2h} vor. In der Kristallstruktur liegt eine geringere Symmetrie vor (Raumgruppe $P\bar{1}$), so dass pro Komplexkation zum Beispiel acht unterschiedliche Wasserstoffatome vorliegen, während in Lösung nur vier verschiedene Wasserstoffatome ($^1\text{H-NMR-Signale}$) zu erwarten sind.

In **5** ist ein Wasserstoffbrückenbindungssystem vorhanden, bei dem jedem Donoratom ein Akzeptoratom zur Verfügung steht (Abb. 2.17). Die Sauerstoffatome O92, O93 und O94 bilden zusammen mit ihren durch die Inversionssymmetrie erzeugten gleichnamigen Partnern einen Sechsring aus. Diese Sechsringe sind über O95 und das durch Symmetrie erzeugte O95 zu Ketten aus anellierten Sechsringen verknüpft. Ein Vierring aus O91 und Cl3 verknüpft die Ketten zu einer Ebene. Zwischen den Sauerstoffatomen O92 zweier solcher Ebenen liegt – über Wasserstoffbrückenbindungen zum Chloratom Cl2 verknüpft – das Komplexkation um Rh2. Es liegen also Schichten aus Wassermolekülen und Chloridionen vor, die über *trans*- $[\text{Rh2}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ verknüpft sind (Abb. 2.16). Das Komplexkation um Rh1 besitzt zum Rest der Struktur keine gerichteten Bindungen.

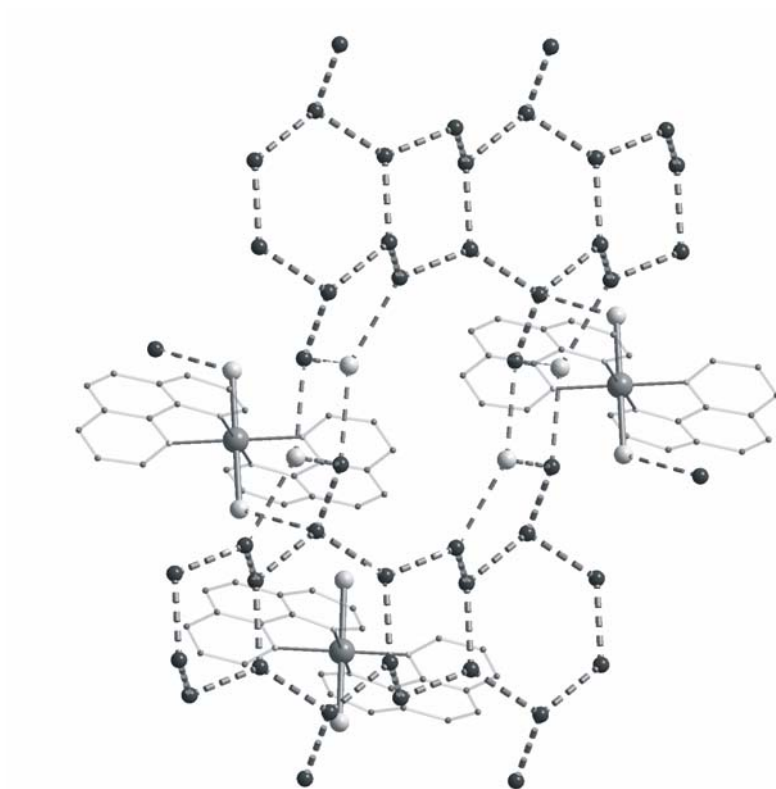


Abb. 2.16: Darstellung der Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen in **5** (DIAMOND-Darstellung). Abgebildet ist ein Ausschnitt aus einer der durch Wassermoleküle und Chloridionen gebildeten Ebenen. Zwei Komplekationen um Rh2 (oben) liegen hinter (links) und vor (rechts) der Ebene und sind mit ihr über O92 verknüpft. Die Verknüpfung zu zwei weiteren Ebenen über O92 ist angedeutet. Das Komplekation um Rh1 (unten) liegt völlig unverknüpft hinter der Ebene. Atome: Rh (groß, mittelgrau), Cl (mittelgroß, hellgrau), O (mittelgroß, dunkelgrau), Phenanthrolin als Gerüst. Bindungen: kovalent (durchgezogen), H-Brücken (gestrichelt), O–O dicker als Cl–O. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

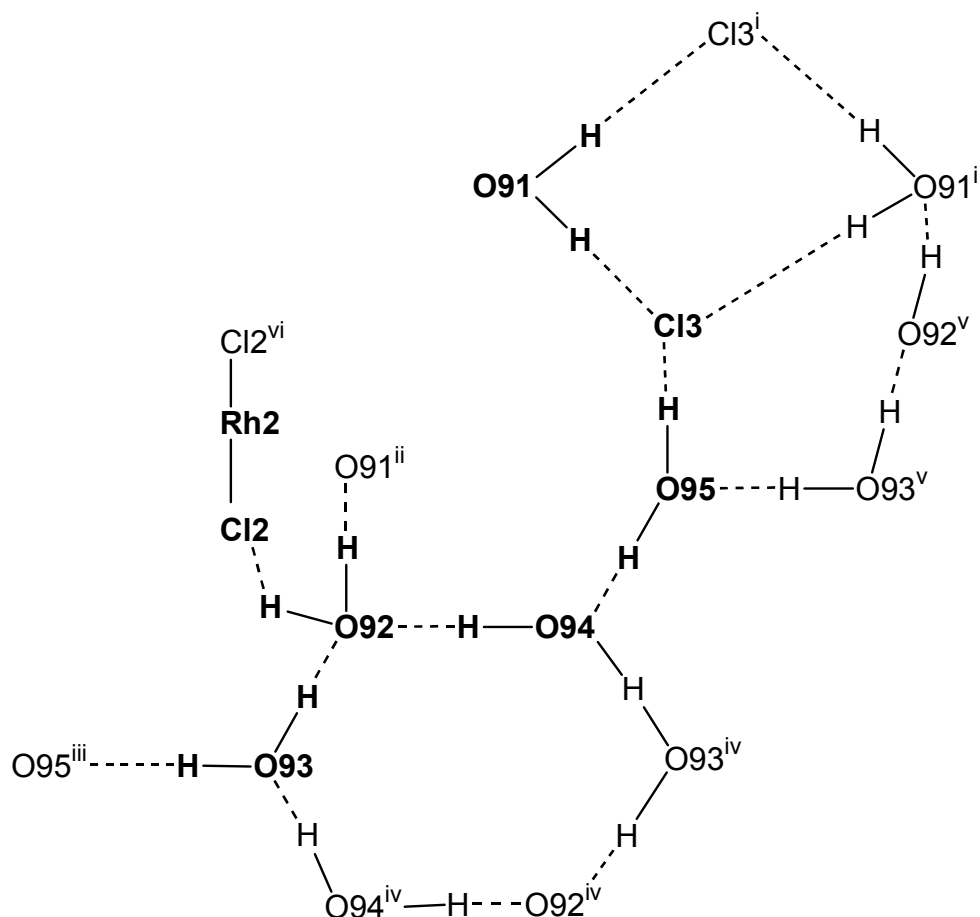


Abb. 2.17: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **5**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Jedes Sauerstoffatom ist mindestens einmal mit kompletter Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x - 1, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $1 + x, y, z$; ^{iv} $1 - x, 1 - y, -z$; ^v $x - 1, y, z$; ^{vi} $1 - x, -y, 1 - z$.

5 ist die erste bekannte Verbindung des Typs $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{XY}]^+$ und das erste Beispiel für einen $trans$ -Komplex des Typs $[\text{M}(\text{N-N})_2\text{XY}]^{n+/-}$ (N-N = phen oder bipy), der aus dem entsprechenden cis -Komplex ohne gezielte Aktivierung entsteht.

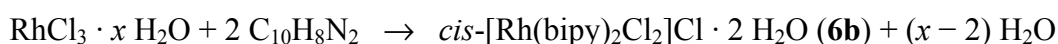
Tabelle 2.3: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **5**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O91	H911	Cl3 ⁱ	3.145(6)	0.832(10)	2.34(2)	163(7)
O91	H912	Cl3	3.106(5)	0.839(10)	2.30(2)	162(5)
O92	H921	Cl2	3.196(4)	0.829(10)	2.375(13)	171(6)
O92	H922	O91 ⁱⁱ	2.685(6)	0.832(10)	1.860(13)	171(5)
O93	H931	O95 ⁱⁱⁱ	2.687(6)	0.820(10)	1.89(2)	162(7)
O93	H932	O92	2.847(7)	0.822(10)	2.042(15)	166(5)
O94	H941	O92	2.809(6)	0.828(10)	1.994(14)	168(5)
O94	H942	O93 ^{iv}	2.755(6)	0.822(10)	2.00(4)	152(7)
O95	H951	O94	2.719(7)	0.830(10)	1.894(13)	173(6)
O95	H952	Cl3	3.149(5)	0.828(10)	2.38(2)	155(5)

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

2.1.7 *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]Cl · 2 H₂O (**6b**)

cis-[Rh(bipy)₂Cl₂]Cl · 2 H₂O (**6b**) wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[14]



Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich mit den bekannten Elektronenspektren^[15, 16] und durch Elementaranalyse. Die Synthese ist nicht enantioselektiv. **6b** fällt daher als Racemat an (Δ - und Λ -Isomeres^[17]).

Die wässrige Lösung der Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum sind acht Signale zu erkennen, im ¹³C-NMR-Spektrum zehn Signale, die in fünf Zweiergruppen angeordnet sind. Die Anzahl der Signale (doppelt so viele wie in Bipyridin) beweist, dass [Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (**6a**) als *cis*-Komplex vorliegt (Punktgruppe C₂). Mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnten alle Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren den Atomen der Verbindung zugeordnet werden. In den Abbildungen 2.18 bis 2.20 sind die Nummerierung der Atome in **6a** und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit der Zuordnung der Signale gezeigt.

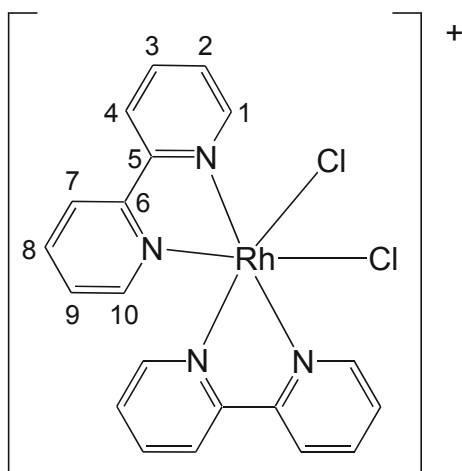


Abb. 2.18: Das Komplexation **6a** und die Nummerierung der Atome.

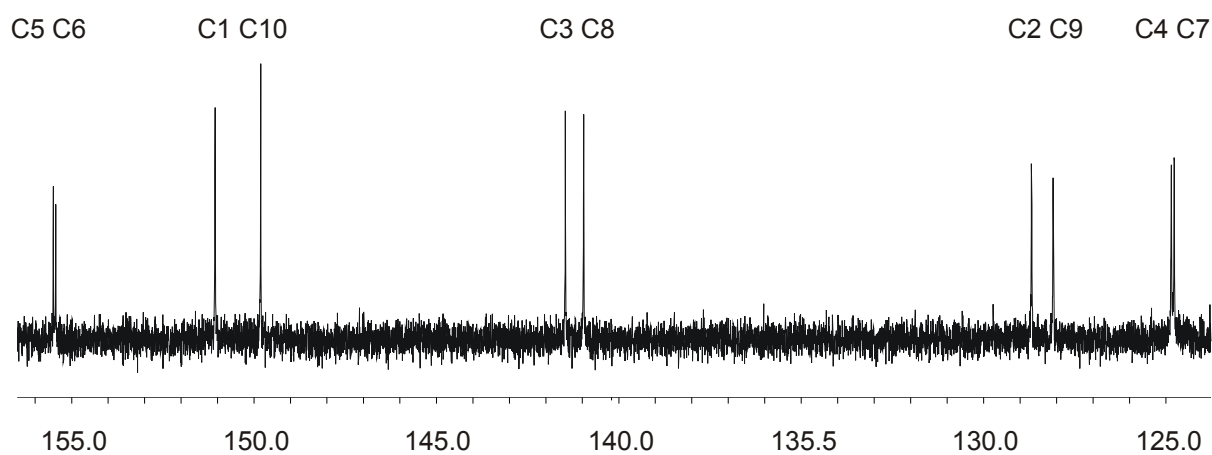


Abb. 2.19: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) von **6a** in D_2O und die Zuordnung der Signale.

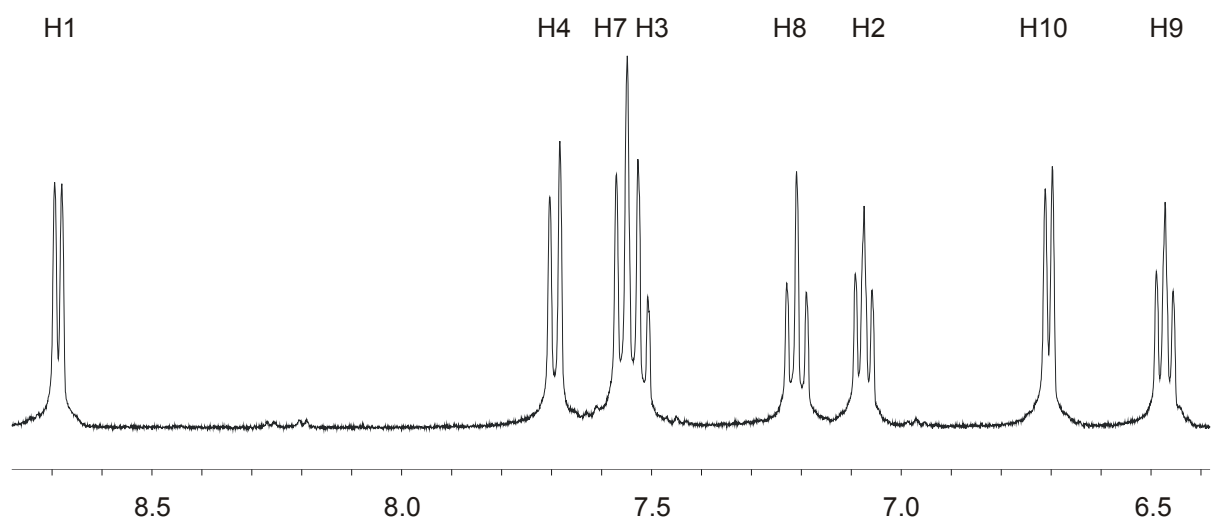
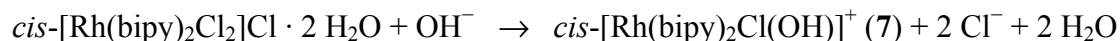


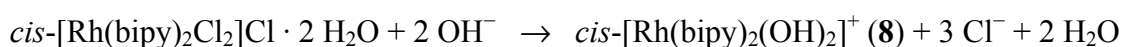
Abb. 2.20: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **6a** in D_2O und die Zuordnung der Signale.

2.1.8 Hydrolyse von *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (**6a**)

Die alkalische Hydrolyse von **6a** in D₂O wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Mit einem Äquivalent Natriumhydroxid wird die einfach hydrolysierte Verbindung **7** als Hauptspezies erhalten:



Mit zwei Äquivalenten Base ergibt sich das Produkt der vollständigen Hydrolyse **8** als Hauptspezies:

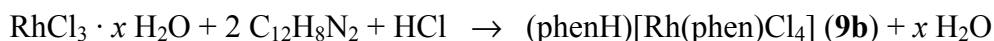


Alle Signale der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren konnten mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie den Atomen von **7** und **8** zugeordnet werden. Es gilt bei **7** die schon für **2a** beschriebene Einschränkung, dass eine absolute Zuordnung der beiden Bipyridin-Liganden nicht möglich ist, da eine Verknüpfung zwischen den Bipyridin-Liganden auf der einen Seite und dem Chloro- bzw. Hydroxoligand auf der anderen Seite nicht hergestellt werden kann.

Die relative Anordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum ist bei **8** wie bei **6a**. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale von C1 und C10 vertauscht. Bei **7** liegt die doppelte Anzahl an Signalen vor. Aufgrund der Analogie zu **6a** bzw. zu dem Phenanthrolin-System wird auf die Abbildung der NMR-Spektren von **7** und **8** verzichtet. Die Signale und deren Zuordnung sind in den Kapiteln 5.6.3 und 5.6.4 angegeben.

2.1.9 [Rh(phen)Cl₄]⁻ (**9a**) und dessen Hydrolyse

Nach Literaturvorschriften wurden **9b**^[26] und **9c**^[16] hergestellt:



Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse charakterisiert. Bei **9b** wurden Schwankungen in den verschiedenen Fraktionen eines Syntheseansatzes gefunden. Die Abweichung zu den in der Literatur angegebenen Werten ist hier erheblich und die Infrarotspektren zeigen fast keine Übereinstimmung.^[26] **9c** wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden sechs Signale von **9a**.

Aus einer der Fraktionen von **9b** stammt die Kristallstruktur von $(\text{phenH})(\text{H})[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**9d**). In der Literatur ist **9b** als Verbindung ohne Kristallwasser beschrieben, was im Widerspruch zu **9d** steht.^[26] Von **9c** konnte ebenfalls die Kristallstruktur bestimmt werden: $\text{K}[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

9d kristallisiert in der Raumgruppe *P*1. Die Verfeinerung erfolgte als Inversionszwilling. In der Elementarzelle befinden sich zwei Komplexanionen $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ (Abb. 2.21), ein Molekül Phenanthrolin und zwei Moleküle Wasser (vgl. Abb. 6.4). Gemäß der Literatur liegt Phenanthrolin in **9b** protoniert als Phenanthrolium-Ion vor.^[26] Bei der Verfeinerung konnten keine Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen gefunden werden. Die Wasserstoffatome der beiden Wassermoleküle konnten ebenfalls nicht gefunden werden. Es lässt sich aus der Strukturverfeinerung deshalb nicht entscheiden, ob das zweite Proton, das wegen der Ladungsbilanz anwesend sein muss, ebenfalls an das Phenanthrolin gebunden ist oder ein Oxoniumion statt eines Wassermoleküls vorliegt.

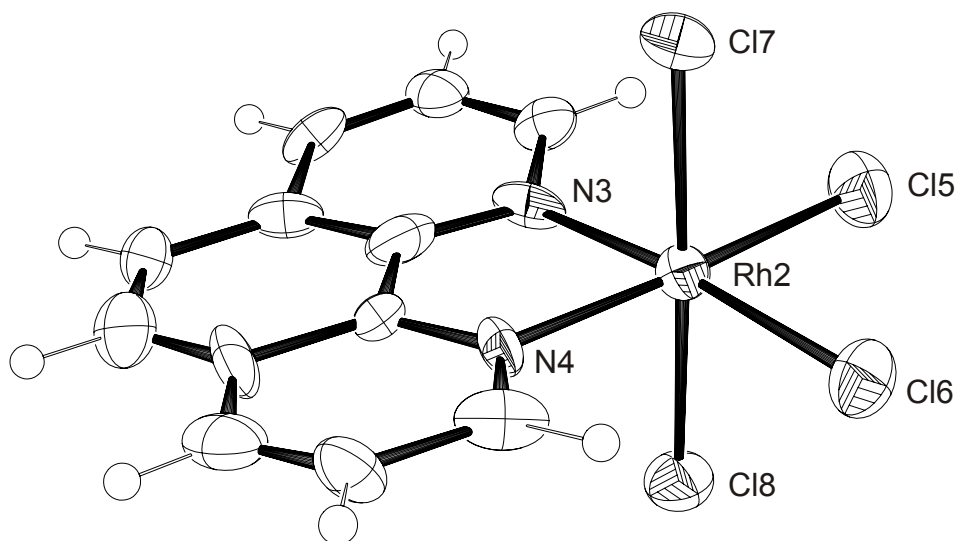


Abb. 2.21: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexanionen $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ in **9d** (Rh2). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh2 zu: N3 1.950(11), N4 2.079(9), Cl5 2.340(4), Cl6 2.293(2), Cl7 2.344(3), Cl8 2.334(3). Abstände (in Å) von Rh1 zu: N1 1.985(10), N2 2.075(9), Cl1 2.263(7), Cl2 2.335(3), Cl3 2.342(3), Cl4 2.346(3). Winkel (in °): N3-Rh2-N4 80.2(4), N3-Rh2-Cl5 95.9(3), N3-Rh2-Cl6 173.0(3), N3-Rh2-Cl7 89.5(3), N3-Rh2-Cl8 88.7(3), N4-Rh2-Cl5 176.1(3), N4-Rh2-Cl6 93.0(3), N4-Rh2-Cl7 88.4(3), N4-Rh2-Cl8 90.2(3), Cl5-Rh2-Cl6 90.88(12), Cl5-Rh2-Cl7 91.51(12), Cl5-Rh2-Cl8 89.78(13), Cl6-Rh2-Cl7 92.08(11), Cl6-Rh2-Cl8 89.58(12), Cl7-Rh2-Cl8 177.88(14), N1-Rh1-N2 83.4(4), N1-Rh1-Cl1 94.2(3), N1-Rh1-Cl2 177.0(3), N1-Rh1-Cl3 89.5(3), N1-Rh1-Cl4 88.8(3), N2-Rh1-Cl1 177.6(3), N2-Rh1-Cl2 93.9(3), N2-Rh1-Cl3 89.1(3), N2-Rh1-Cl4 88.8(3), Cl1-Rh1-Cl2 88.5(2), Cl1-Rh1-Cl3 91.0(2), Cl1-Rh1-Cl4 90.9(2), Cl2-Rh1-Cl3 91.71(12), Cl2-Rh1-Cl4 89.90(13), Cl3-Rh1-Cl4 177.47(15). Faltungsparameter: Phenanthrolin an Rh1 $Q = 0.2325(141)$ Å; Phenanthrolin an Rh2 $Q = 0.2810(142)$ Å.^[20]

In beiden Komplexanionen sind die Rhodiumatome verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die Winkel und Abstände an den Rhodiumatomen zeigen keine Besonderheiten. Die koordinierten Phenanthrolin-Liganden zeigen eine leichte Verzerrung zur bow-Anordnung und zur tilt-Anordnung (vgl. 5, Kapitel 2.1.6), wobei beide Verzerrungen beim Komplexanion um Rh2 stärker ausgeprägt sind. In Abbildung 2.22 sind die beiden Verzerrungsformen veranschaulicht.



Abb. 2.22: Die zwei Verzerrungsformen in **9d**: bow-Anordnung (links), tilt-Anordnung (rechts). Dargestellt ist das gleiche Komplexkation wie in Abb. 2.21 (Rh2), (DIAMOND-Darstellung).

Die Verfeinerung führt beim nicht koordinierten Phenanthrolin nicht zu befriedigenden Ergebnissen bezüglich der Abstände und Temperaturfaktoren einiger Atome. Auf eine ORTEP-Abbildung wird daher verzichtet. Die nicht koordinierten Phenanthrolin-Liganden bilden in der Kristallstruktur Schichten aus, zwischen denen sich die Komplexanionen befinden. Es sind kaum gerichtete Bindungen innerhalb dieser Schichten vorhanden. Die einzige gerichtete Wechselwirkung ist eine aufgrund der Abstände anzunehmende Wasserstoffbrückenbindung von den Stickstoffatomen N5 und/oder N6 zu dem Sauerstoffatom O91 eines der beiden Wassermoleküle, das sich ebenfalls in der Schicht befindet (Abstände in Å: N5-O91 = 3.12, N6-O91 = 2.86). Die Lagen der nicht koordinierten Phenanthrolin-Moleküle können daher innerhalb der Schicht leicht etwas fehlgeordnet sein, was die Probleme bei der Strukturverfeinerung erklären würde.

9c kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Komplexanion $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ (Abb. 2.23). Die Koordination am Rhodiumatom ist verzerrt-oktaedrisch. Eine Verzerrung des Phenanthrolin-Liganden zur bow- oder tilt-Anordnung liegt nicht vor.

Das Kaliumion besitzt eine Koordinationssphäre aus sieben Chloratomen, die kovalent an das Rhodiumatom gebunden sind, sowie einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls. Zwei benachbarte Kaliumionen sind abwechselnd über vier Chloratome und über zwei Chloratome verbrückt. Die vier Chloratome sind die in trans-Stellung zum jeweiligen Phenanthrolin stehenden. Sie bilden ein Rechteck. Oberhalb und unterhalb des Rechteckes befinden sich die Kaliumionen (Abb. 2.24).

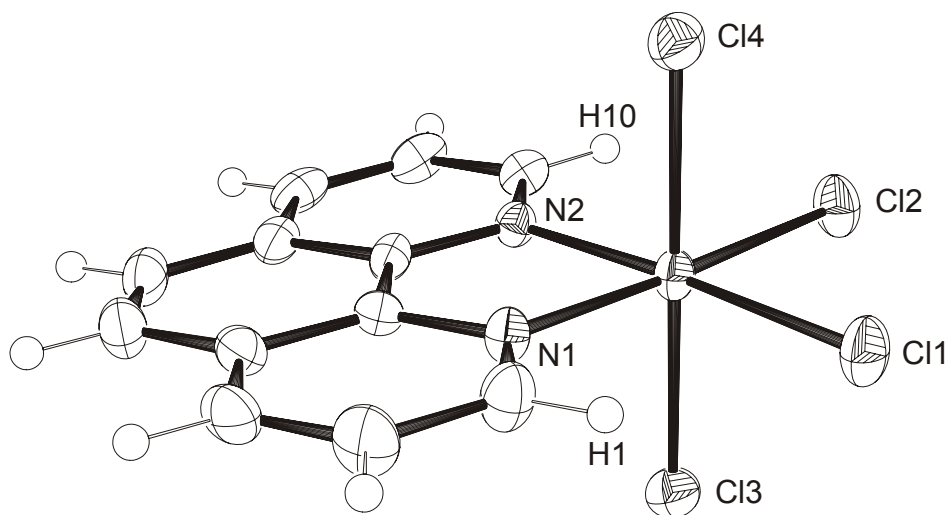


Abb. 2.23: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ in **9c**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.038(4), N2 2.039(3), Cl1 2.3452(12), Cl2 2.3453(12), Cl3 2.3453(13), Cl4 2.3383(13). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.35(15), N1-Rh-Cl1 94.02(11), N1-Rh-Cl2 175.60(11), N1-Rh-Cl3 90.02(12), N1-Rh-Cl4 90.13(12), N2-Rh-Cl1 175.26(11), N2-Rh-Cl2 94.27(11), N2-Rh-Cl3 89.12(11), N2-Rh-Cl4 90.71(11), Cl1-Rh-Cl2 90.37(4), Cl1-Rh-Cl3 89.88(5), Cl1-Rh-Cl4 90.30(5), Cl2-Rh-Cl3 90.22(5), Cl2-Rh-Cl4 89.62(5), Cl3-Rh-Cl4 179.75(5). Faltungswinkelparameter: Phenanthrolin $Q = 0.1053(53)$ Å.^[20]

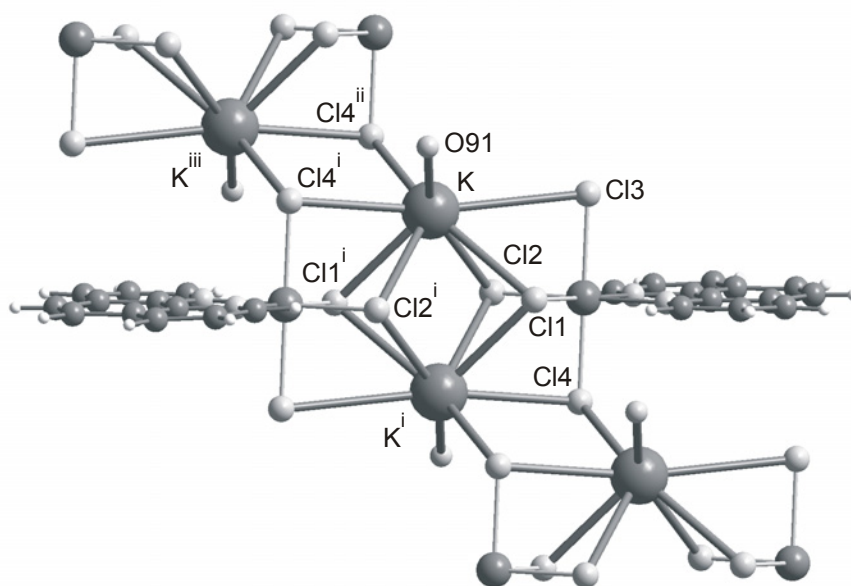


Abb. 2.24: Die Koordinationssphäre des Kaliumions in **9c**. Dargestellt ist eine Kette aus Kaliumionen, die über kovalent an Rhodium gebundene Chloratome verbrückt sind (DIAMOND-Darstellung). Abstände (in Å) von K zu: Cl1 3.2424(18), Cl2 3.1826(19), Cl1ⁱ 3.1745(18), Cl2ⁱ 3.3178(17), Cl3 3.6844(17), Cl4ⁱ 3.3668(17), Cl4ⁱⁱ 3.1537(18), O91 2.686(6). Weitere Abstände (in Å): Cl1-Cl2 3.328(12), Cl1-Cl2ⁱ 3.722(11), Cl4ⁱ-Cl4ⁱⁱ 4.156(4), K-Kⁱ 4.099(3), Kⁱ-Kⁱⁱⁱ 5.027(3). Atome: K (groß, mittelgrau), Rh (mittelgroß, mittelgrau), Cl, O, N (klein, hellgrau), C (klein, mittelgrau), H (sehr klein, weiß). Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x-1, 1-y, 1-z$.

Die NMR-Spektren und die Kristallstrukturen zeigen, dass die Synthese des gewünschten Komplexanions **9a** gelungen ist. Die abweichenden Elementaranalysen und Infrarotspektren bei **9b** sind wohl darauf zurück zu führen, dass Wassergehalt und Protonierungsgrad unterschiedlich sind, wie die Kristallstruktur von **9d** zeigt.

Die alkalische Hydrolyse von **9a** wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale, deren Lage ähnlich zu denen von **9a** ist. Nur aus dem NMR-Spektrum lässt sich nicht feststellen, ob $[\text{Rh}(\text{phen})(\text{OH})_4]^-$ (**10a**) in der Reaktionslösung vorhanden ist.

Durch Einengen der alkalischen Reaktionslösung konnten Kristalle von $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{phen})(\text{OH})_4]\text{Cl} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**10b**) erhalten werden. **10b** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Das Rhodiumatom ist verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Eine Verzerrung des Phenanthrolin-Liganden zur bow-Anordnung tritt nicht auf. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom zeigen keine Besonderheiten. Das Komplexanion in **10b** ist in Abbildung 2.25 gezeigt.

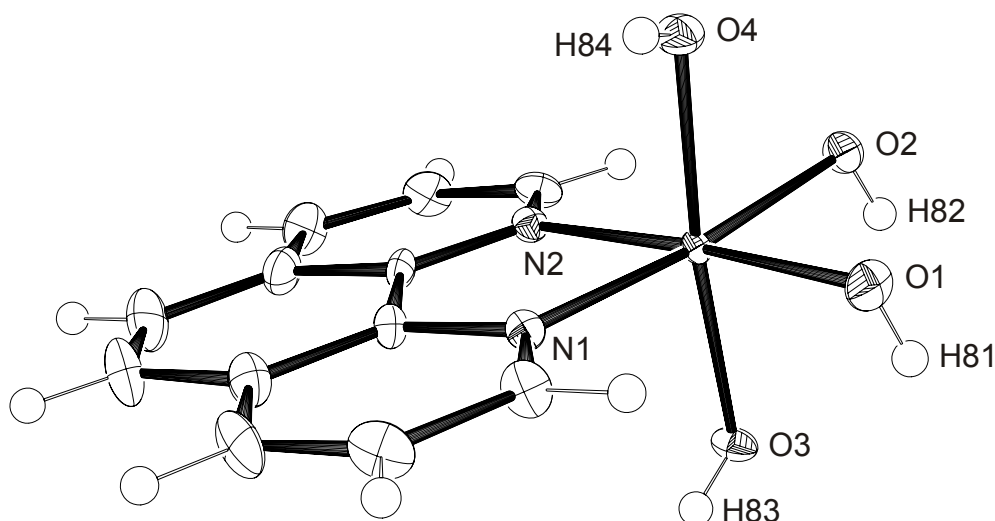


Abb. 2.25: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Rh}(\text{phen})(\text{OH})_4]^-$ in **10b**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.016(3), N2 2.045(3), O1 2.013(2), O2 2.051(2), O3 2.017(3), O4 2.014(3). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.34(11), N1-Rh-O1 94.39(11), N1-Rh-O2 174.25(12), N1-Rh-O3 92.91(11), N1-Rh-O4 91.64(11), N2-Rh-O1 175.41(12), N2-Rh-O2 94.76(10), N2-Rh-O3 88.39(11), N2-Rh-O4 96.08(11), O1-Rh-O2 89.63(10), O1-Rh-O3 90.15(10), O1-Rh-O4 85.70(10), O2-Rh-O3 91.19(10), O2-Rh-O4 84.55(10), O3-Rh-O4 174.06(10). Faltungsparameter: Phenanthrolin $Q = 0.1599(34)$ Å.^[20]

Drei der an das Rhodiumatom gebundenen Hydroxogruppen koordinieren an eines der beiden Natriumionen (Na1). Drei weitere Wassermoleküle binden an Na1 und vervollständigen die Koordinationssphäre zu einem verzerrten Oktaeder. Ein weiteres Wassermolekül (O92) koordiniert mit größerem Abstand an Na1. Wird dieses mit berücksichtigt, kann die Koordinationssphäre als verzerrte pentagonale Bipyramide betrachtet werden. Die Koordinations-

polyeder um Rh und Na1 sind flächenverknüpft. Über zwei Wassermoleküle ist Na1 außerdem mit Na2 verknüpft, so dass sich eine Kantenverknüpfung ergibt. Wird O92 mit berücksichtigt, so ergibt sich eine Flächenverknüpfung. Na2 ist verzerrt-oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben. Über eine gemeinsame Kante ist das Koordinationspolyeder um Na2 mit dem Koordinationspolyeder des über das Inversionszentrum erzeugten Na2 verknüpft. Ebenso verhält es sich bei Na1. Es ergibt sich eine unendlich ausgedehnte Zick-Zack-Kette kantenverknüpfter Oktaeder entlang [010] mit der Abfolge $(\text{Na1-Na2-Na2-Na1})_n$. Von der Kette zweigt jeweils am Na1 die flächenverknüpfte Gruppierung Rh(phen) ab (Abb. 2.26).

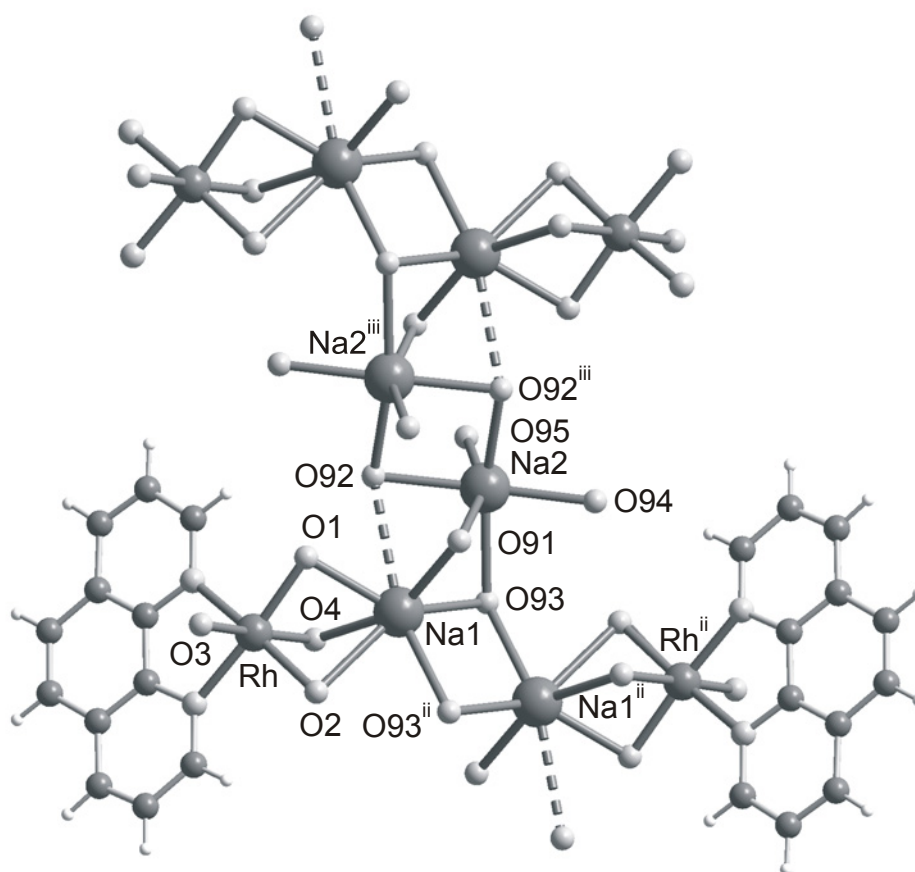


Abb. 2.26: Die Koordinationssphäre der Natriumionen in **10b**. Dargestellt ist eine Kette aus Natriumionen, die über Wassermoleküle verbrückt sind. Die an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sind nicht dargestellt (DIAMOND-Darstellung). Abstände (in Å) von Na1 zu: O1 2.362(3), O2 2.640(3), O4 2.364(3), O91 2.330(3), O92 3.006(3), O93 2.446(3), O93ⁱⁱ 2.563(3), Rh 3.0901(14), Na1ⁱⁱ 3.525(3), Na2 3.3040(18). Abstände (in Å) von Na2 zu: O91 2.456(3), O92 2.367(3), O92ⁱⁱ 2.401(3), O93 2.516(3), O94 2.336(3), O95 2.472(3), Na2ⁱⁱⁱ 3.347(3). Atome: Na (groß, mittelgrau), Rh (mittelgroß, mittelgrau), O, N (klein, hellgrau), C (klein, mittelgrau), H (sehr klein, weiß). Symmetrieschlüssel: ⁱⁱ $2 - x, 1 - y, 2 - z$; ⁱⁱⁱ $2 - x, 2 - y, 2 - z$.

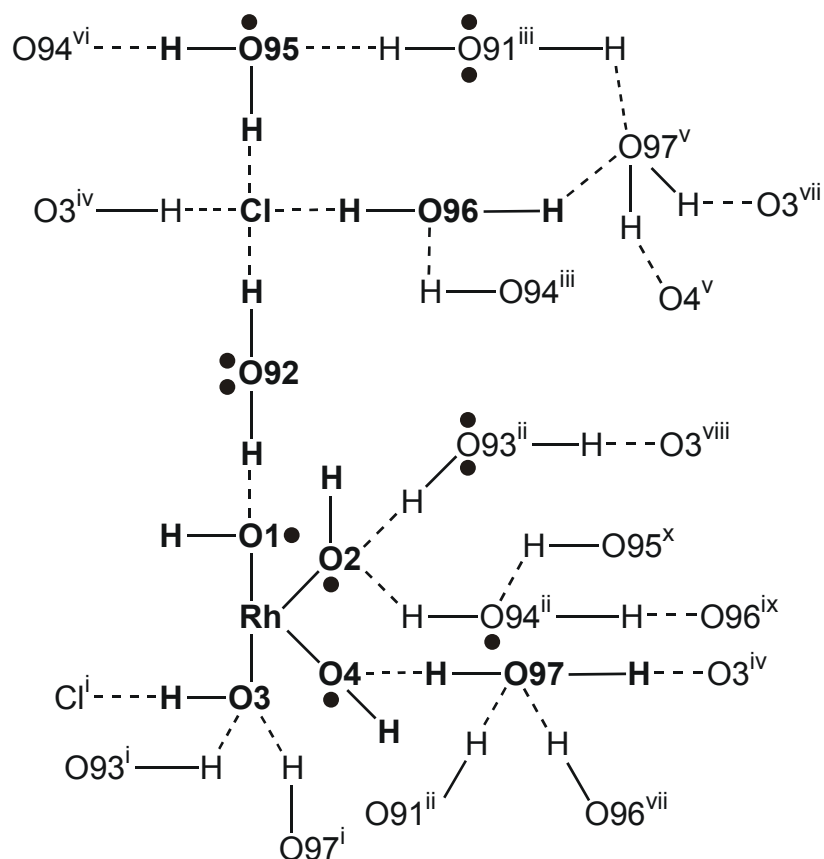


Abb. 2.27: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **10b**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Jedes Donor- und jedes Akzeptoratom ist mindestens einmal mit kompletter Umgebung dargestellt. Die Punkte zeigen die Bindungsstellen der Natriumionen an. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $2 - x, 1 - y, 2 - z$; ⁱⁱⁱ $2 - x, 2 - y, 2 - z$; ^{iv} $x + 1, y, z$; ^v $x, y + 1, z$; ^{vi} $3 - x, 2 - y, 2 - z$; ^{vii} $1 + x, 1 + y, z$; ^{viii} $1 - x, 1 - y, 2 - z$; ^{ix} $x, y - 1, z$; ^x $x - 1, y - 1, z$.

Bei der Strukturverfeinerung konnten alle an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome frei gefunden werden. Die Wasserstoffatome der drei verbrückend wirkenden Hydroxoliganden bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Für alle anderen Wasserstoffbrückendonoren lassen sich Akzeptoren finden (Abb. 2.27).

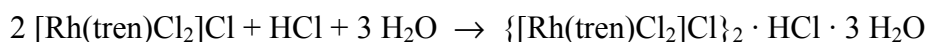
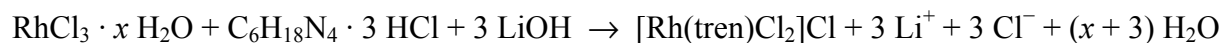
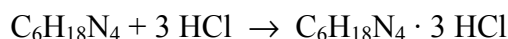
Tabelle 2.4: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **10b**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O3	H83	Cl ⁱ	3.335(3)	0.761(14)	2.596(17)	164(4)
O91	H911	O97 ⁱⁱ	2.689(4)	0.761(13)	1.932(15)	173(4)
O91	H912	O95 ⁱⁱⁱ	2.959(4)	0.762(14)	2.214(15)	166(4)
O92	H921	O1	2.628(3)	0.762(14)	1.882(17)	166(5)
O92	H922	Cl	3.197(3)	0.770(13)	2.434(15)	170(4)
O93	H931	O3 ^{iv}	2.614(3)	0.767(14)	1.848(14)	176(4)
O93	H932	O2 ⁱⁱ	2.831(4)	0.762(14)	2.094(17)	162(4)
O94	H941	O96 ⁱⁱⁱ	2.898(4)	0.765(13)	2.144(16)	169(4)
O94	H942	O2 ⁱⁱ	2.725(4)	0.765(14)	1.963(14)	174(4)
O95	H951	O94 ^{vi}	2.840(4)	0.763(14)	2.086(16)	170(5)
O95	H952	Cl	3.164(3)	0.768(14)	2.413(16)	166(4)
O96	H961	O97 ^v	2.682(3)	0.771(14)	1.932(16)	164(4)
O96	H962	Cl	3.223(3)	0.771(14)	2.453(15)	176(4)
O97	H971	O3 ^{iv}	2.634(3)	0.764(14)	1.91(2)	157(4)
O97	H972	O4	2.570(4)	0.760(13)	1.825(17)	167(4)

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

2.1.10 [Rh(tren)Cl₂]⁺ (**11a**) und dessen Hydrolyse

Nach einer Literaturvorschrift wurde [Rh(tren)Cl₂]Cl (**11b**) hergestellt und umkristallisiert:^[27, 28]



Die Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse und Elektronenspektren.^[27, 29, 30] Es wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnten die Signale im ¹H- und im ¹³C-NMR-Spektrum den Atomen von [Rh(tren)Cl₂]⁺ (**11a**) zugeordnet werden (vgl. Abb. 2.31 und Kapitel 5.4.4). Die Nummerierung der Atome ist in Abbildung 2.28 gezeigt.

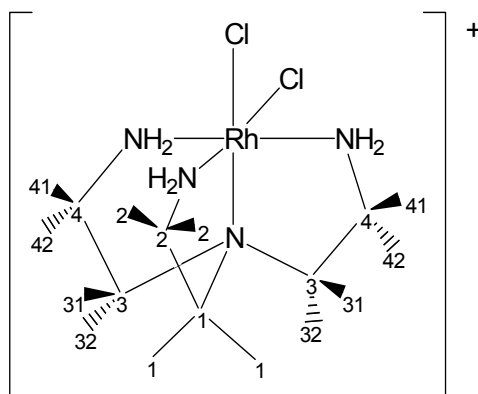


Abb. 2.28: Das Komplexkation **11a** und die Nummerierung der Atome.

Nach der Umkristallisation von **11b** wird ein gelber Feststoff erhalten, dessen Struktur bestimmt werden konnte: $\{[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}\}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11c**). Mittels Elementaranalyse konnte gezeigt werden, dass die Struktur nicht nur die Zusammensetzung einzelner Kristalle repräsentiert.

11c kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplexkationen $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$, die sich nicht wesentlich von einander unterscheiden.

Die Winkel und Abstände an den Rhodiumatomen zeigen keine Besonderheiten und sind in beiden Komplexkationen sehr ähnlich (Abb. 2.29).

In **11c** lässt sich ein vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem formulieren. Jedem Donoratom kann ein Akzeptoratom zugeordnet werden. Das Proton, das die zusätzliche positive Ladung nach der Umkristallisation ausmacht, ist zwischen O91 und O92 bzw. zwischen O92 und O93 eingebunden. Das Donor-Akzeptor-Verhältnis ist hier nicht klar. Beide Sauerstoffabstände sind etwa gleich lang (vgl. Tabelle 2.5). Es sollte daher von einer Fehlordnung des Protons ausgegangen werden. Die beiden Komplexkationen sind durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.30 dargestellt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **11c** in D_2O zeigt nur vier Signale, da **11a** mit der Punktgruppe C_s eine höhere Symmetrie besitzt als in der Kristallstruktur von **11c**. Im tiefen Feld befinden sich die Signale der an die primären Aminogruppen gebundenen Kohlenstoffatome, im hohen Feld die der an das tertiäre Amin gebundenen. Es wurde bereits früher beschrieben, dass die schrittweise Hydrolyse der Rhodium-Chlor-Bindung mittels Elektronenspektroskopie beobachtet werden kann.^[30] Die Untersuchung der Hydrolyse einer wässrigen Lösung von **11c** in Wasser mittels NMR-Spektroskopie zeigt, dass bei Substitution des ersten Chloroliganden keine Änderung der Symmetrie auftritt. Die Reaktion ist daher nur an den veränderten chemischen Verschiebungen der Signale erkennbar. Für die vollständige Hydrolyse zu $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{OH})_2]^+$ (**12**) gilt das Gleiche. Hier ist allerdings der Platzwechsel der Signale von C1 und C3 im Vergleich zu **11a** charakteristisch. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **11a** und **12** sowie die Zuordnung der Signale sind in den Abbildungen 2.31 und 2.32 gezeigt.

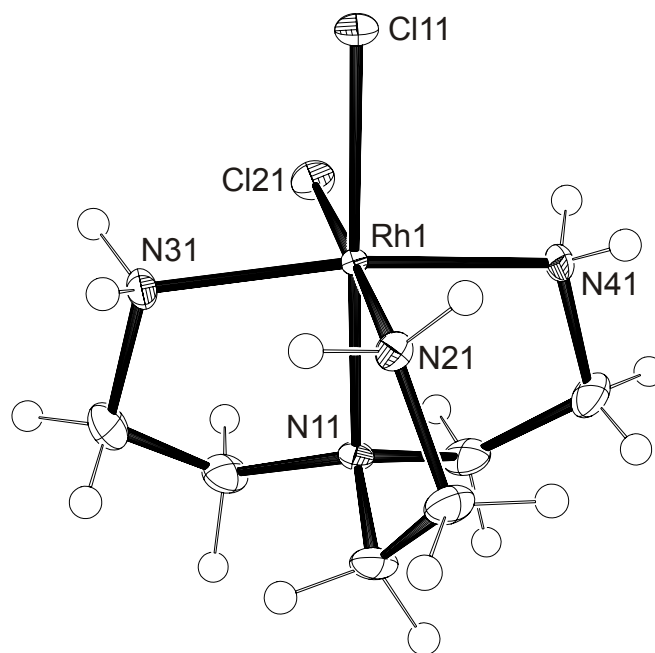


Abb. 2.29: ORTEP-Darstellung eines der beiden Komplexkationen $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$ in **11c** (Rh1). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh1 zu: N11 2.032(2), N21 2.036(3), N31 2.064(3), N41 2.070(3), Cl11 2.3672(8), Cl21 2.3683(9). Abstände (in Å) von Rh2 zu: N12 2.024(2), N22 2.051(3), N32 2.063(3), N42 2.076(3), Cl12 2.3800(8), Cl22 2.3563(8). Winkel (in °): N11-Rh1-N21 85.15(11), N11-Rh1-N31 85.09(11), N11-Rh1-N41 85.19(11), N21-Rh1-N31 93.12(12), N21-Rh1-N41 91.37(12), N31-Rh1-N41 168.92(12), N11-Rh1-Cl11 173.76(8), N11-Rh1-Cl21 92.90(8), N21-Rh1-Cl11 88.61(8), N21-Rh1-Cl21 178.01(8), N31-Rh1-Cl11 95.23(8), N31-Rh1-Cl21 86.32(9), N41-Rh1-Cl11 95.01(8), N41-Rh1-Cl21 88.86(9), Cl11-Rh1-Cl21 93.34(3), N12-Rh2-N22 84.29(11), N12-Rh2-N32 85.34(10), N12-Rh2-N42 84.82(10), N22-Rh2-N32 92.40(12), N22-Rh2-N42 92.75(12), N32-Rh2-N42 168.38(11), N12-Rh2-Cl12 176.73(8), N12-Rh2-Cl22 94.38(8), N22-Rh2-Cl12 92.91(8), N22-Rh2-Cl22 178.63(9), N32-Rh2-Cl12 93.10(8), N32-Rh2-Cl22 87.80(9), N42-Rh2-Cl12 97.03(8), N42-Rh2-Cl22 86.81(9), Cl12-Rh2-Cl22 88.44(3).

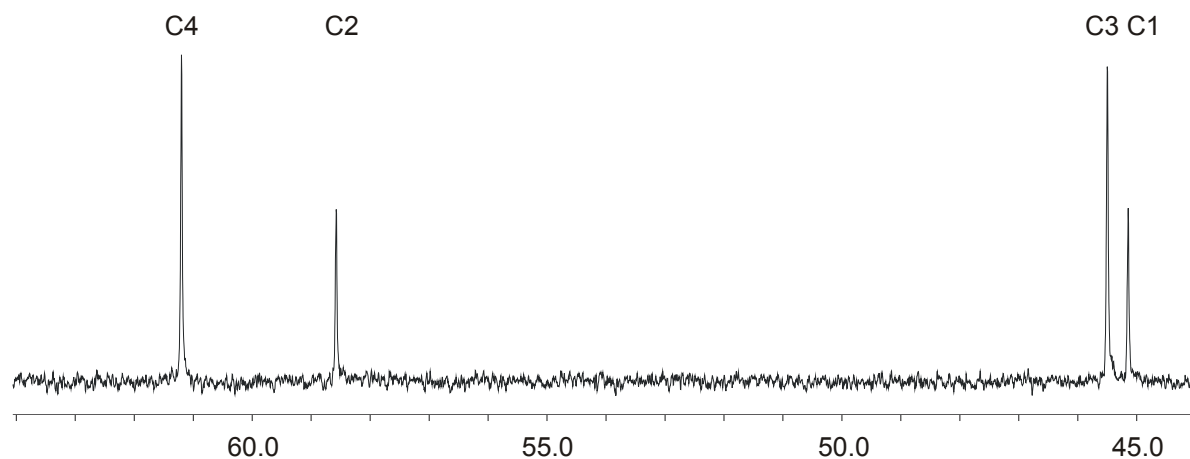


Abb. 2.32: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) von **12** und die Zuordnung der Signale. Die Nummerierung der Atome ist in Abb. 2.28 definiert.

Tabelle 2.5: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **11c**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N21	H722	C15	3.254(3)	0.90(4)	2.43(4)	153(3)
N21	H721	C17 ⁱ	3.286(3)	0.92(4)	2.37(4)	174(3)
N31	H731	C17 ⁱ	3.372(3)	0.90(4)	2.50(4)	161(3)
N31	H732	C16 ⁱⁱ	3.311(3)	0.95(4)	2.47(4)	148(3)
N41	H742	C122	3.407(3)	0.91(4)	2.52(4)	164(3)
N41	H741	C15	3.448(3)	0.90(4)	2.62(4)	153(3)
N22	H724	C112 ⁱⁱⁱ	3.411(3)	0.86(4)	2.59(4)	158(3)
N22	H723	C15 ^{iv}	3.304(3)	0.83(4)	2.60(4)	144(4)
N32	H733	C15 ^{iv}	3.298(3)	0.84(4)	2.48(4)	165(4)
N32	H734	C122 ^v	3.316(3)	0.87(4)	2.56(4)	147(3)
N42	H744	C111	3.389(3)	0.84(4)	2.67(4)	145(4)
N42	H743	C112 ⁱⁱⁱ	3.290(3)	0.90(4)	2.52(4)	144(3)
O91	H911	C16	3.006(4)	0.82(4)	2.19(5)	168(4)
O91	H912	C17	3.100(4)	0.78(5)	2.33(5)	168(4)
O91	H913	O92	2.461(4)	1.22(4)	1.27(4)	165(4)
O92	H921	C17 ^{vi}	2.995(3)	0.73(5)	2.27(5)	173(5)
O92	H922	O93	2.472(4)	0.67(4)	1.82(4)	165(6)
O93	H931	C15	3.139(3)	0.78(4)	2.38(4)	164(4)
O93	H932	C16 ⁱ	3.016(3)	0.86(4)	2.16(4)	176(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱ $x-0.5, 0.5-y, z-0.5$; ⁱⁱⁱ $1.5-x, 0.5-y, 0.5-z$; ^{iv} $1.5-x, y+0.5, 0.5-z$;
^v $1-x, 1-y, -z$; ^{vi} $2-x, 1-y, -z$.

2.1.11 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**13**)

Durch alkalische Hydrolyse von **1b** wird eine wässrige Lösung von **3** erhalten. Hat die Lösung längere Zeit Luftkontakt, können Kristalle von $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) erhalten werden, wenn Natriumhexafluorophosphat durch Diffusion zugegeben wird. Wird zu einer Lösung von **3** ein Überschuss Erythrit gegeben, refluxiert und Natriumhexafluorophosphat eindiffundiert, so ergibt sich die gleiche Struktur, wenn geringste Undichtigkeiten im Kristallisationsgefäß vorliegen, so dass Kohlendioxid eindiffundieren kann.

13 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit. Das Rhodiumatom ist verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die Abstände am Rhodiumatom zeigen keine Besonderheiten.

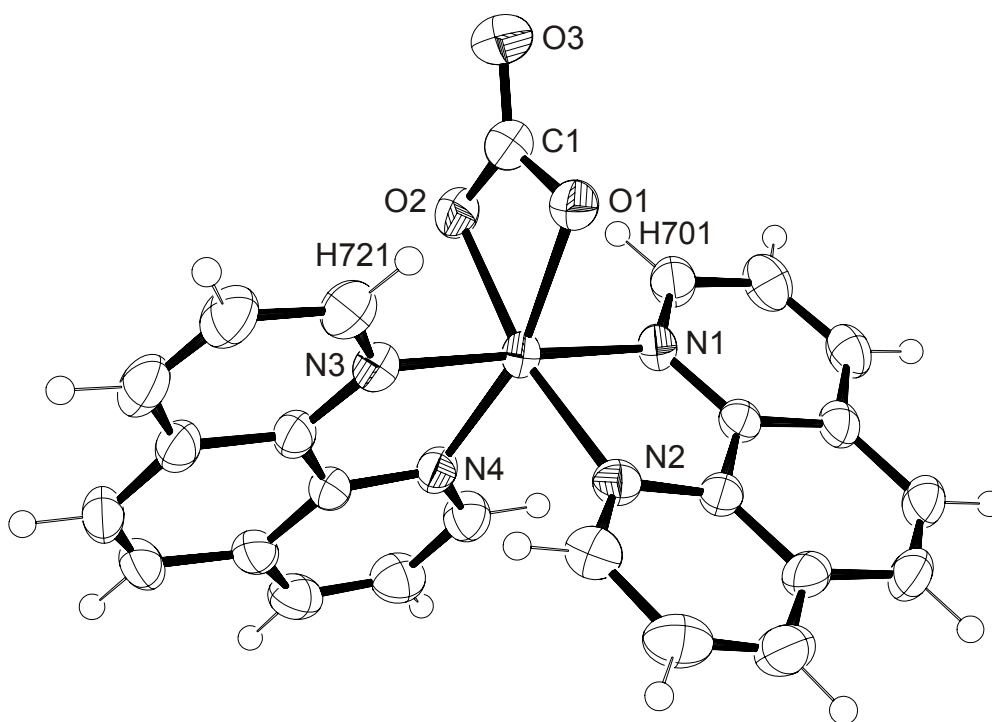


Abb. 2.33: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CO}_3)]^+$ (Λ -Isomeres) in **13**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.027(3), N2 2.039(3), N3 2.022(3), N4 2.031(3), O1 2.024(2), O2 2.017(2), C1 2.446(3). Abstände (in Å) von C1 zu: O1 1.333(4), O2 1.310(4), O3 1.225(4). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.62(10), N1-Rh-N3 178.48(10), N1-Rh-N4 97.35(10), N2-Rh-N3 97.44(10), N2-Rh-N4 90.98(10), N3-Rh-N4 81.45(10), N1-Rh-O1 88.97(10), N1-Rh-O2 92.52(9), N2-Rh-O1 103.93(9), N2-Rh-O2 168.04(9), N3-Rh-O1 92.42(10), N3-Rh-O2 88.62(10), N4-Rh-O1 164.54(10), N4-Rh-O2 100.14(10), O1-Rh-O2 65.36(9), O1-C1-O2 111.3(3), O2-C1-O3 124.8(3), O1-C1-O3 124.0(3), C1-O1-Rh 91.19(19), C1-O2-Rh 92.17(19).

Bedingt durch den Chelatvierring sind dagegen alle Winkel im Chelatring kleiner als die idealen Winkel an den vier Atomen. Der Carbonatligand ist planar. Die Bindungsabstände zwischen C1 und den Sauerstoffatomen O1 und O2 liegen bei 1.32 Å (Mittelwert) und befin-

den sich damit zwischen den Werten einer C–O-Einfachbindung (1.43 Å^[31]) und einer C–O-Doppelbindung (1.19 Å^[31]), während C1–O3 = 1.23 Å einer Doppelbindung entspricht. Der Bindungsabstand in Carbonat beträgt 1.30 Å.^[31]

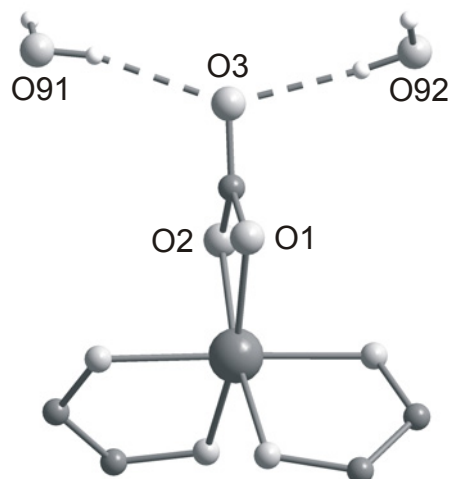


Abb. 2.34: Wasserstoffbrückenbindungen an O3 in **13** (DIAMOND-Darstellung). Die Phenanthrolin-Liganden sind nur als Chelatringe angedeutet. Atome: Rh (groß, mittelgrau), O, N (mittelgroß, hellgrau), C (mittelgroß, mittelgrau), H (klein, weiß).

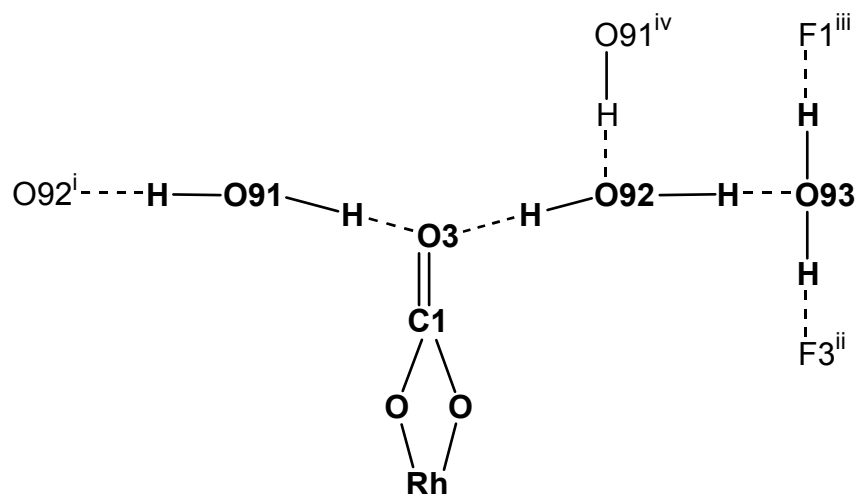


Abb. 2.35: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **13**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Jedes Wassermolekül ist einmal mit kompletter Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, y – 0.5, –z – 0.5; ⁱⁱ x – 1, 0.5 – y, z – 0.5; ⁱⁱⁱ 1 – x, 1 – y, –z, ^{iv} 1 – x, y + 0.5, –z – 0.5.

Ausgehend vom nicht koordinierenden Sauerstoffatom des Carbonatoliganden lässt sich ein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufstellen, bei dem jedem Donor ein Akzeptor zugeordnet werden kann (Abb. 2.35). Ungewöhnlich ist die Lage der beiden Wassermoleküle, die an O3 als Donoren binden. Sie liegen nicht annähernd in der Ebene des Carbonatoliganden,

sondern oberhalb und unterhalb dieser Ebene und bilden daher Wechselwirkungen zum π -System zwischen C1 und O3 aus (Abb. 2.34).

Tabelle 2.6: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

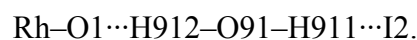
D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O91	H911	O3	2.896(5)	0.839(10)	2.075(19)	166(7)
O91	H912	O92 ⁱ	2.753(7)	0.839(10)	1.921(14)	171(7)
O92	H921	O3	2.817(5)	0.833(10)	2.00(2)	165(6)
O92	H922	O93	2.664(8)	0.835(10)	1.857(19)	162(6)
O93	H931	F3 ⁱⁱ	3.045(7)	0.835(10)	2.25(3)	159(7)
O93	H932	F1 ⁱⁱⁱ	2.825(6)	0.837(10)	2.03(4)	159(9)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, y - 0.5, -z - 0.5$; ⁱⁱ $x - 1, 0.5 - y, z - 0.5$; ⁱⁱⁱ $1 - x, 1 - y, -z$.

2.1.12 *cis*-[Rh(phen)₂(OH)I_{0.6}X_{0.4}]I · H₂O (**14**) (X = OH oder Cl)

Beim Versuch, α -Cyclodextrin an das Rh(phen)₂-Fragment zu koordinieren, wurde **1b** durch alkalische Hydrolyse in **3** überführt, dann unter Anwesenheit von α -Cyclodextrin refluxiert und Natriumiodid langsam eindiffundiert. Die erhaltenen Kristalle enthalten kein α -Cyclodextrin. Das Rhodiumatom trägt stattdessen einen Iodo- und einen Hydroxoliganden. Der Hydroxoligand ist schon in **3** vorhanden. Der Iodoligand muss bei der langsamen Eindiffusion den anderen Hydroxoliganden in **3** verdrängt haben.

14 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich außer dem Komplexkation auch ein Wassermolekül und ein Iodidion. Ausgehend vom Hydroxoliganden kann ein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufgestellt werden:



Das Wasserstoffatom des Hydroxoliganden lässt sich nicht sinnvoll verfeinern und wurde deshalb ausgespart. Die Wasserstoffatome des Wassermoleküls können dagegen frei verfeinert werden.

Die Verfeinerung führt nur dann zu befriedigenden Ergebnissen, wenn der Besetzungsfaktor des Iodoliganden (I1) freigegeben wird. Er wurde auf $\text{SOF}(\text{I1}) = 0.59$ verfeinert. In den Kristallen liegt offensichtlich ein Gemisch vor. Wird nahe an I1 ein Sauerstoffatom (O2) eingeführt, so wird dessen Lageparameter auf $\text{SOF}(\text{O2}) = 0.33$ verfeinert. Wird stattdessen ein Chloratom (Cl1) eingeführt, so ergibt sich $\text{SOF}(\text{Cl1}) = 0.17$. Die Summe mit $\text{SOF}(\text{I1})$ ist offensichtlich zu klein. Der Bindungsabstand Rh-O2 ist dagegen etwas groß und spräche eher für ein Chloratom. Die Elementaranalyse des gesamten Kristallisationsansatzes bestätigt den Iodgehalt, der sich aus der Strukturverfeinerung ergibt. Es ist allerdings auch Chlor enthalten. Die gefundene Menge ist aber zu groß; selbst bei Annahme eines Chlorgehalts von 1 – $\text{SOF}(\text{I1}) = 0.41$. Die Bestimmung der genauen Zusammensetzung von **14** ist daher nicht gelungen. Wird der Besetzungsfaktor von O1 freigegeben, so wird dieser auf $\text{SOF}(\text{O1}) = 1.0$ verfeinert. Der Bindungsabstand Rh-O1 ist ebenfalls unauffällig.

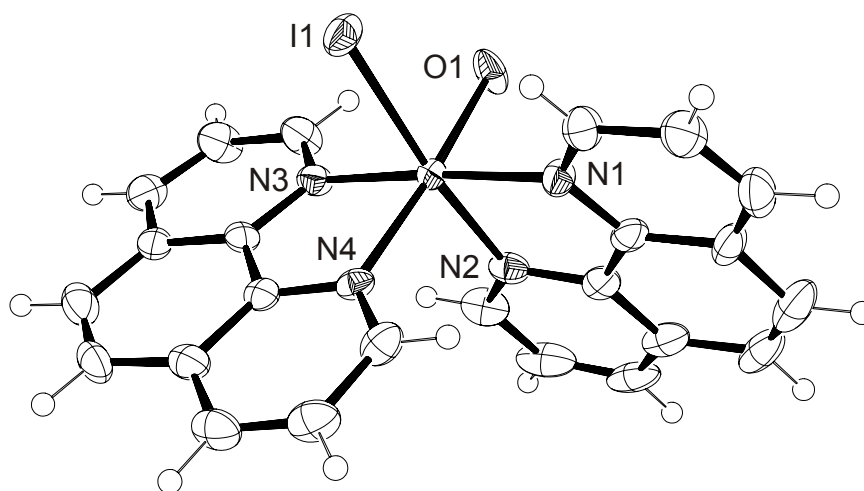


Abb. 2.36: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})\text{I}_{0.6}\text{X}_{0.4}]^+$ (Δ -Isomeres) in **14**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Ligand X ist nicht dargestellt. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.048(3), N2 2.033(3), N3 2.024(3), N4 2.048(3), O1 2.010(2), I1 2.5719(12), X 2.30(2). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.38(13), N1-Rh-N3 176.23(12), N1-Rh-N4 96.38(12), N2-Rh-N3 95.64(13), N2-Rh-N4 94.22(12), N3-Rh-N4 81.49(12), N1-Rh-O1 89.82(12), N1-Rh-I1 94.86(9), N1-Rh-X 94.8(5), N2-Rh-O1 86.49(12), N2-Rh-I1 174.09(9), N2-Rh-X 175.6(5), N3-Rh-O1 92.30(12), N3-Rh-I1 88.30(9), N3-Rh-X 88.3(5), N4-Rh-O1 173.79(12), N4-Rh-I1 90.72(8), N4-Rh-X 88.3(5), O1-Rh-I1 88.94(9), O1-Rh-X 91.4(5), I1-Rh-X 2.5(5).

2.2 Heteroleptische Polyolatokomplexe von Rhodium(III)

2.2.1 Das System *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**)/Polyol/Base

2.2.1.1 Herstellung, Analytik und Molekülsymmetrie

Zur Herstellung heteroleptischer Polyolatokomplexe von Rhodium(III) mit zwei Molekülen Phenanthrolin wurde von **1b** ausgegangen. Im Laufe der Arbeiten wurde die Methode, ein Polyol durch Substitution der Chloratome zu binden, weiterentwickelt. Die erste Methode geht auf die Beschreibung der Hydrolyse von **1b** in der Literatur zurück.^[14] Zu **1b** wurden acht Äquivalente Natriumhydroxid und die gleiche Stoffmenge eines Polyoles gegeben und refluxiert. In einer verbesserten Synthese wurden nur noch zwei Äquivalente Base und drei Äquivalente Polyol verwendet, es wird jedoch immer noch im basischen Milieu refluxiert. Eine weitere Optimierung wurde erreicht, indem zunächst die vollständige Hydrolyse von **1b** zu **3** durchgeführt wurde (vgl. Kapitel 2.1.3) und anschließend das Polyol zugegeben und erneut refluxiert wurde.

Die Elektronenspektroskopie eignet sich zur Beobachtung der Hydrolyse von **1b**. Die Komplexierung eines Polyoles lässt sich allerdings nicht beobachten. Das Chromophor ist dem von **3** zu ähnlich (identische erste Koordinationssphäre).

Der Nachweis der Komplexierung wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erbracht. Die Verfolgung der Hydrolyse von **1a** zu **2a** und **3** wurde bereits beschrieben (vgl. Kapitel 2.1.3). Bedingt durch die Erniedrigung der Molekülsymmetrie besitzt **2a** doppelt so viele Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wie **1a** und **3**. Durch Koordination eines Polyoles wird in der Regel ebenfalls die zweizählige Achse des Komplexkations aufgehoben, so dass bei einer zuvor erfolgten vollständigen Hydrolyse (kein **2a** mehr vorhanden) schon die Anzahl der Signale im aromatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums Auskunft über die Koordination geben kann. Es wurde in der Regel mit einem Überschuss des Polyoles gearbeitet. Trotzdem sind in den meisten Fällen auch Signale von **3** erkennbar.

Die beschriebenen sechs Signalgruppen im aromatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums bestehen im Idealfall der vollständigen Koordination eines zweizähligen Polyolatoliganden aus vier Signalen (wie bei **2a**) oder aus sechs Signalen, wenn noch **3** vorhanden ist. Die Intensitätsverhältnisse geben Auskunft über die Anteile von **3** und der Polyolatoverbindung in Lösung.

Da **1a** und somit auch **3** als Racemat vorliegen, kommt es bei Komplexbildung mit chiralen Polyolen zur Bildung von Diastereomeren. Liegt das Polyol als Racemat vor, entstehen diastereomere Enantiomerenpaare. Hat ein Polyol mehr als zwei Bindungsstellen, können durch Bildung diastereomerer Stellungsisomere noch mehr Signale auftreten.

Im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums werden die Signale der Polyolatoliganden beobachtet. Die erfolgte Koordination kann auch hier nachgewiesen werden und es können im Einzelfall auch Aussagen über die Koordinationsstellen bei mehrzähligen Liganden getroffen werden. Durch Komplexbildung erniedrigt sich auch bei vielen Polyolen die Molekülsymmetrie, so dass die Koordination durch die Erhöhung der Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum nachgewiesen werden kann. Durch die Komplexbildung verschieben sich die Signale des Liganden im Vergleich zum freien Polyol um charakteristische Werte. Die Signale der Kohlenstoffatome, die an das koordinierende Sauerstoffatom gebunden sind, erfahren eine starke Verschiebung (CIS) ins tiefe Feld. Für die benachbarten Kohlenstoffatome ist die Verschiebung geringer und bei Kohlenstoffatomen, die von der Koordinationsstelle weiter entfernt sind, kann sie auch ins hohe Feld erfolgen.

Die ^1H -NMR-Spektren sind vergleichsweise unübersichtlich. Im aliphatischen Bereich liegen mehr Signale vor als im ^{13}C -NMR-Spektrum. Zusätzlich kommt es durch ähnliche chemische Verschiebungen zu Überlagerungen und zahlreiche, ähnliche Kopplungen führen zu komplizierten Aufspaltungen. Die Signale des im Überschuss zugesetzten Polyoles und das Signal des Wassers überlagern oft die interessanten Signale. Die ^1H -NMR-Spektroskopie wurde daher nur bei in deuteriertem Lösemittel gelösten Reinsubstanzen angewendet, nicht bei Reaktionsansätzen.

2.2.1.2 Nomenklatur

In den Polyolatokomplexen erhalten die Kohlenstoff- und die Wasserstoffatome der Phenanthrolin-Liganden eine Benennung, die sie als Hilfsliganden auszeichnet. Die Grundlage stellt die in Abbildung 2.1 gezeigte Nummerierung dar. Innerhalb des ersten Phenanthrolin-Liganden geht die Nummerierung von 701 bis 712. C701 ist N1 benachbart, C710 ist N2 benachbart. Das nächste Phenanthrolin ist mit N3 und N4 von 721 bis 732 nummeriert. N1 und N3 besitzen trans-Stellung und damit auch C/H701 und C/H721. N4 besitzt immer trans-Stellung zu demjenigen koordinierenden Sauerstoffatom des Polyolatoliganden, das die kleinere Nummer besitzt.

Die Nummerierung von Anhydroerythrit wird so durchgeführt wie bei der D-Erythrofuranoose. Aufgrund der Analogie wurde für *cis*-1,2-Cyclopentandiol entsprechend verfahren.

2.2.1.3 Cyclische Dirole

a) Untersuchung der Reaktionslösungen mittels NMR-Spektroskopie

Die drei Dirole Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol besitzen jeweils nur eine Koordinationsmöglichkeit. Bei Komplexbildung bildet sich jeweils ein Chelatfünfring.

Anhydroerythrit und *cis*-1,2-Cyclopentandiol bauen bei Koordination die zweizählige Symmetrie von **3** ab, während *trans*-1,2-Cyclohexandiol die Symmetrie erhält. Da letzteres chiral ist, ergeben sich diastereomere Enantiomerenpaare, wenn es als Racemat eingesetzt wird.

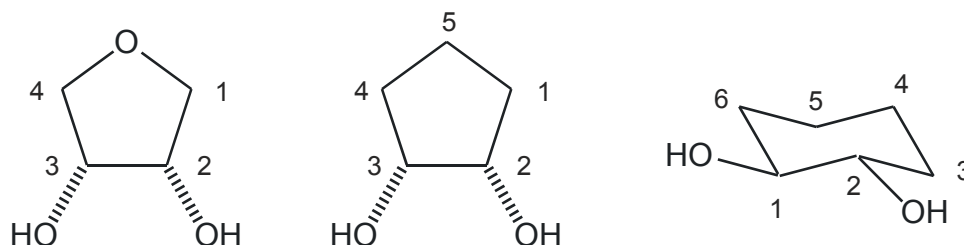


Abb. 2.37: Die Strukturformeln von Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *(S,S)*-*trans*-1,2-Cyclohexandiol und die Nummerierung der Atome.

Die Umsetzung von **3** mit einem Überschuss Anhydroerythrit führt zu einer vollständigen Komplexierung unter Bildung des neuen Polyolotokomplexes **15a**. Signale von **3** sind nicht erkennbar. Vergleichbare Umsetzungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol führen zu **16a**, solche mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol zu den Diastereomeren **17a** und **17b**. Sowohl neben **16a** als auch neben **17a** und **17b** sind Signale von **3** erkennbar. Bei identischen Bedingungen ist das Ausmaß der Komplexierung von *cis*-1,2-Cyclopentandiol noch etwas größer (aus den Integralen ergibt sich ca. 45 %) als das von *trans*-1,2-Cyclohexandiol (ca. 25 %, beide Diastereomere zusammen).

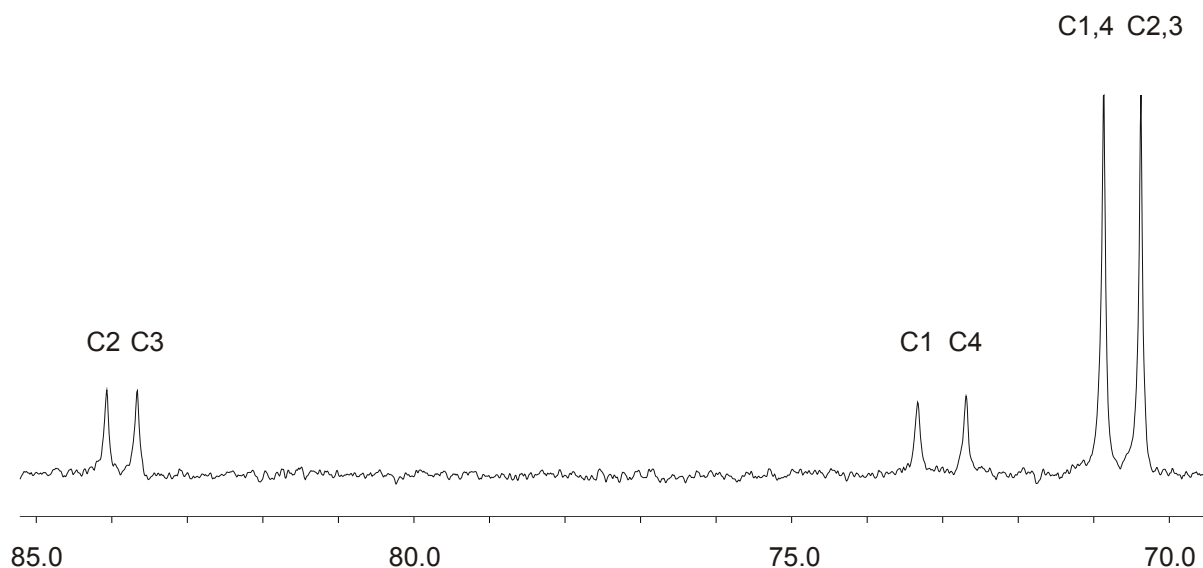


Abb. 2.38: Das ¹³C-NMR-Spektrum (68 MHz) einer wässrigen Reaktionslösung von Anhydroerythrit und **3** sowie die Zuordnung der Signale (**1b** : Anhydroerythrit : NaOH = 1.0 : 2.4 : 2.3). Abgebildet ist nur der aliphatische Bereich. Die vier kleinen Signale gehören zu **15a**, die beiden großen Signale zu nicht gebundenem Anhydroerythrit.

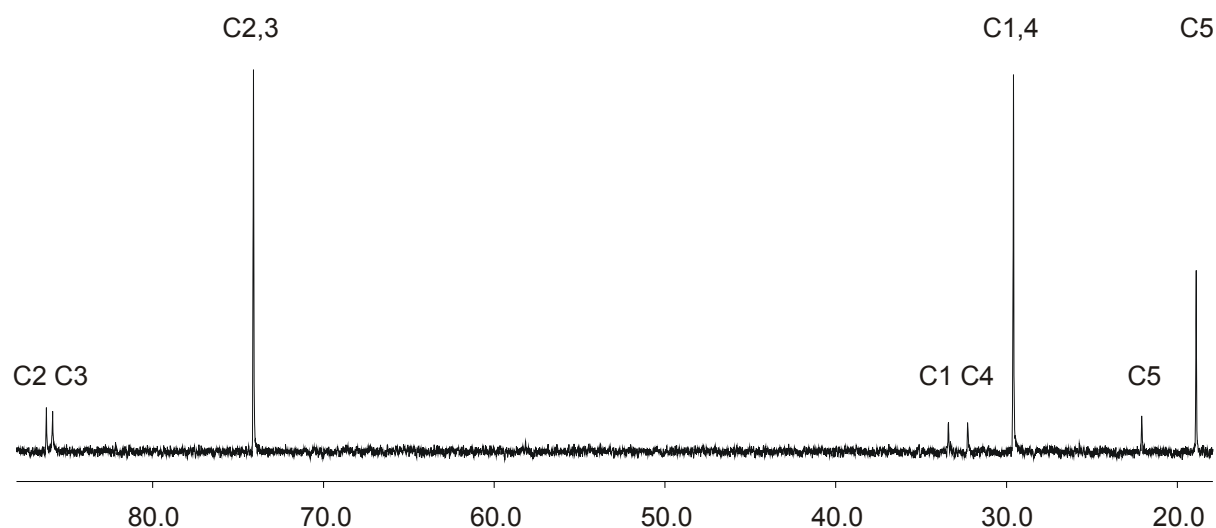


Abb. 2.39: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) einer wässrigen Reaktionslösung von *cis*-1,2-Cyclopentandiol und **3** sowie die Zuordnung der Signale (**1b** : *cis*-1,2-Cptd : NaOH = 1.0 : 2.0 : 3.0). Abgebildet ist nur der aliphatische Bereich. Die fünf kleinen Signale gehören zu **16a**, die drei großen Signale zu nicht gebundenem *cis*-1,2-Cyclopentandiol.

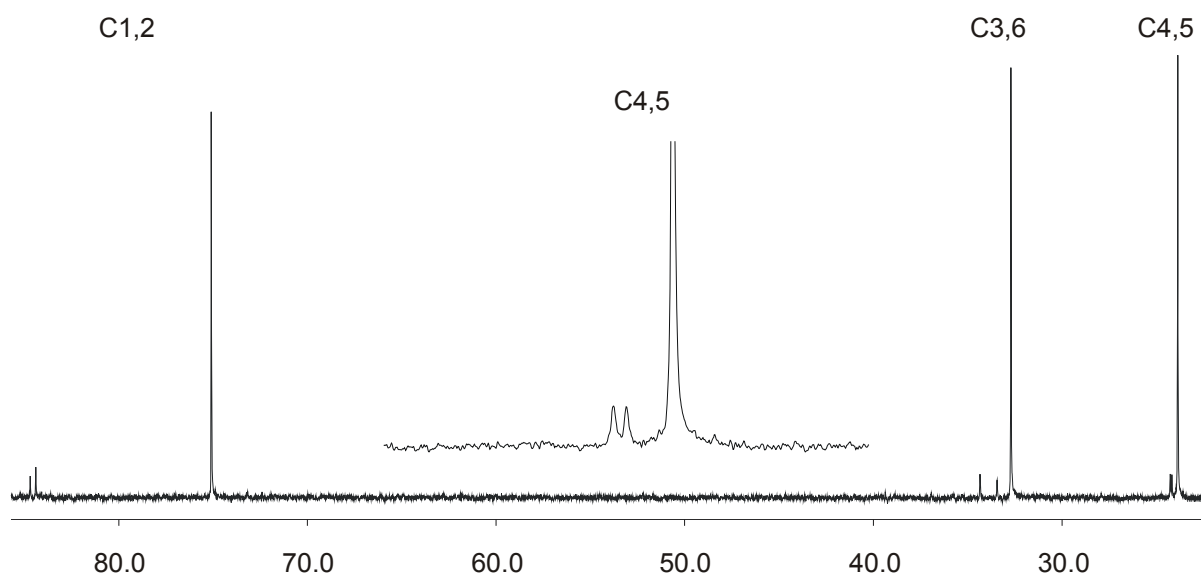


Abb. 2.40: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) einer wässrigen Reaktionslösung von *trans*-1,2-Cyclohexandiol und **3** sowie die Zuordnung der Signale (**1b** : *trans*-1,2-Chxd : NaOH = 1.0 : 2.0 : 3.0). Abgebildet ist nur der aliphatische Bereich. Es sind drei Signalsätze zu je drei Signalen sichtbar. Die drei größeren Signale gehören zu nicht gebundenem *trans*-1,2-Cyclohexandiol. Die übrigen kleinen Signale repräsentieren die beiden Diastereomere **17a** und **17b**. Die in der Mitte eingefügte Abbildung ist eine Ausschnittsvergrößerung der rechten Signalgruppe.

Die aus der Punktsymmetrie der Moleküle getroffenen Vorhersagen werden durch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt (vgl. Abb. 2.38 bis 2.40). Im aliphatischen Bereich sind vier Signale für **15a**, fünf für **16a** und zwei unterschiedlich große Signalsätze zu je drei Signalen für **17a**

und **17b** vorhanden. Es lässt sich nicht feststellen, welche absoluten Strukturen **17a** und **17b** haben, das heißt welches Diastereomer zu welchem Signalsatz gehört.

Tabelle 2.7: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **15a**, **16a**, **17a** und **17b** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Polyols in derselben Reaktionslösung (mit $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) = 29.30$). Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS.

		C1	C2	C3	C4	C5
15a	δ	73.3	84.1	83.7	72.7	
	$\Delta\delta$	2.2	13.6	13.2	1.6	
16a	δ	32.6	85.4	85.1	31.5	21.3
	$\Delta\delta$	3.8	12.1	11.7	2.7	3.2
17a	δ	83.7		33.6	23.6	
	$\Delta\delta$	9.2		1.6	0.4	
17b	δ	84.0		32.7	23.5	
	$\Delta\delta$	9.6		0.7	0.3	

In den Polyolatokomplexen **15a** und **16a** sind die Kohlenstoffatome C1 und C4 bzw. C2 und C3 paarweise recht ähnlich. Die absolute Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu diesen Paaren ist in den Abbildungen der Spektren (Abb. 2.38 und 2.39) und in der Tabelle 2.7 vorweg genommen und wird weiter unten erklärt. Die Zuordnung erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (vgl. Teilkapitel c)).

Anhydroerythrit und *cis*-1,2-Cyclopentandiol unterscheiden sich nur dadurch, dass im ersteren ein Sauerstoffatom ist, wo sich im letzteren eine Methylengruppe befindet. Die Konstitution der Polyolatokomplexe **15a** und **16a** ist damit auch sehr ähnlich. Es zeigt sich auch, dass in den ähnlichen Atompaaaren C1 und C4 bzw. C2 und C3 die relative Lage der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei **15a** und **16a** gleich ist.

b) Kristallstrukturen

Aus den Reaktionslösungen von **15a**, **16a** und **17a,b** konnten durch langsame Eindiffusion von Natriumhexafluorophosphat Kristalle erhalten werden. Außerdem gelang es im Falle von **15a** Kristalle zu erhalten, indem Natriumhexafluoroantimonat eindiffundiert wurde bzw. eine Reaktionslösung ohne Fällungsmittel über Kaliumhydroxid eingengt wurde. Weitere Kristalle wurden erhalten, indem man zu einer Reaktionslösung von **16a** langsam Natriumiodid eindiffundieren ließ. Bei allen Kristallen konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse

die Kristallstruktur bestimmt werden. Tabelle 2.8 gibt einen Überblick über die neuen Verbindungen.

Tabelle 2.8: Überblick über die neuen Kristallstrukturen, die aus **15a**, **16a** und **17a,b** erhalten werden konnten. Angegeben sind die Reaktionslösungen und die Kristallisationsmethode.

	NaPF ₆	NaAsF ₆	NaI	KOH
15a	15b	15c		15d
16a	16b		16c	
17a,b	17c			

In allen Kristallstrukturen liegen Komplexkationen des Typs $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{L}]^+$ vor, wobei L der zweizählige Diolatoligand ist. In den Komplexkationen sind die Rhodiumatome verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die Abstände an den Rhodiumatomen zeigen keine Besonderheiten. $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**15b**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Abbildung 2.41 zeigt das Komplexkation dieser Struktur. Der Chelatfünfring am Rhodiumatom und der furanoide Ring sind so eingestellt, dass sich ein sehr kleiner Torsionswinkel $\text{O2-C2-C3-O3} = -2.3(5)^\circ$ ergibt. Die beiden Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen stehen nahezu ekliptisch. Das gilt auch für die beiden Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen C2-H2 und C3-H3.

In **15b** konnten die Wasserstoffatome der zwei Wassermoleküle frei gefunden und ein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufgestellt werden (vgl. Abb. 2.42 und Tabelle 2.9). Es bilden sich im Kristall unendliche Ketten von Wasserstoffbrückenbindungen aus zwischen den Akzeptoratomen O2 und O3 benachbarter Komplexkationen, die durch die beiden Wassermoleküle als Donoren verbunden werden.

$[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_2)]\text{AsF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**15c**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Das Komplexkation ist in seiner Konnektivität identisch wie das in **15b**. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom zeigen keine Auffälligkeiten im Vergleich zu **15b**. Der Torsionswinkel $\text{O2-C2-C3-O3} = 19.1(5)^\circ$ ist aber deutlich größer und die ekliptische Anordnung ist dadurch vermieden. Abbildung 2.43 zeigt das Komplexkation in **15c**.

Die Wasserstoffatome konnten in **15c** ebenfalls frei gefunden werden. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist anders aufgebaut als in **15b** (vgl. Abb. 2.44 und Tabelle 2.10). Hier werden zwei Akzeptoratome O3 benachbarter Komplexkationen mittels zweier Wassermoleküle O92 als Donoren verbunden. Das andere Wassermolekül O91 verknüpft als Donor die Akzeptoren O2 und F5.

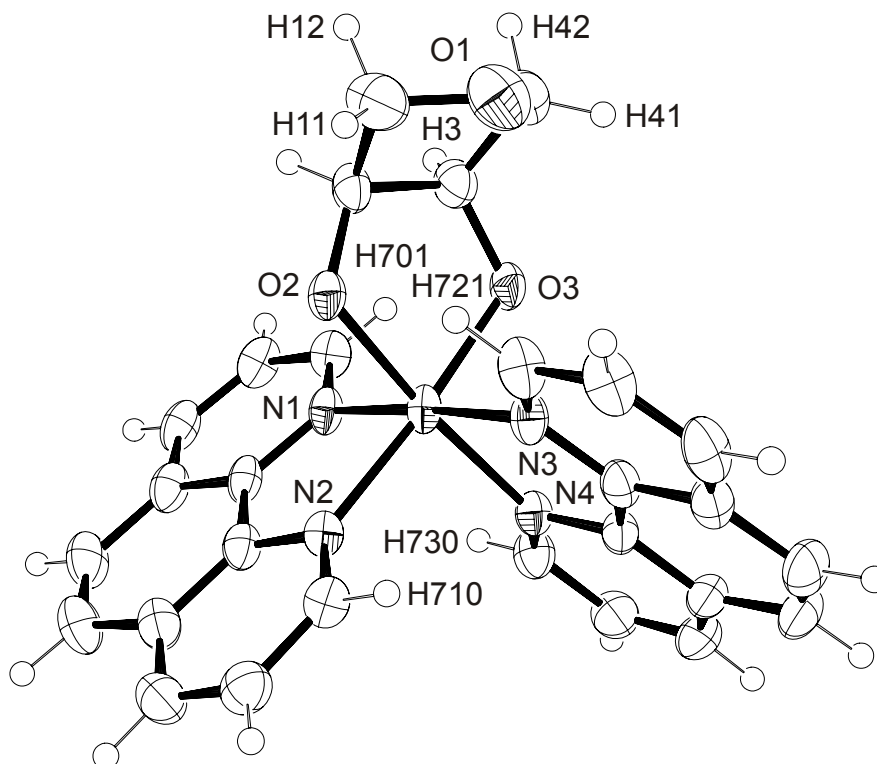


Abb. 2.41: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_2)]^+$ (Δ -Isomeres) in **15b**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.035(3), N2 2.037(3), N3 2.043(3), N4 2.047(3), O2 1.986(2), O3 1.985(3). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.20(12), N1-Rh-N3 176.29(13), N1-Rh-N4 97.28(12), N2-Rh-N3 95.48(12), N2-Rh-N4 92.02(12), N3-Rh-N4 81.12(12), N1-Rh-O2 87.93(11), N2-Rh-O2 92.13(11), N3-Rh-O2 93.87(12), N4-Rh-O2 173.78(11), N1-Rh-O3 93.91(12), N2-Rh-O3 174.57(11), N3-Rh-O3 89.47(12), N4-Rh-O3 90.95(11), O2-Rh-O3 85.29(10). Torsionswinkel (in °): O2-C2-C3-O3 $-2.3(5)$, H2-C2-C3-H3 -2.94 . Faltungswinkelparameter: Rh-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.1423(28)$ Å, $\varphi = 171.5(17)^\circ$; O1-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.4188(48)$ Å, $\varphi = 178.4(7)^\circ$.^[20]

Tabelle 2.9: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **15b**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O91	H911	O2	2.809(4)	0.78(5)	2.05(5)	163(5)
O91	H912	O3 ⁱ	2.826(4)	0.76(5)	2.07(5)	175(5)
O92	H921	O3	2.836(4)	0.75(5)	2.09(5)	173(5)
O92	H922	O2 ⁱⁱ	2.884(4)	0.78(5)	2.11(5)	168(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 0.5, 0.5 - y, z - 0.5$; ⁱⁱ $x + 0.5, 0.5 - y, z + 0.5$.

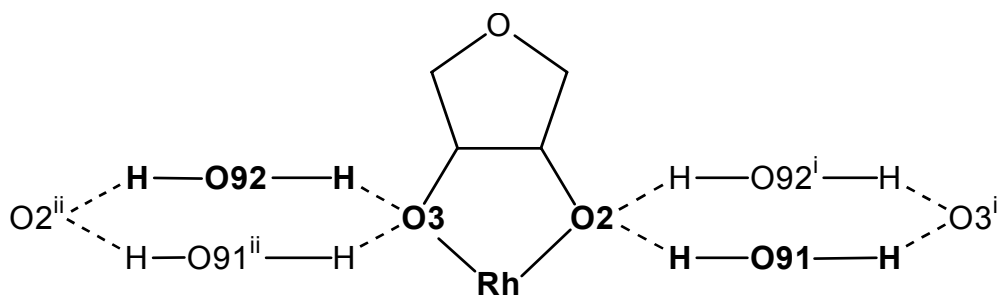


Abb. 2.42: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **15b**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x - 0.5, 0.5 - y, z - 0.5$; ⁱⁱ $x + 0.5, 0.5 - y, z + 0.5$.

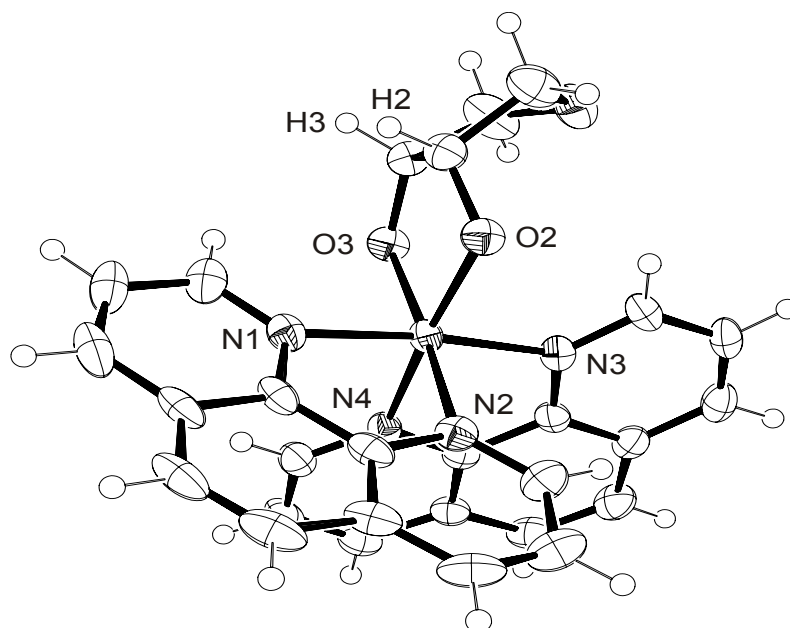


Abb. 2.43: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_2)]^+$ (Δ -Isomeres) in **15c**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.051(3), N2 2.046(3), N3 2.032(3), N4 2.043(3), O2 1.988(3), O3 1.987(3). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.53(13), N1-Rh-N3 173.80(13), N1-Rh-N4 94.87(12), N2-Rh-N3 93.53(12), N2-Rh-N4 90.86(12), N3-Rh-N4 81.39(12), N1-Rh-O2 91.94(12), N2-Rh-O2 92.78(12), N3-Rh-O2 92.04(12), N4-Rh-O2 172.68(11), N1-Rh-O3 93.27(12), N2-Rh-O3 174.45(12), N3-Rh-O3 91.78(12), N4-Rh-O3 91.54(11), O2-Rh-O3 85.40(11). Torsionswinkel (in °): O2-C2-C3-O3 19.1(5), H2-C2-C3-H3 15.75. Faltungparameter: Rh-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.2016(35)$ Å, $\varphi = 229.8(9)^\circ$; O1-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.3928(47)$ Å, $\varphi = 200.5(7)^\circ$.^[20]

Tabelle 2.10: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **15c**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O91	H911	O2	2.743(5)	0.832(10)	1.912(11)	177(5)
O91	H912	F5	3.114(7)	0.831(10)	2.283(13)	177(5)
O92	H921	O3	2.923(4)	0.830(10)	2.105(15)	168(6)
O92	H922	O3 ⁱ	2.829(4)	0.833(10)	1.998(11)	175(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, -y, -z.

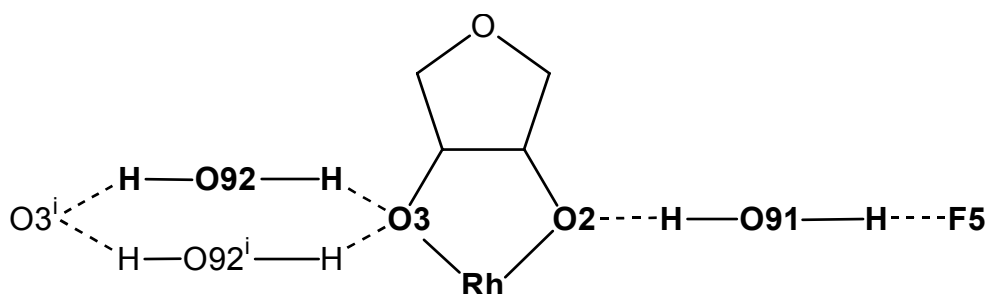


Abb. 2.44: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **15c**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, -y, -z.

[Rh(phen)₂(AnErytH₂)]Cl · 6.22 H₂O (**15d**) kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c*. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Die Konnektivität des Komplexions ist wie bei **15b** und **15c**. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom zeigen keine Besonderheiten im Vergleich zu **15b** und **15c**. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 = 43.4(5)° ist deutlich größer als in **15b** und **15c**. Abbildung 2.45 zeigt das Komplexion in **15d**. Das Chloridion wurde auf zwei Lagen verfeinert. Eines der Wassermoleküle liegt auf der zwei-zähligen Drehachse und der Besetzungsfaktor zweier weiterer Wassermoleküle ist kleiner als eins. Auf die Suche der Wasserstoffatome wurde bei der Strukturverfeinerung daher verzichtet.

Der Vergleich der drei Strukturen **15b**, **15c** und **15d** zeigt, dass identische Komplexkationen in unterschiedlichen Kristallstrukturen als unterschiedliche Konformere vorliegen können. Die Faltungparameter (nach Cremer und Pople^[20]) der Chelatfünfringe und der furanoiden Fünfringe ist bei den einzelnen Abbildungen der drei Strukturen angegeben, ebenso jeweils zwei Torsionswinkel an der Bindung C2–C3. In Tabelle 2.11 sind die Werte gegenüber gestellt und die sich aus den Werten ableitbaren Konformationen der Ringe aufgezeigt. Die große Bandbreite der Konformationen zeigt die Flexibilität des Liganden Anhydroerythrit.

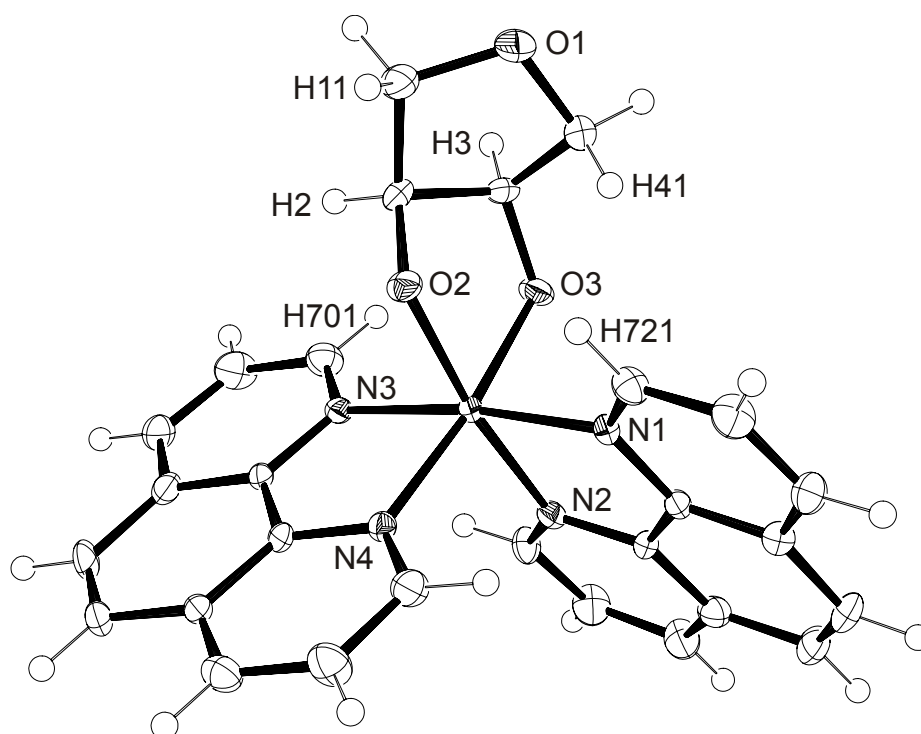


Abb. 2.45: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_2)]^+$ (Δ -Isomeres) in **15d**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.045(3), N2 2.048(3), N3 2.042(3), N4 2.047(3), O2 2.008(3), O3 2.010(3). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.56(13), N1-Rh-N3 172.32(12), N1-Rh-N4 95.32(14), N2-Rh-N3 91.89(14), N2-Rh-N4 95.24(11), N3-Rh-N4 81.23(14), N1-Rh-O2 89.82(12), N2-Rh-O2 91.02(12), N3-Rh-O2 94.31(13), N4-Rh-O2 172.42(13), N1-Rh-O3 92.84(13), N2-Rh-O3 173.26(13), N3-Rh-O3 93.95(13), N4-Rh-O3 88.99(11), O2-Rh-O3 85.19(10). Torsionswinkel (in °): O2-C2-C3-O3 43.4(5), H2-C2-C3-H3 41.69. Faltungsparameter: Rh-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.4011(34)$ Å, $\varphi = 239.7(4)^\circ$; O1-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.4037(39)$ Å, $\varphi = 290.1(5)^\circ$.^[20]

$[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**16b**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Rhodiumatom liegt auf der zweizähligen Drehachse. In der asymmetrischen Einheit befindet sich daher nur ein Phenanthrolin. Das zweite wird durch die zweizählige Achse erzeugt. Das Komplexkation besitzt die Punktgruppe C_1 und besitzt damit keine zweizählige Achse. *Cis*-1,2-Cyclopentandiol baut die zweizählige Symmetrie bei Koordination an **3** ab und liegt daher fehlgeordnet vor. Die Wassermoleküle sind ebenfalls fehlgeordnet. Auf die Suche der Wasser-

stoffatome der Wassermoleküle wurde bei der Strukturverfeinerung daher verzichtet. Abbildung 2.46 zeigt das Komplexkation in **16b**. Es ist willkürlich eine der beiden Lagen des Liganden dargestellt. Der Torsionswinkel $O2-C2-C3-O3 = 42.6(12)^\circ$ ist mit dem Wert in **15d** vergleichbar. Die Faltungparameter für den Cyclopentanring weichen dagegen von denen in **15d** ab und ergeben eine ${}^3T_{C4}$ -Konformation (vgl. Tabelle 2.11).

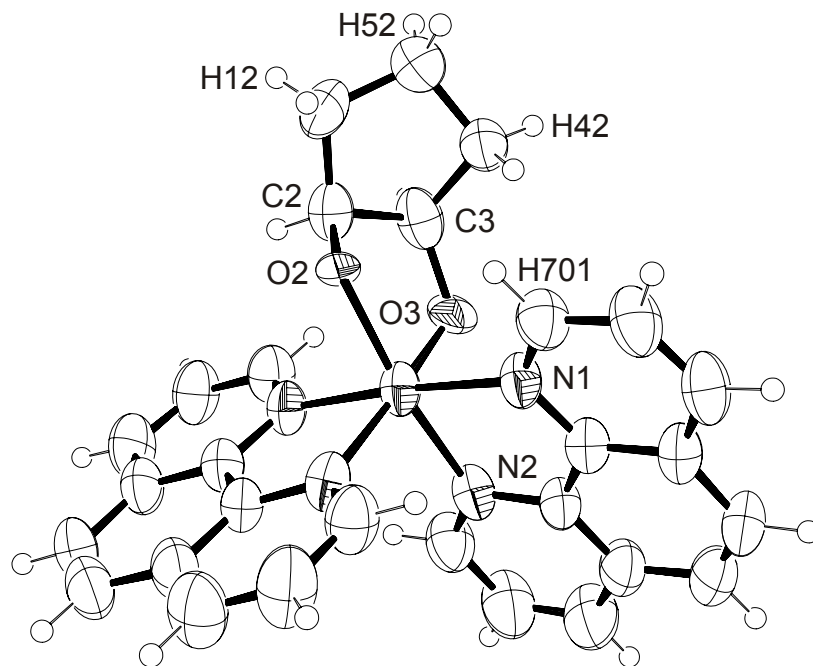


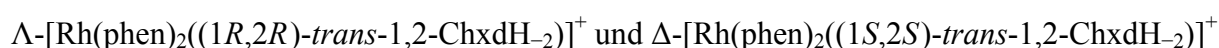
Abb. 2.46: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_2)]^+$ (Δ -Isomeres) in **16b**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für die Abbildung wurde willkürlich nur eine der beiden fehlgeordneten Lagen des Diolatoliganden dargestellt. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.035(4), N2 2.042(4), O2 2.022(19), O3 1.94(2). Winkel (in $^\circ$): N1-Rh-N2 81.07(14), N1-Rh-N1ⁱ 175.3(2), N1-Rh-N2ⁱ 95.65(14), N2-Rh-N2ⁱ 92.6(2), N1-Rh-O2 87.4(5), N2-Rh-O2 95.8(4), N1ⁱ-Rh-O2 96.4(5), N2ⁱ-Rh-O2 171.4(4), N1-Rh-O3 90.4(6), N2-Rh-O3 170.9(5), N1ⁱ-Rh-O3 92.7(6), N2ⁱ-Rh-O3 85.1(5), O2-Rh-O3 86.8(4). Torsionswinkel (in $^\circ$): O2-C2-C3-O3 42.6(12), H2-C2-C3-H3 38.67. Faltungparameter: C1-C2-C3-C4-C5 $Q = 0.3982(135)$ Å, $\varphi = 89(2)^\circ$.^[20] Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x + 3, -y - 1, -z$.

$[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_2)]\text{I} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**16c**) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Komplexkation. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom sind vergleichbar mit **16b**. Bei der Strukturverfeinerung muss das Iodidion fehlgeordnet werden und in der Folge ergibt sich eine Fehlordnung der Wassermoleküle, die nicht schlüssig zu Ende geführt werden konnte ($x \approx 7$). Die Temperaturfaktoren des Komplexkations sind allerdings unauffällig. Auf eine Abbildung wurde trotzdem verzichtet, da die Abweichungen in der Konformation im Vergleich zu **16b** nicht sehr groß sind. Die Werte sind der Tabelle 2.11 zu entnehmen.

Tabelle 2.11: Überblick über die Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 := τ (in °) und die Faltungparameter^[20] der Komplekationen [Rh(phen)₂L]⁺ in den Kristallstrukturen **15b**, **15c**, **15d**, **16b** und **16c**. Es sind die aus den Faltungsparametern sich ergebenden Ringkonformationen angegeben (T: twist; E: envelope). Die Konformationen des Chelattrings und des furanoiden Fünfrings ergeben zusammen entweder die syn- oder die anti-Konformation (*K*; Definition syn: Das Sauerstoffatom O1 bzw. das Kohlenstoffatom C5 steht auf der gleichen Seite der durch die Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C4 aufgespannten Ebene wie die Sauerstoffatome O2 und O3; anti: umgekehrt).

	<i>K</i>	τ	Rh-O2-C2-C3-O3		(O1)-C1-C2-C3-C4-(C5)			
			<i>Q</i> /Å	φ /°	<i>Q</i> /Å	φ /°		
15b	syn	-2.3(5)	0.1423(28)	171.5(17)	E _{Rh}	0.4188(48)	178.4(7)	E _{O1}
15c	syn	19.1(5)	0.2016(35)	229.8(9)	⁰² T _{C2}	0.3928(47)	200.5(7)	^{C1} T _{O1}
15d	anti	43.4(5)	0.4011(34)	239.7(4)	⁰² T _{C2}	0.4037(39)	290.1(5)	^{C3} E
16b	anti	42.6(12)				0.3982(135)	89(2)	^{C3} T _{C4}
16c	anti	35.0(9)	0.3608(59)	230.3(9)	⁰² T _{C2}	0.3843(94)	75.5(15)	^{C3} E

[Rh(phen)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (**17c**) kristallisiert in der Raumgruppe *P2*₁/*c*. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Die in Lösung bei **17a,b** vorhandene zweizählige Achse ist im Kristall nicht vorhanden. **17c** enthält das Enantiomerenpaar mit folgender absoluter Konfiguration:



Das letzte von beiden ist in Abbildung 2.47 gezeigt. Die Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome C1, C2, C4 und C5 (bei C5 nur eingeschränkt) sind in die gleiche Raumrichtung längs verzerrt. Offensichtlich ist das andere Diastereomer überlagert, das am Rhodiumatom die gleiche, an den Kohlenstoffatomen C1 und C2 dagegen die entgegengesetzte Konfiguration besitzt. Das Mengenverhältnis der beiden Diastereomeren in der Kristallstruktur lässt sich aus dem vorliegenden Datensatz nicht bestimmen. Die Überlagerung der beiden Diastereomeren führt dazu, dass ein in Richtung Planarität verzerrter Sessel vorzuliegen scheint. Der tatsächlich in den einzelnen Isomeren vorhandene Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 kann nicht bestimmt werden.

Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten bei der Strukturverfeinerung nicht gefunden werden.

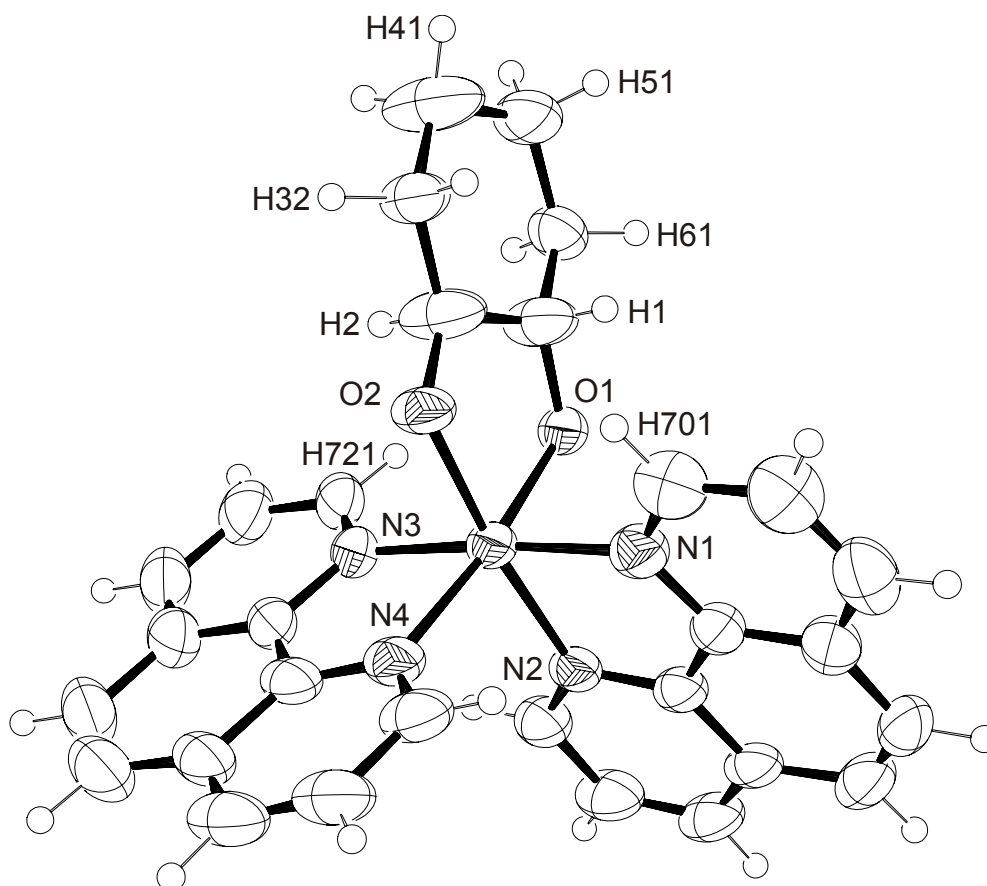


Abb. 2.47: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_2)]^+$ (Δ -Isomeres) in **17c**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.035(4), N2 2.052(4), N3 2.022(4), N4 2.058(4), O1 1.996(3), O2 2.001(3). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.01(17), N1-Rh-N3 175.64(15), N1-Rh-N4 96.73(18), N2-Rh-N3 95.22(16), N2-Rh-N4 93.77(14), N3-Rh-N4 81.27(18), N1-Rh-O1 89.74(15), N2-Rh-O1 90.16(13), N3-Rh-O1 92.46(15), N4-Rh-O1 172.88(16), N1-Rh-O2 93.56(16), N2-Rh-O2 173.50(15), N3-Rh-O2 90.34(16), N4-Rh-O2 90.39(14), O1-Rh-O2 86.23(12).

c) Untersuchung gelöster Kristalle mittels NMR-Spektroskopie

Kristalle von **15b**, **16b** und **17c** wurden in siebenfach deuteriertem *N,N*-Dimethylformamid (d_7 -DMF) gelöst und ^1H -, ^{13}C -, COSY-, NOESY-, HMQC-, HMBC- und J-resolved-NMR-Spektren aufgenommen.

Bei **15b** und **16b** ist es gelungen, fast alle Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren den Atomen der Komplexkationen **15a** und **16a** zuzuordnen. Es ist daher möglich, in **15a** und **16a** zwischen den beiden Seiten der Diolatoliganden zu unterscheiden, die durch den Symmetrieabbau bei der Komplexbildung nicht identisch sind wie im freien Diol, sondern verschieden. Es ist möglich, die Zuordnung auf die ^{13}C -NMR-Spektren der wässrigen Reaktionslösungen von **15a** und **16a** zu übertragen. Dabei wird angenommen, dass die Reihenfolge der Signale in beiden Lösemitteln gleich ist. Die Erfahrungen mit verschiedenen Lösemitteln zeigen, dass

sich die relative Lage der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum auch quantitativ nur wenig ändert im Vergleich zur Verschiebungsdifferenz der Signale in einem gegebenen Lösemittel. Das heißt, dass die Verschiebungsdifferenzen beim Wechsel des Lösemittels nahezu gleich bleiben. Durch die Übertragung der Zuordnung auf die wässrigen Reaktionslösungen ist es möglich, direkt die Verschiebungsdifferenz zu den entsprechenden Signalen des freien Dioles in der gleichen Lösung zu bestimmen. Die Werte für $\Delta\delta$ (und speziell für den CIS) sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

Neben den Signalen von **15a** sind nach längerer Zeit auch Signale von **3** zu erkennen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen **15a** und **3**. Die Lage des Gleichgewichts ist günstig, so dass es möglich ist, Spektren von reinem **15a** zu erhalten, wenn Kristalle von **15b** frisch gelöst werden und die NMR-Messung sofort begonnen wird. Erst nach Tagen sind Signale von **3** deutlich erkennbar. Bei **16a** liegt das Gleichgewicht ungünstiger und die Reaktion erfolgt auch schneller, so dass immer auch die Signale von **3** zu sehen sind. Sobald **17c** in d_7 -DMF gelöst wird, sind im ^1H -NMR-Spektrum auch die Signale von **3**, **17a** und **17b** sichtbar. Bei **17c** stellen sich die Gleichgewichte schneller ein, als ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen werden kann. Die Zuordnung fast aller Signale von **17a** und **17b** ist gelungen, aber die absolute Zuordnung der beiden Diastereomeren zu **17a** und **17b** aufgrund von Raumwechselwirkungen war nicht möglich.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **15a** in d_7 -DMF mit der Zuordnung der Signale sind in den Abbildungen 2.48 und 2.49 gezeigt. Die Nummerierung der Atome ist identisch wie in den Kristallstrukturen (vgl. Abb. 2.41 und Kapitel 2.2.1.2).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs sind die auch bei **1a**, **2a** und **3** vorhandenen sechs Signalgruppen erkennbar, die zu den sechs verschiedenen Kohlenstoffatomen eines Moleküls Phenanthrolin gehören. Jede Signalgruppe besteht aus vier Signalen für die vier ähnlichen Kohlenstoffatome in **15a** (Punktsymmetrie C_1).

Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale der beiden Phenanthrolin-Liganden, die durch den Anisotropieeffekt des jeweiligen anderen Phenanthrolin-Liganden beeinträchtigt werden (vgl. Kapitel 2.1.1) im höheren Feld als die vergleichbaren Signale des gleichen Phenanthrolin-Liganden. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen vergleichbaren Signalen der beiden verschiedenen Phenanthrolin-Liganden ist dagegen vergleichsweise gering. So liegen die Signale von H701 und H710 bzw. von H721 und H730 relativ weit auseinander, während die chemischen Verschiebungen von H701 und H721 bzw. H710 und H730 ähnlicher sind. Das gilt auch für die drei anderen Signal-Quartette.

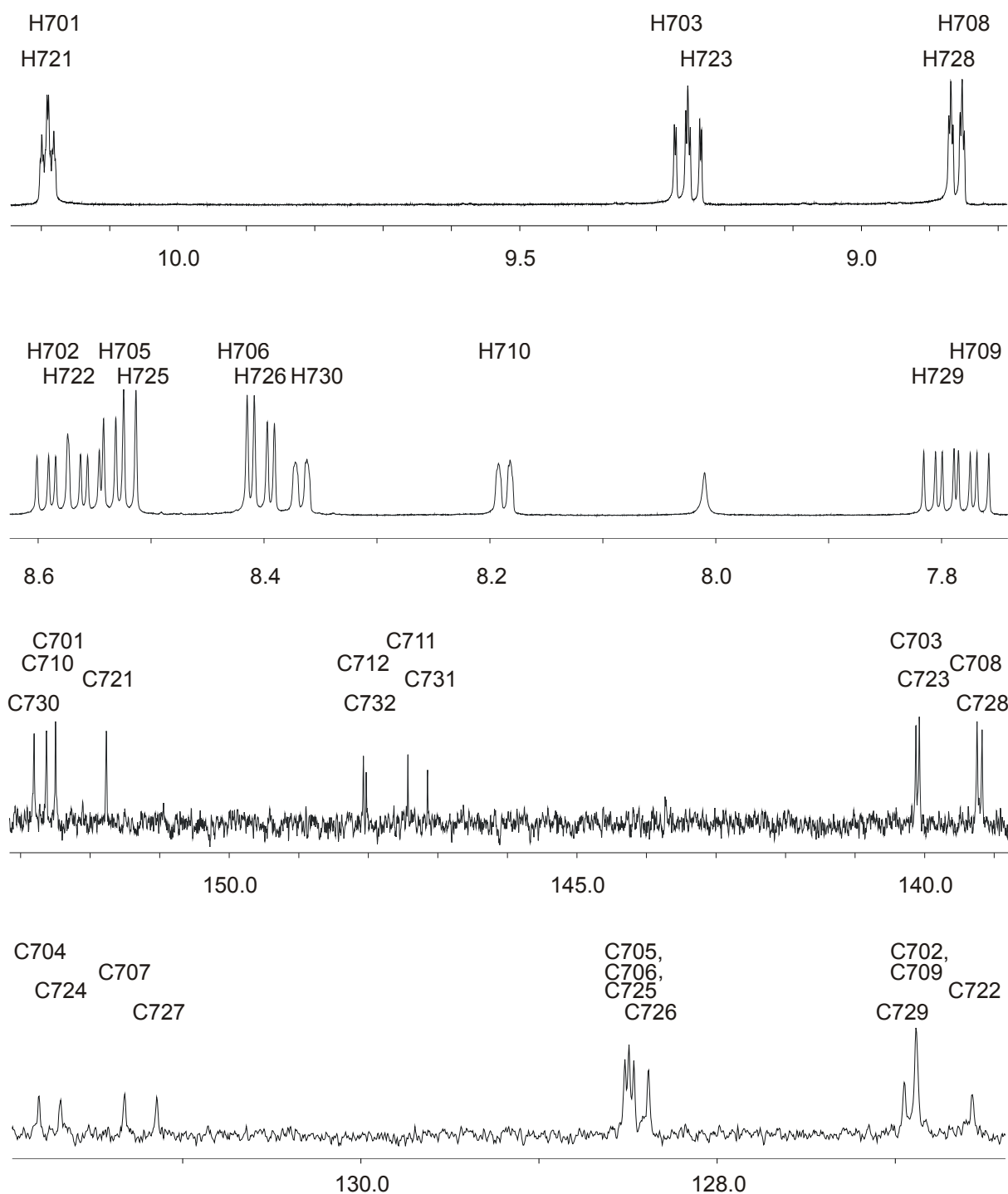


Abb. 2.48: Aromatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500 MHz bzw. 126 MHz) von **15a** in d_7 -DMF und die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur, wie sie sich mit Hilfe von zwei-dimensionaler NMR-Spektroskopie ergibt. Die Benennung der Atome ist identisch wie in den Kristallstrukturen (vgl. Abb. 2.41).

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums liegen die Signale von H2 und H3 bedingt durch die Nähe zum Rhodiumatom vergleichsweise im tiefen Feld. Die chemischen Verschiebungen der Signale von H12 und H42 sind ähnlich, während H11 und H41 deutlicher separiert sind.

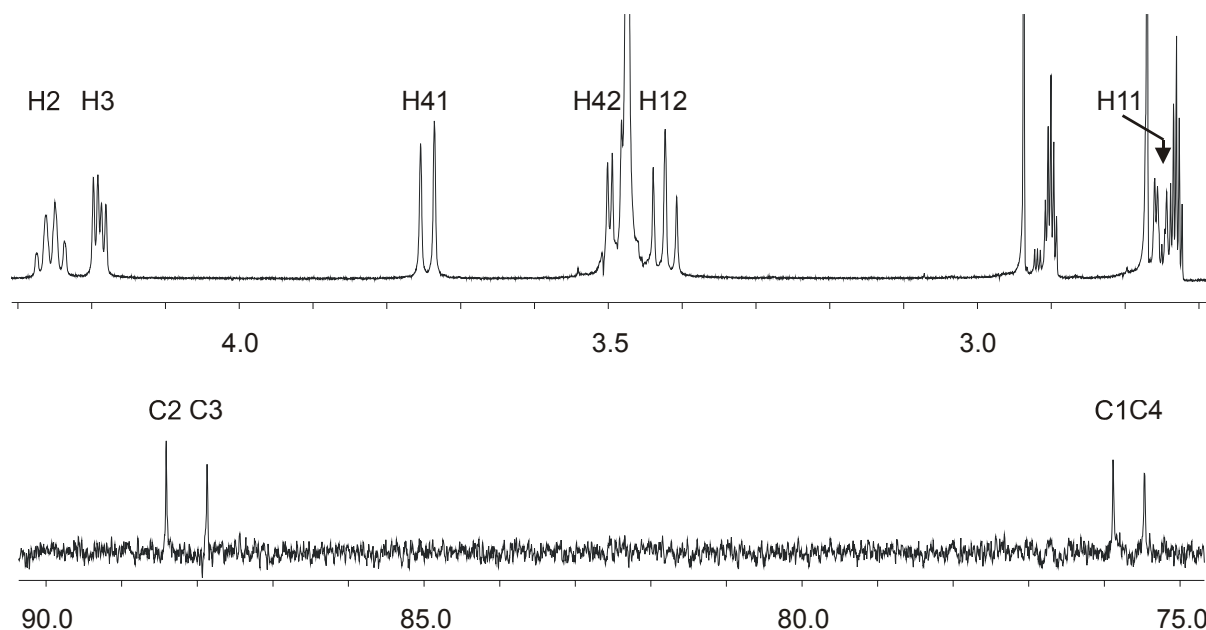


Abb. 2.49: Aliphatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500 MHz bzw. 126 MHz) von **15a** in d_7 -DMF und die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur, wie sie sich mit Hilfe von zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ergibt. Die Benennung der Atome ist identisch wie in den Kristallstrukturen (vgl. Abb. 2.41). Das Signal von H42 (dd) ist vom Signal des Wassers halb verdeckt, das Signal von H11 (dd) liegt zwischen den Signalen des Lösemittels und ist teilweise verdeckt.

Um die chemischen Verschiebungen sich überlagernder Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu bestimmen, muss das Kopplungsmuster verstanden werden. Bei fast allen Signalen im aromatischen Bereich stellt das kein Problem dar. Sämtliche Kopplungskonstanten wurden bestimmt und als schlüssig identifiziert. Die Signale von H701 und H721 sind in d_6 -DMSO fast isochron. Der Wechsel des Lösemittels zu d_7 -DMF ermöglichte eine partielle Trennung. Das Kopplungsmuster ist bei einer Messfrequenz von 400 MHz (vgl. Abb. 2.51 oben) schwer zu identifizieren. Abbildung 2.50 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum bei einer Messfrequenz von 500 MHz. Durch die Aufnahme bei hoher Messfrequenz können Kopplungen und Verschiebungsdifferenz besser separiert werden. Die Abbildung 2.50 enthält das Kopplungsmuster. Es konnte durch Aufnahme derselben Probe bei verschiedenen Messfrequenzen (270 MHz, 400 MHz, 500 MHz) und durch Vergleich des jeweiligen Spektrums mit der Simulation des Kopplungsmusters verifiziert werden. Es ist erkennbar, dass jedes der beiden Signale aus einem Dublett von Dubletts von Dubletts (ddd) besteht. Aus der Struktur von **15a** ist aber nur ein Doppeldublett (dd) zu erwarten. Für H701 wären das die ^3J -Kopplung zu H702 und die ^4J -Kopplung zu H703. Die übrige Kopplungskonstante ist ähnlich groß wie die ^4J -Kopplung, so dass das Kopplungsmuster ein Dublett von Pseudotripletts darstellt. Die Verschiebungsdifferenz der Signale von H701 und H721 ergibt sich zu $\Delta\delta = 0.08$.

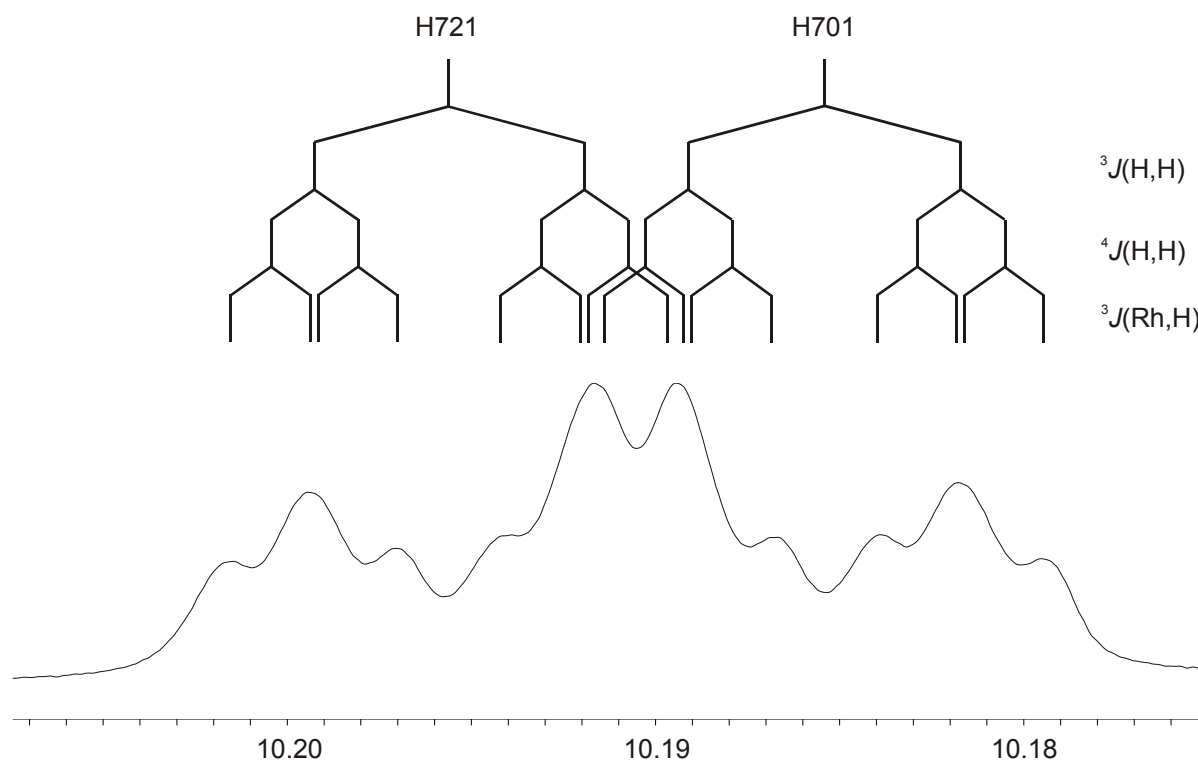


Abb. 2.50: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **15a** in d_7 -DMF. Angegeben ist das Kopplungsmuster, wie es aus Messung bei geringeren Messfrequenzen und Simulation der zu erwartenden Kopplungsmuster bei diesen Frequenzen bestätigt wurde (vgl. auch Abb. 2.51, oben).

Die Aufnahme eines J-resolved-NMR-Spektrums ermöglicht es, das Protonen-entkoppelte ^1H -NMR-Spektrum getrennt von den Kopplungskonstanten zu beobachten (Abb. 2.51). Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungen zwischen den Protonen konnten bestätigt werden. Tatsächlich ist für H701 und H721 jeweils ein Doppeldublett zu beobachten. Das verbleibende Dublett ist demnach keine Kopplung zu einem Proton. Rhodium ist ein Reinelement. Der Kern ^{103}Rh ist NMR-aktiv und besitzt einen Kernspin von $\frac{1}{2}$. Die zusätzliche Kopplung kann daher nur mit einer ^3J -Kopplung zum Rhodiumatom erklärt werden. Wird ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit hoher Auflösung aufgenommen, so ist ebenfalls die ^3J -Kopplung bei den Signalen von C704, C724, C707 und C727 erkennbar, was die Vermutung bestätigt (Abb. 2.52). Beim Signal von C722 lässt sich ebenfalls die Kopplung erkennen, sie ist aber nicht aufgelöst. Gleiches gilt für die Signale von C1, C4, H710 und H730. Es war bisher noch nicht möglich, ^{103}Rh -NMR-Spektren von dieser Probe aufzunehmen.

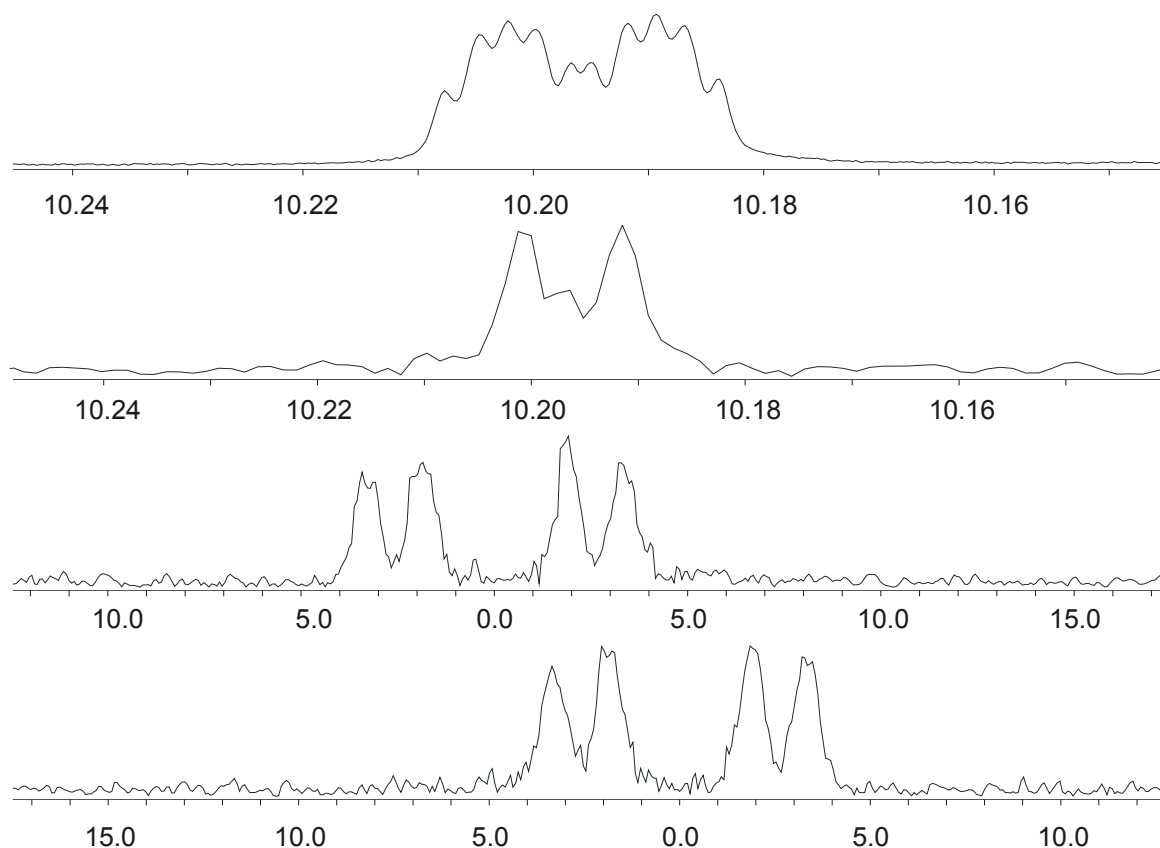


Abb. 2.51: Veranschaulichung der $J(\text{H,H})$ -Kopplungen von H701 und H721 in **15a** mit Hilfe eines J-resolved-NMR-Spektrums (**15a** in $\text{d}_7\text{-DMF}$). Von oben nach unten: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz), Protonen-entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz), Projektion der Protonen-Kopplung des linken Signals (H721), Projektion der Protonen-Kopplung des rechten Signals (H701). Bei den beiden Projektionen hat die Skala die Einheit Hertz. Die Kopplung zum Rhodiumatom ist im Protonen-entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum nicht aufgelöst.

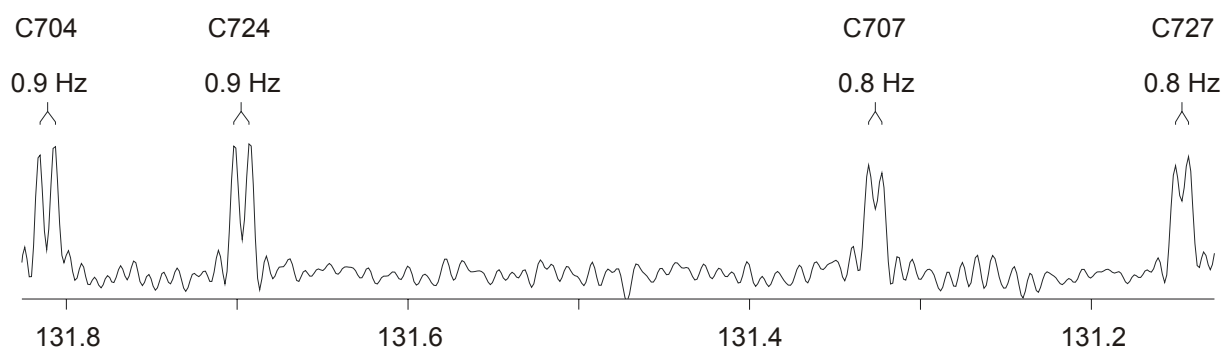


Abb. 2.52: Die $^3J(\text{Rh,C})$ -Kopplung an C704, C707, C724 und C727 in **15a**. Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) von **15a** in $\text{d}_7\text{-DMF}$.

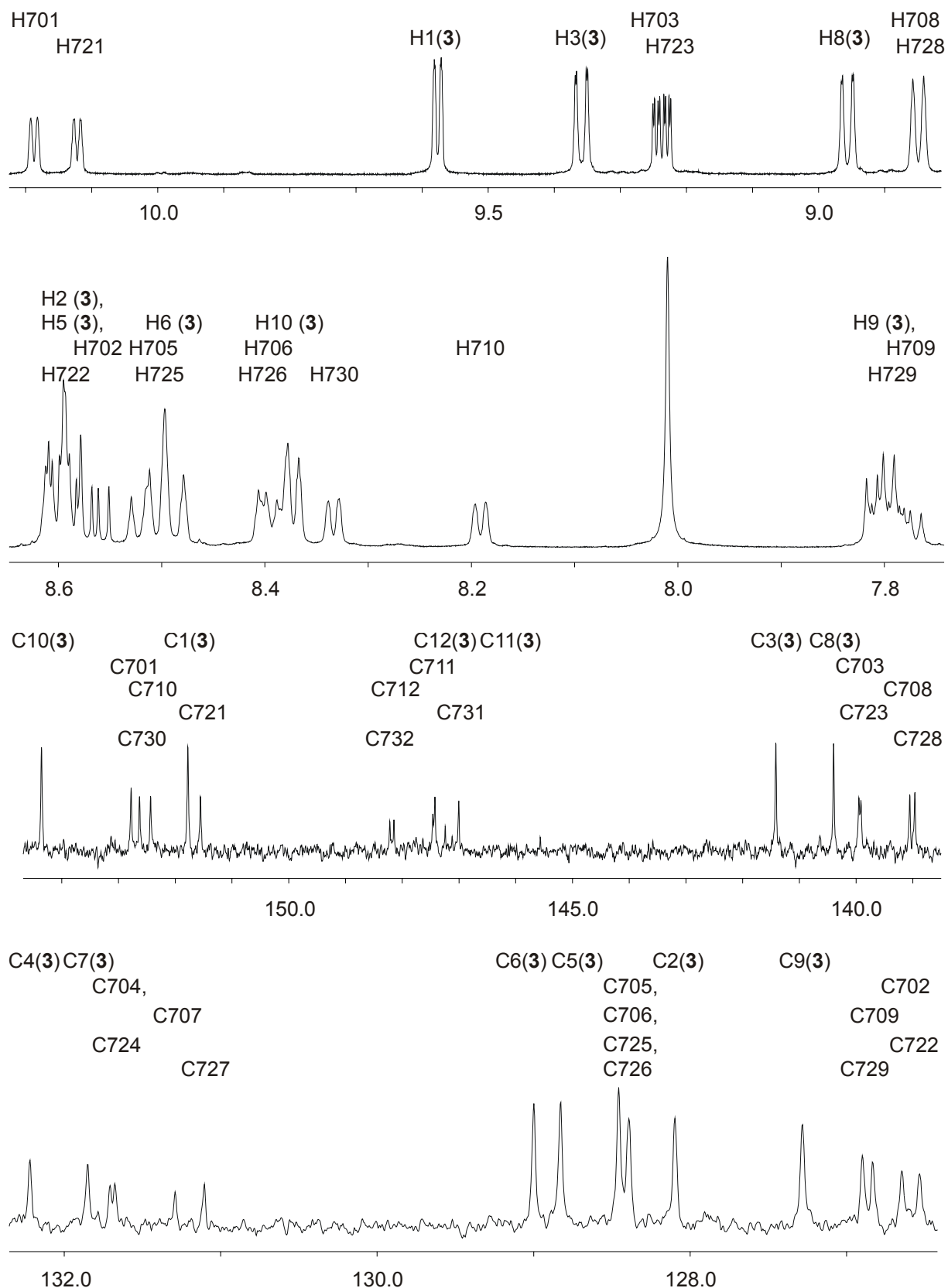


Abb. 2.53: Aromatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500 MHz bzw. 126 MHz) von **16a** in d_7 -DMF und die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur, wie sie sich mit Hilfe von zwei-dimensionalen NMR-Spektroskopie ergibt. Die Benennung der Atome weicht von der in der Kristallstruktur **16b** ab und ist wie in **15b** (vgl. Abb. 2.41). Neben den Signalen von **16a** sind die Signale von **3** sichtbar.

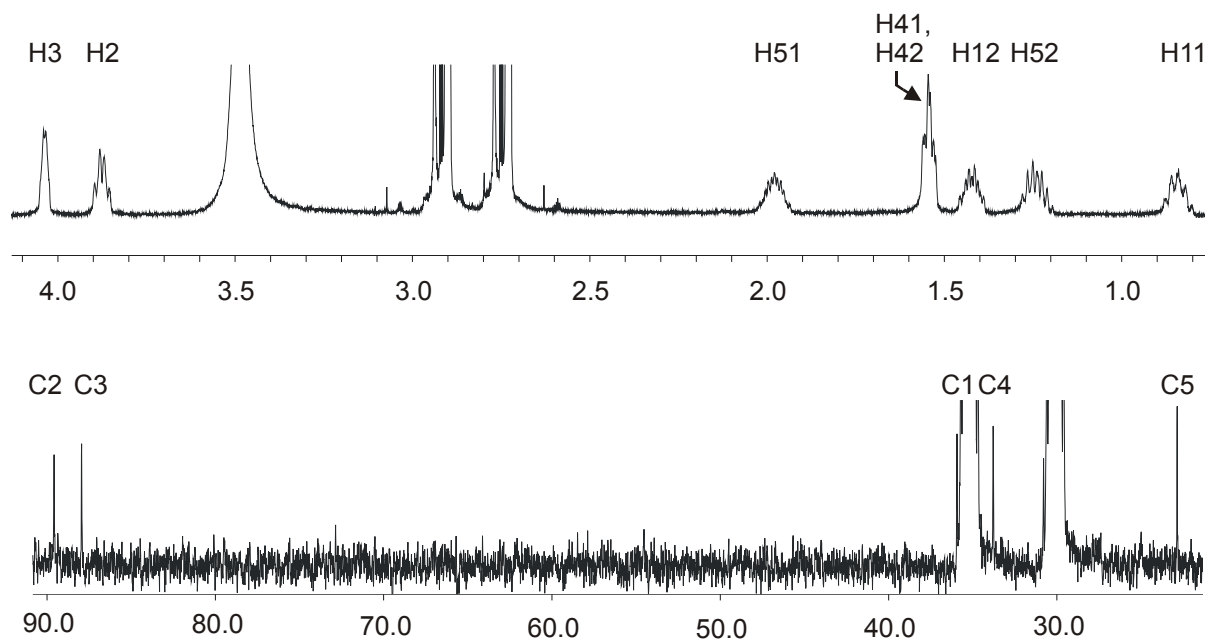


Abb. 2.54: Aliphatischer Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500 MHz bzw. 126 MHz) von **16a** in d_7 -DMF und die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur, wie sie sich mit Hilfe von zwei-dimensionaler NMR-Spektroskopie ergibt. Die Benennung der Atome ist identisch wie in der Kristallstruktur **16b** (vgl. Abb. 2.46). Das Signal von C1 ist vom Signal des Lösemittels fast verdeckt.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **16a** mit der Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur sind in den Abbildungen 2.53 und 2.54 gezeigt. Da in **16b** bedingt durch die zwei-zählige Drehachse nur ein Phenanthrolin in der Struktur vorliegt, weicht die Benennung von der in **16b** ab. Die Signale wurden analog wie bei **15a** benannt und zugeordnet.

Im aromatischen Bereich sind neben den Signalen von **16a** auch die von **3** sichtbar. Im ^1H -NMR-Spektrum des aliphatischen Bereichs sind die chemischen Verschiebungen von H12, H42 und H52 vergleichsweise ähnlich, die von H11, H41 und H51 unterscheiden sich stärker voneinander. Die Signale von H2 und H3 liegen bedingt durch die Nähe zum Rhodiumatom im tieferen Feld als die anderen Signale.

Das ^1H -NMR-Spektrum eines Teils des aromatischen Bereichs von **17a,b** ist in Abbildung 2.55 gezeigt. Im restlichen aromatischen und im aliphatischen Bereich sind hauptsächlich Multipletts und sich überlagernde Signale vorhanden. Auf eine Abbildung wurde daher verzichtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs sind die Signale von **17b** kaum zu erkennen, weil sie im Rauschen untergehen. Das Spektrum des aliphatischen Bereichs enthält im Vergleich zu dem der wässrigen Reaktionslösung (vgl. Abb. 2.40) von **17a,b** keine neuen Informationen. Auf eine Abbildung der ^{13}C -NMR-Spektren wurde daher ebenfalls verzichtet.

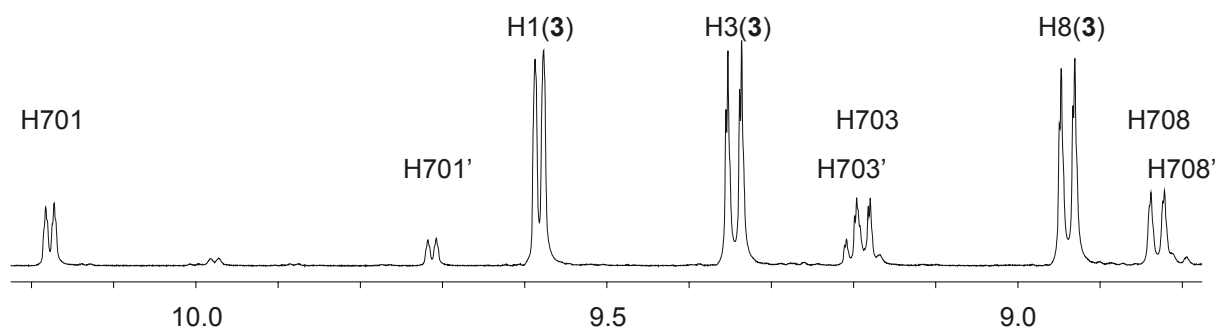


Abb. 2.55: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums (500 MHz) von **17a,b** in d_7 -DMF und die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur, wie sie sich mit Hilfe von zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ergibt. Die Benennung der Atome ist identisch wie in der Kristallstruktur **17c** (vgl. Abb. 2.47). Neben den Signalen von **17a** und **17b** (mit einem Apostroph gekennzeichnet) sind die Signale von **3** sichtbar.

2.2.1.4 Offenkettige Diole, Triole und Tetraole

Besitzt ein Polyol mehr als zwei potentielle Koordinationstellen, stellt sich die Frage der Regioselektivität. Neben der Bildung von Chelatfünfringen über eine 1,2-Koordination ist auch die Bildung von Chelatsechsringen über eine 1,3-Koordination denkbar.

Es wurde bei identischen Bedingungen (**3** : Polyol = 1.0 : 5.8) versucht, mit den fünf Polyolen 1,2-Ethandiol, Glycerin, 1,3-Propandiol, *rac*-1,2,4-Butantriol und Pentaerythrit (Abb. 2.56) eine Koordination an **3** zu erreichen.

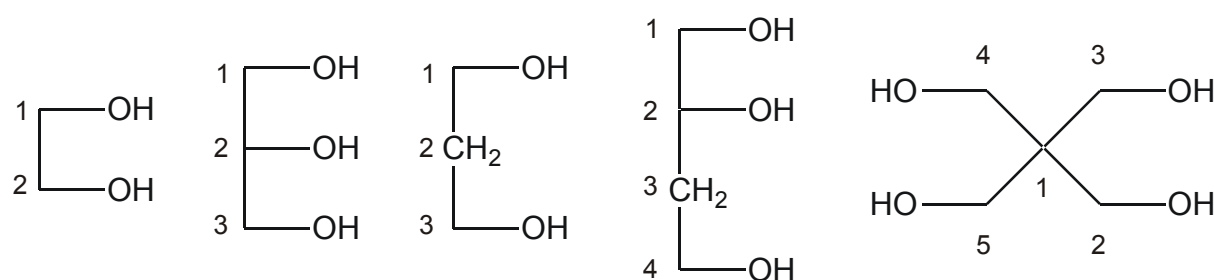


Abb. 2.56: Die Strukturformeln von 1,2-Ethandiol, Glycerin, 1,3-Propandiol, 1,2,4-Butantriol und Pentaerythrit (von links nach rechts) und die Nummerierung der Atome.

1,2-Ethandiol besitzt nur die Möglichkeit einer 1,2-Koordination. Die Symmetrie von **3** (C_2) sollte gewahrt bleiben. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt (Abb. 2.57), dass die neue Verbindung $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{EthgH}_{-2})]^+$ (**18**) entstanden ist. Wie erwartet besitzt **18** im aliphatischen Bereich nur ein Signal für die beiden symmetrieäquivalenten Kohlenstoffatome und im aromatischen Bereich besteht jede der sechs Signalgruppen aus zwei Signalen.

Der Vergleich der eingesetzten Stöchiometrie (**3** : 1,2-Ethandiol = 1.0 : 5.8) mit dem aus den Integralen im aliphatischen Bereich sich ergebenden Verhältnis zwischen der Gesamtstoff-

menge und der Stoffmenge von **18** ($(1,2\text{-Ethandiol}+\mathbf{18})/\mathbf{18} = 6$) ergibt, dass 1,2-Ethandiol fast vollständig am verfügbaren Rhodium koordiniert hat. Es ergibt sich daraus, dass der kleinere Signalsatz im aromatischen Bereich zu **3** gehört, der größere zu **18**. Der Vergleich der Integrale im aromatischen Bereich ergibt eine Koordination zu etwa 90 %. Die chemischen Verschiebungen von **3** und **18** im aromatischen Bereich sind sehr ähnlich und bei einigen Signalgruppen werden die Signale von **3** von den Signalen von **18** verdeckt. Der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den beiden Signalen einer Signalgruppe ist für beide Verbindungen wesentlich größer als der Unterschied zwischen sich entsprechenden Signalen von **3** und **18**. Daraus kann direkt die Zuordnung aller Signale von **18** zu den Atomen von **18** abgeleitet werden. Es wird die gleiche Reihenfolge wie bei **3** angenommen. Die chemische Verschiebung von C1 und der CIS sind in Tabelle 2.12 angegeben.

Glycerin kann beide Bindungsstellenmuster zur Verfügung stellen, ebenso 1,2,4-Butantriol. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen in beiden Fällen ausschließlich 1,2-Koordination (Abb. 2.57). Dabei wurde davon ausgegangen, dass der CIS im üblichen Bereich ($\Delta\delta \approx 8\text{--}12$) liegt. Die Signalmuster lassen sich nur mit einer 1,2-Koordination erklären. Die chemischen Verschiebungen der neuen Verbindungen (aliphatischer Bereich) und die Verschiebungsdifferenzen zu den Signalen des freien Polyols sind in Tabelle 2.12 angegeben.

Glycerin kann entweder über die Sauerstoffatome O1 und O2 oder über O2 und O3 koordinieren. Die beiden Möglichkeiten sind enantiotop. Durch Reaktion mit dem chiralen Rhodiumkomplex ergeben sich zwei Diastereomere $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]^+$ (**19a,b**), die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachten lassen. Im aliphatischen Bereich sind zwei Signalsätze zu je drei Signalen erkennbar, im aromatischen Bereich sind bei der Signalgruppe im tiefen Feld zweimal vier Signale unterschiedlicher Intensität zu beobachten. Eine absolute Zuordnung der beiden Diastereomere ist nicht möglich. Wie bei 1,2-Ethandiol liegt eine nahezu vollständige Koordination vor.

rac-1,2,4-Butantriol koordiniert ebenfalls in hohem Maße, wenn auch nicht so vollständig wie 1,2-Ethandiol und Glycerin. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der beiden diastereomeren Enantiomerenpaare $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_31,2\text{H}_2)]^+$ (**20a,b**) erkennbar. Im aliphatischen Bereich sind zwei Signalsätze zu je vier Signalen sichtbar. Im aromatischen Bereich sind bei der Signalgruppe im tiefen Feld je vier Signale unterschiedlicher Intensität zu erkennen sowie zwei kleinere Signale von **3**. Eine absolute Zuordnung der Enantiomerenpaare zu den Signalen von **20a** und **20b** ist nicht möglich.

1,3-Propandiol und Pentaerythrit besitzen nur die Möglichkeit einer 1,3-Koordination. Bei einer Koordination sollte bei beiden neuen Verbindungen die zweizählige Drehachse erhalten bleiben.

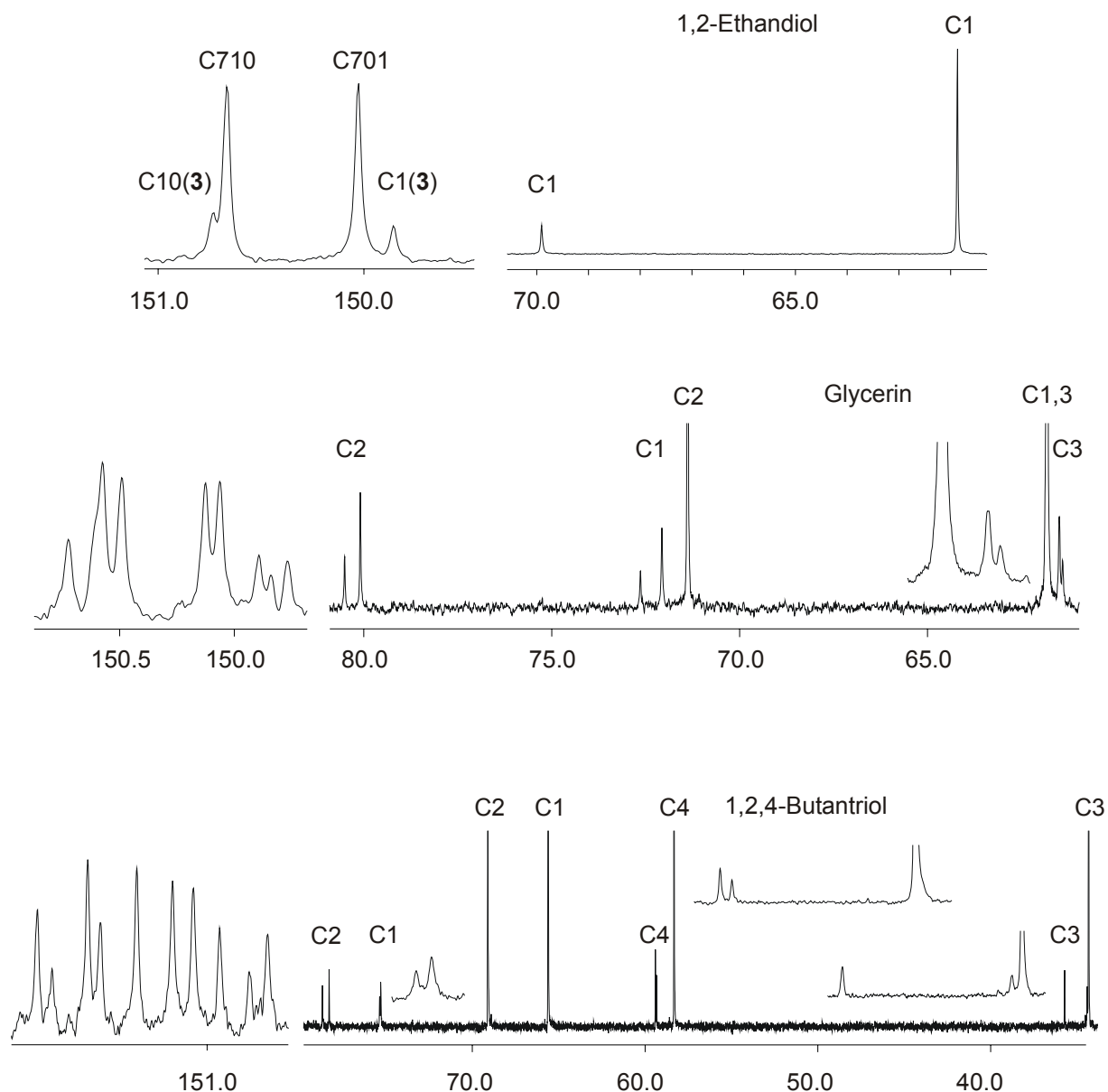


Abb. 2.57: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren wässrig-alkalischer Reaktionslösungen von **3** mit den Polyolen 1,2-Ethandiol, Glycerin (jeweils 68 MHz) und 1,2,4-Butantriol (101 MHz). Abgebildet ist jeweils der aliphatische Bereich – gegebenenfalls mit Ausschnittsvergrößerungen – und eine der sechs Signalgruppen des aromatischen Bereichs. Es wurde diejenige Signalgruppe ausgewählt, bei der Überlagerungen minimal ausfallen. Die nicht weiter zugeordneten Atomnamen beziehen sich auf die im Text erwähnten neuen Verbindungen **18**, **19a**, **19b**, **20a** und **20b**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit 1,3-Propandiol sind sehr kleine Signale der Verbindung $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2\text{H}_2)]^+$ (**21**) erkennbar (Abb. 2.58). Im aliphatischen Bereich besitzt **21** zwei Signale. **21** behält die Punktsymmetrie C_2 also bei. Die Verschiebungsdifferenzen zum freien 1,3-Propandiol und die chemischen Verschiebungen von **21** im aliphatischen Bereich sind in Tabelle 2.12 angegeben. Im aromatischen Bereich sind neben den Signalen von **3** die zwei Signale pro Signalgruppe von **21** erkennbar. Aus den gleichen Überlegungen heraus wie schon bei **18** erklärt, können die Signale im aromatischen Bereich

den Kohlenstoffatomen von **21** zugeordnet werden. Eine Auswertung der Integrale ergibt, dass die Koordination nur zu etwa 10–20 % stattfindet.

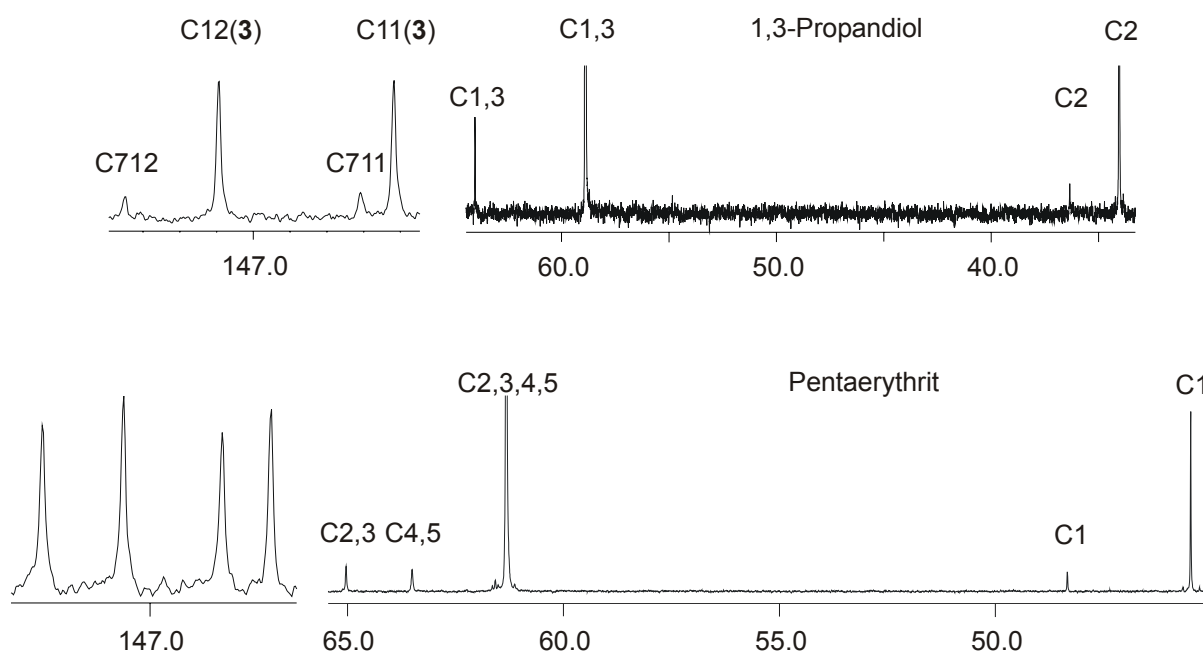


Abb. 2.58: Ausschnitte aus den ¹³C-NMR-Spektren wässrig-alkalischer Reaktionslösungen von **3** mit den Polyolen 1,3-Propanediol und Pentaerythrit (jeweils 101 MHz). Abgebildet sind jeweils der aliphatische Bereich und eine der sechs Signalgruppen des aromatischen Bereichs. Es wurde diejenige Signalgruppe ausgewählt, bei der Überlagerungen minimal ausfallen. Die nicht weiter zugeordneten Atomnamen beziehen sich auf die im Text erwähnten neuen Verbindungen **21** und **22**.

Pentaerythrit kann entweder nur an ein Molekül **3** koordinieren oder an zwei. Im zweiten Fall sind zwei Diastereomere möglich (zweimal Δ -**3** bzw. zweimal Λ -**3** oder Λ,Δ -**3**), die als Enantiomerenpaare vorlägen. Die Umsetzung von **3** und Pentaerythrit im Verhältnis 1.0 : 3.0 lässt im ¹³C-NMR-Spektrum neben dem Signal des Kohlenstoffatoms C1 des freien Pentaerythrits drei kleine Signale erkennen, die zu den drei erwähnten Isomeren gehören müssen. Im Bereich des Signals der Kohlenstoffatome C2 bis C5 sind sechs kleine Signale zu erkennen, zwei pro Isomer. Fünf dieser Signale gehören zu Kohlenstoffatomen (jeweils zwei), deren benachbartes Sauerstoffatom an ein Rhodiumatom bindet. Der CIS ist aber maximal $\Delta\delta = 4$ und geht auch ohne großen Sprung in kleinere Werte über. Eine Zuordnung der Signale zu den Isomeren ist daher nicht möglich. Im aromatischen Bereich sind Signale einer Verbindung mit zweizähliger Symmetrie zu erkennen. Weitere Signalsätze sind sehr klein und werden von den Signalen von **3** teilweise überlagert. Wird dagegen **3** mit Pentaerythrit im Verhältnis 1.0 : 5.8 umgesetzt, so resultiert im aliphatischen Bereich nur ein großer Signalsatz (Abb. 2.58) der neuen Verbindung $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_4\text{H}_2)]^+$ (**22**). Die Auswertung der Integrale ergibt, dass die Koordination zu etwa 50 % stattgefunden hat. Entsprechend sind im aromatischen Bereich pro Signalgruppe vier Signale erkennbar, die etwa gleich groß sind.

Zwei davon gehören zu **3**, die anderen beiden zu **22**. In Tabelle 2.12 sind die Verschiebungen der Signale von **22** (aliphatischer Bereich) und die Verschiebungsdifferenzen zu dem nicht komplexierten Pentaerythrit angegeben. Bei der Zuordnung wurde angenommen, dass der CIS dem größeren der beiden Werte für $\Delta\delta$ entspricht.

Tabelle 2.12: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **18**, **19a**, **19b**, **20a**, **20b**, **21** und **22** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Polyoles in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS. Für **19a** und **19b** erfolgt die Nummerierung der Kohlenstoffatome so, dass in beiden Diastereomeren die koordinierenden Sauerstoffatome als O1 und O2 bezeichnet werden und damit die an sie gebundenen Kohlenstoffatome als C1 und C2. In **22** sind die koordinierenden Sauerstoffatome O2 und O3, die anderen O4 und O5. Entsprechendes gilt für die Kohlenstoffatome (vgl. Abb. 2.56).

		C1	C2	C3	C4
18	δ	69.9			
	$\Delta\delta$	8.0			
19a	δ	72.1	80.1	61.5	
	$\Delta\delta$	10.2	8.7	-0.3	
19b	δ	72.6	80.5	61.4	
	$\Delta\delta$	10.8	9.1	-0.4	
20a	δ	74.3	77.3	35.4	58.7
	$\Delta\delta$	9.5	9.1	1.4	1.1
20b	δ	74.4	77.7	35.1	58.7
	$\Delta\delta$	9.6	9.5	0.1	1.0
21	δ	64.0	36.3		
	$\Delta\delta$	5.1	2.3		
22	δ	48.3	65.0		63.5
	$\Delta\delta$	2.9	3.7		2.2

2.2.1.5 Zuckeralkohole

Die Zuckeralkohole Erythrit und Threit besitzen jeweils vier Hydroxygruppen. Die Strukturformeln der beiden Tetrite sind in Abbildung 2.59 gezeigt. Wird eine 1,2-Koordination an **3** angenommen, so gibt es die Möglichkeit, dass an den Sauerstoffatomen O1 und O2 oder an den Sauerstoffatomen O2 und O3 koordiniert wird. Es ist außerdem denkbar, dass zwei Moleküle **3** unter Verwendung aller vier Bindungsstellen komplexiert werden.

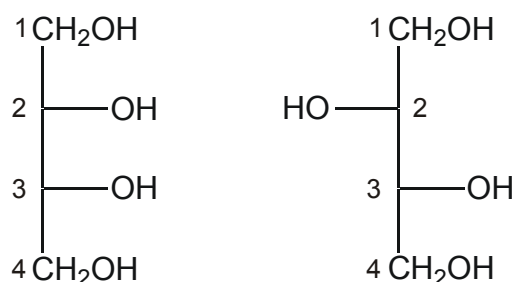


Abb. 2.59: Die Strukturformeln der Tetrite Erythrit (links) und D-Threit und die Nummerierung der Atome.

Wenn Erythrit über die Sauerstoffatome O1 und O2 koordiniert, liegt ein anderes Diastereomer vor als bei einer Koordination über O3 und O4 (enantiotope Gruppen, vgl. Glycerin). Im Falle des D-Threits ist das nicht der Fall (homotope Gruppen). Allerdings ergeben sich zwei Diastereomere, da **3** als Racemat vorliegt. Wird *rac*-Threit eingesetzt, so ergeben sich diastereomere Enantiomerenpaare. Sowohl bei Koordination von Erythrit als auch von Threit wird die zweizählige Drehachse von **3** abgebaut.

Eine Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 führt bei Erythrit ebenfalls zu einer Verbindung, die die Punktgruppe C_1 besitzt. Bei D-Threit (*rac*-Threit) ergeben sich zwei Diastereomere (diastereomere Enantiomerenpaare), die beide die Punktgruppe C_2 besitzen.

Erythrit, D-Threit und *rac*-Threit wurden in alkalisch-wässriger Lösung mit **3** umgesetzt (**3** : Polyol = 1.0 : 5.8) und die ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.

Im Falle des Erythrits sind im aliphatischen Bereich zwei unterschiedlich große Signalsätze zu je vier Signalen zu beobachten, die beide aufgrund ihrer Verschiebungsmuster nur mit einer Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 bzw. O3 und O4 erklärt werden können (Abb. 2.60). Jedes Signal lässt sich einem Kohlenstoffatom zuordnen. Die absolute Zuordnung der beiden Diastereomere $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ErytH}_{-2})]^+$ zu den Signalsätzen (**23a,b**) gelingt nicht. Die chemischen Verschiebungen (aliphatischer Bereich) und die Verschiebungsdifferenzen sind in Tabelle 2.13 aufgeführt. Aus den Integralen im aliphatischen Bereich ergibt sich, dass (**23a** und **23b** zusammen genommen) eine Koordination zu etwa 80 % auftritt. Dabei liegt ungefähr doppelt soviel **23a** wie **23b** vor.

Bei Verwendung von *rac*-Threit zeigt der aliphatische Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums zwei Signalsätze zu je vier Signalen (Abb. 2.60), die den diastereomeren Enantiomerenpaaren mit

Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 zugeordnet werden können: $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Thre1,2H-2})]^+$ (**24a,b**). Die Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 und C3 bleibt unklar, da deren Signale eine zu ähnliche chemische Verschiebung besitzen. Die chemischen Verschiebungen (aliphatischer Bereich) und die Verschiebungsdifferenzen sind in Tabelle 2.13 aufgeführt. Weitere Signale können den Regioisomeren zugeordnet werden, bei denen die Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 stattfindet: Hier sind aber nur drei der für die beiden Enantiomerenpaare erwarteten vier Signale sichtbar. Eine endgültige Zuordnung von Signalen, die ähnliche chemische Verschiebungen besitzen, zu den verschiedenen Regioisomeren ist nicht mit völliger Gewissheit möglich. Aus den Integralen im aliphatischen Bereich kann eine Koordination von ca. 50 % geschlossen werden. Es liegt etwa doppelt soviel **24a** wie **24b** vor.

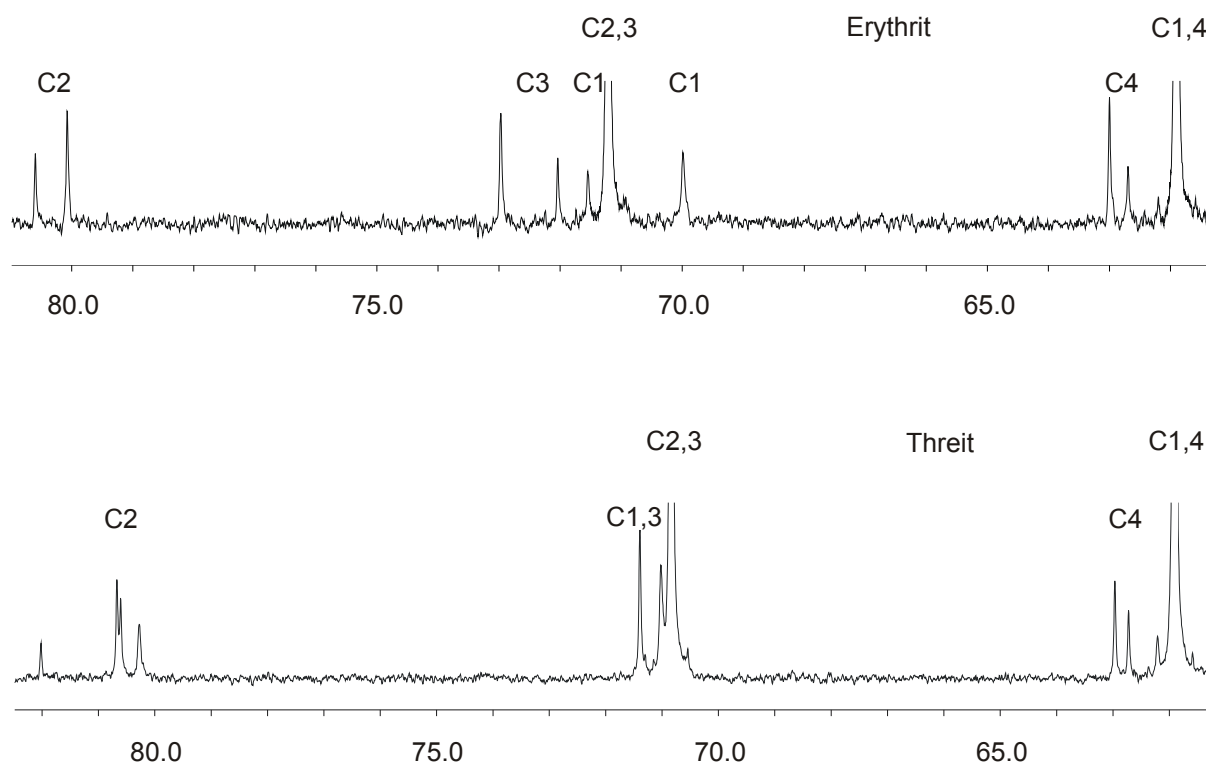


Abb. 2.60: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren wässrig-alkalischer Reaktionslösungen von **3** mit den Tetriten Erythrit und D-Threit (jeweils 68 MHz). Abgebildet ist jeweils der aliphatische Bereich. Die nicht weiter zugeordneten Atomnamen beziehen sich auf die im Text erwähnten neuen Verbindungen **23a**, **23b**, **24a** und **24b**. Im unteren Spektrum sind neben den Signalen von **24a**, **24b** und dem unkoordinierten Threit drei weitere Signale erkennbar, die nicht zugeordnet werden können. Sie gehören zu Verbindungen mit einer Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3.

Durch langsame Eindiffusion einer Lösung von Natriumhexafluorophosphat in Wasser konnten aus einer Reaktionslösung, die durch Umsetzung von **3** mit *rac*-Threit entstanden ist, Kristalle von $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{rac-Thre1,2H-2})]\text{PF}_6 \cdot 7.25 \text{H}_2\text{O}$ (**24c**) erhalten werden. **24c** kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/a$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formelein-

heit (Abb. 2.61). Threitol ist über die Sauerstoffatome O1 und O2 komplexiert. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom zeigen keine Besonderheiten. Der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 beträgt $50.5(8)^\circ$. Der Chelatfünfring liegt in der Konformation ${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{C}1}$ vor. Die Faltungspareparameter^[20] sind unter der Abbildung 2.61 angegeben.

Bei der Strukturverfeinerung konnten die Wasserstoffatome von Wassermolekülen und die Wasserstoffatome, die an die Sauerstoffatome O3 und O4 gebunden sind, nicht gefunden werden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich acht Wassermoleküle, von denen eines auf einer vierzähligen Drehinversionsachse liegt. Sein Besetzungsfaktor ist deshalb nur 0.25. Die Lage der Sauerstoffatome des Threits zeigt, dass es nicht zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen kommt.

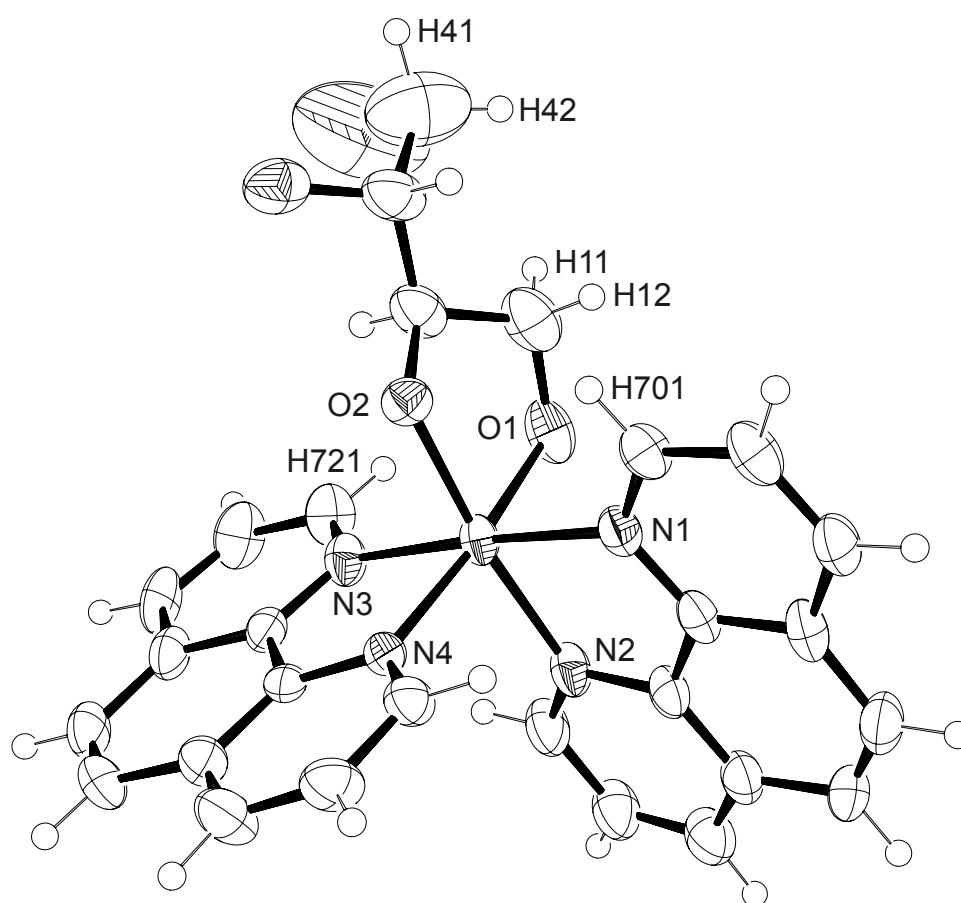


Abb. 2.61: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{rac-Thre1,2H-2})]^+$ (Δ -Isomeres) in **24c**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.037(5), N2 2.056(6), N3 2.042(5), N4 2.050(5), O1 1.992(5), O2 1.990(4). Winkel (in $^\circ$): N1-Rh-N2 81.3(2), N1-Rh-N3 176.0(2), N1-Rh-N4 95.9(2), N2-Rh-N3 96.1(2), N2-Rh-N4 90.8(2), N3-Rh-N4 81.0(2), N1-Rh-O1 90.3(2), N2-Rh-O1 92.1(2), N3-Rh-O1 92.9(2), N4-Rh-O1 173.5(2), N1-Rh-O2 91.8(2), N2-Rh-O2 172.5(2), N3-Rh-O2 90.9(2), N4-Rh-O2 92.84(19), O1-Rh-O2 85.0(2). Torsionswinkel (in $^\circ$): O1-C1-C2-O2 50.5(8). Faltungspareparameter: Rh-O1-C1-C2-O2 $Q = 0.4070(77)$ Å, $\varphi = 276.7(7)^\circ$.^[20]

Die Zuckeralkohole Ribit, Arabit und Xylit lassen sich aus Threit und Erythrit ableiten, indem am Kohlenstoffatom C1 ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxymethylgruppe substituiert wird. Für die Hydroxygruppe am ehemaligen Kohlenstoffatom C1 gibt es dann zwei Orientierungsmöglichkeiten. Der formal aus Threit hervorgehende Lyxit ist identisch mit Arabit. Abbildung 2.62 zeigt die Strukturformeln der drei isomeren Pentite.

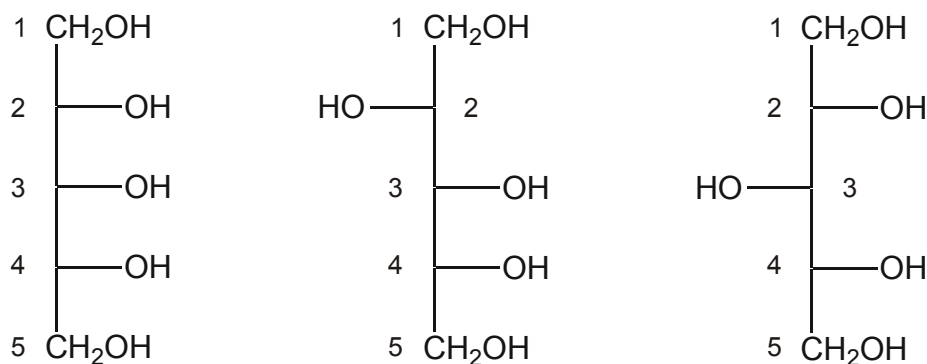


Abb. 2.62: Die Strukturformeln der Pentite Ribit, D-Arabit und Xylit (von links nach rechts) und die Nummerierung der Atome.

Wird 1,2-Koordination angenommen, so gibt es vier verschiedene Möglichkeiten, die bei allen drei Pentiten zu diastereomeren Verbindungen führen. Im Falle des chiralen Arabit ergibt jede der vier Koordinationsmöglichkeiten zwei Diastereomere bzw. diastereomere Enantiomerenpaare im Falle von *rac*-Arabit. Bei allen denkbaren Möglichkeiten der Koordination für die drei Pentite ergibt sich ein Komplex mit der Punktsymmetrie C_1 . Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass ein Pentit mit zwei Molekülen **3** reagiert. Bei der Besprechung von ^{13}C -NMR-Spektren wird hier und bei den Hexiten nur der aliphatische Teil des Spektrums betrachtet.

Die Umsetzung von **3** mit Ribit im Verhältnis 1.0 : 5.8 lässt im ^{13}C -NMR-Spektrum lediglich zwei neue Signalsätze zu je fünf Signalen erkennen (Abb. 2.63). Aus dem Signalmuster lässt sich nur eine Koordination über die Kohlenstoffatome O1 und O2 (bzw. O4 und O5) ableiten: $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{RibtH}_{-2})]^+$ (**25a,b**). **25a** macht dabei etwa drei fünftel aus, **25b** zwei fünftel. Eine absolute Zuordnung der Signale zu den Diastereomeren ist nicht möglich.

Wird **1b** mit *rac*-Arabit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1.0 : 3.0 : 3.0 umgesetzt, so lässt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein neuer Signalsatz zu fünf Signalen erkennen. Die Signale sind recht breit, so dass es möglich ist, dass zwei Diastereomere mit ähnlichen chemischen Verschiebungen das Signalmuster bilden. Das Signalmuster lässt sich nur erklären, wenn angenommen wird, dass Arabit an zwei Rhodiumatome bindet. Eine genaue Zuordnung ist nicht möglich. Dagegen liefert die Umsetzung von **3** mit *rac*-Arabit im Verhältnis 1.0 : 5.8 ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit wesentlich mehr Signalen. Aus der Anzahl der Signale lässt sich die Anwesenheit von etwa vier Diastereomeren ableiten. Die Umsetzung von **1b**, *rac*-Arabit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1.0 : 2.4 : 2.3 führt zu den gleichen Signalen. Allerdings

besitzen die Signale der Komplexverbindungen eine vergleichsweise geringe Intensität. Aus den drei Versuchen lässt sich ableiten, dass bei vergleichbarer Basenkonzentration eine höhere Konzentration des Arabits zu einer verstärkten Komplexbildung führt. Bei leicht erhöhter Basenkonzentration – selbst wenn die Konzentration des Arabits im vergleichbaren Maße wächst – treten wesentlich weniger Signale auf. Das Hydroxidion als Ligand tritt in stärkere Konkurrenz zum Arabit. Die übrigen Isomere sind dann in so geringer Menge vorhanden, dass die Nachweisgrenze der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei den gegebenen Bedingungen unterschritten wird.

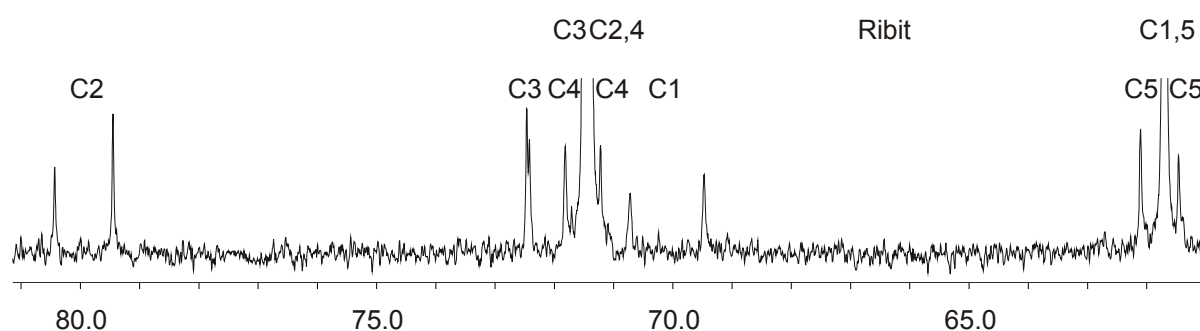


Abb. 2.63: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (68 MHz) einer wässrig-alkalischen Reaktionslösung von **3** mit Ribit. Abgebildet ist der aliphatische Bereich. Die nicht weiter zugeordneten Atomnamen beziehen sich auf die im Text erwähnten neuen Verbindungen **25a** und **25b**.

Wird **1b** mit Xylit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1.0 : 2.7 : 2.4 umgesetzt, so lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Reihe von neuen Signalen erkennen. Es kommt zur Überlagerung der neuen, kleinen Signale durch die Signale des freien Liganden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass es sich um zwei Signalsätze zu je fünf Signalen handelt, die für zwei Diastereomere Verbindungen stehen. Aus dem Signalmuster lässt sich nicht eindeutig ableiten, an welchen Sauerstoffatomen die Komplexbildung erfolgt. Wird **3** mit Xylit im Verhältnis 1.0 : 5.8 umgesetzt, so ergibt sich ein vergleichbares Spektrum.

Auch bei einem Verhältnis von **1b** : Xylit : Natriumhydroxid = 1.0 : 3.8 : 5.0 ergibt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum das gleiche Signalmuster. Aus dieser Reaktionslösung konnten durch langsame Eindiffusion einer Lösung von Natriumhexafluorophosphat in Wasser Kristalle von $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Xylt}_{2,3}\text{H}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**26**) erhalten werden. **26** kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/a$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit (Abb. 2.64). Xylit ist über die Sauerstoffatome O2 und O3 an das Rhodiumatom gebunden. Wird die in Abbildung 2.62 gewählte Orientierung des Xylits zugrunde gelegt, die sich aus der Fischer-Projektion von D-Xylose ableitet, so erfolgt die Koordination über die Sauerstoffatome O4 und O5. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom zeigen keine Besonderheiten. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 beträgt $-51.9(6)^\circ$. Der Chelatfünfring liegt in der Konformation ${}^{\text{C}2}\text{T}_{\text{C}3}$ vor. Die Faltungparameter^[20] sind unter der Abbildung 2.64 angegeben.

Bei der Strukturverfeinerung konnten die Wasserstoffatome der Wassermoleküle nicht gefunden werden. Die Wasserstoffatome an den Sauerstoffatomen O1, O4 und O5 wurden berechnet. In der asymmetrischen Einheit befinden sich sechs Wassermoleküle, von denen eines auf einer vierzähligen Drehinversionsachse liegt. Sein Besetzungsfaktor ist deshalb nur 0.25.

Die Lage der Sauerstoffatome des Xylits zeigt, dass es nicht zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen kommt.

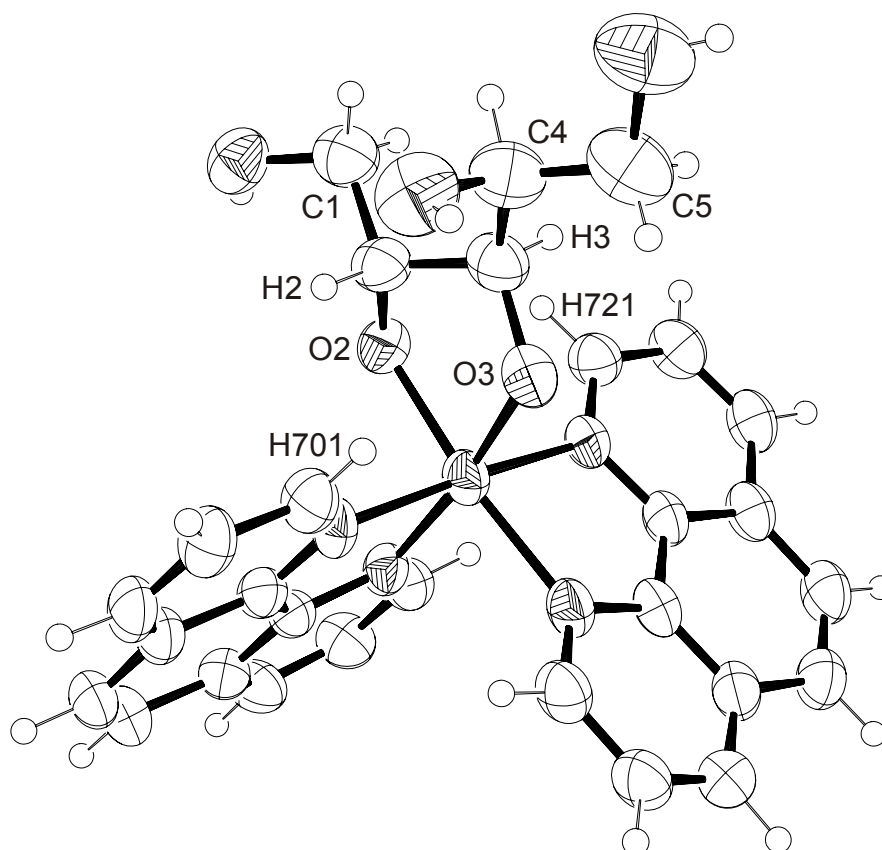


Abb. 2.64: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Xylt}_{2,3\text{H}-2})]^+$ (Λ -Isomeres) in **26**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.036(4), N2 2.044(4), N3 2.030(4), N4 2.060(4), O2 1.990(4), O3 2.016(4). Winkel (in °): N1-Rh-N2 81.07(16), N1-Rh-N3 175.18(17), N1-Rh-N4 96.90(17), N2-Rh-N3 94.56(16), N2-Rh-N4 90.76(16), N3-Rh-N4 81.07(16), N1-Rh-O2 90.64(16), N2-Rh-O2 91.45(15), N3-Rh-O2 91.50(16), N4-Rh-O2 172.39(15), N1-Rh-O3 92.26(16), N2-Rh-O3 172.22(15), N3-Rh-O3 92.24(16), N4-Rh-O3 94.05(16), O2-Rh-O3 84.58(15). Torsionswinkel (in °): O2-C2-C3-O3 $-51.9(6)$. Faltungsparameter: Rh-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.4256(56)$ Å, $\varphi = 83.5(5)^\circ$.^[20]

Die Hexite D-Sorbit, D-Mannit und Dulcitol eröffnen eine Vielzahl von Koordinationsmöglichkeiten. Abbildung 2.65 zeigt die Strukturformeln.

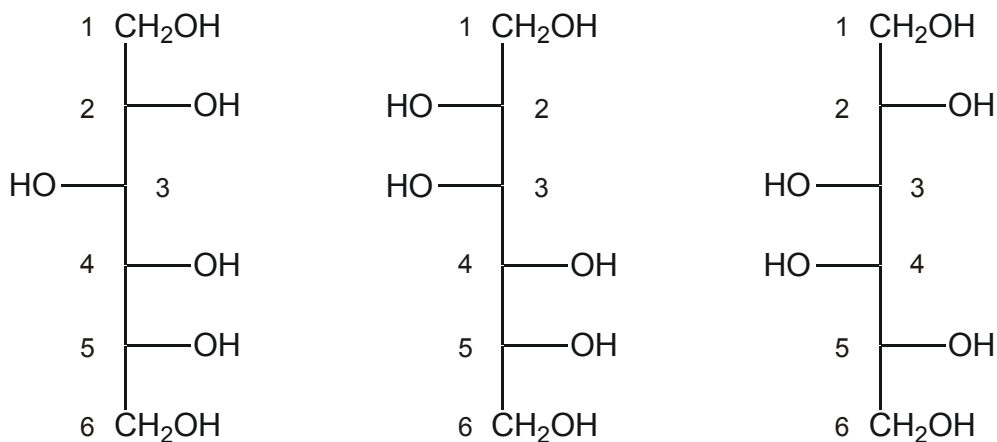


Abb. 2.65: Die Strukturformeln der Hexite D-Sorbit, D-Mannit und Dulcitol (von links nach rechts) und die Nummerierung der Atome.

Sorbit ist chiral und C_1 -symmetrisch, so dass es fünf verschiedene denkbare Regioisomere gibt, die wiederum in je zwei Diastereomere zerfallen. Bei Verwendung von *rac*-Sorbit liegen die zehn Diastereomere als Enantiomerenpaare vor. Alle denkbaren Koordinationsmöglichkeiten führen zu Komplexen mit der Punktgruppe C_1 . Wird **1b** mit D-Sorbit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1.0 : 2.4 : 2.7 umgesetzt, so lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum nur wenige, kleine Signale einer neuen Spezies beobachten. Bei erhöhter Konzentration des D-Sorbis (1.0 : 4.0 : 2.7) bei sonst gleichen Bedingungen sind zusätzliche Signale im Vergleich zum vorher erwähnten Versuch zu erkennen. Eine Aussage darüber, an welchen Sauerstoffatomen die Komplexierung stattfindet, ist nicht möglich.

Mannit ist chiral und enthält eine zweizählige Drehachse. Eine Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 ist identisch mit O5 und O6. Die Koordination über O2 und O3 ist identisch mit O4 und O5. Die beiden unterschiedlichen Regioisomere zerfallen in je zwei Diastereomere. Alle metallierten Spezies haben die Punktgruppe C_1 . Bei Koordination über die Sauerstoffatome O3 und O4 ergeben sich zwei Diastereomere mit der Punktgruppe C_2 . Bei Umsetzung von **1b** mit D-Mannit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1.0 : 3.0 : 3.0 ergeben sich im ^{13}C -NMR-Spektrum etwa zehn kleine Signale. Aus dem Signalmuster kann eine Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 ausgeschlossen werden. Eine Koordination über O3 und O4 kann nur einen Teil der Signale erklären. Es muss daher eine Koordination über O1 und O2 vorliegen. Die Zuordnung der Signale zu den Atomen der beiden vorhandenen Diastereomere $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Mann1,2H}_2)^+$ (**27a,b**) gelingt nur für das Kohlenstoffatom C2 (Tabelle 2.13).

Tabelle 2.13: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **23a**, **23b**, **24a**, **24b**, **25a**, **25b**, **27a** und **27b** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Polyoles (Zuordnung der Signale nach Literaturangaben^[39]) in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS. Für **23a**, **23b**, **25a** und **25b** erfolgt die Nummerierung der Kohlenstoffatome so, dass in beiden Diastereomeren die koordinierenden Sauerstoffatome als O1 und O2 bezeichnet werden und damit die an sie gebundenen Kohlenstoffatome als C1 und C2. Bei **24a** und **24b** ist die Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 und C3 unsicher. Womöglich sind sie vertauscht. Die Werte ändern sich dadurch nur wenig ($\Delta\delta(\text{C1},\text{C3}) = 0.4$). Bei **27a** und **27b** kann nur das Kohlenstoffatom C2 eindeutig zugeordnet werden.

		C1	C2	C3	C4	C5
23a	δ	70.0	80.1	73.0	63.0	
	$\Delta\delta$	8.1	8.9	1.7	1.1	
23b	δ	71.5	80.6	72.0	62.7	
	$\Delta\delta$	9.6	9.4	0.8	0.8	
24a	δ	71.0	80.7	71.4	63.0	
	$\Delta\delta$	9.1	9.8	0.6	1.1	
24b	δ	71.0	80.6	71.4	62.7	
	$\Delta\delta$	9.1	9.8	0.6	0.8	
25a	δ	69.5	79.4	72.5	71.8	62.1
	$\Delta\delta$	7.8	8.0	1.0	0.4	0.4
25b	δ	70.7	80.4	72.4	71.2	61.5
	$\Delta\delta$	9.0	9.0	0.9	-0.2	-0.2
27a	δ		80.8			
	$\Delta\delta$		10.3			
27b	δ		80.7			
	$\Delta\delta$		10.2			

Dulcit besitzt keine zweizählige Drehachse. Die fünf unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten führen daher zu fünf Diastereomeren, die alle die Punktgruppe C_1 besitzen. Da Dulcit nicht chiral ist, gibt es keine weiteren Diastereomere. Werden **1b**, Dulcit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1.0 : 2.0 : 2.0 umgesetzt, so können im ^{13}C -NMR-Spektrum eine ganze Reihe neuer Signale beobachtet werden. Aufgrund der geringen Intensität und Überlagerungen mit den Signalen des freien Dulcits kann keine Aussage darüber getroffen werden, welche Isomere in Lösung vorliegen. Bei einem Verhältnis von 1.0 : 4.0 : 2.7 können wesentlich weniger Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine Zuordnung zu einem

Isomer ist auch hier nicht möglich. Aus der genannten Reaktionslösung lassen sich durch langsames Eindiffundieren von Natriumiodid Kristalle von $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]\text{I}_2 \cdot 10.76 \text{H}_2\text{O}$ (**28**) erhalten. **28** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit (Abb. 2.66). Dulcit hat mit zwei Äquivalenten **3** reagiert. Die Koordination erfolgt über die Sauerstoffatome O2, O3, O4 und O5.

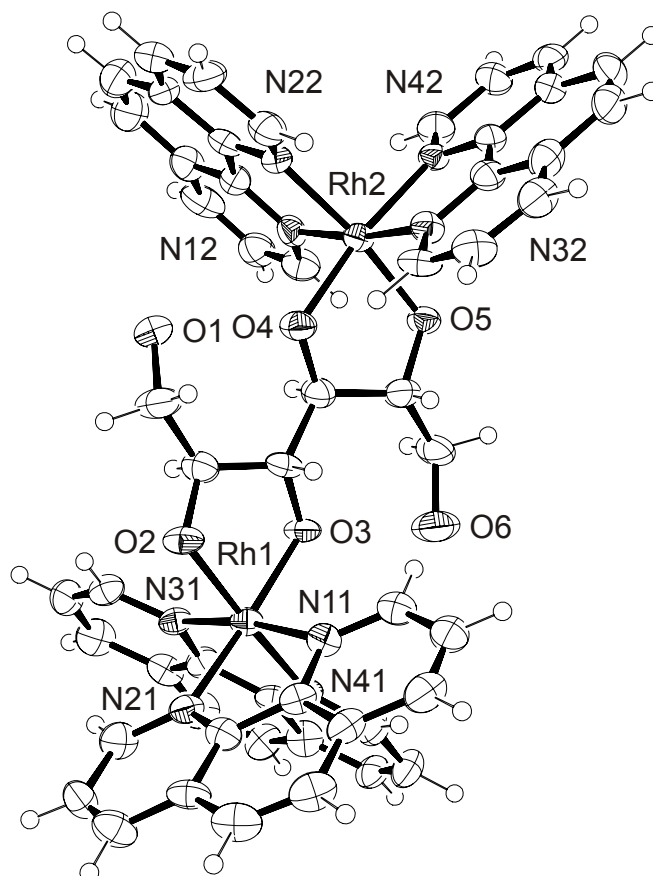


Abb. 2.66: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]^{2+}$ in **28**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh1 zu: N11 2.053(7), N21 2.035(8), N31 2.033(7), N41 2.065(7), O2 2.006(6), O3 2.001(6). Abstände (in Å) von Rh2 zu: N12 2.045(7), N22 2.065(7), N32 2.037(7), N42 2.054(7), O4 1.991(6), O5 2.007(6). Winkel (in °): N11-Rh1-N21 81.4(3), N11-Rh1-N31 171.5(3), N11-Rh1-N41 92.3(3), N21-Rh1-N31 93.7(3), N21-Rh1-N41 96.2(3), N31-Rh1-N41 81.2(3), N11-Rh1-O2 93.6(3), N21-Rh1-O2 89.9(3), N31-Rh1-O2 93.4(3), N41-Rh1-O2 172.1(3), N11-Rh1-O3 94.8(3), N21-Rh1-O3 172.6(3), N31-Rh1-O3 90.8(3), N41-Rh1-O3 90.3(3), O2-Rh1-O3 84.0(2), N12-Rh2-N22 80.8(3), N12-Rh2-N32 172.1(3), N12-Rh2-N42 93.7(3), N22-Rh2-N32 93.5(3), N22-Rh2-N42 96.1(3), N32-Rh2-N42 81.3(3), N12-Rh2-O4 93.0(3), N22-Rh2-O4 90.6(3), N32-Rh2-O4 92.6(3), N42-Rh2-O4 171.2(3), N12-Rh2-O5 94.1(3), N22-Rh2-O5 172.1(3), N32-Rh2-O5 92.1(3), N42-Rh2-O5 90.2(3), O4-Rh2-O5 83.7(2). Weitere Abstände (in Å): O1-O4 2.519(11), O3-O6 2.472(14). Torsionswinkel (in °): O2-C2-C3-O3 54.3(10), O4-C4-C5-O5 -46.9(12). Faltungsparameter: Rh1-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.4284(108)$ Å, $\varphi = 270.2(10)^\circ$; Rh2-O4-C4-C5-O5 $Q = 0.3752(116)$ Å, $\varphi = 81.9(11)^\circ$.^[20]

Bei der Strukturverfeinerung konnten die Wasserstoffatome, die an Sauerstoffatome gebunden sind, nicht gefunden werden. Der Abstand und die Anordnung des Sauerstoffatoms O1 zu dem an das Rhodiumatom gebundenen Sauerstoffatom O4 (entsprechend mit O6 und O3) lässt aber erkennen, dass hier eine Wasserstoffbrückenbindung vorliegen muss (Abb. 2.66). Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle weisen zahlreiche Fehlorderungen auf.

In **28** liegt Dulcitol in einer Konformation vor, die auf den ersten Blick ein Inversionszentrum zu enthalten scheint. In einer Komplexkation von **28** besitzen aber beide Rhodiumatome die gleiche Konfiguration. In Abbildung 2.66 besitzen beide die Λ -Konfiguration. Das Inversionszentrum liegt also außerhalb des Moleküls. Es erzeugt eine zweite Komplexkation mit Δ -Konfiguration an beiden Rhodiumatomen.

Die Abstände und Winkel an den Rhodiumatomen zeigen keine Besonderheiten. Die Beträge der Torsionswinkel der beiden Chelatfünfringe unterscheiden sich voneinander ($O2-C2-C3-O3 = 54.3(10)^\circ$, $O4-C4-C5-O5 = -46.9(12)^\circ$). Der Chelatfünfring am Rhodiumatom Rh1 liegt in der Konformation ${}^C_3T_{C_2}$ vor, der am Rhodiumatom Rh2 liegt in einer Konformation vor, die sich zwischen den Idealgeometrien von C_4E und ${}^C_4T_{C_5}$ befindet (letzteres entspricht der Konformation bei Rh1). Die Faltungsparameter sind unter der Abbildung 2.66 angegeben.^[20]

2.2.1.6 Glycoside

Reduzierende Zucker liegen in Lösung als Gemisch von Diastereomeren vor. Neben der Möglichkeit, fünfgliedrige (Furanosen) und sechsgliedrige (Pyranosen) Ringe zu bilden, gibt es außerdem Anomere, die sich durch die Konfiguration am anomeren Kohlenstoffatom unterscheiden. In Glycosiden ist eines dieser Diastereomere fixiert durch Acetalbildung am anomeren Kohlenstoffatom. Es ist deshalb möglich, die Bevorzugung des einen oder anderen Diastereomers bei der Komplexbildung zu testen. Der Nachteil besteht darin, dass die Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom nicht zur Verfügung steht.

Neben Methylglycosiden wurden Saccharose und Trehalose sowie Cyclodextrine untersucht. Die Anhydroglucoseeinheiten in Cyclodextrinen sind auch in Cellulose enthalten und können daher als Modellsystem für Cellulose dienen, wenn auch die Verknüpfung der Anhydroglucoseeinheiten in Cyclodextrinen 1,4- α -glycosidisch, in Cellulose dagegen 1,4- β -glycosidisch ist.

Methylpyranoside

Es wurden bei vergleichbaren Bedingungen die Umsetzungen von **1b** und Natriumhydroxid mit verschiedenen Methyl-D-glycopyranosiden durchgeführt und die Reaktionslösungen mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht (**1b** : Glycosid : NaOH = 1.0 : 2.7 : 2.7). Abbildung 2.67 gibt einen Überblick über die verwendeten Methyl-D-glycoside.

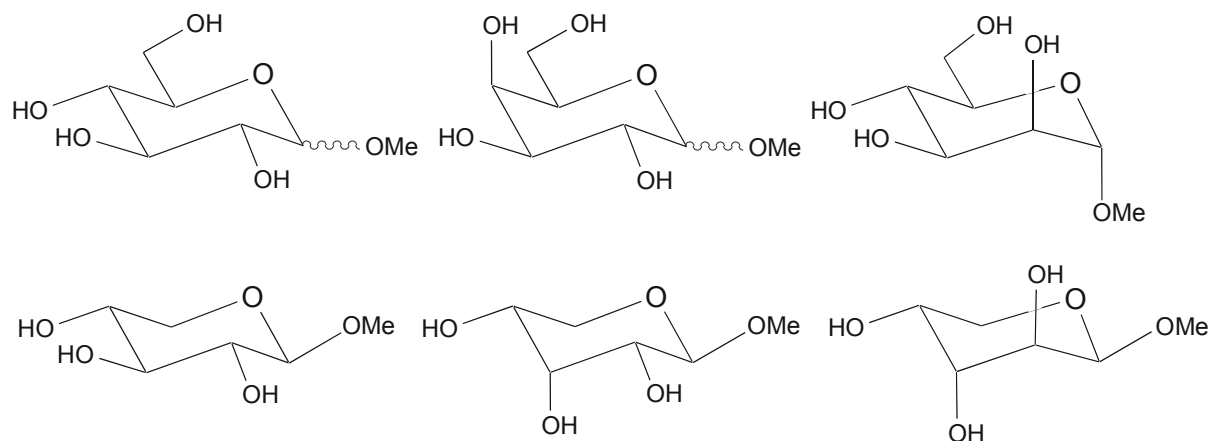


Abb. 2.67: Die Strukturformeln der verwendeten Methylpyranoside (von links oben nach rechts unten): Methyl- α/β -D-glucopyranosid, Methyl- α/β -D-galactopyranosid, Methyl- α -D-mannopyranosid, Methyl- β -D-xylopyranosid, Methyl- β -D-ribofuranosid, Methyl- β -D-arabinopyranosid.

In allen Methylglycosiden kann die Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 oder über O3 und O4 erfolgen. Jedes der entstehenden Regioisomere zerfällt in zwei diastereomere Komplexe, da die Methylglycoside chiral sind und der Rhodiumkomplex als Racemat vorliegt. Zusätzliche Diastereomere können durch Ringinversion entstehen. In den Methylhexopyranosiden ist die Ringinversion sehr unwahrscheinlich, da die Hydroxymethylgruppe des Kohlenstoffatoms C6 als Ankergruppe die äquatoriale Anordnung erzwingt. In den Methylpentopyranosiden fehlt diese Ankergruppe. Bei ihnen steht die Methoxygruppe äquatorial und außer bei Methyl- β -D-arabinopyranosid auch die Mehrheit der Hydroxygruppen, so dass nur bei letzterem eine Ringinversion wahrscheinlich ist.

Unter den gewählten Bedingungen kann bei allen verwendeten Methylpyranosiden eine Koordination im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums beobachtet werden. Es gelingt in keinem der Fälle, einen Signalsatz komplett zu identifizieren und einem bestimmten Isomer zuzuordnen. Die Zuordnung der Signale der freien Methylpyranoside erfolgt nach Literaturangaben.^[32]

Bei den Methylhexopyranosiden ist der Anteil der Koordination bei Methyl- α -D-mannopyranosid am größten. Es sind zwei neue Signalsätze im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen, die für zwei Diastereomere stehen. Das gleiche gilt für die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Methylgalactopyranoside. In den ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Glucopyranoside sind mehr Signale vorhanden. Bei Methyl- α -D-glucopyranosid ist der Anteil der Koordination sehr gering.

Bei den Methylpentopyranosiden ist der Anteil der Koordination bei Methyl- β -D-arabinopyranosid am geringsten; es sind zwei Signalsätze erkennbar. Bei Methyl- β -D-xylopyranosid ist das Ausmaß der Koordination am größten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Methyl- β -D-ribopyranosid treten mehr als zwei Signalsätze auf.

Bei Methyl- β -D-xylopyranosid kann aus dem Signalmuster entschieden werden, zu welchem Kohlenstoffatom ein Signal gehört und es ist möglich, die Signale den neuen Verbindungen zuzuordnen: $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H-}_2)]^+$ (**29a,b**), $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H-}_2)]^+$ (**29c,d**). Es ist nicht möglich, **29a** und **29b** bzw. **29c** und **29d** den Diastereomeren absolut zuzuordnen. Es ist erkennbar, dass jeweils ein großer und ein kleiner Signalsatz zu einem Regioisomer gehören (Abb. 2.68). Die Intensität der beiden großen und der beiden kleinen Signalsätze ist jeweils etwa gleich groß. Daraus folgt, dass die beiden Koordinationsmöglichkeiten energetisch ähnlich sind, während die bei einem Regioisomer aufgrund der Chiralität sich ergebenden Diastereomere energetisch sehr unterschiedlich sind. Letzteres wurde auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der übrigen Methylpyranoside beobachtet. In Tabelle 2.14 sind die chemischen Verschiebungen und die Verschiebungsdifferenzen für **29a**, **29b**, **29c** und **29d** angegeben.

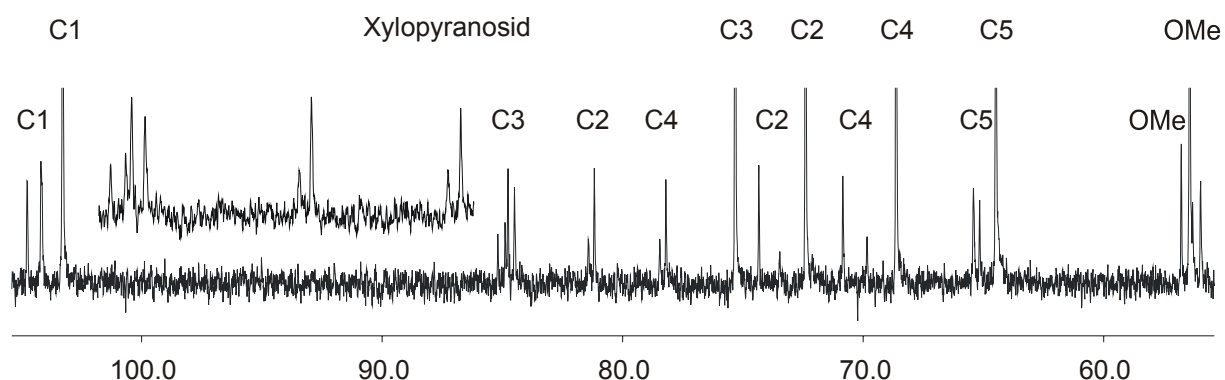


Abb. 2.68: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) einer wässrig-alkalischen Reaktionslösung von **3** mit Methyl- β -D-xylopyranosid. Abgebildet ist der aliphatische Bereich. Die nicht weiter zugeordneten Atomnamen beziehen sich auf die im Text erwähnten neuen Verbindungen **29a**, **29b**, **29c** und **29d**. Der Bereich von $\delta = 78\text{--}85$ ist in dem Ausschnitt noch einmal vergrößert dargestellt. Die in diesem Bereich liegenden Signale gehören zu Kohlenstoffatomen, deren benachbartes Sauerstoffatom direkt an das Rhodiumatom koordiniert (C3: vier Signale von **29a–29d**; C2: zwei Signale von **29a** und **29b**; C4: zwei Signale von **29c** und **29d**).

Tabelle 2.14: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **29a**, **29b**, **29c** und **29d** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Polyoles (Zuordnung der Signale nach Literaturangaben^[32]) in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS. Bei C3 ist die Zuordnung zu den beiden Regioisomeren unsicher. Womöglich sind sie vertauscht. Die Werte ändern sich dadurch nur wenig ($\Delta\delta(\text{C3}(\mathbf{29a}),\text{C3}(\mathbf{29c})) = 0.3$).

		C1	C2	C3	C4	C5	OMe
29a	δ	104.2	81.2	84.8	70.8	65.4	56.8
	$\Delta\delta$	0.9	8.8	9.4	2.2	0.9	0.3
29b	δ	104.2	81.4	85.2	69.8	65.4	56.8
	$\Delta\delta$	0.9	9.0	9.9	1.2	0.9	0.3
29c	δ	104.8	74.3	84.5	78.2	65.2	56.0
	$\Delta\delta$	1.5	1.9	9.2	9.6	0.7	-0.5
29d	δ	104.8	73.5	84.9	78.5	65.2	56.0
	$\Delta\delta$	1.5	1.1	9.6	9.8	0.7	-0.5

Trehalose und Saccharose

D-(+)-Trehalose ist α -D-Glucopyranosyl- α -D-glucopyranosid (Abb. 2.69). Die beiden Anhydroglucopyranose-Einheiten sind identisch. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt sich dementsprechend nur ein Signalsatz zu sechs Signalen (Zuordnung der Signale des nicht komplexierten Disaccharids nach Literaturangaben^[33]). Wird **3** mit D-(+)-Trehalose (Verhältnis 1.0 : 3.0) umgesetzt, so können eine Vielzahl neuer Signale im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums beobachtet werden. Durch die erfolgte Koordination werden die beiden Anhydroglucopyranose-Einheiten unterschiedlich. Es gibt außerdem pro Anhydroglucopyranose-Einheit zwei Koordinationsmöglichkeiten (O2,O3 oder O3,O4) und jedes Regioisomer zerfällt aufgrund der Chiralität in zwei Diastereomere. Für jedes Signal der nicht komplexierten Trehalose können bis zu acht neue Signale erwartet werden. Im tiefen Feld des Kohlenstoffatoms C1 lassen sich tatsächlich etwa acht Signale beobachten. Unter der Annahme, dass an Trehalose auch zwei Rhodiumfragmente binden können, werden noch mehr Isomere möglich. Es lässt sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum nicht entscheiden, an welchen beiden Sauerstoffatomen die Koordination erfolgt bzw. bevorzugt erfolgt. Aus den Integralen lässt sich abschätzen, dass die Koordination zu etwa 40 % erfolgt (mit der Annahme: ein Rhodium pro Trehalose).

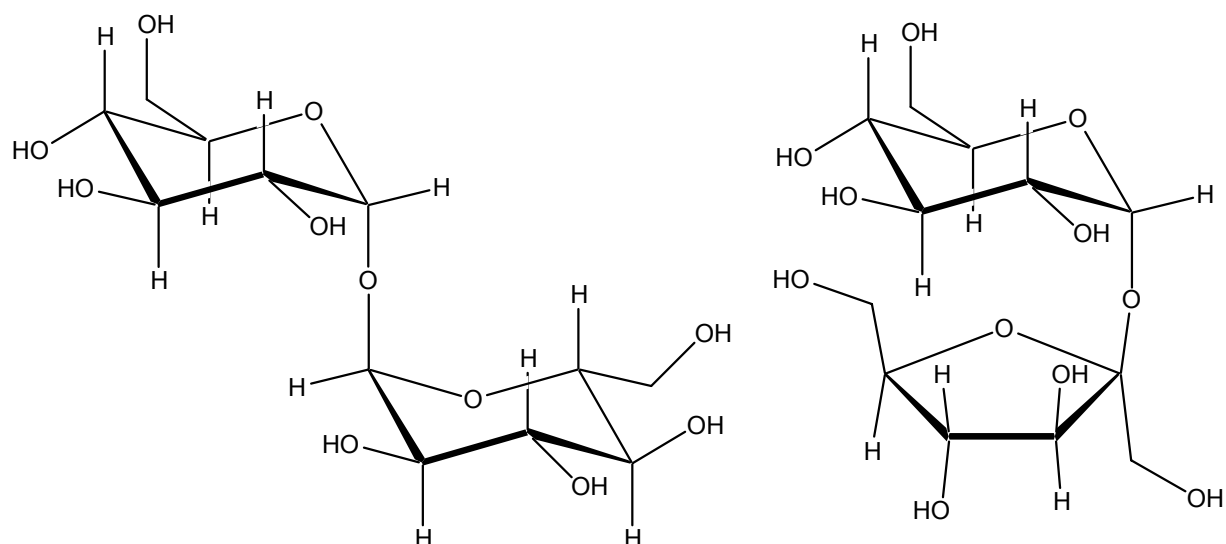


Abb. 2.69: Die Strukturformeln von D-(+)-Trehalose (links) und D-(+)-Saccharose. Die Nummerierung der Atome erfolgt, wie es in der Nomenklatur der Zucker der D-Reihe üblich ist.

D-(+)-Saccharose ist β -D-Fructofuranosyl- α -D-glucopyranosid (Abb. 2.69). Neben den schon erwähnten Koordinationsmöglichkeiten des Glucopyranosides besteht die Möglichkeit, dass eine Komplexierung über die Sauerstoffatome O3 und O4 der Fructofuranose erfolgt. Diese besitzen allerdings trans-Stellung. Unter Bildung von Chelatsechsrings kann die Koordination entweder über die Sauerstoffatome O1 und O3 oder über O4 und O6 erfolgen. Wird **3** mit Saccharose umgesetzt, so ist im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums deutlich eine Koordination erkennbar. In der Nähe des Kohlenstoffatoms C1' des Fructofuranosides sind zwei neue Signale zu beobachten (Zuordnung der Signale des nicht komplexierten Disaccharids nach Literaturangaben^[33]). Aus den Integralen lässt sich eine Koordination von etwa 60 % ableiten. Beim Kohlenstoffatom C1 des Glucopyranosides lässt sich nur ein kleines Signal mit sehr geringer Verschiebungsdifferenz erkennen. Diese Beobachtung lässt sich nur mit einer Koordination am Fructofuranosid erklären. Es lässt sich allerdings nicht entscheiden, welche der genannten Koordinationsmöglichkeiten realisiert werden.

Cyclodextrine

Ein Cyclodextrin ist ein Cyclo(4-*O*-(α -D-glucopyranosid)). Besteht ein Cyclodextrin aus sechs, sieben bzw. acht Anhydroglucoseeinheiten, so wird es α -, β - bzw. γ -Cyclodextrin genannt. Aufgrund der sechs-, sieben- bzw. achtzähligen Symmetrie ergibt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein gemeinsamer Signalsatz für alle Anhydroglucoseeinheiten. Durch Koordination an einen Rhodiumkomplex wird diese Symmetrie herabgesetzt. Wird α -Cyclodextrin mit **1b** und Natriumhydroxid umgesetzt (**1b** : α -CD : NaOH = 3.0 : 1.0 : 6.0), so können im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums fünf breite Signalgruppen beobachtet werden. Im aromatischen Bereich sind kleine Signale einer koordinierten Spezies erkennbar. Weitere Aussagen sind nicht möglich. Durch langsame Eindiffusion von Natriumhexafluorophosphat lassen sich Kristalle von $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 13.1 \text{ H}_2\text{O}$ (**30**) erhalten.

Umsetzungen mit β - und γ -Cyclodextrin führen zu sehr ähnlichen ^{13}C -NMR-Spektren. Es war hier nicht möglich, Kristalle zu erhalten.

30 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Die beiden Rhodiumatome koordinieren an die Sauerstoffatome O21 und O31 bzw. O24 und O34 (Abb. 2.70).

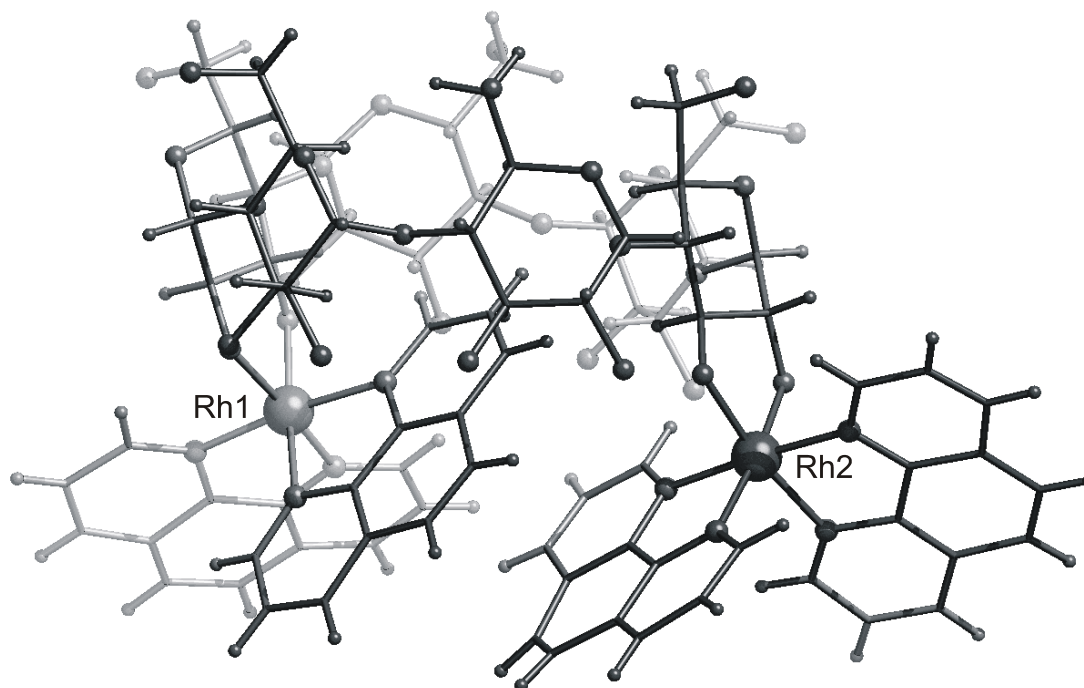


Abb. 2.70: SCHAKAL-Darstellung des Komplexations $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_4)]^{2+}$ in **30**. Abstände (in Å) von Rh1 zu: N11 2.041(8), N21 2.053(7), N31 2.018(9), N41 2.025(8), O21 2.029(6), O31 1.993(6). Abstände (in Å) von Rh2 zu: N12 2.017(8), N22 2.048(9), N32 2.044(10), N42 2.062(8), O24 2.014(6), O34 1.992(6). Winkel (in $^\circ$): N11-Rh1-N21 81.6(3), N11-Rh1-N31 172.7(3), N11-Rh1-N41 97.0(3), N21-Rh1-N31 91.2(3), N21-Rh1-N41 94.9(3), N31-Rh1-N41 82.1(4), N11-Rh1-O21 90.9(3), N21-Rh1-O21 91.9(3), N31-Rh1-O21 90.8(3), N41-Rh1-O21 170.2(3), N11-Rh1-O31 93.1(3), N21-Rh1-O31 173.7(3), N31-Rh1-O31 94.1(3), N41-Rh1-O31 89.1(3), O21-Rh1-O31 84.7(3), N12-Rh2-N22 81.8(3), N12-Rh2-N32 176.4(4), N12-Rh2-N42 96.1(4), N22-Rh2-N32 94.8(4), N22-Rh2-N42 94.5(3), N32-Rh2-N42 82.8(4), N12-Rh2-O24 90.2(3), N22-Rh2-O24 88.6(3), N32-Rh2-O24 91.1(3), N42-Rh2-O24 173.3(3), N12-Rh2-O34 90.5(3), N22-Rh2-O34 170.9(3), N32-Rh2-O34 93.0(3), N42-Rh2-O34 90.9(3), O24-Rh2-O34 86.7(2). Weitere Abstände (in Å): O11-O14 8.40, O12-O15 8.29, O13-O16 8.71. Torsionswinkel (in $^\circ$): O21-C21-C31-O31 54.4(11), O22-C22-C32-O32 55.8(12), O23-C23-C33-O33 64.9(14), O24-C24-C34-O34 49.2(10), O25-C25-C35-O35 62.0(12), O26-C26-C36-O36 63.7(14). Faltungsparameter: Rh1-O21-C21-C31-O31 $Q = 0.4360(96)$ Å, $\varphi = 279.6(9)^\circ$; Rh2-O24-C24-C34-O34 $Q = 0.3701(87)$ Å, $\varphi = 268.0(9)^\circ$; O51-C11-C21-C31-C41-C51 $Q = 0.5473(108)$ Å, $\theta = 3.52(113)^\circ$, $\varphi = 42(25)^\circ$; O52-C12-C22-C32-C42-C52 $Q = 0.5870(111)$ Å, $\theta = 5.55(111)^\circ$, $\varphi = 58(11)^\circ$; O53-C13-C23-C33-C43-C53 $Q = 0.5402(121)$ Å, $\theta = 8.09(126)^\circ$, $\varphi = 18(10)^\circ$; O54-C14-C24-C34-C44-C54 $Q = 0.5771(99)$ Å, $\theta = 5.49(99)^\circ$, $\varphi = 124(9)^\circ$; O55-C15-C25-C35-C45-C55 $Q = 0.5546(118)$ Å, $\theta = 6.42(121)^\circ$, $\varphi = 40(11)^\circ$; O56-C16-C26-C36-C46-C56 $Q = 0.5599(124)$ Å, $\theta = 7.10(130)^\circ$, $\varphi = 86(10)^\circ$.^[20]

Die Abstände und Winkel an den Rhodiumatomen zeigen keine Besonderheiten. Die Betrachtung der Konfiguration an den Rhodiumatomen zeigt, dass bei Rh1 die Λ -Konfiguration vorliegt, bei Rh2 die Δ -Konfiguration. Wie in Abbildung 2.71 deutlich wird, erlauben es die Platzverhältnisse nicht, dass zwei Rhodiumkomplexe mit gleicher Konfiguration gleichzeitig an α -Cyclodextrin gebunden sind.

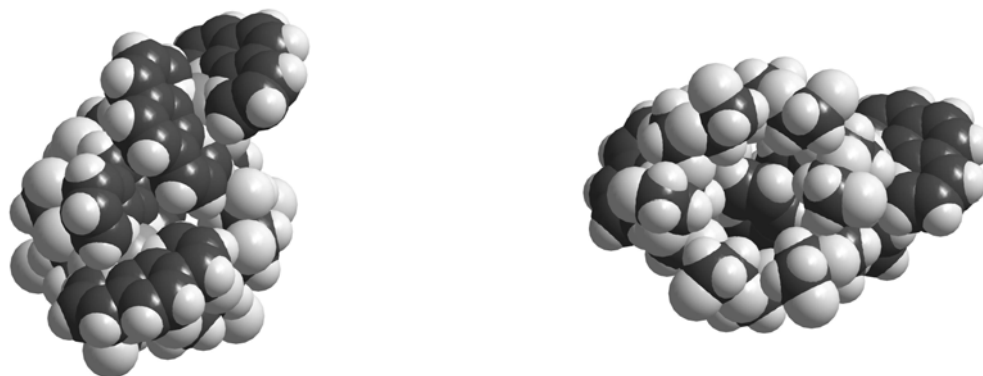


Abb. 2.71: DIAMOND-Darstellung des Komplekxkations $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_4)]^{2+}$ in **30** als Kalottenmodell. Links ist der Blick von unten dargestellt, recht der Blick von oben, jeweils bezogen auf die Blickrichtung in Abbildung 2.70. Der Blick von unten zeigt hauptsächlich die vier Phenanthrolin-Liganden als schwarze Ebenen. Die oberen beiden koordinieren an Rh2 in Δ -Konfiguration, die unteren beiden an Rh1 in Λ -Konfiguration. Es sind außerdem die nahezu parallel liegenden beiden Phenanthrolin-Liganden, die an verschiedene Rhodiumatome binden, erkennbar. Der Blick von oben zeigt, dass der Hohlraum im α -Cyclodextrin von unten durch die Phenanthrolin-Liganden abgeschlossen wird. Es ist außerdem die Asymmetrie erkennbar, die durch die unterschiedliche Konfiguration an den beiden Rhodiumatomen durch die Phenanthrolin-Liganden erzeugt wird. Atome: C (dunkelgrau), H, N, O (hellgrau), Rh (mittelgrau).

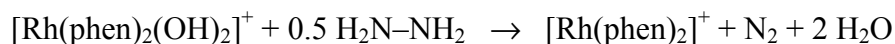
Bei Betrachtung der Torsionswinkel $\text{O}2n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-O}3n$ ($n = 1\text{--}6$) wird klar, dass die Werte von dem für eine reguläre Sesselkonformation erwarteten Idealwert von 60° abweichen (vgl. Text zu Abb. 2.70). Besonders groß ist die Abweichung für $n = 4$ (Rh2 bindet), nicht jedoch für $n = 1$ (Rh1 bindet). Der Chelatfünfring am Rhodiumatom Rh2 liegt in der Konformation ${}^{\text{C}34}\text{T}_{\text{C}24}$ vor, der am Rhodiumatom Rh1 liegt in einer Konformation vor, die sich zwischen den Idealgeometrien von ${}^{\text{C}31}\text{E}$ und ${}^{\text{C}31}\text{T}_{\text{C}21}$ befindet (letzteres entspricht der Konformation bei Rh2). Die Faltungparameter sind im Text unter der Abbildung 2.70 angegeben.^[20]

Der Durchmesser des Hohlraums im α -Cyclodextrin ist in **30** nicht regelmäßig. Die Abstände gegenüber liegender, die Anhydroglucoseeinheiten verbrückender Sauerstoffatome $\text{O}1n$ ($n = 1\text{--}6$) liegen zwischen 8.30 und 8.71 Å (vgl. Text zu Abb. 2.70).

Bei der Strukturverfeinerung konnten die an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome nicht gefunden werden. Bei den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle treten zahlreiche Fehlordnungen auf.

2.2.1.7 Synthesen über Rhodium(I)

Durch Zugabe von Hydrazin lässt sich eine Lösung von **3** zu einer violett bis schwarz gefärbten Suspension reduzieren, die Rhodium in der Oxidationsstufe I enthält.^[34–37]



Bei Luftkontakt wird nach kurzer Zeit wieder eine gelbe Lösung von **3** erhalten.

Wird Anhydroerythrit (Abb. 2.72) zu $[\text{Rh}(\text{phen})_2]^+$ gegeben und anschließend das Reaktionsgefäß geöffnet, um Luft an die Suspension gelangen zu lassen, so ergibt sich eine gelbe Lösung, die **15a** enthält, wie das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt. Der gesamte Reaktionsverlauf erfolgt bei Raumtemperatur. Neben **15a** liegt in der Lösung auch **3** vor. Der Anteil der Koordination beträgt ca. 50 %. Aus der Lösung lassen sich Kristalle von **15b** erhalten.

Vergleichbare Versuche mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol bzw. *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol führen jeweils zu einer gelben Lösung, die nur **3**, nicht aber **16a** bzw. **17a,b** enthält.

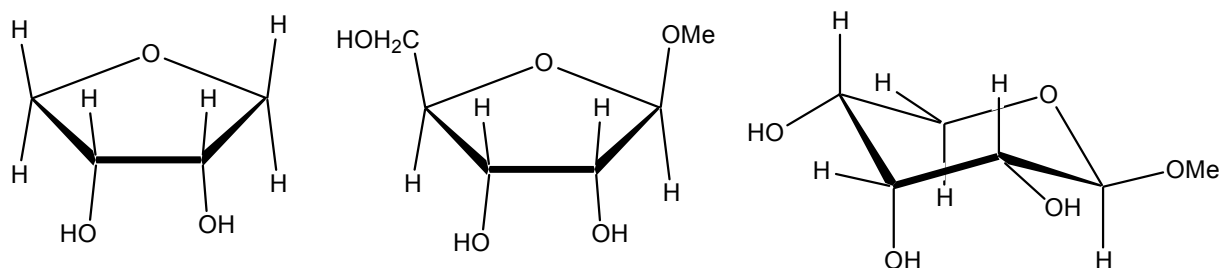


Abb. 2.72: Die Strukturformeln von Anhydroerythrit, Methyl- β -D-ribofuranosid und Methyl- β -D-ribofuranosid (von links nach rechts).

Wird Methyl- β -D-ribofuranosid (Abb. 2.72) mit $[\text{Rh}(\text{phen})_2]^+$ umgesetzt, so kann aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 2.73) abgeleitet werden, dass eine Koordination stattgefunden hat. Im aliphatischen Bereich sind zwei neue Signalsätze zu je sechs Signalen vorhanden. Bei der Addition an $[\text{Rh}(\text{phen})_2]^+$ unter Oxidation durch den Sauerstoff der Luft entstehen zwei Diastereomere, da Methyl- β -D-ribofuranosid chiral ist: $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Me-}\beta\text{-D-RibfH}_2)]^+$ (**31a,b**). Eine absolute Zuordnung der Signalsätze zu den beiden Diastereomeren ist nicht möglich. Die Zuordnung der Signale des nicht komplexierten Methyl- β -D-ribofuranosids erfolgt nach Literaturangaben.^[32] Der Anteil der Komplexbildung beträgt etwa 50 %.

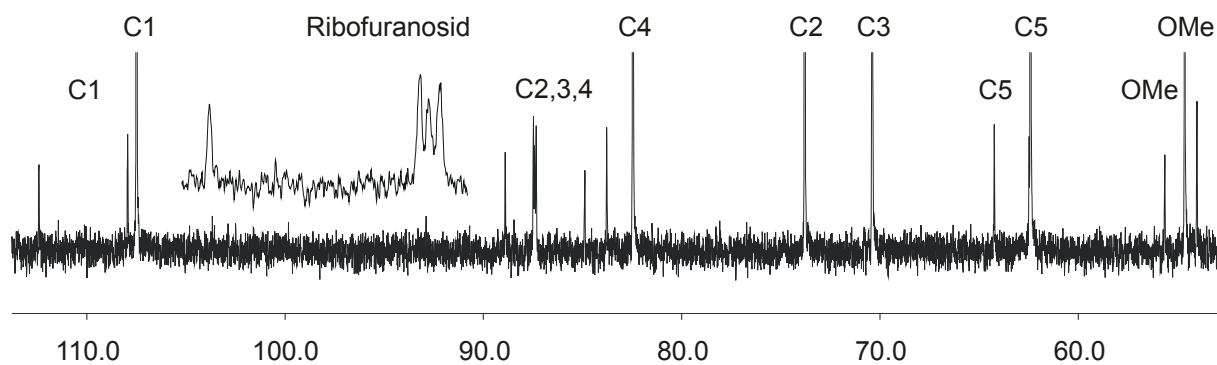


Abb. 2.73: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz) einer wässrigen Reaktionslösung von [Rh(phen)₂]⁺ mit Methyl-β-D-ribofuranosid. Abgebildet ist der aliphatische Bereich. Die nicht weiter zugeordneten Atomnamen beziehen sich auf die im Text erwähnten neuen Verbindungen **31a** und **31b**. Der Bereich von δ = 86–90 ist in dem Ausschnitt noch einmal vergrößert dargestellt.

Unter den gleichen Bedingungen wurde Methyl-β-D-ribofuranosid eingesetzt. Es ist keine Koordination im ¹³C-NMR-Spektrum erkennbar.

Wenn die reduzierenden Zucker D-Arabinose, D-Lyxose und D-Mannose eingesetzt werden, kann ebenfalls keine Koordination beobachtet werden. In den ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen sind im aromatischen Bereich nur die Signale von **3** zu sehen. Im aliphatischen Bereich sind die Signale der jeweiligen Isomere zu erkennen, aus denen der jeweilige Zucker in wässriger Lösung besteht.^[38] Ein Abbau der reduzierenden Zucker ist nicht beobachtbar. Es ergeben sich keine neuen Signale in den ¹³C-NMR-Spektren.

Werden die reduzierenden Zucker D-Ribose oder D-Allose eingesetzt, so ergeben sich in Abhängigkeit von der Konzentration des Zuckers und weiterer, nicht bekannter Einflussfaktoren sehr unterschiedliche ¹³C-NMR-Spektren. Teilweise gibt es im aromatischen Bereich der ¹³C-NMR-Spektren neue Signale, teilweise sind im aliphatischen Bereich ebenfalls neue Signale erkennbar. Bei mehreren Spektren fällt auf, dass die Signale der im Überschuss zugeetzten Zucker unterschiedlich scharf sind. Die Signale der Pyranosen sind scharf, die der Furanosen deutlich verbreitert. Es lässt sich daraus nicht mit Sicherheit die Anwesenheit einer koordinierten Spezies ableiten. Wird ein Reaktionsansatz, der D-Ribose enthält, an Luft gebracht und dann eine Lösung von Natriumhexafluorophosphat in Wasser zugegeben, so fallen große Mengen eines gelben Niederschlags aus. Aus der Elementaranalyse des Niederschlags lassen sich keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Von der über dem Niederschlag stehenden Lösung wurde ein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen. Im aromatischen Bereich sind nur Signale geringer Intensität erkennbar. Bei einem sonst genauso durchgeführten Versuch, bei dem nur auf die Zugabe eines Zuckers verzichtet wurde, führt die Zugabe von Natriumhexafluorophosphat nur zu sehr geringen Mengen eines gelben Niederschlags.

2.2.2 Das System *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (**6a**)/Polyol/Base

Für die hier beschriebenen Verbindungen gilt bezüglich Herstellung, Analytik und Nomenklatur sinngemäß das schon in den Kapiteln 2.2.1.1 und 2.2.1.2 über die Phenanthrolin-Verbindungen Gesagte. Die alkalische Hydrolyse von **6a** zu **8** ist bereits in Kapitel 2.1.8 beschrieben worden.

2.2.2.1 Cyclische Diole

Die Umsetzungen von **8** mit den cyclischen Diolen Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol (vgl. Abb. 2.37) führen zu folgenden neuen Verbindungen, die mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten: [Rh(bipy)₂(AnErytH₋₂)]⁺ (**32**), [Rh(bipy)₂(CptdH₋₂)]⁺ (**33**), [Rh(bipy)₂(ChxdH₋₂)]⁺ (**34a,b**). In den aliphatischen Bereichen der ¹³C-NMR-Spektren von **32** und **33** sind vier bzw. fünf Signale von den Kohlenstoffatomen der neuen Verbindungen zu erkennen. Durch die Komplexbildung wird die in den beiden Diolen vorhandene Symmetrieebene abgebaut. Ebenso verhält es sich mit der zweizähligen Drehachse, die in **8** vorhanden ist. Im aromatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums von **32** sind fünf Signalgruppen zu je vier Signalen zu beobachten, da in Lösung eine vollständige Koordination von Anhydroerythrit vorliegt. Im aromatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums von **33** sind dagegen sechs Signale pro Signalgruppe vorhanden, wobei jeweils zwei von **8** stammen. Aus den Integralen im aliphatischen und im aromatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums lässt sich ableiten, dass *cis*-1,2-Cyclopentandiol zu etwa 60 % mit **8** reagiert hat. Die gebildeten Diolatokomplexe besitzen die Punktgruppe C₁.

Mit **34a** und **34b** sind die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare bezeichnet, die jeweils die Punktgruppe C₂ besitzen. Im aliphatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums sind zwei neue Signalsätze zu je drei Signalen erkennbar. Eine absolute Zuordnung der Signale von **34a** und **34b** zu den Diastereomeren ist nicht möglich. Aus den Integralen im ¹³C-NMR-Spektrum lässt sich abschätzen, dass *trans*-1,2-Cyclohexandiol zu knapp 40 % mit **8** reagiert.

Die chemischen Verschiebungen der neuen Diolatoverbindungen und die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ im Vergleich zu den Signalen der nicht komplexierten Diole sind in Tabelle 2.15 angegeben. Für **32** und **33** gilt hierbei die Annahme, dass die Zuordnung der Kohlenstoffatome der Diolatoliganden zu den Signalen im aliphatischen Bereich analog zu den entsprechenden Verbindungen **15a** und **16a** ist. Andernfalls sind die Signale der Kohlenstoffatome C1 und C4 bzw. C2 und C3 vertauscht.

Tabelle 2.15: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **32**, **33**, **34a** und **34b** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Dioles in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS.

		C1	C2	C3	C4	C5
32	δ	74.0	84.5	84.0	73.1	
	$\Delta\delta$	2.5	13.5	13.0	1.6	
33	δ	32.1	84.9	84.6	31.4	21.1
	$\Delta\delta$	3.5	11.9	11.6	2.8	3.2
34a	δ	84.3		34.4	24.3	
	$\Delta\delta$	9.3		1.8	0.4	
34b	δ	84.2		33.4	24.2	
	$\Delta\delta$	9.2		0.7	0.3	

2.2.2.2 Zuckeralkohole

Die Zuckeralkohole Erythrit, *rac*-Threit (vgl. Abb. 2.59), Ribit, Xylit (vgl. Abb. 2.62), D-Sorbit, D-Mannit und Dulcitol (vgl. Abb. 2.65) wurden unter gleichen Bedingungen mit **8** umgesetzt (**6b** : Aldit : NaOH = 1.0 : 5.8 : 2.3). Die resultierenden Reaktionslösungen wurden mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

Bei einer Koordination an **8** können bei den verschiedenen Zuckeralkoholen verschiedene Regioisomere und weitere Diastereomere (bei chiralen Zuckeralkoholen) auftreten. Die möglichen Isomere sind identisch wie bei den entsprechenden Verbindungen, die Phenanthrolin an Stelle von Bipyridin enthalten (vgl. Kapitel 2.2.1.5).

Bei Erythrit sind im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei neue Signalsätze zu je vier Signalen beobachtbar. Das Signalmuster lässt sich nur mit einer Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 bzw. O3 und O4 erklären. Die absolute Zuordnung der beiden Diastereomere $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{ErytH}_2)]^+$ zu den Signalsätzen ist nicht möglich. Die chemischen Verschiebungen (aliphatischer Bereich) und die Verschiebungsdifferenzen der neuen Verbindungen **35a** und **35b** sind in Tabelle 2.16 aufgeführt. Aus den Integralen im aliphatischen Bereich ergibt sich, dass **35a** und **35b** zusammen genommen zu ca. 95 % mit **8** reagiert haben. Die Menge von **35a** ist mehr als doppelt so groß wie die von **35b**.

Die Umsetzung von **8** mit *rac*-Threit führt zu einer Reaktionslösung, deren ^{13}C -NMR-Spektrum eine Koordination anzeigt. Es liegen allerdings die stark verschobenen Signale der Koh-

lenstoffatome C1 oder C4 unter dem Signal der Kohlenstoffatome C2 und C3 des nicht koordinierten Threits. Es lässt sich daher keine Aussage über die Regioselektivität treffen.

Die Umsetzung von **8** mit Ribit führt zu zwei Diastereomeren, wie das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt. Es sind zwei Signalsätze zu je fünf Signalen von $[\text{Rh}(\text{bipy})_2(\text{RibtH}_2)]^+$ (**36a,b**) erkennbar. Das Signalmuster kann nur mit einer Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 (bzw. O4 und O5) erklärt werden. Eine absolute Zuordnung der beiden Signalsätze zu den Diastereomeren gelingt nicht. Die Intensität der Signale von **36a** ist mehr als doppelt so groß wie die Intensität bei **36b**. Die Unterscheidung zwischen den Signalen der Kohlenstoffatome C3 und C4 ist nicht möglich, da die Signale eine zu geringe Verschiebungsdifferenz besitzen.

Die Umsetzung mit Xylit führt zu mindestens zwei Diastereomeren. Genaue Aussagen über die Regioselektivität lassen sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum nicht ableiten.

Die Umsetzungen mit D-Sorbit, D-Mannit und Dulcitol führen jeweils zu neuen Signalen von Polyolatokomplexen. In jedem Fall sind mindestens zwei Signalsätze und damit zwei Diastereomere erkennbar. Aufgrund der Vielzahl der Signale und zahlreicher Überlagerungen mit den Signalen des nicht koordinierten Hexits, lässt sich keine Aussage über die Regioselektivität aus den ^{13}C -NMR-Spektren ableiten.

Tabelle 2.16: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **35a**, **35b**, **36a** und **36b** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Polyols (Zuordnung der Signale nach Literaturangaben^[39]) in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome erfolgt so, dass in beiden Diastereomeren die koordinierenden Sauerstoffatome als O1 und O2 bezeichnet werden und damit die an sie gebundenen Kohlenstoffatome als C1 und C2. Bei **36a** und **36b** können nur die Kohlenstoffatome C1, C2 und C5 eindeutig zugeordnet werden.

		C1	C2	C3	C4	C5
35a	δ	70.7	80.9	73.9	64.0	
	$\Delta\delta$	7.8	8.6	1.7	1.1	
35b	δ	71.9	81.2	72.9	63.7	
	$\Delta\delta$	8.9	8.9	0.6	0.7	
36a	δ	69.2	79.1			62.1
	$\Delta\delta$	7.6	7.7			0.4
36b	δ	70.3	79.9			60.6
	$\Delta\delta$	8.6	8.5			-1.1

2.2.2.3 Synthesen über Rhodium(I)

Durch Zugabe von Hydrazin lässt sich eine Lösung von **8** zu einer violett bis schwarz gefärbten Suspension reduzieren, die Rhodium in der Oxidationsstufe I enthält.^[34–37]



Bei Luftkontakt ergibt sich nach kurzer Zeit wieder eine gelbe Lösung von **8**.

Wird Anhydroerythrit (vgl. Abb. 2.72) zu $[\text{Rh}(\text{bipy})_2]^+$ gegeben und anschließend das Reaktionsgefäß geöffnet, um Luft an die Suspension gelangen zu lassen, so resultiert eine gelbe Lösung, deren ^{13}C -NMR-Spektrum hauptsächlich die Signale von **8** zeigt. An den Stellen im aliphatischen Bereich, wo die Signale von **32** erwartet werden, sind sehr kleine Signale erkennbar. Im aromatischen Bereich sind sehr kleine Signale einer Spezies mit der Punktgruppe C_1 erkennbar.

2.2.3 Das System $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ (**9a**)/Polyol/Base

Die Hydrolyse von **9a** ist in Kapitel 2.1.9 beschrieben. Das Produkt der vollständigen Hydrolyse ist mit der Kristallstruktur von **10b** belegt. Es ist bisher nicht gelungen, bei Umsetzungen mit Anhydroerythrit eine Koordination im ^{13}C -NMR-Spektrum nachzuweisen.

2.2.4 Das System $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$ (**11a**)/Polyol/Base

2.2.4.1 Herstellung, Analytik und Molekülsymmetrie

Zur Herstellung heteroleptischer Polyolatokomplexe von Rhodium(III) mit tren wird von **11c** ausgegangen. Die alkalische Hydrolyse von **11a** zu **12** ist bereits in Kapitel 2.1.10 beschrieben worden. Das Polyol wird zu einer solchen Reaktionslösung gegeben und sonst genauso verfahren.

Wenn ein Polyol mit **12** reagiert, wird die Spiegelebene, die in **11a** und **12** vorhanden ist, abgebaut. Ebenso werden eventuell vorhandene Symmetrieelemente des nicht komplexierten Polyols abgebaut. Die Erniedrigung der Molekülsymmetrie führt dazu, dass sich für jedes Kohlenstoffatom von tren als auch für jedes Kohlenstoffatom des koordinierten Polyols ein eigenes Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachten lässt. Die Signale des Polyolates sind im Vergleich zu den Signalen des nicht komplexierten Polyols um charakteristische Werte verschoben. Aufgrund des Signalmusters und der Anzahl der Signale lassen sich Rückschlüsse über Regioisomere ziehen.

Polyole, die eine Spiegelebene enthalten, die durch die beiden koordinierenden Sauerstoffatome (ohne Berücksichtigung von Rh(tren)) verläuft, führen bei Koordination zu einem Polyolatokomplex, der als Racemat vorliegt, da die beiden möglichen Orientierungen des Polyols enantiomer sind. Beispiele hierfür sind Anhydroerythrit, *cis*-1,2-Cyclopentandiol (vgl. Abb. 2.37) und Erythrit (vgl. Abb. 2.59), wenn es über die Sauerstoffatome O2 und O3 koordiniert. Ist anstelle der Spiegelebene eine zweizählige Drehachse vorhanden, so gibt es nur ein mögliches Stereoisomer. Beispiele hierfür sind *trans*-1,2-Cyclohexandiol (vgl. Abb. 2.37) und Threit (vgl. Abb. 2.59) bei Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3. Liegt keines der beiden Symmetrieelemente vor, so kommt es zur Ausbildung von Diastereomeren. Beispiele sind Methyl- β -D-ribofuranosid (vgl. Abb. 2.72) und alle Zuckeralkohole, wenn die Koordination nicht über Sauerstoffatome erfolgt, die durch eine Symmetrieeoperation ineinander überführt werden können.

Gibt es die Möglichkeit der Bildung von Regioisomeren, so gibt es analog drei Möglichkeiten. Lassen sich die beiden möglichen Koordinationsstellen (zum Beispiel O1,O2 und O3,O4) durch eine Drehung des Polyols ineinander überführen, so gibt es nur ein Stereoisomer. Ein Beispiel ist die Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 bzw. O3 und O4 in Threit. Ist die Symmetrieeoperation eine Spiegelebene, so ergibt sich ein Racemat. Ein Beispiel dafür ist analog zu Threit hier Erythrit. Wenn es keine Symmetrieeoperation gibt, kommt es zur Bildung von Diastereomeren.

12 ist nicht chiral. Deshalb gibt es für eine gegebene Koordinationsstelle keine weiteren Diastereomere, wenn chirale Polyole eingesetzt werden.

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome des tren-Liganden in Polyolatokomplexen erfolgt in Analogie zu der in Abbildung 2.28 gezeigten Nummerierung. Zur Unterscheidung von den Kohlenstoffatomen des Polyols wird die Ziffer 7 vorangestellt. Da die Spiegelebene wegfällt, gibt es neben C73 und C74 analog auch C75 und C76.

2.2.4.2 Cyclische Dirole

Die Umsetzung von **12** mit Anhydroerythrit führt zu der neuen Verbindung $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]^+$ (**37a**). Die beiden möglichen Orientierungen, die Anhydroerythrit bei der Koordination einnehmen kann, führen dazu, dass **37a** als Racemat vorliegt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde sind im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben den Signalen von **37a** auch Signale von **12** erkennbar (Abb. 2.74). Der Anteil der Koordination beträgt ca. 30–40 %, wie die Integrale der Signale der Kohlenstoffatome von tren in **37a** und **12** zeigen. Wenn die Reaktionslösung eine weitere Stunde refluxiert wird, sind im ^{13}C -NMR-Spektrum nur noch die Signale von **37a** erkennbar (Abb. 2.74).

Die chemischen Verschiebungen und die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ der Kohlenstoffatome des Anhydroerythrits in **37a** sind in Tabelle 2.18 aufgeführt. Die Signale der Kohlenstoffatome C1 und C4 sind zufällig isochron. Die absolute Zuordnung der Kohlenstoffatome C2

und C3 zu den Signalen ist nicht erfolgt. Die teilweise Zuordnung der Kohlenstoffatome des tren-Liganden in **37a** erfolgt durch Vergleich und Analogieschluss zu den Signalen von **12** (Abb. 2.74 oben).

Aus der beschriebenen Reaktionslösung lässt sich durch Zugabe einer 0.1 molaren Lösung von Natriumtetraphenylborat in Wasser ein Niederschlag ausfällen, der in Aceton gelöst wird. Durch Verdampfen des Acetons wird die Konzentration erhöht, bis Kristalle von $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**37b**) erhalten werden.

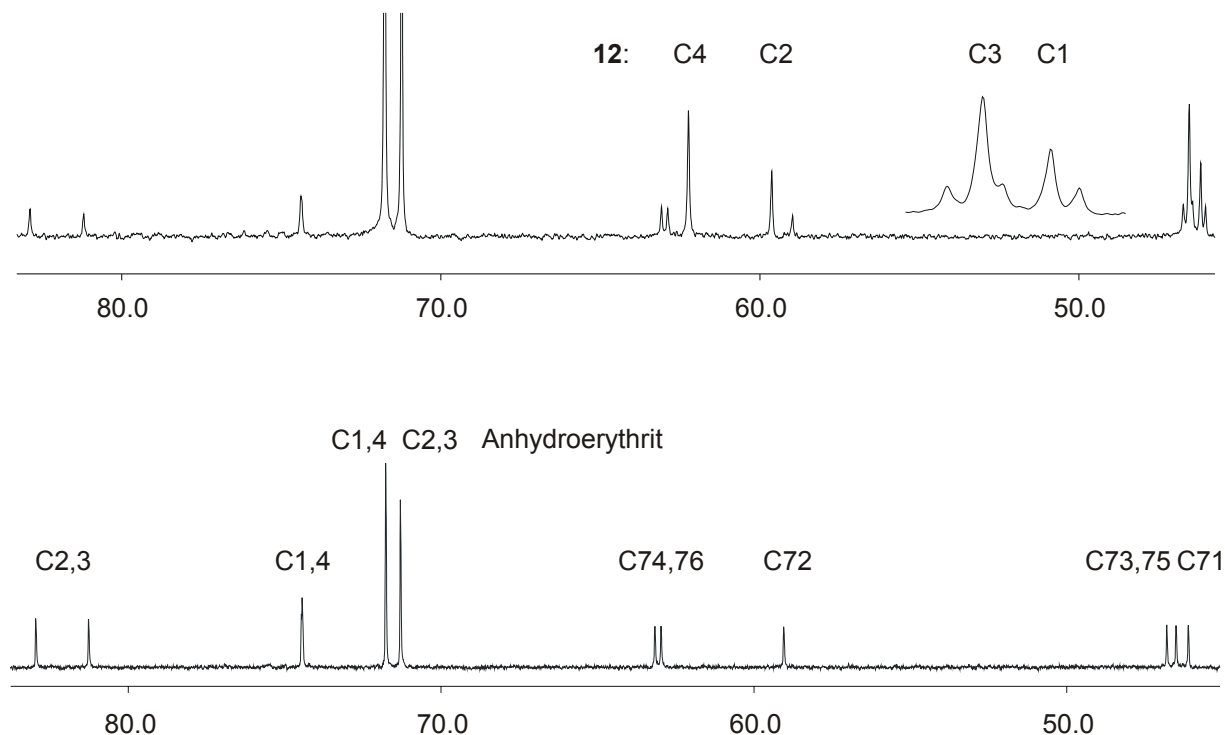


Abb. 2.74: Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer wässrigen Reaktionslösung von **11c** mit Anhydroerythrit und Natriumhydroxid (**11a** : Anhydroerythrit : NaOH = 1.0 : 3.0 : 2.0) nach verschiedenen Reaktionszeiten. Oben: nach einer Stunde (68 MHz). Es sind die Signale von **12** nummeriert. Die rechte Signalgruppe ist im Ausschnitt vergrößert dargestellt. Unten: nach zwei Stunden (101 MHz). Es sind die Signale von **37a** und vom im Überschuss zugegebenen Anhydroerythrit nummeriert.

37b kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Formeleinheit. Abbildung 2.75 zeigt die Komplextation in **37b**. Die Abstände und Winkel am Rhodiumatom zeigen keine Besonderheiten. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 beträgt $38.0(11)^\circ$. Der Chelatfünfring am Rhodiumatom liegt in einer Konformation vor, die zwischen den Idealgeometrien von ${}^{\text{O}2}\text{T}_{\text{C}2}$ und $\text{E}_{\text{C}2}$ liegt. Der furanoide Fünfring des Anhydroerythrits besitzt die Konformation $\text{E}_{\text{C}2}$. Die Faltungparameter sind im Text unter der Abbildung 2.75 angegeben.^[20]

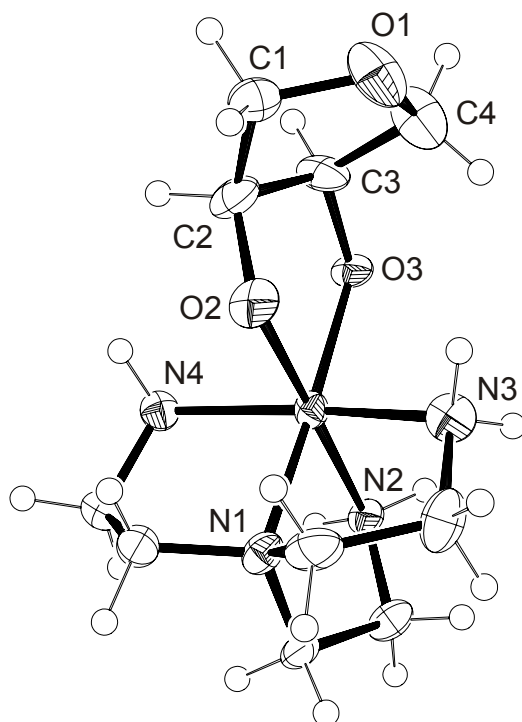


Abb. 2.75: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]^+$ in **37b**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (in Å) von Rh zu: N1 2.030(6), N2 2.100(6), N3 2.045(7), N4 2.056(6), O2 2.013(5), O3 2.041(5). Winkel (in °): N1-Rh-N2 83.0(3), N1-Rh-N3 84.7(3), N1-Rh-N4 85.5(3), N2-Rh-N3 96.8(3), N2-Rh-N4 91.4(3), N3-Rh-N4 166.4(2), N1-Rh-O2 95.1(3), N2-Rh-O2 178.1(3), N3-Rh-O2 82.5(3), N4-Rh-O2 89.0(2), N1-Rh-O3 177.8(3), N2-Rh-O3 98.5(2), N3-Rh-O3 96.6(2), N4-Rh-O3 92.9(2), O2-Rh-O3 83.4(2). Torsionswinkel (in °): O2-C2-C3-O3 38.0(11). Faltungsparameter: Rh-O2-C2-C3-O3 $Q = 0.3392(91)$ Å, $\varphi = 243.7(12)^\circ$; O1-C1-C2-C3-C4 $Q = 0.3166(108)$ Å, $\varphi = 249.5(18)^\circ$.^[20]

Tabelle 2.17: Die Wasserstoffbrückenbindungen in **37b**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N2	H772	O91 ⁱ	2.998(10)	0.92	2.11	162.5
N2	H771	O3 ⁱⁱ	2.788(7)	0.92	1.88	169.2
N3	H781	O92 ⁱⁱ	2.985(8)	0.92	2.07	174.7
N4	H791	O91 ⁱ	3.153(9)	0.92	2.34	146.7
N4	H791	O92	3.267(9)	0.92	2.58	131.9
O91	H911	O1	2.823(9)	0.830(10)	2.11(4)	144(7)
O91	H912	O92 ⁱⁱⁱ	2.846(9)	0.830(10)	2.09(4)	151(8)
O92	H921	O3	2.651(8)	0.829(10)	1.832(18)	169(8)

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

Bei der Strukturverfeinerung konnten die Wasserstoffatome der beiden Wassermoleküle gefunden werden. Es lassen sich nur für drei der vier Wasserstoffatome Akzeptoratome für Wasserstoffbrückenbindungen finden. Ebenso lassen sich nur für vier der sechs Wasserstoffatome der drei koordinierenden Aminogruppen Akzeptoren finden. Eines der Wasserstoffatome bildet eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu zwei Akzeptoratomen aus. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **37b** ist in Abbildung 2.76 veranschaulicht. Die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.17 aufgeführt.

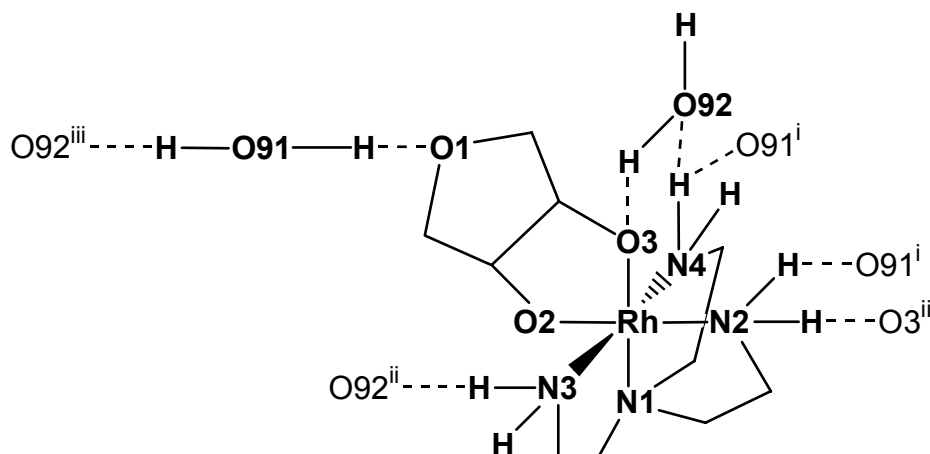


Abb. 2.76: Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **37b**. Die Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x + 1, y, z$; ⁱⁱ $-x, -y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z$.

Umsetzungen mit *cis*-1,2-Cyclopentandiol führen auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht zu einer vollständigen Koordination. Es lassen sich aber die Signale der neuen Verbindung $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{CptdH}_2)]^+$ (**38**) im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennen. **38** liegt als Racemat vor. Wird die Reaktion mit (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol durchgeführt, so kann im ^{13}C -NMR-Spektrum die neue Verbindung $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{ChxdH}_2)]^+$ (**39**) beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten ist die Umsetzung erst zu ca. 70 % erfolgt. Nach weiteren 75 Minuten liegen nur noch die Signale von **39** vor (Abb. 2.77). **39** besteht nur aus einem Stereoisomer. Die Umsetzung mit *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol führt zu den gleichen Beobachtungen. In diesem Fall liegt **39** als Racemat vor.

Die chemischen Verschiebungen und die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ der Kohlenstoffatome des *cis*-1,2-Cyclopentandiol in **38** und des *trans*-1,2-Cyclohexandiol in **39** sind in Tabelle 2.18 aufgeführt. Bei beiden Verbindungen ist eine vollständige Zuordnung der Signale zu den Atomen nicht erfolgt.

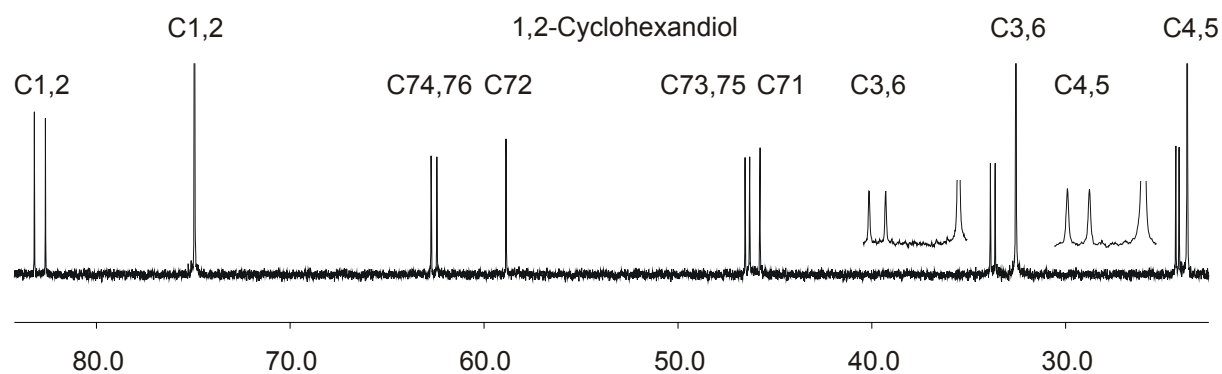


Abb. 2.77: Das ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) einer wässrigen Reaktionslösung von **11c** mit (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol und Natriumhydroxid (**11a** : (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Chxd : NaOH = 1.0 : 3.0 : 2.2) nach einer Reaktionszeit von insgesamt 165 Minuten.

Tabelle 2.18: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **37a**, **38** und **39** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Dioles in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS.

37a, 38		C1/4	C1/4	C2/3	C2/3	C5	
39		C1/2	C1/2	C3/6	C3/6	C4/5	C4/5
37a	δ	74.4	74.4	81.2	82.9		
	$\Delta\delta$	2.7	2.7	10.0	11.7		
38	δ	31.9	32.8	83.3	84.0	21.1	
	$\Delta\delta$	2.2	3.1	9.2	9.9	2.1	
39	δ	82.6	83.2	33.6	33.9	24.1	24.3
	$\Delta\delta$	7.7	8.3	1.1	1.3	0.4	0.6

2.2.4.3 Glycoside und Zuckeralkohole

Die Umsetzung von **12** mit Methyl- β -D-ribofuranosid führt zu zwei diastereomeren Polyolatokomplexen **40a** und **40b**, die sich in der Anordnung des Methylfuranosides unterscheiden: $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{Me-}\beta\text{-D-RibfH}_{-2})]^+$. Bei diesem Versuch wurde **11c** zunächst eine Stunde in alkalischer Lösung refluxiert, um eine vollständige Hydrolyse zu **12** zu gewährleisten. Nach der Zugabe des Methylfuranosides wurde nochmals eine Stunde und fünfzehn Minuten refluxiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale von **40a** und **40b** neben den Signalen von **12** erkennbar. Der Anteil der Koordination beträgt etwa 50 %. Die Zuordnung einiger Signale zu **12**

oder **40a** bzw. **40b** bleibt fraglich, da deren chemische Verschiebungen zu ähnlich sind. Nachdem die Lösung weitere achtzig Minuten refluxiert wurde, sind im ^{13}C -NMR-Spektrum noch die gleichen Signale erkennbar. Die Intensitäten haben sich aber geändert. Dadurch ist es möglich, bisher unklare Zuordnungen aufzuklären. Der Anteil der Koordination beträgt ca. 65 %. Es ist nicht möglich, die beiden Signalsätze von **40a** und **40b** den beiden Diastereomeren absolut zuzuordnen. Der Anteil von **40a** in Lösung ist etwa eineinhalb Mal so hoch wie der von **40b**. Die chemischen Verschiebungen und die Verschiebungsdifferenzen der Signale des Methylfuranosides in **40a** und **40b** sind in Tabelle 2.19 aufgeführt.

Die Umsetzung von α -Cyclodextrin mit einem Überschuss **11c** (**11a** : α -CD : NaOH = 3.0 : 1.0 : 7.0) lässt nach einer Reaktionszeit von drei Stunden im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennen, dass neben **12** auch komplexiertes α -Cyclodextrin in Lösung vorhanden ist. Die Signale sind alle sehr breit, was auf die Aufhebung der Identität der Anhydroglucose-Einheiten und die Vielzahl der möglichen Isomere zurückzuführen ist. Über den Anteil der koordinierten Spezies lässt sich keine gesicherte Aussage treffen.

Die Umsetzung von **11b** und D-Threit in äquivalenten Stoffmengen führt nach einer Reaktionszeit von zweieinviertel Stunden zu einer Lösung, deren ^{13}C -NMR-Spektrum viele isomere Polyolatokomplexe zeigt. Aufgrund des Signalmusters lässt sich feststellen, dass ein Isomer mit Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 bzw. O3 und O4 vorliegt. Beim anderen Isomer erfolgt die Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3. Es bleiben einige Signale im Verschiebungsbereich des Zuckeralkohols unerklärt. Zahlreiche Überlagerungen tragen dazu bei, dass keine weitere Aussage über die in Lösung vorhandenen Isomere getroffen werden kann.

Die Umsetzung von **11c** mit Xylit wurde in verschiedenen Stöchiometrien durchgeführt. Werden äquivalente Mengen von **11a** und Xylit eingesetzt, ergibt sich nach einer Reaktionszeit von neunzig Minuten eine Lösung, deren ^{13}C -NMR-Spektrum sehr viele kleine, neue Signale erkennen lässt. Wird die Lösung weitere hundert Minuten refluxiert, können im ^{13}C -NMR-Spektren die gleichen neuen Signale beobachtet werden, die jetzt wesentlich intensiver sind (Abb. 2.78). Bei anderen Stöchiometrien (**11a** : Xylit = 2 : 1 bzw. **11a** : Xylit = 1 : 39) ergeben sich die gleichen Signale. Die Verteilung der Intensitäten der Signale ändert sich allerdings. Bei großem Xylit-Überschuss sind keine Signale von **12** erkennbar. Die Größenverhältnisse der Signale des Xylits in verschiedenen Polyolatokomplexen sind aber vergleichbar wie bei dem Versuch mit äquivalenten Stoffmengen. Bei einem Überschuss von **11a** ändern sich die Intensitäten der Signale merklich. Es ist zu beobachten, dass vier Signale wesentlich kleiner sind (Abb. 2.78). Das fehlende fünfte Signal ist nicht beobachtbar. Die Anordnung der vier kleinen Signale lässt sich nur mit einer Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 erklären. Die restlichen Signale lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Die Gesamtzahl der Signale deutet darauf hin, dass insgesamt vier Diastereomere in Lösung vorliegen (vgl. Kapitel 2.2.4.1).

Tabelle 2.19: Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (nur aliphatischer Bereich) von **40a** und **40b** und die jeweilige Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Signal des nicht komplexierten Polyoles in derselben Reaktionslösung. Die Verschiebungsdifferenzen der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt. Diese Werte entsprechen dem CIS. In **40a** und **40b** ist die Zuordnung der Kohlenstoffatome C2 und C4 unsicher. Sollten die Signale vertauscht sein, so beträgt der Unterschied: $\Delta\delta(\text{C2}(\mathbf{40a}),\text{C4}(\mathbf{40a})) = 0.5$, $\Delta\delta(\text{C2}(\mathbf{40b}),\text{C4}(\mathbf{40b})) = 2.1$.

		C1	C2	C3	C4	C5	OMe
40a	δ	108.8	86.7	80.5	87.1	63.8	54.8
	$\Delta\delta$	1.1	12.6	9.9	4.5	1.2	-0.1
40b	δ	109.6	84.7	82.5	86.8	64.5	54.7
	$\Delta\delta$	1.9	10.7	11.9	4.2	1.8	-0.2

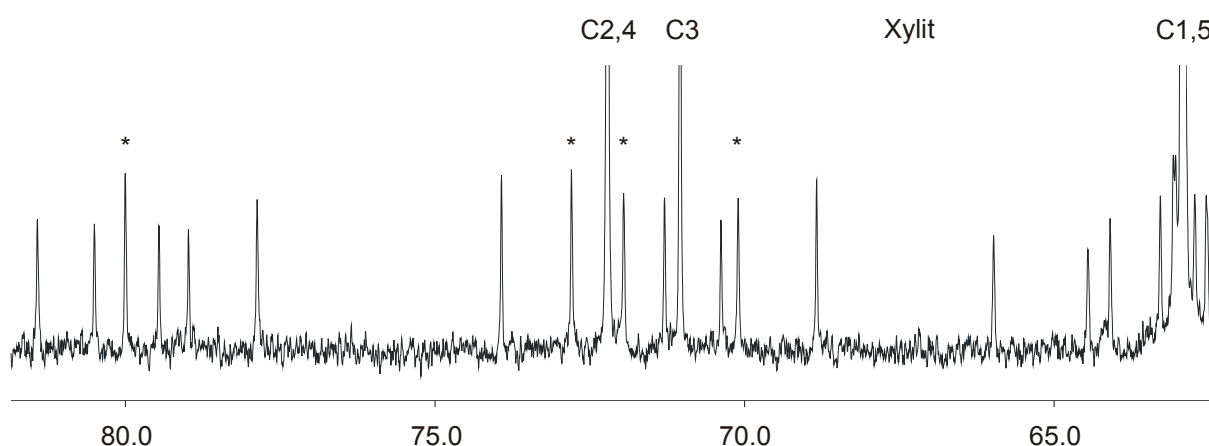


Abb. 2.78: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz) einer wässrigen Reaktionslösung von **11c** mit Xylit und Natriumhydroxid (**11a** : Xylit : NaOH = 1.0 : 1.0 : 2.0) nach einer Reaktionszeit von insgesamt 190 Minuten. Abgebildet ist der Bereich, der die Signale von nicht koordiniertem Xylit und von Xylit in den Polyolatokomplexen enthält. Die mit Sternen gekennzeichneten vier Signale sind in einem Reaktionsansatz mit einem Überschuss von **11c** (**11a** : Xylit : NaOH = 2.0 : 1.0 : 3.4) wesentlich kleiner.

3 Diskussion

3.1 cis/trans-Isomerie bei Komplexen des Typs Dichlorotetramminrhodium(III)

3.1.1 Komplexe mit Ammoniak oder 1,2-Ethylendiamin

Die Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{a})_4\text{Cl}_2]^+$ oder $[\text{Rh}(\text{b})_2\text{Cl}_2]^+$ (a: Ligand mit einem Stickstoffatom als Donoratom; b: zweizähliger Chelatligand mit zwei Stickstoffatomen als Donoratome) ausgehend von Rhodium(III)-trichlorid-Hydrat ist schon lange bekannt. In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1960 wird berichtet, dass es erstmals gelungen sei, die beiden Diastereomere nebeneinander herzustellen und auch getrennt zu charakterisieren (b = en).^[40] Die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet hatten immer nur eines der beiden Isomere entdecken und dieses nicht absolut identifizieren können.^[41–45] Die analogen Verbindungen mit Cobalt sind dagegen schon länger untersucht.^[46] Bei der Synthese treten die beiden Isomere als Gemisch auf. Eine Trennung ist mit fraktionierter Kristallisation möglich. Die Gesamtausbeuten sind allerdings gering. In einer verbesserten Synthese wurde das cis-Isomer mit hoher Ausbeute hergestellt, indem erst der Oxalatokomplex synthetisiert wird, der dann in den cis-Dichlorokomplex umgewandelt wird.^[47]

3.1.2 Komplexe mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin

Die aufwändige Synthese der cis-Komplexe über den Oxalatokomplex ist bei den zweizähligen Liganden 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin (im Folgenden Phenanthrolin und Bipyridin genannt) nicht nötig. Es fällt nur eines der beiden Isomere bei der Synthese an. Ob es sich bei diesem Isomer um das cis- oder das trans-Isomer handelt, wurde lange diskutiert.

Frühere Arbeiten ordneten aufgrund von Pulverdaten nach der Debye-Scherrer-Methode der Verbindung $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ die trans-Struktur zu.^[48] Wie McKenzie ausführt, waren diese Zuordnungen von sehr geringer Aussagekraft.^[21] Zwar ist es möglich, aufgrund gleicher Pulverdaten ähnlicher Verbindungen (nur Zentralmetall unterschiedlich) auf die gleiche Geometrie zu schließen. Unterschiedliche Pulverdaten müssen aber nicht eine unterschiedliche Geometrie des Komplexkations als Ursache haben. Ebenso sind Polymorphismus und ein unterschiedlicher Kristallwassergehalt möglich. Wie McKenzie ausführt, sind gerade bei Metallkomplexen von Phenanthrolin und Bipyridin solche Effekte häufig.^[21, 16, 49, 50]

Durch ¹H-NMR-Spektroskopie^[51] und eine Strukturanalyse^[19] konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese von $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nur das cis-Isomer entsteht.

Die zur Beweisführung gemessenen ^1H -NMR-Spektren beruhen noch auf der τ -Skala und wurden in DMSO mit *tert*-Butanol als Standard aufgenommen.

Die in dieser Arbeit in wässriger Lösung aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1a** bestätigen das Vorliegen des *cis*-Isomers und liefern erstmals einen vollständigen Satz von Signalen der Kerne ^1H und ^{13}C und die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Struktur. Die Kristallstruktur von **1c** konnte ebenfalls zur Bestätigung beitragen. Die Kristalle von **1c** wurden direkt aus dem Syntheseansatz gewonnen. Da die Kristalle von **1c** durch Einengen des Syntheseansatzes von **1b** entstehen und sich von **1b** nur im Kristallwassergehalt unterscheiden, liegt hier ein Beispiel für das von McKenzie^[21] schon erwähnte vielfältige Auftreten von Polymorphismus und Unterschieden im Kristallwassergehalt vor. Die schon bekannte Struktur, in der auch das Komplexkation **1a** vorliegt, stellt dagegen kein Beispiel hierfür dar, weil dort das Perchlorat als Gegenion verwendet wurde, während **1b** und **1c** als Chloride vorliegen.^[19]

Es ist verblüffend, dass die Struktur von **1c** nicht schon früher beschrieben wurde oder wenigstens erwähnt wurde, dass bei der Synthese von **1b** nach mehrmaligem Einengen Kristalle auftreten, die sich optisch von den zuvor erhaltenen, feinen Kristallen deutlich unterscheiden. Womöglich verbirgt sich **1c** hinter einer der früher beschriebenen verschiedenen Modifikationen von $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.^[16]

Ein Argument gegen das Vorhandensein von *trans*-Komplexen von Rhodium(III) und anderen Metallionen ist die sterische Hinderung, die in solchen Komplexen auftreten sollte. McKenzie thematisiert das Problem ausführlich.^[21] Ein einfaches Modell zeigt hiernach, dass der Abstand der beiden α -Wasserstoffatome eines Phenanthrolin-Liganden zu den beiden α -Wasserstoffatomen des anderen Phenanthrolin-Liganden in einem *trans*-Komplex wesentlich kleiner wird als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Wasserstoffatome, wenn der Bindungsabstand zwischen dem Metall und den Stickstoffatomen etwa 2 Å beträgt. Die α -Wasserstoffatome sind die Wasserstoffatome, die in dieser Arbeit mit H1 und H10 bezeichnet werden (vgl. Abb. 2.1). Als typischer Bindungsabstand zwischen Rhodium(III) und den Stickstoffatomen wird 2.09 Å angegeben.^[52] In der später bekannt gewordenen Röntgenstrukturanalyse und in den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen liegt der Bindungsabstand im Bereich von 2.02 bis 2.05 Ångström.^[19]

Aufgrund von Berechnungen^[49, 53] ergibt sich, dass bei den analogen Bipyridin-Komplexen eine tetragonale Verzerrung der ursprünglich quadratisch-planaren Anordnung MN_4 erfolgen kann (*twist*-Anordnung), um die Abstoßungsenergien zu senken. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die beiden Bipyridin-Liganden definiert sind, muss etwa 30° annehmen, wenn die Abstoßungsenergie unter 1 kcal mol⁻¹ fallen soll. Der Einfluss von zwei *trans*-ständigen Liganden, die sich über und unter der quadratischen Ebene befinden, wurde hierbei nicht berücksichtigt.

In Komplexen von Metallkationen, die eine quadratisch-planare Koordinationssphäre bevorzugen (Palladium(II), Platin(II)^[24, 54, 22]), gilt es bei zunehmender *twist*-Verzerrung, die abnehmende Abstoßungsenergie gegen die dann zunehmende Verzerrung der idealen (quadratisch-

planaren) Koordinationssphäre abzuwägen. Ähnlich verhält es sich bei Metallkationen, deren Koordinationspolyeder ein tetragonal-verzerrtes Oktaeder darstellt; entweder aufgrund des Jahn-Teller-Effekts (Kupfer(II)) oder aufgrund einer gewissen Flexibilität der Anordnung der Liganden (Quecksilber(II)^[56]). Tatsächlich sind mehrere Verbindungen bekannt, die diese Struktur besitzen. Bei Metallkationen, die wesentlich größere Bindungsabstände M–N aufweisen (Strontium(II), Barium(II)), tritt die Problematik gar nicht mehr auf. Der Abstand der α -Wasserstoffatome ist dann ausreichend groß und eine Verzerrung ist nicht nötig.^[57]

McKenzie weist darauf hin, dass das Vorhandensein einer sterischen Hinderung nicht bedeutet, dass es eine entsprechende Verbindung nicht geben könne. Umgekehrt führt die Kenntnis darüber, dass es eine bestimmte Verbindung gibt, nicht zu der Folgerung, in dieser Verbindung gebe es keine sterischen Effekte.^[21] Im Falle der Verbindungen $[M(\text{phen})_2]X_2$ und $[M(\text{bipy})_2]X_2$ (M: Palladium oder Platin) führen die Bindungsenergie und der Chelateffekt dazu, dass trotz der nötigen Verzerrung zur twist-Anordnung stabile Verbindungen resultieren. Neuere Arbeiten zeigen sogar, dass im gleichen System (gleiches Metall, gleicher Chelatligand), abhängig vom Gegenion X – und damit von der Kristallpackung – auch die beiden anderen Verzerrungen^[58] auftreten, die schon in Kapitel 2.1.6 erklärt sind: Die bow- und die tilt-Anordnung. Gerade die Verzerrung des aromatischen Systems bei der bow-Anordnung verwundert, wenn beim gleichen Komplexkation in einer anderen Struktur gezeigt ist, dass die twist-Anordnung ebenfalls realisiert ist. Der energetische Einfluss der Lösungsenthalpie oder auch der Solvataion in Lösung können nicht vernachlässigt werden, wie dieser Fall zeigt. Die bow-Anordnung wurde bisher aber nur bei Komplexen mit Bipyridin beobachtet. Die Ursache hierfür dürfte sein, dass in Phenanthrolin der Energieaufwand für die Verzerrung des aromatischen Systems noch höher ausfallen sollte.

Während bei den die quadratisch-planare Koordination bevorzugenden Metallionen die „trans-Anordnung“ die einzige Möglichkeit darstellt, gibt es bei Metallionen, die eine oktaedrische Ligandensphäre bevorzugen, die cis/trans-Isomerie. Es scheint keinen Grund zu geben, dass das trans-Isomer gebildet wird, da es aus den oben erwähnten Gründen verzerrt vorliegen müsste, was energetisch ungünstig ist. Das cis-Isomer hat die gleiche Konnektivität und damit auch Bindungsenergie und besitzt dem gegenüber keine sterischen Probleme.

Inzwischen ist es gelungen, trans-Komplexe von Ruthenium(II) zu synthetisieren und mit Kristallstrukturen zu charakterisieren. Die Grundlage der Synthesen ist die Bestrahlung einer Lösung des cis-Isomers mit Licht. Es entsteht das trans-Isomer, das in dem Lösemittel bei Anwesenheit eines geeigneten Gegenions schwerer löslich ist als das cis-Isomer. Auf diese Weise kann das Gleichgewicht unter Belichtung verschoben werden.^[23, 59, 60] In einer anderen Arbeit wurde das trans-Isomer als Nebenprodukt einer Synthese erhalten, bei der sieben Stunden refluxiert wurde.^[61] In einem Fall wurde das trans-Isomer durch sperrige Liganden erzwungen.^[62] Bei den verschiedenen Komplexen mit Bipyridin treten folgende Verzerrungsformen auf: twist-Anordnung,^[59] bow-Anordnung,^[60, 61] bow- und tilt-Anordnung.^[62] Im einzigen Komplex mit Phenanthrolin tritt die tilt-Anordnung auf. Es ist außerdem eine leichte Verzerrung zur bow-Anordnung erkennbar.

Aufgrund der Ergebnisse mit Ruthenium(II) wurden ähnliche Untersuchungen mit Rhodium(III) durchgeführt.^[63] Tatsächlich ist es inzwischen gelungen, durch Photoisomerisierung auch ein trans-Isomer zu erhalten und in einem Beispiel die Kristallstruktur zu bestimmen.^[64] In dem enthaltenen Komplexkation $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{OH}_2)]^{2+}$ treten die bow- und die tilt-Anordnung nebeneinander auf.

3.1.3 $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{XY}]^+$ (**4**) und $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Die Untersuchung einer wässrigen gesättigten Lösung von **1b** in Deuteriumoxid hat gezeigt, dass neben den durch Hydrolyse entstehenden cis-Komplexen **2a** und **3** auch die Signale des trans-Komplexes **4** sichtbar sind. Es hat in keinem Augenblick eine Aktivierung durch Temperaturerhöhung oder gezielte Belichtung stattgefunden, wie es die Voraussetzung für die bisher beschriebenen trans-Komplexe von Ruthenium(II)^[23, 59–61] und Rhodium(III)^[63, 64] war. **4** ist somit das erste Beispiel für einen oktaedrischen trans-Komplex, der zwei der eigentlich zu sperrigen Liganden Phenanthrolin oder Bipyridin enthält (mit Bipyridin liegt noch kein Beispiel vor) und über ein bei Raumtemperatur eingestelltes Gleichgewicht ohne gezielte Aktivierung entsteht. **4** ist außerdem der erste in Lösung charakterisierte trans-Komplex von Rhodium(III) mit Phenanthrolin. **5** ist die erste Kristallstruktur eines trans-Komplexes von Rhodium(III) mit Phenanthrolin.

Die Signale von **4** sind im ¹H-NMR-Spektrum schon nach einem Tag sichtbar. Kristalle sind – trotz täglicher Kontrolle mit der Lupe – erst nach ca. zwei Wochen sichtbar. Die geringe Löslichkeit, die **5** offensichtlich im Vergleich zu **1b** besitzt, kann also nicht der alleinige Antrieb für die Entstehung von **4** in Lösung sein. Wenngleich es aber möglich scheint, dass durch die Kristallisation das Bildungsgleichgewicht von **4** aus **1a** nach rechts verschoben wird.

Wie McKenzie schon beschrieben hat, ist immer die Abwägung aller Energiebeträge nötig, um entscheiden zu können, ob eine Spezies entstehen kann oder nicht.^[21] Die Existenz von **4** bestätigt diese Aussage – so trivial sie zu sein scheint. Lange Zeit schien es unmöglich zu sein, trans-Komplexe dieses Typs herzustellen. Die Konzentration von **4** in Lösung bleibt nach einem anfänglichen Anstieg nahezu gleich, wie Abbildung 2.13 zeigt. **4**, **1a**, **2a** und **3** sind über Lösungsgleichgewichte gekoppelt, die sich – wenn auch langsam – immer neu einstellen. Die Abnahme von **1a** geht einher mit einer Zunahme von **2a**; später wird **2a** zugunsten von **3** wieder weniger. Aber das Verhältnis zwischen der Summe der Anteile von **1a**, **2a** und **3** im Vergleich zu **4** bleibt etwa gleich. Sicher ist **4** in Lösung nicht so stabil wie die cis-Komplexe. Ursache ist die sterische Problematik, die auch in Lösung eine Rolle spielen muss. Aber diese geringere Stabilität ist ja auch im geringeren Anteil an der Gesamtmenge der Komplexe widerspiegelt.

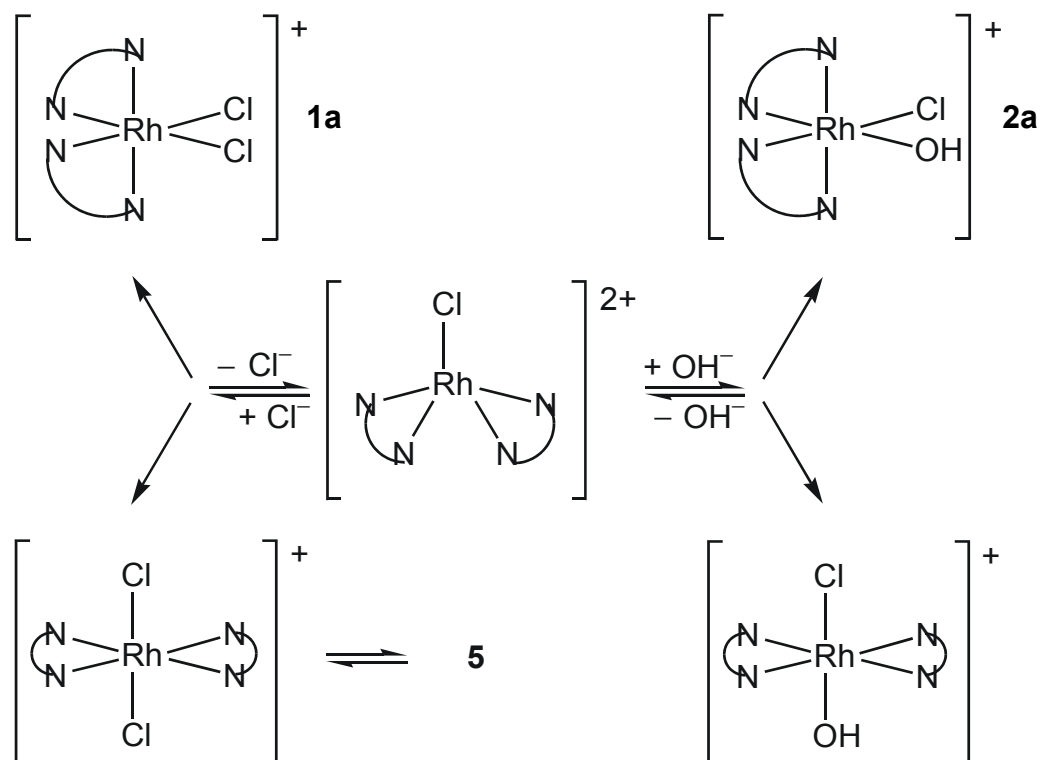


Abb. 3: Mögliches Reaktionsschema, das den Übergang von **1a** zu **2a**, $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]^+$ und $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ beschreibt, einschließlich der Kristallisation von **5**.

Welche Substituenten X und Y in **4** darstellen, lässt sich nicht mit letzter Sicherheit beantworten. In einer ersten Überlegung könnte davon ausgegangen werden, dass gilt: $X = Y = \text{Cl}$, da in Lösung niemals eine weitere *trans*-Spezies beobachtet wurde und aus der Lösung schließlich **5** auskristallisiert. Hier stellt sich aber die Frage, wie der mechanistische Weg von **1a** zu **4** ablaufen soll. Sobald ein Chloridion dissoziiert, ist aufgrund der in Lösung vorherrschenden Konzentrationen der Angriff von Wasser wahrscheinlicher. Auch bei Annahme eines Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist der Angriff von Wasser wahrscheinlicher.

Van Eldik^[63] berichtet in seiner Untersuchung der Rhodium(III)-Komplexe in Lösung, dass der induzierende Schritt bei der Umwandlung in die *trans*-Komplexe die Photolyse einer der beiden identischen Rh–Cl-Bindungen sei. Aus einer quadratisch-pyramidalen Zwischenstufe heraus entstünden dann nebeneinander **2a** und $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{OH})]^+$ (vgl. Abb. 3) – je nachdem, wo das Wasser (Hydroxidion) angreift. Das deckt sich mit den hier gemachten Beobachtungen. Nach einem Tag sind die Signale von **2a** und **4** erkennbar. Schwerer fällt die Erklärung von **5**. Das fehlende Chloratom müsste als Chloridion wieder den Hydroxoliganden verdrängen. Bisher sind solche Reaktionen nur in Lösungen bekannt, die eine hohe Chloridionen-Konzentration enthalten. Auch müsste ein weiteres, wenn auch kleines, Signal für die *trans*-Cl₂-Spezies im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar sein. Sollte die Keimbildungsgeschwindigkeit von **5** so hoch sein, dass sich sofort sehr große Keime bilden, so wäre es möglich, dass im Lösungs-NMR-Spektrum nie Signale dieser *trans*-Cl₂-Spezies auftauchen. Eine Kristalli-

sation von **5** ist aber erst viel später erkennbar als die Signale von **4**. Das könnte dann mit der sehr ungünstigen Gleichgewichtslage erklärt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist als Produkt aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Konzentration der Reaktionspartner gegeben. Die Konzentration der Chloridionen ist aber nicht sehr hoch im Vergleich zum Wasser. Außerdem sind die zu überwindenden Aktivierungsenergien nicht gerade gering, so dass die Einstellung des Gleichgewichts eine längere Zeit in Anspruch nimmt. Im Endeffekt sollte die Entstehung des Komplexkations in **5** immer durch die Addition eines Chloridions an eine quadratisch-pyramidale Zwischenstufe erfolgen, die durch Dissoziation eines Hydroxoliganden aus einer Cl(OH) -Spezies entstanden ist. Ob nun diese Spezies die cis- oder die trans-Anordnung hatte, spielt keine Rolle mehr, wenn die Zwischenstufe erst gebildet ist. So könnte die späte Kristallisation auch damit erklärt werden, dass erst die Konzentration von **2a** ansteigen muss, um eine Dissoziation des Hydroxoliganden genügend wahrscheinlich zu machen. Das geht einher mit der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion der Hydrolyse von **1a** zu **2a**. Das nach diesen Annahmen aufgestellt Reaktionsschema ist in Abbildung 3 gezeigt.

Mit dem gleichen Reaktionsschema lässt sich auch die Hypothese aufstellen, dass **4** die trans- Cl_2 -Spezies ist, die direkt aus der quadratisch-pyramidalen Zwischenstufe entstehen kann, die ihrerseits aus **1a** oder **2a** entstanden ist. Bei dieser Annahme bleibt unerklärt, warum dann nicht auch die trans- Cl(OH) -Spezies entsteht, die aufgrund der in Lösung vorherrschenden Konzentrationen wahrscheinlicher sein sollte; außerdem fehlt eine Erklärung für die spät einsetzende Kristallisation.

Die Annahme, dass **4** gleich viele NMR-Signale besitzt, unabhängig davon, ob $X \neq Y$ oder $X = Y$ gilt, ist nur richtig, wenn die Verzerrungen, die in **5** sichtbar werden (bow- und tilt-Anordnung), in Lösung im zeitlichen Mittel gleich null sind. Das heißt, eine Orientierung eines Phenanthrolin-Liganden in Richtung X muss genauso häufig und wahrscheinlich sein wie die Orientierung des anderen Phenanthrolin-Liganden in Richtung X. Die Orientierung der beiden Phenanthrolin-Liganden in Richtung Y kann durchaus eine andere Häufigkeit haben. Diese muss aber bei beiden Phenanthrolin-Liganden gleich sein. Nur so bleibt die Symmetrie gewahrt. Die in **5** sichtbaren Verzerrungen dürfen in Lösung also nicht eingefroren sein im Vergleich zur NMR-Zeitskala, sondern müssen durchschwingen können. Die Aktivierungsenergie hierfür darf also nicht zu hoch sein.

Die Verzerrung der beiden Komplexkationen in **5** zur bow-Anordnung ist unterschiedlich stark ausgeprägt, wie die Faltungparameter^[20] direkt zeigen (vgl. Abb. 2.14). Über die tilt-Anordnung kann keine quantitative Aussage getroffen werden. Aber schon die Tatsache, dass innerhalb einer Kristallstruktur zwei in der Konnektivität identische Moleküle unterschiedlich stark verzerrt sind, zeigt, wie wichtig die Effekte der Kristallpackung sind. Wie stark eine Verzerrung auftritt und welche von den drei möglichen Verzerrungen auftritt, wird durch das Energieminimum bestimmt. Das kann bei gleichen Molekülen je nach Kristallpackung unterschiedlich sein. Das zeigen auch die weiter oben erwähnten Beispiele in den Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen.^[22]

3.2 Das System $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ (**9a**)/Polyol/Base

Der gerade diskutierte Einfluss der Kristallpackung wird noch deutlicher in den Strukturen von **9c** und **9d**. Die bow-Anordnung tritt beim Komplexanion $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ in **9d** auf, obwohl gar keine störende Wechselwirkung der α -Wasserstoffatome vorliegen kann. Es kann allenfalls eine Wechselwirkung mit den ausladenden Chloroliganden vermutet werden. In **9d** gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Komplexkationen, die unterschiedlich stark verzerrt sind. In **9c** fällt die Verzerrung des Komplexkations noch etwas geringer aus als in **9d**.

Die Synthesen von **9b** bzw. **9c** nach Literaturvorschriften und die Analyse der erhaltenen Produkte führten zu einigen Unstimmigkeiten mit den Literaturangaben. **9b** wird in der Literatur^[26] als $(\text{phenH})[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]$ beschrieben, also als wasserfreie Verbindung. Die von verschiedenen Fraktionen beim Kristallisieren von **9b** erhaltenen Elementaranalysen stützen dieses Bild nicht. Da offensichtlich abhängig vom pH-Wert unterschiedlich zusammengesetzte Spezies entstehen (vgl. **9d**), kann eine wasserfreie Struktur aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Die beiden überschüssigen Protonen, die in **9d** enthalten sind, sind entweder an die beiden vorhandenen Wassermoleküle gebunden oder an das nicht koordinierte Phenanthrolin oder es ist ein Proton an ein Wassermolekül, das andere an Phenanthrolin gebunden. Da die Güte der Strukturverfeinerung es nicht erlaubt, die Protonen zu lokalisieren, kann nur spekuliert werden. Da selbst ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom basischer ist als ein Sauerstoffatom, sollte wenigstens eines der beiden Protonen an Phenanthrolin gebunden sein. Durch die positive Ladung ergibt sich auch ein besserer Zusammenhalt in der schichtartig aufgebauten Struktur. Es scheint unwahrscheinlich zu sein, dass bei den gegebenen Bedingungen das Phenanthrolium-Ion ein zweites Mal protoniert wird. Es ergäbe sich eine Häufung von positiven Ladungen. Auch die van-der-Waals-Abstände der potentiell an die beiden Stickstoffatome gebundenen Protonen würden nicht mehr eingehalten. Hier liegt der analoge Fall vor zu den beiden Wasserstoffatomen H4 und H7 in Bipyridin (vgl. Abb. 2.18). Durch Drehung um die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C5 und C6 lässt sich dieses Problem in Bipyridin lösen. Im doppelt protonierten Phenanthrolin ist das nicht möglich. Das Sauerstoffatom O91 eines der beiden Wassermoleküle liegt in der Ebene des nicht koordinierten Phenanthrolin-Moleküls etwa mittig zwischen den beiden Stickstoffatomen N5 und N6 in einem Abstand, der auf Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. O91 besitzt außerdem noch typische Abstände für Wasserstoffbrückenbindungen zu den Atomen Cl11 und Cl14 (Rh1-Komplex) sowie zu Cl16 und Cl18 (Rh2-Komplex). Es ist möglich, dass jedes der beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls um O91 eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu je zwei Chloratomen eines Komplexanions ausbildet. Die Akzeptorstellen an O91 wären dann frei für eines der beiden Protonen an N6 oder N5. Bei Betrachtung nur dieses Aspekts, könnten auch beide Protonen

an das Phenanthrolin gebunden vorliegen mit Wasserstoffbrückenbindungen zu O91. Das scheint aber insgesamt unwahrscheinlich zu sein.

Das System **9a**/Polyol/Base schien ein viel versprechender Ansatz zu sein, um einen weniger inerten Rhodium(III)-Eduktkomplex zu erhalten als das bei **1a** der Fall ist. Die negative Ladung sollte dazu beitragen, dass das LUMO energetisch höher liegt als in **1a**. Nucleophile Substitutionen sollten daher erleichtert sein, solange sie ladungsneutral verlaufen. Die durch die zwei Phenanthrolin-Liganden in **1a** erzeugte, sterisch anspruchsvolle Umgebung am Komplexzentrum ist in **9a** ebenfalls nicht vorhanden. Die Hydrolyse von **9a** wurde zwar erfolgreich durchgeführt, wie die Kristallstruktur von **10b** zeigt. Substitutionsreaktionen mit Anhydroerythrit waren aber nicht erfolgreich. Da es offensichtlich nötig ist, auch bei diesem System bei stark erhöhter Temperatur zu arbeiten, wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Koordination von Anhydroerythrit durch Änderung der Bedingungen zu erreichen.

3.3 *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**): Koordination von Polyolen

3.3.1 Chelatfünfringe und Chelatsechsringe

Wird die Koordination eines neuen Metallkomplexsystems an Polyolen untersucht, so stellt sich zuerst die Frage, ob es eine Bevorzugung von Chelatfünfringen oder Chelatsechsringen gibt und wenn ja, welche der beiden Möglichkeiten bevorzugt wird. Frühere Arbeiten^[1-7] haben gezeigt, dass Chelatfünfringe und Chelatsechsringe nebeneinander in einem Polyolatomkomplex vorkommen können. Daraus lässt sich aber nicht ableiten, dass beide Möglichkeiten energetisch gleich wären. Vielmehr ist eine energetisch günstige, vielzählige Koordination im speziellen Fall der zweikernigen homoleptischen Mannosekomplexe nur möglich, wenn beide Ringformen nebeneinander auftreten. In einer anderen Arbeit beschreibt Kunte, dass beim Komplexfragment Pd(en) ausschließlich die Koordination über Chelatfünfringe beobachtet wird.^[55]

Die Selektivität für den einen oder anderen Chelatring hängt sicher nicht nur vom gewählten Metallion (Element, Oxidationsstufe, Koordinationspolyeder) ab, sondern auch von den übrigen Liganden (Hilfsliganden) und von der Geometrie des Polyols.

Es wurde daher für *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**) ein Vergleich mit den denkbar einfachsten Polyolen angestellt, den Diolen 1,2-Ethandiol und 1,3-Propandiol. 1,2-Ethandiol kann nur einen Chelatfünfring bilden, 1,3-Propandiol nur einen Chelatsechsring. Bei länger-kettigen Polyolen, also solchen, die am zu bildenden Chelatring Substituenten tragen, können sterische Wechselwirkungen das Ergebnis des Vergleichs verzerren.

Die Versuche bei gleichen Bedingungen zeigen, dass 1,2-Ethandiol fast vollständig koordiniert, 1,3-Propandiol dagegen nur zu etwa zehn bis zwanzig Prozent (zur unterschiedlichen Acidität vgl. Kapitel 3.3.3).

In Glycerin und 1,2,4-Butantriol besteht jeweils die Möglichkeit zur Bildung beider möglicher Chelatringe. Die Umsetzung bei den gleichen Bedingungen wie bei 1,2-Ethandiol und 1,3-Propandiol zeigt, dass die Koordination ausschließlich über Chelatfünfringe erfolgt. Offensichtlich ist der Energieunterschied zwischen Chelatfünfring und Chelatsechsring sehr groß. Es müsste andernfalls wenigstens eine kleine Menge der über einen Chelatsechsring koordinierten Spezies beobachtbar sein. Zumal die Tatsache, dass bei 1,3-Propandiol eine Koordination auftritt, zeigt, dass bei den gegebenen Bedingungen eine Koordination über einen Chelatsechsring nicht unmöglich ist.

3.3.2 Sterische Effekte und Diastereomerie

3.3.2.1 Offenkettige Polyole

Diastereomere Polyolatokomplexe bei identischem Ligand entstehen, wenn der Chelatfünfring in den beiden betrachteten Isomeren unterschiedlich substituiert ist. Eine unterschiedliche Substitution liegt auch vor, wenn sich an beiden Kohlenstoffatomen des Chelatfünfringes die gleichen Substituenten befinden, ihre Lage im Raum relativ zum restlichen Komplex, nämlich den beiden Phenanthrolin-Liganden, aber unterschiedlich ist. Die unterschiedliche relative Anordnung der Substituenten des Chelatringes im Raum ist auch die Ursache für das Auftreten von Diastereomeren, wenn ein chirales Polyol an den racemischen Komplex $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1a**) bindet.

Das einfachste Polyol, das enantiotope Gruppen besitzt, ist Glycerin. Die Koordination führt zu diastereomeren Enantiomerenpaaren. Der Substituent ist die nicht koordinierte Hydroxymethylgruppe. Am Molekülmodell lässt sich veranschaulichen, dass sich bei einer der beiden möglichen Anordnungen eine größere räumliche Nähe zu einem der beiden Phenanthrolin-Liganden ergibt als in der anderen Anordnung. Diese Beobachtung ist allerdings vom Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 des Chelatfünfrings abhängig. Die unwahrscheinliche, vollständig ekliptische Anordnung (0°) stellt eine Grenze dar. Ausgehend von dieser Konformation kann der Torsionswinkel in zwei Richtungen verändert werden. Wenn der Chelatfünfring mit den Substituenten – wie in Glycerin – nicht C_2 -symmetrisch ist, so sind diese beiden Richtungen verschieden. Für beide Diastereomere ist jeweils eine Anordnung des Chelatringes günstiger. Bei einem der beiden Diastereomere ist aber die bevorzugte Konformation günstiger als jene im anderen Diastereomer. Das Isomere mit der geringeren sterischen Hinderung sollte in Lösung bevorzugt auftreten. Tatsächlich besitzen die beiden Signalsätze der beiden Polyolatoverbindungen **19a** und **19b** im ^{13}C -NMR-Spektrum eine deutlich unterschiedliche Intensität (vgl. Abb. 2.57).

Aus diesen Überlegungen lassen sich **19a** und **19b** folgenden Enantiomerenpaaren zuordnen:

19a: $(\Delta,2S)$ - und $(\Lambda,2R)$ - $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]^+$.

19b: $(\Delta,2R)$ - und $(\Lambda,2S)$ - $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{Glyc}1,2\text{H}_2)]^+$.

Die Nummerierung der Atome erfolgt so, dass die Koordination immer über die Sauerstoffatome O1 und O2 erfolgt.

Die Zuordnung wird dadurch gestützt, dass in den Kristallstrukturen **24c** (*rac*-Threit) und **26** (Xylit) ebenfalls das hier als günstiger betrachtete Diastereomer vorliegt. In **28** (Dulcit) liegen beide Anordnungen in einem Molekül gemischt vor. An Rh1 liegt die ungünstigere, an Rh2 die günstigere Anordnung vor.

Wird die absolute Konfiguration des Kohlenstoffatoms C2 im günstigeren der beiden Isomere beibehalten und an das Kohlenstoffatom C3 eine weitere Hydroxymethylgruppe eingefügt, so ergeben sich – je nach der gewählten absoluten Konfiguration am Kohlenstoffatom C3 – die analogen Komplexe von Erythrit und Threit. Wird vom ungünstigeren der beiden Isomere bei Glycerin ausgegangen, ergeben sich analog die ungünstigeren Isomere von Erythrit und Threit. Im Falle des Erythrits kommen die beiden Isomere durch Koordination an den enantiotopen Gruppen zustande. Im Falle des Threits sind die Gruppen homotop. Aber es kommt mit dem chiralen Eduktkomplex zur Ausbildung von Diastereomeren.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen analog zu Glycerin die beiden Isomere (vgl. Abb. 2.60). Eine Zuordnung des größeren Signalsatzes zum weniger sterisch gehinderten Isomer ergibt analog:

23a: ($\Delta,2R,3S$)- und ($\Lambda,2S,3R$)- $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ErytH}_{-2})]^+$

23b: ($\Delta,2S,3R$)- und ($\Lambda,2R,3S$)- $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ErytH}_{-2})]^+$

24a: ($\Delta,2R,3R$)- und ($\Lambda,2S,3S$)- $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ThreH}_{-2})]^+$

24b: ($\Delta,2S,3S$)- und ($\Lambda,2R,3R$)- $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ThreH}_{-2})]^+$

($2R,3R$: D-Threit; $2S,3S$: L-Threit)

Aus den Molekülmodellen lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob bei gleicher absoluter Konfiguration am Kohlenstoffatom C2 die eine oder andere absolute Konfiguration am Kohlenstoffatom C3 sterisch günstiger ist, das heißt, ob Erythrit oder Threit günstiger ist. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, dass Erythrit besser koordiniert als Threit (vgl. Abb. 2.60).

Der hier für Glycerin, Erythrit und Threit diskutierte Zusammenhang zwischen der absoluten Konfiguration am Kohlenstoffatom C2 (sterische Hinderung) und dem Mengenverhältnis der Isomere in Lösung lässt sich auch auf größere Zuckeralkohole ausdehnen. Hier werden allerdings die NMR-Spektren aufgrund der Anwesenheit weiterer Isomere kompliziert, so dass die These nicht mehr anhand der NMR-Spektren gestützt werden kann. Eine Ausnahme bildet hier Ribit (siehe weiter unten).

Erythrit und Threit können jeweils durch Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 weitere Regioisomere bilden. Am Chelatfünfring stehen in diesem Fall zwei Substituenten (Hydroxymethylgruppen). Selbst für den einen möglichen Fall, dass beide Substituenten die günstigste Anordnung besitzen ($\Delta,2S,3S$ und $\Lambda,2R,3R$, also Δ mit L-Threit und Λ mit D-Threit), machen diese beiden Substituenten mehr sterische Hinderung aus als ein Substituent im Falle der Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2; auch wenn dieser eine Substituent dann länger ist. In den ^{13}C -NMR-Spektren sind tatsächlich nur im Falle des Threits weitere, kleinere Signale erkennbar, die einer Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 zugeordnet werden können.

Daraus lässt sich ableiten, dass bei größeren Polyolen ebenfalls die Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 bevorzugt sein sollte.

Der Vergleich von Erythrit und Threit zeigt, dass bei Erythrit zusätzlich eine synperiplanare Anordnung der beiden Substituenten resultiert, während bei Threit eine anticlinale Anordnung vorliegt, die sterisch klar bevorzugt ist. Diese Konformationen sind Grenzfälle. Sie treten auf, wenn der Chelatfünfring so steht, dass der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 gleich null ist. Abweichungen von diesem Wert führen aber immer noch dazu, dass die Situation bei Erythrit ungünstiger ist als bei Threit. Im Extremfall eines Torsionswinkels von 60° ergäbe sich: synclinal bei Erythrit, antiperiplanar bei Threit.

Als allgemeine Regel ergibt sich hieraus, dass die Koordination über eine Threit-Teilstruktur (Hydroxygruppen in der Fischer-Projektion des freien Polyols stehen auf verschiedenen Seiten) günstiger sein sollte als die über eine Erythrit-Teilstruktur.

Versuche mit Ribit zeigen, dass nur Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 auftritt. Analog zu oben lassen sich die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare aufgrund des Unterschieds in der sterischen Hinderung zuordnen:

25a: ($\Delta,2R,3S,4S$)- und ($\Lambda,2S,3R,4R$)-[Rh(phen)₂(RibtH₋₂)]⁺

25b: ($\Delta,2S,3R,4R$)- und ($\Lambda,2R,3S,4S$)-[Rh(phen)₂(RibtH₋₂)]⁺

Die Fragmente C1-C2(O2)-C3(O3)-C4 und C2-C3(O3)-C4(O4)-C5 besitzen die Erythrit-Teilstruktur und sollten daher für eine Koordination ungünstig sein. Tatsächlich sind keine Signale dieser Isomere in den ¹³C-NMR-Spektren vorhanden.

Bei Xylit liegen die Verhältnisse umgekehrt. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum lässt sich nicht entscheiden, welche Isomere vorliegen. Auch hier sollte die Koordination über die Sauerstoffatome O1 und O2 günstig sein. In der Kristallstruktur von **26** erfolgt die Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3. Hier liegt die Threit-Teilstruktur vor. Es kann aber angenommen werden, dass in Lösung auch die beiden Diastereomere mit einer endständigen Koordination vorliegen. Die vorliegende Struktur besitzt wohl nur die geringere Löslichkeit. In der Kristallstruktur ist dasjenige der beiden Diastereomere mit Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 realisiert, das die geringere sterische Hinderung besitzt (vgl. Abb. 2.64).

Kunte beschreibt, dass die Koordination zweier Metallkomplexe an einen Zuckeralkohol dann besonders günstig ist, wenn die beiden benachbarten Sauerstoffatome des Polyols, die an verschiedene Metallatome binden, die Erythrit-Teilstruktur besitzen.^[55] Diese Aussage kann auf das hier diskutierte System übertragen werden. Das kleinste mögliche Polyol, das diese Voraussetzung erfüllt, ist natürlich Erythrit. In den ¹³C-NMR-Spektren lassen sich keine Hinweise auf eine Erythrit-Spezies finden, die eine Koordination zu zwei Metallkomplexen zeigt.

In der Kristallstruktur von **28** ist das beschriebene Motiv an Dulcitol realisiert (vgl. Abb. 2.66). Das Fragment C2-C3(O3)-C4(O4)-C5 besitzt Erythrit-Teilstruktur. Zusätzlich lässt sich die weiter oben abgeleitete Regel erkennen: Die Koordination erfolgt jeweils über Sauerstoffatome an Fragmenten, die der Threit-Teilstruktur angehören: O2 und O3 bzw. O4 und O5.

Im Gegensatz zu Erythrit handelt es sich nicht um eine endständige Koordination. Es sollte hier eine höhere sterische Hinderung vorliegen. Allerdings tragen bei Dulcitol zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung der Struktur bei, die bei Erythrit nicht möglich sind. Diese Wasserstoffbrückenbindungen werden allerdings wieder mit einer ungünstigen synperiplanaren Anordnung der Bindungen C1–C2 und C3–C4 bzw. C3–C4 und C5–C6 erkauft. In Lösung scheint diese Spezies wohl nicht überaus begünstigt zu sein. Letztlich entscheidet aber wohl die Kristallisation, die das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschiebt.

3.3.2.2 Cyclische Diole und Polyole

Aufgrund der Chiralität von *trans*-1,2-Cyclohexandiol kommt es bei der Koordination zur Bildung zweier diastereomerer Komplexe. Wie auch bei den Zuckeralkoholen ist eine absolute Zuordnung der Diastereomere zu den Signalsätzen nur aus NMR-Spektren nicht möglich. Es kann aber analog von der sterischen Hinderung auf das Isomerenverhältnis in Lösung geschlossen werden. Die beiden Diastereomere unterscheiden sich bei gegebener absoluter Konfiguration am Rhodiumatom durch ihre absolute Konfiguration an den Kohlenstoffatomen C1 und C2. In der Kristallstruktur von **17c** liegt der günstigere der beiden möglichen Fälle neben dem ungünstigeren vor. Wird die Konfiguration an beiden Kohlenstoffatomen ausgehend vom günstigeren Fall (vgl. Abb. 2.47) umgedreht, so kommt es zu engeren Kontakten zwischen zwei Paaren von Wasserstoffatomen: H1 und H721 bzw. H2 und H701.

17a: (Δ,S,S)- und (Λ,R,R)-[Rh(phen)₂(ChxdH₋₂)]⁺

17b: (Δ,R,R)- und (Λ,S,S)-[Rh(phen)₂(ChxdH₋₂)]⁺

Ähnliche Überlegungen lassen sich für die untersuchten Methylpyranoside anstellen (vgl. Abb. 2.67). Andere sterische Effekte, die durch die unterschiedliche Stellung der Substituenten am Pyranosering zustande kommen, sind hier aber wohl von größerem Einfluss: Unabhängig von der Konfiguration am Rhodiumatom wird die sterische Hinderung der Hydroxymethylgruppe des Kohlenstoffatoms C6 (nur bei den Hexopyranosiden) bei einer Koordination über die Sauerstoffatome O3 und O4 mehr zum Tragen kommen als bei einer Koordination über O2 und O3. Umgekehrt verhält es sich mit der Methoxygruppe am Kohlenstoffatom C1. Der Effekt sollte für die α - wesentlich größer sein als für die β -Position. Außerdem sollte eine Koordination über zwei äquatoriale Hydroxygruppen sterisch günstiger sein als über eine äquatoriale und eine axiale Hydroxygruppe. Im zweiten der beiden Fälle ergibt sich eine sterische Hinderung aufgrund der in eine Richtung verkippten Lage des Pyranose-Sechsrings, die im ersten Fall nicht vorhanden ist.

Die ¹³C-NMR-Spektren können diese Regeln bestätigen. In den beiden untersuchten Anomenpaaren ist das Ausmaß der Koordination beim β -Anomer in beiden Fällen größer.

Weil es bei den Methylglucopyranosiden nur äquatoriale Hydroxygruppen gibt, sind die beiden Regioisomere recht ähnlich in ihrer Energie und auch die jeweiligen aufgrund der

Chiralität sich ergebenden Diastereomere sind ähnlich, so dass im ^{13}C -NMR-Spektrum sehr viele Signale von maximal vier Signalsätzen beobachtet werden können. Bei den Methylgalactopyranosiden und bei dem Methylmannopyranosid ist das nicht der Fall. Hier treten jeweils nur die beiden Signalsätze eines Regioisomers auf. Die Koordination erfolgt über die bis-äquatoriale Anordnung (Galp: O2 und O3; Manp: O3 und O4).

Bei Methyларabinopyranosid sind – bedingt durch die einzig mögliche, ungünstige Koordination über die Sauerstoffatome O3 und O4 – nur zwei Signalsätze geringer Intensität des einen Regioisomers zu beobachten. Dagegen sind ähnlich wie beim Glucopyranosid beim Ribopyranosid die beiden regioisomeren Koordinationsmöglichkeiten ähnlich, weshalb mehr Signale erkennbar sind. Beim Xylopyranosid schließlich sind die beiden Regioisomere auch ähnlich und dabei viel günstiger als beim Ribopyranosid, da bei ersterem nur äquatoriale Hydroxygruppen vorhanden sind. Deshalb ist das Ausmaß der Koordination insgesamt größer und es sind die Signale aller vier Diastereomeren erkennbar. Da sich in diesem Fall die Signale teilweise den Isomeren zuordnen lassen, kann gezeigt werden, dass der Unterschied zwischen den Regioisomeren hier kaum vorhanden ist, der zwischen den sich aufgrund der Chiralität ergebenden Diastereomeren aber recht groß ist.

3.3.2.3 Vergleich ausgewählter Polyole

Bei der Besprechung der Zuckeralkohole wurde diskutiert, dass die endständige Koordination aufgrund der sterischen Hinderung, die durch die Substituenten des Chelatringes verursacht wird, klar bevorzugt sein sollte. Außerdem sollte eine nicht-endständige Koordination dann günstiger sein, wenn die beiden Hydroxogruppen in eine Threit-Teilstruktur eingebunden sind. Nach diesen Regeln ist die Koordination über die Sauerstoffatome O2 und O3 am Erythrit der denkbar ungünstigste Fall. Er wird auch nicht beobachtet.

In Anhydroerythrit ist – bedingt durch die Ringbildung im Vergleich zu Erythrit eingefroren – die ungünstigste mögliche, ekliptische Konformation vorhanden. Durch Änderung der Konformation des Chelatringes und des furanoiden Ringes kann die ekliptische Anordnung gemildert werden. Die Flexibilität ist aber nicht so groß wie bei den frei drehbaren Gruppen im Erythrit.

Genau hier liegt der Vorteil von Anhydroerythrit. Während bei Erythrit und anderen offenkettigen Polyolen stets eine energetische Abwägung zwischen Koordination und ungünstiger ekliptischer Anordnung stattfindet (auch bei endständiger Koordination, wenn auch abgeschwächt), ist die für die ekliptische Anordnung aufzuwendende Energie bei Anhydroerythrit schon bei der Synthese des furanoiden Ringes erbracht worden und taucht deshalb in der Energiebilanz der Komplexbildung nicht mehr auf.

Ein zusätzlicher Vorteil von Anhydroerythrit ist, dass nur eine Koordinationsmöglichkeit vorhanden ist, so dass sich keine Gleichgewichte von Diastereomeren in Lösung bilden können. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, dass es bei gleichen Bedingungen möglich ist, bei

Anhydroerythrit eine vollständige Koordination zu erreichen. Bei Erythrit werden etwa 80 % erreicht.

Die sterische Hinderung aufgrund von Substituenten und die problematische ekliptische Anordnung letzterer sind bei 1,2-Ethandiol im Vergleich zu Erythrit nicht vorhanden. Tatsächlich zeigt sich, dass 1,2-Ethandiol zu etwa 90 % koordiniert. Eigentlich stellt 1,2-Ethandiol nur einen Chelatfünfring dar und sollte aufgrund geringerer sterischer Wechselwirkungen mit den Phenanthrolin-Liganden besser abschneiden als Anhydroerythrit. Es bleibt aber der Nachteil vorhanden, dass die Hydroxogruppen ekliptisch stehen, was im Anhydroerythrit nicht weiter zählt (siehe oben). Außerdem ist Anhydroerythrit saurer als 1,2-Ethandiol (vgl. das folgende Kapitel).

3.3.3 Acidität der Hydroxygruppen und Konformation des Chelatrings

Die gerade genannten sterischen Vorteile von Anhydroerythrit besitzen auch *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol. Der Vergleich der Diole bei gleichen Reaktionsbedingungen zeigt, dass *cis*-1,2-Cyclopentandiol wesentlich schlechter koordiniert als Anhydroerythrit. Da sich die beiden Diole nur im Austausch eines Sauerstoffatoms durch eine Methylengruppe unterscheiden, können sterische Effekte diesen Unterschied nicht erklären. Als Ursache wird die unterschiedliche Acidität der Hydroxygruppen angenommen. Bedingt durch das Sauerstoffatom im Ring sollte die Acidität von Anhydroerythrit höher liegen als die von *cis*-1,2-Cyclopentandiol.

In die gleiche Richtung weist der Vergleich von 1,3-Propandiol und Pentaerythrit (vgl. Abb. 2.56). Pentaerythrit kann als am Kohlenstoffatom C1 (Nummerierung des Pentaerythrits) substituiertes 1,3-Propandiol aufgefasst werden. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren zeigt, dass die Koordination bei 1,3-Propandiol ca. 10–20 % ausmacht, bei Pentaerythrit ca. 50 %. Die beiden Hydroxymethylgruppen sollten kaum einen sterischen Effekt ausmachen, da sie im Chelatsechsring weiter entfernt stehen als Substituenten am Chelatfünfring, die weiter oben diskutiert wurden. Sollte ein sterischer Effekt vorhanden sein, so würde er die Koordinationsfähigkeit von Pentaerythrit senken. Dass Pentaerythrit trotzdem besser koordiniert als 1,3-Propandiol, kann nur mit der höheren Acidität aller Hydroxygruppen erklärt werden, die durch die Anwesenheit zweier zusätzlicher Hydroxymethylgruppen am Kohlenstoffatom C1 bedingt ist.

Der Vergleich von *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol zeigt, dass letzteres noch schlechter koordiniert als ersteres. Der Effekt der geringeren Acidität – bedingt durch eine zusätzliche Methylengruppe im Ring – ist vermutlich gering. Der Unterschied ist wohl darauf zurück zu führen, dass die Sesselkonformation des Cyclohexanrings ziemlich starr ist, während der Cyclopentanring vergleichsweise flexibel ist.^[65] Die äquatorialen Substituenten am Cyclohexanring weisen einen Torsionswinkel von etwa 60° auf. Aufgrund der Starrheit des Moleküls sind Änderungen an diesem Winkel mit einem hohen Energieaufwand verbun-

den. Es stellt sich die Frage, wie groß der ideale Torsionswinkel für eine Koordination am gegebenen Komplex-Fragment ist. Eine Änderung des Torsionswinkels bedingt eine Änderung der Konformation des Chelatfünfringes und beeinflusst damit auch die Geometrie direkt am Zentralmetall, also die Winkel am Koordinationspolyeder.

Aus Molekülmodellen lässt sich ableiten, dass eher kleine Torsionswinkel von Vorteil sein müssten. Das würde die bessere Koordination von *cis*-1,2-Cyclopentandiol erklären und ist eine weitere Ursache dafür, dass Anhydroerythrit für das gegebene Komplex-Fragment ein so guter Ligand ist.

Die Betrachtung der Torsionswinkel in den Kristallstrukturen zeigt, dass alle Werte unter 60° liegen. Bei Anhydroerythrit und *cis*-1,2-Cyclopentandiol schwanken die Beträge der Torsionswinkel zwischen 2.3(5)° (**15b**) und 43.4(5)° (**15d**, vgl. Tabelle 2.11). Das zeigt die Flexibilität der beiden furanoiden Liganden. In der Struktur mit α -Cyclodextrin (**30**) liegen die Werte mit 54.3(10)° und 46.9(12)° etwas höher. Die Torsionswinkel von drei der vier anderen analogen Gruppierungen, die keine Koordination aufweisen, liegen über 60°. Ein Wert liegt mit 55.8(12)° aber nur knapp über dem einen der beiden gerade diskutierten Werte. Die Verhältnisse sind hier offensichtlich sehr komplex. Auch Effekte der Kristallpackung können nicht ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 3.8.1). In den drei Strukturen mit offenkettigen Polyolen betragen die Torsionswinkel: 50.5(8)° (**24c**), 51.9(6)° (**26**), 54.3(10)° (Rh1, **28**), 46.9(12)° (Rh2, **28**). Hier sollte die Triebkraft, die zu den hohen Werten um 50° führt, die Vermeidung der ekliptischen Anordnung sein.

Dass die mit der energieaufwändigen Verzerrung der Cyclohexanringe verbundene Verringerung des Torsionswinkels nicht nur ein Effekt der Kristallpackung sein kann, sondern auch eine Voraussetzung für eine Koordination in Lösung darstellt, zeigt nicht nur der Vergleich *cis*-1,2-Cyclopentandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol, sondern auch das Paar Methyl- β -D-ribofuranosid und Methyl- β -D-ribofuranosid. Bei Raumtemperatur koordiniert durch oxidierende Addition an $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{phen})_2]^+$ neben Anhydroerythrit auch Methyl- β -D-ribofuranosid, während Methyl- β -D-ribofuranosid gar nicht koordiniert.

Die Tatsache, dass auch *cis*-1,2-Cyclopentandiol unter diesen Bedingungen nicht koordiniert, unterstreicht den Einfluss der Acidität der Hydroxygruppen.

3.3.4 Koordination reduzierender Zucker

Die Synthese der Polyolatokomplexe wurde schrittweise am Modellsystem Anhydroerythrit so weit verbessert, dass die Synthese auch mit reduzierenden Zuckern durchgeführt werden kann. Dabei wurde zunächst der Überschuss an Base auf die stöchiometrisch notwendige Menge reduziert. Die Entkopplung von Hydrolyse und Koordination führte zu einer Absenkung des pH-Wertes in der Reaktionslösung und reduziert die Koordination auf einen Austausch zweier Hydroxoliganden durch einen zweizähligen Polyolatoliganden unter Bildung zweier Wassermoleküle. Da die Hydrolyse auch langsam bei Raumtemperatur

verläuft, wurde eine vollständig hydrolysierte Reaktionslösung darauf untersucht, ob nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur die Koordination von Anhydroerythrit erfolgt. Das ist nicht der Fall.

Mit Einführung der Koordination über die oxidierende Addition an $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{phen})_2]^+$ wurde das Arbeiten bei erhöhter Temperatur vermieden. Die guten Ergebnisse mit Anhydroerythrit und Methyl- β -D-ribofuranosid waren viel versprechend. Die Verwendung von D-Mannose und weiteren Zuckern zeigte aber, dass eine Koordination im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden kann. Es sind nur die Signale der freien Pyranosen sichtbar. Aus den Ergebnissen des Vergleichs zwischen Methyl- β -D-ribofuranosid und Methyl- β -D-ribofuranosid war zu erwarten, dass eine Pyranoseform nicht koordinieren würde. Die früheren Erfahrungen mit Aluminium(III) ließen aber hoffen, dass die Furanoseformen, die bei Mannose in Lösung praktisch nicht vorhanden sind, sich über die Lösungsgleichgewichte bilden würden.^[7, 10] Das ist nicht der Fall.

Es wurden in der Folge Zucker eingesetzt, die schon in wässriger Lösung einen höheren Anteil der Furanoseformen besitzen: D-Ribose und D-Altrose. Hier treten die beschriebenen Effekte auf (Verbreiterung der Signale der Furanosen, unterschiedliche Spektren je nach Verhältnis der Reaktionspartner), die Hinweise darauf geben, dass eine Koordination stattgefunden hat, diese aber nicht belegen können. Genauso verhält es sich mit dem Niederschlag, der sich bei Zugabe von Natriumhexafluorophosphat bildet. Um die Konzentration der Furanoseformen in vergleichbare Größenordnungen zu bringen, wie das bei den Versuchen mit Anhydroerythrit der Fall war, wurden einige Versuche mit erhöhter Konzentration der Zucker durchgeführt. Auch hier gab es keine befriedigenden Ergebnisse.

Aus allen bisher diskutierten Einflussfaktoren auf die Koordination von Polyolen an das gegebene Komplex-Fragment ergibt sich kein einziges Argument gegen eine Koordination von reduzierenden Zuckern.

Die Befürchtung, dass die Zucker Redoxreaktionen mit Rhodium(III) oder Hydrazin eingehen, hat sich nicht bestätigt. Wenn die Reaktionslösungen einige Stunden unter Luftabschluss bleiben (zum Beispiel im NMR-Röhrchen), bildet sich ein dunkler Niederschlag, der an Luft wieder verschwindet (beim NMR-Röhrchen reicht es, es ohne Öffnen zu schütteln). Der Niederschlag tritt aber nicht nur bei Verwendung reduzierender Zucker, sondern auch bei Anhydroerythrit und sogar ohne Polyol auf. Er erschwert aber die Aussage darüber, ob das gemessene NMR-Spektrum wirklich noch die Zusammensetzung der Lösung zu Beginn der Reaktion wiedergibt.

Es wird vermutet, dass der Niederschlag dadurch zustande kommt, dass Diimin, das durch Oxidation von Hydrazin entsteht, zu Hydrazin und Stickstoff disproportioniert und die erneute Reaktion von Hydrazin mit Rhodium(III) zu einem Niederschlag von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{phen})_2]\text{Cl}$ führt.^[34-37] Nach Luftzutritt erfolgt die Oxidation und damit die Auflösung des Niederschlages. Es wurde versucht, diesen Prozess mehrmals zu durchlaufen, um Hydrazin vollständig zu verbrauchen. Das war nicht erfolgreich. Versuche mit Zinn(II) als Reduktionsmittel führten zu keinen abweichenden Beobachtungen in den ^{13}C -NMR-Spektren entsprechender Reaktions-

lösungen, so dass dieser Weg wieder aufgegeben wurde. Der Niederschlag scheint nicht das Problem darzustellen, das die Beobachtung der Koordination reduzierender Zucker verhindert.

3.4 cis -[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (6a): Koordination von Polyolen

Die für cis -[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (1a) in den Kapiteln 3.3.1 bis 3.3.3 getroffenen Aussagen können auf cis -[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (6a) übertragen werden. Die ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen mit Zuckeralkoholen, Anhydroerythrit, cis -1,2-Cyclopentandiol und $trans$ -1,2-Cyclohexandiol zeigen im aliphatischen Bereich die gleichen Signalmuster wie die Spektren der entsprechenden Verbindungen mit Phenanthrolin.

Die im Kapitel 3.3.2 erfolgte Zuordnung von Signalsätzen zu Diastereomeren aufgrund von sterischen Wechselwirkungen lässt sich analog für die im vorliegenden System untersuchten Verbindungen treffen:

34a: (Δ,S,S)- und (Λ,R,R)-[Rh(bipy)₂(ChxdH₋₂)]⁺

34b: (Δ,R,R)- und (Λ,S,S)-[Rh(bipy)₂(ChxdH₋₂)]⁺

35a: ($\Delta,2R,3S$)- und ($\Lambda,2S,3R$)-[Rh(bipy)₂(ErytH₋₂)]⁺

35b: ($\Delta,2S,3R$)- und ($\Lambda,2R,3S$)-[Rh(bipy)₂(ErytH₋₂)]⁺

36a: ($\Delta,2R,3S,4S$)- und ($\Lambda,2S,3R,4R$)-[Rh(bipy)₂(RibtH₋₂)]⁺

36b: ($\Delta,2S,3R,4R$)- und ($\Lambda,2R,3S,4S$)-[Rh(bipy)₂(RibtH₋₂)]⁺

3.5 [Rh(tren)Cl₂]⁺ (11a): Koordination von Polyolen

Die untersuchten Polyole haben nur Koordination über Chelatfünfringe gezeigt. Systematische Untersuchungen mit 1,2-Ethandiol und 1,3-Propandiol wurden aber nicht durchgeführt.

Die Selektivität zwischen verschiedenen Regioisomeren scheint sehr gering zu sein, wie die Versuche mit Threit und Xylit zeigen. Bei Threit tritt 1,2-Koordination (\equiv 3,4-Koordination) neben 2,3-Koordination auf. Bei Xylit ist die Anzahl der Isomere so groß, dass keine weiteren Aussagen getroffen werden können.

Da [Rh(tren)Cl₂]⁺ nicht chiral ist, kommt es nicht zur Ausbildung von Diastereomeren, wenn chirale Polyole eingesetzt werden. Ein und dasselbe Regioisomer kann aber zwei Orientierungen einnehmen, die je nach Symmetrie zu Enantiomeren oder Diastereomeren führen.

Es sind sehr hohe Aktivierungsenergien nötig, was sich wohl mit dem vielzähligen tren-Liganden erklären lässt. Er erzwingt eine oktaedrische Koordination und macht daher Substitutionsreaktionen – egal ob nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus oder umgekehrt – langsam.

Die Einstellung der Gleichgewichte dauert teilweise mehr als eine Stunde, was dazu führt, dass das gegebene Gleichgewicht, wie es das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, von der Reaktionszeit abhängig ist.

Mit Anhydroerythrit lässt sich eine vollständige Koordination erreichen. Mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol lässt sich eine Koordination zu etwa 70 % erreichen, was für eine vergleichsweise geringe sterische Hinderung an der Ligandbindungsstelle spricht. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Polyolen sind vergleichsweise schwach ausgeprägt.

3.6 Vergleich der drei Komplex-Fragmente

Aufgrund der Ähnlichkeit von Phenanthrolin und Bipyridin sollten sich keine großen Unterschiede ergeben. So wurde schon erwähnt, dass die Regeln, denen die Koordination von Polyolen folgt, in beiden Fällen gleich sind.

Die größere Flexibilität des Bipyridins, die durch die Drehbarkeit um die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C5 und C6 bedingt ist (vgl. Abb. 2.18), führt aber dazu, dass das Ausmaß der Koordination beim gleichen Polyol und identischen Reaktionsbedingungen größer ausfallen kann. Bei Erythrit betragen die Werte 80 % (phen) und > 90 % (bipy).

Die oxidierende Addition an Rhodium(I) verläuft dagegen bei Bipyridin sehr schlecht. Es ist möglich, dass hier elektronische Effekte eine Rolle spielen. In Phenanthrolin ist das ausgedehnte, delokalisierte π -System größer als bei Bipyridin. Das kann die Bindungsverhältnisse zum Zentralmetall beeinflussen, zum Beispiel mit einer Variation der Stärke der π -Rückbindung. Das beeinflusst wiederum die relative Stabilität der Rhodiumkomplexe in den beiden Oxidationsstufen und damit das Normalpotential. Da nicht bekannt ist, wie die Oxidation und die Addition mechanistisch verlaufen, kann ein Einfluss dieses Unterschieds auf die Koordination nicht ausgeschlossen werden.

Rh(tren)-Komplexe verhalten sich dagegen deutlich anders. Die sterische Hinderung an der Ligandbindungsstelle ist bei Rh(tren) wesentlich geringer, da es kein α -Wasserstoffatom gibt, das in diesen Bereich ragt. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen liegen zwar auch nahe, zeigen aber in eine andere Richtung. Außerdem ist der tren-Ligand wesentlich kompakter als die beiden Aromaten. Beide Effekte führen dazu, dass bei Rh-tren die Regio-selektivität wesentlich geringer ausgeprägt ist. Der erste Unterschied führt zu einer geringeren Selektivität bei Koordination nur einer Rh-tren-Einheit, der zweite Unterschied ermöglicht die Koordination von zwei oder mehreren Einheiten Rh(tren) an ein Polyol, wo für die aromatischen Systeme kein Platz wäre. Die Struktur mit α -Cyclodextrin (**30**) zeigt, dass nur zwei Einheiten Rh(phen)₂ mit passender Konfiguration an den beiden Rhodiumatomen Platz haben (vgl. Abb. 2.71). Dagegen ist eine Kristallstruktur bekannt, bei der drei Einheiten Ni(tren) an α -Cyclodextrin koordiniert vorliegen.^[66]

Die Reaktionszeit unter Rückfluss ist hier ein entscheidender Parameter, da die Aktivierungsenergie offensichtlich so hoch ist, dass auch bei den gegebenen Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mehrere Stunden dauern kann. Bei den anderen beiden Komplex-Fragmenten verändert sich nach zehn Minuten Reaktionszeit nichts mehr. Der Unterschied im Ausmaß der Koordination zum Beispiel zwischen Anhydroerythrit und *trans*-1,2-Cyclohexandiol ist bei Koordination an das Rh(tren)-Fragment wesentlich geringer als bei den beiden anderen Komplex-Fragmenten, was auch auf die geringere sterische Hinderung zurückzuführen ist.

3.7 Zusammenfassung der abgeleiteten Regeln

Chelatfünfringe sind gegenüber Chelatsechsringen klar bevorzugt. Wenn alternativ Chelatfünfringe oder Chelatsechsringe gebildet werden können, kommt es nur zur Bildung von Chelatfünfringen.

Bei cyclischen Polyolen sind fünfgliedrige Ringe besser als sechsgliedrige Ringe geeignet.

Mit steigender Säurestärke erhöht sich die Koordinationsfähigkeit eines Polyols.

Die Regioselektivität ist bei Koordination an die beiden Komplex-Fragmente Rh(phen)₂ und Rh(bipy)₂ viel höher als bei Koordination an Rh(tren).

Eine endständige Koordination wird von den erstgenannten Systemen klar bevorzugt. Für Rh(tren) ist keine Aussage möglich.

Bei sonst gleichen Bedingungen ist die Koordination an das Komplex-Fragment Rh(phen)₂ schlechter als die an Rh(bipy)₂. Bei Rh(tren) ist sie am Besten. Die kinetische Hemmung führt aber hier zu viel längeren Reaktionszeiten. Beim Komplex-Fragment Rh(tren) ist auch die Selektivität zwischen verschiedenen Polyolen geringer.

3.8 Aspekte der Kristallstrukturen

3.8.1 Einfluss von Packungseffekten auf die Molekülstrukturen

In den Kristallstrukturen, die die Komplexkationen [Rh(phen)₂(AnErytH₋₂)]⁺ (**15b**, **15c** und **15d**) bzw. [Rh(phen)₂(CptdH₋₂)]⁺ (**16b** und **16c**) enthalten, besitzen die Chelatfünfringe und die fünfgliedrigen Ringe der Diolatoliganden unterschiedliche Konformation (vgl. Tabelle 2.11). Da sich die Konnektivitäten des jeweiligen Komplexkations in den verschiedenen Kristallstrukturen nicht unterscheiden, kann der Effekt nur von einem Einfluss der Packung im Kristall stammen. Da die Flexibilität der fünfgliedrigen Ringe recht hoch ist, sind hierzu keine hohen Energiebeträge aufzuwenden.^[65]

Ein anderes Beispiel zeigt, dass auch höhere Energiebeträge von Vorteilen in der Kristallpackung kompensiert werden können: Die Verzerrung der Phenanthrolin-Liganden im

Komplekxkation $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ fällt innerhalb der Kristallstruktur von **5** unterschiedlich aus, kann also nicht nur ein Effekt der sterischen Hinderung sein, die von den α -Wasserstoffatomen hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 3.1.3). Beim Komplexanion $[\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_4]^-$ ist die sterische Hinderung gar nicht vorhanden und trotzdem tritt in den Strukturen von **9d** und **9c** die Verzerrung des Phenanthrolin-Liganden auf. Die Stärke der Verzerrung ist auch hier je nach kristallographischer Umgebung unterschiedlich stark ausgeprägt (vgl. Kapitel 3.2).

3.8.2 Einfluss der Löslichkeit auf Gleichgewichte in Lösung

Durch Eindiffusion verschiedener Salze in die Reaktionslösungen ist es in einigen Fällen gelungen, die beschriebenen Kristallstrukturen zu erhalten. Bei vergleichbaren Versuchen mit anderen Polyolen oder Salzen ergeben sich nur sehr feinkristalline Pulver oder Öle. Bei vielen dieser Diffusionsansätze lässt sich aber unabhängig von der Konsistenz der gebildeten Feststoffe feststellen, dass die zu Beginn gelb gefärbten Reaktionslösungen fast farblos werden. Das ist auch bei Reaktionslösungen der Fall, deren NMR-Spektren nur eine sehr geringe Koordination anzeigen. Ein direkter Vergleich zweier Versuche bei identischen Bedingungen soll diesen Punkt illustrieren. Die Umsetzung von *cis*-1,2-Cyclopentandiol führt zu einer besseren Koordination als die Umsetzung mit *trans*-1,2-Cyclohexandiol. Beide Dirole koordinieren schlechter als Anhydroerythrit. Trotzdem sind die Lösungen der Diffusionsansätze nach der Kristallisation ähnlich entfärbt wie bei Anhydroerythrit. Der direkte Vergleich zeigt sogar, dass die Entfärbung bei *trans*-1,2-Cyclohexandiol deutlich stärker ausfällt als bei *cis*-1,2-Cyclopentandiol (jeweils Natriumhexafluorophosphat).

Die geringe Löslichkeit führt also im gegebenen System dazu, dass sich Gleichgewichte bei 4 °C nach dem „Gesetz des kleinsten Zwanges“ verschieben, obwohl es nicht möglich war, bei Raumtemperatur eine Koordination von Anhydroerythrit an $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})_2]^+$ zu erreichen.

Die Versuche mit α -Cyclodextrin zeigen, dass es möglich ist, Kristalle von **30** durch Eindiffusion von Natriumhexafluorophosphat zu erhalten. Trotz der Vergrößerung des Volumens, also der Verringerung der Konzentrationen in Lösung, gelingt es, nach sieben Tagen Kristalle von **30** in großer Ausbeute zu erhalten. In einem ähnlichen Versuch wurde nach Eindiffusion von Natriumiodid dagegen keine Kristallisation beobachtet. Die Lösung des vereinigten Kristallisationsansatzes wurde über Kaliumhydroxid eingeeengt. Die Röntgenstruktur der erhaltenen Kristalle (**14**) zeigt, dass kein Cyclodextrin enthalten ist. Stattdessen ist ein Iodoligand gebunden. Auch hier zeigt sich der Einfluss der Löslichkeit. Die ungünstige Koordination an eine pyranoide Anhydroglucose-Einheit wird in einem Fall begünstigt, im anderen Fall koordiniert trotz des fehlenden Chelateffekts ein Iodidion.

3.8.3 [Rh(phen)₂(CO₃)]PF₆ · 3 H₂O (**13**)

Der Aspekt der Löslichkeit spielt womöglich auch bei der Bildung des Komplexkations in **13** eine entscheidende Rolle. Die Beobachtungen zeigen, dass in einem Kristallisationsansatz, bei dem Natriumhexafluorophosphat zu einer Reaktionslösung eindiffundiert wurde, die Erythrit enthält, zunächst sehr feine Kristalle erhalten werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die Koordination von Erythrit. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich bei dem Niederschlag um den Polyolatokomplex von Erythrit handelt. Nach mehreren Monaten sind große Kristalle zu erkennen. Die Strukturlösung ergibt [Rh(phen)₂(CO₃)]PF₆ · 3 H₂O (**13**). In einem zweiten Diffusionsansatz, der aus derselben Reaktionslösung stammt, ist immer noch nur der feine, gelbe Niederschlag erkennbar, während im anderen Gefäß nur noch die Kristalle von **13** zu erkennen sind. Im Deckel des die Kristalle von **13** enthaltenden Schnapprandglases wurde ein leichter Haarriss entdeckt, als die Kristalle zum Vermessen herausgeholt wurden. Offensichtlich ist zunächst die Kristallisation eines Erythrit-Komplexes aufgetreten. Diese Kristalle wurden zugunsten der Kristalle von **13** aufgelöst. Als Erklärung kann nur die geringere Löslichkeit dienen, da nicht anzunehmen ist, dass Carbonat ein viel besserer Ligand sein sollte.

Der Chelatvierring unterliegt einer starken Spannung. Keines der beteiligten Atome erhält annähernd günstige Bindungswinkel. Die Bindungsabstände zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen O1 und O2 auf der einen und dem Kohlenstoffatom auf der anderen Seite liegen zwischen den Werten für C–O-Einfach- und Doppelbindung. Aufgrund der Lokalisierung der π -Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonatoliganden C1 und dem nicht koordinierenden Sauerstoffatom O3 (typischer C–O-Doppelbindungsabstand) sollten hier Einfachbindungen erwartet werden können. Der gespannte Chelatvierring lässt wohl keine andere Anordnung zu.

Die ungewöhnliche Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome der beiden Wassermoleküle mit dem π -System der Bindung zwischen C1 und O3 lässt nur den Schluss zu, dass die π -Bindung als H-Brückenbindungsakzeptor fungiert. Die Bindungsordnung sollte dadurch geringfügig sinken und der Bindungsabstand etwas steigen. Es ist aber kein Effekt beobachtbar.

3.9 Einfluss struktureller Aspekte auf die chemische Verschiebung

3.9.1 *cis*-[Rh(phen/bipy)₂XY]⁺

Der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der beiden Komplexkationen *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**) und *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (**6a**) zeigt, dass die Reihenfolge der beiden Signale innerhalb einer Signalgruppe in beiden Verbindungen gleich ist. Dieser Vergleich gilt für die Signale der Kohlenstoffatome, die in beiden Verbindungen vergleichbar sind (C1, C2, C3, C8, C9, C10) aber auch für die Signale der Kohlenstoffatome, die zwar die gleiche Nummer besitzen, aber sich chemisch stärker unterscheiden (C4, C5, C6, C7, vgl. die Abb. 2.1 und 2.18).

Die gleiche Aussage gilt auch für die Verbindungen *cis*-[Rh(phen)₂(OH)₂]⁺ (**3**) und *cis*-[Rh(bipy)₂(OH)₂]⁺ (**8**) mit der Einschränkung, dass sich hier die Reihenfolge der Signale der Kohlenstoffatome C5 und C6 ändert.

Die Signale einer Signalgruppe gehören jeweils zu den beiden Kohlenstoffatomen eines zweier identischer Phenanthrolin-Liganden (Bipyridin-Liganden), die im nicht koordinierten Phenanthrolin- (Bipyridin-) Molekül identisch sind.

Wird der Vergleich der Reihenfolge der Signale aber zwischen **1a** und **3** gezogen, so ergibt sich für alle Signalgruppen die gleiche Signalreihenfolge mit Ausnahme der Signale der Kohlenstoffatome C1 und C10. Das gleiche Ergebnis ergibt sich beim Vergleich von **6a** und **8** (nicht relevante Ausnahme: C5 und C6, siehe oben). Diese beiden Kohlenstoffatome besitzen die größte räumliche Nähe zu den beiden Koordinationsstellen des Oktaeders, die nicht mit Stickstoffatomen besetzt sind. Bei einer Änderung der Besetzung dieser beiden Koordinationsstellen von zwei Chloroliganden zu zwei Hydroxoliganden ist hier der größte Einfluss zu erwarten. Zu einer der beiden Koordinationsstellen (diejenige, die senkrecht auf der Ebene des jeweiligen Phenanthrolin-Liganden steht) haben beide Kohlenstoffatome den gleichen Abstand. Zu der anderen Koordinationsstelle (diejenige in der Ebene) besitzt C1 den kleineren Abstand. Der Platztausch der Signale kann also damit erklärt werden, dass das Kohlenstoffatom C1 von einem Wechsel der beiden Liganden stärker beeinflusst wird als das Kohlenstoffatom C10.

Der Platztausch der beiden Signale ist bemerkenswert, da die Verschiebungsdifferenz sowohl in **1a** (**6a**) als auch in **3** (**8**) relativ groß ist im Vergleich zu den anderen Signalpaaren. Zu der Verschiebungsdifferenz trägt der Anisotropieeffekt bei, der das Signal von C10 gegenüber dem Signal von C1 ins höhere Feld verschiebt. Dieser Effekt tritt in beiden Verbindungen gleichermaßen auf. Offensichtlich bewirken die beiden Chloroliganden in **1a** (**6a**) eine weitere Verschiebung des Signals von C10 ins hohe Feld bzw. die beiden Hydroxoliganden bewirken einen gegenteiligen Effekt. Der Anisotropieeffekt ist bei den entsprechenden Wasserstoffatomen viel stärker ausgeprägt. In den ¹H-NMR-Spektren ergibt dagegen der Wechsel von **1a** (**6a**) zu **3** (**8**) keine Auswirkungen auf die Reihenfolge der Signale.

Die Signale der beiden Wasserstoffatome H1 und H10 sind aufgrund des Anisotropieeffektes des aromatischen Systems zu weit separiert.

Interessant ist die Beobachtung der Änderung der chemischen Verschiebung des Wasserstoffatoms H1 beim Übergang von **1a** zu **3**. Es erfolgt eine Verschiebung ins hohe Feld. Wird außerdem noch die Lage der beiden Signale der Wasserstoffatome H1-1 und H1-2 in *cis*-[Rh(phen)₂Cl(OH)]⁺ (**2a**) betrachtet, so ergibt sich, dass eines der Signale nahe beim Signal des Wasserstoffatoms H1 von **1a** liegt, das andere nahe beim H1 von **3** (vgl. Abb. 2.12). Daraus abzuleiten, dass dasjenige der beiden Wasserstoffatome von **2a**, das die größere räumliche Nähe zum Chloroliganden besitzt, zu dem Signal gehört, das in der Nähe des Signals des H1 von **1a** liegt, scheint etwas gewagt zu sein, ist aber nicht ganz aus der Luft gegriffen.

3.9.2 [Rh(phen)₂(AnErytH₋₂)]⁺ und [Rh(phen)₂(CptdH₋₂)]⁺: ein Vergleich

Die beiden Komplexkationen [Rh(phen)₂(AnErytH₋₂)]⁺ (**15a**) und [Rh(phen)₂(CptdH₋₂)]⁺ (**16a**) unterscheiden sich nur dadurch, dass in letzterem eine Methylengruppe ist, wo sich im ersteren ein Sauerstoffatom befindet. Es sollte deshalb möglich sein, den Effekt, den diese Substitution auf die NMR-Spektren ausübt, von anderen Effekten, die die Signallagen in beiden Verbindungen gleichermaßen bestimmen, zu separieren. Die Grundlage für den Vergleich liefert die vollständige Zuordnung aller Signale der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren zu den Atomen der beiden Komplexkationen. Die Nummerierung ist in beiden Verbindungen gleich (vgl. die Abb. 2.41 und 2.46).

Der Vergleich soll an einigen Signalen exemplarisch gezogen werden. Interessant sollten Wasserstoff- und Kohlenstoffatome sein, die eine räumliche Nähe zum Sauerstoffatom O1 in **15a** besitzen, aber in der Konnektivität weit entfernt sind. Hier sollte der Einfluss der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms O1 zum Tragen kommen.

Räumlich weit entfernt vom Sauerstoffatom O1 sind die Atome H/C710 und H/C730.

Sowohl in **15a** als auch in **16a** liegen die Signale von H730 im ¹H-NMR-Spektrum im tieferen Feld. Die Verschiebungsdifferenz zwischen den Signalen von H710 und H730 ist in beiden Verbindungen ähnlich. Auch die Atome H/C701 sind von O1 weit entfernt, während sich die Atome H/C721 in der Nähe befinden. Die chemischen Verschiebungen von H701 sind in **15a** und **16a** fast identisch. Während aber in **16a** das Signal von H721 um $\Delta\delta \approx 0.1$ im höheren Feld liegt, ist es in **15a** fast isochron, wobei es sogar etwas im tieferen Feld liegt (vgl. die Abb. 2.48 und 2.53). Durch den Einfluss der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms O1 wird offensichtlich eine Entschirmung von H721 bewirkt. Die für die Signale von H701, H721, H710 und H730 getroffenen Beobachtungen und Aussagen lassen sich auf die Signale von H702, H722, H709 und H729 übertragen.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **15a** und **16a** liegen die Signale der Kohlenstoffatome C710 und C730 ziemlich ähnlich und auch im Signalpaar C701 und C721 ist wenigstens die

Reihenfolge in beiden Verbindungen identisch. Während sich aber die Lage des Signals von C721 relativ zu den Signalen von C710 und C730 kaum ändert, erfährt das Signal von C701 beim Übergang von **16a** zu **15a** eine Verschiebung ins hohe Feld, so dass es rechts von den Signalen von C710 und C730 liegt, während es in **16a** links davon liegt. Hier drängt sich als Erklärung der Einfluss der freien Elektronenpaare von O1 nicht auf, da C701 vergleichsweise weit entfernt liegt, während C721 näher liegt und das Signal fast unverändert erscheint.

Auch im aliphatischen Bereich der NMR-Spektren zeigt sich, dass sich die Signale der ^{13}C - und der ^1H -NMR-Spektren unterschiedlich verhalten.

Die Reihenfolge der Signale des Polyolatoliganden ist in **15a** und in **16a** gleich: C2, C3, C1, C4 (vom tiefen Feld ins hohe Feld).

In den ^1H -NMR-Spektren dagegen fällt auf, dass die Signale von H2 und H3 beim Übergang von **16a** nach **15a** den Platz tauschen. Die absoluten Verschiebungen der Signale der Diolatoliganden sind natürlich verschieden, da es sich um unterschiedliche Diole handelt.

In beiden Verbindungen sind die Signale von H11 im viel höheren Feld angesiedelt als die Signale von H41, während die Verschiebungsdifferenz der Signale von H12 und H42 viel geringer ist (vgl. die Abb. 2.49 und 2.54). Die beiden Wasserstoffatome H11 und H41 stehen auf der Seite des Polyolatoliganden, die sie in Richtung des Phenanthrolin-Liganden mit dem Wasserstoffatom H721 zeigen lässt. Der Einfluss des Anisotropieeffekts des aromatischen Systems fällt bei beiden unterschiedlich aus. H11 liegt viel näher am π -System, so dass die Verschiebung zu höheren Feldstärken stark ausgeprägt ist. Die Wasserstoffatome H12 und H42 zeigen dagegen in die andere Richtung und werden deshalb weniger beeinflusst.

3.9.3 CIS und Struktur

Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von **3** und **8** mit allen Polyolen, die zu diastereomeren Polyolatokomplexen führen, zeigt, dass einige Gemeinsamkeiten vorliegen, die auf ein grundlegendes Prinzip hindeuten. Die Signale der Kohlenstoffatome, die an koordinierende Sauerstoffatome gebunden sind, liegen immer so, dass die Signale des in geringerer Menge vorhandenen Isomers im tieferen Feld liegen. Das heißt, der CIS ist bei diesen Isomeren größer. Bei den Signalen der anderen Kohlenstoffatome verhält es sich genau umgekehrt (vgl. die Tabellen 2.12, 2.13, 2.14 und 2.16).

Die Absolutwerte des CIS liegen zwischen $\Delta\delta = 7.6$ (**36a**) und $\Delta\delta = 13.6$ (**15a**). Die meisten Werte liegen zwischen $\Delta\delta = 8$ und $\Delta\delta = 10$. Besonders große Werte treten bei den Verbindungen mit den Diolen Anhydroerythrit und *cis*-1,2-Cyclopentandiol auf ($\text{Rh}(\text{phen})_2$ und $\text{Rh}(\text{bipy})_2$). Die Verbindungen des Komplexfragmentes $\text{Rh}(\text{phen})_2$ zeigen bei gleichem Polyolatoligand einen Trend zu etwas größeren CIS-Werten im Vergleich zu den Verbindungen von $\text{Rh}(\text{bipy})_2$. Die CIS-Werte für die drei untersuchten cyclischen Diolatoliganden sind bei den Verbindungen mit $\text{Rh}(\text{tren})$ deutlich kleiner (vgl. die Tabellen 2.7, 2.15 und 2.18).

Die bisher in diesem Kapitel getroffenen Aussagen bezogen sich nur auf Polyolatokomplexe, die eine Koordination über einen Chelatfünfring am Polyolatoliganden zeigen. Bei den beiden beschriebenen Verbindungen mit einer Koordination über einen Chelatsechsring, **21** und **22**, liegen die Werte mit $\Delta\delta = 5.1$ und $\Delta\delta = 3.9$ wesentlich niedriger und sind daher nicht so spezifisch. Bei **22** ist die Verschiebungsdifferenz der übrigen Kohlenstoffatome mit $\Delta\delta = 2.9$ nur etwas kleiner. Es kann daher bei komplexeren Systemen eventuell nicht mehr geklärt werden, welche der Signale einen CIS anzeigen, das heißt, zu Kohlenstoffatomen gehören, die an ein koordinierendes Sauerstoffatom gebunden sind. Bei **22** wurde einfach der größere der beiden Werte als CIS betrachtet. Die Richtigkeit dieser Annahme ist nicht erwiesen.

3.10 Thermodynamik und Kinetik der Polyolatokomplexe

Die d^6 -low-spin-Konfiguration verbunden mit einer hohen energetischen Aufspaltung des Oktaederfeldes führt dazu, dass Rhodium(III)-Komplexe mit relativ starken Liganden vergleichsweise inert sind. Es stellt sich aber die Frage, wie inert die hier untersuchten Komplexe sind.

Der Befund, dass bei den vorliegenden Arbeiten stets refluxiert werden musste, um eine Koordination von Polyolen zu erreichen, verleitet zu der Annahme, als Ursache nur die hohe Aktivierungsenergie anzunehmen. Der Vergleich von $\text{Rh}(\text{phen})_2$ mit $\text{Rh}(\text{tren})$ hat auch gezeigt, dass im letzteren Fall viel längere Reaktionszeiten nötig sind. Hier liegt sicher ein Effekt der Aktivierungsenergie vor, da nach beendeter Gleichgewichtseinstellung für ein verwendetes Polyol sogar eine bessere Koordination an das Komplex-Fragment $\text{Rh}(\text{tren})$ beobachtet werden konnte (*trans*-1,2-Cyclohexandiol, vgl. die Kapitel 3.5 und 3.6).

Dieser Unterschied zeigt aber auch, dass die Gleichgewichtslagen bei gleichem Polyol und unterschiedlichem Komplex-Fragment – aber auch bei gleichem Komplexfragment und unterschiedlichen Polyolen – unterschiedlich sind. Unterschiede in der Fähigkeit zur Komplexbildung wurden weiter oben ausführlich diskutiert (Kapitel 3.3 bis 3.6). Es stellt sich allerdings die Frage, welche Gleichgewichtslage in den NMR-Spektren beobachtet wird. Die freie Reaktionsenthalpie und damit die Gleichgewichtslage sind von der Temperatur abhängig.

Sind die Reaktionslösungen nach der Reaktion bei erhöhter Temperatur schon wieder nach kurzer Zeit im Gleichgewicht bei Raumtemperatur, so zeigen die NMR-Spektren die Verhältnisse bei Raumtemperatur. Sämtliche Argumente, die auf eine kinetische Hemmung hindeuten, würden dem aber widersprechen. Für die Arbeiten bei erhöhter Temperatur gäbe es keinen Anlass. Doch allein der Chelateffekt hat eine kinetische Komponente, so dass die Rückbildung von Gleichgewichten, die aufgrund der Temperaturerhöhung in Richtung erhöhter Komplexbildung verschoben worden sind, langsamer ablaufen sollte als die Hinreaktion, unabhängig von der generellen Inertheit des Systems.

Wird dagegen angenommen, dass die NMR-Spektren eine eingefrorene Gleichgewichtslage zeigen, so ist klar, dass bei gegebener Reaktionsenthalpie ΔH die Gleichgewichtslage bei Raumtemperatur ungünstiger ausfällt.

Die Bildungsreaktionen der hier beschriebenen Polyolatokomplexe sind zumindest für das Komplex-Fragment $\text{Rh}(\text{phen})_2$ also mehrheitlich mehr oder weniger endotherm.

Dieser Befund erklärt auch, dass zwar die Hydrolyse von $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$ langsam – sogar im neutralen Milieu – bei Raumtemperatur abläuft, die anschließende Koordination von Anhydroerythrit aber auch nach mehreren Tagen nicht zu beobachten ist. Die Versuche mit Rhodium(I) zeigen ein ähnliches Bild. Es ist nur möglich, Anhydroerythrit und Methyl- β -D-ribofuranosid zur Koordination zu bringen. Es stellt sich aber die Frage, warum die beiden Polyole bei diesen Bedingungen überhaupt reagieren. Der Mechanismus über Rhodium(I) bedingt andere Edukte und damit eine andere Gleichgewichtslage. Am Ende der Reaktion sollte aber wieder das gleiche Gleichgewicht vorliegen wie bei den „konventionellen“ Versuchen. Hier verhindern wahrscheinlich der Chelateffekt und die generell vorhandene kinetische Hemmung die Einstellung des Gleichgewichtes. Immerhin ist zu erkennen, dass bei sonst gleichen Konzentrationen Anhydroerythrit nur zu ca. 50 % koordiniert, während bei den „konventionellen“ Ansätzen eine vollständige Koordination erreichbar ist.

Die Ursachen für die ungünstigen Gleichgewichtslagen beim Komplex-Fragment $\text{Rh}(\text{phen})_2$ sind in den weiter oben diskutierten sterischen Hinderungen und der mangelnden Acidität einiger Polyole zu suchen. Die Gleichgewichtslage scheint wegen der geringeren sterischen Hinderung bei $\text{Rh}(\text{tren})$ günstiger zu liegen, während die Aktivierungsenergie aufgrund der kinetischen Hemmung wesentlich höher ist.

Bei den Untersuchungen gelöster Kristalle stellt sich in allen Fällen ein Gleichgewicht unter Abspaltung des Polyolatoliganden ein. Selbst bei Anhydroerythrit, wo schon in wässriger Lösung eine vollständige Koordination erreicht wird, ist dieser Effekt zu beobachten. Die Stärke dieses Effekts ist qualitativ genau so abgestuft wie in den wässrigen Reaktionslösungen. Werden Kristalle von **15b** (Anhydroerythrit), **16b** (*cis*-1,2-Cyclopentandiol), und **17c** (*trans*-1,2-Cyclohexandiol) in *N,N*-Dimethylformamid gelöst, so fällt der Effekt in dieser Reihenfolge immer stärker aus. Der Unterschied zu den wässrigen Reaktionslösungen liegt bestimmt nicht nur in der Temperatur begründet, sondern auch in der Lösemittelabhängigkeit der Gleichgewichtslage. Die Einstellung erfolgt besonders bei *trans*-1,2-Cyclohexandiol so schnell, dass in den NMR-Spektren die Signale des Komplexkations nur noch eine sehr geringe Intensität besitzen. Die Aktivierungsenergie ist in *N,N*-Dimethylformamid offensichtlich geringer als in Wasser.

3.11 Koordination reduzierender Zucker an Rhodium(III) – ein Ausblick

Um reduzierende Zucker koordinieren zu können, sollten folgende Bedingungen erfüllt sein: Die ungünstige Gleichgewichtslage aufgrund sterischer Einflüsse sollte dadurch minimiert werden, dass Hilfsliganden verwendet werden, deren störende sterische Wechselwirkung möglichst klein ist. Rh(tren) stellt hier gegenüber Rh(phen)₂ und Rh(bipy)₂ ein Vorbild dar.

Die Reaktionsbedingungen sollten möglichst milde sein. Es empfiehlt sich eine vorgeschaltete Hydrolyse verbunden mit einer langen Reaktionszeit bei Raumtemperatur oder der Weg über eine Rhodium(I)-Spezies. Vielzählige Liganden wie tren sind unter diesem Aspekt eher ungünstig. Das Erreichen der Rhodium(I)-Spezies ist möglicherweise an π -Wechselwirkungen zur Stabilisierung geknüpft, so dass womöglich aromatische Hilfsliganden bzw. solche, bei denen die Stickstoffatome in eine Doppelbindung eingebunden sind, aliphatischen Hilfsliganden wie Ethylendiamin vorzuziehen sind. Ein Übergang zu Phosphanen könnte dazu führen, dass die Rhodium(I)-Spezies so stark stabilisiert wird, dass eine Oxidation bei gleichzeitiger Addition eines Polyols ungünstiger wird.

Das Erreichen der Rhodium(I)-Spezies ist auch vor dem Hintergrund der cis/trans-Isomerie entscheidend. Ohne die aufwändige Trennung der Isomeren könnte es dann möglich sein, beide Isomere zu reduzieren und die oxidierende Addition durchzuführen.

Ein günstiger Hilfsligand könnte zum Beispiel ein 1,2-Diimin sein, das kein α -Wasserstoffatom besitzt, so dass die Isomerisierung zum Enamin nicht möglich ist. Bei Verwendung von Reduktionsmitteln besteht allerdings die Gefahr, dass die Reduktion zum 1,2-Diamin eintritt.

Um die Bildung von Diastereomeren zu vermeiden, wäre es hilfreich, wenn das System vor Koordination des Zuckers nicht chiral wäre oder nur einer der beiden optischen Antipoden gewonnen werden könnte.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden erstmals Polyolatokomplexe von Rhodium(III) beschrieben. Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen wurde die ^{13}C -NMR-Spektroskopie genutzt. In den Polyolatokomplexen zeigen die Kohlenstoffatome der Polyolatoliganden, die direkt an die koordinierenden Sauerstoffatome binden, charakteristische Signalverschiebungen zu tieferen Feldstärken im Vergleich mit den Signalen der in der Reaktionslösung im Überschuss vorhandenen, nicht koordinierten Polyole. Aufgrund dieser charakteristischen Verschiebungen und unter Berücksichtigung der auftretenden Signalmuster war es möglich, viele Polyolatoverbindungen in Lösung zu identifizieren und die Signale den Atomen der jeweiligen Verbindung zuzuordnen. Aus einigen der Reaktionslösungen konnten Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturen zeigen erstmals die geometrischen Parameter von Rhodium(III)-Polyolatokomplexen. In drei Fällen wurden Kristalle neuer Verbindungen gelöst und mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie die Zuordnung der Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu den Atomen der Komplexkationen in Lösung erreicht: $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_2)]^+$ (**15a**), $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_2)]^+$ (**16a**) und $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ChxdH}_2)]^+$ (**17a,b**).

Alle hier beschriebenen Polyolatokomplexe sind heteroleptisch. Rhodium(III) bevorzugt eine oktaedrische Koordinationssphäre. Vier der sechs Koordinationsstellen sind in den hier vorgestellten neuen Verbindungen mit Chelatliganden besetzt, die Stickstoffatome als Donoratome besitzen. Diese auch als „Hilfsliganden“ bezeichneten Chelatbildner sind auch schon in den Ausgangsverbindungen präsent. Die mit Polyolatoliganden zu besetzenden zwei Koordinationsstellen sind mit Chloroliganden besetzt, die bei der alkalischen Hydrolyse durch Hydroxoliganden substituiert werden. Anschließend erfolgt die Bindung der Polyole. Im Einzelnen wurden folgende Hilfsliganden verwendet: 1,10-Phenanthrolin (phen), 2,2'-Bipyridin (bipy) und Tris-(2-aminoethyl)-amin (tren).

Die größte Gruppe neuer Verbindungen enthält zwei phen-Liganden. Es wurden neue Verbindungen mit folgenden Polyolen charakterisiert: Anhydroerythrit (**15a**), *cis*-1,2-Cyclopentandiol (**16a**), *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (**17a** und **17b**), 1,2-Ethandiol (**18**), Glycerin (**19a** und **19b**), *rac*-1,2,4-Butantriol (**20a** und **20b**), Erythrit (**23a** und **23b**), *rac*-Threit (**24a** und **24b**), Ribit (**25a** und **25b**), D-Mannit (**27a** und **27b**), Methyl- β -D-xylopyranosid (**29a**, **29b**, **29c** und **29d**) sowie Methyl- β -D-ribofuranosid (**31a** und **31b**). Für weitere Polyole konnte die Koordination nachgewiesen werden, aber aus den NMR-Spektren keine Aussage über die Art der Koordination oder über die Zuordnung der Signale getroffen werden. Mit folgenden Polyolatoliganden ist es gelungen, Kristallstrukturen zu bestimmen: Anhydroerythrit (**15b**, **15c** und **15d**), *cis*-1,2-Cyclopentandiol (**16b**), *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (**17c**), *rac*-Threit (**24c**), Xylit (**26**), Dulcitol (**28**) und α -Cyclodextrin (**30**). In den zuletzt genannten beiden Strukturen sind zwei Einheiten $\text{Rh}(\text{phen})_2$ an das jeweilige Polyol gebunden.

Analog zu den Verbindungen mit Phenanthrolin sind die Verbindungen mit Bipyridin aufgebaut. Es wurden exemplarisch nur einige Vertreter in Lösung untersucht. Verbindungen mit folgenden Polyolen konnten genauer charakterisiert werden: Anhydroerythrit (**32**), *cis*-1,2-Cyclopentandiol (**33**), *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (**34a** und **34b**), Erythrit (**35a** und **35b**) und Ribit (**36a** und **36b**).

Die Regeln, die die Koordination bestimmen, sind in den phen-Verbindungen und den bipy-Verbindungen gleich. Die Koordination erfolgt bevorzugt über Chelatfünfringe. Wenn sowohl Chelatfünf- als auch Chelatsechsringe möglich wären, können über letztere gebundene Polyolatokomplexe in Lösung nicht nachgewiesen werden. Es wurde aber durch Umsetzung von *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ mit 1,3-Propandiol (**21**) und Pentaerythrit (**22**) gezeigt, dass auch die Koordination über Chelatsechsringe möglich ist. Bei offenkettigen Polyolen, die die Möglichkeit zur Bildung von Regioisomeren besitzen, tritt aus Gründen der sterischen Hinderung bevorzugt die endständige Koordination auf. Wenn im Gleichgewicht trotzdem auch andere Regioisomere vorhanden sind, so besitzen die beiden koordinierenden Sauerstoffatome bevorzugt die *threo*-Anordnung. Zwei solche benachbarten Koordinationsstellen liegen bevorzugt in *erythro*-Anordnung zueinander vor, wie die Strukturen mit Xylit (**26**) und Dulcitol (**28**) zeigen. Eine recht hohe sterische Hinderung an der Komplexbindungsstelle führt dazu, dass eine Regioselektivität überhaupt zu beobachten ist. Aus dem gleichen Grund kommen diastereomere Polyolatokomplexe, die aufgrund der Chiralität des Eduktkomplexes und des Polyols entstehen, in deutlich unterschiedlicher Menge vor. Bedingt durch die geringfügig höhere Flexibilität von Bipyridin gegenüber Phenanthrolin liegen die Gleichgewichte der Komplexbildung bei Rh(bipy)₂ geringfügig weiter rechts.

Bei Rh(tren) fällt die sterische Hinderung an der Komplexbindungsstelle geringer aus. Mit den gleichen Polyolen wie in den beiden anderen Fällen ergeben sich günstigere Gleichgewichtslagen. Die Regioselektivität ist aber auch geringer. Da tren ein vierzähliger Ligand ist, werden wesentlich längere Reaktionszeiten benötigt, um die Gleichgewichtslage einzustellen. In Lösung konnten Verbindungen mit den folgenden Polyolen charakterisiert werden: Anhydroerythrit (**37a**), *cis*-1,2-Cyclopentandiol (**38**), *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (**39**) und Methyl- β -D-ribofuranosid (**40a** und **40b**). Auch hier konnte nur die Koordination über Chelatfünfringe beobachtet werden. Mit Anhydroerythrit konnte auch die Kristallstruktur bestimmt werden (**37b**).

Die Koordination eines reduzierenden Zuckers konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionsbedingungen wurden aber soweit weiter entwickelt, dass es jetzt möglich ist, eine Komplexbildung bei Raumtemperatur zu erreichen. Dabei wird zu Rhodium(I) reduziert. Anschließend erfolgt eine oxidierende Addition zu einem Rhodium(III)-Polyolatokomplex. Das Oxidationsmittel ist der Sauerstoff der Luft. Die vergleichenden Versuche mit Methyl- β -D-ribofuranosid und Methyl- β -D-ribofuranosid zeigen, dass Zucker bevorzugt als Furanosen gebunden werden sollten.

Es konnte gezeigt werden, dass die meisten in der Hitze hergestellten Polyolatokomplexe bei Raumtemperatur nicht entstehen oder nur in geringerem Maße.

Aus den Kristallstrukturen der Verbindungen mit Anhydroerythrit (**15b**, **15c** und **15d**) und *cis*-1,2-Cyclopentandiol (**16b** und **16c**) lässt sich ableiten, dass der (furanoid) Fünfring des Liganden sehr flexibel ist und abhängig von der Kristallpackung sehr unterschiedliche Konformationen annehmen kann. Pyranoide Ringe zeigen in der Kristallstruktur mit α -Cyclodextrin (**30**) starke Verzerrungen unter Verkleinerung des Torsionswinkels am Chelatfünfring. Sämtliche verwendeten Ausgangskomplexe wurden vollständig mittels der NMR-Spektroskopie charakterisiert und mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie auch die Zuordnung der Signale zu den Atomen der Verbindungen erreicht. Auch die Hydrolyse der Ausgangskomplexe und deren Produkte wurden analog untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, dass $[\text{Rh}(\text{phen}/\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^+$ bei der Synthese ausschließlich als *cis*-Komplex anfällt. Es konnte aber auch erstmals gezeigt werden, dass sich ohne äußeren Zwang ein entsprechender *trans*-Komplex über ein Lösungsgleichgewicht bilden kann. Alle bisher beschriebenen *trans*-Komplexe von Rhodium(III) mit Bipyridin (bei Ruthenium(II) auch mit Phenanthrolin) sind über gezielte Photoinduktion erhalten worden. Die erste Kristallstruktur eines *trans*-Komplexes von Rhodium(III) mit Phenanthrolin konnte ebenfalls erhalten werden (**5**). Es werden die bei den beiden symmetrisch unabhängigen Komplexkationen vorkommenden Verzerrungen beschrieben. Die Verzerrungen sind nötig, um die sterische Hinderung zwischen den α -Wasserstoffatomen der gegenüber liegenden Phenanthrolin-Liganden zu mildern. Die unterschiedliche Ausprägung der Verzerrungen in kristallographisch unterschiedlichen Komplexkationen in **5** zeigt, dass Packungseffekte eine große Rolle spielen und setzt Betrachtungen fort, die bereits mit Bis(phenanthrolin)- und Bis(bipyridin)-Komplexen von Palladium(II) und Platin(II) gemacht worden sind.

Von den Ausgangskomplexen oder deren Hydrolyseprodukten konnten teilweise auch Kristallstrukturen erhalten werden, die in dieser Arbeit ebenfalls beschrieben werden (**1c**, **2b**, **9c**, **9d**, **10b** und **11c**).

Wenn die Koordination des Polyols nicht stattfindet, oder das Komplexbildungsgleichgewicht nicht durch eine genügend geringe Löslichkeit weit genug nach rechts verschoben werden kann, können andere potentielle Liganden die Hydroxoliganden substituieren. Im Falle von **14** ist das ein Iodidion, wo bei einem ähnlichen Versuch in Abwesenheit von Iodid die Kristallstruktur von **30** erhalten werden konnte. Hier liegt aber an Stelle von Iodid das Hexafluorophosphat als Gegenion vor, das nicht koordinieren kann. Im Falle von **13** hat Carbonat koordiniert, das über die Luft langsam eingetragen wurde. Ein bereits gebildeter, feinkristalliner Polyolatokomplex mit Erythrit hat sich zu Gunsten von **13** wieder aufgelöst.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche mit Rhodium(III) wurden unter Schutzgas durchgeführt. Der als Schutzgas verwendete Stickstoff wurde der Hausleitung entnommen. Als Reaktionsgefäße dienten Kolben oder Rohre mit Schliff und seitlichem Schlenkansatz (Schlenkkolben, Schlenkrohre). Zur Kühlung auf 4 °C wurde ein Kühlschrank verwendet.

Die Kristallisation wurde durch Einengen der Lösung über festem Kaliumhydroxid oder durch langsame Eindiffusion eines geeigneten Salzes erreicht. Zum Einengen wurde die Reaktionslösung in ein kleines Reagenzglas gegeben und dieses in ein großes Reagenzglas gestellt, in das festes Kaliumhydroxid vorgelegt worden war. Das große Reagenzglas wurde mit einem Stopfen verschlossen. Für die Diffusionsansätze wurde die Reaktionslösung in ein kleines Analysenglas (1 ml, Schraubdeckel) gegeben und mit Wasser vorsichtig überschichtet, bis sich an der Schrauböffnung ein Meniskus bildet. Das Analysenglas wurde dann in ein Präparateglas mit Schnappdeckel (Rollrand-Schnappdeckel-Gläser, 5 ml, 40 × 19 mm) gestellt, in das das Fällungssalz vorgelegt worden war. Mit Wasser wurde dann so lange aufgefüllt, bis die beiden Lösungen verbunden sind. Das Präparateglas wurde anschließend verschlossen.

5.2 Geräte

NMR-Spektroskopie: Jeol JNM-ECP 500 Eclipse (^1H : 500.16 MHz, ^{13}C : 125.77 MHz)

Jeol EX 400 (^1H : 399.79 MHz, ^{13}C : 100.53 MHz)

Jeol Eclipse 400 (^{13}C : 100.63 MHz)

Jeol Eclipse 270 (^1H : 270.17 MHz, ^{13}C : 67.93 MHz)

Kristallauswahl: Mikroskop Leica MZ6 mit Polarisationsvorrichtung

Röntgenbeugung: Stoe IPDS
Kappa-CCD-Diffraktometer an Drehanode (Enraf-Nonius)

Elementaranalysen:

C, H, N, Cl, I Mikroanalytisches Laboratorium des Department Chemie
(Elementar Vario EL bzw. Aufschluss nach Schöniger und
potentiometrische Titration mit AgNO_3 , Metrom Titroprozessor 686)

Metalle Metallanalytik der zentralen Analytik des Bereichs Anorganische
Chemie (Varian VISTA RL CCD simultaneous ICP-AES)

Strukturrechnungen: AMD Athlon 550 MHz PC

Wasserdestillation: Destillation des entionisierten Wassers aus der Hausleitung mit
Wasserdestille Muldestor, Wagner + Munz

5.3 Chemikalien

D-Altrose, 99 % (Glycon)
Tris-(2-aminoethyl)-amin, \approx 95 % (Fluka)
Anhydroerythrit (*meso*-2,3-Oxolandiold)^[67]
D-Arabinose (Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava)
D-Arabit (Senn Chemicals AG)
L-Arabit (Senn Chemicals AG)
2,2'-Bipyridin, > 99 % (Fluka)
Blaugel = Silicagel blau (Fluka)
rac-1,2,4-Butantriol = (\pm)-1,2,4-Butantriol, > 95 % (Fluka)
 α -Cyclodextrin (Wacker-Chemie)
 β -Cyclodextrin, > 99 % (Fluka)
 γ -Cyclodextrin (Wacker-Chemie)
cis-1,2-Cyclohexandiol, 99 % (Acros)
rac-trans-1,2-Cyclohexandiol = *trans*-1,2-Cyclohexandiol, \approx 98 % (Fluka)
(1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Cyclohexandiol, 99 % (99 % ee/HPLC) (Aldrich)
cis-1,2-Cyclopentandiol, 98 % (Aldrich)
Deuteriumoxid, 99.9 % (Deutero GmbH)
N,N-Dimethylformamid-*d*₇, 99.5 % (Deutero GmbH)
Dulcitol, > 99 % (Fluka)
Erythrit = *meso*-Erythrit, > 99 % (Fluka)
Glycerin wasserfrei, > 99.5 % (Fluka)
1,2-Ethandiol = Ethylenglykol, > 99.5 % (Fluka)
Hydrazin-Monohydrochlorid (Riedel-de Haën)
Kaliumchlorid, > 99.5 % (Fluka)
Kaliumhydroxid, DAC Pellets, 85 % (Grüssing)
Lithiumhydroxid-Monohydrat, > 99 % (Fluka)
D-Lyxose (Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava)
D-Mannit, > 99.5 % (Fluka)
D-Mannose, > 99 % (Fluka)
Methyl- β -D-arabinopyranosid, 99 % (Aldrich)
Methyl- α -D-galactopyranosid, > 98 % (Fluka)
Methyl- β -D-galactopyranosid, > 98 % (Fluka)
Methyl- α -D-glucopyranosid, > 99 % (Fluka)
Methyl- β -D-glucopyranosid, > 99 % (Fluka)
Methyl- α -D-mannopyranosid, > 99 % (Fluka)
Methyl- β -D-ribofuranosid (Sigma-Aldrich)

Methyl- β -D-ribopyranosid, 99 % (Glycon)
Methyl- β -D-xylopyranosid, (Sigma)
Natriumhexafluoroarsenat, 99 % (Strem Chemicals)
Natriumhexafluorophosphat, 98 % (Aldrich)
Natriumhydroxid, > 98 % (Fluka)
Natriumiodid, reinst (Merck)
Natriumtetraphenylborat, 99.5 % (Aldrich)
Pentaerythrit, > 97 % (Fluka)
1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, > 99 % (Fluka)
1,3-Propandiol, > 99 % (Fluka)
Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 40.01 % Rh (Strem Chemicals)
Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 39.23 % Rh (ABCR)
Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 38.51 % Rh (ABCR)
Ribit = Adonit, > 99 % (Fluka)
D-Ribose, > 99 % (Fluka)
D-(+)-Saccharose, > 99 % (Fluka)
Salzsäure, konzentriert
D-Sorbit, > 99.5 % (Fluka)
D-Threit, > 98 % (Fluka)
L-Threit, > 98 % (Fluka)
D-(+)-Trehalose-Dihydrat, > 99 % (Fluka)
Wasser (entmineralisiert aus Hausanlage, destilliert, mit Stickstoff entgast)
Xylit, > 99 % (Fluka)
Zinn(II)-chlorid-Dihydrat, p. a. (Merck)

5.4 Herstellung von Ausgangsstoffen

5.4.1 *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 3 H₂O (**1b**)

Literatur: P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 23, 2621–2628.

Ausgangsstoffe: Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, Hydrazin-Monohydrochlorid, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: Unter Schutzgas wird 1.194 g (4.55 mmol) Rhodium(III)-chlorid-Hydrat vorgelegt und 2.00 g (10.1 mmol) Phenanthrolin-Monohydrat zugegeben. Nach Zugabe 50 ml warmen Wassers (50 °C) resultiert eine rote Suspension, die refluxiert wird. Nach ca. drei Minuten wird eine Lösung von 0.005 g (0.07 mmol) Hydrazin-Monohydrochlorid in etwas Wasser über den Rückflusskühler zugegeben. Nach kurzer Zeit resultiert eine gelbe Lösung, die noch wenig roten Feststoff enthalten kann. Nach weiteren fünf Minuten wird die fast klare gelbe Lösung heiß in einen Rundkolben filtriert. Beim Abkühlen fällt das Produkt in Form von gelben, sehr feinen Kristallnadeln aus. Nach einer Nacht bei 4 °C wird im Vakuum abfiltriert. Der gelbe Feststoff wird mit wenig Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden etwas eingengt und bei 4 °C über Nacht aufbewahrt. Auf diese Weise werden bis zu zwei weitere Fraktionen erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt bis zu 80 % (Literaturwert: 60–70 %).

Analytik:

Elementaranalyse (Angaben in Prozent):

	C	H	N	Cl
berechnet:	46.22	3.56	8.98	17.05
gefunden:	46.50	3.16	8.98	16.99

UV/VIS-Spektroskopie (λ/nm):

gefunden:	352, 335, 320sh, 300sh, 273, 232sh, 225sh, 205
Literatur ^[15, 16] :	385, 352, 336, 318sh, 300sh, 273, 232, 223

NMR-Spektroskopie:

^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-DMSO}) \equiv 39.70, 101 \text{ MHz}$): $\delta = 127.1$ (C9), 127.7 (C2), 128.2 (C6), 128.4 (C5), 131.0 (C7), 131.4 (C4), 139.9 (C8), 140.6 (C3), 146.1 (C11), 146.8 (C12), 152.1 (C10), 153.0 (C1).

^1H -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-DMSO}) \equiv 2.49, 400 \text{ MHz}$): $\delta = 7.75$ (dd, $^3J_{\text{H8,H9}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H9,H10}} = 5.4 \text{ Hz}$, H9), 8.05 (d, $^3J_{\text{H9,H10}} = 5.4 \text{ Hz}$, H10), 8.41 (d, $^3J_{\text{H5,H6}} = 8.9 \text{ Hz}$, H6), 8.51 (dd, $^3J_{\text{H2,H3}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H1,H2}} = 5.4 \text{ Hz}$, H2), 8.54 (d, $^3J_{\text{H5,H6}} = 8.9 \text{ Hz}$, H5), 8.88 (dd, $^3J_{\text{H8,H9}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H8,H10}} = 1.1 \text{ Hz}$, H8), 9.27 (dd, $^3J_{\text{H2,H3}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H1,H3}} = 1.3 \text{ Hz}$, H3), 9.99 (d, $^3J_{\text{H1,H2}} = 5.4 \text{ Hz}$, H1).

^{13}C -NMR (D_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30, 100.53 \text{ MHz}$): $\delta = 125.9$ (C9), 126.8 (C2), 127.6 (C6), 127.7 (C5), 131.1 (C7), 131.3 (C4), 139.7 (C8), 140.4 (C3), 145.7 (C11), 146.2 (C12), 150.5 (C10), 151.9 (C1).

^1H -NMR (D_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 2.04, 270.17 \text{ MHz}$): $\delta = 6.57$ (dd, $^3J_{\text{H8,H9}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H9,H10}} = 5.5 \text{ Hz}$, H9), 6.79 (d, $^3J_{\text{H9,H10}} = 5.5 \text{ Hz}$, H10), 7.18 (d, $^3J_{\text{H5,H6}} = 9.0 \text{ Hz}$, H6), 7.32 (d, $^3J_{\text{H5,H6}} = 9.0 \text{ Hz}$, H5), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H2,H3}} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H1,H2}} = 5.2 \text{ Hz}$, H2), 7.65 (d, $^3J_{\text{H8,H9}} = 8.3 \text{ Hz}$, H8), 8.07 (d, $^3J_{\text{H2,H3}} = 8.5 \text{ Hz}$, H3), 8.96 (d, $^3J_{\text{H1,H2}} = 5.2 \text{ Hz}$, H1).

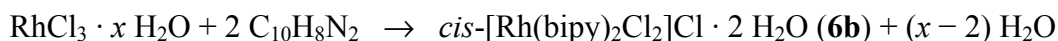
Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.4.2 *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]Cl · 2 H₂O (**6b**)

Literatur: P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 23, 2621–2628.

Ausgangsstoffe: Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 2,2'-Bipyridin, Hydrazin-Monohydrochlorid, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: Unter Schutzgas wird 0.443 g (1.69 mmol) Rhodium(III)-chlorid-Hydrat vorgelegt und 0.580 g (3.72 mmol) 2,2'-Bipyridin zugegeben. Die weitere Durchführung erfolgt genau so wie für [Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 3 H₂O in Kapitel 5.4.1 beschrieben. Die Gesamtausbeute beträgt 74 % (Literaturwert: 60–70 %).

Analytik:

Elementaranalyse (Angaben in Prozent):

	C	H	N	Cl
berechnet:	43.08	3.61	10.05	19.07
gefunden:	43.23	3.61	10.09	19.02

UV/VIS-Spektroskopie (λ /nm):

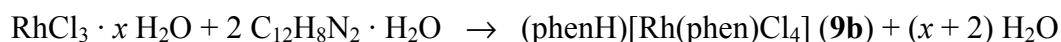
gefunden:	311, 302sh, 252, 217
Literatur ^[15] :	384, 311, 302

NMR-Spektroskopie:

¹³C-NMR (D₂O, δ (d₆-Aceton) \equiv 29.30, 100.53 MHz): δ = 124.8 (C7), 124.9 (C4), 128.1 (C9), 128.7 (C2), 141.0 (C8), 141.5 (C3), 149.8 (C10), 151.1 (C1), 155.4 (C6), 155.5 (C5).

¹H-NMR (D₂O, δ (d₆-Aceton) \equiv 2.04, 500.16 MHz): δ = 6.47 (ddd, ³J_{H8,H9} = 7.6 Hz, ³J_{H9,H10} = 5.8 Hz, ⁴J_{H7,H9} = 1.4 Hz, H9), 6.70 (d, ³J_{H9,H10} = 5.8 Hz, H10), 7.07 (ddd, ³J_{H2,H3} = 7.6 Hz, ³J_{H1,H2} = 5.8 Hz, ⁴J_{H2,H4} = 1.4 Hz, H2), 7.21 (ddd, ⁴J_{H8,H10} = 1.4 Hz, H8), 7.53 (ddd, ⁴J_{H1,H3} = 1.5 Hz, H3), 7.56 (d, ³J_{H7,H8} = 7.8 Hz, H7), 8.69 (d, ³J_{H3,H4} = 7.9 Hz, H4), 8.69 (d, ³J_{H1,H2} = 5.8 Hz, H1).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.4.3 (phenH)[Rh(phen)Cl₄] (9b) und K[Rh(phen)Cl₄] · H₂O (9c)**Literatur:** J. A. Broohead, W. Grumley, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2002–2009.**Ausgangsstoffe:** Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, konzentrierte Salzsäure, Wasser.**Reaktionsgleichung:**

Durchführung: 0.328 g (1.28 mmol) Rhodium(III)-chlorid-Hydrat wird vorgelegt und 11 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die rote Suspension wird drei Stunden refluxiert. Es wird 0.550 g (2.77 mmol) Phenanthrolin-Monohydrat zugegeben und erneut refluxiert. Nach fünf Minuten wird 25 ml heißes Wasser über den Rückflusskühler zugegeben und während zwanzig Minuten weitere 160 ml in kleinen Mengen. Es resultiert eine orange gefärbte Suspension. Anschließend wird heiß filtriert. Der matt-orange gefärbte Niederschlag wird mit Wasser gewaschen. Aus dem orange gefärbten Filtrat werden nach Köhlen und Einengen

weitere Fraktionen des Produktes erhalten. Es können insgesamt 0.51 g des Produktes erhalten werden.

Analytik:

Infrarotspektroskopie:

Die Spektren weisen nur wenig Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten auf.

Elementaranalyse (Angaben in Prozent):

	C	H	N
berechnet (nach Lit. ^[26]):	47.56	2.83	9.24
gefunden:	41.47	2.88	8.01
gefunden:	42.90	2.94	8.30
berechnet nach 9d :	40.48	2.83	7.87

Literatur: E. D. McKenzie, R. A. Plowman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 199–212.

Ausgangsstoffe: Phenanthrolinium-tetrachlorophenanthrolinrhodat(III), Kaliumchlorid, halbkonzentrierte Salzsäure.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.350 g (0.58 mmol) Phenanthrolinium-tetrachlorophenanthrolinrhodat(III) wird in 150 ml halbkonzentrierte Salzsäure gegeben. Es resultiert eine orange-gelb gefärbte Lösung, die bis kurz vor den Siedepunkt erhitzt wird. Es wird 1.00 g (13.4 mmol) Kaliumchlorid zugegeben und die Wärmezufuhr eingestellt. Die Lösung wird über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Die großen glitzernden, rot-orange gefärbten Kristalle werden abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge wird durch Einengen eine weitere Fraktion erhalten. Es können insgesamt 0.30 g des Produktes erhalten werden.

Analytik:

Elementaranalyse (Angaben in Prozent):

	C	H	N	Cl	Rh	K
berechnet:	29.90	2.09	5.81	29.42	21.35	8.11
gefunden:	30.16	2.16	5.80	28.85	20.5	8.0

UV/VIS-Spektroskopie (λ/nm):

gefunden: 354, 336, 322, 300sh, 274, 223sh

NMR-Spektroskopie:

^{13}C -NMR (H_2O , 100.53 MHz): $\delta = 125.9$ (C2), 127.1 (C5), 130.5 (C4), 139.4 (C3), 146.7 (C6), 151.2 (C1).

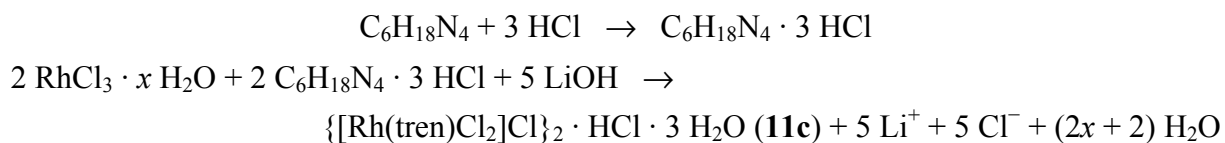
Die Zuordnung der Atome erfolgte durch Vergleich mit Phenanthrolin.^[18]

5.4.4 [Rh(tren)Cl₂]Cl (**11b**)

Literatur: E. Martins, P. S. Sheridan, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2822–2826.

Ausgangsstoffe: Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, Tris-(2-aminoethyl)-amin, 2 M Salzsäure, 0.12 M Lithiumhydroxidlösung, halbkonzentrierte Salzsäure.

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

0.937 g (3.57 mmol) Rhodium(III)-chlorid-Hydrat wird vorgelegt und eine Lösung von 0.565 g (3.86 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin in 6.0 ml (12.0 mmol) 2 M Salzsäure zugegeben. Zu der roten Suspension wird 50 ml (6.0 mmol) einer 0.12 M Lithiumhydroxidlösung gegeben und drei Minuten refluxiert. Es resultiert eine klare, orange-rot gefärbte Lösung. Über neunzig Minuten verteilt werden unter ständigem Sieden in kleinen Portionen weitere 50 ml der Lithiumhydroxidlösung zugetropft. In der Kälte wird soviel von der Lithiumhydroxidlösung zugetropft, bis die Lösung neutral reagiert. Anschließend wird nochmals drei Minuten refluxiert. Die Lösung wird heiß filtriert, im Vakuum bei 40 °C eingeengt und über Nacht bei 4 °C gelagert. Der gelbe Niederschlag wird im Vakuum filtriert, mit etwas Wasser und anschließend mehrmals mit wenig warmem Ethanol (30 °C) gewaschen. Durch Einengen des Filtrats werden weitere Fraktionen erhalten. Die vereinigten Fraktionen werden mit halbkonzentrierter Salzsäure umkristallisiert. Es resultieren große gelbe Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt **11c**.

Analytik:

Elementaranalyse (Angaben in Prozent):

vor der Umkristallisation

	C	H	N	Cl	Rh
berechnet (11b):	20.27	5.10	15.76	29.92	28.95
gefunden:	20.13	5.12	15.59	–	–

nach der Umkristallisation

	C	H	N	Cl	Rh
berechnet (11c):	17.98	5.41	13.98	30.96	25.68
gefunden:	17.94	4.92	13.99	30.74	25.8

UV/VIS-Spektroskopie (λ /nm):

gefunden: 366, 298

Literatur^[27, 29, 30]: abgebildete Spektren; keine genauen Zahlenangaben; entspricht obigen Werten

NMR-Spektroskopie:

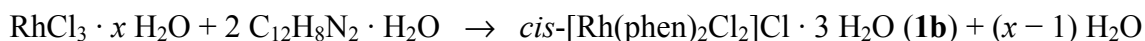
Es wird eine gesättigte Lösung der Kristalle von **11c** in D₂O hergestellt.¹³C-NMR (δ (d₆-Aceton) \equiv 29.30, 100.53 MHz): δ = 46.4 (C3, C5), 46.8 (C1), 60.3 (C2), 62.8 (C4, C6).¹H-NMR (500.16 MHz): δ = 2.81–2.89 (m, H31, H51), 2.98–3.05 (m, H21, H22), 3.19–3.24 (m, H11, H12), 3.24–3.32 (m, H42, H62), 3.37–3.49 (m, H41, H61), 3.78 (ddd, J = 13.0 Hz, J = 5.5 Hz, J = 5.5 Hz, H32, H52).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.5 Herstellung und Analytik der kristallinen Verbindungen

5.5.1 *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 6 H₂O (**1c**)

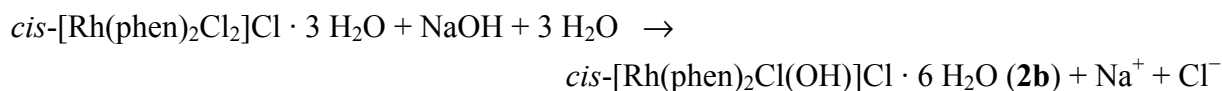
Literatur: P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 23, 2621–2628.**Ausgangsstoffe:** Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, Hydrazin-Monohydrochlorid, Wasser.

Reaktionsgleichung:

Durchführung: Die Synthese wird nach der Literaturvorschrift durchgeführt, wie es auch in Kapitel 5.4.1 beschrieben ist. Nachdem die Mutterlauge mehrmals am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur: 30 °C) eingengt und der erhaltene gelbe Niederschlag (**1b**) abgetrennt worden ist, werden über Nacht orangefarbene Kristalle von **1c** in der Mutterlauge erhalten.

5.5.2 cis-[Rh(phen)₂Cl(OH)]Cl · 6 H₂O (2b)

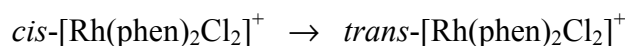
Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Erythrit, Natriumhydroxid, Wasser.

Reaktionsgleichung:

Durchführung: 0.105 g (0.17 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.010 g (0.08 mmol) Erythrit werden vorgelegt und 3.5 ml Wasser zugegeben. Zu der gelben Suspension wird unter Rühren 42 µl (0.08 mmol) einer 2 M Natronlauge gegeben und zehn Minuten refluxiert. Nach dem Abkühlen wird ein gelber Niederschlag erhalten. Nach erneuter Zugabe der gleichen Menge Natronlauge und eines Milliliters Wasser wird erneut zehn Minuten refluxiert. In der Kälte ergibt sich eine gelbe Suspension, die zentrifugiert wird. Von der oben stehenden Lösung wird ein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen. Im NMR-Rohr sind am nächsten Tag gelbe Kristalle von **2b**.

5.5.3 trans-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 5 H₂O (5)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Deuteriumoxid.

Reaktionsgleichung:

Durchführung: Es wird eine gesättigte Lösung hergestellt, wie es in Kapitel 5.6.5 beschrieben ist und die Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im NMR-Rohr werden binnen zwei Monaten gelbe Kristalle von **5** erhalten.

5.5.4 (phenH)(H)[Rh(phen)Cl₄]₂ · 2 H₂O (**9d**)

Ausgangsstoffe: Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat, konzentrierte Salzsäure, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird durchgeführt, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben. Aus der dritten Fraktion kann ein messbarer Kristall von **9d** erhalten werden.

5.5.5 K[(phen)Cl₄] · H₂O (**9c**)

Ausgangsstoffe: Phenanthrolinium-tetrachlorophenanthrolinrhodat(III), Kaliumchlorid, halbkonzentrierte Salzsäure.

Durchführung: Die Synthese wird durchgeführt, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben. **9c** fällt in Form großer messbarer Kristalle an.

5.5.6 Na₂[Rh(phen)(OH)₄]Cl · 7 H₂O (**10b**)

Ausgangsstoffe: Kalium-tetrachlorophenanthrolinrhodat(III), Natriumhydroxid, Wasser.

Durchführung: Die Synthese wird durchgeführt, wie in Kapitel 5.6.6 beschrieben. 1.0 ml der Lösung wird bei 4 °C über Kaliumhydroxid eingeeengt. Binnen neun Monaten werden gelbe Kristalle von **10b** erhalten.

5.5.7 {[Rh(tren)Cl₂]Cl}₂ · HCl · 3 H₂O (**11c**)

Ausgangsstoffe: Rhodium(III)-chlorid-Hydrat, Tris-(2-aminoethyl)-amin, 2 M Salzsäure, 0.12 M Lithiumhydroxidlösung, halbkonzentrierte Salzsäure.

Durchführung: Die Synthese wird durchgeführt, wie in Kapitel 5.4.4 beschrieben. Nach dem Umkristallisieren aus halbkonzentrierter Salzsäure werden große gelbe Kristalle von **11c** erhalten.

5.5.8 [Rh(phen)₂(CO₃)]PF₆ · 3 H₂O (13)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Erythrit, Natriumhydroxid, Wasser.

Durchführung: 0.100 g (0.16 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.073 g (0.60 mmol) Erythrit werden vorgelegt und 8.0 ml Wasser zugegeben. Nach zehn Minuten ergibt sich eine gelbe Lösung. Nach Zugabe von 0.032 g (0.80 mmol) Natriumhydroxid wird zehn Minuten refluxiert. Bei 4 °C diffundiert Natriumhexafluorophosphat langsam ein. Nach zwei Wochen ist ein sehr feiner gelber Niederschlag erkennbar. Nach weiteren vier Monaten finden sich große gelbe drusenförmige Kristalle von **13** im Präparateglas. Ein feiner Niederschlag ist nicht mehr erkennbar. Die Kristalle werden heraus genommen. Dabei wird im Deckel des Schnapprandpräparateglases ein feiner Riss entdeckt.

5.5.9 *cis*-[Rh(phen)₂(OH)I_{0.6}X_{0.4}]I · H₂O (14)

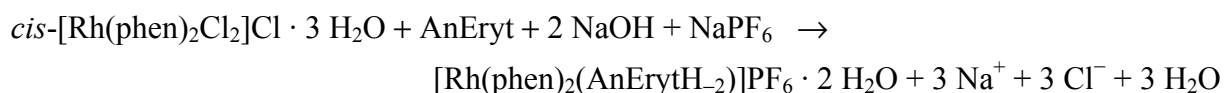
Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, α-Cyclodextrin, Natriumhydroxid, Wasser.

Durchführung: 0.125 g (0.20 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.097 g (0.10 mmol) α-Cyclodextrin werden vorgelegt, 2.7 ml (0.40 mmol) einer 0.15 M wässrigen Lösung von Natriumhydroxid zugegeben und die gelbe Suspension zehn Minuten refluxiert. Zu der Hälfte der gelben Lösung diffundiert bei 4 °C langsam Natriumiodid ein. Nach zwei Wochen ist kein Niederschlag erkennbar. Die Lösung wird bei 4 °C eingengt. Nach acht Monaten werden gelbe Kristalle von **14** in einer fast völlig farblosen Lösung erhalten.

5.5.10 [Rh(phen)₂(AnErytH₂)]PF₆ · 2 H₂O (15b)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Anhydroerythrit, Natriumhydroxid, Natriumhexafluorophosphat, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.100 g (0.16 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat wird vorgelegt und eine Lösung von 0.071 g (0.60 mmol) Anhydroerythrit und 0.032 g (0.80 mmol) Natriumhydroxid in 8.0 ml Wasser zugegeben. Die nach kurzer Zeit erhaltene fahl-gelb gefärbte Lösung wird zehn Minuten refluxiert. Von der Lösung werden Elektronen- und NMR-Spektren aufgenommen. Die Lösung wird auf 1.7 ml eingengt. Zu 0.9 ml der Lösung wird eine Lösung von 0.020 g (0.12 mmol) Natriumhexafluorophosphat in 1.0 ml Wasser gegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber fein-kristalliner Niederschlag, der sich nach Zugabe von etwas Wasser in der Wärme wieder löst. Die Lösung wird bei 4 °C verschlossen aufbewahrt. Binnen einer Woche werden gelbe nadelige Kristalle von **15b** erhalten. Einige Kristalle werden in d_7 -DMF gelöst. Mit Hilfe von zweidimensionaler NMR-Spektroskopie werden die Signale in Lösung den Atomen der Kristallstruktur zugeordnet.

Analytik:

UV/VIS-Spektroskopie (λ /nm):

226, 273, 295sh, 358

NMR-Spektroskopie:

Zum ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 7.

^{13}C -NMR (δ (d_7 -DMF) \equiv 162.7, 125.77 MHz): δ = 75.47 (C4), 75.88 (C1), 87.87 (C3), 88.41 (C2), 126.57 (C722), 126.88 (C702, C709), 126.94 (C729), 128.39 (C726), 128.47, 128.49, 128.52 (C705, C706, C725), 131.14 (d, $^3J_{\text{Rh}}$ = 0.8 Hz, C727), 131.32 (d, $^3J_{\text{Rh}}$ = 0.8 Hz, C707), 131.69 (d, $^3J_{\text{Rh}}$ = 0.9 Hz, C724), 131.81 (d, $^3J_{\text{Rh}}$ = 0.9 Hz, C704), 139.17 (C728), 139.25 (C708), 140.07 (C723), 140.13 (C703), 147.14 (C731), 147.43 (C711), 148.02 (C732), 148.07 (C712), 151.78 (C721), 152.50 (C701), 152.63 (C710), 152.81 (C730).

^1H -NMR (δ (d_7 -DMF) \equiv 8.01, 500.16 MHz): δ = 2.77 (dd, 2J = 8.2 Hz, 3J = 6.2 Hz, H11), 3.42 (dd, 2J = 8.2 Hz, 3J = 7.0 Hz, H12), 3.49 (dd, 2J = 9.2 Hz, 3J = 3.3 Hz, H42), 3.74 (d, 2J = 9.2 Hz, H41), 4.19 (dd, 3J = 6.3 Hz, 3J = 3.3 Hz, H3), 4.26 (m, H2), 7.77 (dd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 5.2 Hz, H709), 7.80 (dd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 5.2 Hz, H729), 8.19 (dd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.2 Hz, H710), 8.37 (dd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.3 Hz, H730), 8.40 (d, 3J = 9.0 Hz, H726), 8.41 (d, 3J = 9.2 Hz, H706), 8.52 (d, 3J = 9.0 Hz, H725), 8.53 (d, 3J = 9.2 Hz, H705), 8.56 (dd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 5.2 Hz, H722), 8.59 (dd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 5.2 Hz, H702), 8.86 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.2 Hz, H708), 8.86 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.3 Hz, H728), 9.24 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.6 Hz, H723), 9.26 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, H703), 10.19 (ddd, 3J = 5.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, $^3J_{\text{Rh}}$ \approx 1.3 Hz, H701), 10.19 (ddd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, $^3J_{\text{Rh}}$ \approx 1.3 Hz, H721).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.5.11 [Rh(phen)₂(AnErytH₋₂)]AsF₆ · 2 H₂O (15c)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Anhydroerythrit, Natriumhydroxid, Natriumhexafluoroarsenat, Wasser.

Durchführung: 0.124 g (0.20 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 4.0 ml (0.46 mmol) einer 0.12 M Lösung von Natriumhydroxid in Wasser werden vereinigt und die gelbe Suspension zehn Minuten refluxiert. Zu der gelben Lösung wird 0.057 g (0.48 mmol) Anhydroerythrit zugegeben und erneut zehn Minuten refluxiert. Es treten kleine Mengen eines feinen dunklen Niederschlages in der gelben Lösung auf. Nach Zugabe von 2.0 ml Wasser wird eine Stunde an der Luft gerührt. Die Lösung ist wieder klar. Zu 1.0 ml der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine 0.1 M Lösung von Natriumhexafluoroarsenat in Wasser ein. Binnen zweier Wochen werden Kristalle von **15c** erhalten.

5.5.12 [Rh(phen)₂(AnErytH₋₂)]Cl · 6.22 H₂O (**15d**)

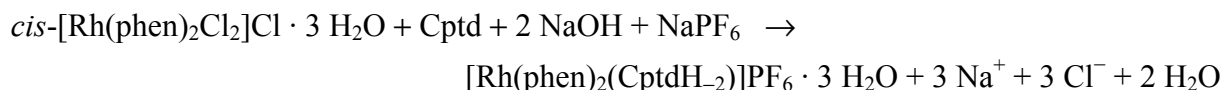
Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Anhydroerythrit, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Wasser.

Durchführung: Die Durchführung erfolgt, wie in Kapitel 5.5.10 für **15b** beschrieben. Von den 1.7 ml der gelben Lösung werden 0.8 ml über Kaliumhydroxid bei 4 °C langsam eingengt. Nach vier Monaten werden gelbe Kristalle von **15d** erhalten.

5.5.13 [Rh(phen)₂(CptdH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (**16b**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Natriumhydroxid, Natriumhexafluorophosphat, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.050 g (0.08 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat wird vorgelegt und eine Lösung von 0.049 g (0.48 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol und 0.016 g (0.40 mmol) Natriumhydroxid in 4.0 ml Wasser zugegeben. Die klare fahlgelb gefärbte Lösung wird zehn Minuten refluxiert. Dabei wird die Farbe immer dunkler von gelb über orange zu tiefrot. Bei Raumtemperatur wird eine grüne Lösung mit geringen Mengen eines dunklen Niederschlages erhalten. Die Lösung wird filtriert. Die klare grüne

Lösung wird nach einigen Minuten an der Luft wieder gelb. Die Lösung wird auf die Hälfte eingengt. Von der Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Zu 0.7 ml der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine Lösung von 0.024 g Natriumhexafluorophosphat in Wasser ein. Binnen zweier Wochen werden gelbe Kristalle von **16b** erhalten. Einige Kristalle werden in d_7 -DMF gelöst. Mit Hilfe von zweidimensionaler NMR-Spektroskopie werden die Signale in Lösung den Atomen der Kristallstruktur zugeordnet.

Analytik:

NMR-Spektroskopie:

Zum ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 8.

^{13}C -NMR ($\delta(d_7\text{-DMF}) \equiv 162.7, 125.77$ MHz): $\delta = 22.85$ (C5), 33.78 (C4), 35.93 (C1), 87.95 (C3), 89.58 (C2), 126.53 (C722), 126.65 (C702), 126.83 (C709), 126.90 (C729), 127.28 (C9(**3**)), 128.10 (C2(**3**)), 128.39, 128.46 (C705, C706, C725, C726), 128.83 (C5(**3**)), 129.00 (C6(**3**)), 131.10 (C727), 131.29 (C707), 131.68, 131.71 (C704, C724), 131.85 (C7(**3**)), 132.22 (C4(**3**)), 138.96 (C728), 139.06 (C708), 139.91 (C723), 139.95 (C703), 140.40 (C8(**3**)), 141.42 (C3(**3**)), 147.00 (C11(**3**)), 147.24 (C731), 147.42 (C12(**3**)), 147.46 (C711), 148.15 (C712), 148.22 (C732), 151.56 (C721), 151.78 (C1(**3**)), 152.44 (C710), 152.63 (C730), 152.78 (C701), 154.36 (C10(**3**)).

^1H -NMR ($\delta(d_7\text{-DMF}) \equiv 8.01, 500.16$ MHz): $\delta = 0.79\text{--}0.89$ (m, H11), 1.19–1.29 (m, H52), 1.38–1.46 (m, H12), 1.51–1.57 (m, H41, H42), 1.92–2.03 (m, H51), 3.84–3.91 (m, H2), 4.02–4.06 (m, H3), 7.76–7.82 (H709; H9(**3**); H729), 8.19 (d, $^3J = 5.2$ Hz, H710), 8.33 (d, $^3J = 5.0$ Hz, H730), 8.37 (d, $^3J = 5.2$ Hz, H10(**3**)), 8.38–8.40 (d, $^3J \approx 9$ Hz, H706), 8.40 (d, $^3J = 9.0$ Hz, H726), 8.47–8.54 (m, H6(**3**); H725; H705), 8.56 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H702), 8.57–8.62 (m, H722, H2(**3**), H5(**3**)), 8.83–8.87 (m, H728; H708), 8.96 (d, $^3J = 8.3$ Hz, H8(**3**)), 9.23 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, H723), 9.24 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, H703), 9.36 (d, $^3J = 8.4$ Hz, H3(**3**)), 9.58 (d, $^3J = 5.2$ Hz, H1(**3**)), 10.12 (d, $^3J = 5.0$ Hz, H721), 10.19 (d, $^3J = 5.2$ Hz, H701).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Die Trennung von Atomnummern mit Semikola beinhaltet eine Reihenfolge. Die Trennung mit Kommata ist nur eine Aufzählung.

5.5.14 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CptdH}_2)]\text{I} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**16c**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, Natriumhydroxid, Natriumiodid, Kaliumhydroxid, Wasser.

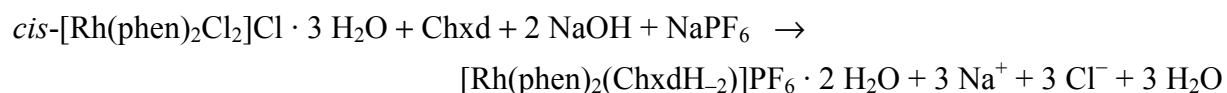
Durchführung: 0.062 g (0.10 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.012 g (0.30 mmol) Natriumhydroxid werden vorgelegt und eine Lösung

von 0.034 g (0.33 mmol) *cis*-1,2-Cyclopentandiol in 2.0 ml Wasser zugegeben. Die klare, fahl-gelb gefärbte Lösung wird sieben Minuten refluxiert. Dabei wird die Farbe immer dunkler von gelb über orange zu tiefrot. Bei Raumtemperatur wird die Suspension an Luft (dunkle Partikel enthalten) gebracht und nach einigen Minuten eine gelbe Suspension erhalten, die filtriert wird. Zu der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine Lösung von 0.04 g Natriumiodid in Wasser ein. Nach einem Monat ist keine Kristallisation erkennbar. Die Lösungen werden vereinigt und über Kaliumhydroxid eingengt. Nach sechs Monaten werden gelbe Kristalle von **16c** erhalten.

5.5.15 [Rh(phen)₂(ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (**17c**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol, Natriumhydroxid, Natriumhexafluorophosphat, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.050 g (0.08 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, 0.056 g (0.48 mmol) *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol und 0.016 g (0.40 mmol) Natriumhydroxid werden vorgelegt und 4.0 ml Wasser zugegeben. Die klare, hellgelb gefärbte Lösung wird zehn Minuten refluxiert. Dabei wird die Farbe immer dunkler von gelb über orange zu tiefrot. Bei Raumtemperatur wird eine rote Lösung mit geringen Mengen eines dunklen Niederschlages erhalten. Nach einiger Zeit an Luft liegt wieder eine klare gelbe Lösung vor, die auf die Hälfte eingengt wird. Von der Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Zu 0.7 ml der Lösung diffundiert langsam eine Lösung von 0.032 g Natriumhexafluorophosphat in Wasser bei 4 °C ein. Binnen eines Monats werden gelbe Kristalle von **17c** erhalten. Einige Kristalle werden in d₇-DMF gelöst und zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen.

Analytik:

NMR-Spektroskopie:

Zum ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 9.

¹³C-NMR (δ(d₇-DMF) ≡ 162.7, 125.77 MHz): δ = 25.3 (C4,5), 35.9 (C3,6), 87.4 (C1,2), 126.4 (C702), 126.8 (C709), 127.3 (C9(**3**)), 128.1 (C2(**3**)), 128.4 (C705,C706), 128.8 (C5(**3**)), 129.0 (C6(**3**)), 131.2, 131.8, 132.2 (C704,C707,C4(**3**),C7(**3**)), 139.0 (C708), 139.9 (C703),

140.4 (C8(3)), 141.4 (C3(3)), 146.9 (C711), 147.0 (C11(3)), 147.2 (C712), 147.4 (C12(3)), 151.8 (C1(3)), 152.1 (C701), 152.8 (C710), 154.3 (C10(3)).

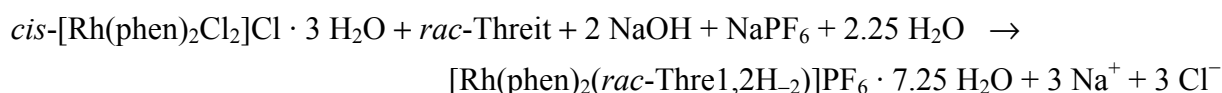
¹H-NMR (δ (d₇-DMF) \equiv 8.01, 500.16 MHz): δ = 0.90–1.06 (m, H31',62';H41'/42',51'/52';H42,51), 1.24–1.46 (m, H31,62,41'/42',51'/52';H41,52), 1.74 (d, J = 12.4 Hz, H32,61), 1.80 (d, J = 11.8 Hz, H32',61'), 3.01 (m, H1,2), 3.30 (m, H1',2'), 7.75–7.81 (H709;H709';H9(3)), 8.25–8.30 (m, H710;H710'), 8.33–8.38 (m, H10(3)), 8.44–8.61 (m, H6(3),H706,H706';H702;H702';H2(3),H5(3),H705,H705'), 8.79–8.82 (m, H708'), 8.83 (d, 3J = 8.3 Hz, H708), 8.94 (d, 3J = 8.3 Hz, H8(3)), 9.16–9.22 (m, H703;H703'), 9.34 (d, 3J = 8.4 Hz, H3(3)), 9.58 (d, 3J = 5.2 Hz, H1(3)), 9.71 (d, 3J = 5.0 Hz, H701'), 10.18 (d, 3J = 5.2 Hz, H701).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Die mit dem Apostroph gekennzeichneten Signale gehören zu dem Signalsatz mit geringerer Intensität **17b**, die anderen zu **17a**. Die Trennung von Atomnummern mit Semikola beinhaltet eine Reihenfolge. Die Trennung mit Kommata ist nur eine Aufzählung.

5.5.16 [Rh(phen)₂(*rac*-Thre1,2H₋₂)]PF₆ · 7.25 H₂O (**24c**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, *rac*-Threit, Natriumhydroxid, Natriumhexafluorophosphat, Kaliumhydroxid, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.062 g (0.10 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.037 g (0.30 mmol) *rac*-Threit werden vorgelegt und 2.0 ml einer 0.15 M Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Die klare, gelb gefärbte Lösung wird zehn Minuten refluxiert. Von der Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Zur Hälfte der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine Lösung von 0.02 g Natriumhexafluorophosphat in Wasser ein. Nach einem Monat ist kein Niederschlag beobachtbar. Die Lösungen werden vereinigt und über Kaliumhydroxid eingeeengt. Binnen zweier Monate werden gelbe Kristalle von **24c** erhalten.

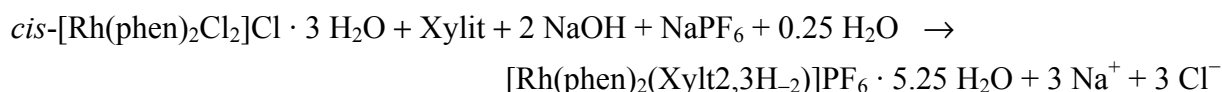
Analytik:

NMR-Spektroskopie: vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 12.

5.5.17 [Rh(phen)₂(Xylt2,3H₋₂)]PF₆ · 5.25 H₂O (26)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Xylit, Natriumhydroxid, Natriumhexafluorophosphat, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.100 g (0.16 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, 0.091 g (0.60 mmol) Xylit und 0.032 g (0.80 mmol) Natriumhydroxid werden vorgelegt und 8.0 ml Wasser zugegeben. Die klare, hellgelb gefärbte Lösung wird zehn Minuten refluxiert und anschließend am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt. Von der Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Zu 0.8 ml der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine Lösung von 0.03 g Natriumhexafluorophosphat in Wasser ein. Binnen zweier Wochen werden gelbe Kristalle von **26** erhalten.

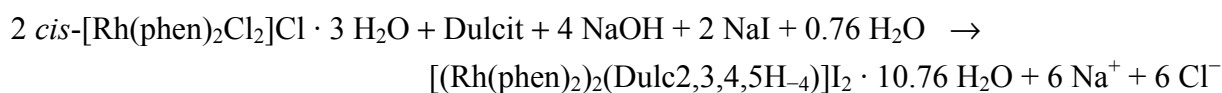
Analytik:

NMR-Spektroskopie: vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 16.

5.5.18 [(Rh(phen)₂)₂(Dulc2,3,4,5H₋₄)]I₂ · 10.76 H₂O (28)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Dulcit, Natriumhydroxid, Natriumiodid, Wasser, Blaugel.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.062 g (0.10 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, 0.073 g (0.40 mmol) Dulcit und 0.011 g (0.27 mmol) Natriumhydroxid werden vorgelegt und 2.0 ml Wasser zugegeben. Die gelb gefärbte Suspension wird zehn Minuten refluxiert. Es resultiert eine gelbe Lösung von der NMR-Spektren aufgenommen werden. Zur Hälfte der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine Lösung von 0.02 g Natriumiodid in Wasser ein. Nach zwei Monaten sind geringe Mengen eines gelben Niederschlages erkennbar. Über Blaugel wird die Lösung bis zur Trockne eingengt. Die gelbe Kruste wird in wenig

Wasser aufgenommen, in der Wärme gelöst und bei 4 °C stehen gelassen. Es werden kleine gelbe Kristalle von **28** erhalten.

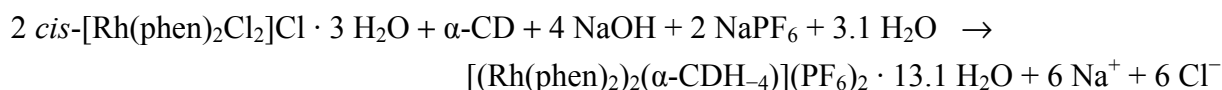
Analytik:

NMR-Spektroskopie: vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 22.

5.5.19 [(Rh(phen)₂)₂(α-CDH₄)](PF₆)₂ · 13.1 H₂O (**30**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, α-Cyclodextrin, Natriumhydroxid, Natriumhexafluorophosphat, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.150 g (0.24 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, 0.078 g (0.08 mmol) α-Cyclodextrin und 0.019 g (0.48 mmol) Natriumhydroxid werden vorgelegt und 4.0 ml Wasser zugegeben. Die gelb gefärbte Lösung wird zehn Minuten refluxiert und auf 1.5 ml eingengt. Von der gelben Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Zur Hälfte der Lösung diffundiert langsam bei 4 °C eine Lösung von 0.04 g Natriumhexafluorophosphat in Wasser ein. Nach sieben Tagen werden kleine gelbe Kristalle von **30** erhalten.

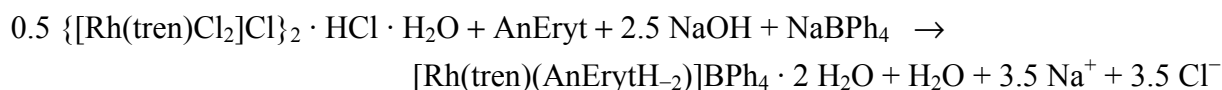
Analytik:

NMR-Spektroskopie: vgl. Kapitel 5.6.8, Nr. 33.

5.5.20 [Rh(tren)(AnErytH₂)]BPh₄ · 2 H₂O (**37b**)

Ausgangsstoffe: Bis-(dichloro-(tris-(2-aminoethyl)-amin)rhodium(III)-chlorid)-Hydrochlorid-Trihydrat, Anhydroerythrit, Natriumhydroxid, Natriumtetraphenylborat, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.036 g (0.05 mmol) Bis-(dichloro-(tris-(2-aminoethyl)-amin)rhodium(III)-chlorid)-Hydrochlorid-Trihydrat, 0.033 g (0.32 mmol) Anhydroerythrit und 0.009 g (0.23 mmol) Natriumhydroxid werden vorgelegt und 2.0 ml Wasser zugegeben. Die gelb gefärbte Lösung wird fünfzehn Minuten refluxiert. Zu der Lösung werden weitere 0.02 g (0.19 mmol) Anhydroerythrit in 1.0 ml Wasser gegeben und die vereinigte Lösung fünfzehn Minuten refluxiert. Es werden 1.5 ml Wasser zu der Lösung gegeben und erneut eine Stunde refluxiert. Zu einem Teil der Lösung wird eine 0.1 M Lösung von Natriumtetraphenylborat in Wasser getropft. Es fällt ein voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag, der sich auch in einem größeren Volumen Wasser in der Hitze nicht löst. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in Aceton gelöst. Das Gefäß wird offen stehen gelassen. Nach fünf Tagen werden gelbe Kristalle von **37b** erhalten.

Analytik:

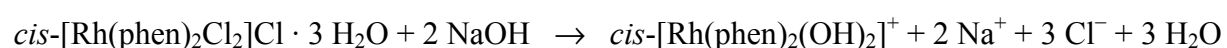
NMR-Spektroskopie: vgl. Kapitel 5.6.9, Nr. 56.

5.6 Daten zu in Lösung charakterisierten Verbindungen

5.6.1 Vollständige alkalische Hydrolyse von *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (**1a**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.062 g (0.10 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.014 g (0.35 mmol) Natriumhydroxid werden unter Schutzgas vorgelegt. Es wird 2.0 ml Deuteriumoxid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwanzig Minuten klart die gelbe Suspension zu einer gelben Lösung auf. In den NMR-Spektren ist ein Gemisch zweier Spezies erkennbar. Die Lösung wird zehn Minuten refluxiert.

Analytik:

UV/VIS-Spektroskopie (λ /nm):

gefunden: 356, 337, 299, 273, 226

Literatur^[14]: 355, 335sh, 300sh, 272

NMR-Spektroskopie:

^{13}C -NMR (D_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.3$, 67.93 MHz): $\delta = 125.3$ (C9), 126.1 (C2), 127.4 (C5), 127.5 (C6), 130.5 (C7), 130.9 (C4), 138.9 (C8), 140.0 (C3), 146.0 (C11), 146.5 (C12), 150.0 (C1), 151.0 (C10).

^1H -NMR (D_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 2.04$, 270.17 MHz): $\delta = 6.53$ (dd, $^3J_{\text{H}8,\text{H}9} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H}9,\text{H}10} = 5.3$ Hz, H9), 6.81 (d, $^3J_{\text{H}9,\text{H}10} = 5.3$ Hz, H10), 7.18 (d, $^3J_{\text{H}5,\text{H}6} = 8.9$ Hz, H6), 7.31 (d, $^3J_{\text{H}5,\text{H}6} = 8.9$ Hz, H5), 7.36 (dd, $^3J_{\text{H}2,\text{H}3} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H}1,\text{H}2} = 5.3$ Hz, H2), 7.61 (d, $^3J_{\text{H}8,\text{H}9} = 8.3$ Hz, H8), 8.04 (d, $^3J_{\text{H}2,\text{H}3} = 8.3$ Hz, H3), 8.57 (d, $^3J_{\text{H}1,\text{H}2} = 5.3$ Hz, H1).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.6.2 Partielle alkalische Hydrolyse von *cis*-[Rh(phen) $_2$ Cl $_2$] $^+$ (1a)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.062 g (0.10 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat und 0.007 g Natriumhydroxid werden unter Schutzgas vorgelegt. Es wird 2.0 ml Deuteriumoxid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwanzig Minuten klart die gelbe Suspension zu einer gelben Lösung auf.

Analytik:

UV/VIS-Spektroskopie (λ/nm):

gefunden: 354, 336, 298sh, 273, 225

Literatur^[14]: 354, 335, 298sh, 273

NMR-Spektroskopie:

^{13}C -NMR (D_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.3$, 67.93 MHz): $\delta = 125.55$ (C9-2), 125.60 (C9-1), 126.37 (C2-1), 126.43 (C2-2), 127.35 (C5-1), 127.44 (C6-2), 127.54 (C6-1), 127.69 (C5-2), 130.59 (C7-1), 130.84 (C7-2), 130.98 (C4-1), 131.13 (C4-2), 138.96 (C8-1), 139.58 (C8-2), 140.09 (C3-1, C3-2), 145.66 (C11-1), 146.03 (C11-2), 146.11 (C12-1), 146.49 (C12-2), 150.12 (C1-1), 150.40 (C10-2), 150.99 (C10-1), 151.99 (C1-2).

^1H -NMR (D_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 2.04$, 270.17 MHz): $\delta = 6.53$ (dd, $^3J_{\text{H}8,\text{H}9} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H}9,\text{H}10} = 5.3$ Hz, H9-1), 6.54 (dd, $^3J_{\text{H}8,\text{H}9} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H}9,\text{H}10} = 5.5$ Hz, H9-2), 6.71 (d, $^3J_{\text{H}9,\text{H}10} = 5.5$ Hz, H10-2), 6.86 (d, $^3J_{\text{H}9,\text{H}10} = 5.3$ Hz, H10-1), 7.11 (d, $^3J_{\text{H}5,\text{H}6} = 8.9$ Hz, H6-1), 7.20 (d, $^3J_{\text{H}5,\text{H}6} =$

8.9 Hz, H6-2), 7.24 (d, $^3J_{H5,H6} = 8.9$ Hz, H5-1), 7.34 (d, $^3J_{H5,H6} = 8.9$ Hz, H5-2), 7.35 (m, H2-2), 7.35 (m, H2-1), 7.56 (dd, $^3J_{H8,H9} = 8.3$ Hz, $^4J_{H8,H10} = 1.1$ Hz, H8-1), 7.66 (dd, $^3J_{H8,H9} = 8.4$ Hz, $^4J_{H8,H10} = 1.2$ Hz, H8-2), 8.01 (dd, $^3J_{H2,H3} = 8.4$ Hz, $^4J_{H1,H3} = 1.3$ Hz, H3-1), 8.06 (dd, $^3J_{H2,H3} = 8.4$ Hz, $^4J_{H1,H3} = 1.3$ Hz, H3-2), 8.57 (d, $^3J_{H1,H2} = 5.2$ Hz, H1-1), 8.96 (d, $^3J_{H1,H2} = 5.3$ Hz, H1-2).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

In den Spektren sind auch kleine Signale der vollständig hydrolysierten Spezies **3** erkennbar, vgl. Kapitel 5.6.1.

5.6.3 Vollständige alkalische Hydrolyse von *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (**6a**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)rhodium(III)-chlorid-Dihydrat, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.12 g (0.22 mmol) *cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)rhodium(III)-chlorid-Dihydrat und 0.018 g (0.45 mmol) Natriumhydroxid werden unter Schutzgas vorgelegt. Es wird 4.0 ml Deuteriumoxid zugegeben. Die gelbe Suspension wird die dreißig Minuten refluxiert. Es resultiert eine gelbe Lösung.

Analytik:

NMR-Spektroskopie:

¹³C-NMR (D₂O, δ(d₆-Aceton) ≡ 29.3, 100.53 MHz): δ = 124.0 (C7), 124.4 (C4), 127.3 (C9), 127.9 (C2), 140.1 (C8), 141.1 (C3), 149.0 (C1), 150.4 (C10), 155.3 (C6), 155.8 (C5).

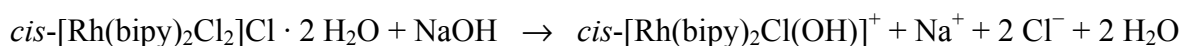
¹H-NMR (D₂O, δ(d₆-Aceton) ≡ 2.04, 500.16 MHz): δ = 6.40 (ddd, $^3J_{H8,H9} = 7.3$ Hz, $^3J_{H9,H10} = 5.7$ Hz, $^4J_{H7,H9} = 1.3$ Hz, H9), 6.67 (dm, $^3J_{H9,H10} = 5.7$ Hz, H10), 7.05 (ddd, $^3J_{H2,H3} = 7.7$ Hz, $^3J_{H1,H2} = 5.7$ Hz, $^4J_{H2,H4} = 1.3$ Hz, H2), 7.15 (ddd, $^3J_{H7,H8} = 8$ Hz, $^3J_{H8,H9} = 7.3$ Hz, $^4J_{H8,H10} = 1.4$ Hz, H8), 7.50 (ddd, $^3J_{H3,H4} = 7.9$ Hz, $^3J_{H2,H3} = 7.7$ Hz, $^4J_{H1,H3} = 1.5$ Hz, H3), 7.52 (d, $^3J_{H7,H8} = 8$ Hz, H7), 7.66 (d, $^3J_{H3,H4} = 7.9$ Hz, H4), 8.23 (dm, $^3J_{H1,H2} = 5.7$ Hz, H1).

Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.6.4 Partielle alkalische Hydrolyse von *cis*-[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (6a)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)rhodium(III)-chlorid-Dihydrat, Natriumhydroxid, Deuteriumoxid.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.12 g (0.22 mmol) *cis*-Dichloro-bis(2,2'-bipyridin)rhodium(III)-chlorid-Dihydrat und 0.009 g (0.22 mmol) Natriumhydroxid werden unter Schutzgas vorgelegt. Es wird 4.0 ml Deuteriumoxid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Auch über Nacht wird keine Lösung erhalten. Die gelbe Suspension wird im Ölbad zwei Minuten erhitzt (Ölbadtemperatur: 100 °C). Von der gelben Lösung wird ein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wird die Lösung fünf Minuten refluxiert und erneut ein Spektrum aufgenommen. Es ist keine Veränderung sichtbar.

Analytik:

NMR-Spektroskopie:

¹³C-NMR (D₂O, δ(d₆-Aceton) ≡ 29.3, 100.53 MHz): δ = 124.24, 124.40 (C7-1, C7-2), 124.53, 124.56 (C4-1, C4-2), 127.62 (C9-1), 127.69 (C9-2), 128.18 (C2-2), 128.27 (C2-2), 140.27 (C8-1), 140.77 (C8-2), 141.18 (C3-1), 141.30 (C3-2), 149.12 (C1-2), 149.76 (C10-2), 150.37 (C10-1), 151.17 (C1-1), 155.06 (C6-1), 155.52 (C5-2), 155.63 (C6-2), 155.66 (C5-1).

¹H-NMR (D₂O, δ(d₆-Aceton) ≡ 2.04, 500.16 MHz): δ = 6.41 (ddd, ⁴J_{H7,H9} = 1.4 Hz, H9-1), 6.43 (ddd, H9-2), 6.61 (d, ³J_{H9,H10} = 5.8 Hz, H10-2), 6.73 (d, ³J_{H9,H10} = 5.7 Hz, H10-1), 7.03 (ddd, ³J_{H2,H3} = 7.6 Hz, ³J_{H1,H2} = 5.7 Hz, ⁴J_{H2,H4} = 1.3 Hz, H2-2), 7.07 (ddd, ³J_{H2,H3} = 7 Hz, ³J_{H1,H2} = 5.7 Hz, ⁴J_{H2,H4} = 1.3 Hz, H2-1), 7.14 (ddd, ³J_{H7,H8} = 8 Hz, ³J_{H8,H9} = 8 Hz, ⁴J_{H8,H10} = 1.4 Hz, H8-1), 7.19 (ddd, H8-2), 7.47–7.51 (m, H3-1, H3-2), 7.51–7.55 (m, H7-1), 7.51–7.55 (m, H7-2), 7.64–7.68 (m, H4-1, H4-2), 8.25 (d, ³J_{H1,H2} = 5.7 Hz, H1-1), 8.69 (d, ³J_{H1,H2} = 5.7 Hz, H1-2).

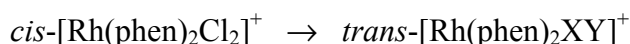
Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

In den Spektren sind auch kleine Signale der vollständig hydrolysierten Spezies erkennbar, vgl. Kapitel 5.6.3.

5.6.5 *trans*-[Rh(phen)₂XY]⁺ (**4**)

Ausgangsstoffe: *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat, Deuteriumoxid.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.016 g (0.03 mmol) *cis*-Dichloro-bis(1,10-phenanthrolin)rhodium(III)-chlorid-Trihydrat wird in 1.5 ml Deuteriumoxid suspendiert und mehrmals gut geschüttelt. Nach einer Stunde wird eine gesättigte gelbe Lösung über einem gelben Niederschlag erhalten. Die überstehende Lösung wird abgenommen und filtriert. Von der Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Nach einem Tag sind in einem ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **1a** und **2a** vier neue Signale von **4** erkennbar.

Analytik:

NMR-Spektroskopie:

¹³C-NMR (D₂O, 125.77 MHz): δ = 141.6 (C3), 147.9 (C6), 152.7 (C1(**1a**)), 153.1 (C1).

¹H-NMR (D₂O, 500.16 MHz): δ = 8.40 (H2, verdeckt), 8.45 (H5, verdeckt), 9.08 (d, ³J_{H2,H3} = 8.3 Hz, H3), 9.88 (d, ³J_{H1,H2} = 5.6 Hz, H1), 10.00 (d, ³J_{H1,H2} = 5.4 Hz, H1(**1a**)).

Angegeben sind die Signale von **4** und als Referenz die Signale der Atome H1 bzw. C1 von **1a**. Die übrigen Signale von **1a** und **2a** sind in den entsprechenden Kapiteln aufgeführt. Einige Signale von **4** sind im ¹H-NMR-Spektrum überlagert durch Signale von **1a** oder **2a**. Über cross peaks in 2D-NMR-Spektren oder über die Integrale im ¹H-NMR-Spektrum lassen sie sich trotzdem identifizieren. Im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich nicht alle Signale erkennen. Die Zuordnung der Atome erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie.

5.6.6 Alkalische Hydrolyse von [Rh(phen)Cl₄]⁻ (**9a**)

Ausgangsstoffe: Kalium-tetrachlorophenanthrolinrhodat(III), Natriumhydroxid, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: Es wird 0.048 g (0.10 mmol) Kalium-tetrachlorophenanthrolinrhodat(III) in 2.0 ml einer 1.0 M Lösung von Natriumhydroxid in Wasser suspendiert und zehn Minuten refluxiert. Es wird eine orange gefärbte Lösung erhalten.

Analytik:

NMR-Spektroskopie:

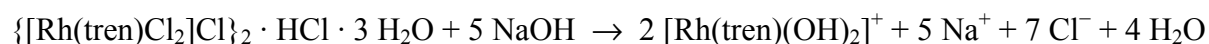
^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 124.4$ (C2), 126.5 (C5), 129.4 (C4), 137.1 (C3), 147.5 (C6), 150.9 (C1).

Die Zuordnung der Atome erfolgte durch Vergleich mit **9a**.

5.6.7 Alkalische Hydrolyse von $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$ (**11a**)

Ausgangsstoffe: Bis-(dichloro-(tris-(2-aminoethyl)-amin)rhodium(III)-chlorid)-Hydrochlorid-Trihydrat, Natriumhydroxid, Wasser.

Reaktionsgleichung:



Durchführung: 0.036 g (0.05 mmol) Bis-(dichloro-(tris-(2-aminoethyl)-amin)rhodium(III)-chlorid)-Hydrochlorid-Trihydrat wird vorgelegt und 2.0 ml (0.30 mmol) einer 0.15 M Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Die hellgelb gefärbte Lösung wird fünfzehn Minuten refluxiert. Es ist keine Veränderung erkennbar.

Analytik:

UV/VIS-Spektroskopie (λ/nm):

gefunden: 332, 279

Literatur^[30]: abgebildete Spektren; keine Zahlenangaben;
entspricht obigen Werten

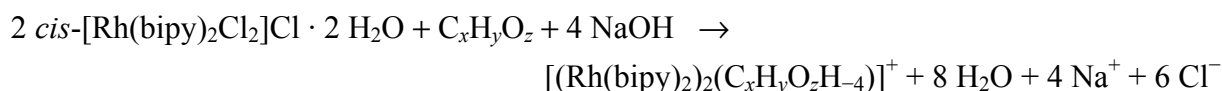
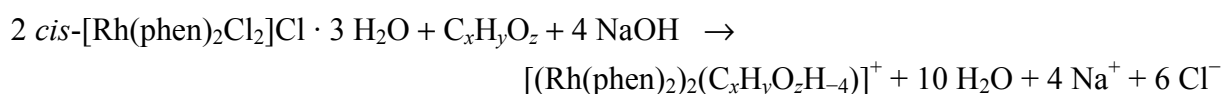
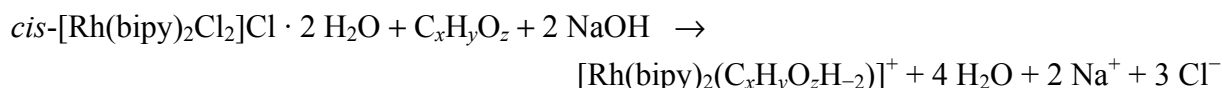
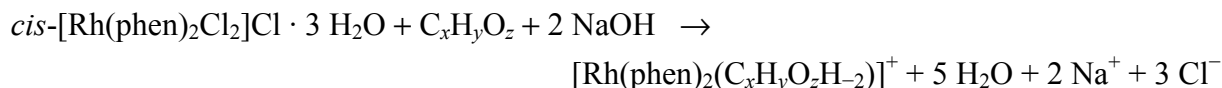
NMR-Spektroskopie:

^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 45.1$ (C1), 45.5 (C3,5), 58.6 (C2), 61.2 (C4,6).

Die Zuordnung der Atome erfolgte in Anlehnung an **11a**.

5.6.8 Reaktionen von cis -[Rh(phen)₂Cl₂]⁺ (1a) und cis -[Rh(bipy)₂Cl₂]⁺ (6a) mit Polyolen

Reaktionsgleichungen:



Durchführung:

Variante A: Die Rhodiumverbindung, das Polyol und Natriumhydroxid werden vorgelegt und Wasser zugegeben. Die gelbe Suspension wird zehn Minuten refluxiert. Die gelbe Lösung kann auch kleine schwarze Partikel enthalten. Falls das der Fall ist, wird an Luft gerührt und es resultiert nach einiger Zeit eine gelbe Lösung.

Variante B: Die Rhodiumverbindung und Natriumhydroxid werden vorgelegt und eine Lösung des flüssigen Polyols in Wasser (an Luft eingewogen und gelöst) zugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wird mit Stickstoff entgast und anschließend zehn Minuten refluxiert. Die gelbe Lösung kann auch kleine schwarze Partikel enthalten. Falls das der Fall ist, wird an Luft gerührt und es resultiert nach einiger Zeit eine gelbe Lösung.

Variante C: Die Rhodiumverbindung und das Polyol werden vorgelegt und eine Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Weiter wie Variante A.

Variante D: Die Rhodiumverbindung wird vorgelegt. Das flüssige Polyol wird an Luft eingewogen, in einer Lösung von Natriumhydroxid in Wasser gelöst und die resultierende Lösung zu der Rhodiumverbindung gegeben. Die resultierende gelbe Suspension wird mit Stickstoff entgast. Weiter wie Variante B.

Variante E: Die Rhodiumverbindung wird vorgelegt und eine Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Die gelbe Suspension wird zehn Minuten refluxiert. Es resultiert eine gelbe Lösung. Das Polyol wird zugegeben und erneut zehn Minuten refluxiert. Weiter wie Variante A.

Variante F: Die Rhodiumverbindung wird vorgelegt und eine Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Die gelbe Suspension wird zehn Minuten refluxiert. Es resultiert eine gelbe Lösung. Das flüssige Polyol wird an Luft eingewogen und in ca. 0.5 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird zu der gelben Lösung gegeben. Die vereinigte Lösung wird mit Stickstoff entgast und erneut zehn Minuten refluxiert. Weiter wie Variante B.

Variante G: Die Rhodiumverbindung wird vorgelegt und eine Lösung von Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Die gelbe Suspension wird zehn Minuten refluxiert. Es resultiert eine gelbe Lösung. Es werden äquivalente Mengen einer Lösung von Natriumhydroxid in Wasser und Hydrazinium-Monohydrochlorid zugegeben und die Lösung unter Schutzgas gerührt. Nach Minuten bis Stunden verfärbt sich die Lösung immer mehr zu Violetttönen und enthält kleine schwarze Partikel. Das Polyol wird zugegeben und die Suspension an Luft gerührt. Nach einigen Minuten bis Stunden beginnt die Aufhellung. Am Ende wird wieder eine klare gelbe Lösung erhalten.

Durchgeführte Versuche:

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionsansätze. Wurden Ansätze mit gleichen Edukten aber unterschiedlicher Stöchiometrie durchgeführt, so sind sie nur einmal für eine Stöchiometrie exemplarisch aufgeführt, wenn sich die Versuchsergebnisse (NMR-Spektrum) nicht unterscheiden.

Tabelle 5.1: Überblick über die verschiedenen Reaktionsansätze. Verwendete Abkürzungen und Konventionen: Rh steht für den verwendeten Rhodium-Eduktkomplex, $C_xH_yO_z$ für das Polyol. Die Stöchiometrie ist in der Reihenfolge Rh : $C_xH_yO_z$: NaOH (: Hydrazin) angegeben, die Massen ebenfalls. Wenn Natriumhydroxid als Maßlösung zugegeben wurde, entfällt die Massenangabe. Stattdessen ist die Konzentration der Maßlösung angegeben. Die Volumenangabe bezieht sich in diesem Fall auf die Maßlösung, sonst auf Wasser. Die laufende Nummer (Nr.) ordnet die Ansätze den weiter unten angegebenen NMR-Spektren zu.

Rh	$C_xH_yO_z$	Stöchiometrie	$m/mg, c/mol \cdot l^{-1}$	V/ml	Variante	Nr.
1b	1,2-Ethandiol	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 37; 0.12	2.0	F	1
1b	Glycerin	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 54; 0.12	2.0	F	2
1b	1,3-Propandiol	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 45; 0.12	2.0	F	3
1b	<i>rac</i> -1,2,4-Butantriol	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 62; 0.12	2.0	F	4
1b	Pentaerythrit	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 79; 0.12	2.0	E	5
1b	Pentaerythrit	1.0 : 3.0 : 2.3	62, 41; 0.12	2.0	E	6
1b	Anhydroerythrit	1.0 : 3.8 : 5.0	100, 71, 32	8.0	B	7
1b	<i>cis</i> -1,2-Cptd	1.0 : 6.0 : 5.0	50, 49, 16	4.0	B	8
1b	<i>rac-trans</i> -1,2-Chxd	1.0 : 6.0 : 5.0	50, 56, 16	4.0	A	9
1b	Erythrit	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 71; 0.12	2.0	E	10
1b	<i>rac</i> -Threit	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 71; 0.12	2.0	E	11
1b	<i>rac</i> -Threit	1.0 : 3.0 : 3.0	62, 37; 0.15	2.0	C	12
1b	Ribit	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 88; 0.12	2.0	E	13
1b	<i>rac</i> -Arabit	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 88; 0.12	2.0	E	14
1b	D-Arabit	1.0 : 3.0 : 3.0	62, 46, 12	2.0	A	15
1b	<i>rac</i> -Arabit	1.0 : 3.0 : 3.0	62, 46, 12	2.0	A	15
1b	<i>rac</i> -Arabit	1.0 : 2.4 : 2.3	62, 38, 9	2.0	A	14
1b	Xylit	1.0 : 3.8 : 5.0	100, 91, 32	8.0	A	16
1b	Xylit	1.0 : 2.7 : 2.4	62, 41, 10	2.0	A	17
1b	Xylit	1.0 : 5.8 : 2.3	62, 88; 0.12	2.0	E	17
1b	D-Sorbit	1.0 : 2.4 : 2.7	62, 44, 11	2.0	A	18
1b	D-Sorbit	1.0 : 4.0 : 2.7	62, 74, 11	2.0	A	19
1b	D-Mannit	1.0 : 3.0 : 3.0	62, 55, 12	2.0	A	20
1b	Dulcit	1.0 : 2.0 : 2.0	62, 36, 8	2.0	A	21
1b	Dulcit	1.0 : 4.0 : 2.7	62, 73, 11	2.0	A	22
1b	Me- α -D-Glcp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 58; 0.15	2.0	C	23
1b	Me- β -D-Glcp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 61; 0.15	2.0	C	24
1b	Me- α -D-Galp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 64; 0.15	2.0	C	25
1b	Me- β -D-Galp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 58; 0.15	2.0	C	26

Tabelle 5.1: Fortsetzung.

Rh	C _x H _y O _z	Stöchiometrie	m/mg, c/mol · l ⁻¹	V/ml	Variante	Nr.
1b	Me- α -D-Manp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 58; 0.15	2.0	C	27
1b	Me- β -D-Ribp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 49; 0.15	2.0	C	28
1b	Me- β -D-Xylp	1.0 : 2.7 : 2.7	69, 49; 0.15	2.0	C	29
1b	Me- β -D-Arap	1.0 : 3.0 : 3.0	71, 56, 0.15	2.3	C	30
1b	D-(+)-Saccharose	1.0 : 3.0 : 2.3	62, 103, 0.12	2.0	E	31
1b	D-(+)-Trehalose	1.0 : 3.0 : 2.3	62, 114, 0.12	2.0	E	32
1b	α -Cyclodextrin	3.0 : 1.0 : 6.0	150, 78, 19	4.0	A	33
1b	α -Cyclodextrin	2.0 : 1.0 : 4.0	125, 97; 0.15	2.7	C	34
1b	β -Cyclodextrin	3.7 : 1.0 : 7.4	125, 68; 0.15	2.7	C	35
1b	γ -Cyclodextrin	1.0 : 2.3 : 0.3	62, 43, 9	2.0	A	36
1b	γ -Cyclodextrin	3.0 : 1.0 : 6.0	125, 86; 0.15	2.7	C	37
1b	Anhydroerythrit	1.0 : 2.3 : 3.6 : 1.0	62, 27; 0.12; 7	3.0	G	38
1b	Me- β -D-Ribf	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	62, 49; 0.12; 7	3.0	G	39
1b	Me- β -D-Ribp	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	62, 49; 0.12; 7	3.0	G	40
1b	<i>cis</i> -1,2-Cptd	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	62, 31; 0.12; 7	3.0	G	40
1b	<i>rac-trans</i> -1,2-Chxd	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	62, 35; 0.12; 7	3.0	G	40
1b	D-Ribose	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	62, 45; 0.12; 7	3.0	G	41
1b	D-Ribose	1.0 : 20 : 3.6 : 1.0	62, 300; 0.12; 7	3.0	G	42
1b	D-Lyxose	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	62, 45; 0.12; 7	3.0	G	40
1b	D-Arabinose	1.0 : 10 : 3.6 : 1.0	62, 150; 0.12; 7	3.0	G	40
1b	D-Mannose	1.0 : 2.0 : 3.6 : 1.0	62, 36; 0.12; 7	3.0	G	40
1b	D-Altrose	1.0 : 6.0 : 3.6 : 1.0	62, 108; 0.12; 7	3.0	G	43
6b	Anhydroerythrit	1.0 : 2.3 : 2.4	56, 27; 0.12	2.0	E	44
6b	<i>cis</i> -1,2-Cptd	1.0 : 2.3 : 3.0	56, 31; 0.12	2.0	E	45
6b	<i>rac-trans</i> -1,2-Chxd	1.0 : 2.3 : 3.0	56, 35; 0.12	2.0	E	46
6b	Erythrit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 72; 0.12	2.0	E	47
6b	<i>rac</i> -Threit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 72; 0.12	2.0	E	48
6b	Ribit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 88; 0.12	2.0	E	49
6b	Xylit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 88; 0.12	2.0	E	50
6b	D-Sorbit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 106; 0.12	2.0	E	51
6b	D-Mannit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 106; 0.12	2.0	E	52
6b	Dulcit	1.0 : 5.8 : 2.3	56, 106; 0.12	2.0	E	53
6b	Anhydroerythrit	1.0 : 3.0 : 3.6 : 1.0	56, 36; 0.12; 7	3.0	G	54

Analytik:

Es folgen die NMR-Spektren der in Tabelle 5.1 aufgeführten Reaktionsansätze. Die Angabe „frei“ bedeutet, dass das Signal zum nicht komplexierten Polyol gehört.

Nr. 1: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 61.9$ (C1 frei), 69.9 (C1,2), 125.1 (C9(3)), 125.3 (C709), 125.9 (C2(3)), 126.0 (C702), 127.2 (C705), 127.3 (C706), 130.2 (C707), 130.6 (C704), 138.7 (C8(3)), 138.9 (C708), 139.7 (C3(3)), 139.8 (C703), 145.7 (C711), 146.2 (C712), 149.9 (C1(3)), 150.0 (C701), 150.7 (C710), 150.7 (C10(3)).

Nr. 2: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 61.4$ (C3, CH_2OH , **19b**), 61.5 (C3, CH_2OH , **19a**), 61.8 (C1,3 frei), 71.4 (C2 frei), 72.1 (C1, CH_2ORh , **19a**), 72.6 (C1, CH_2ORh , **19b**), 80.1 (C2, **19a**), 80.5 (C2, **19b**), 125.1, 125.2, 125.4, 125.5, 125.9, 126.3, 127.1, 127.2, 127.4, 130.1, 130.3, 130.5, 130.6, 130.8, 138.7, 138.9, 139.6, 139.7, 139.7, 139.9, 145.6, 145.7, 145.7, 145.8, 146.2, 146.3, 146.4, 149.8, 149.8, 149.9, 150.1, 150.1, 150.5, 150.6, 150.7.

Nr. 3: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 34.0$ (C2 frei), 36.3 (C2, **21**), 58.9 (C1,3 frei), 64.0 (C1,3, **21**), 126.0 (C709), 126.1 (C9(3)), 126.7 (C702), 126.9 (C2(3)), 128.1 (C5(3),C705), 128.2 (C6(3),C706), 131.1 (C7(3),C707), 131.6 (C4(3)), 131.6 (C704), 139.6 (C8(3)), 139.7 (C708), 140.6 (C703), 140.7 (C3(3)), 146.6 (C11(3)), 146.7 (C711), 147.1 (C12(3)), 147.3 (C712), 150.8 (C1(3)), 151.3 (C701), 151.6 (C10(3),C710).

Nr. 4: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 34.0$ (C3 frei), 34.1 (C3, **20b**), 35.4 (C3, **20a**), 57.7 (C4 frei), 58.7 (C4, **20b**), 58.7 (C4, **20a**), 64.9 (C1 frei), 68.3 (C2 frei), 74.3 (C1, **20a**), 74.4 (C1, **20b**), 77.3 (C2, **20a**), 77.7 (C2, **20b**), 125.1, 125.2, 125.4, 125.5, 125.9, 126.3, 127.1, 127.2, 127.2, 127.3, 127.4, 130.1, 130.2, 130.3, 130.6, 130.6, 130.7, 138.7, 138.9, 139.6, 139.7, 139.7, 139.9, 139.9, 145.6, 145.6, 145.7, 145.7, 145.8, 145.8, 146.2, 146.2, 146.4, 149.8, 149.9, 150.0, 150.1, 150.2, 150.4, 150.5, 150.6, 150.7, 150.8.

Nr. 5: ^{13}C -NMR (101.53 MHz): $\delta = 45.5$ (C1 frei), 48.3 (C1), 61.3 (C2,3,4,5 frei), 63.5 (C4,5, CH_2OH), 65.0 (C2,3, CH_2ORh), 126.0, 126.1, 126.7, 126.8, 128.0, 128.1, 128.2, 131.1, 131.2, 131.4, 131.6, 139.5, 139.6, 140.7, 140.7, 146.6, 146.8, 147.1, 147.3, 150.8, 151.3, 151.7.

Nr. 6: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 44.2$, 44.5 (C1 frei), 44.7, 47.4, 59.9, 60.2 (C2,3,4,5 frei), 60.5, 60.8, 61.2, 61.8, 62.4, 64.0, 125.1 (C9(3)), 125.7, 125.9 (C2(3)), 127.0, 127.1 (C5(3)), 127.2 (C6(3)), 130.1 (C7(3)), 130.4, 130.6 (C4(3)), 138.5, 138.6 (C8(3)), 139.7 (C3(3)), 145.6 (C11(3)), 145.8, 146.1 (C12(3)), 146.3, 149.8 (C1(3)), 150.3, 150.7 (C10(3)).

Nr. 7: ^{13}C -NMR (H_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30, 67.93$ MHz): $\delta = 70.5$ (C2,3 frei), 71.1 (C1,4 frei), 72.7 (C4), 73.3 (C1), 83.7 (C3), 84.1 (C2), 125.5, 125.6, 125.9, 126.0 (C702, C709, C722, C729), 127.4, 127.5, 127.5, 127.6 (C705, C706, C725, C726), 130.4, 130.5, 130.9, 130.9 (C704, C707, C724, C727), 139.0, 139.1, 140.0, 140.1 (C703, C708, C723, C728), 145.9, 146.2, 146.4, 146.6 (C711, C712, C731, C732), 149.9, 150.6, 150.8, 150.8 (C701, C710, C721, C730).

Nr. 8: ^{13}C -NMR (H_2O , $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30, 100.53$ MHz): $\delta = 18.1$ (C5 frei), 21.3 (C5), 28.9 (C1,4 frei), 31.5 (C4), 32.6 (C1), 73.3 (C2,3 frei), 85.1 (C3), 85.4 (C2), 125.3–126.2 (C702, C709, C722, C729), 127.4–127.6 (C705, C706, C725, C726), 130.5–130.9 (C704, C707, C724, C727), 139.0–140.0 (C703, C708, C723, C728), 146.0–146.5 (C711, C712, C731, C732), 150.1–151.1 (C701, C710, C721, C730).

Nr. 9: ^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30, 101.53$ MHz): $\delta = 23.2$ (C4,5 frei), 23.5 (C4,5'), 23.6 (C4,5), 32.0 (C3,6 frei), 32.7 (C3,6'), 33.6 (C3,6), 74.4 (C1,2 frei), 83.7 (C1,2), 84.0 (C1,2'), 125.4–126.5 (C702, C709, C722, C729), 127.5–127.6 (C705, C706, C725, C726), 130.4–130.9 (C704, C707, C724, C727), 139.0–140.2 (C703, C708, C723, C728), 146.0–146.8 (C711, C712, C731, C732), 150.1–151.0 (C701, C710, C721, C730).

Signale mit Apostroph: **17b**; andere: **17a**

Nr. 10: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 61.9$ (C1,4 frei), 62.7 (C4(**23b**)), 63.0 (C4(**23a**)), 70.0 (C1(**23a**)), 71.2 (C2,3 frei), 71.5 (C1(**23b**)), 72.0 (C3(**23b**)), 73.0 (C3(**23a**)), 80.1 (C2(**23a**)), 80.6 (C2(**23b**)), 125.1, 125.2, 125.4, 125.5, 126.1, 126.2, 127.1, 127.3, 127.3, 130.0, 130.3, 130.3, 130.5, 130.5, 130.6, 138.6, 138.7, 138.8, 138.9, 139.5, 139.6, 139.8, 145.6, 145.7, 145.7, 145.8, 146.2, 146.3, 146.3, 149.8, 150.0, 150.2, 150.4, 150.6, 150.8.

Nr. 11: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 61.9$ (C1,4 frei), 62.2 (C1,4(2,3-Koordination)), 62.7 (C4(**24b**)), 63.0 (C4(**24a**)), 70.8 (C2,3 frei), 71.0 (C1/3(**24a**, **24b**)), 71.4 (C1/3(**24a**, **24b**)), 80.3, 80.6, 80.7 (C2(**24a**, **24b**), C2,3(2,3-Koordination)), 82.0 (C2,3(2,3-Koordination)), 125.2, 125.2, 125.4, 125.5, 126.1, 126.2, 127.1, 127.2, 127.3, 130.0, 130.2, 130.4, 130.6, 138.5, 138.6, 138.7, 138.8, 139.4, 139.5, 139.5, 139.7, 139.8, 145.5, 145.6, 145.7, 145.8, 145.8, 146.1, 146.2, 149.7, 149.8, 149.8, 149.9, 150.1, 150.1, 150.4, 150.5, 150.5, 150.6, 150.8.

Nr. 12: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 62.1$ (C1,4 frei), 62.4, 62.8, 63.1, 71.0 (C2,3 frei), 71.5, 80.7, 125.2, 125.4, 125.5, 126.0, 126.2, 126.3, 127.2, 130.1, 130.3, 130.4, 130.6, 130.8, 138.7, 138.9, 139.7, 139.8, 139.9, 145.7, 145.9, 146.2, 146.4, 149.9, 150.0, 150.2, 150.5, 150.6, 150.8.

- Nr. 13: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 61.5$ (C5(**25b**)), 61.7 (C1,5 frei), 62.1 (C5(**25a**)), 69.5 (C1(**25a**)), 70.7 (C1(**25b**)), 71.2 (C4(**25b**)), 71.4 (C2,4 frei), 71.5 (C3 frei), 71.8 (C4(**25a**)), 72.4 (C3(**25b**)), 72.5 (C3(**25a**)), 79.4 (C2(**25a**)), 80.4 (C2(**25b**)), 125.2, 125.3, 125.5, 126.1, 126.2, 127.1, 127.2, 127.3, 130.0, 130.3, 130.3, 130.5, 130.5, 130.7, 138.7, 138.8, 138.9, 139.6, 139.6, 139.9, 145.6, 145.7, 145.8, 146.2, 146.2, 146.3, 149.9, 150.1, 150.2, 150.5, 150.6, 150.7.
- Nr. 14: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 60.6$, 61.6, 62.2 (C5 frei), 62.3 (C1 frei), 68.6, 68.9, 69.2, 69.5 (C2 frei), 69.7 (C3 frei), 70.2 (C4 frei), 70.7, 70.8, 71.3, 71.6, 71.9, 72.7, 79.3, 80.1, 80.2, 81.1, 81.8, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.
- Nr. 15: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 62.6$ (C5 frei), 62.7 (C1 frei), 70.1 (C2 frei), 70.5 (C3 frei), 70.8 (C4 frei), 71.6, 73.1, 79.6, 80.5, 82.7, 125–128, 130–131, 139–141, 145–147, 150–152.
- Nr. 16: ^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30$, 100.53 MHz): $\delta = 61.9$, 62.3 (C1,5 frei), 63.0, 63.4, 63.6, 70.5 (C3 frei), 70.6, 71.0, 71.1, 71.3, 71.5, 71.6 (C2,4 frei), 71.9, 72.2, 80.3, 80.6, 80.9, 125–128, 130–131, 138–141, 145–147, 150–152.
- Nr. 17: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 61.4$, 61.9 (C1,5 frei), 63.0, 63.2, 70.0 (C3 frei), 70.6, 71.2 (C2,4 frei), 71.9, 79.7, 79.9, 80.2, 81.0, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.
- Nr. 18: ^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30$, 67.93 MHz): $\delta = 62.1$ (C1 frei), 62.5 (C6 frei), 69.3 (C3 frei), 70.0, 70.8 (C5 frei), 71.0 (C4 frei), 72.0, 72.6 (C2 frei), 78.8, 79.9, 125–126, 127–128, 130–131, 138–140, 146–147, 150–152.
- Nr. 19: ^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30$, 67.93 MHz): $\delta = 60.6$, 62.0 (C1 frei), 62.5 (C6 frei), 69.3 (C3 frei), 70.0, 70.7 (C5 frei), 70.9 (C4 frei), 71.4, 72.0, 72.6 (C2 frei), 78.8, 79.8, 81.9, 125–126, 127–128, 130–131, 138–140, 146–147, 150–152.
- Nr. 20: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 62.4$, 62.7 (C1,6 frei), 69.0 (C3,4 frei), 69.7, 69.8, 70.3, 70.5 (C2,5 frei), 70.7, 71.7, 72.5, 80.7, 80.8, 125–126, 127–128, 130–131, 138–140, 146–147, 150–152.
- Nr. 21: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 62.3$, 62.7 (C1,6 frei), 67.8, 69.0 (C3,4 frei), 69.7 (C2,5 frei), 71.8, 72.6, 79.3, 82.7, 83.1, 83.4, 125–126, 127–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 22: ^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30, 67.93 \text{ MHz}$): $\delta = 62.8$ (C1,6 frei), 68.0, 69.1 (C3,4 frei), 69.8 (C2,5 frei), 71.7, 72.5, 83.1, 125–126, 127–128, 130–131, 138–141, 146–147, 149–151.

Nr. 23: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 54.3$ (OMe frei), 59.6, 59.9 (C6 frei), 60.3, 69.0 (C4 frei), 70.6 (C2 frei), 70.9 (C5 frei), 71.6, 71.9, 72.6 (C3 frei), 73.2, 73.8, 78.5, 78.6, 80.1, 80.2, 81.1, 81.2, 98.5 (C1 frei), 98.8, 125.2 (C9(3)), 126.0 (C2(3)), 127.2 (C5(3)), 127.3 (C6(3)), 130.2 (C7(3)), 130.7 (C4(3)), 138.7 (C8(3)), 139.8 (C3(3)), 145.7 (C11(3)), 146.2 (C12(3)), 149.9 (C1(3)), 150.8 (C10(3)).

Nr. 24: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 56.0, 56.4$ (OMe frei), 56.7, 60.0, 60.2 (C6 frei), 60.7, 69.1 (C4 frei), 71.2, 72.5 (C2 frei), 73.6, 74.4, 75.3 (C3/5 frei), 75.3 (C3/5 frei), 76.5, 76.5, 78.9, 81.3, 81.6, 84.6, 84.7, 88.7, 102.5 (C1 frei), 103.6, 103.8, 125.1, 125.3, 125.3, 125.6, 125.6, 126.0, 126.4, 127.2, 127.3, 127.4, 130.2, 130.3, 130.5, 130.7, 130.9, 138.8 (C8(3)), 139.0, 139.8 (C3(3)), 140.1, 145.8, 145.9, 146.2, 146.5, 149.9 (C1(3)), 150.1, 150.8 (C10(3)).

Nr. 25: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 54.2$ (OMe frei), 54.7, 60.5 (C6 frei), 67.5 (C2 frei), 68.6 (C4 frei), 68.8 (C3 frei), 70.0 (C5 frei), 70.4, 70.8, 75.7, 76.2, 77.4, 77.7, 78.7, 98.6 (C1 frei), 99.5, 125.1, 125.3, 125.3, 125.6, 125.9, 127.2, 130.1, 130.2, 130.3, 130.6, 130.7, 138.7, 138.8, 139.8, 145.7, 146.2, 149.5, 149.8, 150.2, 150.4, 150.7, 150.7.

Nr. 26: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 56.0, 56.4$ (OMe frei), 60.3 (C6 frei), 68.1 (C4 frei), 69.4, 69.8, 70.1 (C2 frei), 72.2 (C3 frei), 74.4 (C5 frei), 75.4, 75.5, 77.5, 77.9, 82.6, 82.8, 103.1 (C1 frei), 104.1, 104.7, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 27: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 53.9$ (OMe frei), 60.1, 60.3 (C6 frei), 60.7, 66.2 (C4 frei), 69.3 (C3 frei), 70.0 (C2 frei), 70.8, 71.0, 71.2, 71.8 (C5 frei), 74.0, 74.3, 75.5, 79.7, 79.8, 79.9, 100.1 (C1 frei), 100.5, 100.8, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 28: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 55.2$ (OMe frei), 56.1, 56.4, 62.4 (C5 frei), 63.0, 65.3, 65.7, 67.1 (C3/4, frei), 67.2 (C3/4, frei), 69.1, 69.5 (C2, frei), 74.5, 79.0, 80.2, 80.4, 100.7 (C1 frei), 101.0, 104.4, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 29: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 56.0$ (OMe(29c,d)), 56.4 (OMe frei), 56.8 (OMe(29a,b)), 64.5 (C5 frei), 65.2 (C5(29c,d)), 65.4 (C5(29a,b)), 68.6 (C4 frei), 69.8, (C4(29b)) 70.8 (C4(29a)), 72.4 (C2 frei), 73.5 (C2(29d)), 74.3 (C2(29c)), 75.3 (C3 frei), 78.2 (C4(29c)), 78.5 (C4(29d)), 81.2 (C2(29a)), 81.4 (C2(29b)), 84.5 (C3(29a/29c)), 84.8 (C3(29a/29c)), 84.9 (C3(29b/29d)), 85.2 (C3(29b/29d)), 103.3 (C1 frei), 104.2 (C1(29a,b)), 104.8 (C1(29c,d)), 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 30: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 54.5$ (OMe frei), 54.9, 61.8 (C5 frei), 62.6, 67.6 (frei), 68.2 (frei), 69.8, 71.4, 75.5, 76.1, 76.5, 76.8, 99.2 (C1 frei), 100.5, 125.2 (C9(**3**)), 125.6, 126.0 (C2(**3**)), 127.2, 127.3, 130.2, 130.3 (C7(**3**)), 130.6, 130.7 (C4(**3**)), 138.8 (C8(**3**)), 138.8, 139.8 (C3(**3**)), 145.7 (C11(**3**)), 146.2 (C12(**3**)), 149.9 (C1(**3**)), 150.2, 150.5, 150.8 (C10(**3**)).

Nr. 31: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 59.0$, 59.1, 59.4 (C6), 60.7 (C1'/6'), 61.6 (C1'/6'), 61.7, 62.2, 68.5 (C4), 70.1, 70.3 (C2), 70.6, 71.6 (C5), 71.9 (C3), 73.0, 73.3 (C4'), 73.7, 73.9, 75.8 (C3'), 78.0, 78.6, 79.5, 79.5, 79.7, 80.1, 80.2, 80.4, 80.5 (C5'), 91.1, 91.3 (C1), 101.4, 102.1, 102.8 (C1'), 125–128, 130–131, 138–141, 145–147, 149–152.

Nr. 32: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 59.6$, 59.8 (C6), 59.9, 60.2, 68.1, 69.0 (C4), 69.1, 69.2, 70.3 (C2), 70.5, 71.2, 71.3 (C5), 71.5, 71.6, 71.8 (C3), 72.2, 72.2, 72.3, 72.4, 72.5, 72.9, 73.1, 74.3, 78.5, 78.7, 79.6, 80.0, 80.1, 80.5, 92.3 (C1), 92.5, 92.6, 92.6, 92.9, 94.6, 95.3, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 33: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 60$ –62, 70–75, 79–83, 99–103, 125–129, 131–132, 139–141, 146–148, 150–153.

Nr. 34: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 59.7$, 71.0, 71.2, 72.6, 80.4, 100.6, 125.1 (C9(**3**)), 125.9 (C2(**3**)), 127.2 (C5(**3**)), 127.3(C6(**3**)), 130.2 (C7(**3**)), 130.7 (C4(**3**)), 138.7 (C8(**3**)), 139.8 (C3(**3**)), 145.7 (C11(**3**)), 146.2 (C12(**3**)), 149.9 (C1(**3**)), 150.8 (C10(**3**)).

Nr. 35: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 59$ –60, 70–72, 79–81, 100–102, 125.1 (C9(**3**)), 125.9 (C2(**3**)), 127.2 (C5(**3**)), 127.3(C6(**3**)), 130.3 (C7(**3**)), 130.7 (C4(**3**)), 138.7 (C8(**3**)), 139.8 (C3(**3**)), 145.7 (C11(**3**)), 146.2 (C12(**3**)), 149.9 (C1(**3**)), 150.2, 150.8 (C10(**3**)), 151.7.

Nr. 36: ^{13}C -NMR ($\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) \equiv 29.30$, 101.53 MHz): $\delta = 59$ –61, 70–74, 79–83, 101–103, 125–129, 130–132, 139–141, 146–147, 150–152.

Nr. 37: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 59$ –60, 70–74, 79–80, 100–102, 125–128, 130–131, 138–140, 145–147, 149–151.

Nr. 38: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 71.1$ (C2,3 frei), 71.5 (C1,4 frei), 73.4 (C4(**15a**)), 74.0 (C1(**15a**)), 84.3 (C3(**15a**)), 84.7 (C2(**15a**)), 126.1 (C9(**3**)), 126.2, 126.3, 126.6, 126.7, 126.9 (C2(**3**)), 128.1, 128.1, 128.2, 128.3, 131.1, 131.2, 131.6, 131.6, 139.7 (C8(**3**)), 139.7, 139.8, 140.7 (C3(**3**)), 140.8, 146.6, 146.7 (C11(**3**)), 146.9, 147.1, 147.2 (C12(**3**)), 147.3, 150.6, 150.8 (C1(**3**)), 151.3, 151.4, 151.5, 151.7 (C10(**3**)).

Nr. 39: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 54.0$ (OMe(130)), 54.6 (OMe frei), 55.6 (OMe(**31b**)), 62.4 (C5 frei), 64.2 (C5), 70.4 (C3 frei), 73.8 (C2 frei), 82.5 (C4 frei), 83.8 (C3(130)), 84.9 (C3(**31b**)), 87.3 (C2/4(130)), 87.4 (C2/4(**31b**)), 87.5 (C2/3/4(130)), 88.9 (C2/4(**31b**)), 107.5 (C1 frei), 107.9 (C1(130)), 112.4 (C1(**31b**)), 125.4 (C9(**3**)), 125.6, 125.7, 126.0, 126.2 (C2(**3**)), 127.5, 127.6, 130.47, 130.6 (C7(**3**)), 131.0 (C4(**3**)), 139.0 (C8(**3**)), 139.1, 139.2, 140.1 (C3(**3**)), 140.2, 140.3, 146.0 (C11(**3**)), 146.1, 146.2, 146.4, 146.5 (C12(**3**)), 146.6, 146.7, 149.6, 149.6, 150.2 (C1(**3**)), 150.4, 150.6, 150.8, 150.9, 150.9, 151.0 (C10(**3**)).

Nr. 40: Es sind nur die Signale von **3** (vgl. Kapitel 5.6.1) und die Signale der jeweiligen Polyole bzw. Zucker sichtbar.^[32, 38]

Nr. 44: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 71.0$ (C2,3 frei), 71.5 (C1,4 frei), 73.1 (C4), 74.0 (C1), 84.0 (C3), 84.5 (C2), 124.4, 124.6, 124.8, 124.9, 128.0, 128.1, 128.3, 140.8, 140.8, 141.6, 141.7, 149.6, 150.3, 150.5, 150.8, 155.7, 156.1, 156.4, 156.5.

Nr. 45: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 17.9$ (C5 frei), 28.6 (C1,4 frei), 31.4 (C4), 32.1 (C1), 73.0 (C2,3 frei), 84.6 (C3), 84.9 (C2), 123.4, 123.6, 123.7, 123.8, 123.9, 124.1, 127.1, 127.2, 127.2, 127.7, 139.7, 139.7, 139.9, 140.6, 140.7, 140.8, 148.8, 148.8, 149.4, 149.8, 149.8, 150.1, 154.8, 155.0, 155.2, 155.5, 155.6, 155.8.

Nr. 46: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 23.9$ (C4,5 frei), 24.2 (C4,5(**34b**)), 24.3 (C4,5(**34a**)), 32.7 (C3,6 frei), 33.4 (C3,6(**34b**)), 34.4 (C3,6(**34a**)), 74.9 (C1,2 frei), 84.2 (C1,2(**34b**)), 84.3 (C1,2(**34a**)), 124.5 (**34a**), 124.7 (C7(**8**)), 124.8 (**34b**), 124.9 (**34a**), 125.0 (C4(**8**)), 125.2 (**34b**), 128.0, 128.2, 128.6, 129.0, 140.8 (**34a**), 140.8 (C8(**8**)), 140.9 (**34b**), 141.6 (**34a**), 141.8 (C3(**8**)), 149.7 (C1(**8**)), 149.8 (**34b**), 150.0 (**34a**), 150.7 (**34a**), 150.8 (**34b**), 151.0 (C10(**8**)), 155.9 (C6(**8**)), 156.1 (**34b**), 156.4 (C5(**8**)), 156.8 (**34a**), 156.8 (**34b**).

Nr. 47: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 62.9$ (C1,4 frei), 63.7 (C4(**35b**)), 64.0 (C4(**35a**)), 70.7 (C1(**35a**)), 71.9 (C1(**35b**)), 72.2 (C2,3 frei), 72.9 (C3(**35b**)), 73.9 (C3(**35a**)), 80.9 (C2(**35a**)), 81.2 (C1(**35b**)), 124–125, 128–129, 140–142, 149–151, 156–157.

Nr. 48: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 60.8$, 61.9 (C1,4 frei), 62.9, 70.0, 70.8 (C2,3 frei), 71.4, 79.8, 80.4, 81.4, 123–125, 127–128, 139–141, 149–150, 155–156.

Nr. 49: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 60.6$ (C5(**36b**)), 61.6 (C5 frei), 62.1 (C5(**36a**)), 69.2 (C1(**36a**)), 70.3 (C1(**36b**)), 71.3 (C2,4 frei), 71.4 (C3 frei), 71.8, 72.3, 72.4, 79.1 (C1(**36a**)), 79.9 (C1(**36b**)), 123–125, 127–128, 139–141, 148–151, 155–156.

Nr. 50: ^{13}C -NMR (100.63 MHz): $\delta = 61.6, 61.9$ (C1,5 frei), 63.3, 70.0 (C3 frei), 70.6, 71.0, 71.2 (C2,4 frei), 71.9, 79.4, 79.6, 123–125, 126–128, 139–141, 148–151, 155–156.

Nr. 51: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 61.0, 62.7$ (C1 frei), 62.9, 63.1 (C6 frei), 63.5, 69.9 (C3 frei), 70.8, 71.2, 71.3 (C5 frei), 71.4 (C4 frei), 71.6, 72.3, 72.5, 73.0, 73.2 (C2 frei), 73.5, 79.3, 80.2, 80.5, 80.9, 81.1, 81.3, 81.9, 124–125, 127–129, 140–142, 149–152, 155–157.

Nr. 52: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 63.2, 63.3, 63.4$ (C1,6 frei), 69.5 (C3,4 frei), 69.9, 70.3, 70.6, 70.9, 71.7 (C2,5 frei), 71.2, 71.4, 71.5, 72.3, 72.6, 73.0, 81.1, 81.3, 84.1, 84.8, 124–125, 128–129, 140–142, 149–151, 155–157.

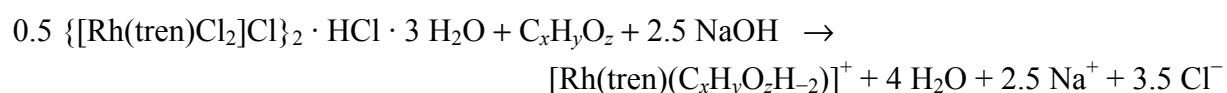
Nr. 53: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 63.2, 63.3, 63.5$ (C1,6 frei), 68.8, 69.7 (C3,4 frei), 70.5 (C2,5 frei), 70.7, 70.8, 71.0, 71.1, 71.6, 72.3, 79.9, 80.4, 124–125, 127–129, 140–142, 149–152, 155–157.

Nr. 54: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 70.1$ (C2,3 frei), 70.6 (C1,4 frei), 73.8, 74.3, 83.0, 83.6, 123.7 (C7(8)), 124.1 (C4(8)), 127.0 (C9(8)), 127.6 (C2(8)), 139.8 (C8(8)), 140.8 (C3(8)), 148.7 (C1(8)), 150.1 (C10(8)), 155.0 (C6(8)), 155.5 (C5(8)).

5.6.9 Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$ (11a) mit Polyolen

Die Reaktionen wurden alle mit **11c** durchgeführt. In **11c** sind zwei Komplexkationen $[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]^+$ enthalten und ein Äquivalent HCl.

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Die verschiedenen Varianten sind analog zu den in Kapitel 5.6.8 beschriebenen und werden auch so bezeichnet. Die Reaktionszeiten sind hier aber wesentlich länger.

Durchgeführte Versuche:

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionsansätze. Wurden Ansätze mit gleichen Edukten aber unterschiedlicher Stöchiometrie durchgeführt, so sind sie nur einmal für eine Stöchiometrie exemplarisch aufgeführt, wenn sich die Versuchsergebnisse (NMR-Spektrum) nicht unterscheiden.

Tabelle 5.2: Überblick über die verschiedenen Reaktionsansätze. Verwendete Abkürzungen und Konventionen: $C_xH_yO_z$ steht für das Polyol. Die Stöchiometrie ist in der Reihenfolge **11c** : $C_xH_yO_z$: NaOH angegeben, die Massen ebenfalls. Wenn Natriumhydroxid als Maßlösung zugegeben wurde, entfällt die Massenangabe. Stattdessen ist die Konzentration der Maßlösung angegeben. Die Volumenangabe bezieht sich in diesem Fall auf die Maßlösung, sonst auf Wasser. Die laufende Nummer (Nr.) ordnet die Ansätze den weiter unten angegebenen NMR-Spektren zu.

$C_xH_yO_z$	Stöchiometrie	<i>m</i> /mg	<i>V</i> /ml	Variante	Nr.
Anhydroerythrit	0.5 : 3.0 : 2.5	36, 32, 9	2.0	B	55
Anhydroerythrit	0.5 : 3.0 : 2.5	36, 32, 9	2.0	B	56
<i>cis</i> -1,2-Cptd	0.5 : 7.0 : 2.7	36, 64; 0.12	2.0	D	57
<i>trans</i> -1,2-Chxd	0.5 : 6.0 : 2.7	36, 63; 0.12	2.0	C	58
<i>trans</i> -1,2-Chxd	0.5 : 6.0 : 2.7	36, 63; 0.12	2.0	C	59
Me- β -D-Ribf	0.5 : 3.0 : 2.7	36, 44; 0.12	2.0	E	60
α -Cyclodextrin	1.5 : 1.0 : 7.5	96, 78, 24	4.0	A	61
D-Threit	0.5 : 1.0 : 2.5	36, 11; 0.12	1.9	C	62
Xylit	0.5 : 1.0 : 2.5	36, 14; 0.12	1.9	C	63

Analytik:

Es folgen die NMR-Spektren der in Tabelle 5.2 aufgeführten Reaktionsansätze.

Nr. 55, Reaktionszeit 1 h: ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 46.0$ (C71(**37a**)), 46.2 (C1(**12**)), 46.4 (C73/75(**37a**)), 46.5 (2C, C3(**12**)), 46.7 (C73/75(**37a**)), 59.0 (C72(**37a**)), 59.6 (C2(**12**)), 62.2 (C4(**12**)), 62.9 (C74/76(**37a**)), 63.1 (C74/76(**37a**)), 71.2 (C2,3 frei), 71.8 (C1,4 frei), 74.4 (2C, C1,4(**37a**)), 81.2 (C2/3(**37a**)), 82.9 (C2,3(**37a**)).

Nr. 56, Reaktionszeit 2 h: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 46.1$ (C71(**37a**)), 46.5 (C73/75(**37a**)), 46.8 (C73/75(**37a**)), 59.0 (C72(**37a**)), 63.0 (C74/76(**37a**)), 63.2 (C74/76(**37a**)), 71.3 (C2,3 frei), 71.8 (C1,4 frei), 74.4 (2C, C1,4(**37a**)), 81.3 (C2/3(**37a**)), 83.0 (C2,3(**37a**)).

Nr. 57, Reaktionszeit 1 h 15 min: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 19.0$ (C5 frei), 21.1 (C5(**38**)), 29.7 (C1,4 frei), 31.9 (C1/4(**38**)), 32.8 (C1/4(**38**)), 46.0, 46.2, 46.5, 46.7, 46.9, 47.4, 59.0, 59.6, 59.9, 62.2, 62.8, 74.1 (C2,3 frei), 83.3 (C2/3(**38**)), 84.0 (C2/3(**38**)).

Nr. 58, Reaktionszeit 1 h 30 min: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 23.7$ (C4,5 frei), 24.2 (C4,5(**39**)), 24.3 (C4/5(**39**)), 32.6 (C3,6 frei), 33.7 (C3/6(**39**)), 33.9 (C3/6(**39**)), 45.8 (C71(**39**)), 45.9 (C1(**12**)), 46.2, 46.3, 46.5, 58.9 (C72(**39**)), 59.4 (C2(**12**)), 61.9 (C3,4(**12**)), 62.4 (C74/76(**39**)), 62.7 (C74/76(**39**)), 74.9 (C1,2 frei), 82.6 (C1/2(**39**)), 83.2 (C1/2(**39**)).

Nr. 59, Reaktionszeit 2 h 45 min: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 23.7$ (C4,5 frei), 24.1 (C4,5(**39**)), 24.3 (C4/5(**39**)), 32.6 (C3,6 frei), 33.6 (C3/6(**39**)), 33.9 (C3/6(**39**)), 45.8 (C71(**39**)), 46.3 (C73/75(**39**)), 46.5 (C73/75(**39**)), 58.9 (C72(**39**)), 62.4 (C74/76(**39**)), 62.7 (C74/76(**39**)), 74.9 (C1,2 frei), 82.6 (C1/2(**39**)), 83.2 (C1/2(**39**)).

Nr. 60, Reaktionszeit 3 h 35 min: ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 45.6$, 45.7, 45.9, 45.9, 46.0, 46.2, 46.5, 54.7 (OMe(**40b**)), 54.8 (OMe(**40a**)), 54.9 (OMe frei), 58.6 (C72(**40a**)), 58.7 (C72(**40b**)), 59.2 (C2(**12**)), 61.8 (C4(**12**)), 62.3 (C74/76(**40b**)), 62.5 (C74/76(**40a**)), 62.6 (C74/76(**40a**)), 62.7 (C5 frei), 62.9 (C74/76(**40b**)), 63.8 (C5(**40a**)), 64.5 (C5(**40b**)), 70.6 (C3 frei), 74.0 (C2 frei), 80.5 (C3(**40a**)), 82.5 (C3(**40b**)), 84.7 (C2/4(**40b**)), 86.7 (C2/4(**40a**)), 86.8 (C2/4(**40b**)), 87.1 (C2/4(**40a**)), 107.7 (C1 frei), 108.8 (C1(**40a**)), 109.6 (C1(**40b**)).

Nr. 61, Reaktionszeit 3 h : ^{13}C -NMR (100.53 MHz): $\delta = 46$ –47, 46.2 (C1(**12**)), 46.6 (C3(**12**)), 59.3, 59.7 (C2(**12**)), 60–62, 62.3 (C4(**12**)), 62.9, 63–64, 71–75, 79–83, 101–103.

Nr. 62, Reaktionszeit 2 h 15 min : ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 45.0$, 45.2, 45.4, 45.5, 45.5, 45.6, 46.0, 57.9, 58.0, 58.1, 58.7, 59.5, 61.3, 61.6, 61.8, 61.9, 62.0 (C1,4 frei), 62.2, 63.1, 63.9, 69.0, 70.3, 71.0, 71.0 (C2,3 frei), 72.1, 78.6, 79.7.

Nr. 63, Reaktionszeit 3 h 10 min : ^{13}C -NMR (67.93 MHz): $\delta = 45.9$, 46.1, 46.3, 46.3, 46.4, 46.5, 58.7, 58.7, 58.8, 59.1, 59.5, 61.3, 62.1, 62.5, 62.7, 62.9, 63.0 (C1,5 frei), 63.1, 63.1, 63.3, 64.1, 64.5, 66.0, 68.8, 70.1, 70.4, 71.0 (C3 frei), 71.3, 72.0, 72.2 (C2,4 frei), 72.8, 73.9, 77.9, 79.0, 79.5, 80.0, 80.5, 81.4.

5.7 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde gegebenenfalls mit deuterierten Lösemitteln als Referenz festgelegt. Die Referenzen sind bei den jeweiligen Spektren angegeben. Bei Spektren wässriger Reaktionslösungen wurde eine abgeschmolzene Siedekapillare, die ein deuteriertes Lösemittel enthält, in das NMR-Röhrchen gegeben. Bei Spektren von vorher isolierten Feststoffen wurden deuterierte Verbindungen als Lösemittel verwendet. Im Falle von Deuteriumoxid wurde zusätzlich eine Kapillare als Referenz verwendet.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen zwischen einem Liganden in einem Komplex und dem entsprechenden Polyol in unkomplexierter Form wurde durch einen Überschuss an Polyol direkt am selben Spektrum gezogen oder mit deuterierten Lösemitteln als Referenz (Kapillare) unter vergleichbaren Bedingungen (Konzentration, Temperatur) durchgeführt.

Die Bearbeitung der NMR-Spektren erfolgte mit den Programmen NUTS^[68] und DELTA.^[69] Die Bearbeitung zweidimensionaler NMR-Spektren erfolgte ausschließlich mit DELTA. Kopplungskonstanten wurden ebenfalls nur mit DELTA bestimmt. Zur Strukturaufklärung in Lösung wurden neben den eindimensionalen NMR-Spektren folgende zweidimensionale Methoden angewendet: ¹H,¹H-COSY, ¹H,¹H-NOESY, ¹H,¹³C-HMQC, ¹H,¹³C-HMBC, ¹H,¹³C-HETCOR, ¹H-NOE-DIFF, ¹H,¹³C-J-resolved.

Die FIDs der eindimensionalen ¹H-Spektren wurden in der Regel mit zweifachem „zero filling“ prozessiert, die ¹³C-Spektren vorher zusätzlich mit einer Exponentialfunktion („line broadening“, Verbreiterung um 1 bzw. 2 Hz) bearbeitet.

Zum Vergleich des Ausmaßes der Komplexbildung eines Polyols an einen Rhodiumkomplex werden in der Arbeit Prozentanteile angegeben, die sich auf die Integrale der entsprechenden Signale in den ¹³C-NMR-Spektren beziehen. Da aufgrund des Polarisationsstransfers von den Protonen zu den ¹³C-Kernen die ¹³C-NMR-Spektren streng genommen nicht integrierbar sind, wurden nur ähnliche Signale miteinander verglichen. Das heißt, es wurde zum Beispiel das Integral des Signals einer CH-Gruppe im freien Polyol mit dem Integral des Signals derselben CH-Gruppe im komplexierten Polyol verglichen. Der Vergleich der aromatischen Signalebereiche nach dieser Methode mit den Signalen der aliphatischen Signalebereiche hat dazu geführt, dass für eine gegebene Stoffmenge des Rhodiumkomplexes die Stoffmenge des Polyols berechnet werden konnte. Das sich ergebende Stoffmengenverhältnis stimmt mit dem eingesetzten Stoffmengen überein. Trotzdem wurden nur sehr grob voneinander abweichende Prozentanteile miteinander verglichen, da die Methode der Integralbestimmung immer fehlerbehaftet ist.

5.8 Röntgenstrukturanalyse

Die nach den beschriebenen Kristallisationsmethoden erhaltenen Kristalle wurden auf Zellstoff getrocknet und in Paraffinöl aufgenommen. Nach Prüfung der Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop wurde das Röntgenbeugungsexperiment an einem der beiden folgenden Geräte durchgeführt: IPDS-Flächendetektor (Stoe) oder Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Nonius). Beide Röntgenröhren werden mit MoK_α-Strahlung und einem Graphitmonochromator betrieben.

Alle Strukturösungen wurden mit Hilfe der direkten Methoden durchgeführt. Dabei wurden die Programme SHELXS-97^[70] und SIR97^[71] verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte mittels Differenz-Fourier-Berechnungen mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ mit dem Programm SHELXL-97.^[72] Die Berechnung von Abständen, Winkeln und sonstigen geometrischen Daten erfolgte mit dem Programm PLATON.^[73] Zur Abbildung der Kristallstrukturen wurden die Programme ORTEP,^[74] DIAMOND^[75] und SCHAKAL^[76] verwendet.

Im Anhang sind Tabellen mit Daten zu den verschiedenen Kristallstrukturen gegeben. Die Gütedaten der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

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

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

Der Wichtungsfaktor w wird folgendermaßen beschrieben:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad \text{mit}$$

$$P = \frac{\text{MAX}(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_o^2/F_o^2)$ 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 beziehungsweise 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. max. Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus. Der x -Parameter nach Flack^[77] gibt bei chiralen Strukturen an, ob die Strukturlösung invertiert werden muss (Inversions-symmetrie des Beugungsbildes) bzw. gibt einen Hinweis auf eine bei der Strukturlösung nicht berücksichtigte Inversionssymmetrie.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von *cis*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 6 H₂O (**1c**), *cis*-[Rh(phen)₂Cl(OH)]Cl · 6 H₂O (**2b**) und *trans*-[Rh(phen)₂Cl₂]Cl · 5 H₂O (**5**).

	1c	2b	5
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₃ N ₄ O ₆ Rh	C ₂₄ H ₂₉ Cl ₂ N ₄ O ₇ Rh	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₃ N ₄ O ₅ Rh
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	677.77	659.32	659.75
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	10.0445(9)	9.97010(10)	9.2128(4)
$b/\text{Å}$	24.9450(18)	24.9124(3)	12.6829(6)
$c/\text{Å}$	11.7505(9)	11.5161(2)	13.6413(7)
$\alpha/^\circ$	90	90	65.285(4)
$\beta/^\circ$	114.007(9)	112.7188(4)	76.260(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	69.618(2)
$V/\text{Å}^3$	2689.5(4)	2638.43(6)	1349.34(11)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.6739(2)	1.65984(4)	1.62384(13)
μ/mm^{-1}	0.980	0.901	0.972
Kristallgröße/mm	0.25 × 0.18 × 0.18	0.30 × 0.28 × 0.13	0.24 × 0.06 × 0.05
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125	4.125
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$	1.63–24.01	3.27–27.49	3.58–27.54
N_{hkl} (Metrik)	5000	26631	27728
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.9038, 0.9506	0.8181, 0.9283	0.8341, 0.9562
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	15366	27245	19979
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	4079	5953	6045
R_{int}	0.0429	0.0337	0.0740
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0482	0.0323	0.1070
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	3260	5403	3261
x, y (Wichtung)	0.0665, 1.8828	0.0324, 4.2148	0.0591, 0
Verfeinerung	[a, d]	[a, b, c]	[a, c, e]
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
$N_{\text{parameter}}$	352	381	368
$N_{\text{restraints}}$	0	18	15
$R(F_{\text{obs}})$	0.0499	0.0331	0.0529
$R_w(F^2)$	0.1213	0.0853	0.1330
S (goodness of fit)	1.110	1.076	0.976
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e Å}^{-3}$	0.656	1.017	0.621
$ \Delta\rho _{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	–1.195	–0.743	–0.727

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [b] Die Lage des Wasserstoffatoms der Hydroxogruppe wurde berechnet. [c] Die O–H- und die H–H-Abstände in Wassermolekülen wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} . [d] Die Summe der Besetzungsfaktoren zweier Sauerstoffatome (O961, O962) zweier Wassermoleküle mit zu kurzem Atomabstand wurde auf eins verfeinert. Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [e] Die Reflexe 0 1 2, 0 0 2, 1 2 1, –1 1 0, –1 –1 1 und 0 2 1 wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt, da sie vom „beam stop“ beschädigt sind.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von (phenH)(H)[Rh(phen)Cl₄]₂ · 2 H₂O (**9d**), K[Rh(phen)Cl₄] · H₂O (**9c**) und Na₂[Rh(phen)(OH)₄]Cl · 7 H₂O (**10b**).

	9d	9c	10b
Summenformel	C ₃₆ H ₃₀ Cl ₈ N ₆ O ₂ Rh ₂	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ N ₂ ORhK	C ₁₂ H ₂₆ ClN ₂ O ₁₁ RhNa ₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	1068.10	482.04	558.679
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.3044(4)	7.6752(2)	7.4111(6)
<i>b</i> /Å	10.3493(4)	8.6449(3)	9.5298(8)
<i>c</i> /Å	10.4464(4)	12.4433(4)	15.3483(14)
α /°	61.127(2)	89.972(2)	93.471(11)
β /°	76.7684(17)	88.002(2)	103.680(10)
γ /°	79.7862(16)	75.6100(10)	95.267(10)
<i>V</i> /Å ³	946.74(6)	799.21(4)	1045.00(15)
<i>Z</i>	1	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.87342(12)	2.00310(10)	1.7755(3)
μ /mm ⁻¹	1.481	1.994	1.043
Kristallgröße/mm	0.22 × 0.10 × 0.03	0.16 × 0.09 × 0.03	0.30 × 0.19 × 0.04
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125	2.75
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°	3.45–27.48	3.14–27.49	2.15–25.83
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	22722	6052	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.7756, 0.9527	0.7709, 0.9306	0.8172, 0.9623
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	17003	14752	7372
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	7693	3615	3766
<i>R</i> _{int}	0.0383	0.0955	0.0379
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0675	0.0968	0.0693
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	5788	2403	3018
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0607, 0.5084	0.0451, 0	0.0159, 0
Verfeinerung	[a, b, c]	[a, b]	[a, d]
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
<i>N</i> _{Parameter}	488	190	318
<i>N</i> _{restraints}	3	0	25
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0459	0.0452	0.0294
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1225	0.1047	0.0548
<i>S</i> (goodness of fit)	1.027	0.976	0.917
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/e \text{ \AA}^{-3}$	0.752	0.799	0.323
$ \Delta\rho _{\text{min}}/e \text{ \AA}^{-3}$	–0.927	–1.383	–0.548

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [b] Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [c] Die Verfeinerung erfolgte als Inversionszwilling mit einer Zwillingskomponente von 0.42652. [d] Die O–H- und die H–H-Abstände in Wassermolekülen wurden auf einen gemeinsamen Wert verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames *U*_{iso}.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten von $\{[\text{Rh}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}\}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11c**), $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{CO}_3)]\text{PF}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) und $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{OH})\text{I}_{0.6}\text{X}_{0.4}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**).

	11c	13	14
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{43}\text{Cl}_7\text{N}_8\text{O}_3\text{Rh}_2$	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{RhPF}_6$	$\text{C}_{24}\text{H}_{19.42}\text{I}_{1.58}\text{N}_4\text{O}_{2.42}\text{Rh}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	801.50	722.34	705.991
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	20.0213(14)	11.87000(10)	11.1541(7)
$b/\text{Å}$	8.1203(5)	12.4300(2)	11.4507(11)
$c/\text{Å}$	20.2744(12)	18.5712(2)	19.0052(12)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	118.729(6)	106.9190(10)	106.409(7)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	2890.4(3)	2621.47(6)	2328.5(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.84188(19)	1.83025(4)	2.0139(3)
μ/mm^{-1}	1.819	0.806	2.863
Kristallgröße/mm	$0.25 \times 0.20 \times 0.06$	$0.38 \times 0.16 \times 0.06$	$0.35 \times 0.18 \times 0.18$
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125	2.75
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$	1.98–27.95	3.28–27.49	2.10–27.87
N_{hkl} (Metrik)	5000	29113	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.6477, 0.9041	0.7908, 0.9661	0.5701, 0.6853
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	24127	44918	19545
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	6906	5972	5207
R_{int}	0.0533	0.0552	0.0534
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0613	0.0380	0.0490
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	5061	4663	3972
x, y (Wichtung)	0.0244, 0	0.0532, 2.7218	0.0293, 0
Verfeinerung	[a]	[b, c]	[b, c, d, e]
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
$N_{\text{parameter}}$	419	407	310
$N_{\text{restraints}}$	0	9	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0289	0.0399	0.0353
$R_w(F^2)$	0.0576	0.1056	0.0679
S (goodness of fit)	0.911	1.036	1.032
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.002	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e Å}^{-3}$	0.616	0.800	0.827
$ \Delta\rho _{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	–1.184	–0.884	–0.737

[a] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} . [b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [c] Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die O–H-Abstände und die H–H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} . [d] Die Wasserstoffatome der beiden Hydroxogruppen wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [e] Die Summe der Besetzungsfaktoren zweier fehlgeordneter Iodidionen wurde auf eins verfeinert

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten von $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**15b**),
 $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]\text{AsF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**15c**) und $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{AnErytH}_{-2})]\text{Cl} \cdot 6.22 \text{H}_2\text{O}$ (**15d**).

	15b	15c	15d
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5\text{RhPF}_6$	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5\text{RhAsF}_6$	$\text{C}_{28}\text{H}_{34.44}\text{N}_4\text{O}_{9.22}\text{RhCl}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	746.40	790.348	712.91
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	10.07990(10)	10.13030(10)	18.3987(14)
$b/\text{\AA}$	21.3559(3)	15.4186(2)	17.8060(9)
$c/\text{\AA}$	13.9164(2)	18.2057(3)	18.2485(12)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	109.0036(6)	93.5391(5)	95.296(9)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2832.45(6)	2838.22(6)	5952.8(7)
Z	4	4	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.75035(4)	1.84964(4)	1.59096(19)
μ/mm^{-1}	0.747	1.846	0.724
Kristallgröße/mm	$0.30 \times 0.20 \times 0.10$	$0.19 \times 0.19 \times 0.14$	$0.27 \times 0.05 \times 0.04$
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125	2.75
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.24–29.57	3.21–27.48	2.01–27.96
N_{hkl} (Metrik)	37255	6520	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.8117, 0.9360	0.6690, 0.8166	0.9040, 0.9796
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	56518	40066	25562
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	7881	6464	6962
R_{int}	0.0688	0.0984	0.1081
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0542	0.0634	0.1363
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	5601	4736	3907
x, y (Wichtung)	0.0575, 6.2312	0.0526, 2.5603	0.0289, 0
Verfeinerung	[a, b, e]	[a, b]	[a, c, d]
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
$N_{\text{parameter}}$	419	419	409
$N_{\text{restraints}}$	0	6	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0530	0.0456	0.0406
$R_w(F^2)$	0.1407	0.1114	0.0857
S (goodness of fit)	1.048	1.015	0.816
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1.041	0.613	0.543
$ \Delta\rho _{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	–1.486	–0.925	–0.780

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [b] Die O–H-Abstände und die H–H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} . [c] Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [d] Die Summe der Besetzungsfaktoren zweier Chloratome (Cl1, Cl2) mit zu kurzem Atomabstand wurde auf eins verfeinert. Der Besetzungsfaktor eines Sauerstoffatoms (O98), dessen Atomabstand zu Cl1 zu klein ist, wurde gemeinsam mit dem Besetzungsfaktor von Cl2 verfeinert. Der Besetzungsfaktor eines Sauerstoffatoms (O97) wurde zu 0.15933 verfeinert. [e] Die Reflexe 1 3 0 und 1 1 1 wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt, da sie vom „beam stop“ beschädigt sind.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten von [Rh(phen)₂(CptdH₋₂)]PF₆ · 3 H₂O (**16b**), [Rh(phen)₂(CptdH₋₂)]I · 7 H₂O (**16c**) und [Rh(phen)₂(rac-ChxdH₋₂)]PF₆ · 2 H₂O (**17c**).

	16b	16c	17c
Summenformel	C ₂₉ H ₃₀ N ₄ O ₅ RhPF ₆	C ₂₉ H ₃₈ IN ₄ O ₉ Rh	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₄ RhPF ₆
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	762.44	816.444	758.45
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2₁/c</i>
$a/\text{Å}$	10.0016(2)	9.5379(2)	9.6350(2)
$b/\text{Å}$	9.3735(2)	11.5987(2)	15.7066(3)
$c/\text{Å}$	16.0925(4)	15.8106(3)	19.8549(5)
$\alpha/^\circ$	90	82.5350(10)	90
$\beta/^\circ$	95.3580(10)	89.6420(10)	91.7400(10)
$\gamma/^\circ$	90	68.6720(10)	90
$V/\text{Å}^3$	1502.08(6)	1613.89(5)	3003.32(11)
Z	2	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.68577(7)	1.68011(5)	1.67742(6)
μ/mm^{-1}	0.706	1.543	0.703
Kristallgröße/mm	0.16 × 0.10 × 0.08	0.16 × 0.16 × 0.12	0.16 × 0.10 × 0.08
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125	4.125
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.80–27.53	3.39–30.01	3.18–27.54
N_{hkl} (Metrik)	18585	156700	49517
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.8887, 0.9505	0.7716, 0.8505	0.8924, 0.9449
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	36562	44388	36216
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	3437	9371	6866
R_{int}	0.1207	0.0427	0.0640
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0750	0.0335	0.0534
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	2205	7956	4772
x, y (Wichtung)	0.1006, 0	0.0699, 4.9372	0.0754, 6.3174
Verfeinerung	[a, b, c]	[a, b	[a, b]
Extinktionsparameter	0.009(2)	0.0108(12)	–
Flack-Parameter	–	–	–
$N_{\text{parameter}}$	257	422	415
$N_{\text{restraints}}$	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0593	0.0627	0.0601
$R_w(F^2)$	0.1633	0.1736	0.1667
S (goodness of fit)	0.994	1.105	1.033
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e Å}^{-3}$	1.162	1.649	1.265
$ \Delta\rho _{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	–0.787	–1.056	–1.189

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [b] Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [c] Die Summe der Besetzungsfaktoren zweier fehlgeordneter Fragmente bestehend aus am Rhodium koordinierten Cyclopentandiol wurde auf eins verfeinert. Der Besetzungsfaktor der beiden Fragmente ist 0.5. [d] Die Summe der Besetzungsfaktoren zweier fehlgeordneter Iodidionen wurde auf eins verfeinert. Mit zwei Paaren aus je zwei fehlgeordneten Sauerstoffatomen von Wassermolekülen wurde entsprechend verfahren. Der Besetzungsfaktor zweier weiterer fehlgeordneter Sauerstoffatome von Wassermolekülen wurde zusammen mit dem Besetzungsfaktor eines der beiden Iodidionen auf 0.77612 verfeinert.

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten von [Rh(phen)₂(*rac*-Thre1,2H₋₂)]PF₆ · 7.25 H₂O (**24c**),
[Rh(phen)₂(XyltH₋₂)]PF₆ · 5.25 H₂O (**26**) und [(Rh(phen)₂)₂(Dulc2,3,4,5H₋₄)]I₂ · 10.76 H₂O (**28**).

	24c	26	28
Summenformel	C ₂₈ H _{38.5} N ₄ O _{11.25} RhPF ₆	C ₂₉ H _{36.5} N ₄ O _{10.25} RhPF ₆	C ₅₄ H _{63.52} I ₂ N ₈ O _{16.76} Rh ₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	859.00	852.99	1552.426
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	triklin
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	21.7018(8)	21.3656(2)	14.9464(4)
<i>b</i> /Å	21.7018	21.3655	15.2230(5)
<i>c</i> /Å	29.4729(11)	29.6768(5)	15.8977(5)
α /°	90	90	95.9405(16)
β /°	90	90	112.543(2)
γ /°	90	90	112.9097(12)
<i>V</i> /Å ³	13880.8(9)	13547.1(3)	2938.35(16)
<i>Z</i>	16	16	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.64419(11)	1.67291(4)	1.75466(10)
μ /mm ⁻¹	0.634	0.647	1.688
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.13 × 0.13	0.30 × 0.25 × 0.20	0.19 × 0.10 × 0.07
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125	4.125
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°	1.88–23.98	3.31–27.47	3.13–27.43
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	5000	135299	60330
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.9383, 0.9597	0.8858, 0.9205	0.7148, 0.9012
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	40029	119337	43892
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	5429	7742	13262
<i>R</i> _{int}	0.0745	0.0964	0.1088
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0629	0.0493	0.1281
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	3666	4811	7516
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1168, 0	0.1329, 29.0706	0.0756, 13.1667
Verfeinerung	[<i>a</i> , <i>c</i> , <i>d</i>]	[<i>a</i> , <i>b</i>]	[<i>a</i> , <i>c</i> , <i>e</i>]
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
<i>N</i> _{parameter}	462	465	748
<i>N</i> _{restraints}	1	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0617	0.0695	0.0801
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1740	0.2216	0.2121
<i>S</i> (goodness of fit)	0.969	1.029	1.108
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e } \text{\AA}^{-3}$	1.313	1.654	1.781
$ \Delta\rho _{\text{min}}/\text{e } \text{\AA}^{-3}$	-1.017	-0.738	-0.732

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [b] Die Lagen der an Sauerstoffatome von Hydroxygruppen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die an Sauerstoff von Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [c] Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [d] Der Atomabstand zweier Sauerstoffatome (O4, O94) wurde auf mindestens 2.4 Å fixiert. [e] Der Besetzungsfaktor von acht Sauerstoffatomen von Wassermolekülen ist eins. Der Besetzungsfaktor von O99 wurde auf 0.2265 verfeinert. Die Summen der Besetzungsfaktoren von O910 und O911 bzw. O913 und O914 wurde auf eins verfeinert. Der Besetzungsfaktor von O912 wurde gemeinsam mit dem von O910 verfeinert.

Tabelle 6.7: Kristallographische Daten von $[(\text{Rh}(\text{phen})_2)_2(\alpha\text{-CDH}_4)](\text{PF}_6)_2 \cdot 13.1 \text{ H}_2\text{O}$ (**30**) und $[\text{Rh}(\text{tren})(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**37b**).

	30	37b
Summenformel	$\text{C}_{84}\text{H}_{114.2}\text{N}_8\text{O}_{43.1}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Rh}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{BN}_4\text{O}_5\text{Rh}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	2421.203	706.49
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	17.7954(2)	10.6101(13)
$b/\text{Å}$	24.7355(3)	12.1607(18)
$c/\text{Å}$	25.5545(3)	14.992(2)
$\alpha/^\circ$	90	110.800(17)
$\beta/^\circ$	90	92.973(16)
$\gamma/^\circ$	90	112.441(15)
$V/\text{Å}^3$	11248.5(2)	1631.5(4)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.42972(3)	1.4381(4)
μ/mm^{-1}	0.427	0.571
Kristallgröße/mm	$0.26 \times 0.24 \times 0.12$	$0.23 \times 0.17 \times 0.03$
Messtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.16–24.10	1.49–23.97
N_{hkl} (Metrik)	125024	3249
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
min., max. Transmission	0.9052, 0.9483	0.9088, 0.9858
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	86124	9844
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	17632	4786
R_{int}	0.0905	0.1193
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0742	0.2840
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	11817	2262
x, y (Wichtung)	0.1623, 0	0, 0
Verfeinerung	[a, b, c]	[a, d]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0.00(4)	–
$N_{\text{parameter}}$	1350	419
$N_{\text{restraints}}$	0	6
$R(F_{\text{obs}})$	0.0786	0.0543
$R_w(F^2)$	0.2374	0.1042
S (goodness of fit)	1.028	0.670
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.001	0.001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e Å}^{-3}$	0.890	0.536
$ \Delta\rho _{\text{min}}/\text{e Å}^{-3}$	–0.393	–0.578

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. [b] Die an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. [c] Fünf Sauerstoffatome von Wassermolekülen sind fehlgeordnet. Die Summe der Besetzungsfaktoren dieser fünf Paare (O911,O912 - O921,O922- O931,O932 - O941,O942 - O951,O952) wurde auf eins verfeinert. Zusätzlich wurde der Besetzungsfaktor zweier weiterer unterbesetzter Sauerstoffatome von Wassermolekülen gemeinsam verfeinert mit dem Besetzungsfaktor zweier der oben erwähnten Sauerstoffatome (O921,O923 - O931,O933). [d] Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die O–H-Abstände und die H–H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 bzw. 1.31 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} .

6.2 Abbildungen zu den Kristallstrukturen

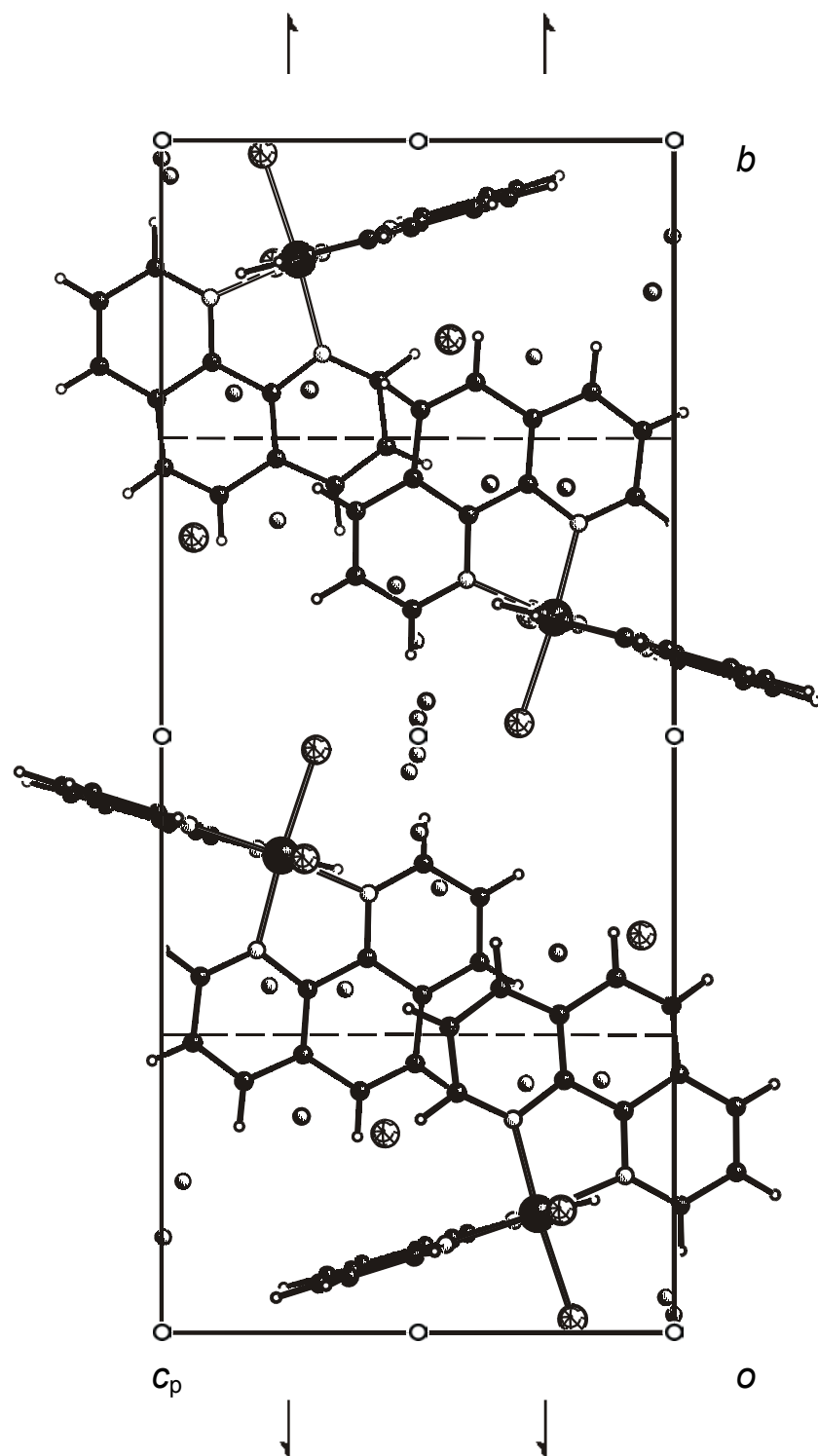


Abb. 6.1: Die Kristallstruktur von **1c** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster).

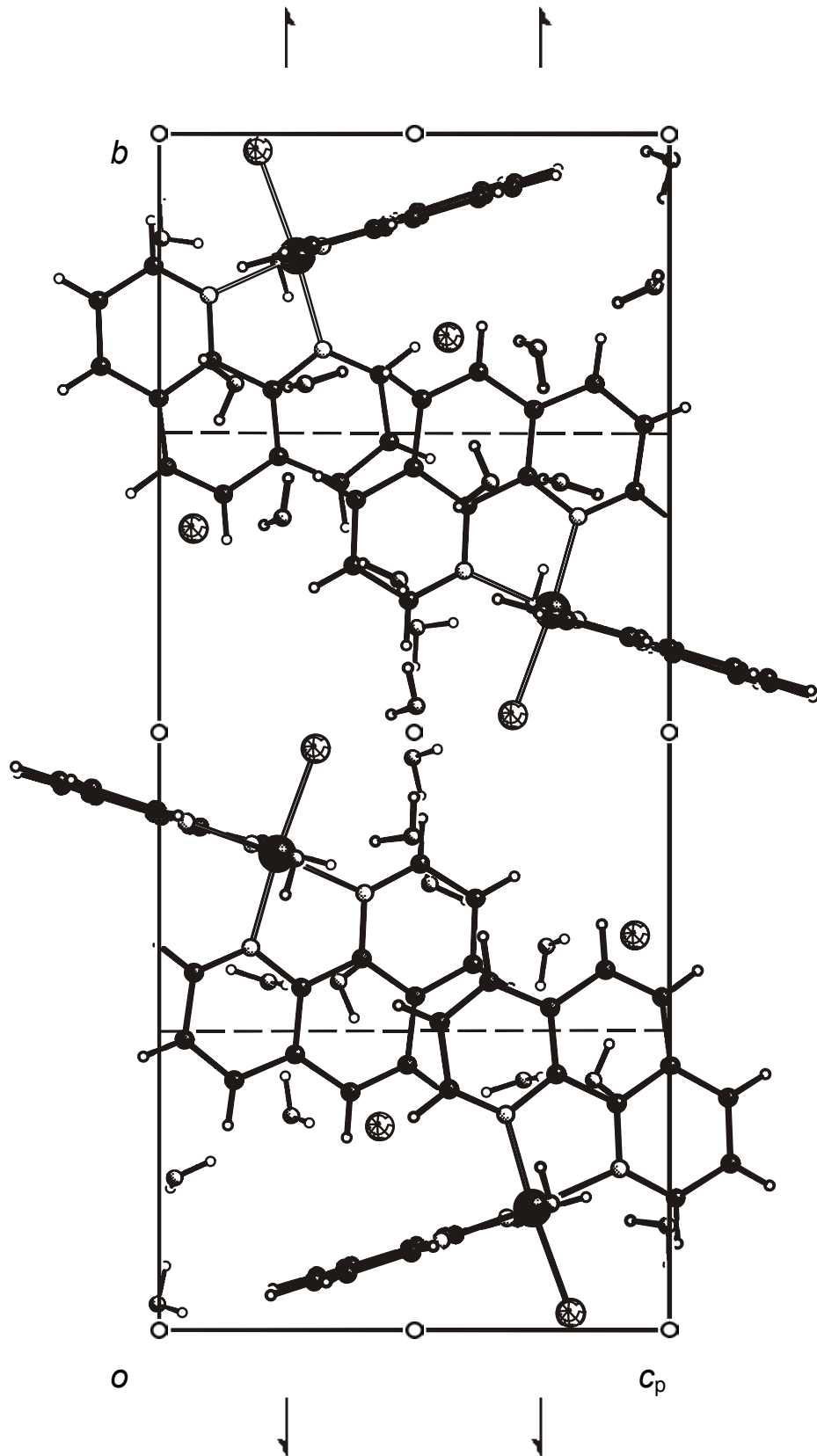


Abb. 6.2: Die Kristallstruktur von **2b** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster).

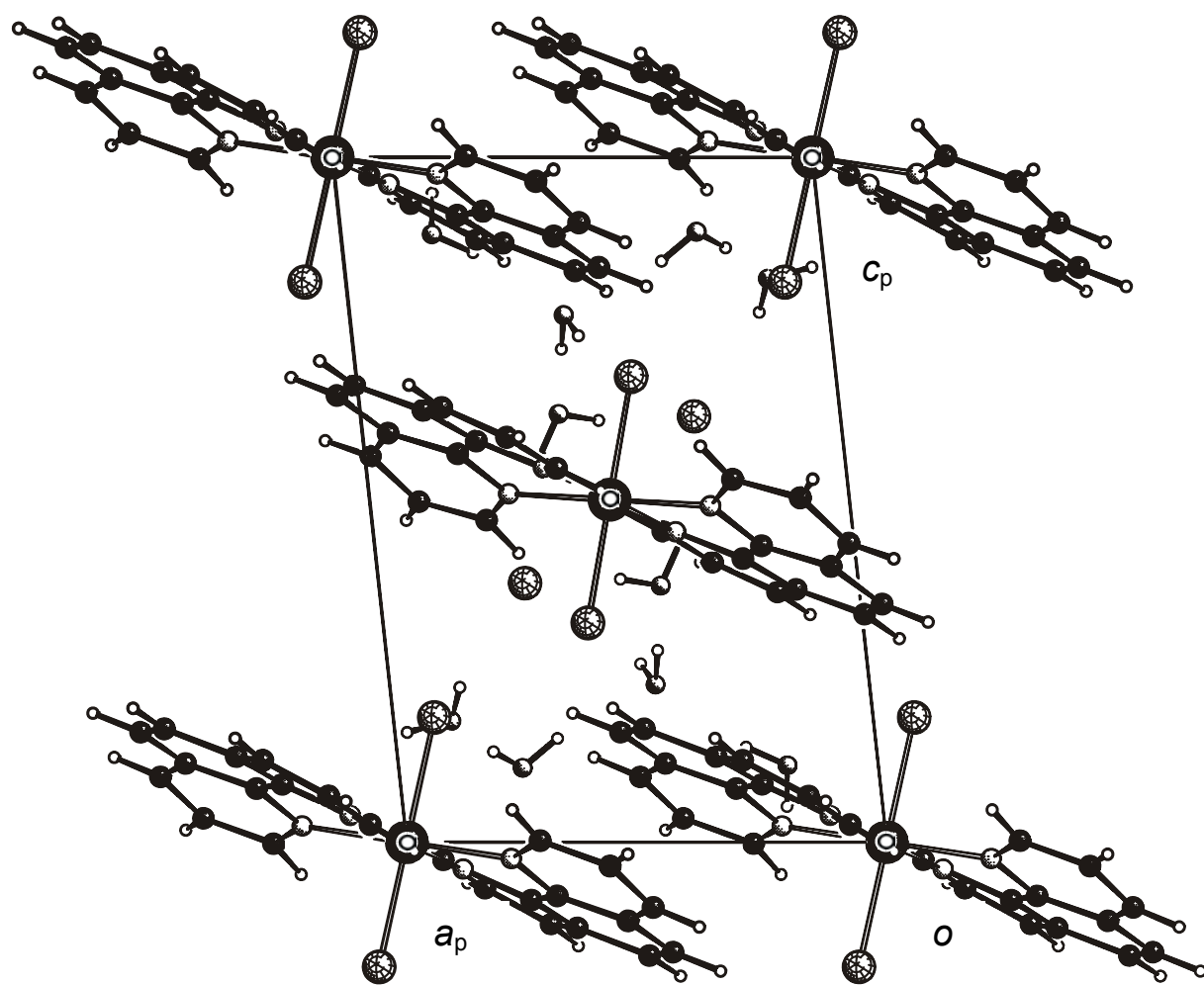


Abb. 6.3: Die Kristallstruktur von **5** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster).

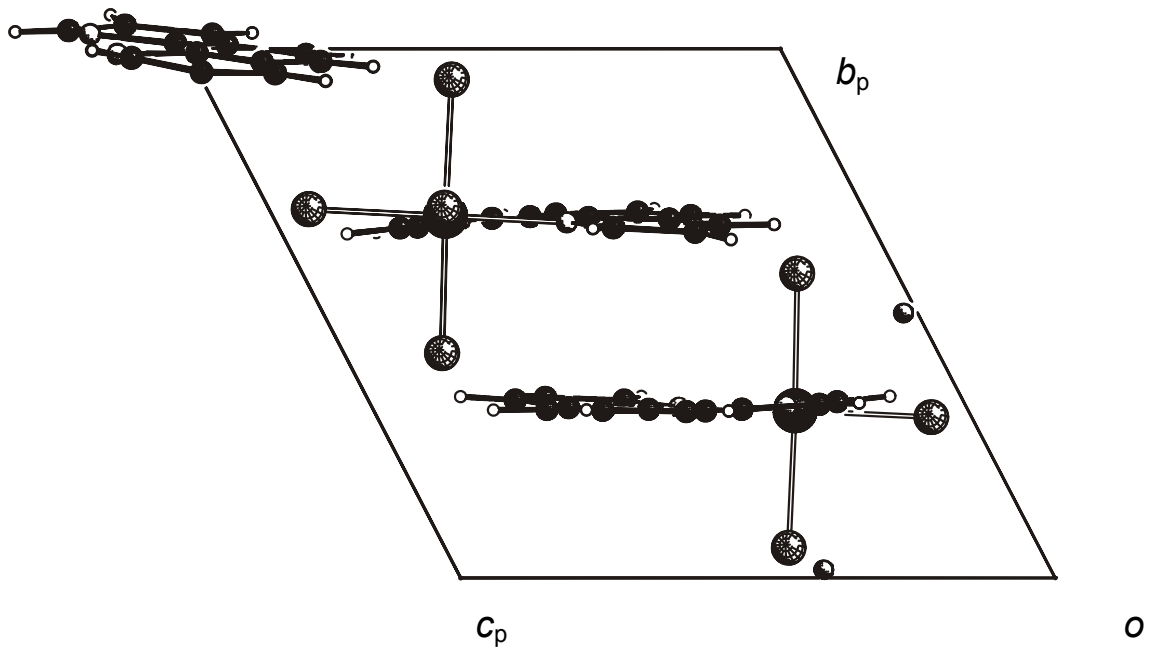


Abb. 6.4: Die Kristallstruktur von **9d** in der Raumgruppe $P1$ mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster).

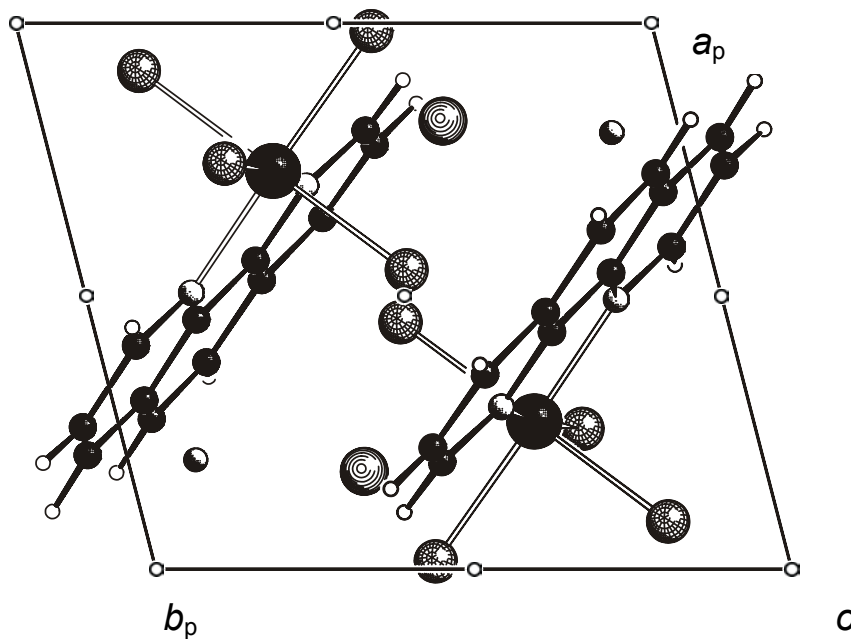


Abb. 6.5: Die Kristallstruktur von **9c** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster), Kalium (groß, liniert).

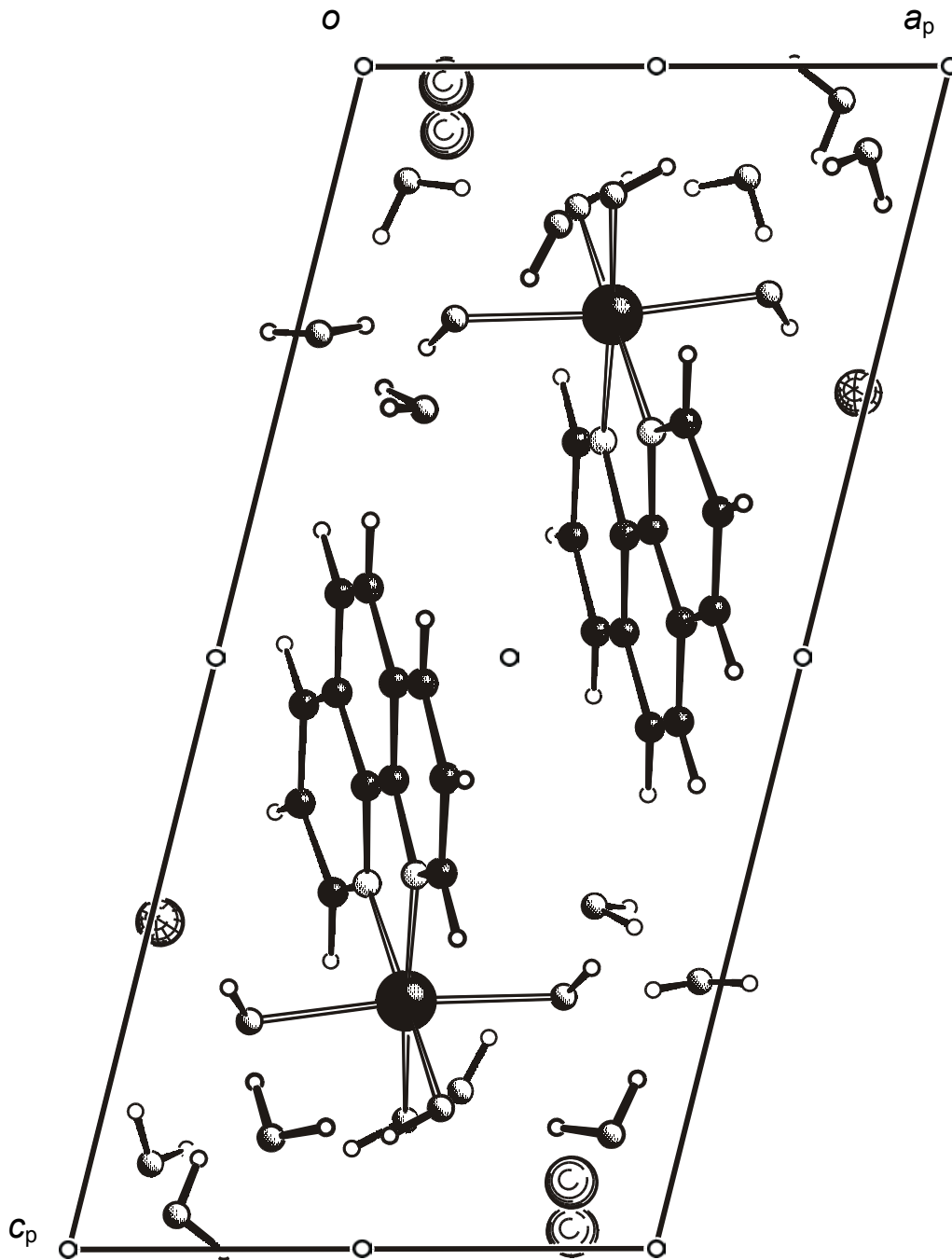


Abb. 6.6: Die Kristallstruktur von **10b** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster), Natrium (groß, liniert).

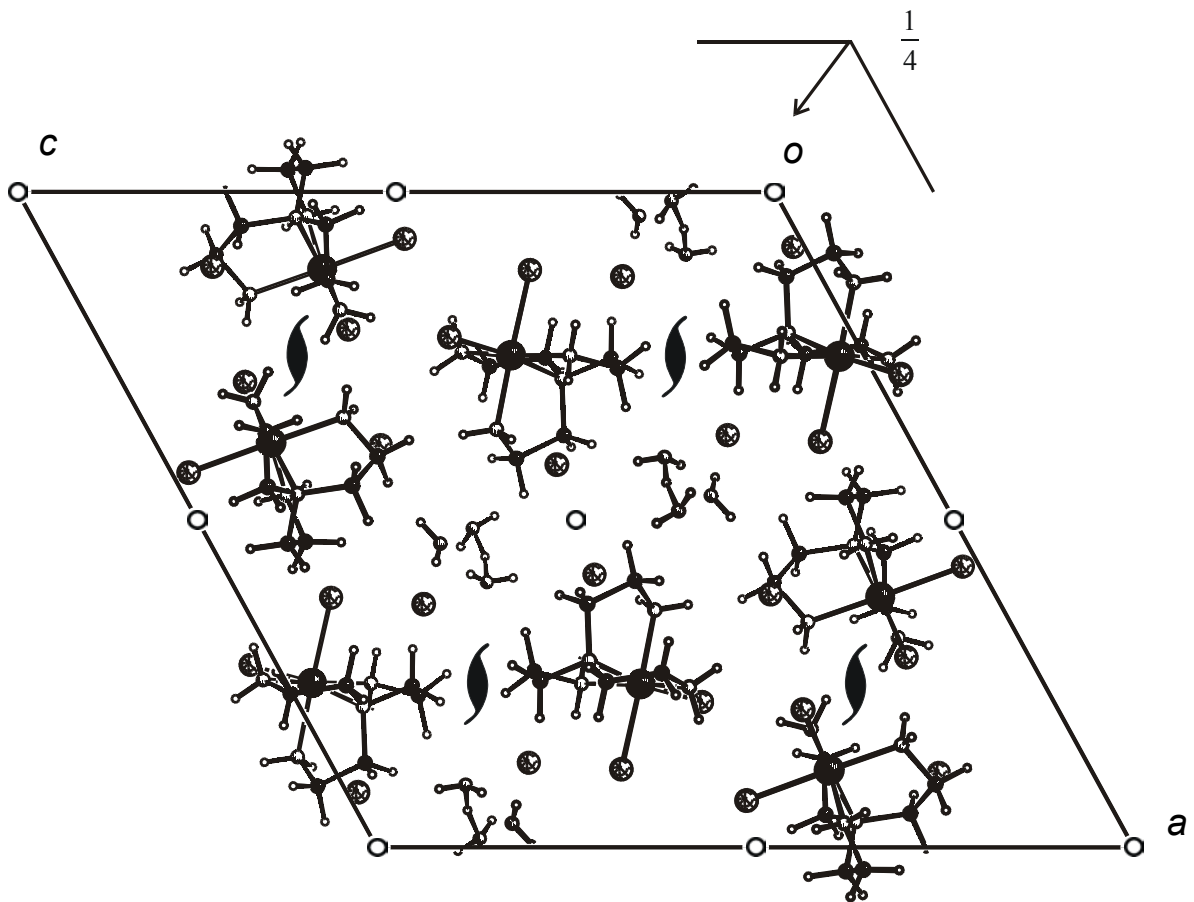


Abb. 6.7: Die Kristallstruktur von **11c** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster).

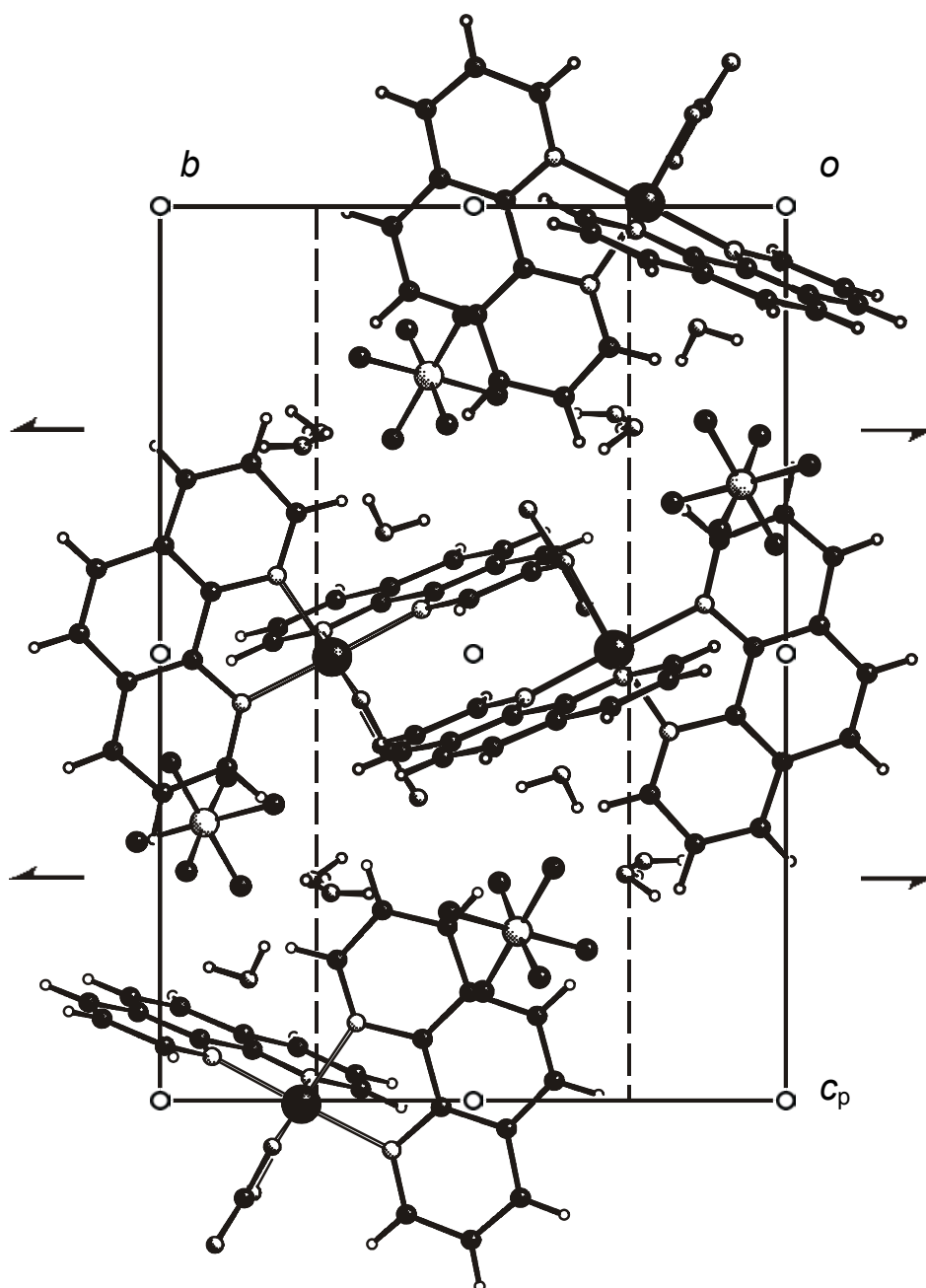


Abb. 6.8: Die Kristallstruktur von **13** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Phosphor (mittelgroß, hell), Fluor (klein, schwarz).

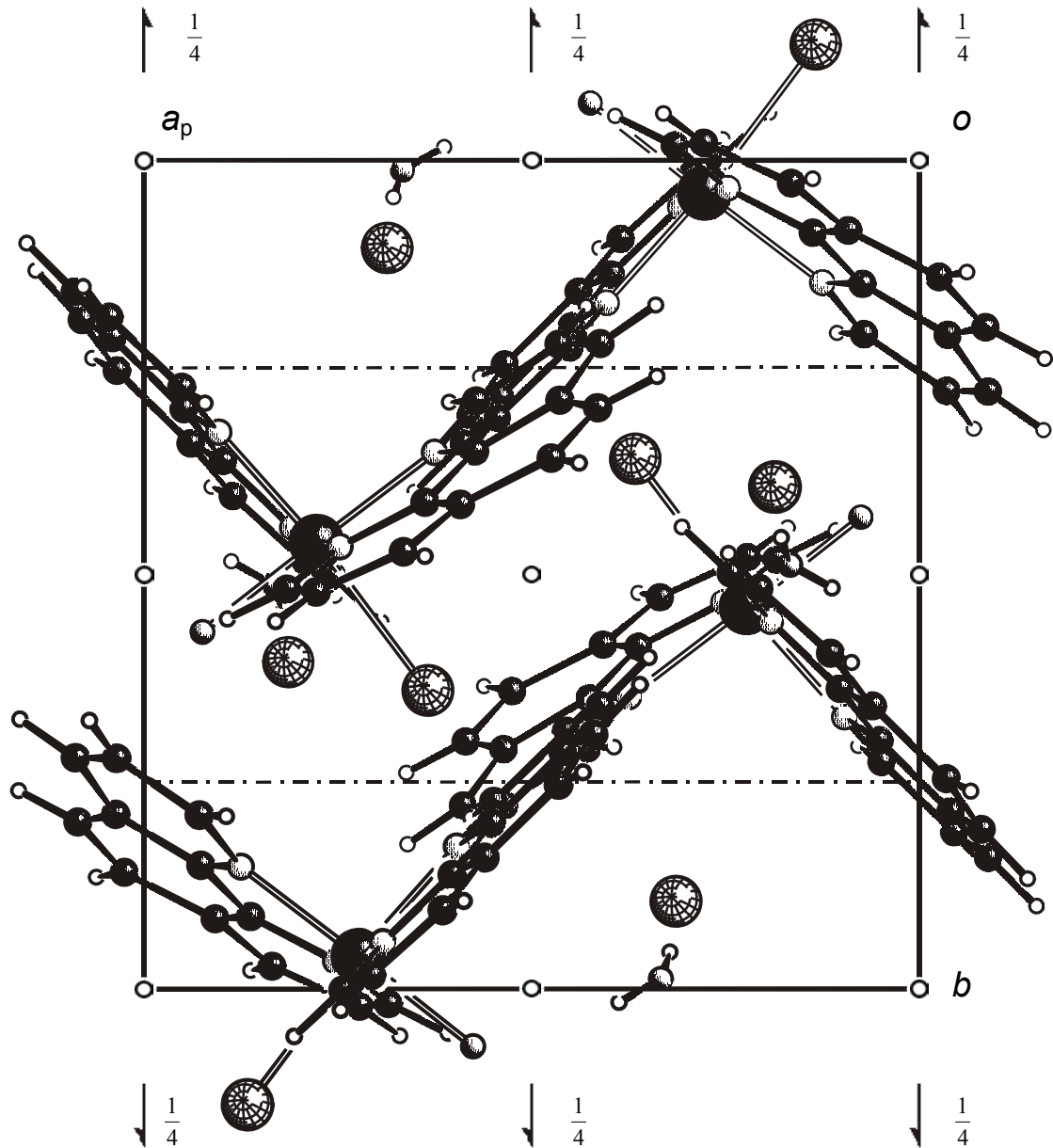


Abb. 6.9: Die Kristallstruktur von **14** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Iod (groß, Netzmuster).

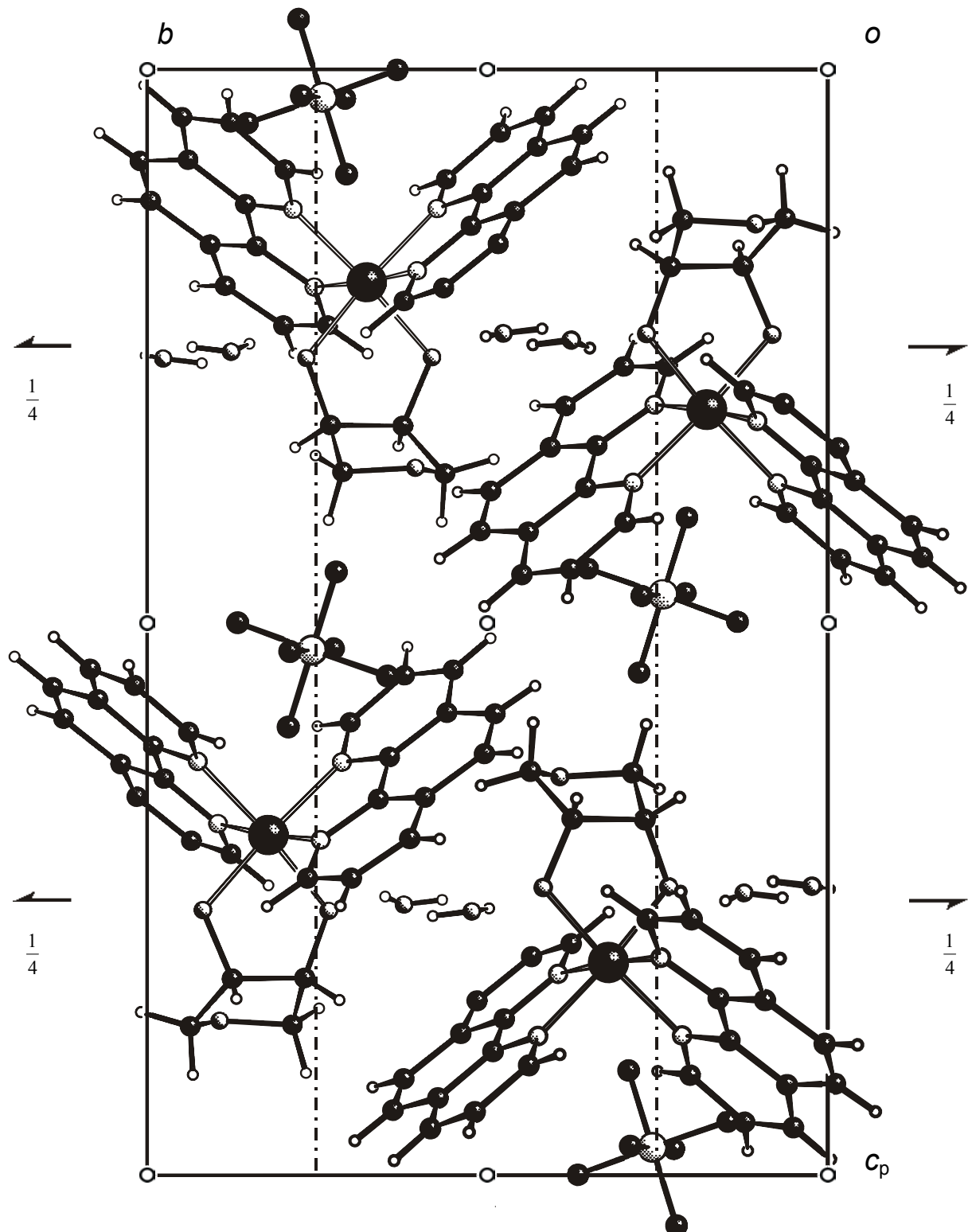


Abb. 6.10: Die Kristallstruktur von **15b** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Phosphor (mittelgroß, hell), Fluor (klein, schwarz).

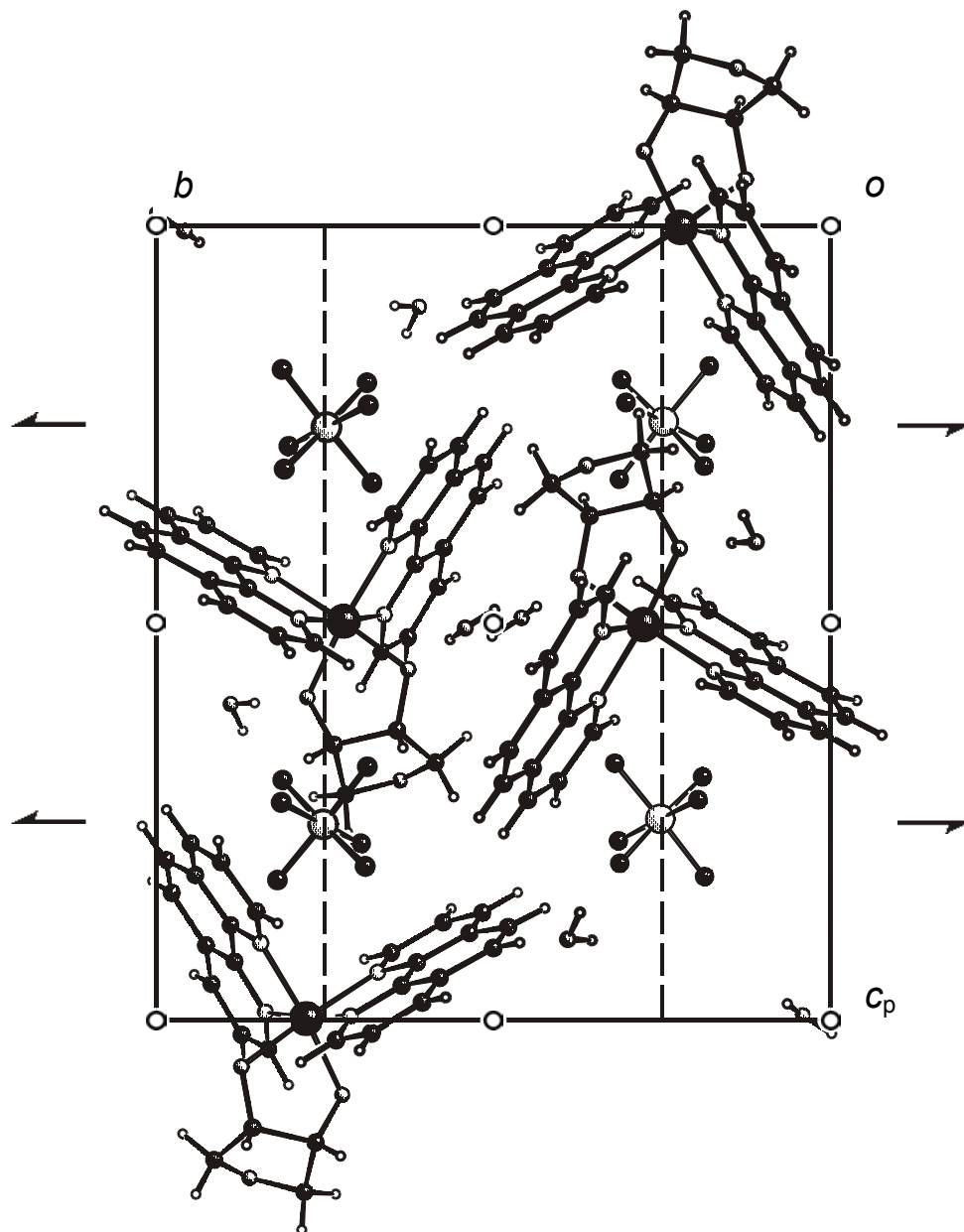


Abb. 6.11: Die Kristallstruktur von **15c** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[100]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Arsen (mittelgroß, hell), Fluor (klein, schwarz).

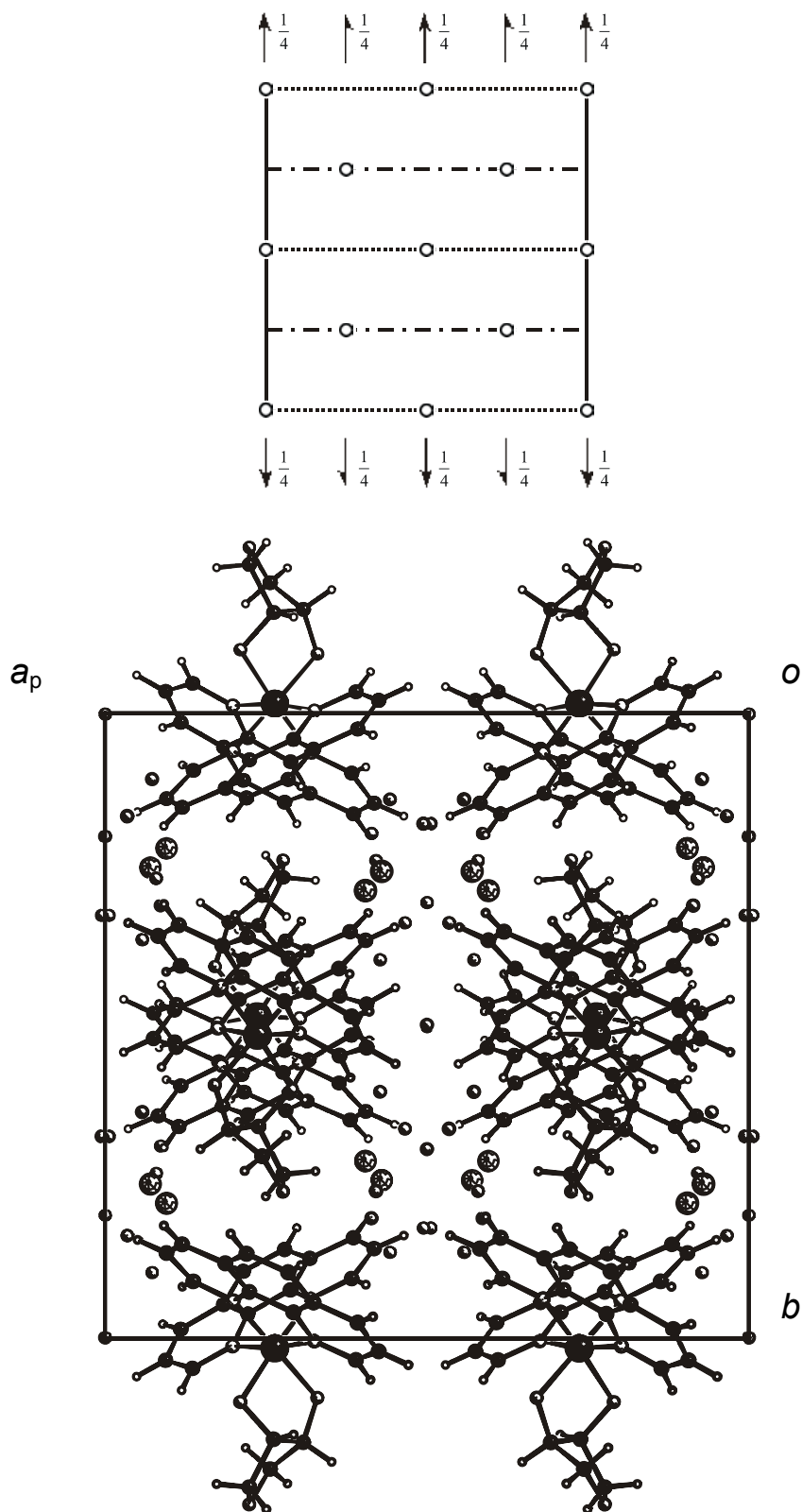


Abb. 6.12: Die Kristallstruktur von **15d** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Chlor (groß, Netzmuster).

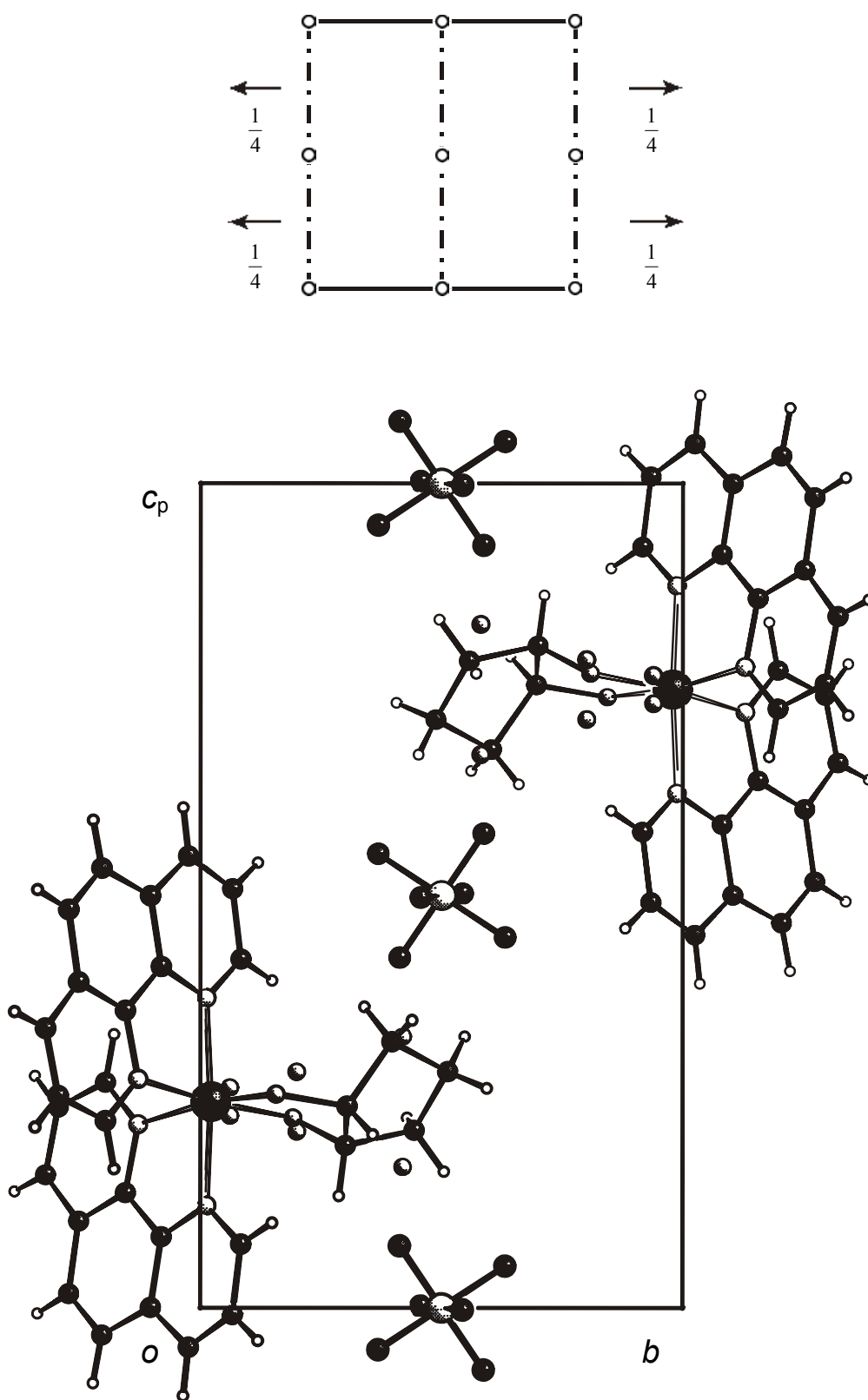


Abb. 6.13: Die Kristallstruktur von **16b** in der Raumgruppe $P2/n$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Phosphor (mittelgroß, hell), Fluor (klein, schwarz). Das Komplexmolekül liegt fehlgeordnet vor. Es ist nur eine Lage des Cyclopentandiolfragmentes dargestellt. Die andere Lage wird durch die C_2 -Achse erzeugt.

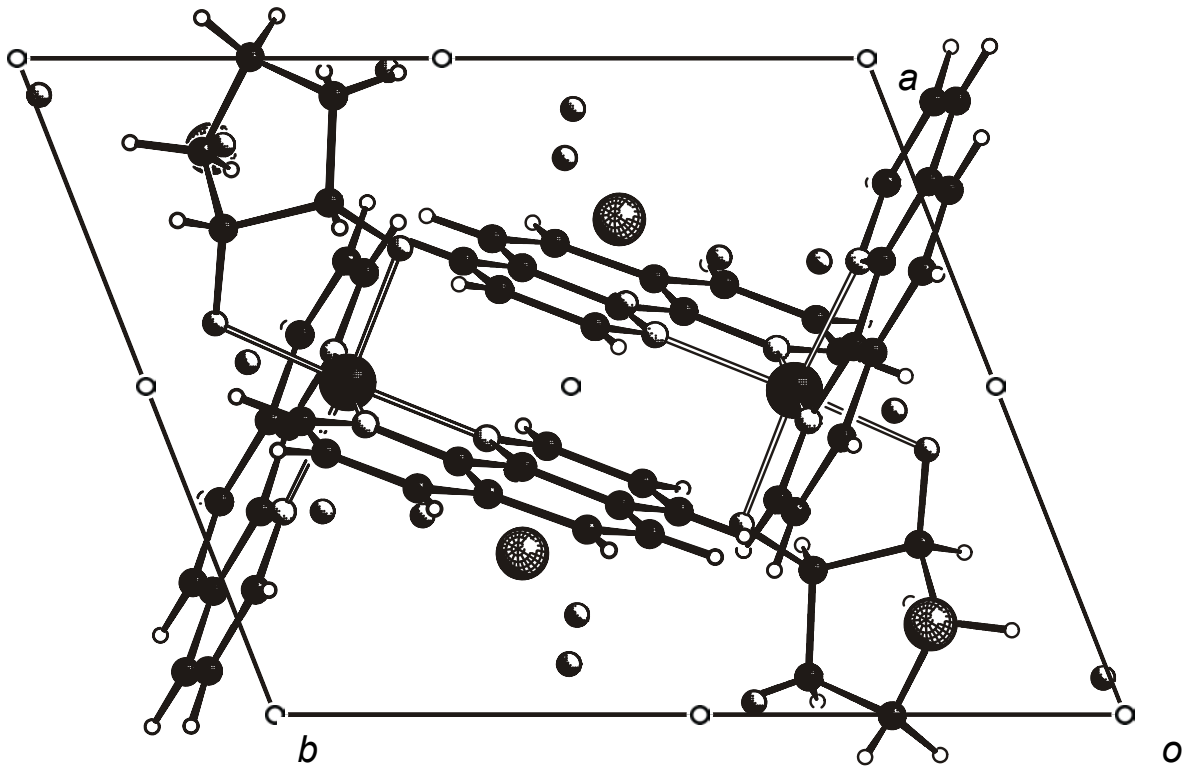


Abb. 6.14: Die Kristallstruktur von **16c** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Iod (groß, Netzmuster).

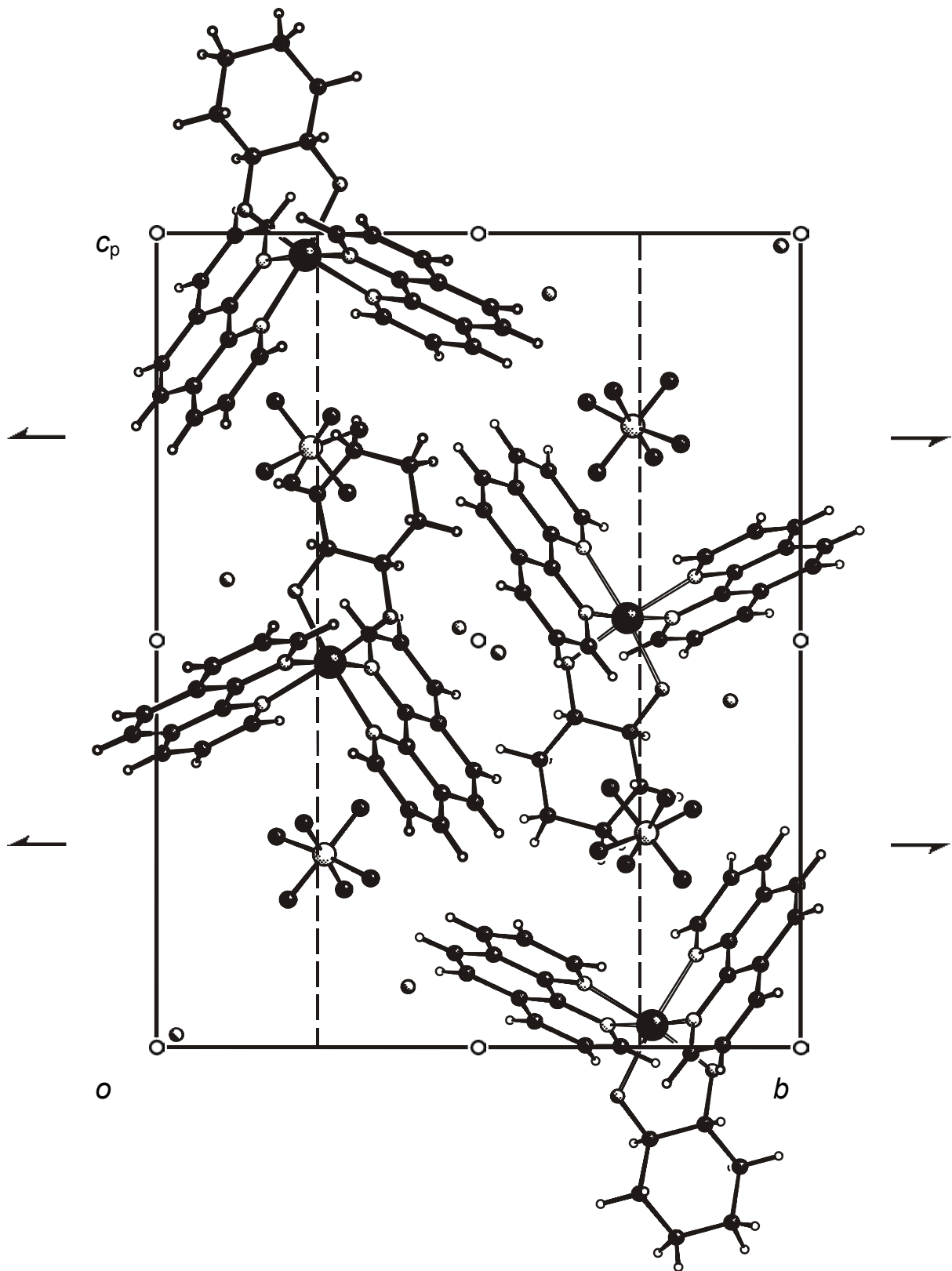


Abb. 6.15: Die Kristallstruktur von **17c** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Phosphor (mittelgroß, hell), Fluor (klein, schwarz).

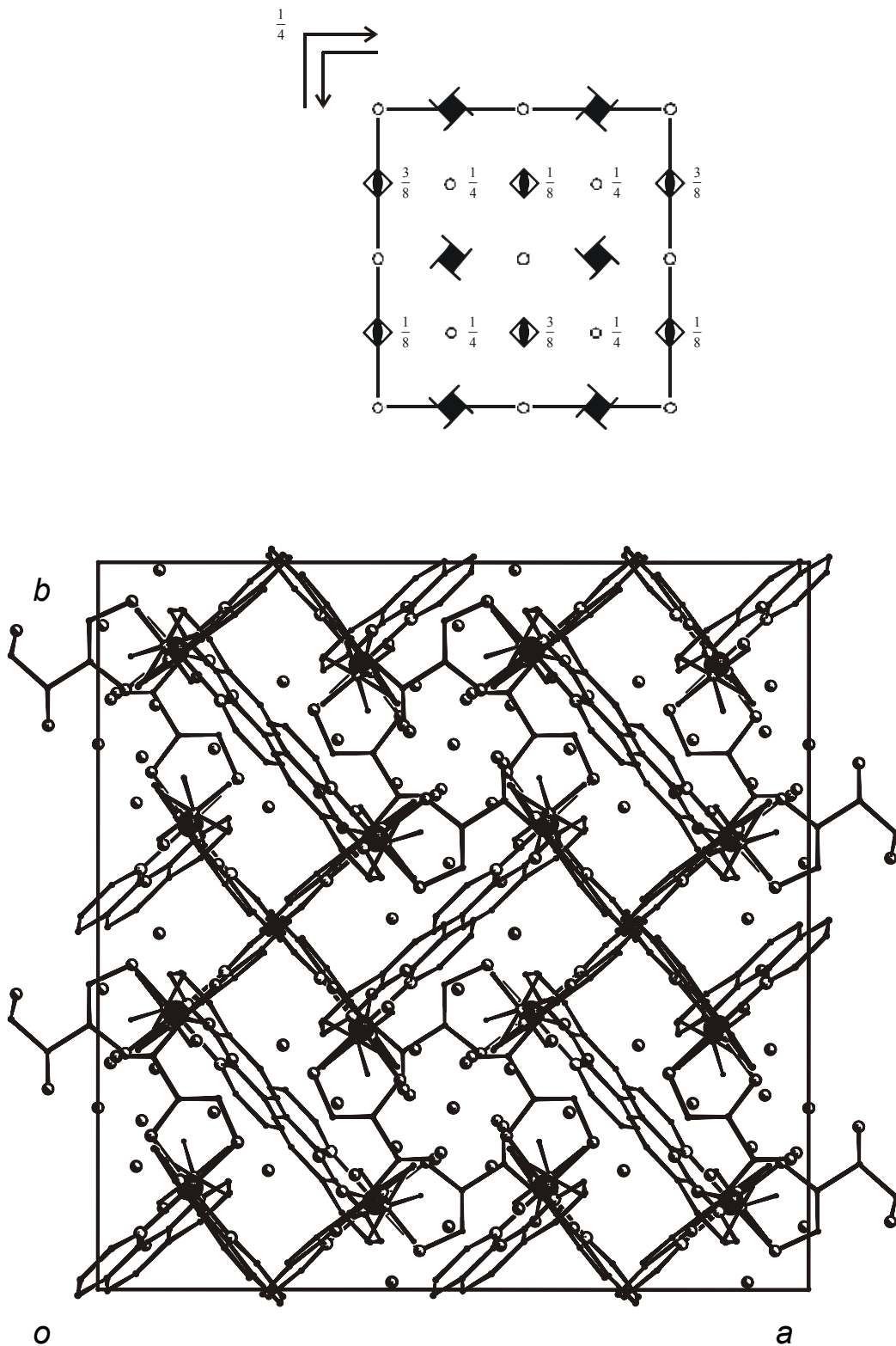


Abb. 6.16: Die Kristallstruktur von **24c** in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Phosphor (sehr klein, hell), Fluor (sehr klein, schwarz). Kohlenstoff ist als Gerüstecke dargestellt, Wasserstoff ist nicht dargestellt.

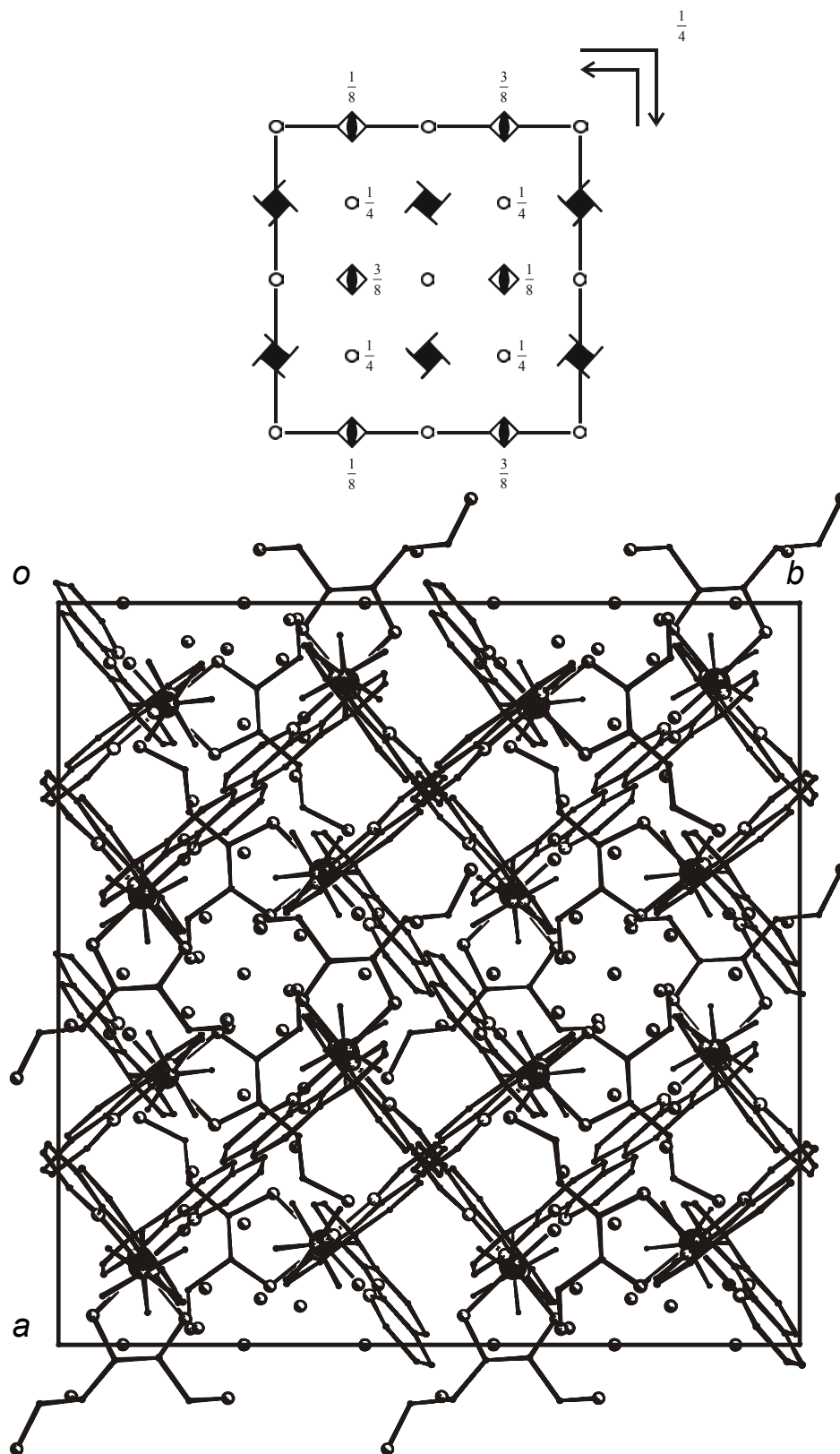


Abb. 6.17: Die Kristallstruktur von **26** in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Phosphor (sehr klein, hell), Fluor (sehr klein, schwarz). Kohlenstoff ist als Gerüstecke dargestellt, Wasserstoff ist nicht dargestellt.

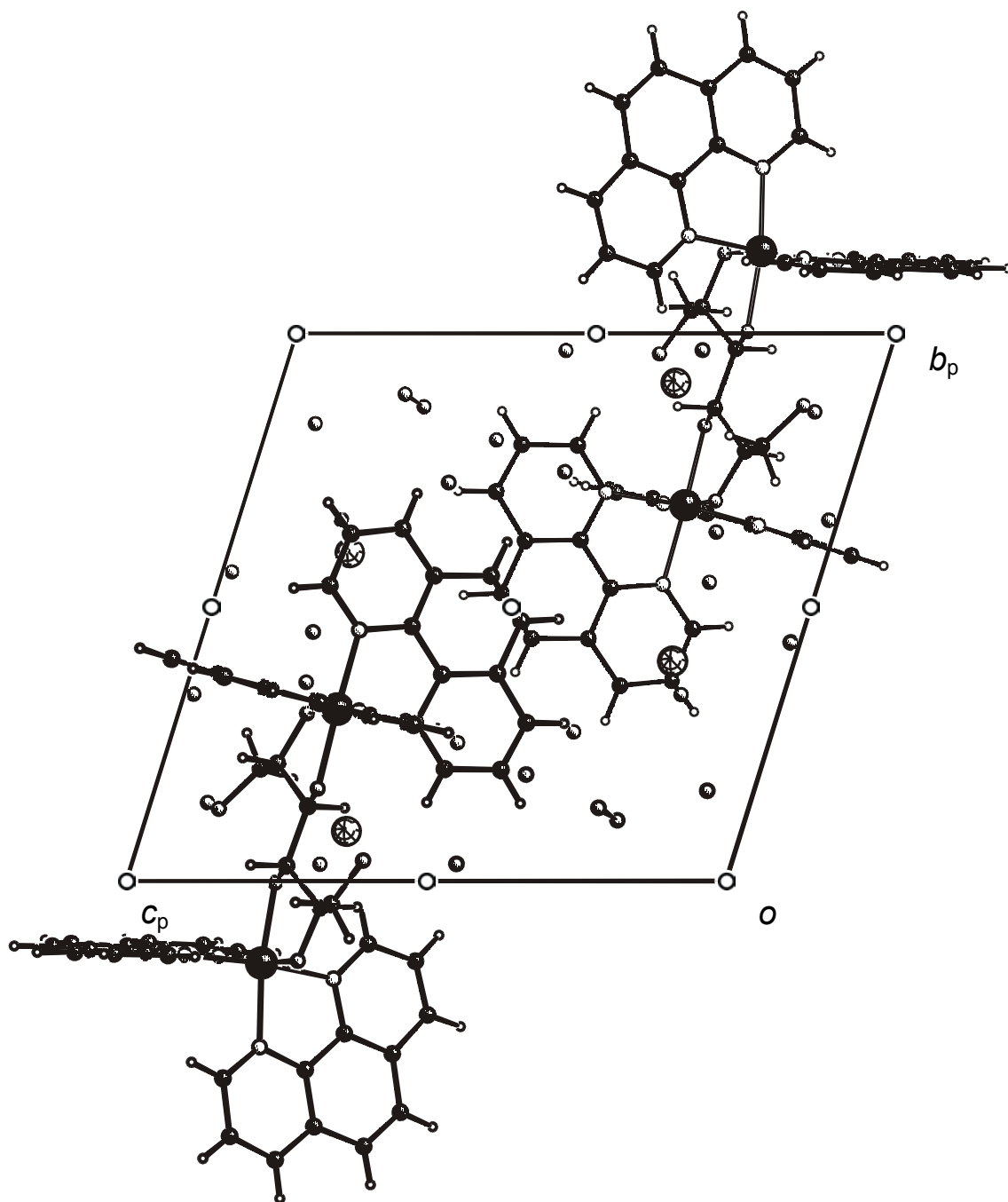


Abb. 6.18: Die Kristallstruktur von **28** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[1\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Iod (groß, Netzmuster).

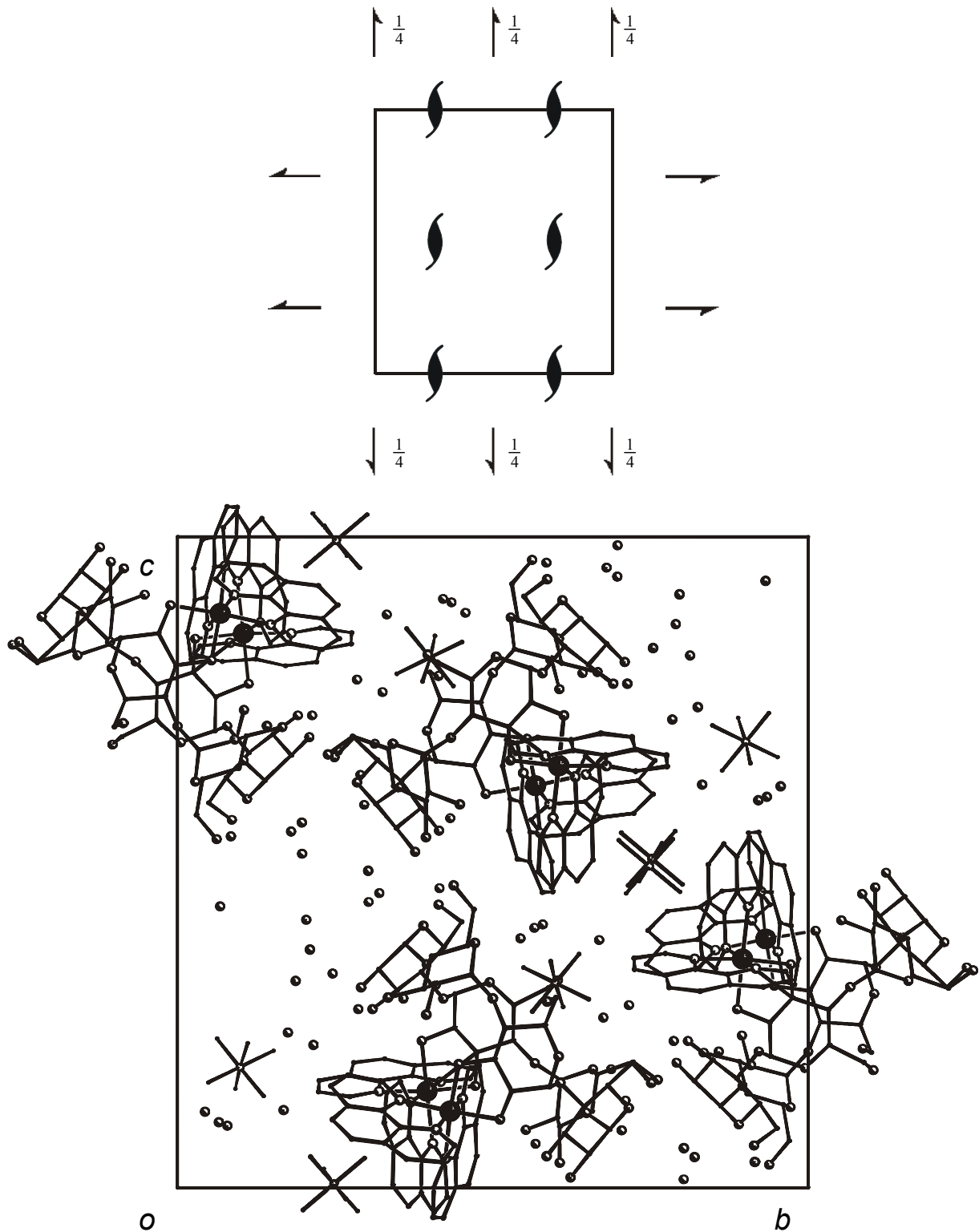


Abb. 6.19: Die Kristallstruktur von **30** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Phosphor (sehr klein, hell), Fluor (sehr klein, schwarz). Kohlenstoff ist als Gerüstecke dargestellt, Wasserstoff ist nicht dargestellt.

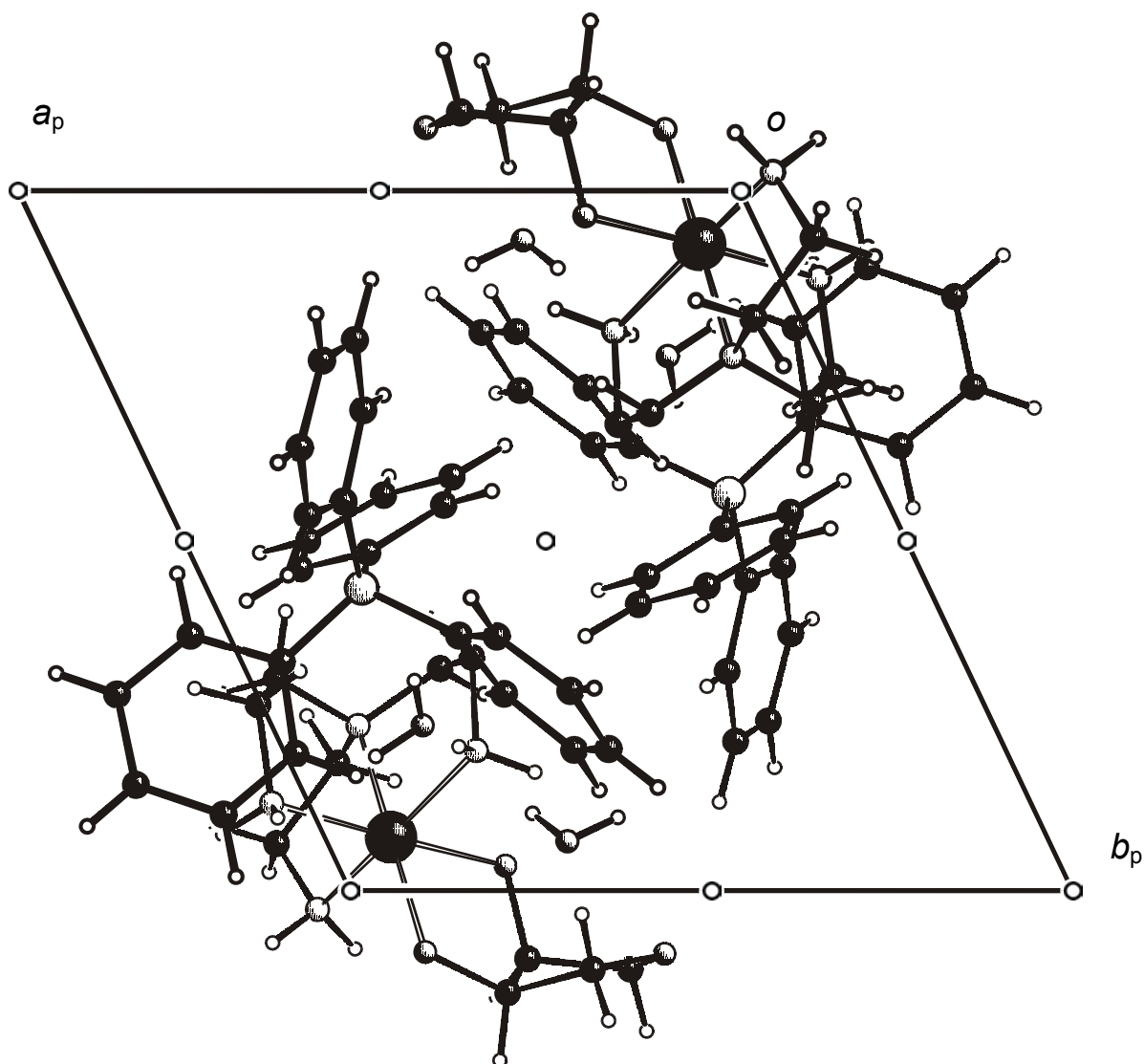


Abb. 6.20: Die Kristallstruktur von **37b** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Rhodium (groß, schwarz), Stickstoff (klein, hell), Sauerstoff (klein, etwas schraffiert), Kohlenstoff (klein, dunkel), Wasserstoff (sehr klein, ohne Füllung), Bor (mittelgroß, hell).

Literaturverzeichnis

- [1] S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1984**, *42*, 15–68.
- [2] S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 19–35.
- [3] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951.
- [4] A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184.
- [5] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1547–1554.
- [6] H. Piotrowski, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [7] M. Handwerk, Diplomarbeit **2000**, Universität München (LMU).
- [8] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 359–360.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage, Wiley, **1999**, 1039–1063.
- [10] M. Handwerk, unveröffentlicht.
- [11] I. Banyai, J. Glaser, M. C. Read, M. Sandstroem, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2423–2429.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, 1569–1574.
- [13] J. M. de Bruijn, Dissertation **1986**, Universität Delft (TH), Niederlande.
- [14] P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *23*, 2621–2628.
- [15] R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *3*, 451–454.
- [16] E. D. McKenzie, R. A. Plowman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 199–212.
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [18] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, 103–106.
- [19] Z. Ji, Y. Shan, A. R. Guadalupe, S. D. Huang, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 387–388.
- [20] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [21] E. D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 187–216.
- [22] A. Hazell, A. Mukhopadhyay, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 1647–1649; A. Hazell, O. Simonsen, O. Wernberg, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1707–1711.
- [23] P. Bonneson, J. L. Walsh, W. T. Pennington, A. W. Cordes, B. Durham, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1761–1765.
- [24] P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1643–1646.
- [25] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [26] J. A. Broohead, W. Grumley, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2002–2009.
- [27] E. Martins, P. S. Sheridan, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2822–2826.

- [28] S. A. Johnson, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 925–932.
- [29] S. G. Zipp, S. K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 181–184.
- [30] M. J. Saliby, E. B. Kaplan, P. S. Sheridan, S. K. Madan, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 728–733.
- [31] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, 863, 1838–1842.
- [32] K. Bock, C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, *41*, 27–66.
- [33] P. E. Pfeffer, K. M. Valentine, F. W. Parrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1265–1274.
- [34] G. M. Waind, B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 551–556.
- [35] B. Martin, G. M. Waind, *Proc. R. Soc. London* **1958**, 169.
- [36] B. Martin, W. R. McWhinnie, G. M. Waind, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *23*, 207–223.
- [37] M. Chou, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin, A. P. Zipp, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3989–3997.
- [38] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3508.
- [39] S. J. Angyal, R. Le Fur, *Carbohydr. Res.* **1980**, *84*, 201–209.
- [40] S. Anderson, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4423–4424.
- [41] W. W. Lebedinski, *Izv. Inst. Izuch. Platiny Drugikh. Blagorod. Metal. Akad. Nauk SSSR* **1935**, *12*, 67.
- [42] J. Meyer, H. Kienitz, *Z. anorg. Chem.* **1939**, *242*, 281–301.
- [43] S. M. Jørgensen, *J. prakt. Chem.* **1885**, *227*, 478.
- [44] F. M. Jaegar, J. A. van Dijk, *Z. anorg. Chem.* **1936**, *227*, 273–327.
- [45] F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1934**, 466–474.
- [46] A. Werner, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 4817–4825.
- [47] M. P. Hancock, *Acta Chem. Scand.* **1975**, *A 29*, 468–474; M. P. Hancock, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *A 33*, 15–18; M. Hancock, B. Nielsen, J. Springborg, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 220–233.
- [48] R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1640–1646; R. D. Gillard, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1951–1965; D. Dollimore, R. G. Gillard, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4479–4482.
- [49] J. G. Gibson, E. D. McKenzie, unveröffentlicht; J. G. Gibson, Dissertation **1969**, University of Sheffield.
- [50] J. G. Gibson, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2637–2645.
- [51] J. D. Miller, R. H. Prince, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 519–520; G. C. Kulasingam, W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 521–522.
- [52] G. C. Robinson, R. Mason, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 62–63.
- [53] E. A. Mason, M. M. Kreevoy, *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5808–5814; T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 465; T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 399–404; L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 827–831.

- [54] A. J. Carty, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 158–159; J. V. Rund, A. C. Hazell, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 3103–3105; A. Hazell, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1707–1711; P. Wehman, V. E. Kaasjager, W. G. J. de Lange, F. Hartl, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, *Organometallics* **1995**, *14*, 3751–3761; B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, *16*, 5064–5075.
- [55] T. Kunte, Dissertation **2002**, Universität München (LMU).
- [56] Cu: H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2412–2415; M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 8–9; Hg: D. Grdenic, B. Kamenar, A. Hergold-Brundić, *Cryst. Struct. Comm.* **1978**, *7*, 245–250; Ag: J. L. Atwood, M. L. Simms, D. A. Zatko, *Cryst. Struct. Comm.* **1973**, *2*, 279–282.
- [57] G. Smith, E. J. O'Reilly, C. H. L. Kennard, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1184–1190.
- [58] Pd: S. Geremia, L. Randaccio, G. Mestroni, B. Dilani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2117–2118; Pt: V. Dong, H. Endress, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2428–2431; H. Endress, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, V. Dong, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1823–1827.
- [59] B. Durham, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 600–607.
- [60] A. W. Cordes, B. Durham, P. N. Swepston, W. T. Pennington, S. M. Condren, R. Jensen, J. L. Walsh, *J. Coord. Chem.* **1982**, *11*, 251–260.
- [61] A. J. Blake, A. McA. Marr, D. W. H. Rankin, M. Schröder, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 935–936.
- [62] N. R. Weathers, R. C. Sadoski, B. Durham, A. W. Cordes, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1047–1049.
- [63] G. Krüger, S. Wieland, R. van Eldik, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 245–246.
- [64] G. Krüger, A. Roodt, J. G. Leipoldt, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3073–3076.
- [65] P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [66] G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [67] F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1673.
- [68] NUTS “NMR Data Processing Program”, Version 5.097, Acorn NMR **1995**.
- [69] Delta NMR Processing and Control Software, JEOL USA **1990–2000**.
- [70] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data“, Universität Göttingen **1997**.
- [71] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarono, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltiterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: “A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement“, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [72] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structure Determination“, Universität Göttingen **1997**.

- [73] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C* **1990**, 46, 34, PLATON for WindowsNT v1.05: “A Multipurpose Crystallographic Tool”, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek **2002**.
- [74] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III version 1.0.3: “Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations”, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895 **1996**; L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows version 1.075, University of Glasgow **1997–2002**.
- [75] K. Brandenburg, DIAMOND version 2.1c, Crystal Impact GbR **1996–1999**.
- [76] E. Keller, SCHAKAL 99, Kristallographisches Institut der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Deutschland **1999**.
- [77] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 876–881.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, für wertvolle Anregungen und die gute Atmosphäre, die er mit seinem Humor oft geschaffen hat. Die Frage, ob ich im nächsten Monat noch eine Stelle haben würde, hat sich nie gestellt. Auch dafür danke ich und beziehe hier auch Frau Singer-Schülmers mit ein.

Der Röntgenabteilung sage ich großen Dank für die Messung der Kristalle: Michael Barth, Sven Herdin, Gernot Kramer, Dr. Peter Mayer, Dr. Holger Piotrowski und Dr. Martin Vogt. Ihnen allen danke ich auch für zahlreiche Antworten auf ungezählte Fragen, die sich auf Probleme beim Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturen bezogen haben.

Der NMR-Abteilung der zentralen Analytik des Departments Chemie danke ich für die Messung der NMR-Spektren. Peter Mayer gilt mein Dank als immer zu erreichender, gut gelaunter Problemlöser bei Kleinigkeiten, die aber oft viel Zeit kosten können. Außerdem vielen Dank für die Messung unzähliger Routine-NMR-Spektren. Herrn Dr. habil. Konstantin Karaghiosoff danke ich für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung bei Problemfällen, für die Messung der nicht-Routine-NMR-Spektren am Wochenende und für die Einführung in neue Methoden der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie.

Herrn Dr. Lerche von der Abteilung Analytik des Departments Pharmazie danke ich für die Messung zahlreicher zweidimensionaler NMR-Spektren im Routinebetrieb und für die grenzenlose Geduld bei schwierigen Zuordnungsproblemen. Den Mitarbeiterinnen Frau Bogatsch, Frau Groß, Frau Pankow und Frau Stauch danke ich ebenfalls für die Messung vieler NMR-Spektren. Ihnen allen vielen Dank für die jederzeit freundliche Aufnahme „im kleinen Grenzverkehr“.

Frau Christine Neumann danke ich herzlich für das schnelle Organisieren von Chemikalien, Geräten und für die Unterstützung in unzähligen Kleinigkeiten.

Herrn Xaver Kästele danke ich für die „schlüselfertigen“ Arbeitsgeräte und Chemikalien, die er mir bei den Schülertagen für den Show-Versuch zur Verfügung gestellt hat.

Für die Elementaranalysen danke ich Herrn Hartl, Frau Käser und Herrn Schulz.



Frau Singer-Schülmers danke ich für die zahlreichen Kuchen und Mittagessen, die sie uns kredenzt hat und für die stets „offene Tür“.

Meinen Laborkollegen Gernot Kramer, Martin Oßberger und Martin Vogt danke ich für die gute Stimmung, die mehr als drei Jahre geherrscht hat und für zahlreiche private und wissenschaftliche Gespräche. Gernot danke ich dabei besonders für ein Gespräch im ersten Halbjahr 2002. Martin Oßberger danke ich für seine vielen blöden Sprüche zur Auflockerung und vor allem für ein Gespräch, das stattfand, als sich meine Arbeiten an Aluminium und Cobalt dem Ende zugeneigt haben. Martin Vogt danke ich besonders für die Gespräche am Abend, wenn das Labor schon leer war und man über Privates, Wissenschaftliches oder Organisatorisches ausgeschweift ist.

Allen anderen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Stimmung und zahlreiche Einstands-, Geburtstags- und Ausstandskuchen (oder Eis oder Weißwürste mit viel Brezn und Senf, gell Ossi?).

Thomas Kunte danke ich für seinen grenzenlosen Optimismus und dafür, dass er auch über andere Dinge als Rollenspiele oder Computerspiele geredet hat.

Sven Herdin danke ich für viele Gespräche beim Hin- und Rückweg zum und vom Mittagessen und für seine jederzeit freundliche und ausgewogene Art.

Tom Hoffmann danke ich für viele Lacher, die seine beispiellos trockene und stoische Art immer wieder hervorgebracht haben. Für die lukullischen Genüsse, die er immer wieder in der Küche gezaubert hat, gilt ihm auch mein großer Dank.

Martin Freytag danke ich für zahlreiche Gespräche im Lokalkolorit der Achse Fürstenried-Neuried-Martinsried und für viele mit Worten und Bildern ausgetauschte Bergsteigererfahrungen. Die Zusammenarbeit im Grundpraktikum hat auch gut geklappt, wenn sie auch überraschenderweise nur auf einen Tag befristet war.

Michael Bootz danke ich für die grenzenlose Hilfe bei Computerproblemen und für die Arbeit der Rechneradministration, die in der Regel dazu geführt hat, dass eben keine Probleme auftauchen. Für seinen trockenen und respektlosen Humor ebenfalls vielen Dank.

Danira Marinov danke ich für die gute Laune, die sie oft in der Teeküche verbreitet hat (doppio spinto!).

Renate Linde danke ich für die Tage, an denen sie gute Laune hatte. Ich freue mich schon auf den Ausstandskuchen!

Sandra Albrecht, Michael Barth, Richard Betz, Johannes Ihringer, Florian Kopp, Constance Vogler, Christian Cappello, Matthias Hinrichs und Oliver Labisch haben den Arbeitskreis mit frischem Blut verjüngt. Auch ihnen Dank für die Geselligkeit in der Teeküche. Florian kann es mit Tom fast aufnehmen, was trockenen Humor betrifft. Stance ist immer bereit, gute Stimmung mit ihrer entwaffnenden Ehrlichkeit, Offenheit und mit ihrem lauten Lachen zu verbessern. Florian danke ich dafür, dass er Stance beim Dr. Oetker-Backclub angemeldet hat

und Stance danke ich dafür, dass sie uns diesbezüglich immer auf dem neuesten Stand gehalten hat.

Yvonne Arendt und Evgenia Önem-Siakou danke ich für die Momente, an denen sie unsere Teeküche mit ihrer Anwesenheit bereichert haben.

Meinen Kolleginnen im Grundpraktikum, Dr. Claudia Rienäcker und Dr. Bettina Schrick danke ich für die wirklich gute und stets von Kollegialität und Hilfsbereitschaft gezeichnete Zusammenarbeit.

Meinen Forschungspraktikanten Nina Gommermann, Bernd Neumann, Florian Seeliger, Nina Freienstein und Frank Kroner danke ich für die Mitarbeit an meiner Forschung. Nina G. danke ich besonders für ihren sehr großen Einsatz und für die Erkenntnis, „dass Alu mit anderen halt nicht will“. Bernd danke ich für die Protokollierung unzähliger Abstufungen von Grüntönen und für die Erkenntnis, dass Cobalt-Xylit ein singuläres Ereignis ist. Florian danke ich für den Tipp mit dem Gedicht. Es hat aber dann auch ohne Gedicht geklappt. Nina F. danke ich für die neuen Erkenntnisse über die Anwendung der NMR-Spektroskopie beim Auffinden von Meniskusschäden. Frank danke ich dafür, dass er bei mir F-Praktikum machen wollte, obwohl er mich schon als Assistent im Grundpraktikum erlebt hat. Er gewinnt den Preis für den schnellsten Einstandskuchen.

Meinen „drei E-Sälen“ danke ich für die (wenn auch zu wenigen) Saalfeste, die gute und konstruktive Resonanz und für die Kontakte, die auch nach dem Praktikum teilweise noch Bestand hatten.



Den Mitgliedern der Neurieder Blasmusikanten und des Blasorchesters der Städt. Sing- und Musikschule München danke ich für viele gemeinsame Töne und für die Möglichkeit, beim Musizieren alles zu vergessen.

Susanne Bräuer und Natascha Ghaschghaie danke ich für die Begleitung und Unterstützung während dieses Lebensabschnitts.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir in vielen Dingen den Rücken frei gehalten haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Martin Handwerk
Geburtsdatum 16. Juni 1973
Geburtsort München
Eltern Helmut Handwerk
Christina Handwerk, geborene Schneider

Schulbildung

09/1980–07/1984 Grundschule an der Berner Straße, München
09/1984–07/1993 Städt. Thomas-Mann-Gymnasium, München
07/1993 Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

07/1993–09/1994 Kindergarten der Arbeiterwohlfahrt München in der Perlacher Straße,
später Lincolnstraße, jeweils München

Hochschulausbildung

11/1994–05/1997 Grundstudium im Fach Chemie an der LMU München
05/1997 Diplom-Vorprüfung
05/1997–07/1999 Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU München
Wahlfach: Biochemie
07/1999 Diplom-Hauptprüfung
10/1999–03/2000 Diplomarbeit am Department Chemie der LMU München unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers
03/2000 Diplom-Chemiker
05/2000–05/2003 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers

Berufstätigkeit

10/1999–03/2000 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München
seit 05/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München